Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 00ℓ de diffraction des rayons X. Implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argilite du site Meuse-Haute Marne

Eric Ferrage

▶ **To cite this version:**

Eric Ferrage. Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 00ℓ de diffraction des rayons X. Implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argilite du site Meuse-Haute Marne. Matériaux. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2004. Français. NNT : . tel-00008341

HAL Id: tel-00008341

https://theses.hal.science/tel-00008341

Submitted on 3 Feb 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.

Observatoire de Grenoble

Laboratoire de Géophysique
Interne et Tectonophysique

THESE

présentée par

Eric Ferrage

pour obtenir le titre de
Docteur de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I

Spécialité : **Géochimie environnementale**

Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 00ℓ de diffraction des rayons X. Implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argilite du site Meuse-Haute Marne.

Soutenue le 6 Octobre 2004

Membres du jury :

Victor A. Drits	Rapporteur	Professeur, Russian Academy of Sciences, Moscou, Russie
Laurent Michot	Rapporteur	Directeur de Recherches, LEM, Nancy, France
Javier Cuadros	Examinateur, Président du jury	Professeur, Natural History Museum, Londres, U.K.
Alfred Delville	Examinateur	Chargé de Recherches, CRMD, Orléans, France
Emmanuel Jacquot	Examinateur, encadrant ANDRA	Docteur, ANDRA, Châtenay-Malabry, France
Bruno Lanson	Examinateur, directeur de thèse	Chargé de Recherches, LGIT, Grenoble, France

Remerciements

Après trois années passées à Grenoble, voici venu le temps de remercier tous ceux qui ont partagé un bout de chemin avec moi et sans qui cette thèse n'aurait certainement pas pu aboutir.

Il ne m'est pas possible de commencer ces remerciements sans remonter quelques années avant le début de cette thèse pour remercier vivement François Martin du LMTG de Toulouse. Merci donc à toi pour ta générosité et toute la confiance que tu as pu me témoigner à travers des stages pendant lesquels tu as réalisé tout le travail de fond et ingrat de la formation d'un étudiant. Ce travail n'aurait certainement jamais existé sans ta rencontre et la passion des argiles que tu as su me transmettre.

Au cours d'un colloque du GFA, j'ai eu l'occasion de découvrir la modélisation structurale réalisée par Bruno Lanson et ses étudiants. Le désir d'utiliser un jour ces méthodes s'est concrétisé quelques mois plus tard par l'annonce d'une possibilité de thèse financée par l'ANDRA sous la direction de Bruno Lanson au LGIT à Grenoble. Merci à toi Bruno, tout d'abord de m'avoir choisi même si le fait d'avoir suivi un DESS et non un DEA a nécessité quelques formalités administratives supplémentaires. Merci également pour toute la liberté, la disponibilité et la confiance que tu m'as accordées ainsi que la bonne humeur amicale partagée au long de ces trois années pendant lesquelles tu as su canaliser mon enthousiasme et parfois mon impatience. Merci finalement de m'avoir transmis une partie de ton savoir et de ton extrême rigueur et j'espère vivement que l'on pourra continuer à collaborer dans le futur.

Je tiens également à remercier Emmanuel Jacquot pour son encadrement au niveau ANDRA et Sophie Gauthier pour son efficacité d'organisation. A travers eux je remercie l'ANDRA pour les très bonnes conditions de travail qui m'ont été offertes.

Je tiens aussi à remercier les multiples collaborations dont ce travail a pu bénéficier. Ainsi, j'ai eu la chance de bénéficier de l'expertise de Victor Drits et Boris Sakharov dans la caractérisation structurale des minéraux défectueux et d'utiliser leur programme de simulation. Merci à Boris pour avoir guidé mes premiers pas dans la simulation et pour son enthousiasme à chaque nouveau résultat de mes travaux, ainsi que pour sa patience à faire comprendre de la physique à un géologue de formation. Merci également à Victor pour avoir validé l'approche et les modèles obtenus ainsi que pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

Un détour par Karlsruhe pour remercier Andreas Bauer de m'avoir ouvert les portes de son laboratoire. Un immense merci à Francis Claret et à Fabienne pour m'avoir accueilli très chaleureusement pendant un mois à Strasbourg. Merci également à Francis pour ton encadrement réalisé avec bonne humeur au début de mon séjour à Grenoble et pour t'être occupé avec soin de mes échantillons à

Karlsruhe et ceci dans des conditions pas toujours faciles dues aux aléas expérimentaux. Enfin je n'oublie pas Thorsten Schäfer qui, avec Francis, m'a emmené du coté de New-York pour découvrir les joies de la technique STXM sur synchrotron.

Ce travail a également bénéficié d'une rencontre au cours d'un autre colloque du GFA, celle de Laurent Michot qui nous a éclairé de l'expertise Lorraine sur l'hydratation des argiles. Merci Laurent pour les multiples discussions enrichissantes ainsi que pour avoir accepté d'être le second rapporteur de ce travail. Je tiens également à remercier Alfred Delville pour avoir accepté d'être examinateur dans le jury ainsi que pour sa compétence dans la modélisation moléculaire et son ouverture pour de nouvelles perspectives à ce travail.

Merci à Javier Cuadros d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse et de m'avoir ouvert les portes de son laboratoire pour une suite à ce travail dans le cadre d'un post-doc à Londres. J'espère beaucoup de notre travail commun dans un avenir proche.

C'est avec un grand plaisir que je remercie Christophe Tournassat, Natalie Malikova et Emmanuel Rinnert, également thésards ANDRA pour leur collaboration à ce travail. Merci donc Christophe pour ce travail commun placé sous le signe de la bonne humeur et pour m'avoir initié à la chimie des argiles, grâce à laquelle nous avons pu profiter de la climatisation d'une salle de chimie pendant un mois d'août caniculaire. Merci également à Natalie et Manu pour leur apport à ce travail, respectivement avec la modélisation moléculaire et la spectroscopie NIR, deux méthodes qui ont été bien utiles pour conforter nos hypothèses.

Tout ce travail n'aurait sûrement pas été le même sans l'efficacité et la gentillesse de l'équipe technique du LGIT composée de Nicolas Geoffroy, Martine Lanson et Delphine Tisserand. Merci particulièrement à Nicolas, responsable de l'équipement rayons X pour le soin apporté à la très bonne marche des machines.

Je tiens à saluer toutes les personnes du groupe Géochimie de l'Environnement qui m'ont accompagné lors de ces trois dernières années. Ainsi merci à Laurent, Alain, Géraldine et Lorenzo pour les permanents, ainsi qu'à Antoine, Marie, Mariette, Anne-Claire, Tatiana, Ana, Gabriela, et Marie-Pierre pour les étudiants ou assimilés. Merci à eux pour les discussions plus ou moins éloignées de la science. Mention spéciale à Fred, pour sa zenitude à toute épreuve et félicitations au papa (et à la maman) de la petite Elisa. En ce qui concerne la relève, bon courage à Camille (et à ceux qui auront peut être la chance de manger un de ses gâteaux) ainsi qu'à Stéphane.

Enfin il y a ceux qui veillent à l'équilibre hors-boulot, sans aucun doute le plus important. Merci à la famille et aux parents pour leur soutien sans faille (comme quoi La Fontaine avait raison, « rien ne sert… »), aux amis de très longue date, à ranger également dans la case famille et mention spéciale à Caroline pour son soutien et pour avoir supporté la distance géographique.

Encore merci à tous.

Sommaire

CHAPITRE I. INTRODUCTION 7

I.1. Problématique des déchets radioactifs 7

I.1.1. Le nucléaire en France 7

I.1.2. Classification des déchets 8

I.1.3. Concept du stockage en formation géologique profonde 9

I.1.3.1. Le site de Bure 9

I.1.3.2. Le concept « multibarrière » 11

I.2. Contexte de l'étude 12

CHAPITRE II. STRUCTURE DES PHYLLOSILICATES 15

II.1. Le squelette de base des phyllosilicates 15

II.2. Les phyllosilicates 2:1 19

II.2.2. Talc et Pyrophyllite $X = 0$ 20

II.2.3. Smectite $0.3 \leq X \leq 0.6$ 20

II.2.3.1. Charge structurale – hétérogénéités de charge 20

II.2.3.2. Gonflement des smectites 22

II.2.4. La vermiculite $0.6 \leq X \leq 0.9$ 24

II.2.5. L'illite $X \sim 0.9$ 25

II.2.6. Empilement des feuillets 25

II.2.7. L'interstratification 26

II.2.7.1. Transformation diagénétique 26

II.2.7.2. Hétérogénéités d'hydratation dans les smectites 27

CHAPITRE III. THEORIE DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X ET FORMALISMES ASSOCIES DANS LE CALCUL DU PROFIL DES RAIES 00ℓ 29

III.1. Notion d'espace direct-réciproque. Indices de Miller 29

III.1.1. Description d'un cristal 29
III.1.2. Espace direct - espace réciproque 29
III.1.3. Les indices de Miller – plans réticulaires 30

III.2. Calcul des raies 00ℓ dans le cas d'un cristal composé d'un seul type de feuillet 31

III.2.1. Facteur de diffusion atomique 31
III.2.2. Interférence dans un cristal : loi de Bragg et Facteur de structure 33
III.2.3. Fonction d'interférence d'un empilement de feuillets 38
III.2.4. Facteur de Lorentz-Polarisation et facteurs de correction 42
III.2.4.1. Facteur de Lorentz-Polarisation 42
III.2.4.2. Correction d'absorption 44
III.2.4.3. Correction aux petits angles 44

III.3. Calcul des raies 00ℓ dans le cas d'un empilement de feuillets de natures différentes 45

III.3.1. Probabilités Markoviennes 46
III.3.2. Formalisme matriciel 50

III.4. Paramètres complémentaires pour une description réaliste des échantillons naturels 52

III.4.1. Distribution lognormale des feuillets 52
III.4.2. Fluctuations dans les positions atomiques 54
III.4.2.1. Fluctuations du premier ordre 54
III.4.2.2. Fluctuations des positions atomiques du second ordre 55

III.5. Facteurs de qualité d'une simulation 56

CHAPITRE IV. PROPRIETES D'HYDRATATION DES SMECTITES 59

IV.1. Origine des hétérogénéités d'hydratation 60

IV.1.1. Etat d'hydratation homogène pour un même espace interfoliaire 61
IV.1.2. Etats d'hydratation mixtes au sein d'un même interfoliaire 63

IV.1.3. Influence des différents types d'hétérogénéités structurales sur les diffractogrammes de rayons X 64

IV.2. Etude des propriétés d'hydratation des smectites par simulation des diffractogrammes de rayons X 65

IV.2.1. Problèmes dans la description classique 65

IV.2.2. Description utilisée pour la caractérisation des hétérogénéités structurales des smectites 66

IV.2.2.1. Description du modèle envisagé pour la prise en compte des hétérogénéités d'hydratation 66

IV.2.2.2. Combinaison des matrices 67

IV.2.3. Principaux résultats de l'étude des propriétés d'hydratation des smectites 69

IV.2.3.1. Propriétés d'hydratation de la montmorillonite basse-charge SWy-1 71

IV.2.3.2. Influence de la quantité de charge et de la localisation de la charge sur les propriétés d'hydratation des smectites 109

CHAPITRE V. IMPACT D'UNE PERTURBATION THERMIQUE SUR LA MINERALOGIE DE L'ARGILITE DU SITE MEUSE-HAUTE MARNE 143

V.1. L'altération des smectites en conditions hydrothermales. Etat des connaissances 143

V.1.1. Choix des échantillons 144

V.1.2. Caractérisation des produits de départ pour les échantillons du site MHM 145

V.1.2.1. Minéralogie de la fraction argileuse du site MHM 145

V.1.2.2. Caractérisation de la matière organique initiale dans les échantillons de site MHM par STXM 146

V.1.3. Paramètres du plan d'expérience 147

V.2. Influence d'une perturbation thermique 148

V.2.1. Problèmes expérimentaux 148

V.2.2. Montmorillonite du Wyoming SWy-2 149

V.2.2.1. Analyses des solutions 149

V.2.2.2. Caractérisation des solides 149

V.2.2.2.1. Perturbation thermique à 150°C 149

V.2.2.2.2. Perturbation thermique de 80°C 154

V.2.3. Echantillons de site de MHM 157

V.2.3.1. Perturbation thermique de 150°C pour les échantillons saturés potassium 157

V.2.3.1.1. Analyses chimiques 157

V.2.3.1.2. Modélisation des diffractogrammes de rayons X 158

V.2.3.1.3. Réactivité des échantillons du site MHM saturés potassium et chauffés à 150°C 166

V.2.3.2. Perturbation thermique de 80°C pour les échantillons saturés potassium 167

V.2.3.3. Perturbation thermique de 150°C pour les échantillons saturés calcium 170

V.2.3.4. Perturbation thermique de 80°C pour les échantillons saturés calcium 172

V.2.3.5. Dissolution de la chlorite dans les échantillons du site MHM 174

V.3. Ce qu'il faut retenir 175

CHAPITRE VI. EVOLUTION DE L'ETAT D'HYDRATATION DES SMECTITES EN REPONSE A UNE MODIFICATION PHYSICO-CHIMIQUE DU MILIEU 177

VI.1. Insertion de paires ioniques $CaCl^+$ dans l'interfoliaire des smectites ..181

VI.2. Influence du pH sur l'état d'hydratation des smectites 201

CHAPITRE VII. APPORT A LA MODELISATION DES DIFFRACTOGRAMMES DE RAYONS X DES SMECTITES 229

VII.1. Propriétés d'hydratation d'une saponite synthétique 230

VII.1.1. Observation qualitative des diffractogrammes de rayons X 230

VII.1.2. Modélisation des diffractogrammes de rayons X 235

VII.1.3. Discussion 238

VII.1.3.1. Hétérogénéités d'hydratation 238

VII.1.3.2. Evolution de l'épaisseur des feuillets hydratés et contrainte sur les quantités d'eau 240

VII.1.3.3. Contrainte sur les paramètres N, σ_z et σ^* 242

VII.1.3.4. Apport de la modélisation des diffractogrammes de rayons X à l'étude des propriétés d'hydratation de la saponite de synthèse 243

VII.2. Structure de l'eau dans l'espace interfoliaire des smectites – Concept de distribution des molécules d'eau 247

VII.3. Ce qu'il faut retenir 282

CHAPITRE VIII. CONCLUSIONS & PERSPECTIVES 283

VIII.1. Version Française 283

VIII.1.1. Hétérogénéités d'hydratation dans les smectites 283

VIII.1.2. Caractéristiques structurales des smectites hydratées 285

VIII.1.3. Perturbation thermique dans le contexte de stockage de déchets radioactifs en couche géologique profonde 287

VIII.1.4. Implications pour la caractérisation fine des modifications structurales des smectites 288

VIII.2. English version 289

VIII.2.1. Hydration heterogeneities in smectites 289

VIII.2.2. Structural characteristics of hydrated smectites 290

VIII.2.3. Thermal perturbation in the context of nuclear waste repository in deep geological formations 292

VIII.2.4. Implications on the accurate characterisation of smectite structural modifications 293

CHAPITRE IX. ANNEXES 295

IX.1. Préparation des argiles 295

IX.1.1. Traitements préliminaires pour les échantillons du site MHM 295

IX.1.2. Fractionnement granulométrique 297

IX.1.3. Saturation des smectites 297

IX.1.4. Protocole expérimental et méthode d'analyse des solutions dans l'étude de l'impact d'une perturbation thermique 297

IX.2. Caractérisation de la matière organique des échantillons de site MHM par STXM 297

IX.2.1. Principe de la technique 297

IX.2.1.2. L'onduleur de la ligne X1A 298

IX.2.1.3. Les fentes d'entrée et de sortie - pouvoir de résolution 299

IX.2.1.4. Lentille de Fresnel.....300
IX.2.1.5. Empilement des images et extraction du spectre XANES.....300
IX.2.1.6. Réalisation des images hautes résolution.....302
IX.2.2. Application de la technique STXM aux échantillons du site MHM.....302

IX.3. Détermination de la quantité de charge par la méthode n-alkylammonium.....307

BIBLIOGRAPHIE.....309

CHAPITRE I. Introduction

I.1. Problématique des déchets radioactifs

I.1.1. Le nucléaire en France

Au lendemain de la Seconde Guerre Mondiale, en pleine période de reconstruction, le général de Gaulle dote la France de nouvelles institutions. Parmi celles-ci est créé, le 18 octobre 1945, le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) dont la mission est de promouvoir l'utilisation de l'énergie nucléaire dans les Sciences, l'Industrie et la Défense Nationale. Le passage à la production industrielle d'électricité nucléaire s'effectue en 1956 lorsque EDF lance la construction à Chinon de 3 réacteurs de la filière Uranium Naturel-Graphite-Gaz (UNGG). Cette exploitation conduit la France à se doter, moins de deux ans plus tard, de la première usine française de traitement de combustibles usés à Marcoule. C'est à la même époque que débute la construction de l'usine de traitement de La Hague qui sera mise en service six ans plus tard sous l'autorité de la direction des productions du CEA. Au milieu des années 60, l'énergie nucléaire aborde une ère d'industrialisation rapide. Mais en 1968 la filière UNGG est abandonnée au profit de la filière uranium enrichi (réacteurs à eau pressurisée - REP), moins coûteuse et mieux adaptée aux besoins de la France, qui maîtrise parallèlement la technique de l'enrichissement de l'uranium.

Après la guerre du Kippour, en 1973, et l'envolée des cours du pétrole, les pouvoirs publics, soucieux d'affranchir la nation de la "tutelle" pétrolière des pays du Moyen-Orient, décidèrent de développer la filière nucléaire pour la production d'électricité. Dès 1974, une nouvelle politique énergétique est alors mise en place par l'intermédiaire d'un vaste programme d'équipement en réacteurs REP. L'objectif est double : satisfaire les besoins en énergie du pays au moindre coût et assurer la sécurité de son approvisionnement grâce à une indépendance énergétique. Ce n'est

qu'en 1977 que la France entre réellement dans le nucléaire, notamment par l'ouverture de la centrale de Fessenheim.

De nos jours, la France est dotée de 59 réacteurs. Pour une partie les déchets sont traités à la Hague mais le problème des déchets ultimes n'a réellement été pris en compte qu'au début des années 90. La loi du 30 décembre 1991 a défini trois voies de recherche pour la gestion des déchets nocifs à long terme :

- ➲ la séparation et la transmutation des radionucléides à vie longue contenus dans les déchets,
- ➲ l'amélioration de leur conditionnement et l'entreposage de longue durée en surface,
- ➲ l'étude des possibilités de stockage, réversible ou irréversible, dans les formations géologiques profondes.

Les deux premières voies de recherche sont menées par le CEA, alors que l'étude du stockage profond a été confiée à l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs (ANDRA).

I.1.2. Classification des déchets

L'industrie nucléaire produit des déchets dont la classification s'effectue selon deux critères :

- ➲ ***l'activité radioactive***, qui correspond à l'intensité du rayonnement : très faible (TFA), faible (FA), moyenne (MA) et haute activité (HA). L'activité conditionne l'importance des protections à utiliser.
- ➲ ***la période radioactive*** des isotopes contenus, c'est à dire le temps nécessaire à la décroissance de la radioactivité. La période permet de définir la durée de nuisance potentielle des déchets. On distingue les déchets à vie courte (VC - période radioactive T inférieure à 30 ans, c'est à dire une radioactivité résiduelle équivalent à environ 0.1% de la radioactivité initiale après 300 ans, soit 10 périodes) et les déchets à vie longue (VL),

Sur la base de ces critères, la France a adopté une classification décrite par la Table I. 1 dans laquelle l'horizontale (le niveau d'activité) et la verticale (la période) organisent les différentes catégories de déchets et leurs filières de gestion.

<table>
<tr><th>Période
Activité</th><th>Vie courte (VC)
T<30 ans</th><th>Vie longue (VL)
T>30 ans</th></tr>
<tr><td>Très faible activité (TFA)</td><td colspan="2">Stockage de surface (Centre de l'Aube)opérationnel.</td></tr>
<tr><td>Faible activité (FA)</td><td rowspan="2">Stockage en surface (Centre de la Manche et Centre de l'Aube) opérationnel. A l'étude pour les déchets tritiés.</td><td>A l'étude (déchets radifères, déchets graphites).</td></tr>
<tr><td>Moyenne activité (MA)</td><td></td></tr>
<tr><td>Haute activité (HA)</td><td colspan="2">A l'étude (loi du 30 décembre 1991).</td></tr>
</table>

Table I. 1. *Classification des déchets radioactifs en France.*

L'origine de ces déchets est très diverse et concerne principalement les déchets issus de l'activité nucléaire, pharmaceutique et industrielle. Les déchets de très faible activité (TFA) sont principalement des matériaux de démolition issus du démantèlement ou de la réhabilitation de sites industriels : gravats (bétons, plâtres, terres...) et ferrailles (éléments de charpentes métalliques, tuyauteries...). Les déchets de faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC) se présentent quant à eux sous de multiples formes : filtres, résines de traitement d'eau, outils utilisés par les travailleurs, gants... Ils proviennent en grande partie de l'industrie nucléaire mais pour une faible part, ils sont également issus de laboratoires de recherches, des universités, des hôpitaux et de l'industrie. Enfin, dans les déchets à faible activité à vie longue (FAVL) on distingue principalement les déchets radifères et les déchets graphites. Les déchets radifères sont des déchets minéraux contenant des éléments radioactifs naturels (uranium, thorium, radium) tandis que les déchets graphites sont des déchets solides issus de la première génération de centrales nucléaires françaises.

Les déchets à haute activité (HA) ou à moyenne activité et vie longue (MAVL) sont directement issus de l'activité nucléaire. Ainsi les déchets de haute activité (HA) sont les résidus non valorisables du combustible usé des centrales nucléaires : produits de fission et transuraniens autres que plutonium. Les déchets de moyenne activité à vie longue (MAVL) sont quant à eux les gaines du combustible, les pinces ou les appareillages contaminés lors des opérations de retraitement par des éléments radioactifs de longue période. Parmi tous les déchets générés en France, ces deux types de déchets sont les plus faibles en volume (<1%) mais concentrent à eux seuls près de 95% de l'activité radioactive (Table I. 2).

Catégorie de déchets	***Volume***	***Activité***
TFA et FA	97%	1%
MAVL	2%	4%
HA	<1%	95%

Table I. 2. *Pourcentage des déchets en volume et en activité.*

Parmi tous ces déchets ultimes, seuls les déchets MAVL et HA ont soumis à la loi du 30 décembre 1991. Pour mener à bien les recherches sur leur gestion, le Parlement a souhaité la construction de laboratoires souterrains qui permettront d'étudier l'ensemble des propriétés de la roche en situation et en grandeur réelles. Dans ce cadre, sont recherchées des couches géologiques à faible perméabilité et fortes capacités de confinement des radionucleides. Ainsi, les déchets seraient isolés durablement de l'environnement jusqu'à la baisse significative de leur radioactivité.

I.1.3. Concept du stockage en formation géologique profonde

I.1.3.1. Le site Meuse / Haute-Marne (MHM)

A l'issue du rapport rendu par le médiateur M. Christian Bataille, le Gouvernement a autorisé l'ANDRA, début janvier 1994, à engager des travaux de reconnaissance préliminaire, dans le cadre de la loi du 30 décembre 1991 relative à

la gestion des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue. Ces travaux ont été effectués sur quatre départements : Gard, Haute-Marne, Meuse et Vienne.

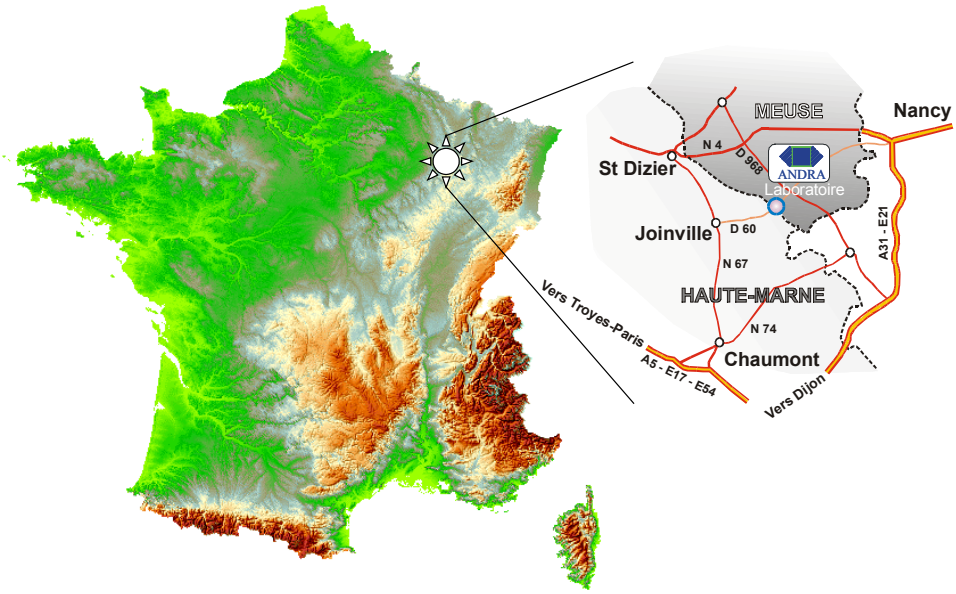

Figure I. 1. *Localisation géographique du site MHM.*

L'objectif de ces travaux était de s'assurer du caractère favorable des formations géologiques envisageables pour la réalisation de laboratoires de recherche souterrains. Au terme de ces travaux préliminaires un seul site sur les trois étudiés a été jugé favorable. Ainsi, les possibilités de stockage réversible ou irréversible des déchets radioactifs en formation géologique seront étudiées dans le laboratoire actuellement en voie de construction sur le site MHM, situé à la limite des départements de la Meuse et de la Haute-Marne (Figure I. 1).

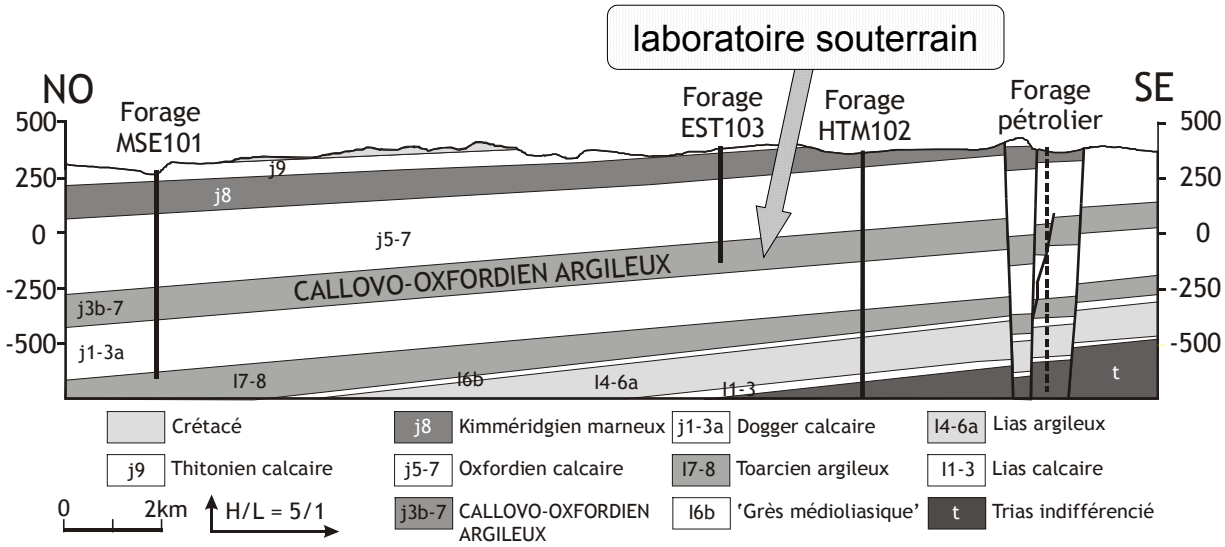

Figure I. 2. *Coupe géologique Nord Ouest – Sud Est du bassin de Paris au niveau du site MHM (d'après le rapport préliminaire ANDRA, 1996).*

La couche faisant l'objet des recherches est composée d'argilites qui appartiennent aux séries sédimentaires du Callovo-Oxfordien datées de 150 à 156 Ma (Figure I. 2). Les études de reconnaissance du site ont conduit à réaliser 4

forages profonds: MSE101, HTM102, EST 103 et EST 104. Le forage EST 104 d'où proviennent les échantillons utilisés lors de cette thèse a été réalisé en 1996 pour prélever des échantillons destinés à des mesures géochimiques et géomécaniques. Il est situé à proximité immédiate du forage EST 103 qui correspond à l'emplacement choisi pour réaliser le puits principal du laboratoire souterrain dont l'installation est prévue à une profondeur de –490 m. Des études minéralogiques approfondies ont montré la présence d'une importante fraction argileuse (40 à 50% de la roche totale) en association de minéraux carbonatés et accessoirement du quartz et des sulfures de fer (Bouchet et Rassineux, 1997). Selon la caractérisation de la fraction argileuse du forage EST 104 réalisée par Claret (2001), les échantillons du haut de la série (-450 à -494m) sont décrits comme un assemblage de smectite, d'interstratifié illite/smectite, d'illite et accessoirement de chlorite. Pour le bas de la série (-496 à -528m), l'assemblage est principalement constitué d'illite et d'interstratifiés illite/smectite ainsi que de chlorite et de kaolinite en plus faible proportion. Dans cet assemblage, les propriétés d'adsorption et d'incorporation de cations sont contrôlées par la phase smectite. En effet, en condition naturelle, la petite taille de ces minéraux (inférieure à 1 µm) et leur structure lamellaire leur confèrent de grandes surfaces spécifiques ainsi qu'un fort pouvoir d'adsorption vis-à-vis des radionucleides. Dans le contexte de gestion des déchets radioactifs, une attention particulière est requise pour l'étude de la stabilité et de la réactivité de cette composante smectite en vue d'assurer la fiabilité du dispositif de stockage.

I.1.3.2. Le concept « multibarrière »

Le concept actuel de stockage profond se base sur quelques grands principes, notamment une architecture dite « multibarrière » pour se prémunir des risques de défaillance d'une barrière particulière. Dans ce dispositif, les barrières jouant un rôle de confinement sont : le colis de déchets avec les protections complémentaires qu'il peut comporter (exemple : conteneur en acier ou béton), la barrière ouvragée (les matériaux placés entre le colis et la roche naturelle) et finalement le milieu géologique (Figure I. 3).

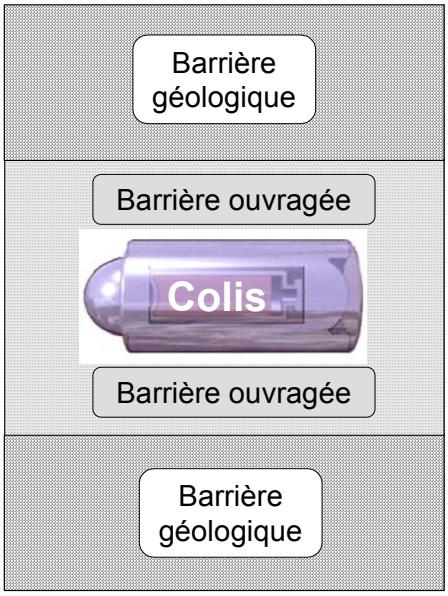

Figure I. 3. *Principe du dispositif « multibarrière ».*

Dans le cas des déchets de type HAVL (Table I. 1), le concept actuel repose sur une vitrification du déchet à haute température qui est ensuite coulé dans un conteneur étanche en acier. Les argiles de type bentonitique, principalement constituées de smectite, sont de bons candidats pour la constitution de la barrière ouvragée, en particulier, pour leur forte capacité de rétention des cations. Cela devrait permettre à la barrière d'immobiliser les radionucléides et empêcher leur migration vers le milieu géologique et, à plus long terme, vers la biosphère.

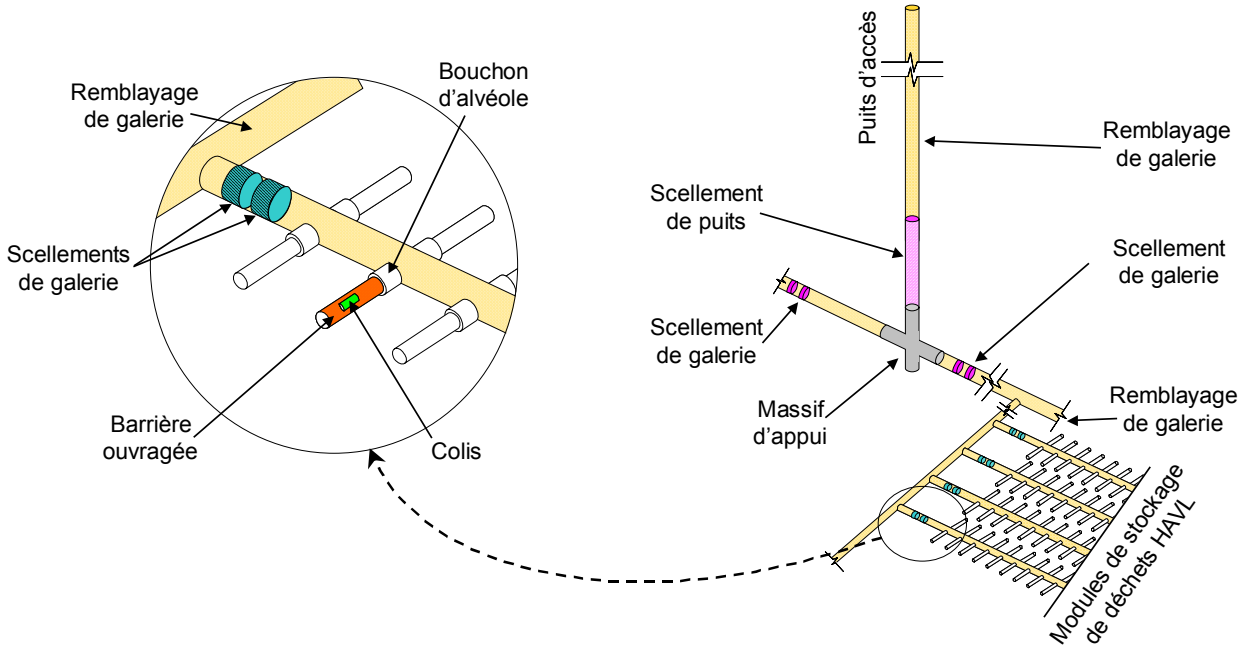

Figure I. 4. *Schéma de principe d'un stockage de déchets HAVL.*

Dans l'architecture du laboratoire MHM qui respectera globalement l'architecture retenue dans le concept de stockage profond, les colis inclus dans leur barrière ouvragée devraient être disposés en une série de modules de stockage. Dans le cas du concept de stockage, les différentes galeries, ainsi que le puits d'accès seront remblayés. Les matériaux de stockage ne désignent pas uniquement ceux employés dans le dispositif « multibarrière » décrit précédemment mais concerne également les différents matériaux de scellement et de remblayage utilisés pour refermer le site (Figure I. 4).

I.2. Contexte de l'étude

Cette thèse porte sur la réactivité des argiles vis-à-vis d'une perturbation thermique et s'inscrit dans la thématique de recherche de l'ANDRA sur le comportement de la barrière géologique. En effet, dans le concept multibarrière, l'activité intrinsèque du colis de déchets pourrait engendrer une augmentation des températures jusqu'à 150°C à l'interface colis-barièrre ouvragée et des températures proches de 80°C à la limite entre la barièrre ouvragée et le milieu géologique.

Dans l'assemblage argileux des séries sédimentaires du Callovo-Oxfordien décrit par Claret (2001), les propriétés d'adsorption et d'incorporation de cations sont contrôlées par la phase smectite. Ainsi, de nombreuses études visant à étudier la

réactivité de ce minéral dans un contexte de stockage de déchets radioactifs ont été réalisées. Claret *et al.* (2002) a pu montrer que la phase smectite, présente dans l'argilite, était peu réactive dans des solutions à haut pH susceptibles d'êtres générées par la dégradation des bétons utilisés comme éléments de coffrage des déchets. Dans le cas de coffrages métalliques, des études visant à étudier la réactivité de la smectite en présence de fer ont été réalisées. Les études de Guillaume (2002) ont mis en évidence qu'en présence d'oxydes de fer et à hautes températures (300°C), des modifications cristallochimiques de la smectite étaient observées. Lorsque du fer métal est ajouté au système, la formation d'une chlorite ferro-magnésienne est également observée. Dans un système fer métal/smectite à une température plus faible (80°C), les études de Lantenois (2003) ainsi que celles de Habert (2000) ont mis en évidence la formation d'une phase à 7 Å ferrifère.

Concernant l'impact d'une perturbation purement thermique, les expériences d'altération des smectites décrites dans la littérature évoquent des modifications structurales qui concernent principalement une relocalisation et une augmentation du déficit de charge foliaire affectant ses propriétés d'hydratation. Dans le contexte de stockage de déchets, ces changements de propriétés d'hydratation pourraient, alors, induire des modifications dans la capacité de confinement du stockage.

Le premier objectif des travaux entrepris dans le cadre de cette thèse a donc été le développement d'une méthodologie permettant une caractérisation précise de l'hydratation des smectites, y compris les hétérogénéités intrinsèques, dans la perspective de mieux appréhender des possibles transformations induites par une perturbation thermique. La structure de base de la smectite étant de l'ordre de l'angstroem (10^{-10}m), la technique de diffraction des rayons X est particulièrement adaptée à l'étude de ce type de modifications cristallochimiques. Plus spécifiquement, nous nous sommes basés sur une approche par modélisation des diffractogrammes de rayons X expérimentaux sur la base de modèles structuraux réalistes. En effet, seule la modélisation permet de rendre compte de l'extrême complexité structurale et chimique des minéraux de basse température, dont la périodicité est le plus souvent altérée par des défauts cristallins tels que les phénomènes d'interstratification.

Le second objectif a été d'utiliser cette méthodologie pour déterminer le comportement des minéraux argileux du site MHM en réponse à une perturbation thermique et, en particulier, de décrire le plus précisément d'éventuelles modifications structurales suite à une telle perturbation.

Les modifications induites par des perturbations chimiques (variabilité du pH, fond ionique) sur l'état d'hydratation des smectites ont également été regardées.

Enfin, l'expérience acquise d'une part dans l'étude de ces variabilités d'état d'hydratation sur un nombre élevé d'échantillons et d'autre part, la méthodologie développée dans ce travail de thèse, ont permis un affinement de la structure de l'interfoliaire des smectites. Ainsi un nouveau concept du désordre dans les positions atomiques des espèces interfoliaires des smectites est proposé, permettant un d'obtenir un meilleur accord entre les diffractogrammes de rayons X expérimentaux et calculés.

CHAPITRE II. Structure des phyllosilicates

II.1. Le squelette de base des phyllosilicates

La structure de base de tous les phyllosilicates, communément appelés « silicates en feuillets », a été définie (Bailey *et al.*, 1971a,b) comme étant « une couche bi-dimensionnelle de tétraèdres » ayant une composition de la forme Z_2O_5 (avec Z = Si^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, …). Dans cette organisation, chaque tétraèdre est lié à ses voisins par trois de ses sommets (Figure II. 1). Les oxygènes (O_B) qui participent à ces liaisons forment un plan basal d'oxygène de symétrie hexagonale.

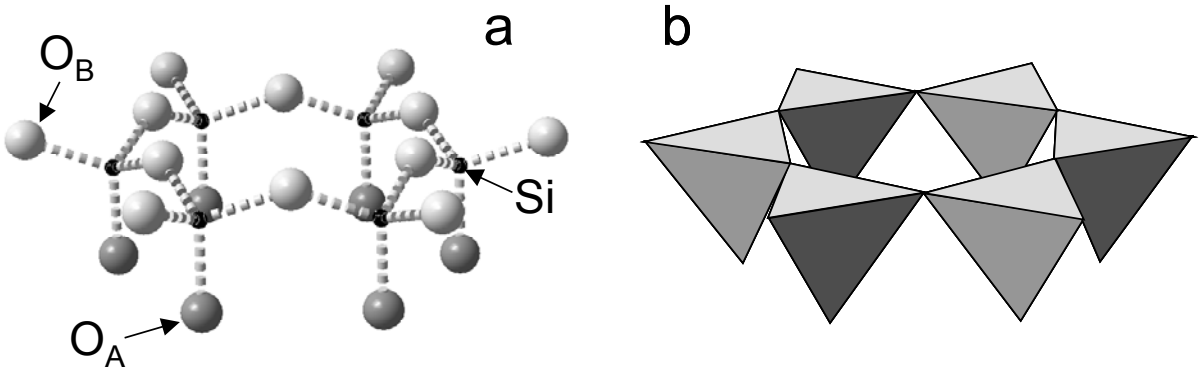

Figure II. 1. *Agencement des tétraèdres SiO_4 formant un hexagone sous forme éclatée (a) et sous forme polyhédrale (b).*

Au sommet des tétraèdres, les oxygènes non partagés (O_A) pointent dans une direction presque perpendiculaire au plan basal et sont appelés oxygènes apicaux.

Afin de décrire les structures tridimensionnelles de toutes les catégories de phyllosilicates, les couches tétraédriques ont été définies (Bailey *et al.,* 1971a,b)

comme étant « reliées dans une maille élémentaire à des couches octaédriques, à des groupes de cations ou à des cations isolés ».

Le second élément structural principal des phyllosilicates est donc la couche octaédrique qui contient des cations en coordination octaédrique entre deux plans d'atomes d'oxygènes. Cette couche octaédrique est construite à partir d'octaèdres qui sont reliés les uns aux autres, de façon à ce que chaque cation Y partage deux de ses atomes d'oxygène avec un octaèdre voisin (Figure II. 2).

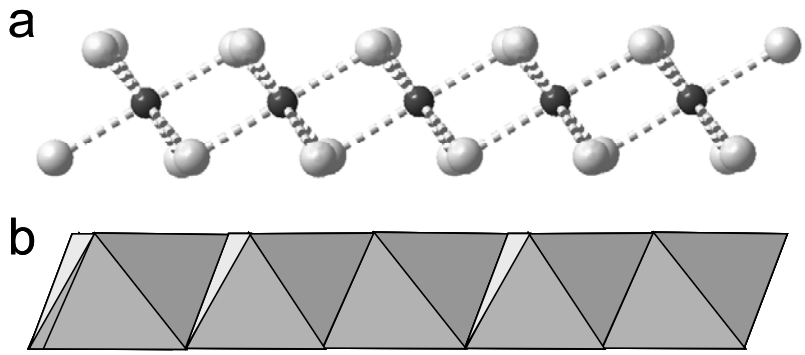

Figure II. 2. *Agencement des octaèdres YO_6 sous forme éclatée (a) et sous forme polyhédrale (b).*

Si tous les sites octaédriques sont occupés, principalement par des cations bivalents (Mg^{2+}, Fe^{2+}, …), chaque octaèdre partage deux atomes d'oxygène avec chacun de ses six voisins. La couche ainsi formée est dite trioctaédrique (Figure II. 3a). Si des cations principalement trivalents (Al^{3+}, Fe^{3+},…) sont en site octaédrique, seulement deux sites sur trois sont occupés, chaque cation Y partage alors deux atomes d'oxygène avec trois voisins Y formant une couche appelée dioctaédrique (Figure II. 3b).

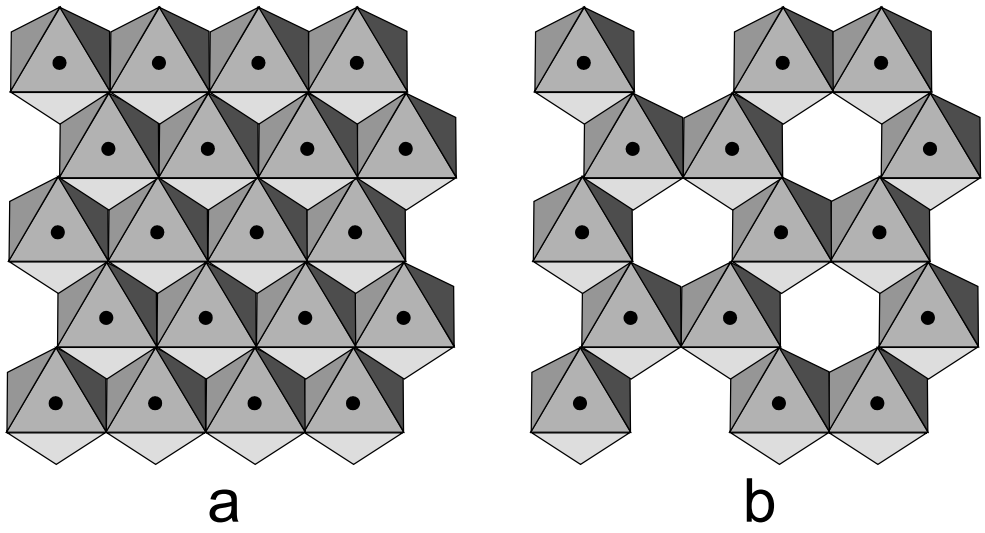

Figure II. 3. *Représentation polyhédrale d'un feuillet trioctaédrique (a) et dioctaédrique (b).*

Les différentes familles structurales des phyllosilicates ont été définies à partir de la manière dont les tétraèdres ZO_4 et les octaèdres YO_6 s'assemblent dans les

trois directions de l'espace. Dans cette couche octaédrique, le cation Y est en coordinence avec des groupes anioniques qui peuvent être : soit $(OH)_6$, soit $(OH)_4O_2$ ou soit $(OH)_2O_4$ en fonction de la classe structurale des phyllosilicates :

- ➲ la couche octaédrique est de la forme $(OH)_4O_2$ et apparaît dans des minéraux tels que la kaolinite ou les serpentines. Un des deux plans basaux est entièrement composé d'OH, l'autre étant composé d'$(OH)_2O_4$. Chaque feuillet de ce groupe est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, le tout étant appelé feuillet 1:1 (Figure II. 4a),
- ➲ la couche octaédrique est de la forme $(OH)_2O_4$ et apparaît dans les micas, vermiculites, smectites, pyrophyllites et talcs. Deux couches tétraédriques encadrent une couche octaédrique. Les minéraux appartiennent au groupe des phyllosilicates 2:1 (Figure II. 4b),
- ➲ si tous les groupes anioniques sont des groupes hydroxyles OH, la couche est complète et apparaît seule, pouvant alterner avec des feuillets silicatés comme dans les chlorites. Les chlorites sont ainsi formées d'un feuillet de type 2 :1 et d'une couche de brucite $Mg(OH)_2$ ou gibbsite $Al(OH)_3$ (Figure II. 4c).

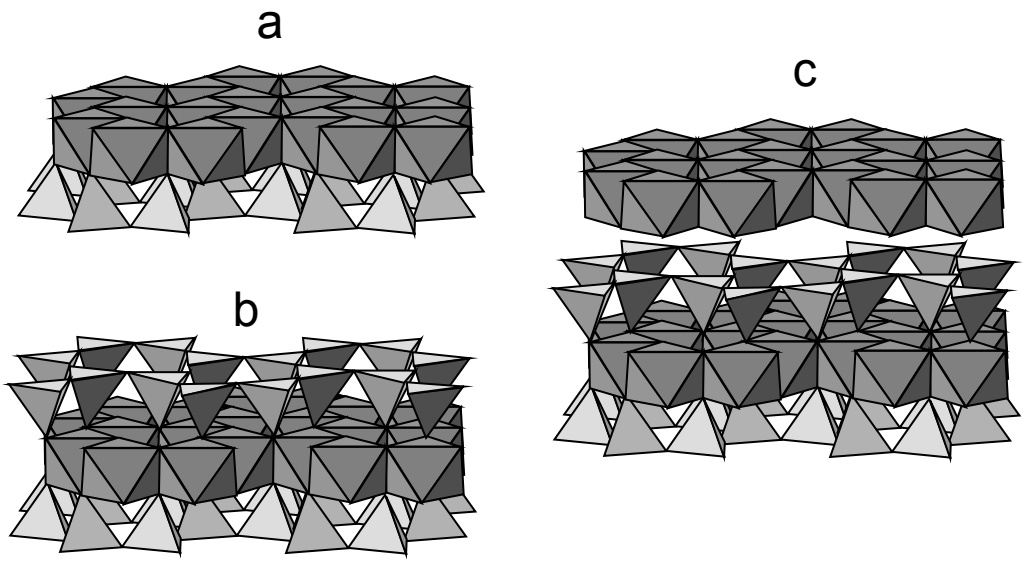

Figure II. 4. *Agencement des couches octaédriques et tétraédriques dans les phyllosilicates. Feuillet de type 1:1 (kaolinite, serpentines – a), feuillet de type 2:1 (pyrophyllite, talc, illite, smectite – b) et feuillet de type 2:1 + couche octaédrique (chlorites – c).*

Pour les phyllosilicates 2 :1 dioctaédrique (la forme $(OH)_2O_4$), lorsque tout les sites octaédriques sont occupés, il est possible de distinguer deux types de configurations en fonction de la position des groupements OH : les sites *cis* (2/3 des sites) qui sont liés aux groupements OH par des sommets de la base carrée de l'octaèdre et les sites *trans* qui sont reliés à ces groupements par les deux sommets non coplanaires à la base carrée (Figure II. 5a). Si l'octaèdre vacant de la couche dioctaédrique est situé dans un site *cis*, cette couche sera dite *cis*-vacante et *trans*-vacante lorsque le site *trans* est lacunaire (Figure II. 5b,c).

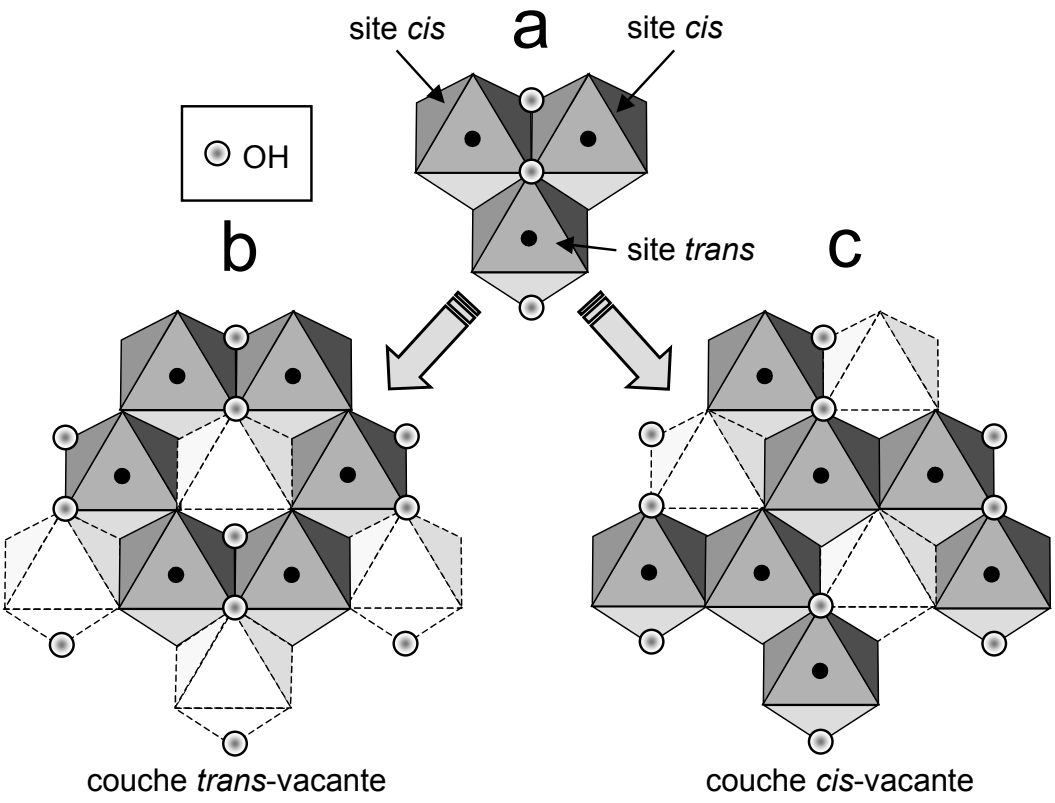

Figure II. 5. *Configuration des sites trans et cis dans une couche trioctaédrique (a) et configuration de la couche dioctaédrique trans-vacante (b) et cis-vacante (c).*

Pour chacune des trois familles de phyllosilicates décrites précédemment, une nomenclature est réalisée en fonction de la nature des cations, de l'occupation octaédrique et de la quantité de substitutions cationiques, de la chimie du feuillet et de l'interfoliaire. De plus, la description structurale de ces différentes familles de minéraux silicatés en feuillets est basée sur une simplification géométrique qui suppose une superposition exacte des couches tétraédriques et octaédriques au niveau des oxygènes apicaux.

Cependant, dans la plupart des phyllosilicates, les atomes d'oxygène sont en fait décalés de cet arrangement idéal. Ces déplacements sont dus aux différences de dimensions latérales entre les couches tétraédriques et les couches octaédriques. Les contraintes, qu'elles doivent minimiser afin de s'agencer, dépendent donc de la différence entre ces dimensions latérales. Des ajustements structuraux sont donc nécessaires afin de pouvoir articuler la couche tétraédrique et la couche octaédrique.

Dans la grande majorité des argiles, les dimensions latérales de la couche tétraédrique sont plus importantes que celles de la couche octaédrique. L'ajustement de ces deux couches se fait en partie par une augmentation des paramètres a et b de la couche octaédrique, provoquant un aplatissement des octaèdres, les distances cation-oxygène étant préservées. De plus, Bradley (1940) et Radoslovitch (1961, 1962) ont montré qu'il était possible de réduire les dimensions latérales de la couche octaédrique par une rotation des tétraèdres adjacents dans le plan (a,b). Ces rotations ou « twist » sont mesurées par l'angle α qui peut varier de 3-4° pour le talc jusqu'à 13-14° pour certains micas (Figure II. 6).

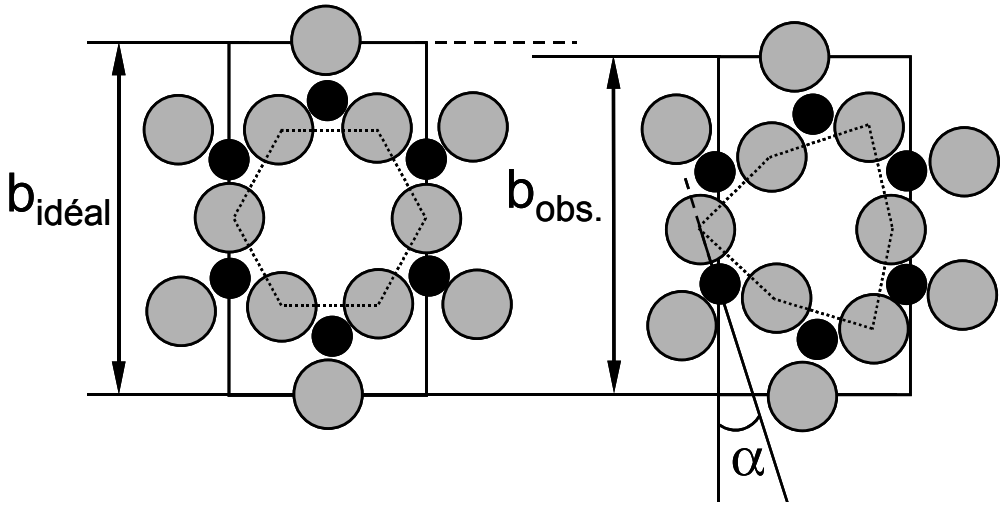

Figure II. 6. *Réduction du paramètre b et twist (α) des tétraèdres dans le plan (a,b).*

Cette rotation tétraédrique s'accompagne d'un basculement des tétraèdres (appelé « tilt » des tétraèdres) dans le plan d'allongement des feuillets, impliquant une non-coplanarité des oxygènes basaux. La surface basale prend alors un aspect ondulé avec deux oxygènes basaux légèrement redressés du plan basal et le troisième plongeant vers la couche octaédrique (Figure II. 7). Ce tilt est fortement influencé par les disparités de taille dans le plan (a,b) de la couche octaédrique.

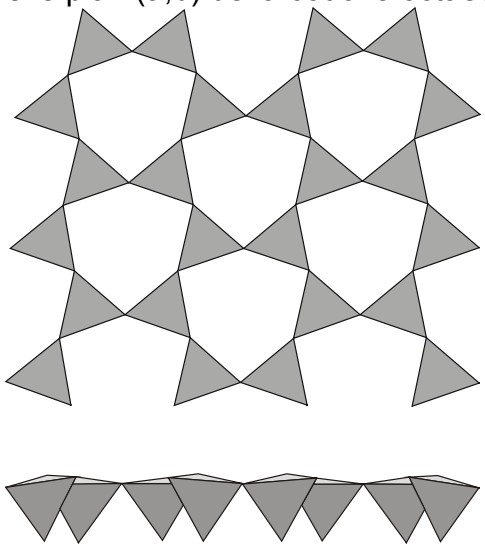

Figure II. 7. *Tilt des tétraèdres.*

II.2. Les phyllosilicates 2:1

Les principaux minéraux argileux rencontrés dans cette étude sont les phyllosilicates 2:1. Selon la classification faite précédemment, ces phyllosilicates sont composés de deux couches tétraédriques de part et d'autre d'une couche octaédrique. Dans la couche tétraédrique, le cation dominant est Si^{4+} mais de fréquentes substitutions ont lieu avec Al^{3+} et, plus rarement, avec Fe^{3+}. Les sites octaédriques, quant à eux, sont généralement occupés par les cations Al^{3+}, ou

éventuellement Fe^{3+}, pour les couches de type dioctaédrique et Mg^{2+} pour les couches trioctaédriques.
A l'intérieur de cette famille, une classification plus fine est effectuée en fonction de la charge interfoliaire X issue des diverses substitutions atomiques, ainsi qu'en fonction de la répartition de ces substitutions entre les sites octaédriques et tétraédriques (Figure II. 8).

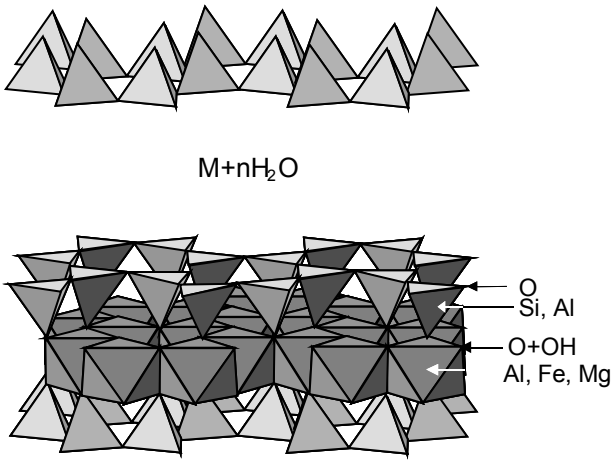

Figure II. 8. *Représentation de la structure d'un feuillet 2 :1 dioctaédrique.*

Pour les phyllosilicates 2 :1 dioctaédriques et trioctaédriques, nous retiendrons pour formules structurales générales :

- dioctaédrique : $(M^{+}_{x+y},nH_2O)(Si_{4-x}Al_x)[(Al,FeIII)_{2-y}Mg_y]O_{10}(OH)_2$,
- trioctaédrique : $(M^{+}_{x+y},nH_2O)(Si_{4-x}Al_x)[(Mg)_{3-y}Li_y]O_{10}(OH)_2$,

M^+ étant le cation interfoliaire, x + y = X et 0 < X <1, n pouvant varier en fonction de X, de la nature du cation et de l'humidité relative.

II.2.2. Talc et Pyrophyllite X = 0

Pour le talc (trioctaédrique), les substitutions de la couche octaédrique sont compensées par des substitutions dans la couche tétraédrique, et inversement (Martin *et al.*, 1999). Pour la pyrophyllite (dioctaédrique), aucune substitution tant en site tétraédrique qu'octaédrique n'a été observée. Il en résulte que la charge interfoliaire pour ces deux minéraux est nulle (X = 0) et les feuillets de faible épaisseur (9.20 Å et 9.35 Å pour la pyrophyllite et le talc, respectivement) sont liés par des interactions faibles de type Van der Walls.

II.2.3. Smectite 0.3 ≤ X ≤ 0.6

II.2.3.1. Charge structurale – hétérogénéités de charge

Les smectites ont des charges variables induites par des substitutions pouvant être tétraédriques ($Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$) ou octaédriques ($Al^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, Mg^{2+} ou bien $Mg^{2+} \rightarrow$

Li^+). La nature et la localisation du déficit de charge du feuillet, ainsi que la nature du cation octaédrique dominant, sont utilisées pour classifier les smectites (Table II. 1).

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

Note : $\square$ = site vacant, ^{IV} = coordinence tétraédrique et ^{VI} = coordinence octaédrique.

Table II. 1. *Classification des smectites en fonction de la localisation de la charge et la nature des cations octaédriques. La charge est compensée par un cation M^+ en position interfoliaire.*

Dans le cas d'une couche dioctaédrique d'une montmorillonite composée d'atomes de silicium, fer et magnésium, on peut distinguer plusieurs types de distribution des cations dans la couche octaédrique (Cuadros *et al.*, 1999; Sainz Diaz *et al.*, 2001; Vantelon *et al.*, 2001, 2003). Si ces cations sont répartis de façon désordonnée dans la couche, la distribution est dite aléatoire. Si les cations de même nature ont une tendance à se regrouper localement, la distribution est dite ségrégée ou en « cluster ». Finalement, la distribution sera dite ordonnée si on limite la possibilité que deux cations de même nature puissent être voisins. Ces cations tendent alors à être dispersés dans la couche octaédrique. Il est à noter que cette variabilité dans la distribution des espèces octaédriques induit une variabilité dans les positions du cation compensateur au sein d'un même feuillet.

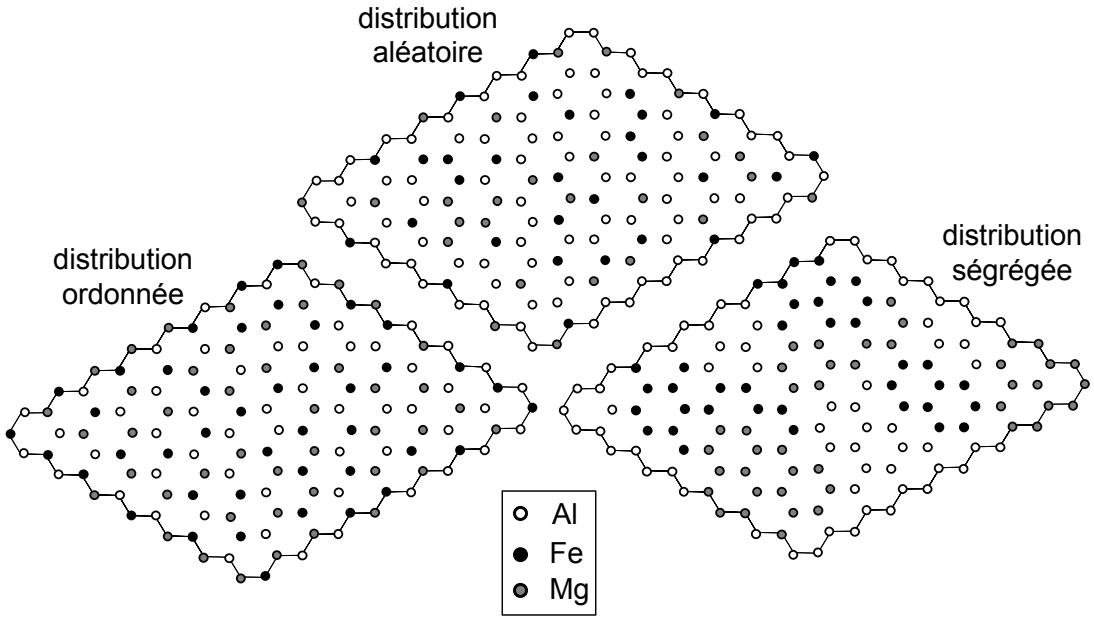

Figure II. 9. *Les différentes distributions des cations dans une couche dioctaédrique : aléatoire, ordonnée et ségrégée.*

II.2.3.2. Gonflement des smectites

Dans les smectites, les feuillets 2:1 sont chargés négativement et ont donc tendance à se repousser mutuellement. Au contraire, la présence en position interfoliaire d'un cation compensateur induit des interactions attractives avec les deux feuillets adjacents, provoquant un rapprochement des feuillets 2:1 et donc une diminution de l'espace basal. De plus, le cation interfoliaire peut être plus ou moins hydraté et des molécules polaires comme l'éthylène glycol ou le glycerol peuvent être introduites dans l'espace interfoliaire. Les équilibres entre les forces répulsives des feuillets 2 :1 et les forces attractives dues à la présence d'un cation interfoliaire ont conduit à établir des modèles pour prédire l'épaisseur d'équilibre de l'interfoliaire (Norrish, 1954; Van Olphen, 1965; Kittrick, 1969a, 1969b; Laird, 1996, 1999).

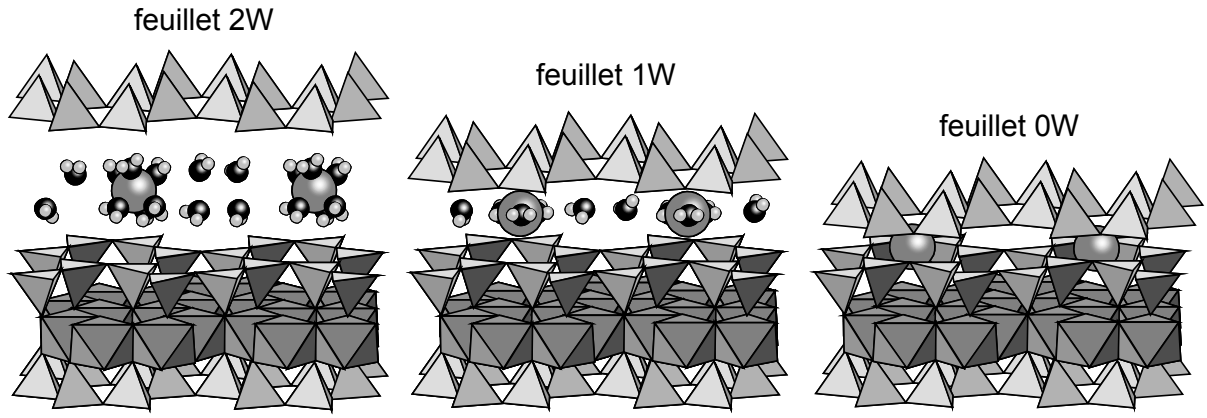

Figure II. 10. *Présentation des principaux états d'hydratation rencontrés dans cette étude. Etat bicouche (2W) avec les cations et les molécules d'eau de sa sphère d'hydratation en coordinence octaédrique. Etat monocouche (1W) avec les cations et l'eau sur le plan médian de l'interfoliaire et état déshydraté (0W).*

En fonction de l'humidité relative, l'adsorption d'eau s'observe sur un diffractogramme de rayons X par une augmentation discontinue de la distance basale d'environ ~10 Å dans un état déshydraté jusqu'à ~20 Å dans un état très saturé. Ces états discrets correspondent à des configurations thermodynamiquement stables de l'espace interfoliaire dans lequel sont intercalées 0, 1, 2 ou 3 couches de molécules d'eau (Nagelschmidt, 1936; Bradley *et al.*, 1937; Mooney *et al.*, 1952; Norrish, 1954; Walker, 1956; Harward et Brindley, 1965; Harward *et al.*, 1969; Watanabe et Sato, 1988; Sato *et al.*, 1992; Yamada *et al.*, 1994; Tamura *et al.*, 2000). Ainsi, on définit classiquement, sur un diffractogramme de rayons X, que pour des états dans lesquels des feuillets déshydratés (feuillets 0W) prédominent, la distance basale est comprise entre ~9.6 et 10.1 Å, voisine de 12.3-12.7 Å pour les feuillets monohydratés ou « monocouches » (1W), proche de ~15.1-15.8 Å pour les feuillets bi-hydratés ou « bicouches » (2W) et de ~18.0-18.5 Å pour les feuillets ayant trois couches de molécules d'eau (3W). Dans notre étude, seuls les feuillets 0, 1 et 2W ont été identifiés. Dans l'interfoliaire des feuillets 0W, les cations sont positionnés à proximité du feuillet 2 :1 ou parfois partiellement engagés dans la cavité ditrigonale et sont dépourvus d'eau (Figure II. 10). Dans les feuillets 1W les cations compensateurs et l'eau sont placés dans le plan médian de l'interfoliaire alors que pour l'état bicouche le cation est entouré des molécules d'eau de sa sphère

d'hydratation. Le cation compensateur est au centre d'une coordination octaédrique de molécules d'eau (Moore et Reynolds, 1997). Nous reviendrons dans le chapitre VII sur la structure de l'interfoliaire des feuillets 2W.

Pour une humidité donnée, l'état d'hydratation est principalement gouverné par l'affinité pour l'eau du cation interfoliaire (Sato *et al.*, 1992; Bérend *et al.*, 1995; Cases *et al.*, 1997 - Table II. 2).

Cations Alcalins	Rayon (Å)	Potentiel ionique	**Cations alcalino-terreux**	Rayon (Å)	Potentiel ionique
Li^+	0.76	1.32	**Be^{2+}**	0.45	4.44
Na^+	1.02	0.98	**Mg^{2+}**	0.72	2.78
K^+	1.38	0.72	**Ca^{2+}**	1.00	2.00
Rb^+	1.52	0.66	**Sr^{2+}**	1.18	1.69
Cs^+	1.67	0.60	**Ba^{2+}**	1.35	1.48

Table II. 2. *Rayon et potentiel ionique de quelques cations. Le rayon ionique est celui donné par Shannon (1976) pour une coordinence octaédrique. Le potentiel ionique (affinité pour l'eau) correspond au rapport entre la valence du cation et son rayon. Plus ce potentiel est élevé, plus l'affinité du cation pour l'eau est grande.*

Ainsi, un cation comme le calcium ayant une forte affinité pour l'eau engendrera la prédominance de feuillets 2W. Au contraire, des cations comme le sodium ou le potassium ayant une plus faible affinité pour l'eau présenteront en fonction de l'humidité relative, des états généralement monohydratés (Table II. 3).

	d_{001} en Å					
	Beidellites			**Montmorillonites**		
	Na	K	Ca	Na	K	Ca
EG	16.9-17.0	13.7-14.0	16.8-16.8	16.9-17.3	13.1-17.3	16.9-17.2
	Humidité relative					
0%	9.7-9.8	10.2-10.6	10.8-11.8	9.8-11.6	10.1-10.4	11.3-13.0
20%	10.6-10.9	11.2-12.1	13.6-14.3	9.8-12.6	10.1-11.5	13.6-14.9
40%	12.3-12.5	11.9-12.3	15.1-15.1	11.2-13.4	11.2-12.3	14.9-15.4
60%	12.4-15.5	11.9-12.6	15.2-15.3	12.4-15.0	11.9-12.8	15.2-15.6
80%	14.0-15.0	11.9-12.6	15.3-15.4	15.5-16.1	12.5-13.0	15.5-15.9
90%	15.0-15.3	11.9-12.6	15.4-15.4	15.3-16.4	12.6-13.8	15.9-16.1
100%	15.2-15.4	11.9-12.6	15.5-18.9	18.4-23.2	12.6-15.9	18.6-19.5

Table II. 3. *Exemples de valeurs d_{001} rencontrées pour différents types de smectites en fonction du cation interfoliaire et de la solvatation (Sato et al., 1992).*

Avec l'augmentation de la charge et sa localisation en site tétraédrique, il est généralement considéré, par analogie avec les structures de types vermiculite ou illite (voir ci-dessous), que l'épaisseur de l'interfoliaire diminue. Cette diminution est attribuée à une plus forte interaction cation-oxygènes du feuillet 2:1 (Laird, 1999), d'autant plus importante que les oxygènes formant la surface des feuillets sont fortement sous-saturés. Cette sous-saturation sera importante d'une part si la quantité de substitution est élevée et d'autre part si les substitutions sont proches de la surface basale. En effet, dans le cas de substitutions en sites tétraédriques (beidellites), les trois oxygènes basaux d'un tétraèdre, dans lequel a lieu une substitution, sont très sous-saturés. Au contraire, si la substitution se situe en site octaédrique (montmorillonites), la sous saturation induite par cette substitution est répartie sur un nombre plus grand d'oxygènes de surface et devient donc diffuse. Néanmoins, la diminution de l'épaisseur de l'interfoliaire avec l'augmentation de la charge foliaire ou bien sa nature tétraédrique est rarement mise en évidence expérimentalement sur des échantillons naturels (Table II. 3)

II.2.4. La vermiculite $0.6 \leq X \leq 0.9$

D'après la nomenclature de l'**A**ssociation **I**nternationale **P**our l'**E**tude des **A**rgiles (AIPEA), les minéraux argileux présentant cette gamme de charge interfoliaire sont des vermiculites (Bailey, 1980). Néanmoins, les propriétés de ces minéraux sont très similaires à celles des smectites. Le test le plus couramment utilisé pour différencier les vermiculites des smectites est celui préconisé par Walker (1958). Il consiste à saturer le minéral argileux au magnésium puis au glycérol. La vermiculite possède alors une distance basale de 14.5 Å contre 18.0 Å pour la smectite, la vermiculite formant un complexe avec une couche de glycérol contre deux pour la smectite. Malla et Douglas (1987) remettent en question la validité de ce test qui ne parvient pas à différencier un minéral possédant une distribution hétérogène de charges d'un mélange simple alors que la méthode de saturation n-alkylammonium développée par Lagaly *et al.* (1976) le permettrait.

Le problème de la limite basse (0.6) imposée par la nomenclature de l'AIPEA pour distinguer vermiculites basses charges et smectites hautes charges a aussi été évoqué par De la Calle et Suquet (1988). Ces derniers ont constaté que les vermiculites basses charges et la saponite (trioctaédrique) possèdent la même séquence d'empilement des feuillets pour un cation et une humidité relative donnée et que ces phyllosilicates ne présentent pas de différences cristallochimiques. Ils proposent alors que vermiculites basses charges et saponites appartiennent à la même famille. Néanmoins, il a été montré par Besson *et al.* (1974) que la vermiculite avait une distribution de charge ordonnée à la différence des smectites. Cette particularité structurale n'a pourtant que rarement été prise en considération dans la distinction entre smectite et vermiculite.

Il faut constater que comme pour l'illite (cf. ci dessous), il n'existe pas de définition universelle. Pour l'étude des échantillons du site de l'Est et par analogie avec la description faite par Claret (2001), seront appelées "vermiculites", les feuillets expansibles ne présentant pas les propriétés d'hydratation usuelles des smectites de plus basse charge (2 couches d'eau interfoliaire après saturation Ca, ou 2 couches d'éthylène glycol après solvatation).

II.2.5. L'illite X ~ 0.9

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

Pour Srodon (1984), l'illite est un minéral argileux (<4μm) similaire au mica alumineux et potassique **non expansible** à l'éthylène glycol et dioctaédrique. La valeur de la charge du feuillet d'illite a longtemps été débattue dans la communauté scientifique pour être maintenant admise comme proche de 0.9 par $O_{10}(OH)_2$ (Hower et Mowatt, 1966; Srodon *et al.*, 1986, 1992; Meunier et Velde, 1989; Lanson et Champion, 1991).

II.2.6. Empilement des feuillets

Dans les smectites, le nombre de feuillets empilés de façon cohérente selon l'axe c varie en fonction de la nature du cation et de son degré d'hydratation (Cases *et al.*, 1992,1997; Bérend *et al.*, 1995). Pour la montmorillonite, du fait de la longue distance séparant le cation compensateur de la charge octaédrique, la compensation se fait de façon diffuse dans l'interfoliaire et il n'existe pas de régularité dans la superposition de deux feuillets 2:1 adjacents. L'empilement est dit « turbostratique » (Figure II. 11). Cependant, un empilement semi-ordonné (Figure II. 11) peut apparaître dans les vermiculites et les smectites ayant une charge d'origine tétraédrique. Le caractère semi-ordonné peut également être révélé en réalisant des cycles d'humectation-dessication (Mamy et Gaultier, 1979; Besson *et al.*, 1983; Cuadros, 2002). Pour des smectites saturées avec des cations comme le césium ayant une très faible affinité pour l'eau, le cation interfoliaire se place dans la cavité siloxane et ces cycles ont pour conséquence de favoriser les rotations et les glissements des feuillets 2:1 conduisant à un ordre partiel dans l'empilement des différents feuillets. Dans un empilement ordonné des translations régulières s'établissent à grande échelle. Ce mode d'empilement n'a pas été observé pour les smectites, au contraire des illites pour lesquelles ce mode d'empilement est prépondérant.

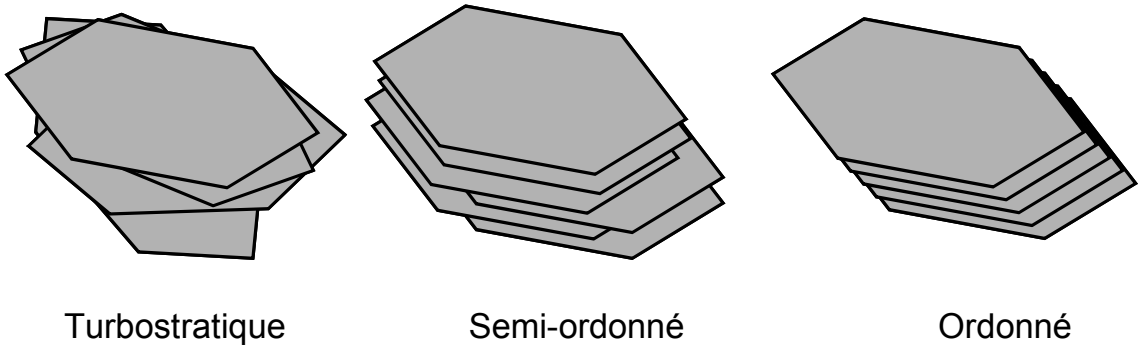

Figure II. 11. *Les différents types d'empilement dans les argiles.*

II.2.7. L'interstratification

Les différentes entités décrites précédemment ont des dimensions différentes suivant l'axe c* mais voisines dans le plan ab (plan d'allongement des feuillets) autorisant l'empilement de ces feuillets de nature différente dans un assemblage dit « interstratifié ».

II.2.7.1. Transformation diagénétique

Dans le cas de la transformation diagénétique smectite-illite, les minéraux interstratifiés illite/smectite (I/S) peuvent être décrits comme les composants intermédiaires d'une solution solide ayant pour pôles l'illite et la smectite (Meunier et Velde, 1989). Mais il semble désormais acquis qu'un troisième composant (vermiculite) soit également nécessaire pour reproduire de façon satisfaisante les diffractogrammes de rayons X (Reynolds et Hower, 1970; Srodon, 1980; Lanson et Besson, 1992; Drits *et al.*, 1997a). Ainsi, Meunier et Velde (1989) ont montré, en extrapolant des données de la littérature, que les montmorillonites représentent le pôle smectitique des interstratifiés I/S, et que ceux-ci peuvent être considérés comme une solution solide partielle avec trois composants : Illite haute charge 0.87 et montmorillonite basse charge (0.33) et haute charge (0.66). Un modèle alternatif a été proposé récemment par Plançon (2003) pour pallier les incohérences intrinsèques du modèle classique utilisé pour décrire les interstratifiés.

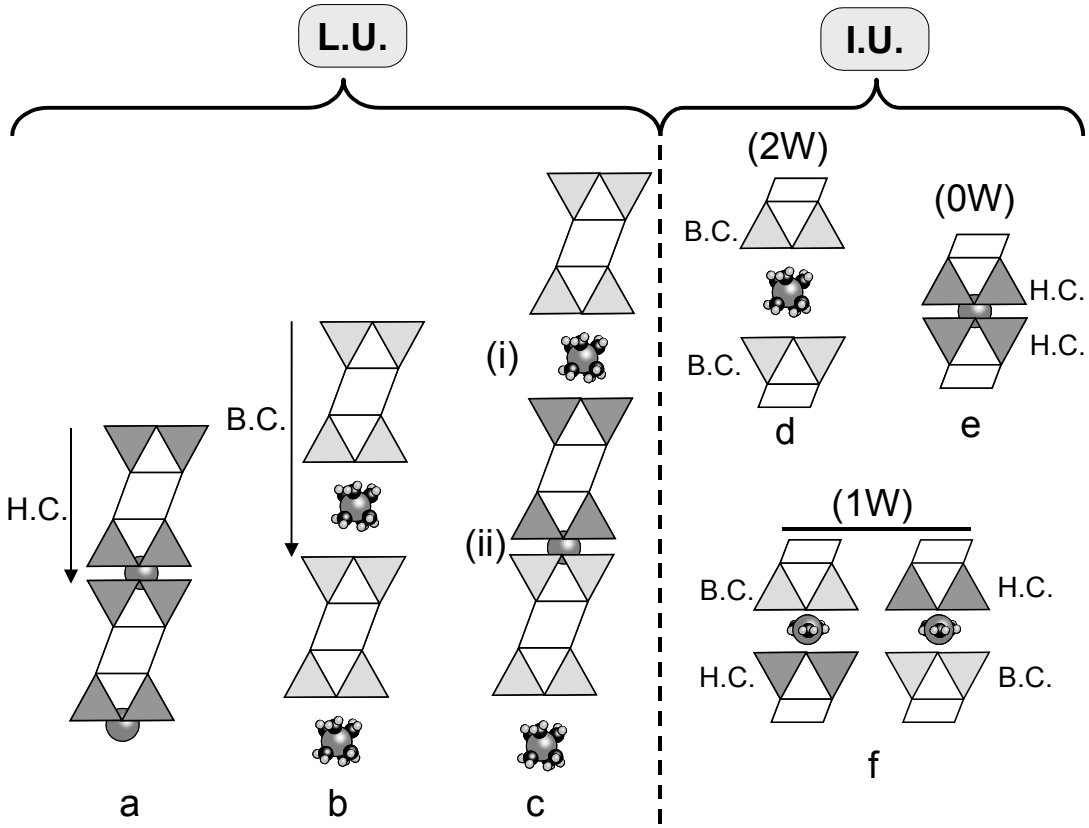

Figure II. 12. *Différence entre le modèle classique Layer Unit (L.U.) et le modèle Interlayer Unit (I.U.) proposé par Plançon (2003) pour la description des interstratifiés (voir texte pour détails).*

Dans le modèle classique, l'entité de base de l'empilement est le feuillet 2:1 + l'espace interfoliaire (modèle Layer Unit : L .U.). Suivant ce modèle les feuillets haute-charge (H.C., cas de l'illite) ont une épaisseur de 10 Å et l'épaisseur des feuillets basse-charge (B.C., cas de la smectite) est voisine de 15 Å (Figure II. 12a,b). Dans une structure interstratifiée, l'empilement de ces deux entités conduit à la présence d'incohérences dans la configuration des espaces interfoliaire (2W ou 0W - Figure II. 12c). En effet, il est possible de noter que les interfoliaires (i) et (ii), compensant tous les deux les charges provenant d'un feuillet B.C. d'un coté et H.C. de l'autre, ont des configurations différentes (Figure II. 12c). Cette incohérence peut être évitée à l'aide du modèle décrit par Plançon (2003) dans lequel l'entité de base est définie par l'espace interfoliaire + 2 demi-feuillets 2:1 adjacents (modèle Interlayer Unit : I.U.). Selon ce modèle, l'interfoliaire a une configuration 2W si les demi feuillets adjacents sont tous les deux B.C. et 0W si ces deux demi-feuillets adjacents sont H.C. (Figure II. 12d,e). Dans le cas où les deux demi-feuillets adjacents ont des charge différentes (B.C. et H.C.), la charge à compenser est intermédiaire à celle des deux cas précédents et il est possible de considérer que cet interfoliaire aura une configuration 1W (Figure II. 12f). Cette description fait apparaître la possibilité d'avoir des feuillets 2:1 polaires (charge différente d'un demi feuillet à l'autre) dont l'existence avait été suggérée précédemment par Tettenhorst et Johns (1964). De plus, elle remet en question l'existence de feuillet « vermiculite » tel qu'il est décrit dans le modèle L.U., en accord avec la difficulté de déterminer le mécanisme d'illitisation des vermiculites (Sakharov *et al.*, 1999). Cependant, il est à noter que les différences entre les deux modèles sont purement d'ordre descriptif et que d'un point de vue de la diffraction des rayons X, ces deux modèles sont équivalents.

II.2.7.2. Hétérogénéités d'hydratation dans les smectites

L'interstratification peut également permettre de décrire les hétérogénéités d'hydratation (coexistence de feuillets 0W, 1W et 2W) dans une smectite pure. En effet, nous avons décrit que le gonflement des smectites, avec l'augmentation de l'humidité relative, se réalisait en paliers caractéristiques des états d'hydratation 0W, 1W, 2W ou 3W prédominants (cf. § II.2.3.2.). A la limite entre ces paliers, des structures très hétérogènes peuvent être observées. Elles correspondent à l'interstratification en fortes proportions de feuillets de deux domaines d'hydratation voisins. De plus, au niveau d'un palier caractéristique d'un état d'hydratation donné, les hétérogénéités structurales (distribution, localisation, et mode de compensation du déficit de charge) peuvent induire la présence, en faible proportion, de feuillets ayant des états d'hydratation différents de celui majoritairement présent. Les origines potentielles de ces hétérogénéités d'hydratation sont nombreuses et seront en partie décrites dans le Chapitre IV.

CHAPITRE III. Théorie de la diffraction des rayons X et formalismes associés dans le calcul du profil des raies 00ℓ

Etant donné que la simulation des diffractogrammes de rayons X a constitué la principale méthode d'investigation utilisée dans ce travail de thèse, il est apparu nécessaire de lui consacrer un chapitre entier. Après un rappel des notions de base de cristallographie, nous décrirons les principales notions de physique et les principaux paramètres permettant le calcul des raies 00ℓ d'un diffractogramme théorique. Cette description non exhaustive des principaux formalismes est largement inspirée par les ouvrages de Moore et Reynolds (1997) ainsi que de Drits et Tchoubar (1990) et les références incluses dans ces ouvrages.

III.1. Notion d'espace direct-réciproque. Indices de Miller

III.1.1. Description d'un cristal

Un cristal est un solide caractérisé par la répétition périodique d'un motif composé d'atomes dans les trois directions de l'espace *x*, *y* et *z*. La seule donnée de la brique élémentaire appelée **maille élémentaire** et du **motif** de base (c'est-à-dire la position et la nature des atomes dans cette maille) suffit à définir le cristal tout entier.

III.1.2. Espace direct - espace réciproque

L'espace physique ou espace réel est appelé **espace direct**. Le **réseau direct**, qui traduit la périodicité du cristal, est défini par l'ensemble des points $n=u\vec{a}+v\vec{b}+w\vec{c}$, où u, v et w sont des nombres entiers et $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ les trois vecteurs de base définissant la maille élémentaire. Les angles entre ces vecteurs sont $\alpha=(\vec{b},\vec{c})$, $\beta=(\vec{a},\vec{c})$ et $\gamma=(\vec{a},\vec{b})$. Dans la suite de ce manuscrit, les vecteurs de base seront simplement notés *a*, *b* et *c*.

Ainsi, seulement 6 paramètres (a, b, c, α, β, γ) suffisent à décrire la géométrie élémentaire du système cristallin. Il en existe 7 différents (Table III. 1).

Système cristallin	Paramètres du réseau
Triclinique	$a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$
Monoclinique	$a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90°$, $\beta > 90°$
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Trigonal (Rhomboédrique)	$a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$
Tétragonal (Quadratique)	$a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Hexagonal	$a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$
Cubique	$a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Table III. 1. *Les 7 systèmes cristallins.*

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

III.1.3. Les indices de Miller – plans réticulaires

Les plans réticulaires, passant par trois nœuds non colinéaires du réseau direct sont définis par l'équation $hx + ky + \ell z = t$ et coupent les trois axes *a*, *b* et *c* respectivement en $x = t/h$, $y = t/k$ et $z = t/\ell$ (Figure III. 1), où *h*, *k* et ℓ sont trois nombres entiers premiers entre eux appelés **indices de Miller**.

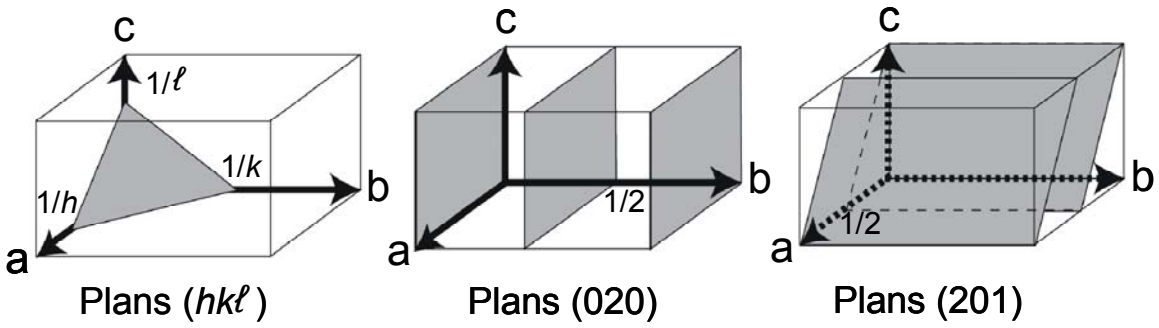

Figure III. 1. *Définitions des familles de plans (hkℓ), correspondant aux raies de diffraction de mêmes indices hkℓ.*

Les principaux phyllosilicates rencontrés dans ce travail de thèse ont une symétrie monoclinique avec un angle $\beta \neq 90°$ (Figure III. 2). Dans ce cas, l'épaisseur de chaque feuillet, correspondant à la distance d(001) selon le vecteur c* du réseau

réciproque, est différente de la valeur du paramètre c et se calcule alors par la relation d(001) = c* = c×sinβ.

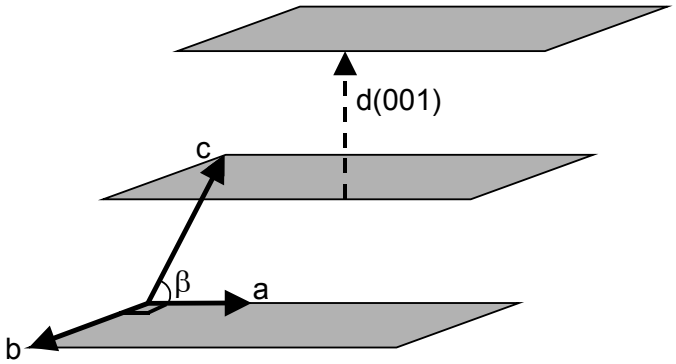

Figure III. 2. *Famille de plan (001) et définition de la distance d(001).*

III.2. Calcul des raies 00ℓ dans le cas d'un cristal composé d'un seul type de feuillet

Le principe de la diffraction repose sur l'interférence des rayons X avec la matière à différentes échelles : à l'échelle des électrons, de l'atome, de la maille et du cristal.

III.2.1. Facteur de diffusion atomique

L'interaction des photons avec la matière se fait essentiellement avec les électrons (Figure III. 3). Par unité d'angle solide, l'intensité diffusée I par un électron, pour une intensité incidente I_i s'écrit :

$$I = I_i \, r_0^2 \, P \qquad \textbf{Eq. III. 1.}$$

où $r_0 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 mc^2}$ est le rayon classique de l'électron, m et e étant sa masse et sa charge et c la vitesse de la lumière. P est un facteur de polarisation de l'onde incidente et de l'onde diffusée.

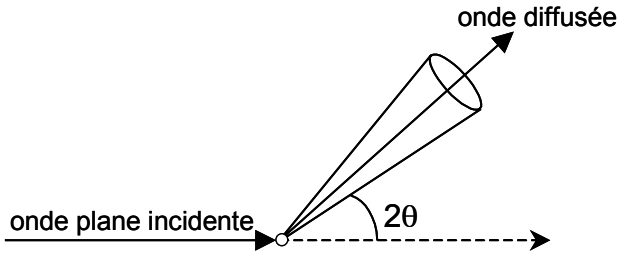

Figure III. 3. *Diffusion d'une onde plane par un électron isolé. L'angle entre l'onde plane incidente et la direction de diffusion est noté 2θ, le cône de diffusion est aussi représenté.*

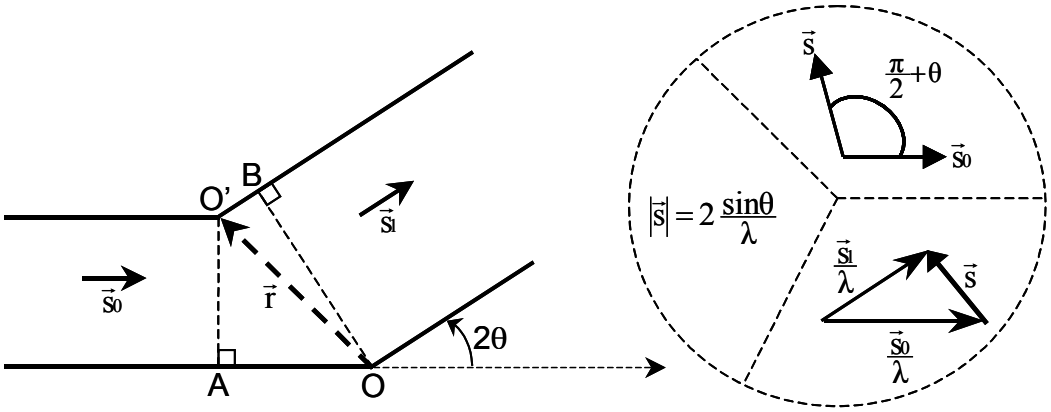

Figure III. 4. *Interférence entre deux ondes diffusées en O et en O'. Les vecteurs* $\vec{s}_0$ *et* $\vec{s}_1$ *sont respectivement les vecteurs unitaires définissant les ondes incidentes et diffusées.* λ *est la longueur d'onde des rayons X.*

Pour calculer la diffusion en provenance d'un atome, il faut tenir compte des interférences entre les ondes diffusées par tous les électrons de cet atome (Figure III. 4). Lorsque deux diffuseurs interfèrent, la différence de phase δ entre les deux ondes diffusées s'écrit :

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda}(\mathrm{O'B - OA}) = \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{s}_1 - \vec{s}_0)\cdot\vec{r} \qquad \textbf{Eq. III. 2.}$$

Le vecteur de diffusion $\vec{s}$ qui indique la direction de diffusion dans l'espace réciproque est alors défini par $\vec{s} = \frac{1}{\lambda}(\vec{s}_1 - \vec{s}_0)$ et nous pouvons donc écrire :

$$\delta = 2\pi\,\vec{s}\cdot\vec{r} \qquad \textbf{Eq. III. 3.}$$

Nous verrons dans toutes les étapes suivantes la réminiscence de ce terme correspondant à la **différence de phase** ou **déphasage**. L'intensité totale diffusée par l'atome suivant la direction $\vec{s}$ peut donc s'écrire sous la forme d'une intégrale sur l'ensemble des électrons, c'est à dire sur la **densité électronique** :

$$I = I_i\, r_0^2\, P \int \rho(\vec{r}) \exp(i\delta)\, d\vec{r} = I_i\, r_0^2\, P \int \rho(\vec{r}) \exp(2\pi\, i\, \vec{s}\cdot\vec{r})\, d^3\vec{r} \qquad \textbf{Eq. III. 4.}$$

Cette expression est générale et indique que l'intensité diffusée est proportionnelle à la transformée de Fourier de la densité électronique, suivant le vecteur $\vec{s}$ de l'espace réciproque considéré. Dans le cas d'un atome, la densité électronique possède en première approximation une symétrie sphérique, et l'intensité diffusée par un atome est appelée facteur de diffusion atomique f, et ne dépend que de $\sin\theta/\lambda$. Un terme Bi, facteur de température isotrope de l'atome est ajouté, il correspond à un terme d'amortissement de l'intensité diffusée. L'équation générale devient :

$$f_i(\theta) = f_i \exp\left[\frac{-B_i(\sin^2\theta)}{\lambda^2}\right] \qquad \textbf{Eq. III. 5.}$$

Pour la suite des calculs le facteur de diffusion sera noté f avec des valeurs de facteur de température isotrope égales à 2 $Å^2$ pour les cations et 1.5 $Å^2$ pour les anions.

La Figure III. 5 reporte quelques exemples de facteurs de diffusion atomique des éléments les plus fréquents dans les phyllosilicates et illustre l'importance de la densité électronique.

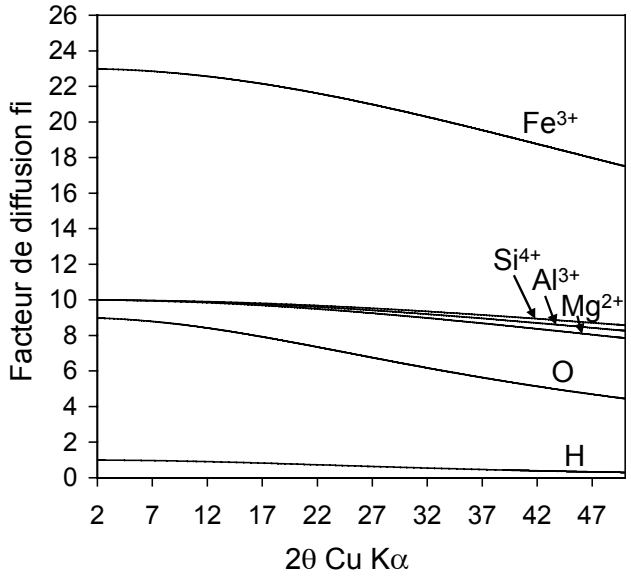

Figure III. 5. *Facteurs de diffusion de quelques atomes fréquents dans les phyllosilicates. Le facteur de diffusion du Fe est nettement supérieur aux autres éléments. Ceux du silicium, aluminium et magnésium sont proches (même nombre d'électrons).*

III.2.2. Interférence dans un cristal : loi de Bragg et Facteur de structure

Dans un cristal, les ondes diffusées par les atomes constitutifs du réseau cristallin vont interférer suivant deux types d'interactions : si les ondes diffusées par deux (ou plus) atomes sont en phase, l'interférence est dite **constructive** et **destructive** lorsque celles ci sont en opposition de phase.

Si on considère une rangée d'atomes identiques soumis à la stimulation d'un rayon monochromatique, il va y avoir émission d'ondes diffusées à partir de chaque atome de cette rangée (Figure III. 6).

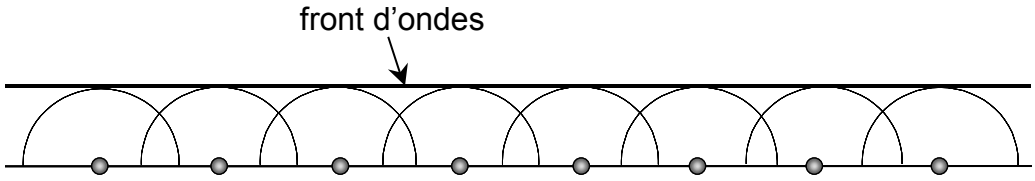

Figure III. 6. *Front d'ondes issu de la diffusion d'une rangée d'atomes.*

Lorsque tous les atomes de cette rangée émettent en même temps, l'interférence de ces ondes émises qui ont des phases correspondantes à $n\lambda$ (n entier) est donc constructive et il va y avoir l'apparition d'un front d'ondes dont la propagation va s'effectuer parallèlement à l'alignement des atomes. En fait, la stimulation des atomes par le rayon incident s'effectue en continu et il est possible de considérer une multitude de fronts d'ondes de forme sphérique ayant pour rayon $n\lambda$ (Figure III. 7).

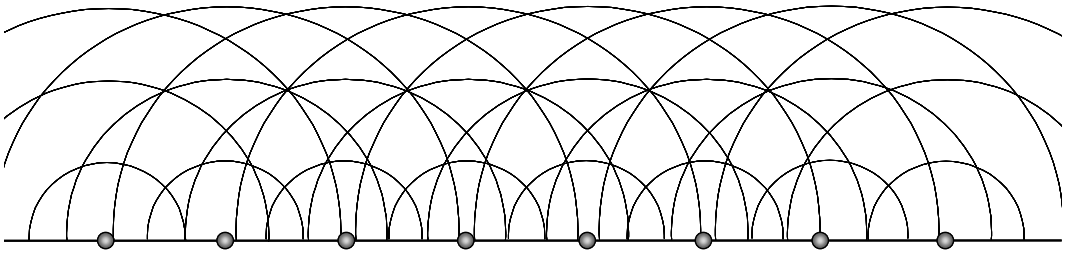

Figure III. 7. *Fronts d'onde de rayon nλ issus de la diffusion d'une rangée d'atomes*

Il en résulte l'apparition de fronts d'onde qui ne sont plus forcément parallèles à l'alignement d'atomes et qui résultent de l'interférence constructive d'atomes à des stades d'émission différents (Figure III. 8).

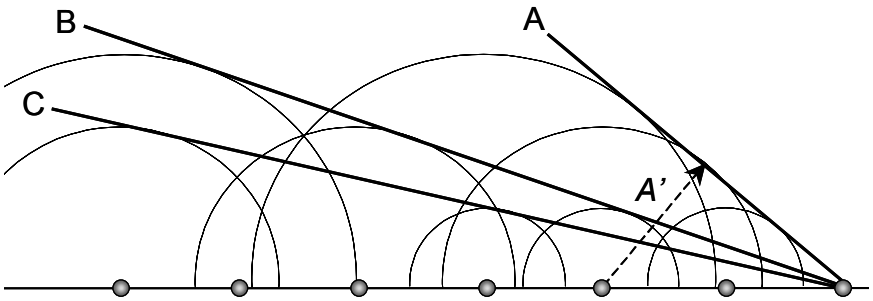

Figure III. 8. *Trois fronts d'onde A, B, C issues de l'interférence constructive de rayons à des stades d'émission différents. Le rayon A' est perpendiculaire au front d'onde A.*

La Figure III. 8 illustre de façon simple que l'interférence constructive aura lieu pour certains angles, qui dépendent de la longueur d'onde λ du faisceau incident, ainsi que de la distance entre les différents atomes du réseau.

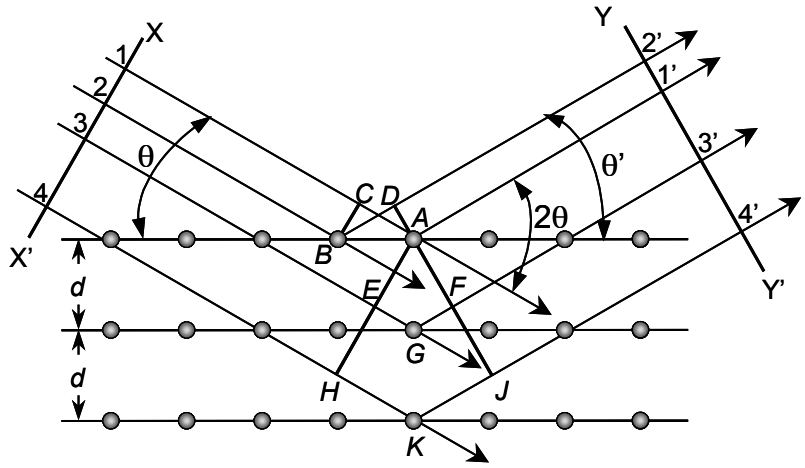

Figure III. 9. *Phénomène de diffraction par une rangée atomique ou un empilement de plans atomiques.*

Considérons maintenant deux rayons monochromatiques parallèles 1 et 2 appartenant au même front d'onde XX' qui stimulent les atomes *A* et *B* d'une seule

rangée constituée d'atomes identiques (Figure III. 9). L'interférence constructive de ces deux rayons va avoir lieu si ces deux ondes sont, après avoir interagi avec le plan d'atome, en phase, c'est à dire à la même distance dans leur cycle sinusoïdal (± nλ). Cette condition est satisfaite si les segments AC et BD ont même longueur et donc si θ=θ'. Ainsi, pour une seule rangée d'atomes, la diffraction s'effectue quel que soit l'angle à la condition que θ=θ'. Dans ce cas, il n'y a pas de différence de marche entre l'onde 1 et 1' ou bien entre l'onde 2 et 2', et ces ondes peuvent être décrites comme des ondes diffractées ou même réfléchies. Il est à noter que pour ce cas précis, le phénomène de diffraction s'apparente à la réflexion de la lumière visible sur un miroir, attribuant le terme couramment utilisé de « reflection » à une raie caractéristique d'un diffractogramme de rayons X. Il n'en est plus de même pour les mailles atomiques, celles-ci étant composées de plusieurs rangées d'atomes.

Si on considère maintenant une maille constituée de plusieurs plans identiques (Figure III. 9), on peut facilement déterminer que pour que l'interférence soit constructive, les ondes 1-1', 3-3' et 4-4' doivent être en phase et donc que leur différence de marche soit un entier de la longueur d'onde du rayon incident (± nλ). Vérifiant la condition que les angles θ et θ' soient égaux, on peut écrire les différences de phase des rayons 2-2' et 3-3' par rapport à l'onde 1-1' :

$\delta_{(3\text{-}3')\text{-}(1\text{-}1')}$ = GE+GF = AGsinθ + AGsinθ' = 2dsinθ → 2dsinθ = nλ,

$\delta_{(4\text{-}4')\text{-}(1\text{-}1')}$ = KH+KJ = AKsinθ + AKsinθ' = 4dsinθ → 2dsinθ = n/2λ avec n=nb paire.

Ainsi, toute onde formant un angle θ avec des plans d'atomes d'une maille diffracte lorsqu'elle vérifie la relation :

$$2d\sin\theta = n\lambda, \textbf{ loi de Bragg}$$

Pour le calcul d'un diffractogramme de rayons X, il faut maintenant définir un terme qui rend compte de la nature des atomes et de leur organisation spatiale. Ainsi selon le vecteur de diffusion $\vec{s}$ dans l'espace réciproque, chaque atome de la structure à la position $\vec{r}$ va interférer et le facteur de structure $F(\vec{s})$ correspond alors à la somme des contributions de chaque atome :

$$F(\vec{s}) = f_1(s)\exp(2\pi i\,\vec{s}\cdot\vec{r_1}) + f_2(s)\exp(2\pi i\,\vec{s}\cdot\vec{r_2}) + \ldots f_i(s)\exp(2\pi i\,\vec{s}\cdot\vec{r_i})$$

Cette somme des contributions peut se représenter dans le plan complexe par des vecteurs, comme le montre la Figure III. 10.

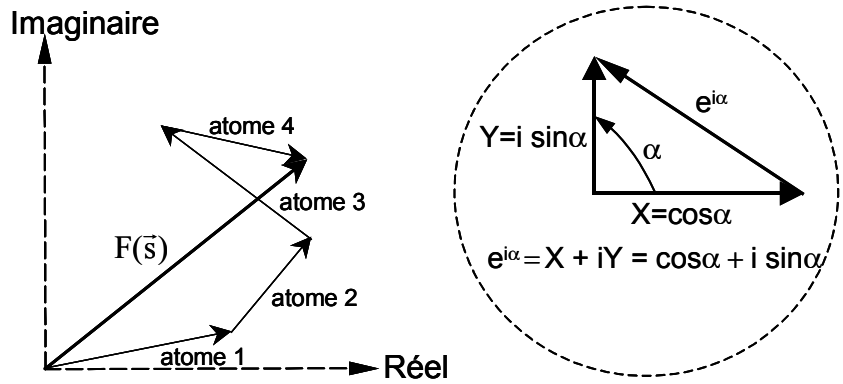

Figure III. 10. *Représentation du facteur de structure dans le plan complexe, somme des contributions de chacun des atomes.*

Ainsi, suivant un vecteur $\vec{s}$ de l'espace réciproque, l'interférence des facteurs de diffusion des atomes n-ièmes voisins, aux positions $\vec{r}_n$, permet d'exprimer le facteur de structure par :

$$F(\vec{s}) = \sum_n f_n(s) \exp(2\pi i \vec{s}\cdot\vec{r}_n) \quad : \textbf{facteur de structure} \qquad \textbf{Eq. III. 6.}$$

avec fn : facteur de diffusion de l'atome n, s'exprimant en fonction de $s = 2\sin\theta/\lambda$, $\vec{r}_n$: vecteur caractérisant sa position dans l'espace réel et $\vec{s}$: vecteur de diffusion dans l'espace réciproque.

Le module des contributions de chaque atome est directement proportionnel à leur facteur de diffusion atomique. En revanche, la phase de cette contribution est a priori quelconque et dépend de la position des atomes dans la maille. Il est néanmoins possible d'avoir des restrictions sur cette phase en tenant compte de la symétrie du système. Ainsi, en développant dans l'espace complexe on peut écrire :

$$F(\vec{s}) = \sum_n f_n(s) \cos(2\pi \vec{s}\cdot\vec{r}_n) + i\sum_n f_n(s) \sin(2\pi \vec{s}\cdot\vec{r}_n) \qquad \textbf{Eq. III. 7.}$$

et pour les mailles centro-symétriques, avec une origine au centre de la maille, la partie sinus s'élimine et on obtient une formule simple dans l'espace réel :

$$F(\vec{s}) = \sum_n f_n(s) \cos(2\pi \vec{s}\cdot\vec{r}_n) \qquad \textbf{Eq. III. 8.}$$

facteur de structure d'un cristal centro-symétrique.

Dans les trois dimensions d'une maille, le vecteur $\vec{s}$ de l'espace réciproque peut se décomposer selon s=ha*+kb*+Zn* avec n* vecteur unitaire normal au plan (a*,b*). Ainsi, en une dimension (1D) selon une direction Z continue exprimée en angstrœm réciproque ($Å^{-1}$), $\vec{r}_n$ peut être remplacé par la cote z_n de l'atome considéré en Å. Il est alors possible d'exprimer le facteur de structure pour une maille centro-symétrique en 1D par :

$$F_{00}(Z) = \sum_n f_n P_n \cos(2\pi Z z_n) \qquad \textbf{Eq. III. 9.}$$

avec, selon une direction Z en angstrœm d'espace réciproque, fn : facteur de diffusion de l'atome n exprimée suivant $s = 2\sin\theta/\lambda$, P_n : sa quantité exprimée en fraction du nombre total d'atome de la maille et z_n : son déplacement en position par rapport à l'origine située au centre de la maille (centro-symétrique).

Cette expression peut s'exprimer suivant l'angle θ en remplaçant cette fois ci $\vec{s}$ par $s = Z = 2\sin\theta/\lambda$, suivant la relation :

$$F(\theta) = \sum_n f_n P_n \cos(4\pi z_n \sin\theta/\lambda) \qquad \textbf{Eq. III. 10.}$$

Par cette équation on se rend compte que le facteur de structure est une modulation des facteurs de diffusion des atomes, de leur quantité ainsi que de leur position dans la maille. Le facteur de structure est donc caractéristique de la **cristallochimie du motif atomique élémentaire**. Les paramètres à déterminer pour son calcul sont : f_n, P_n, z_n ainsi que d_{001} pour calculer la cote en Z du cation interfoliaire qui doit rester centré au milieu de l'interfoliaire.

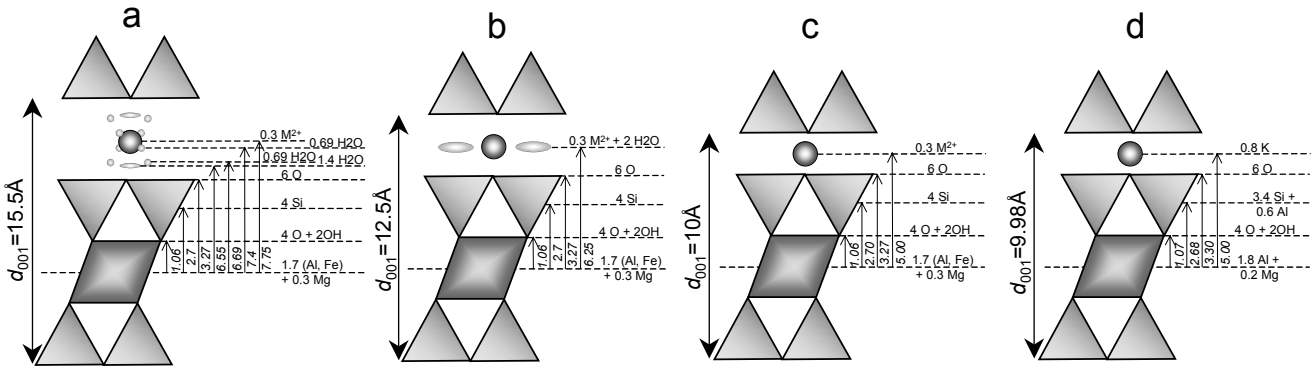

Figure III. 11. *Projection en une dimension des structures rencontrées dans cette étude et calcul des cotes en Z par rapport à une origine placée au centre de la couche octaédrique, et de la quantité des différents atomes (d'après Moore et Reynolds, 1997). Smectite saturée Ca avec 2 couches d'eau dans l'interfoliaire (a), 1 couche d'eau (b) et déshydratée (c) et illite (d). Le paramètre d_{001} est utilisé pour calculer la cote en Z du cation interfoliaire.*

La Figure III. 11 reporte les principales structures rencontrées dans notre étude. On peut se rendre compte que la structure de l'illite (Figure III. 11d) et de la smectite déshydratée avec Ca dans l'interfoliaire (Figure III. 11c) sont très proches. Le calcul des carrés des facteurs de structure pour ces deux types de feuillets montre, pourtant, des profils légèrement différents mettant en évidence l'importance de la chimie (Figure III. 12). Il est cependant à noter que ces différences sont trop faibles pour que ces deux feuillets puissent être convenablement distingués dans des structures pour lesquelles leur abondance relative est peu importante.

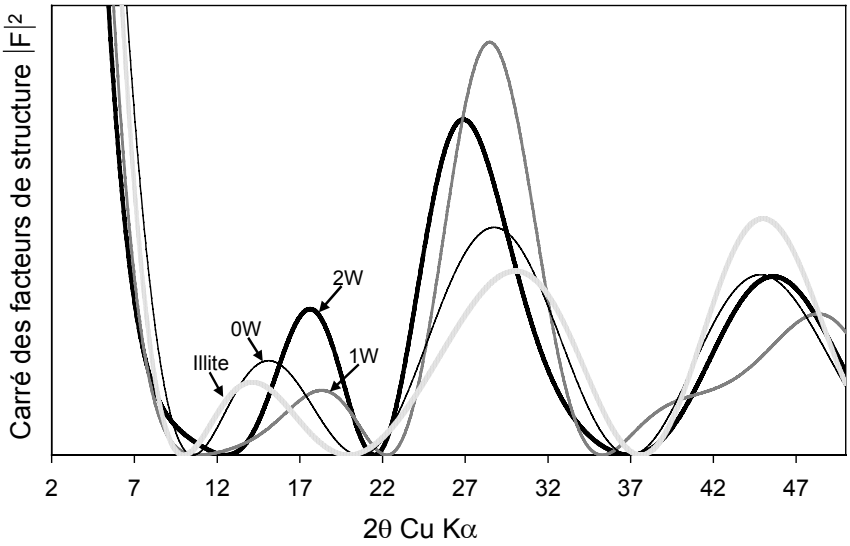

Figure III. 12. *Calcul des carrés des facteurs de structure des structures présentées dans la figure précédente (Figure III. 11).*

III.2.3. Fonction d'interférence d'un empilement de feuillets

Considérons maintenant que les feuillets décrits précédemment sont empilés sans défauts dans un cristal constitué de M feuillets identiques (Figure III. 13). Nous allons développer les calculs de ce type d'interférence (Drits et Tchoubar, 1990), ce qui nous permettra par la suite d'appréhender plus facilement le cas où les feuillets ne sont plus forcement identiques (interstratification).

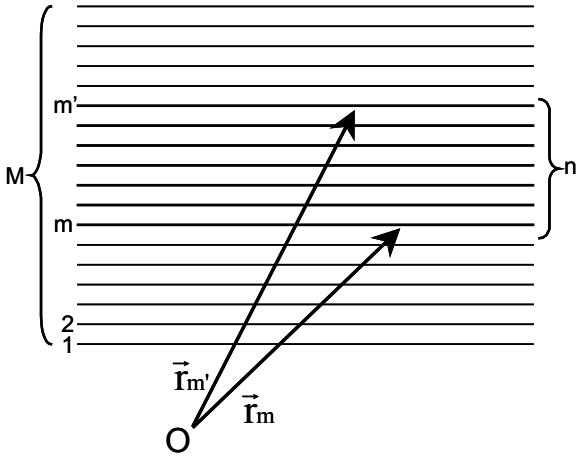

Figure III. 13. *Interférence de 2 feuillets aux positions $\vec{r}_m$ et $\vec{r}_{m'}$ séparés de n feuillets dans un empilement de M feuillets identiques.*

Soient $\vec{r}_m$ et $\vec{r}_{m'}$, vecteurs dans l'espace réel entre une origine quelconque et deux feuillets m et m' de l'empilement, séparés de n feuillets avec F_m et $F_{m'}$ leur facteur de structure respectif, Ω surface de la maille et σ surface du feuillet qui diffracte.
L'amplitude totale diffractée par l'empilement peut s'écrire :

$$A(\vec{s}) = \sum_{m=1}^{M} F_m(\vec{s}) \exp(2\pi i \vec{s}\cdot\vec{r}_m) \qquad \textbf{Eq. III. 11.}$$

où $F_m(\vec{s})$ est le facteur de structure du feuillet m selon un vecteur de diffusion $\vec{s}$ dans l'espace réciproque et $2\pi \vec{s}\cdot\vec{r}_m$, la différence de phase entre l'onde diffractée et l'onde incidente.
Si on normalise à un feuillet unique on peut déterminer l'intensité $i(\vec{s})$:

$$i(\vec{s}) = A(\vec{s})A^*(\vec{s})/M \qquad \textbf{Eq. III. 12.}$$

avec A l'amplitude diffractée et A* l'amplitude complexe conjuguée. De plus en normalisant à une maille on obtient :

$$i(\vec{s}) = A(\vec{s})A^*(\vec{s})\,\Omega/M\sigma \qquad \textbf{Eq. III. 13.}$$

En regroupant les termes et les substitutions associées on obtient :

$$i(\vec{s}) = \frac{\Omega}{M\sigma} \sum_{m=1}^{M} \sum_{m'=1}^{M} F_m(\vec{s})\, F^*_{m'}(\vec{s}) \exp[2\pi i\, \vec{s}\cdot(\vec{r}_m - \vec{r}_{m'})] \qquad \textbf{Eq. III. 14.}$$

Comme les feuillets sont n-ièmes voisins alors $n = |m - m'|$ et les deux vecteurs $\vec{r}_m$ et $\vec{r}_{m'}$ peuvent être remplacés par $\vec{r}_n$ ($|\vec{r}_n| = |\vec{r}_m - \vec{r}_{m'}|$). De plus, les deux types de feuillets m et m' ont des motifs atomiques identiques, ils ont donc le même facteur de structure ($F_m = F_{m'}$).
Ainsi il est possible de simplifier :

$$i(\vec{s}) = \frac{\Omega}{M\sigma} F(\vec{s})\, F^*(\vec{s}) \left\{ M + \sum_{n=1}^{M} (M - n)[\exp(+2\pi i\, \vec{s}\cdot\vec{r}_n) + \exp(-2\pi i\, \vec{s}\cdot\vec{r}_n)] \right\} \qquad \textbf{Eq. III. 15.}$$

ou bien :

$$i(\vec{s}) = \frac{\Omega}{\sigma} |F(\vec{s})|^2 \left\{ 1 + 2\mathrm{Re}[\sum_{n=1}^{M-1} \frac{M - n}{M} \exp(2\pi i\, \vec{s}\cdot\vec{r}_n)] \right\} \qquad \textbf{Eq. III. 16.}$$

où Re représente la partie réelle de l'équation entre crochets.
Il est alors possible d'écrire que :

$$i(\vec{s}) = \frac{\Omega}{\sigma} |F(\vec{s})|^2\, G \qquad \textbf{Eq. III. 17.}$$

$$\text{avec } G = 1 + 2\mathrm{Re}[\sum_{n=1}^{M-1} \frac{M - n}{M} \exp(2\pi i\, \vec{s}\cdot\vec{r}_n)], \textbf{ fonction d'interférence}. \qquad \textbf{Eq. III. 18.}$$

Ainsi l'intensité diffractée par une maille empilée M fois correspond au produit du facteur de structure au carré de cette maille et de la fonction d'interférence qui traduit la **périodicité de l'empilement**.

Il est possible d'exprimer la fonction d'interférence selon une distance continue monodimensionnelle Z de l'espace réciproque ou bien de l'angle θ par des conversions mathématiques décrites par Drits et Tchoubar (1990) :

$$G_{00}(Z) = \frac{\sin^2(M\pi\, Z\, d_{001})}{\sin^2(\pi\, Z\, d_{001})} \qquad \textbf{Eq. III. 19.}$$

ou bien,

$$G(\theta) = \frac{\sin^2(2\pi\, M\, d_{001} \sin\theta / \lambda)}{\sin^2(2\pi\, d_{001} \sin\theta / \lambda)} \qquad \textbf{Eq. III. 20.}$$

Pour le calcul de la fonction d'interférence en 1D, un seul nouveau paramètre est donc nécessaire : M, le nombre de feuillets dans l'empilement également appelé « taille de domaine cohérent » selon c*. La Figure III. 14 reporte la fonction d'interférence d'une structure avec un d001 de 15.5Å et un nombre M de feuillets empilés sans défaut égale à 7. Cette fonction se caractérise par une série rationnelle de pics aux positions d_{001}/n avec n entier.

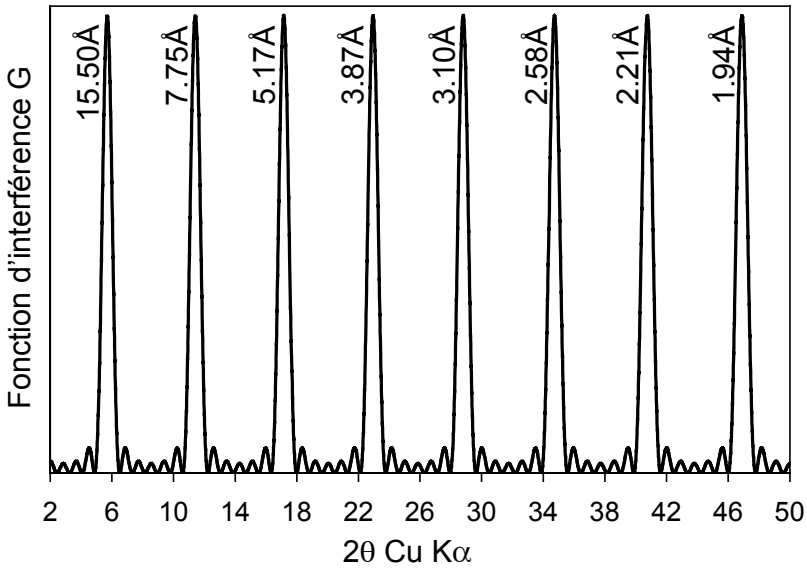

Figure III. 14. *Fonction d'interférence calculée avec un d_{001} de 15.5Å et un nombre de feuillets empilés M de 7.*

L'évolution de cette fonction avec le paramètre M permet de constater que pour une diminution de M, l'intensité du pic diminue et sa forme s'élargi (Figure III. 15).

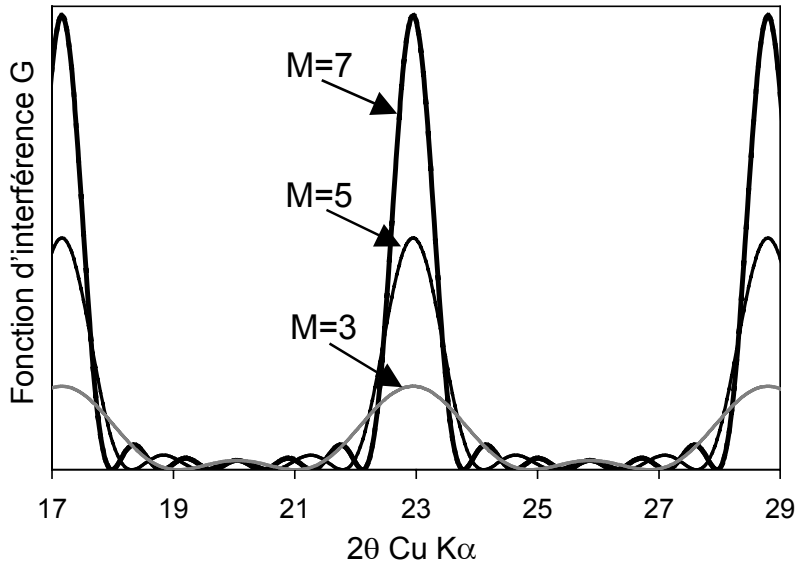

Figure III. 15. *Calculs de la fonction d'interférence avec un d_{001} de 15.5Å et 3, 5 et 7 feuillets dans l'empilement.*

En se reportant à l'équation III.17 et en ne normalisant plus à une seule maille, on peut écrire l'intensité du faisceau diffracté en fonction de θ comme :

$$I(\theta) = |F(\theta)|^2 \, G(\theta) \qquad \textbf{Eq. III. 21.}$$

Il est ainsi possible de calculer le diffractogramme théorique de la smectite avec 2 couches d'eau d'après les positions de Moore et Reynolds (1997), Ca comme cation compensateur dans l'interfoliaire et une de distance basale de 15.5Ă (Figure III. 16).

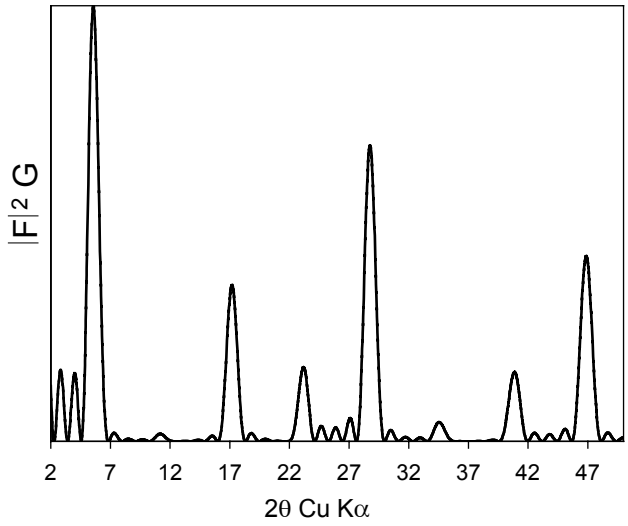

Figure III. 16. *Profil théorique d'une smectite avec deux couches d'eau dans l'interfoliaire.*

On peut facilement observer que ce diffractogramme calculé est encore loin d'un diffractogramme expérimental classique. Mis à part l'influence des défauts que nous expliciterons plus tard, il faut se rendre à l'évidence qu'il n'existe pas dans une poudre des entités cristallines qui ont toutes un nombre de feuillets M identique. Il convient donc de décider d'un type de distribution de ces entités cristallines et du nombre de feuillets M qu'elles contiennent. Deux formalismes ont été développés pour définir cette distribution de taille de domaine cohérent : une distribution dite « ergun » (Ergun, 1970 ; Moore, 1997) ou une distribution dite « lognormale » (Drits *et al.,* 1997 ; Srodon *et al.,* 2000). La distribution lognormale indique que l'échantillon contient une distribution de taille réelle des cristaux alors que la distribution ergun veut que tous les cristaux soient de taille identique mais que la diffraction se fasse de façon cohérente que sur une petite partie du cristal (Figure III. 17).

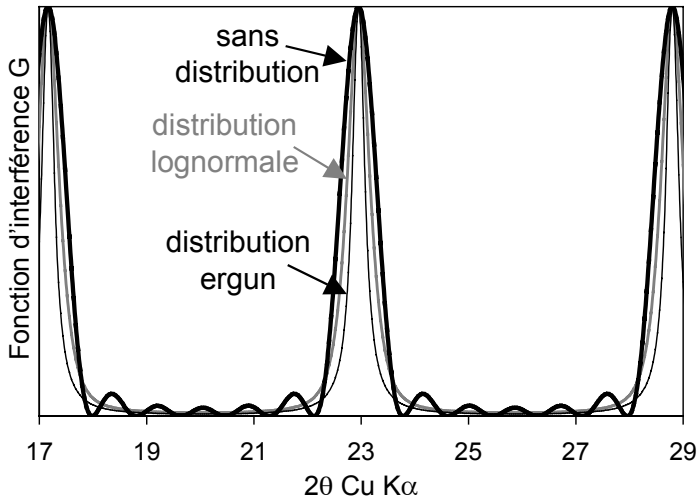

Figure III. 17. *Fonction de distribution G calculée avec M = 7 feuillets et d_{001} de 15.5Å. Application d'une distribution lognormale centrée sur 7 feuillets dans une distribution avec M_{max}=50 feuillets ou ergun centrée sur 7 feuillets et M_{max} de 50 feuillets.*

L'application d'une distribution permet de lisser les modulations observées et la différence entre les deux types de distribution s'observe au niveau de la base des pics. L'introduction de cette loi de distribution dans le calcul sera détaillée au § III.4.1..
Dans cette étude et pour toutes nos simulations, seule la loi de distribution lognormale avec un M_{max} de 45 a été utilisée. La Figure III. 18 présente le diffractogramme calculé en prenant en cette distribution de taille des cristaux.

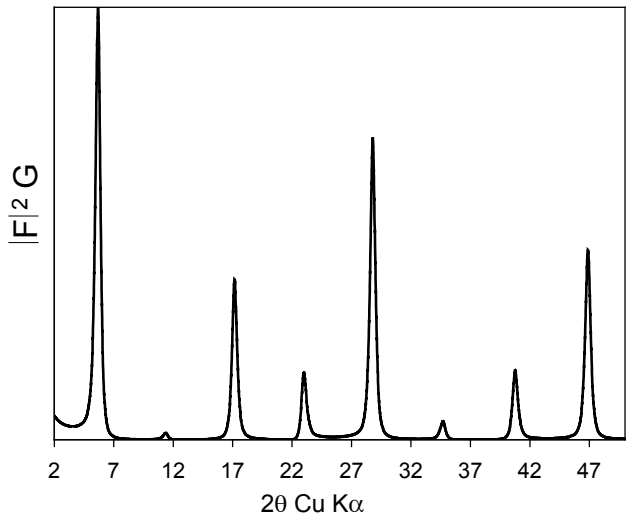

Figure III. 18. *profil calculé d'une smectite avec deux couches d'eau dans l'interfoliaire (cf. Figure III. 16) et application d'une distribution de taille des cristaux (autour de 7 feuillets).*

III.2.4. Facteur de Lorentz-Polarisation et facteurs de correction

III.2.4.1. Facteur de Lorentz-Polarisation

Le phénomène qui conduit à considérer le facteur de Lorentz-Polarisation est lié au fait qu'en sortie du tube, les rayons ne sont pas polarisés mais l'interaction avec la matière induit un degré de polarisation qui varie suivant l'angle d'incidence. Ce facteur est fortement influencé par le type d'échantillon observé (poudre complètement désorientée ou simple cristal). Ainsi Reynolds (1986) a pu établir une fonction dans laquelle le paramètre Ψ permet de rendre compte du degré d'orientation des particules dans une poudre. La formule développée en fonction de l'angle θ a pour forme :

$$Lp = \frac{(1+\cos^2 2\theta)\Psi}{\sin\theta} \qquad \textbf{Eq. III. 22.}$$

avec $\Psi = \frac{\mathrm{erf}(Q)\sqrt{2\pi}}{2\sigma^*\overline{S}} - \frac{2\sin\theta}{\overline{S}^2}[1-\exp(-Q^2)]$ et $Q = \frac{\overline{S}}{2\sqrt{2}\sin\theta\,\sigma^*}$ et $\overline{S} = \sqrt{(S_1/2)^2 + (S_2/2)^2}$

où S_1 et S_2 sont l'ouverture des fentes de Soller, et σ^* l' angle qui correspond à la déviation standard d'une fonction gaussienne de l'orientation des cristaux dans la poudre. Plus σ^* est grand, plus les particules sont orientées dans la poudre.

Ce facteur induit une augmentation de l'intensité et du fond continu d'un facteur 2 aux petits angles, là où la diffusion est maximale et décroît continuellement pour être minimal à 90° (Figure III. 19). Pour le calcul du facteur de Lorentz-Polarisation, seul le paramètre σ* est à déterminer, les autres paramètres étant déduits du dispositif expérimental.

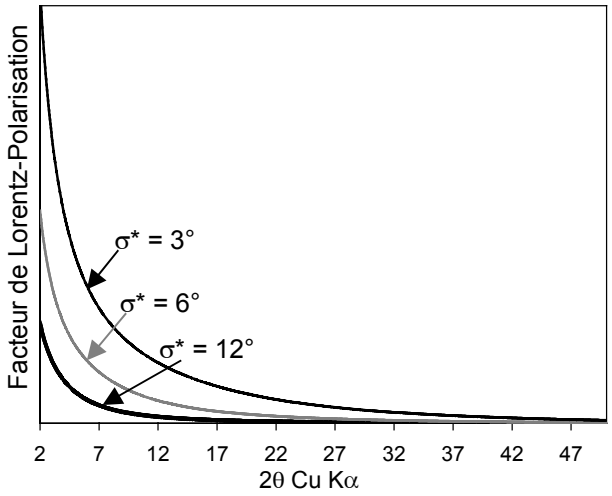

Figure III. 19. *Influence du paramètre σ* sur la forme du facteur de Lorentz-Polarisation pour des fentes de Soller de 2.3°.*

En tenant compte du facteur de Lorentz-Polarisation, l'intensité diffractée par un cristal constitué d'un seul type de feuillet s'écrit :

$$I(\theta) = |F(\theta)|^2 \, G(\theta) \, Lp \qquad \textbf{Eq. III. 23.}$$

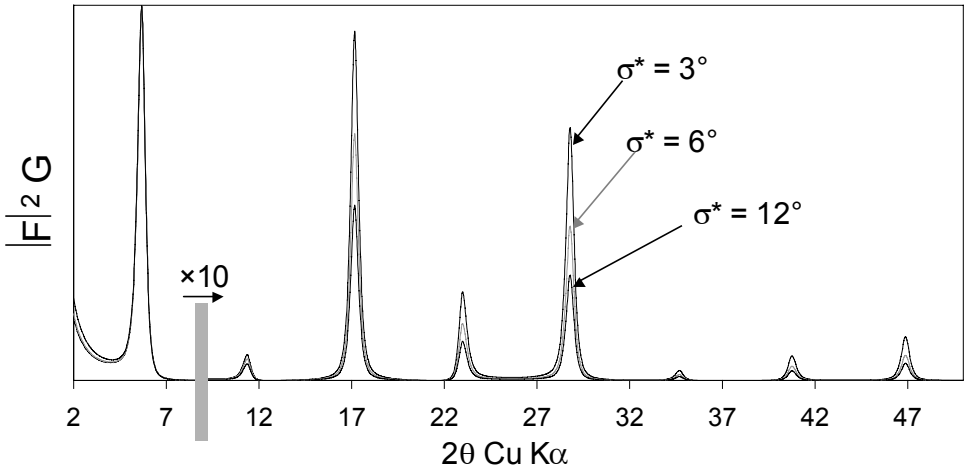

Figure III. 20. *Influence du paramètre σ* sur le profil d'une smectite 2W avec Ca dans l'interfoliaire (d_{001}=15.5Å). Les diffractogrammes sont normalisés en intensité par rapport à la raie 001. La barre grisée indique un changement d'échelle (x10) pour les grands angles.*

Il est possible d'observer, sur le diffractogramme théorique de la smectite avec deux couches d'eau, que l'influence de σ* se situe au niveau des intensités des raies 00ℓ par rapport à la raie 001 (Figure III. 20).

III.2.4.2. Correction d'absorption

Lorsque les rayons X interagissent avec l'échantillon, ils sont soumis à une absorption qui peut être décrite par une loi de Lambert-Law :

$$I = I_0 \exp(-\mu^* g) \qquad \textbf{Eq. III. 24.}$$

où μ* est le coefficient d'absorption de masse exprimé en fraction par $g.cm^{-2}$ ($\mu^* = 45\ g^{-1}.cm^2$ pour les phyllosilicates rencontrés dans cette étude) et g correspond la densité surfacique de l'échantillon en g/cm^2. Du fait que l'échantillon n'a pas une épaisseur infinie, cette absorption est dépendante de θ. En effet, lorsque l'échantillon a une faible épaisseur, il y a une forte différence dans la distance parcourue par les rayons X dans l'échantillon en fonction de l'inclinaison du faisceau incident (Figure III. 21).

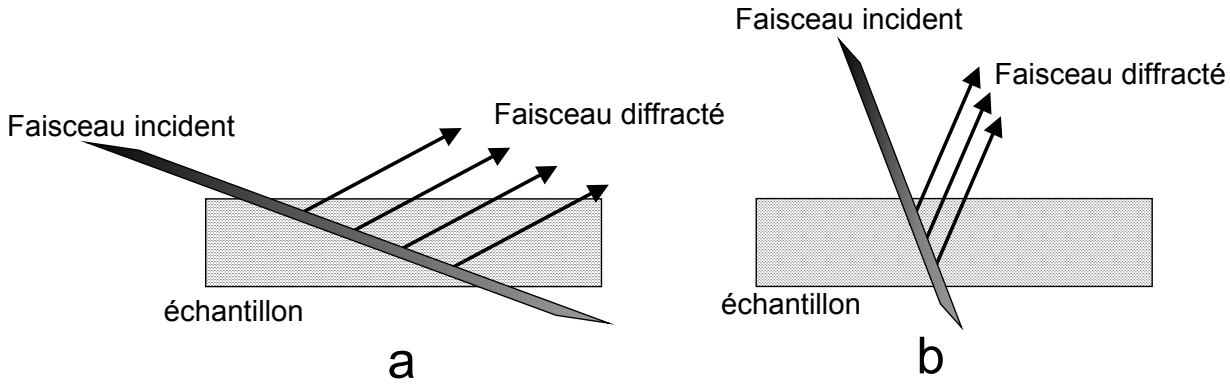

Figure III. 21. *Phénomènes d'absorption des rayons X dans l'échantillon, aux petits angles (a) et aux grands angles (b).*

Il est possible d'exprimer cette absorption en fonction de l'angle θ par :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\sin\theta}{2\mu^* g}\left[1 - \exp\left(\frac{-2\mu^* g}{\sin\theta}\right)\right] \qquad \textbf{Eq. III. 25.}$$

Plus θ et g sont faibles, plus l'absorption est importante. Cette correction aura alors pour principal effet de modifier des intensités des raies 00ℓ par rapport à la raie 001.

III.2.4.3. Correction aux petits angles

L'intensité calculée est corrigée par un effet de longueur de l'aire irradiée de l'échantillon (LB) qui varie en fonction de θ. Cette correction est liée au fait que lasurface irradiée de l'échantillon est plus faible pour les petits angles que pour les grands angles (Figure III. 22).

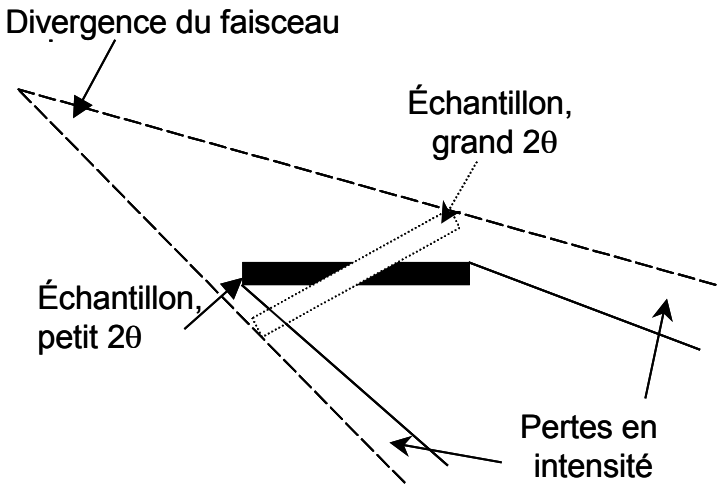

Figure III. 22. *Influence de l'inclinaison de l'échantillon sur la surface de l'aire irradiée.*

Dans le calcul de cette correction, seules les valeurs de l'ouverture de la fente de divergence α et R_0, le rayon du goniomètre sont nécessaires sachant que :

$$LB = R_0 \tan\alpha / \sin\theta \qquad \textbf{Eq. III. 27.}$$

où R_0 est le rayon du goniomètre en cm, et α l'angle d'ouverture de la fente de divergence (en degré). L'intensité calculée est alors multipliée par la longueur de l'échantillon et divisée par LB, pour des valeur de LB supérieures à la longueur de l'échantillon.

III.3. Calcul des raies 00ℓ dans le cas d'un empilement de feuillets de natures différentes

Dans ce travail de thèse, les structures observées ont rarement été trouvées homogènes tant pour les échantillons du site de l'Est (interstratification de feuillet illite/smectite/vermiculite) que dans l'études des propriétés d'hydratation des smectites (interstratification de feuillets avec des états d'hydratation différents). Le paragraphe suivant s'attache à décrire le mode de calcul d'un diffractogramme théorique pour un empilement composé de différents types de feuillets. Il est à noter que les corrections en intensité issues du dispositif expérimental (facteur de Lorentz-Polarisation, correction d'absorption, correction aux petits angles) doivent également être prises en compte dans le calcul du profil théorique de ces structures défectueuses. Ces corrections d'intensité ont déjà été décrites précédemment.

Pour le calcul de l'intensité diffractée par un empilement composé de feuillets de nature différente, il faut revenir au § III.2.3. et l'équation III. 14 et convenir que certaines simplifications ne sont plus possibles.
A partir de l'équation III. 14, nous pouvons de nouveau convenir que comme les feuillets sont n-ièmes voisins alors $n = |m - m'|$ et les deux vecteurs $\vec{r}_m$ et $\vec{r}_{m'}$ peuvent être remplacés par $\vec{r}_n$ ($|\vec{r}_n| = |\vec{r}_m - \vec{r}_{m'}|$). Néanmoins les deux types de feuillets m et m' n'ont plus des motifs atomiques identiques et les simplifications ($F_m = F_{m'}$) utilisées

pour obtenir l'équation III. 16 ne peuvent pas s'appliquer. L'intensité diffractée peut alors s'écrire sous la forme :

$$i(\vec{s}) = \frac{\Omega}{M\sigma}\{\sum_{m=1}^{M}\left|F_m(\vec{s})\right|^2 \; 2\,\mathrm{Re}[\sum_{n=1}^{M-1}\sum_{m=1}^{M-1} F_m(\vec{s})\,F^*_{m+n}(\vec{s})\exp(2\pi\,i\,\vec{s}\cdot\vec{r}_n)]\} \qquad \textbf{Eq. III. 27.}$$

Ainsi pour chaque paire de feuillets n-ièmes voisins, l'intensité de diffraction est alors la moyenne des interférences correspondant à toutes les configurations possibles de successions de feuillets. Cette notion de « moyenne » peut être exprimée par deux termes:

$$\overline{\left|F(\vec{s})\right|^2} = \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M}\left|F_m(\vec{s})\right|^2 = \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M} F_m(\vec{s})\,F^*_m(\vec{s}) \qquad \textbf{Eq. III. 28.}$$

Ce premier terme correspond à la moyenne des facteurs de structure des espèces présentes, élevés au carré et :

$$\overline{F(\vec{s})\,F^*_n(\vec{s})\exp(2\pi\,i\,\vec{s}\cdot\vec{r}_n)} = \frac{1}{M\text{-}n}\sum_{n=1}^{M-n} F_m(\vec{s})\,F^*_{m+n}(\vec{s})\exp(2\pi\,i\,\vec{s}\cdot\vec{r}_n)\,. \qquad \textbf{Eq. III. 29.}$$

Ce second terme correspond à la moyenne diffractée par chaque sous-entité constituée de n+1 feuillets successifs dans un empilement de M feuillets au total.

L'intensité totale peut s'écrire suivant cette notion par :

$$i(\vec{s}) = \frac{\Omega}{\sigma}\overline{\left|F(\vec{s})\right|^2} + 2\,\mathrm{Re}[\sum_{n=1}^{M-n}\frac{M-n}{M}\overline{F(\vec{s})\,F^*_n(\vec{s})\exp(2\pi\,i\,\vec{s}\cdot\vec{r}_n)}] \qquad \textbf{Eq. III. 30.}$$

III.3.1. Probabilités Markoviennes

Les paramètres définis précédemment ne suffisent pas pour décrire un empilement. Si on prend le cas d'un interstratifié contenant deux types de feuillets A et B dans un empilement à M feuillets, il est possible de décrire les motifs de ces différentes sous entités (ou séquences d'empilements) constituées de n+1 feuillets. Par exemple :

- ➲ pour n=1 : 2 feuillets dans la sous entité :
  AA, AB, BA, BB.
- ➲ pour n=2: 3 feuillets dans la sous entité:
  AAA, AAB, ABA, BAA, BBA, BAB, ABB, BBB.

Ainsi, pour un interstratifié composé de X types de feuillets différents, dans chacune de ces sous entités constituées d'un nombre y de feuillets il y aura X^y motifs de succession différents.

L'approche probabiliste reposant sur les probabilités markoviennes est nécessaire dès lors qu'on peut considérer que les différents motifs de succession pour chacune de ces sous entités ont des probabilités d'occurrence différentes.
Outre W_A et W_B représentant les abondances respectives des feuillets de type A et B dans le cristal, il est nécessaire de déterminer les probabilités de succession Pij (probabilité qu'un feuillet j suive un feuillet i). Dans notre exemple nous avons quatre paramètres de probabilité (non-indépendants) à déterminer : P_{AA}, P_{AB}, P_{BA} et P_{BB}.
Ces probabilités de succession dépendent de la composition de l'interstratifié et du degré d'ordre de la structure. Ce paramètre d'ordre peut se caractériser par le facteur

appelé Reichweit (R) indiquant la portée des interactions entre feuillets (Jagodzinski, 1949a,b,c; Kakinoki et Komura, 1952, 1954).

Pour une portée d'interaction se limitant à deux feuillets (R=1), les six paramètres (W_A, W_B, P_{AA}, P_{AB}, P_{BA} et P_{BB}) permettant de décrire le système sont reliés entre eux par les équations :

$$W_A+W_B=1$$
$$P_{AA}+P_{AB}=1$$
$$P_{BA}+P_{BB}=1$$
$$W_A.P_{AB}=W_B.P_{BA}$$

Ainsi pour R=1 et deux types de feuillets dans l'empilement, seuls deux paramètres W_A et P_{AA} suffisent à décrire le système, les autres paramètres pouvant être déterminés à partir de ces relations. En représentant sur un graphe P_{AA} en fonction de W_A, il est possible de caractériser tous les types d'empilements (Bethke et Altaner, 1986 - Figure III. 23).

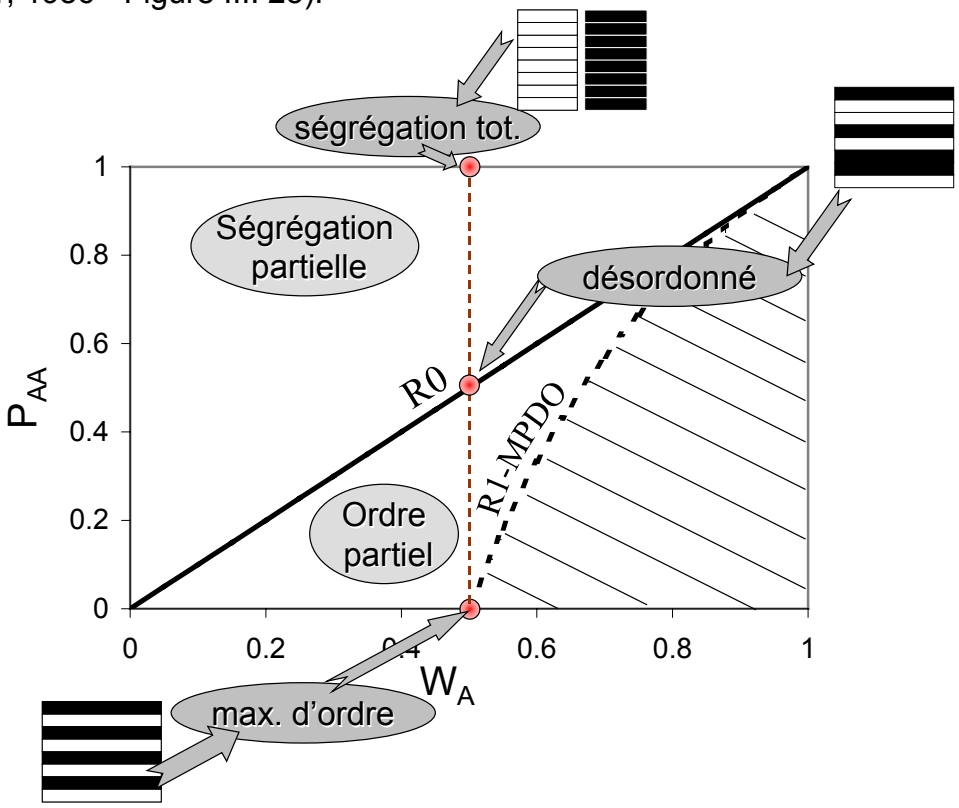

Figure III. 23. *Diagramme de probabilité de succession de feuillets en fonction de leur abondance (d'après Bethke et Altaner, 1986). W_A est la proportion relative de feuillet de type A dans l'interstratifié et PAA la probabilité que deux de ces feuillets se succèdent dans l'empilement.*

On distingue ainsi trois grands principaux types d'empilements :

➲ Dans le cas de ***l'empilement aléatoire R0***, aucune séquence d'empilement n'est interdite, la probabilité d'apparition d'un feuillet dans une séquence ne dépend donc que de son abondance. Ainsi $P_{AA}=W_A$ et ce type d'empilement se caractérise sur la Figure III. 23 par une droite.

➲ Dans le cas où on interdit que deux feuillets de nature différente se succèdent ($P_{AB}= P_{BA}=0$), la probabilité que deux feuillets de même nature le

fassent est donc égale à 1 (P_{AA}= P_{BB}=1) et il ne s'agit plus d'interstratification car les deux types de feuillets ne coexistent plus au sein du même cristal mais d'un ***mélange physique*** ou d'une ***ségrégation totale*** (Figure III. 23).

➲ ***L'ordre maximum*** R1-MPDO est défini en interdisant la succession de deux feuillets en proportion minoritaire. Par exemple si le feuillet de type B est minoritaire, P_{BB}=0, et d'après les relations définies précédemment, P_{BA}=1, P_{AB}=W_B/W_A et donc P_{AA}=1-W_B/W_A=(2.W_A-1)/W_A (Figure III. 23).

Sur un diffractogramme de rayons X, outre les modifications dans les rapports d'intensité, l'existence de ces différentes types d'empilements va fortement influencer les positions des différentes raies. Ainsi, hormis le cas d'un R1-MPDO avec des proportions égales des deux constituants, le phénomène d'interstratification engendrera une **perte de la rationalité** dans les positions des raies basales.
Un moyen simple pour représenter ces variations de positions est d'observer la ***fonction de mélange*** induite par l'interférence des rayons X et d'un empilement composé de feuillets de nature différente. Pour un empilement constitué d'un seul type de feuillet, il est possible d'extraire la fonction d'interférence de cette structure en faisant tendre le facteur de structure du motif élémentaire vers 1 (ce qui peut correspondre à faire tendre la quantité d'atomes dans la structure vers zéro) et en divisant le signal obtenu par le facteur de Lorentz-Polarisation. Le même type de traitement a été réalisé pour extraire la fonction de mélange d'une structure composée de deux types de feuillets : des feuillets bihydratés (2W-d_{001}=15.5Å) et déshydratés (0W-d_{001}=10Å). Ce traitement permet une bonne visualisation des variations dans les positions des raies par rapport à celles des deux entités élémentaires, lorsque celles ci sont interstratifiées dans une structure.

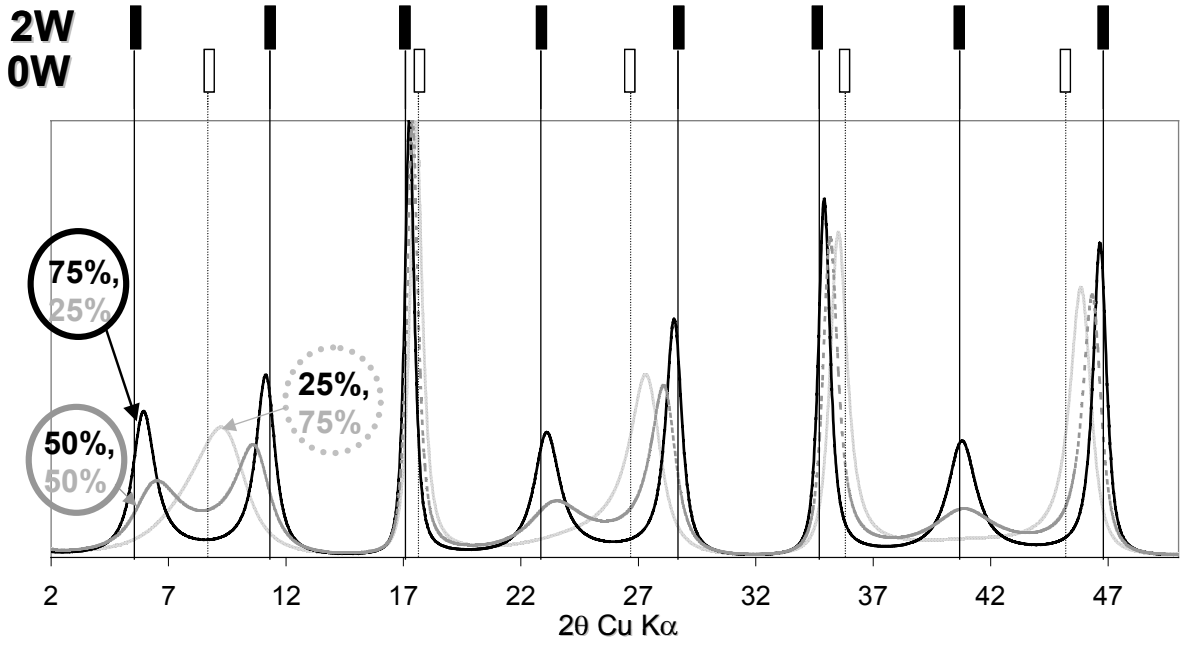

Figure III. 24. *Fonctions de mélange calculées pour une structure composée de deux types de feuillets (bihydratés-2W : d_{001}=15.5Å, et déshydratés-0W : d_{001}=10Å). Cas d'un empilement aléatoire (P_{AA}=W_A) avec des proportions relatives variables entre ces deux composants. Sur la partie supérieure sont représentées les positions théoriques des raies correspondantes aux deux entités élémentaires.*

Dans le cas d'une structure avec un empilement aléatoire R0 (Figure III. 24) dans laquelle $P_{AA}=W_A$, les raies de la fonction de mélange se situeront entre les raies des espèces pures. Lorsque les positions des raies des espèces élémentaires 2W et 0W sont proches, le pic résultant sera fin et intense (2θ~17°, 35° et 45°). A l'inverse, lorsque les positions des raies élémentaires sont éloignées, le pic résultant aura une largeur de raie importante avec une position intermédiaire qui variera en fonction de l'abondance relative de ces deux types de feuillets dans l'empilement.

Dans le cas d'une structure totalement ségrégée (mélange physique - Figure III. 25) pour laquelle $P_{AA}=P_{BB}=1$, nous avons précédemment décrit qu'il ne s'agissait plus d'interstratification car les deux types de feuillets ne coexistent plus au sein du même cristal. La fonction de mélange correspondra alors, simplement, à l'addition des deux fonctions d'interférence des deux composants présents dans l'empilement.

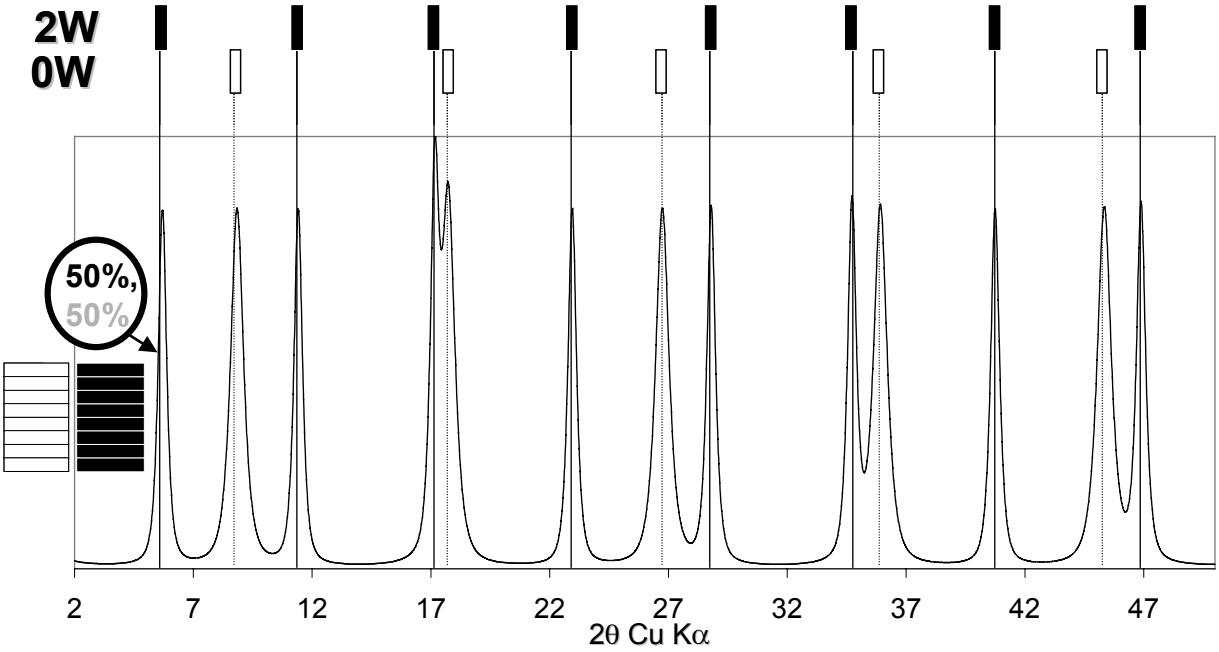

Figure III. 25. *Fonction de mélange calculée pour une structure composée de deux types de feuillets (bihydratés-2W : d_{001}=15.5Å, et déshydratés-0W : d_{001}=10Å). Cas d'un mélange physique (P_{AA}=1) avec une proportion relative égale de ces deux composants. Sur la partie supérieure sont représentées les positions théoriques des raies correspondantes aux deux entités élémentaires*

Dans le cas d'une structure présentant un ordre maximum R1-MPDO avec W_A=0.5 et par définition P_{AA}=0 (Figure III. 26), un ordre parfait ABABABA s'établi. Ainsi il est possible de noter la présence d'une sur-structure à une position de 25.5Å correspondant à la distance basale d'une entité AB. La fonction de mélange de cette structure présentera alors une série rationnelle avec des raies fines, de même largeur et l'addition d'une seconde série rationnelle relative à la sur-structure.

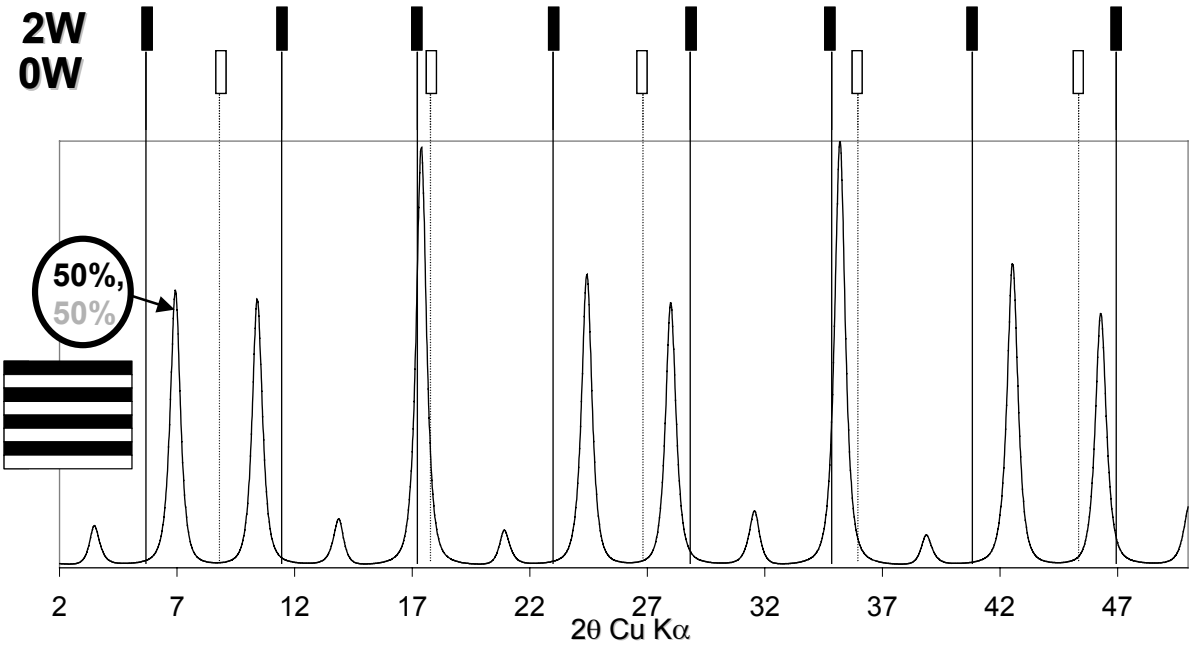

Figure III. 26. *Fonction de mélange calculée pour une structure composée de deux types de feuillets (bihydratés-2W : d_{001}=15.5Å, et déshydratés-0W : d_{001}=10Å). Cas d'un ordre maximum (P_{AA}=0) avec une proportion relative égale de ces deux composants. Sur la partie supérieure sont représentées les positions théoriques des raies correspondant aux deux entités élémentaires.*

III.3.2. Formalisme matriciel

Le calcul de l'intensité diffractée nécessite la prise en compte de toutes les séquences d'empilements constituées de n+1 feuillets successifs dans un empilement de M feuillets au total. Cette notion rend très difficile le calcul de l'intensité diffracté dès lors qu'une structure contient un nombre de feuillets important et met en évidence la nécessité d'utiliser un formalisme matriciel (Allegra, 1961 ; Kakinoki et Komura, 1962; Sakharov et Drits, 1973; Plancon et Tchoubar, 1975, 1976, 1977a,b).

L'intensité diffractée par une structure ayant différents types de feuillets, décrite par l'équation III. 30, peut alors être réécrite en utilisant trois matrices :

➲ une matrice diagonale [W] représentant la proportion relative Wi des feuillets de type i,

$$[W]=\begin{bmatrix} W_A & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & W_B & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & W_i \end{bmatrix}$$

➲ une matrice carrée [F] des facteurs de structures,

$$[F]=\begin{bmatrix} F_A F_A^* & F_B F_A^* & \cdots & F_i F_A^* \\ F_A F_B^* & F_B F_B^* & \cdots & F_i F_B^* \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ F_A F_i^* & F_B F_i^* & \cdots & F_i F_i^* \end{bmatrix}$$

➲ une matrice [Q] contenant les déphasages et des probabilités de succession des feuillets.

$$[Q]=\begin{bmatrix} P_{AA}\exp(\varphi_A) & P_{AB}\exp(\varphi_A) & \cdots & P_{Ai}\exp(\varphi_A) \\ P_{BA}\exp(\varphi_B) & P_{BB}\exp(\varphi_B) & \cdots & P_{Bi}\exp(\varphi_B) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ P_{iA}\exp(\varphi_i) & P_{iB}\exp(\varphi_i) & \cdots & P_{ii}\exp(\varphi_i) \end{bmatrix}$$

où le déphasage $\exp(\varphi_i)$ = $\exp(2\pi i \vec{s}\cdot\vec{r}_i)$ peut s'exprimer selon une direction continue en fonction de Z par $\exp(2\pi i Z d_i)$ ou bien en fonction de θ par $\exp(4\pi i d_i \sin\theta/\lambda)$ dans lesquelles d_i représente la distance basale d_{001} du feuillet i.

Nous avons décrit précédemment que l'intensité « moyenne » diffractée par un empilement de feuillets pouvait s'écrire à l'aide deux termes (Eq. III.26) : un premier correspondant à la moyenne des facteurs de structure au carré des différents types de feuillets présents (Eq. III.28) et un second terme décrivant la moyenne diffractée par chaque sous-entité constituée de n+1 feuillets successifs dans un empilement de M feuillets au total (Eq. III.29).

A l'aide de ces matrices il est possible d'écrire le premier terme sous la forme :

$$\overline{|F(\vec{s})|^2} = \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M}|F_m(\vec{s})|^2 = \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M} F_m(\vec{s})\,F_m^*(\vec{s}) = \mathrm{Tr}\{\,[F][W]\,\} \qquad \textbf{Eq. III. 31.}$$

où Tr signifie la trace de la matrice obtenue. Le second terme s'écrit alors :

$$\overline{F(\vec{s})\,F_n^*(\vec{s})\exp(2\pi i \vec{s}\cdot\vec{r}_n)} = \frac{1}{M\text{-}n}\sum_{n=1}^{M\text{-}n} F_m(\vec{s})\,F_{m+n}^*(\vec{s})\exp(2\pi i \vec{s}\cdot\vec{r}_n) = \mathrm{Tr}\{\,[F][W][Q]^n\,\}$$

Eq. III. 32.

En recombinant les équations II.30,31 et 32, l'intensité diffractée pour un système interstratifié constitué de M feuillets s'écrit :

$$i(\vec{s}) = \frac{\Omega}{\sigma}\left[\mathrm{Tr}\{\,[F][W]\,\} + 2\mathrm{Re}\sum_{n=1}^{M\text{-}1}\frac{M-n}{M}\mathrm{Tr}\{\,[F][W][Q]^n\,\}\right] \qquad \textbf{Eq. III. 33.}$$

Il est à noter que le formalisme décrit ici peut aussi permettre de calculer le profil théorique d'un empilement constitué d'un seul type de feuillet.

III.4. Paramètres complémentaires pour une description réaliste des échantillons naturels

La partie suivante se concentre sur l'introduction de paramètres complémentaires nécessaires afin de rendre compte de la complexité structurale des échantillons naturels. Ainsi la prise en compte dans le formalisme matriciel de la distribution lognormale des feuillets, dont la notion a déjà été décrite au § III.2.3., sera détaillée. De plus, les phénomènes de désordre dans les positions atomiques, fréquents dans les phyllosilicates seront décrits.

III.4.1. Distribution lognormale des feuillets

Nous avons décrit dans le cas d'un empilement contenant un seul type de feuillet que l'introduction d'une distribution de taille de cristaux était nécessaire pour éliminer les modulations de la fonction d'interférence. Le choix de l'utilisation d'une distribution lognormale est issu de l'observation directe sur des clichés de MET, essentiellement réalisés sur des échantillons naturels d'illite ou d'interstratifiés illite/smectite, de la taille des cristaux et du nombre de feuillets empilés dans ces cristaux (Srodon *et al.*, 1992, 2000; Drits *et al.*, 1997c, 1998). Il a cependant été récemment montré que cette distribution pouvait s'appliquer également sur les minéraux de type smectite (Mystkowski *et al.*, 2000)
De ces études il est possible d'écrire que la fréquence d'occurrence f(M) de cristaux constitués de M feuillets suivant une loi lognormale a pour forme :

$$f(M) = \left[\frac{1}{M\beta(2\pi)^{1/2}}\right] \exp\left\{-\left(\frac{[\ln(M)-\alpha]^2}{2\beta^2}\right)\right\} \qquad \textbf{Eq. III. 34.}$$

Dans cette équation α et β représentent respectivement la moyenne et la variance de ln(M). Seuls ces deux paramètres sont nécessaires pour décrire une distribution lognormale pour un nombre de feuillets M infini. Néanmoins, ces deux paramètres peuvent être liés par un seul, représentant le nombre moyen de feuillets $\overline{M}$ dans le domaine cohérent.

$$\alpha = 0.9485 \ln\overline{M} - 0.017$$
$$\beta^2 = 0.103 \ln\overline{M} + 0.034$$

La Figure III. 27 présente une distribution lognormale exprimée en fonction du nombre M de feuillets pour M_{moyen} = 5 et 10 feuillets.

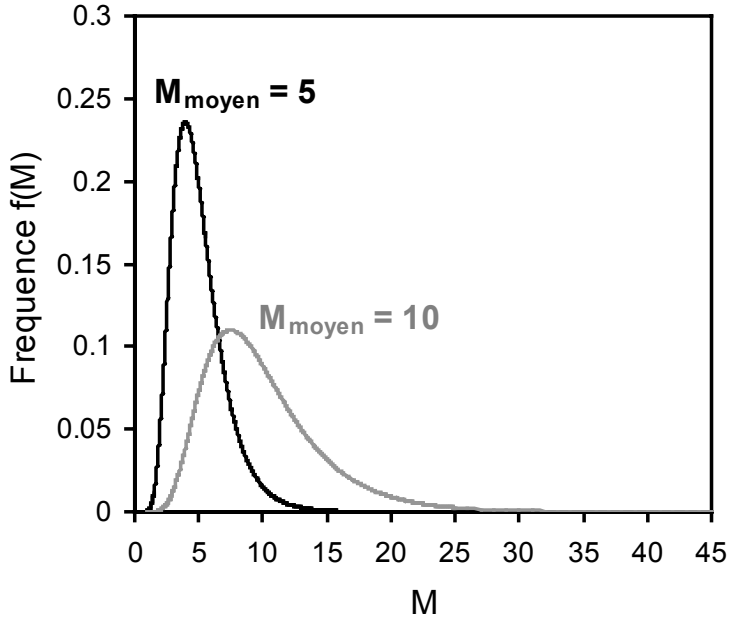

Figure III. 27. *Forme d'une distribution lognormale des feuillets M pour M_{moyen} de 5 et 10 feuillets.*

Pour introduire cette distribution dans le calcul donné par l'équation III.33, il faut convenir qu'il n'existe pas un nombre de feuillets infiniment grand, ce qui nécessite alors de définir un nombre de feuillet maximum. Ainsi, la fréquence de nombre de feuillets f(M) obtenue est normalisée par rapport au nombre M_{max} de feuillets obtenu tel que :

$$\sum_{M=2}^{M=M_{max}} \frac{f(M)}{M_{max}} = 1$$

En observant de plus près l'équation III 33., la distribution lognormale devrait s'appliquer autour d'une distribution de la valeur de M représentant le nombre réel de feuillets dans l'empilement tel que :

$$i(\theta) = \frac{\Omega}{\sigma}\left\{ \mathrm{Tr}\{\,[F][W]\,\} + \sum_{M=2}^{M=M_{max}} \frac{f(M)}{M_{max}} \left[2\mathrm{Re} \sum_{n=1}^{M-1} \frac{M-n}{M} \mathrm{Tr}\{\,[F][W][Q]^n\,\} \right] \right\} \quad \textbf{Eq. III. 35.}$$

L'application de la distribution lognormale autour du paramètre M signifie alors qu'il est nécessaire de recalculer l'intensité diffractée par chaque cristal constitué de M feuillets ainsi que toutes les séquences d'empilements comprises dans chacun de ces cristaux. Afin de réduire le temps de calcul il est néanmoins possible de considérer que chaque séquence d'empilement de n+1 feuillets correspond déjà a une valeur de taille du cristal. Dès lors, afin de diminuer le temps de calcul, il est préférable d'appliquer cette distribution lognormale pour chaque séquence d'empilement définie par une valeur n entier et d'écrire :

$$i(\theta) = \frac{\Omega}{\sigma}\left[\mathrm{Tr}\{\,[F][W]\,\} + 2\mathrm{Re} \sum_{n=1}^{M-1} \sum_{n} (\alpha) \frac{M-n}{M} \mathrm{Tr}\{\,[F][W][Q]^n\,\} \right] \quad \textbf{Eq. III. 36.}$$

où $\sum_{n} (\alpha)$ représente la sommation des séquences d'empilement constitués de n+1 feuillets obéissant à une distribution lognormale.

III.4.2. Fluctuations dans les positions atomiques

Selon la description faite ci-dessus, tant dans le cas d'un empilement constitué d'un seul type de feuillet que pour les phénomènes d'interstratification, la succession des feuillets dans l'empilement s'effectue par des translations élémentaires correspondantes à l'épaisseur des feuillets. Cette translation s'applique également à tous les atomes constituant les feuillets. La plupart des cristaux sont sujets à des déformations qui peuvent affecter ces translations élémentaires. La description de telles structures nécessite alors la prise en compte de modèles dans lesquels les atomes n'occupent pas des positions régulières définies par la symétrie du réseau tridimensionnel mais sont soumis à de légers déplacements par rapport à leur positions idéales. Il existe deux types de défauts décrits initialement par Guinier (1964) appelé « désordres du premier et du second ordre ».

III.4.2.1. Fluctuations du premier ordre

Considérons un alignement d'atomes (selon l'axe z par exemple) dans lequel les positions des atomes sont définies par une translation élémentaire de distance **a** (Figure III. 28). Dans le cas d'un désordre du premier type, il existe un déplacement de chaque atome d'une distance $\pm\varepsilon_z$ autour de sa position idéale. Ce déplacement n'affecte pas la translation élémentaire de périodicité n**a** (avec n entier) mais induit une distribution des atomes autour de leur position idéale, distribution représentée dans la Figure III. 28 sous la forme d'une gaussienne.

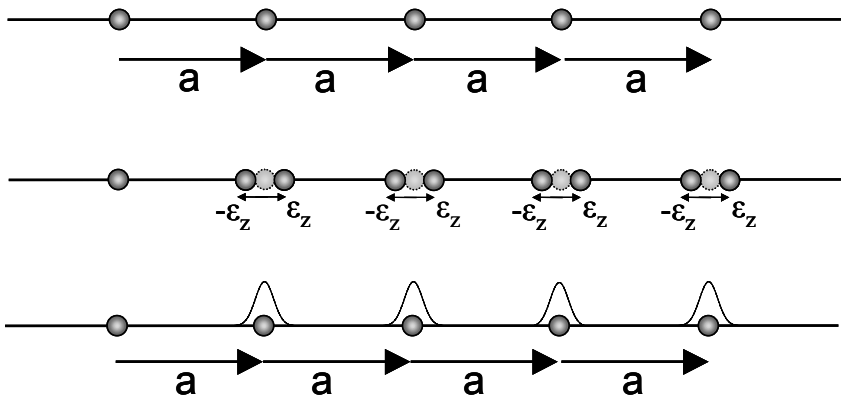

Figure III. 28. *Désordre du premier ordre.*

Ce type de défaut décrit typiquement les fluctuations des positions atomiques induites par une agitation thermique des atomes dans le réseau, phénomène qui est introduit dans le calcul sous la forme du facteur de température isotrope B (cf. § III.2.1). L'augmentation de ce facteur induit un amortissement de l'intensité diffusée et se caractérise, sur un diffractogramme, par une légère diminution de l'intensité ainsi que d'un discret élargissement des raies avec l'augmentation de θ.

III.4.2.2. Fluctuations des positions atomiques du second ordre

Dans le cas d'une fluctuation des positions atomiques du second ordre, il y a une perte de la translation de distance **a** à longue échelle. Ce n'est plus l'atome qui est déplacé d'une distance $\pm\varepsilon_z$ mais la translation elle-même qui est affectée de cette variation. Il en résulte que le premier atome voisin subit un déplacement léger correspondant au désordre du premier type mais pour les atomes suivants, ce déplacement devient de plus en plus important et il existera à longue distance une translation équivalente à (n±1)**a**.

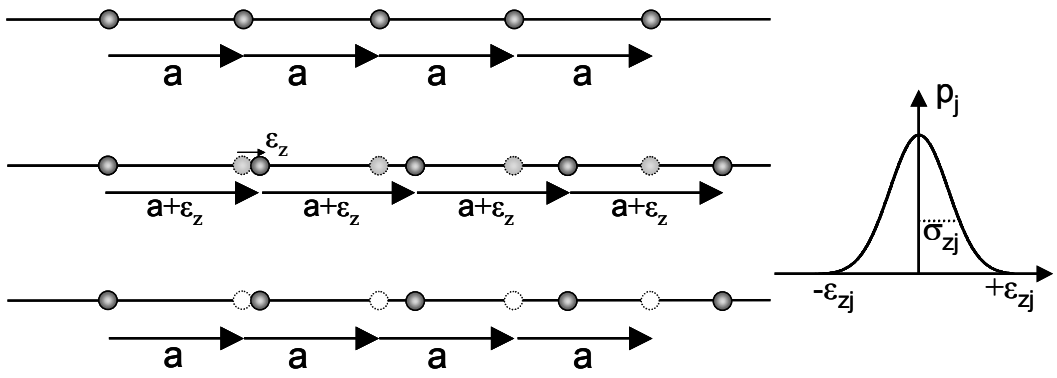

Figure III. 29. *Désordre du second ordre.*

Afin d'introduire ce type de défaut dans le calcul (Drits et Tchoubar, 1990) ont convenu du caractère gaussien du type de déplacement $\pm\varepsilon_z$ affectant la translation **a** dans un empilement de feuillets (Figure III. 29). La distribution gaussienne se caractérise par deux paramètres p_j, la probabilité d'occurrence de ce type de déplacement pour le feuillet j et σ_{zj}, la déviation standard de cette gaussienne pour ce même feuillet.

Lorsque ε_z=0, il n'y a aucun déplacement et la probabilité p_j est maximale, le feuillet ne subit alors aucune fluctuation atomique. La matrice des déphasages peut être modifiée pour prendre en compte ce type de défaut et le déphasage affectant un feuillet j s'écrit alors sous la forme :

$$\varphi_j^n = \left[\sum_j p_j \exp(-2\pi^2(\vec{s}\,\vec{\sigma}_{zj})^2) \exp(2\pi i \vec{s}\cdot\vec{r}_j) \right]^n \qquad \textbf{Eq. III. 37.}$$

$$\text{avec } \sum_j p_j = 1$$

Pour le calcul, seul le paramètre de déviation standard σ_z de la gaussienne est nécessaire. En effet, les valeurs des probabilités p_j sont implicites au caractère gaussien de la distribution. Sur un diffractogramme, l'augmentation de la valeur de ce paramètre induit, comme les défauts du premier ordre, une diminution de l'intensité des raies mais celle ci est plus importante et en plus un notable élargissement de ces raies avec l'augmentation de θ est observable (Figure III. 30).

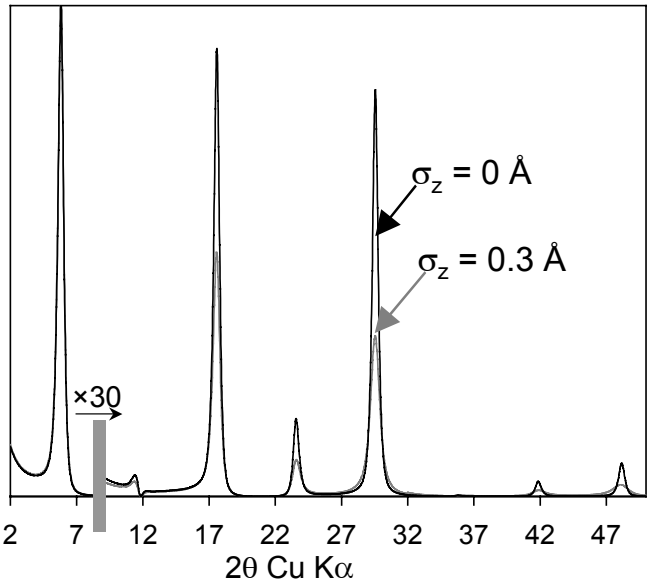

Figure III. 30. *Influence du paramètre σ_z sur le profil d'une smectite 2W avec Ca dans l'interfoliaire (d_{001}=15.5Å). La barre grisée indique un changement d'échelle (x30) pour les grands angles*

III.5. Facteurs de qualité d'une simulation

La qualité de la simulation est contrôlée par le calcul du ***facteur de qualité*** qui doit être le plus petit possible. Il en existe plusieurs et celui le plus couramment utilisé dans ce travail de thèse est le ***facteur non-pondéré R_p*** (Howard et Preston, 1989) défini selon l'équation :

$$R_p = \sqrt{\frac{\Sigma [\, I(2\theta_i)^{obs} - I(2\theta_i)^{calc}]^2}{\Sigma [\, I(2\theta_i)^{obs}]^2}} \qquad \textbf{Eq. III. 38.}$$

où $I(2\theta_i)^{obs}$ et $I(2\theta_i)^{calc}$ représentent respectivement les intensités observées et calculées à la position angulaire ($2\theta_i$). Ce facteur est dit « non-pondéré » car il ne prend pas en considération les écarts entre les intensités des différentes raies. Ainsi dans notre étude il concernera principalement la raie 001, qui est cependant la raie renfermant les principales informations pour la caractérisation des phénomènes d'interstratification.

Dans l'étude de l'affinement des positions de l'eau dans l'interfoliaire de la smectite, un second facteur de qualité a été utilisé. Il s'agit du ***facteur pondéré R_{wp}*** (Howard et Preston, 1989) défini par :

$$R_{wp} = \frac{\sqrt{\sum_i w(2\theta_i)\left(I^{obs}(2\theta_i) - I^{calc}(2\theta_i)\right)^2}}{\sqrt{\sum_i w(2\theta_i)\left(I^{obs}(2\theta_i)\right)^2}} \qquad \textbf{Eq. III. 39.}$$

où I^{obs} et I^{calc} représentent respectivement l'intensité de diffraction observée et calculée, à la position angulaire ($2\theta_i$), et *w* un facteur pondérateur qui attribue à

chaque intensité $I(2\theta_i)$ un poids d'autant plus grand que l'intensité est faible. Ce dernier paramètre est défini par :

$$w(2\theta_i)=\frac{1}{I^{obs}(2\theta_i)}, \qquad \text{d'où} \quad R_{wp}=\frac{\sqrt{\sum_i \frac{1}{I_i^{obs}}\left(I_i^{obs}-I_i^{calc}\right)^2}}{\sqrt{\sum_i I_i^{obs}}} \qquad \textbf{Eq. III. 40.}$$

Ce facteur de qualité pondéré accorde plus d'importance aux écarts entre les intensités observées et calculées au niveau des pics de faibles intensités et des « pieds » des raies en comparaison des écarts au niveau du maximum des pics de grande intensité.

CHAPITRE IV. Propriétés d'hydratation des smectites

Dans le contexte d'un stockage de déchets radioactifs en couche géologique profonde, l'activité radioactive intrinsèque des déchets conduit à une élévation de la température qui est susceptible d'engendrer des modifications structurales affectant les minéraux argileux situés à proximité. Ces modifications structurales risquent, à leur tour, de réduire la capacité de ces minéraux argileux à remplir leur rôle de barrière contre la migration des radionucleides. Il convient donc de pouvoir caractériser au mieux les transformations potentielles et plus particulièrement les modifications structurales des smectites présentes au niveau de la barrière géologique (Claret, 2001; Claret *et al.*, 2002, 2004) mais aussi de la bentonite utilisée comme barrière ouvragée, cette phase étant le « principe actif » de ces deux barrières.

Or les nombreuses études visant à déterminer expérimentalement la stabilité thermique de la smectite ont systématiquement conduit à sa déstabilisation au profit de phyllosilicates de plus haute charge (Howard et Roy, 1985; Whitney et Northrop, 1988; Whitney, 1990; Huang *et al.*, 1993 ; Mosser-Ruck *et al.*, 1999, 2001). Historiquement, ces études ont été réalisées dans le but de déterminer les cinétiques de la transformation smectite-illite qui se produit au cours de la diagenèse des sédiments argileux. La plupart de ces expériences, conduisant à la formation de feuillets « illite », ont été réalisées à des températures comprises entre 250 et 500°C. Peu d'études expérimentales ont donc été faites à des températures similaires à celles envisagées dans le contexte d'une perturbation thermique induite par l'activité des déchets radioactifs (150°C à proximité du colis de déchets). Beaufort *et al.* (2001) ont cependant pu montrer qu'à de telles températures (100 et 200°C), aucune néoformation d'illite n'était observée, même après un an de réaction. La seule transformation mise en évidence dans cette étude est une dissolution partielle de la montmorillonite et la création de feuillets de type beidellite (smectite présentant une charge tétraédrique). Les proportions de feuillets beidellites néoformés sont alors proches de 20 et 30% au bout d'un an de réaction à respectivement 100 et 200°C.

Dans l'optique de caractériser les modifications structurales des smectites induites par une perturbation thermique, les hétérogénéités structurales initialement présentes dans le matériau ont été étudiées. Ces hétérogénéités structurales qui conduisent à la coexistence de plusieurs états d'hydratation au sein de la même structure, ont été caractérisées par la modélisation des diffractogrammes de rayons X obtenus sur une montmorillonite basse-charge de référence. Ces travaux constituent la première partie de l'étude des propriétés d'hydratation des smectites dans laquelle le développement méthodologique permettant une bonne reproduction des diffractogrammes expérimentaux est détaillé. Dans le contexte d'une perturbation thermique, des modifications structurales (variation de la quantité de charge, changement de la localisation de la charge – Beaufort, 2001) conduiraient, alors, à une modification des propriétés d'hydratation de cette smectite. Ainsi, les propriétés d'hydratation d'une montmorillonite haute-charge mais aussi de deux beidellites haute- et basse-charge de référence ont été caractérisées afin d'espérer suivre l'influence de la localisation et de la quantité de charge. Ceci constitue la seconde partie de cette étude. Les principales hétérogénéités structurales susceptibles d'induire la présence d'hétérogénéités d'hydratation sont décrites en introduction à cette étude.

IV.1. Origine des hétérogénéités d'hydratation

Les hétérogénéités d'hydratation peuvent, *a priori*, être attribuées aux hétérogénéités de distribution de charges (ordonnées, ségrégées, aléatoires) aussi bien dans le plan (a,b) des feuillets 2:1 qu'entre les sites octaédriques ou tétraédriques. Pour la description de ces dernières, nous allons considérer le modèle Interlayer Unit (I.U. - Plançon, 2003 - c.f. § II.2.7.1.). Ce modèle permet en effet, d'une part, d'éviter les incohérences intrinsèques du modèle classique Layer Unit (L.U.) tout en conduisant à des diffractogrammes similaires et d'autre part de mieux rendre compte des compensations locales de charge au sein d'un interfoliaire.

L'état d'hydratation d'un interfoliaire (2W, 1W ou 0W) est le résultat d'un équilibre entre les forces d'attraction feuillet-cation-feuillet et les forces répulsives feuillet-feuillet (Norrish, 1954; Van Olphen, 1965; Kittrick, 1969a, 1969b; Laird, 1996, 1999). Nous considérerons que le phénomène d'attraction feuillet-cation-feuillet est prépondérant et qu'une augmentation de la quantité de cations dans l'espace interfoliaire induit ainsi une diminution de l'épaisseur de l'interfoliaire. Ce phénomène est de plus celui largement utilisé pour classer les différents types de phyllosilicates 2:1 (Bailey *et al.*, 1971a, b).

Afin de schématiser les nombreux modèles conduisant à la présence d'hétérogénéités d'hydratation, nous allons nous attacher à décrire deux cas : un premier où les hétérogénéités structurales conduisent à la présence de différents états d'hydratation d'un interfoliaire à l'autre (état d'hydratation homogène dans le plan (a,b)) et un second pour lequel différents états d'hydratation peuvent coexister au sein d'un même interfoliaire (état d'hydratation mixte).

IV.1.1. Etat d'hydratation homogène pour un même espace interfoliaire

Considérons un empilement de quatre feuillets (1, 2, 3 et 4) pour une smectite ayant une charge d'origine octaédrique ou tétraédrique (Figure IV. 1a). Les interfoliaires (i), (ii), (iii) et (iv) ont une quantité de cations qui dépend de la charge à compenser respectivement au niveau des oxygènes basaux des couches tétraédriques 1i et 2i, 2ii et 3ii, 3iii et 4iii.

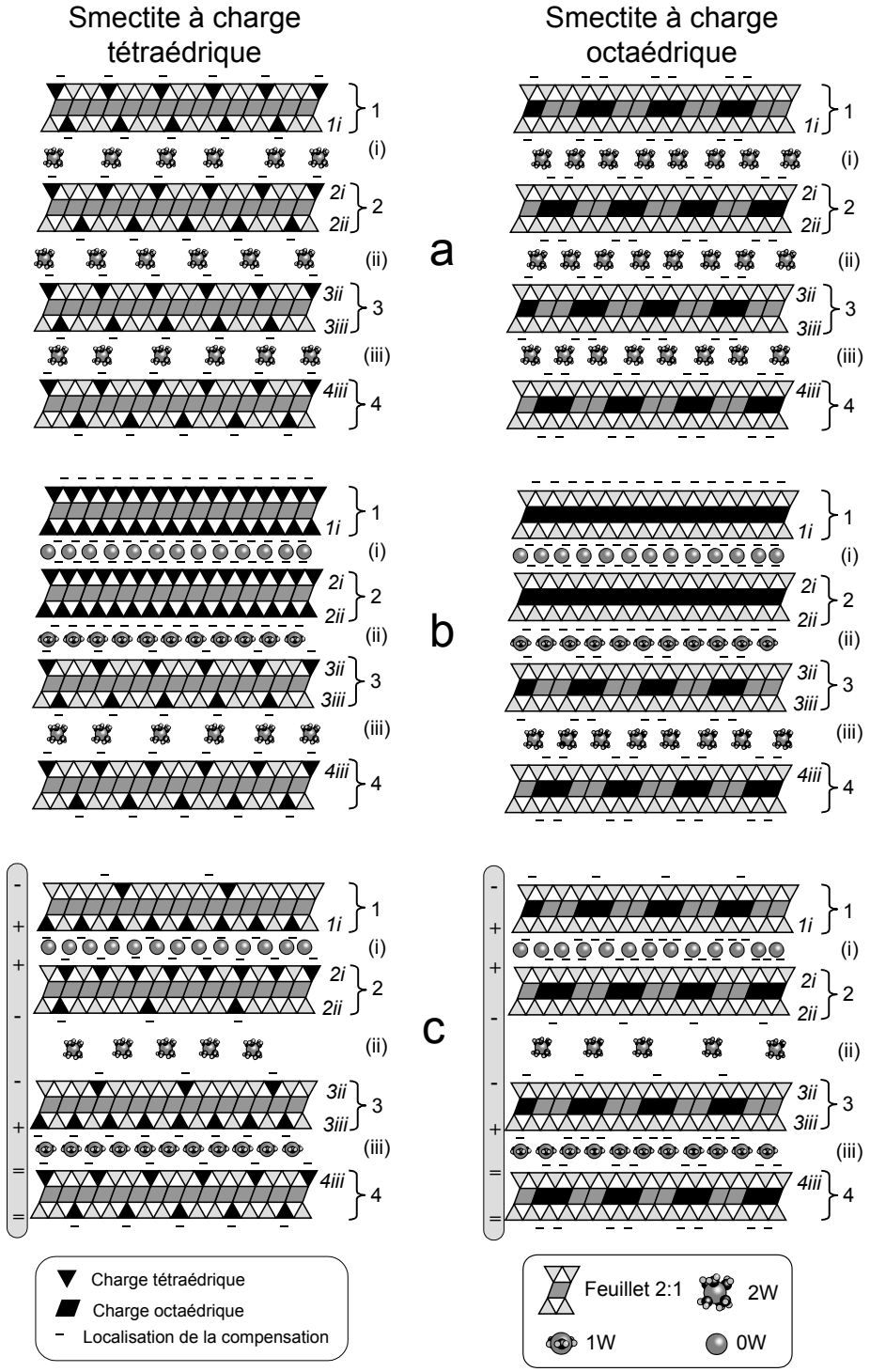

Figure IV. 1. *Description de l'origine des hétérogénéités structurales conduisant à la présence d'hétérogénéités dans l'état d'hydratation d'un interfoliaire à un autre.*

Dans le cas de la Figure IV. 1a, tous les feuillets ont une même quantité de substitutions distribuées de façon ordonnée dans le plan du feuillet. Cette configuration engendre un état d'hydratation unique que l'on considère dans ce cas bi-hydraté.

Considérons maintenant le cas où les feuillets présentent des déficits de charge différents d'un feuillet à l'autre (Figure IV. 1b). Ce phénomène a largement été mis en évidence par la méthode n-alkylammonium (Lagaly et Weiss, 1969; Lagaly, 1981, 1982, 1994 – c.f. § IX.3.). Dans la Figure IV. 1b, les feuillets 1 et 2 sont représentés comme étant « haute-charge » alors que les feuillets 3 et 4 ont des charges identiques à celle des feuillets de la Figure IV. 1a. Dans cette configuration, les oxygènes basaux des couches tétraédriques 1i, 2i et 2ii sont très sous-saturés et cette forte sous-saturation induit une attraction feuillet-cation-feuillet plus importante avec une diminution de l'épaisseur des interfoliaires adjacents. Si le contraste de sous-saturation est limité, ce phénomène peut engendrer des fluctuations de l'épaisseur des feuillets élémentaires (désordre du second type, Guinier, 1964 ; Drits et Tchoubar, 1990). Si le contraste est plus important, ce phénomène peut alors engendrer un changement dans l'état d'hydratation des interfoliaires. Dans ce dernier cas il est possible de considérer que l'interfoliaire (i) a une configuration du type 0W car les oxygènes des deux surfaces basales 1i et 2i sont tous fortement sous-saturés. L'interfoliaire (iii) a une configuration 2W identique à celle décrite sur la figure précédente et l'interfoliaire (ii) a une configuration intermédiaire du type 1W. En effet ce dernier interfoliaire est limité par une surface fortement sous-saturée (2ii) et une surface 3ii avec des oxygènes moins fortement sous-saturés.

Dans le cas de la Figure IV. 1c, les feuillets des smectites ayant une charge tétraédrique peuvent être polaires si les deux couches tétraédriques d'un même feuillet n'ont pas la même quantité de substitutions (signes ''+'' et ''-'' dans la surface grisée à gauche de la Figure IV. 1c). C'est le cas pour les feuillets 1, 2 et 3. Les couches tétraédriques 1i, 2i et 3iii apparaissent alors fortement chargées, les couches 3ii et 2ii le sont très faiblement et la couche 4iii a, quant à elle, une charge intermédiaire. Ainsi, pour compenser localement la charge, l'interfoliaire (i) dont les deux couches tétraédriques adjacentes sont haute-charge présente une configuration 0W ; l'interfoliaire (iii) entre une couche haute charge et une couche de charge intermédiaire a une configuration 1W. Enfin, l'interfoliaire (ii) compris entre deux couches tétraédriques faiblement chargées a une configuration 2W. Pour les smectites ayant une charge d'origine purement octaédrique, les feuillets 2:1 ne peuvent pas être polaires. Néanmoins, pour ces smectites, la sous-saturation des oxygènes de surface induite par les substitutions octaédriques peut ne pas être réalisée de façon équivalente d'une surface basale à l'autre d'un même feuillet 2:1, les feuillets étant alors « polarisés ». Pour une telle smectite, la Figure IV. 1c présente le cas où cette « polarisation » est importante et induit un changement d'état d'hydratation pour les interfoliaires de feuillets 2 :1 qui ont pourtant une même quantité de charge ordonnée. Pour les feuillets 1 et 2, une charge sur deux est répartie équitablement au niveau des deux surfaces basales, alors que l'autre charge est uniquement compensée dans l'interfoliaire (i). Il en est de même pour le feuillet 3 dont une charge sur deux est compensée uniquement dans l'interfoliaire (iii), le feuillet 4 ayant quant à lui des charges équitablement réparties sur ses deux surfaces basales. Ainsi, dans cette figure, les surfaces basales 1i et 2i sont en apparence très chargées et il est possible de considérer une configuration de type 0W pour l'interfoliaire (i). A l'inverse, l'interfoliaire (ii) est très faiblement chargé et présente une configuration 2W. Pour l'interfoliaire (iii), la quantité de charge compensée est

intermédiaire à celle des interfoliaires (i) et (ii) et peut alors être considérée comme présentant une configuration 1W. Nous avons décrit le cas extrême pour lequel la polarisation conduit à des changements d'hydratation. Dans le cas de polarisations plus faibles, ces hétérogénéités vont induire des variations dans les épaisseurs des feuillets élémentaires.

IV.1.2. Etats d'hydratation mixtes au sein d'un même interfoliaire

Ce paragraphe décrit l'origine possible de la présence d'états d'hydratation mixtes au sein du même interfoliaire, principalement induite par une distribution inhomogène des charges dans le plan (a,b) des feuillets. Ce dernier phénomène est communément rencontré dans les phyllosilicates 2:1 (Cuadros *et al.*, 1999 ; Sainz Diaz *et al.*, 2001 ; Vantelon *et al.*, 2001, 2003).

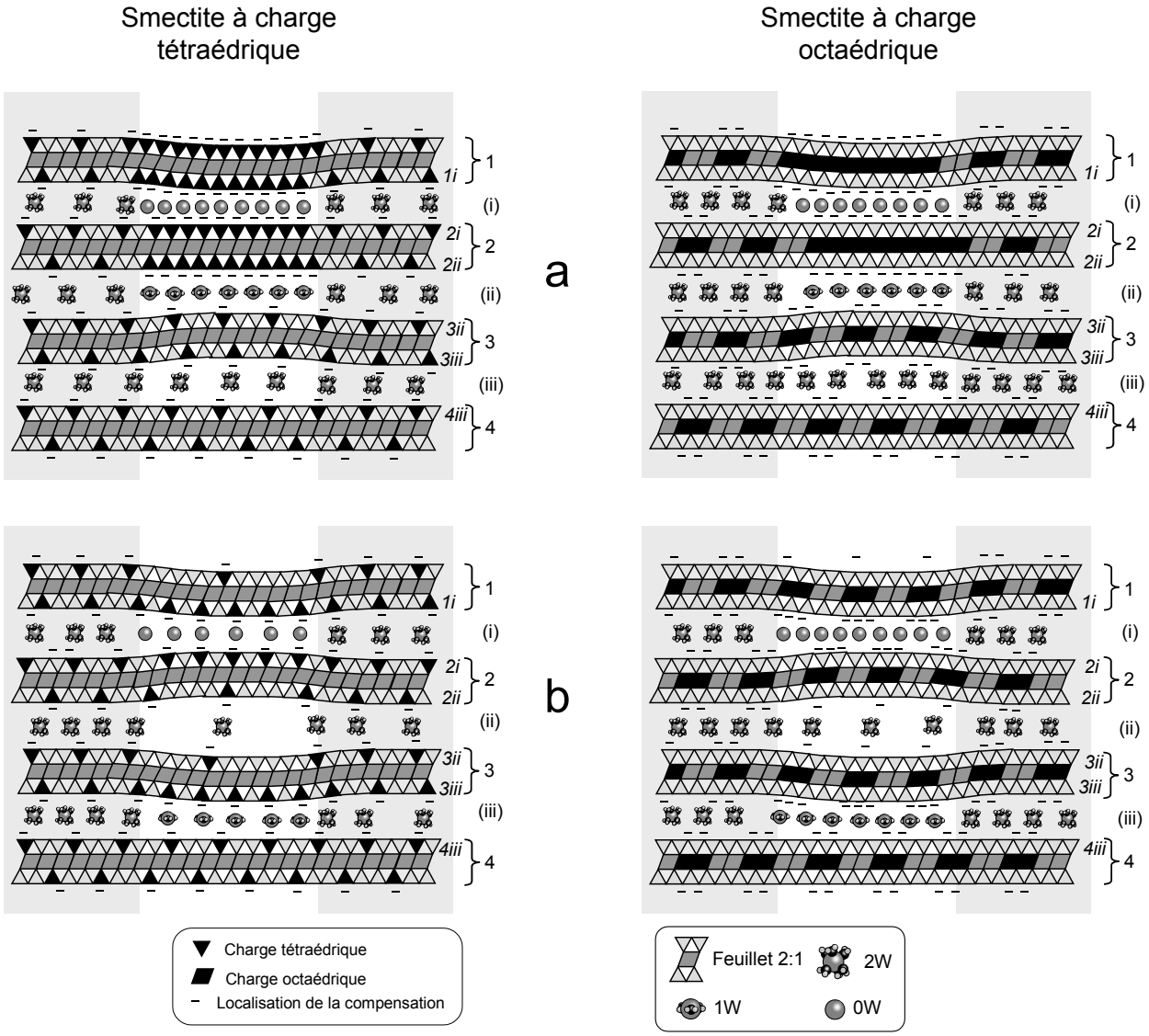

Figure IV. 2. *Description de l'origine des hétérogénéités structurales conduisant à la présence d'états d'hydratation mixtes au sein d'un même interfoliaire.*

Sur la Figure IV. 2a, une partie des charges est distribuée de façon ordonnée dans le plan (a,b) (parties grisées), mais des domaines apparaissent (partie claire) dans lesquels les feuillets 1 et 2 présentent une augmentation de la charge foliaire. Si elle est limitée, cette augmentation de charge va engendrer des fluctuations dans les épaisseurs de feuillets ou bien, comme représenté dans la Figure IV. 1b, un changement local de l'état d'hydratation des interfoliaires (i) et (ii), ces derniers présentant alors un état d'hydratation mixte.

Dans le cas de la Figure IV. 2b, le même phénomène est représenté, non plus par une augmentation de la charge locale des feuillets, mais par l'apparition d'une polarité pour les feuillets ayant une charge d'origine tétraédrique et une « polarisation » pour les feuillets avec des substitutions dans les sites octaédriques. Ce phénomène est similaire à celui présenté dans la Figure IV. 1c et les interfoliaires (i) et (iii) présentent alors des états mixtes d'hydratation.

IV.1.3. Influence des différents types d'hétérogénéités structurales sur les diffractogrammes de rayons X

Les hétérogénéités structurales décrites précédemment susceptibles de conduire à la présence d'hétérogénéités d'hydratation sont nombreuses. Dans cette description, seuls les cas les plus simples ont été présentés. En effet la présence des trois configurations de l'eau (0, 1 et 2W) au sein d'un même interfoliaire n'a pas été considérée. La plupart des hétérogénéités d'hydratation présentées résultent d'une augmentation de la charge ou bien d'une polarité des feuillets. Ces deux phénomènes sont essentiellement induits par contraste chimique des feuillets 2:1. Ces différences de charges sont difficiles à distinguer par diffraction des rayons X, les substitutions s'effectuant, dans la plupart des cas, entre atomes ayant des densités électroniques très proches voire identiques. Il est difficile de discriminer ces différences de charges dans le feuillet 2:1 par la présence de cation en quantités différentes dans l'espace interfoliaire. En effet, la majorité des électrons sont portés par les molécules d'eau et la diffraction des rayons X ne permet d'obtenir qu'une structure moyenne, sans réelle possibilité de distinguer les contrastes chimiques.

Selon les différents cas décrits précédemment, les mêmes hétérogénéités ont été observées que la charge soit d'origine tétraédrique ou bien octaédrique. De plus, nous avons systématiquement illustré les phénomènes conduisant à un changement d'état d'hydratation. Il est à noter cependant que les hétérogénéités structurales décrites peuvent aussi conduire d'une part à des fluctuations dans les épaisseurs des interfoliaires des feuillets élémentaires dans l'empilement (désordre du second type, Guinier, 1964; Drits, 1990) et d'autre part à de fortes torsions du feuillet 2:1 dans le cas de la présence au sein d'un même interfoliaire d'un état d'hydratation mixte. Cependant il a été montré par Sato *et al.* (2001) que le feuillet pouvait facilement accommoder ces torsions en raison de sa structure planaire.

Il est possible de noter finalement, que selon la description faite des interfoliaires présentant des états d'hydratation mixtes (Figure IV. 2), deux types de structures peuvent être distingués : un premier type constitué uniquement de feuillets 2W (parties grises de la Figure IV. 2) et un second type qui concentre les hétérogénéités d'hydratation (partie claire de la Figure IV. 2). Ces deux types de structures hétérogènes vont diffracter indépendamment, comme si elles étaient isolées dans la poudre.

IV.2. Etude des propriétés d'hydratation des smectites par simulation des diffractogrammes de rayons X

IV.2.1. Problèmes dans la description classique

La difficulté généralement rencontrée dans la reproduction d'un diffractogramme expérimental d'une smectite réside principalement dans la prise en compte ou non dans le modèle structural de la présence d'hétérogénéités d'hydratation, mais également dans la façon dont celles-ci sont introduites.

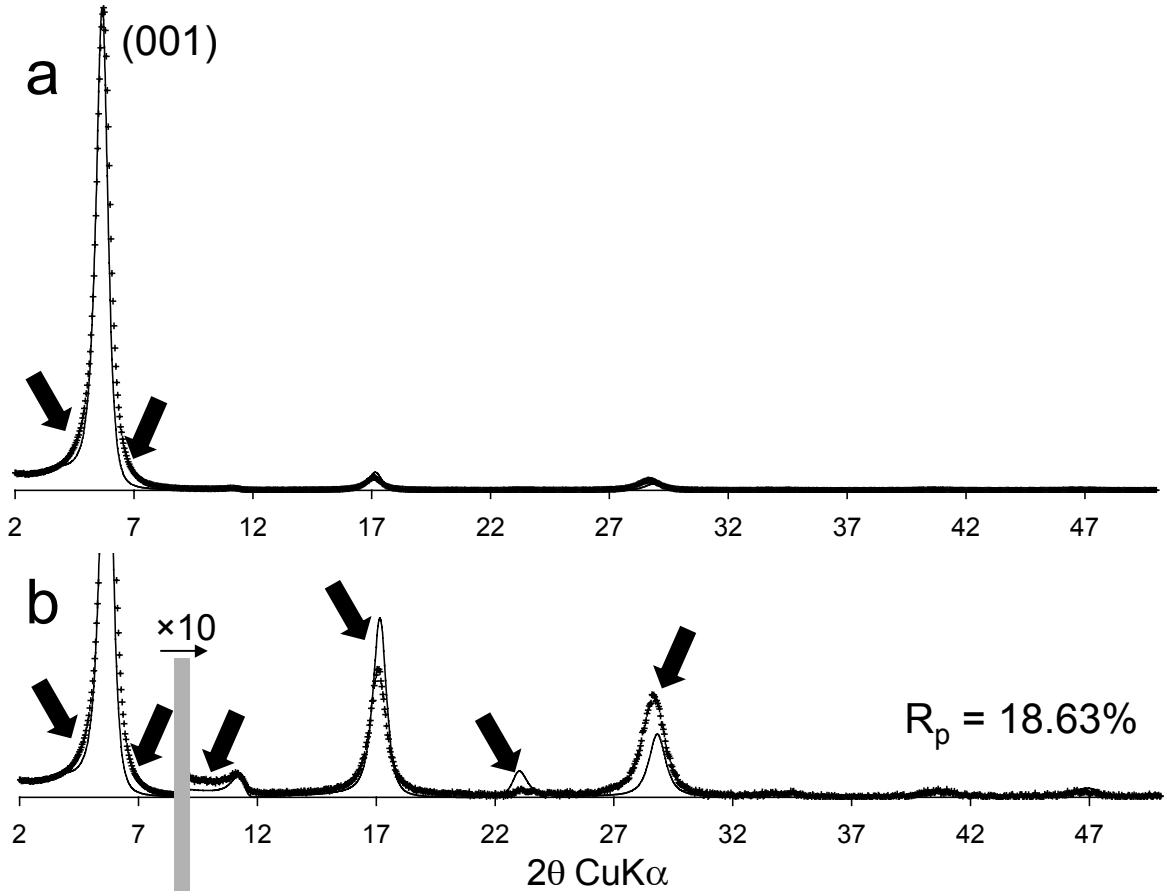

Figure IV. 3. *Comparaison entre un diffractogramme expérimental d'une montmorillonite Ca-Swy-1 enregistré à 80% d'humidité relative (croix) et un diffractogramme calculé (trait plein). La barre grisée indique un changement d'échelle (x10) pour les grands angles.*

Sur la Figure IV. 3a est représenté le diffractogramme expérimental d'une montmorillonite de référence SWy-1 saturée avec du calcium et enregistré à 80% d'humidité relative. Dans ces conditions, on attribue classiquement une configuration périodique 2W à cette structure de référence. Lorsqu'on compare ce diffractogramme avec un profil calculé en considérant une structure composée à 100% de feuillets 2W de 15.48 Å d'épaisseur avec 6 feuillets dans l'empilement et des positions atomiques définies par Moore et Reynolds (1997), on peut observer que les principales caractéristiques sont reproduites. Néanmoins des asymétries non reproduites, principalement coté grands angles de la raie 001, sont observées (flèches noires, Figure IV. 3a). En accord avec le principe de Méring (1949), une asymétrie coté

grands angles correspond typiquement à la présence d'une interstratification de feuillets ayant des épaisseurs plus faibles, illustrant la nécessité de prendre en compte la présence d'hétérogénéités d'hydratation.

Lorsqu'on élargit l'échelle coté grands angles, on peut observer qu'aucune réflexion n'est correctement reproduite (Figure IV. 3b). Coté grands angles le problème réside d'une part dans la non prise en compte des hétérogénéités d'hydratation et d'autre part dans le facteur de structure induisant des mauvaises intensités relatives entre les différentes raies 00ℓ.

Cet exemple montre clairement la nécessité de prendre en compte dans le modèle structural les hétérogénéités d'hydratation même pour des échantillons classiquement décrits comme étant constitués uniquement de feuillets 2W. Cette prise en compte a été effectuée par plusieurs auteurs (Bérend *et al.*, 1995; Cases *et al.*, 1992, 1997; Cuadros, 1997) en considérant un modèle structural constitué d'une seule structure interstratifiée pouvant incorporer les trois types de feuillets 0W, 1W et 2W. Récemment, Christidis et Eberl, 2003 ont appliqué un modèle du même type pour étudier les hétérogénéités de charge dans des smectites saturées potassium (Figure IV. 4a,b). Si ce type de modèle permet de reproduire l'allure générale des diffractogrammes expérimentaux, il ne permet à l'évidence pas de reproduire finement toutes leurs particularités. De telles simulations ne considèrent en effet qu'un modèle structural simpliste qui ne rend pas compte de la complexité réelle de ce type de structure.

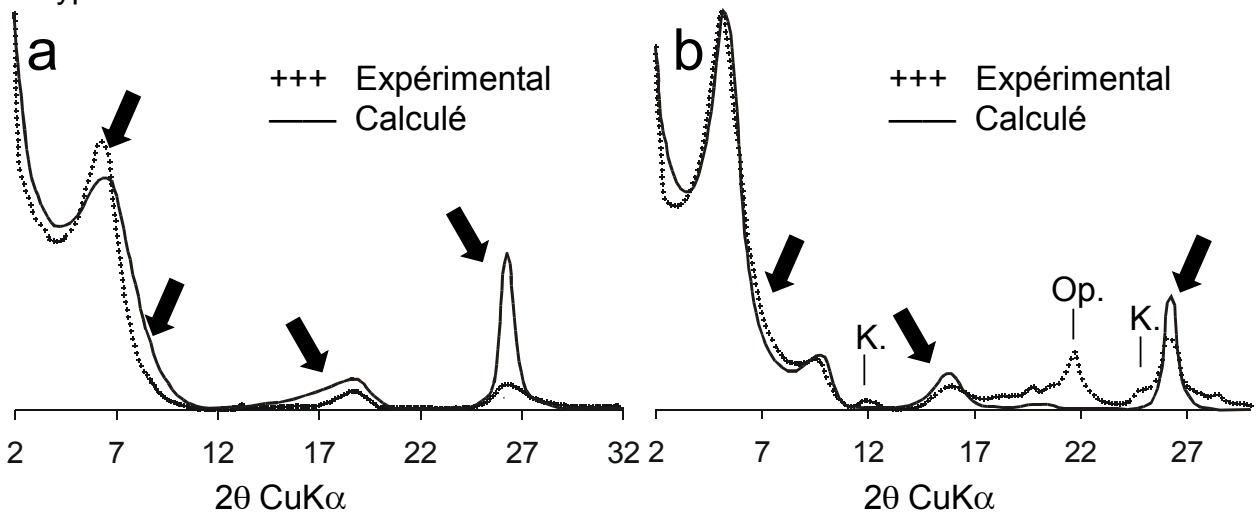

Figure IV. 4. *Comparaison entre un diffractogramme expérimental de montmorillonite Texas (a) et Otay (b) saturées avec du potassium et un profile calculé en assumant une seule structure, d'après Christidis et Eberl (2003). K. et Op. désignent respectivement la présence de kaolinite et d'opale.*

IV.2.2. Description utilisée pour la caractérisation des hétérogénéités structurales des smectites

IV.2.2.1. Description du modèle envisagé pour la prise en compte des hétérogénéités d'hydratation

Pour notre étude des propriétés d'hydratation des smectites, l'algorithme décrit par Sakharov *et al.* (1999), basé sur le modèle Layer Unit (L.U.) et le

formalisme matriciel décrit dans le chapitre III, a été utilisé et une approche méthodologique a été développée pour rendre compte, plus finement, des hétérogénéités structurales réelles des smectites. La méthodologie repose sur la simulation d'un diffractogramme expérimental à l'aide d'une ou plusieurs structures pouvant être chacune composée de 1, 2 ou 3 types de feuillets (0W, 1W ou 2W) interstratifiés aléatoirement. Avec cette approche, il est tenté de reproduire au mieux la majorité des particularités du profil expérimental avec une structure la plus homogène possible (un nombre minimum de type de feuillets), typiquement ce qui a été fait jusque là, et de reproduire les asymétries observées entre le profil expérimental et cette première structure par l'introduction d'une ou plusieurs structures additionnelles pouvant incorporer les trois types de feuillets. L'utilisation de plusieurs structures n'implique pas la présence de différentes populations de particules. En effet, les différentes structures ont les mêmes caractéristiques : épaisseur et composition des feuillets 0W, 1W ou 2W et autres paramètres structuraux (N, σ^*, σ_z) et l'approche consiste alors à correctement distribuer les feuillets ayant différents états d'hydratation dans ces structures. Ainsi il est possible de considérer que cette description polystructurale est une réminiscence de l'individualisation de domaines ayant des états d'hydratation différents, comme illustré par les parties grises et claires des structures présentant des hétérogénéités d'hydratation mixtes (Figure IV. 2).

IV.2.2.2. Combinaison des matrices

Dans la Figure IV. 2, les hétérogénéités d'hydratations sont ségrégées dans la structure. Selon l'approche utilisée dans ce travail de thèse, les modèles structuraux nécessaires à la simulation de tels hétérogénéités feront apparaître deux structures : une première purement constituée de feuillets 2W (parties grisées) et une seconde qui concentre les hétérogénéités structurales (partie claire). Il est possible de combiner les modèles structuraux de ces deux structures afin de quantifier les probabilités de succession des feuillets. Cette combinaison ne se limite pas à la description de configurations structurales ayant des états d'hydratation mixtes au sein d'un même interfoliaire, telles qu'elles sont illustrées dans la Figure IV. 2. En effet il est également possible de quantifier les séquences d'empilement selon c* dans le cas d'états d'hydratation homogènes au sein d'un même interfoliaire (Figure IV. 1).

Considérons plusieurs structures ayant des proportions relatives n^{Sk}, la somme de ces proportions étant égale à 1. A partir des modèles structuraux, la matrice des probabilités $[P]^{Sk}$ pour chaque structure Sk composée de 3 types de feuillets (A, B et C) au maximum s'écrit :

$$[P]^{Sk} = \begin{bmatrix} P_{AA}^{Sk} & P_{AB}^{Sk} & P_{AC}^{Sk} \\ P_{BA}^{Sk} & P_{BB}^{Sk} & P_{BC}^{Sk} \\ P_{CA}^{Sk} & P_{CB}^{Sk} & P_{CC}^{Sk} \end{bmatrix}.$$

Dans une structure interstratifiée avec z types de feuillets les probabilités markoviennes sont régies, en partie, par les deux relations :

$$\sum_{i=1}^{z} W_i = 1, \qquad \textbf{Eq. IV. 1.}$$

$$\text{et } \sum_{j=1}^{z} P_{ij} = 1. \qquad \textbf{Eq. IV. 2.}$$

En relation avec le caractère aléatoire (R0) des structures utilisées dans notre approche, seuls les paramètres d'abondances W_i^{Sk} de chacun des feuillets pour chaque structure S^k sont nécessaires pour déterminer les probabilités de succession P_{ij}^{Sk} des paires de feuillets sachant que pour ce cas $P_{ij}^{Sk} = W_j^{Sk}$. Dans le cas R1, les probabilités de succession P_{ij} auraient alors été affinées. Il est dans tout les cas possible de construire la matrice d'abondance de paires de feuillets $[W_{ij}]^{Sk}$:

$$[W_{ij}]^{Sk} = \begin{bmatrix} W_{AA}^{Sk} & W_{AB}^{Sk} & W_{AC}^{Sk} \\ W_{BA}^{Sk} & W_{BB}^{Sk} & W_{BC}^{Sk} \\ W_{CA}^{Sk} & W_{CB}^{Sk} & W_{CC}^{Sk} \end{bmatrix}$$

Cette matrice se calcule facilement suivant la relation :

$$W_{ij}^{Sk} = W_i^{Sk} P_{ij}^{Sk}. \qquad \textbf{Eq. IV. 3.}$$

Les matrices des différentes structures Sk sont alors combinées en fonction de leur contribution relative n^{Sk} pour obtenir la matrice d'abondance des paires de feuillets dans la structure globale $[W_{ij}]^S$ sachant que.

$$\sum_{S^k=1}^{k} n^{Sk} W_{ij}^{Sk} = W_{ij}^{S} \qquad \textbf{Eq. IV. 4.}$$

Cette matrice s'applique à la structure globale dont les proportions combinées en feuillets A, B et C (W_i^S) sont calculées par la relation :

$$\sum_{S^k=1}^{k} n^{Sk} W_{i}^{Sk} = W_{i}^{S} \qquad \textbf{Eq. IV. 5.}$$

Enfin, la matrice de probabilités de succession des feuillets pour la structure globale [P] est déterminée par la relation :

$$P_{ij} = W_{ij} / W_i. \qquad \textbf{Eq. IV. 6.}$$

A l'aide de ce calcul il est possible de déterminer les probabilités de succession de chaque paire de feuillets à l'échelle de l'échantillon. Il est à noter que la structure globale est alors R1. Les probabilités de succession vont pouvoir nous renseigner sur le degré de ségrégation ou d'ordre d'une structure. Dans le cas de structures ségrégées telles qu'elles ont principalement été observées dans notre étude, Cesari *et al.* (1965) a pu établir une relation simple permettant de calculer le degré de ségrégation Sg(i) d'un feuillet i :

$$Sg_{(i)} = 1 - \frac{1-P_{ii}}{1-W_i} \quad \text{avec } W_i < P_{ii} \leq 1 \qquad \textbf{Eq. IV. 7.}$$

Lorsque $P_{ii} = 1$ alors $Sg_{(i)} = 1$ et tous les feuillets i sont totalement ségrégés. A l'inverse, lorsque $P_{ii} \sim W_i$, les feuillets i tendent à être aléatoirement distribués dans la structure.

IV.2.3. Principaux résultats de l'étude des propriétés d'hydratation des smectites

La première étude de ce chapitre porte sur la caractérisation des propriétés d'hydratation d'une montmorillonite basse-charge du Wyoming (SWy-1 fraction <1µm). Elle a pour but de caractériser au mieux les hétérogénéités structurales d'une smectite et, particulièrement, la coexistence de feuillets présentant des états d'hydratation différents. L'étude des propriétés d'hydratation a été réalisée en enregistrant des diffractogrammes de rayons X, pour un échantillon avec un cation interfoliaire d'une nature donnée, à différentes humidités relatives (0%, 20%, humidité ambiante, 40%, 60% et 80%). L'expérience a ensuite été renouvelée sur le même échantillon saturé avec des cations de nature différentes (K^+, Na^+, Li^+, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}). Dans cette étude, le développement méthodologique permettant une bonne reproduction des diffractogrammes expérimentaux est détaillé. Pour tous les échantillons étudiés, seules deux structures, pouvant être composées de plusieurs types de feuillets aléatoirement interstratifiées, ont été utilisées. Ces différents types de feuillets correspondent aux trois états d'hydratation classiquement décrits pour les smectites, dans des conditions non-saturées en eau (0W, 1W et 2W).

Nous montrons que l'hétérogénéité d'hydratation (coexistence de feuillets ayant des états d'hydratation différents) est un phénomène prépondérant, observé pour tous les échantillons étudiés. Ces hétérogénéités d'hydratation conduisant à la présence d'une série de raies non rationnelle, peuvent être qualitativement décrites par le paramètre ξ correspondant à l'écart à la rationalité des raies 00ℓ du diffractogramme expérimental. De plus, l'analyse quantitative a permis de montrer que la valeur de ce paramètre est systématiquement supérieure à 0.4 Å quand le feuillet majoritaire a une proportion relative inférieure à 70%.

La modélisation des diffractogrammes expérimentaux a en outre permis d'affiner l'évolution de chaque type de feuillet en fonction du cation et de l'humidité relative. Il a alors été possible de déterminer que pour un cation donné, l'épaisseur des feuillets hydratés (1W et 2W) coexistant dans la structure augmentait linéairement en fonction de l'humidité relative. De plus, l'évolution de ces feuillets avec l'humidité relative semble gouvernée par l'affinité du cation interfoliaire pour l'eau. En effet, une relation générale a pu être établie, reliant l'épaisseur (L. Tck.) des feuillets 1W et 2W en fonction du potentiel ionique (v/r avec v : valence et r : rayon en Å) du cation considéré et de l'humidité relative (RH) :

$$\text{L. Tck.}_{1W} = 12.556 + 0.3525 \times \left(\frac{v}{r} - 0.241\right) \times (v \times RH - 0.979) \qquad \textbf{Eq. IV. 8.}$$

$$\text{L. Tck.}_{2W} = 15.592 + 0.6472 \times \left(\frac{v}{r} - 0.839\right) \times (v \times RH - 1.412) \qquad \textbf{Eq. IV. 9.}$$

Concernant la structure de l'eau interfoliaire, nous avons considéré un plan unique d'eau de part et d'autre du plan médian de l'interfoliaire pour les feuillets bi-hydratés. Cette description diffère de celle proposée par Moore et Reynolds (1997) et classiquement utilisée pour la simulation des feuillets 2W. L'ensemble de ces résultats est détaillé dans un article sous presse pour publication dans *American Mineralogist* (Ms 1776 – c.f. § IV.2.3.1.).

Dans la seconde partie de l'étude des propriétés d'hydratation des smectites, nous nous sommes attachés à caractériser celles d'une montmorillonite haute charge

de référence (Saz-1) saturée Ca et Sr et de deux beidellites de référence, saturées Sr (SbId-1 et SbCa-1) respectivement basse- et haute-charge.

En comparaison des montmorillonites, les diffractogrammes expérimentaux des beidellites présentent systématiquement une série de raies rationnelle relative à la présence de kaolinite ainsi qu'une raie de surstructure vers 25 Å pour les humidités relatives comprises entre 35% et 80%. Cette raie correspond à la présence de séquences d'empilement ordonnées 2W-0W. La modélisation des diffractogrammes expérimentaux a révélé l'importante hétérogénéité structurale des beidellites. Trois à quatre contributions ont donc été nécessaires pour reproduire les profiles expérimentaux.

D'un point de vue de l'état d'hydratation, nous avons pu mettre en évidence que l'augmentation de la charge foliaire, pour les montmorillonites et les beidellites étudiées, conduisait systématiquement à un décalage de la transition 2W-1W et 1W-0W vers les plus basses humidités relatives. Ce décalage est attribué à l'augmentation de la quantité de cation interfoliaire et donc de la quantité de molécules d'eau adsorbée, nécessitant une plus basse humidité relative pour provoquer la désorption de ces dernières.

Concernant l'influence de la localisation de la charge (tétraédrique vs. octaédrique) sur les propriétés d'hydratation des smectites, il a été possible de montrer que les beidellites présentaient des structures plus hétérogènes avec la coexistence en fortes proportions, de feuillets présentant des états d'hydratation différents. En effet, même à 80% d'humidité relative, les beidellites présentent une forte proportion de feuillets 1W et 0W alors que les montmorillonites sont presque uniquement composées de feuillets bi-hydratés. Cette plus grande hétérogénéité est en partie attribuée à la probable présence de deux populations de cristaux au sein des échantillons. La simulation des diffractogrammes obtenus, après solvatation à l'éthylène-glycol, a permis de mettre en évidence la présence de feuillets non-expansibles ainsi que de feuillets présentant une seule couche de molécules d'éthylène-glycol (1EG). La présence de ces types de feuillets est attribuée aux plus fortes interactions feuillet-cation-feuillet dans les beidellites en comparaison des montmorillonites.

Enfin il n'a pas été possible de mettre en évidence la diminution de l'épaisseur des interfoliaires que ce soit avec l'augmentation de la charge foliaire ou bien la présence d'une charge tétraédrique en comparaison d'une charge octaédrique. En effet, pour tous les échantillons étudiés, les évolutions des épaisseurs des feuillets 1W et 2W sont similaires à celles déterminées précédemment pour la montmorillonite basse-charge SWy-1. L'ensemble de ces résultats est détaillé dans un article en préparation pour publication dans *American Mineralogist* (c.f. § IV.2.3.2.).

IV.2.3.1. Propriétés d'hydratation de la montmorillonite basse-charge SWy-1

Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns. Part I. Montmorillonite hydration properties

Accepté pour publication dans American Mineralogist.

Version sous presse.

Eric Ferrage[1,2,*], Bruno Lanson[1], Boris A. Sakharov[3], and Victor A. Drits[3]

[1] Environmental Geochemistry Group, LGIT, CNRS – Joseph Fourier University, P.O. Box 53, 38041 Grenoble, France
[2] ANDRA, Parc de la Croix Blanche 1/7 rue Jean Monnet, 92298 Châtenay-Malabry Cedex, France
[3] Geological Institute, Russian Academy of Sciences, 7 Pyzhevsky street, 109017 Moscow, Russia

*Corresponding author: eric.ferrage@obs.ujf-grenoble.fr - Address: Environmental Geochemistry Group, LGIT, CNRS – Joseph Fourier University, P.O. Box 53, 38041 Grenoble, France

Keywords: XRD DATA: profile modeling, smectite, ORDER-DISORDER: Profile modeling, interstratification, ORDER-DISORDER: smectite hydration, CRYSTAL STRUCTURE: phyllosilicates, smectite, smectite hydration.

ABSTRACT

Hydration of the <1 µm size fraction of SWy-1 source clay (low-charge montmorillonite) was studied by modeling of X-ray diffraction (XRD) patterns recorded under controlled relative humidity (RH) conditions on Li-, Na-, K-, Mg-, Ca-, and Sr-saturated specimens. The quantitative description of smectite hydration, based on the relative proportions of different layer types derived from the fitting of experimental XRD patterns, was consistent with previous reports of smectite hydration. However, the coexistence of smectite layer types exhibiting contrasting hydration states was systematically observed, and heterogeneity rather than homogeneity seems to be the rule for smectite hydration. This heterogeneity can be characterized qualitatively using the standard deviation of the departure from rationality of the 00ℓ reflection series (ξ), which is systematically larger than 0.4 Å when the prevailing layer type accounts for ~70% or less of the total layers (~25 of XRD patterns examined). In addition, hydration heterogeneities are not randomly distributed within smectite crystallites, and models describing these complex structures involve two distinct contributions, each containing different layer types that are randomly interstratifed. As a result, the different layer types are partially segregated in the sample. However, these two contributions do not imply the actual presence of two populations of particles in the sample.

XRD profile modeling has allowed also the refinement of structural parameters, such as the location of interlayer species and the layer thickness corresponding to the different layer types, for all interlayer cations and RH values. From the observed dependence of the latter parameter on the cation ionic potential ($\frac{v}{r}$, v = cation valency and r = ionic radius) and on RH, the following equations were derived:

Layer thickness (1W) = $12.556 + 0.3525 \times (\frac{v}{r} - 0.241) \times (v \times RH - 0.979)$

Layer thickness (2W) = $15.592 + 0.6472 \times (\frac{v}{r} - 0.839) \times (v \times RH - 1.412)$

which allow the quantification of the increase of layer thickness with increasing RH for both 1W (one-water) and 2W (two-water) layers. In addition for 2W layers interlayer H_2O molecules are probably distributed as a unique plane on each side of the central interlayer cation. This plane of H_2O molecules is located at ~1.20 Å from the central interlayer cation along the *c** axis.

INTRODUCTION

Bentonite has been long used as buffer material for engineered barriers in municipal waste disposal sites because of its low permeability when compacted and because of its cation-retention ability. These properties also make bentonite a possible buffer material in multi-barrier designs for nuclear waste repositories. Specifically, bentonite may be used to isolate intermediate-level long-lived wastes (ILLW wastes) from the geological barrier, and from the biosphere. The retention and mechanical properties of this material are mainly influenced by its smectite component. The high smectite content provides bentonite with a self-healing capacity and the ability to sorb cations, the latter being enhanced by the high surface area of smectite. Sorption would help limit and/or delay possible radionuclide migration. Both properties result from the specific hydration/expansion ability of this mineral component.

However, interactions between the nuclear waste package and the bentonite barrier could possibly alter these properties. For example, concrete as a civil engineering material or as a component of the waste package will produce alkali-rich high pH aqueous solutions ("pH plume") during alteration. The effect of such solutions on smectite has been widely studied (Mohnot et al. 1987; Carroll-Webb and Walther 1988; Carroll and Walther 1990; Chermak 1992, 1993; Eberl et al. 1993; Huang 1993; Bauer and Berger 1998; Bauer et al. 1998; Bauer and Velde 1999; Cama et al. 2000; Taubald et al. 2000; Huertas et al. 2001; Rassineux et al. 2001; Claret et al. 2002). Smectite in the bentonite can be affected also by a thermal pulse resulting from the radioactivity of the waste package. By analogy with burial diagenesis in sediments (Weaver 1960; Hower and Mowatt 1966; Burst 1969; Perry and Hower 1972; Hower et al. 1976, etc.) smectite is expected to transform with increasing temperature into non-expandable illite through intermediate mixed-layer structures. Structural changes of smectites during the early stages of this transformation relate to the location and the amount of layer charge (Sato et al. 1996; Drits et al. 1997a; Beaufort et al. 2001). Because these changes probably produce subtle changes of the hydration/expansion properties of the smectite, which persist throughout subsequent stages of the illitization reaction (Drits et al. 1997a), a careful study of these hydration properties using X-ray diffraction (XRD) is possibly a way to investigate the early steps of the smectite-to-illite transition. However, because these properties also vary as a function of the nature of the interlayer cation and of relative humidity, the influence of these two parameters must be assessed first for reference smectite samples. In addition, the intrinsic heterogeneity of smectite materials (Calarge et al. 2003; Meunier et al. 2004) can lead to the coexistence within the same crystallite of layers exhibiting different hydration states. This effect can be quantified by comparing XRD patterns recorded under stable experimental conditions with patterns calculated assuming a random interstratification of layers exhibiting different hydration states.

This paper reports on a detailed characterization of the hydration properties of a low-charged montmorillonite reference sample (the Clay Mineral Society source clay, SWy-1). Following purification and size fractionation, aliquots of the <1-μm size fraction of this reference sample were saturated with K^+, Na^+, Li^+, Sr^{2+}, Ca^{2+} and Mg^{2+} interlayer cations. Experimental XRD patterns were recorded at fixed relative humidity (RH) conditions over a range from an essentially dry atmosphere (~0% RH) to approximately 80% RH. Experimental XRD patterns were compared to calculated models for each cation and each relative humidity to obtain the proportion of layers

with defined hydration states. Additional structural parameters, such as the thickness of hydrated layers, the distribution of interlayer H_2O molecules were also assessed with this modeling approach.

BACKGROUND

The ability of some 2:1 phyllosilicates, including smectites, to incorporate interlayer H_2O molecules and the subsequent change in basal spacing has been extensively studied for several decades. For example, Nagelschmidt (1936) and Bradley et al. (1937) showed by XRD that the basal spacing of smectite increases in steps as the amount of water increases in the sample environment. These discrete steps were later attributed to the intercalation of 0, 1, 2 or 3 planes of H_2O molecules in the smectite interlayer (Mooney et al. 1952; Méring and Glaeser 1954; Norrish 1954; Walker 1956). From these pioneering studies, hydration properties of 2:1 phyllosilicates (smectites) were shown to be controlled by such factors as the type of the interlayer cation, and the amount and the location of layer charge (octahedral or tetrahedral sites). These observations suggested several possible models where crystalline swelling is controlled by the balance between the repulsive force owing to 2:1 layer interactions and the attractive forces between hydrated interlayer cations and the negatively charged surface of siloxane layers (Norrish 1954; Van Olphen 1965; Kittrick 1969a, 1969b; Laird 1996, 1999).

Smectite hydration properties are often characterized by XRD from the evolution of *d*(001) basal-spacing value under variable RH (Méring and Glaeser 1954; Harward and Brindley 1965; Glaeser and Méring 1967, 1968; Harward et al. 1969; Watanabe and Sato 1988; Sato et al. 1992; Yamada et al. 1994; Tamura et al. 2000, among others). Modeling techniques complement this approach. For example, Ben Brahim et al. (1983a, 1983b, 1984) studied the interlayer structure (atomic positions of interlayer cations and associated H_2O molecules) of Na-saturated montmorillonite and beidellite samples.

However, these studies systematically assume homogeneous hydration conditions for a given cation at a given RH whereas the coexistence of different hydration states in a sample is probably common even under controlled conditions (Méring and Glaeser 1954; Glaeser and Méring 1967; Sato et al. 1992, 1996). For example, the irrational character of the *d*(00ℓ) reflection series at the transition between two discrete hydration states and the asymmetric profiles of high-angle reflections indicate such coexistence, most likely arising from a heterogeneous layer-charge distribution (Sato et al. 1992). Few studies have taken into account the coexistence of layers with contrasting layer thickness corresponding to different hydration states. Moore and Hower (1986) studied ordered structures composed of mono-hydrated and collapsed interlayers in montmorillonite and Cuadros (1997) estimated the H_2O content of smectite as a function of the interlayer cation. Using a similar approach, Iwasaki and Watanabe (1988) were able to investigate the distribution of Na^+ and Ca^{2+} cations over the interlayers of smectite and smectite-illite mixed-layer structures. Assessing the cationic composition of smectite interlayers from the layer thickness (~15.0 and 12.5 Å for Ca^{2+} and Na^+, respectively) Iwasaki and Watanabe (1988) demonstrated that Na^+ and Ca^{2+} cations occur in different interlayers leading to the presence of segregated domains. These domains are reminiscent of the "demixed state" described in the early works of Glaeser and Méring (1954), Levy and Francis (1975) and Mamy and Gaultier (1979).

Bérend et al. (1995) and Cases et al. (1997) applied such a XRD profile modeling approach in combination with adsorption-desorption isotherm experiments to assess the proportion of the different layer types (with 0-3 planes of interlayer H_2O molecules) coexisting along the isotherms. However, their calculations were limited to reproduce the position of the 001 reflection, whereas positions and shapes of higher-order 00ℓ reflections were not considered. These limitations did not allow a complete description of the real structure of their samples. More recently, Calarge et al. (2003) and Meunier et al. 2004) refined this approach by fitting both positions and profiles of the 00ℓ reflections over a large angular range and showed that randomly interstratified structures, each containing different layer types, coexisted in their montmorillonite samples.

To our knowledge, no study has described the interlayer structure of smectite as a function of RH for the different layer types, and possibly for different cations. The interlayer structure was determined for 0-3 planes of interlayer H_2O over a limited RH range for which the hydration of smectite is considered to be homogeneous. However, the coexistence of different layer types over an extended RH range has not allowed the interlayer structure to be determined as a function of RH. Furthermore, in most studies of hydration heterogeneity of smectite, the structure of the interlayer H_2O has not been refined because the XRD profile fitting was usually performed over a limited angular range.

MATERIAL AND METHODS

Sample preparation

The smectite used for this study is the SWy-1 montmorillonite reference from the Source Clay Repository of The Clay Mineral Society with structural formula (Stucki et al. 1984): $[(Al_{2.99}\ Fe_{0.43}\ Mg_{0.52})(Si_{7.97}\ Al_{0.03})O_{20}(OH)_4]\ M^+_{0.70}$ (<2-µm size fraction) This montmorillonite is originally Na-saturated, and exhibits a low octahedral charge and extremely limited tetrahedral substitutions (Mermut and Lagaly 2001).

Size fractionation was performed by centrifugation to obtain a suspension of the <1 µm size fraction. Each ion exchange was made at room temperature with 1 $mol.L^{-1}$ aqueous solutions of K-, Na-, Li-, Ca-, and Sr-chlorides, respectively. SWy-1 suspensions in each saline solution (~50mg of solid in ~50mL of solution) were shaken mechanically for 24h before separation of the solid fraction by centrifugation and addition of fresh saline solution. These steps were repeated three times to ensure a complete cation exchange. Removal of the excess chloride was performed by washing the solid three times by immersion for 24h in distilled water (Milli-Q / 18.2 $M\Omega\ cm^{-1}$). The Mg-saturated sample was obtained using a 0.5$mol.L^{-1}$ solution of magnesium perchlorate to ensure the complete dissociation of the $Mg(ClO_4)_2$ complex in water. Ten steps consisting of a 24h contact between the solution and the solid followed by centrifugation and renewal of the saline solution guaranteed the complete saturation before the three steps of washing. These samples are hereafter referred to as K-, Na-, Li-, Sr-, Ca-, and Mg-SWy-1.

X-ray diffraction

Oriented slides were prepared for each sample by drying at room temperature a pipetted clay slurry covering a glass slide. XRD patterns were then

recorded using a Siemens (Bruker) D5000 diffractometer using Cu Kα radiation and equipped with an Ansyco rh-plus 2250 humidity control device coupled to an Anton Paar TTK450 chamber. Usual scanning parameters were 0.04°2θ as step size and 6s as counting time per step over the 2-50°2θ angular range. The divergence slit, the two Soller slits, the antiscatter and resolution slits were 0.5°, 2.3°, 2.3°, 0.5° and 0.06°, respectively. The relative humidity range used in the present study extends from almost saturated conditions (80% RH) to extremely dry conditions (~0% RH), the latter being obtained by evacuating the entire Paar chamber to a secondary vacuum (~10^{-4} Pa). For all samples, XRD patterns were first recorded under room conditions (297 K, and ~35% RH), which were controlled (RH) or monitored (temperature) and found stable over the entire data collection period. Then, XRD patterns were recorded for all samples following the same sequence of RHs (40, 60, 80%, 20% and 0%) to avoid a possible irreversible collapse of some layers at low RH values. For any given sample, all six experimental XRD patterns were recorded within a timeframe that did not exceed 48 hours after the drying of the oriented preparation. This procedure avoided any kinetically driven dehydration process to occur.

The algorithms developed initially by Drits and Sakharov (1976) and more recently by Drits et al. (1997a) and Sakharov et al. (1999) were used to fit experimental XRD profiles over the 2-50°2θ range using a trial-and-error approach. Instrumental and experimental factors such as horizontal and vertical beam divergences, goniometer radius, length and thickness of the oriented slides were measured and introduced without further adjustment. The mass absorption coefficient (μ^*) was set to 45, as recommended by Moore and Reynolds (1997, p. 361), whereas the parameter characterizing the preferred orientation of the sample (σ^*) was considered as a variable parameter as discussed below. The *z* coordinates for all atomic positions within the 2:1 layer framework were set as proposed by Moore and Reynolds (1997, p. 368), but *z* coordinates of interlayer species were further refined to improve the quality of fit. Additional variable parameters include the coherent scattering domain size (CSDS) along the *c** axis which was characterized by a maximum CSDS, set to 45 layers, and by a variable mean CSDS value (N, Drits et al. 1997b). In addition, because of the weak bonding between adjacent smectite layers, the layer spacing likely deviates from its average *d*(001) value. This cumulative deviation from periodicity was described as "disorder of the second type" by Guinier (1964) and detailed later by Drits and Tchoubar (1990) and (Drits et al. (2005), and can be considered as crystal strain. A variance parameter σ_z was introduced to account for this strain. The effect of σ_z on the profiles of calculated XRD patterns is illustrated in Figure 1 for Ca-SWy-1 exhibiting a homogeneous hydration state with a layer thickness of 15.10 Å. When σ_z increases from zero (which corresponds to an ideal periodic structure) to 0.3 Å, the resulting high-angle maxima are significantly broadened. Moreover, their relative intensity is decreased as compared to low-angle reflections that are basically unaffected (Fig. 1). The overall fit quality was assessed using the unweighted R_p parameter (Howard and Preston 1989):

$$R_p = \sqrt{\frac{\sum[I_{obs}(2\theta_i) - I_{calc}(2\theta_i)]^2}{\sum I_{obs}(2\theta_i)^2}} \qquad \text{Equation 1}$$

where I_{obs} and I_{calc} represent measured and calculated intensities, respectively, at position $2\theta_i$, the subscript i running over all points in the refined angular range.

This parameter is mainly influenced by the most intense diffraction maxima, such as the 001 reflection, which contains essential information on the proportions of the different layer types and on their layer thickness.

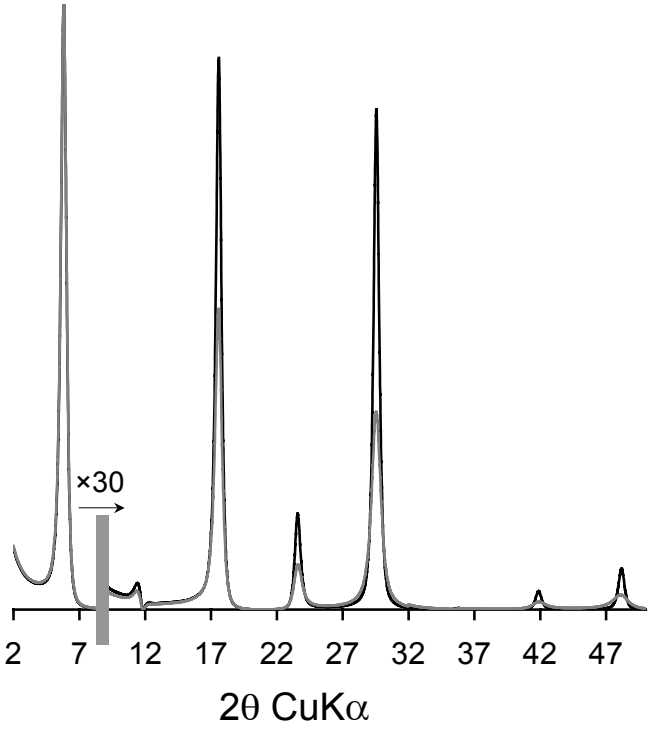

Figure 1. *Influence on calculated XRD patterns of the cumulative deviation of the layer thickness from the strict d(001) periodicity. This deviation is quantified here study with the σ_z parameter. The effect is shown for a XRD pattern calculated for a pure bi-hydrated Ca-SWy-1 sample. Solid line: σ_z = 0.0 Å, gray line: σ_z = 0.3 Å.*

Fitting strategy

XRD-pattern modeling was performed assuming the possible presence of different layer types. These different layer types correspond to the different hydration states commonly reported in smectites as a function of relative humidity. In the fitting process, we have introduced dehydrated layers (0W layers, layer thickness at 9.6-10.1 Å), mono-hydrated layers with one plane of H_2O molecules in the interlayer (1W layers at 12.3-12.7 Å), and bi-hydrated layers with two planes of H_2O molecules in the interlayer (2W layers at 15.1-15.8 Å). Because we did not consider RH values greater than 80%, no evidence for tri-hydrated layers (3W layers at 18.0-18.5 Å) was observed. If a good fit was not obtained with a unique periodic structure corresponding to one of the layer types, it was first assumed that this contribution is related to a randomly interstratified mixed-layer structure containing different layer types. If necessary, additional contributions, each containing different layer types in variable proportions, were introduced to reproduce the experimental XRD pattern. However, the use of two mixed-layer structures to fit all features of experimental XRD patterns does not imply the actual presence of two populations of particles in the sample as discussed below. As a consequence, layers in the same hydration state that are present in the different mixed-layer structures must have identical properties at a given RH value. Each given layer type was thus assigned a unique chemical composition, a unique layer thickness value, and a unique set of atomic coordinates

for all mixed-layer structures at a given RH. Similarly, identical values of σ^*, N and σ_z parameters were used for all mixed-layer structures at a given RH. Each parameter was allowed to vary as a function of relative humidity. The relative proportions of each mixed-layer structure and of each layer type in these structures were varied to fit experimental XRD patterns. Following Bérend et al. (1995) and Cases et al. (1997), the strategy used for XRD profile modeling was to match closely the 001 reflection of SWy-1 using a mixed-layer structure as homogeneous as possible, i.e., containing as few different layer types as possible. If necessary to obtain a good fit, a second mixed-layer structure was introduced to better match the calculated and experimental patterns, and to better account for the hydration heterogeneity of the sample. This strategy is illustrated in Figure 2 using the XRD pattern obtained for K-SWy-1 at 0% RH (Fig. 2).

The pattern exhibits four major diffraction maxima with positions that do not deviate much from those expected for a rational series. However, significant asymmetry is observed on the low-angle side of the first maximum and on the high-angle side of the third maximum. The second maximum exhibits significant tail broadening (arrows on Fig. 2a). The difference plot between the experimental pattern and that calculated for dehydrated smectite (100% of 0W layers) shows maxima corresponding to the features mentioned above (Fig. 2b). It was not possible to reproduce these specific features with a single contribution corresponding to a mixed-layer structure. Rather, comparison between the positions of the maxima present on this difference plot with those corresponding to 0W (light gray ticks) and to 1W (dark gray ticks) smectite and the use of Méring's principle (Méring 1949) suggest that they are probably related to a mixed-layer structure containing these two layer types. This result arises from coincidence between the features of the difference plot and the arrows. This depiction shows the position and breadth of the diffraction maxima of a mixed-layer structure as expected from Méring's principle (Fig. 2b). Two structures thus appear to be present: the initial structure (S1, 100% 0W layers) and a second (S2). The latter results from the random interstratification of 0W and 1W layers (70% and 30%, respectively). A good fit (Rp = 3.73%) is obtained assuming a 81:19 ratio between S1 and S2 (Fig. 2c). A schematic of this result is given in Figure 2d where the relative proportions of the two structures contributing to the diffraction intensity are illustrated along the vertical axis by their respective surface areas in the square box whereas the proportion of the different layer types in each mixed-layer structure is represented on the horizontal axis.

Note that calculated XRD patterns are not plotted in the low-angle region (2θ angles lower than 7° in the present case) because the computed "background" shape in this region is not compatible with that measured on experimental patterns. The origin of this discrepancy is discussed below.

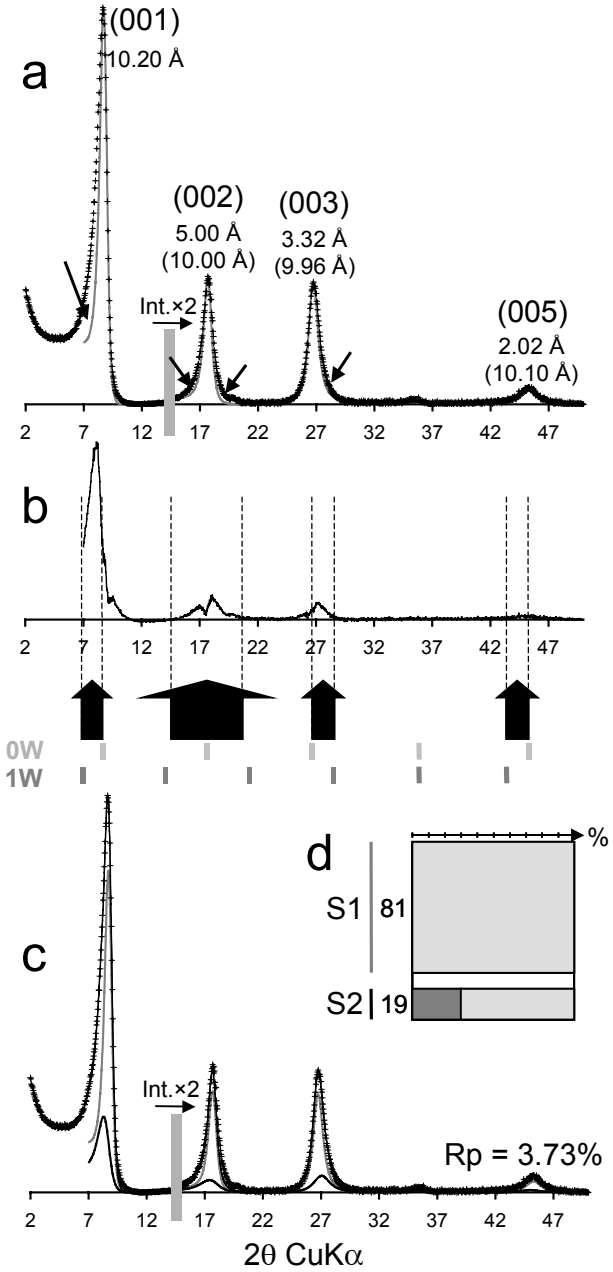

Figure 2. *Basic principle of the strategy used to fit experimental XRD patterns (see text for details).* ***a****) The experimental pattern of sample K-SWy-1 recorded at 0% RH is shown as crosses, whereas the XRD pattern calculated for a pure dehydrated smectite (100% 0W layers) is shown as a gray line. Values in parentheses correspond to ℓ×d(00ℓ) ideal positions.* ***b****) The maxima of the difference plot between experimental and calculated patterns are located between elementary contributions corresponding to 0W and 1W layer types (light and dark gray ticks, respectively).* ***c****) The optimum fit to the experimental data, shown as a solid line, consists of a mixture of the initial pure dehydrated structure with a mixed-layer structure (70:30 ratio between 1W and 0W layers). These two elementary contributions are shown as bold gray and solid lines, respectively.* ***d****) Schematic representation of the structure model used to fit the experimental XRD pattern. Relative proportions, expressed in wt%, of the two elementary mixed-layer structure contributions are plotted on the y-axis whereas their compositions (relative proportions of the different layer types) are plotted on the x-axis. Light gray and dark gray bars represent 0W and 1W layers, respectively.*

RESULTS

Qualitative description of experimental patterns

Figure 3 shows the evolution as a function of RH of the *d*(001) values measured on the experimental XRD patterns. These values are also listed in Table 1 together with the full width at half maximum intensity (FWHM) of the 001 reflection. Table 1 also includes the standard deviation of the departure from rationality (ξ) of the 00ℓ reflection series. This latter parameter is calculated as the standard deviation of the ℓ×*d*(00ℓ) values calculated for all measurable reflections over the 2θ = 2-50° range. On Figure 3, the usual hydration states are observed for smectites with 0W layers (*d*(001) at 9.6-10.1 Å) observed only at 0% RH for Na-, K-, and Sr-SWy-1, 1W layers (*d*(001) at 12.3-12.7 Å), 2W layers (*d*(001) at 15.0-15.8 Å) as given by Sato et al. (1992).

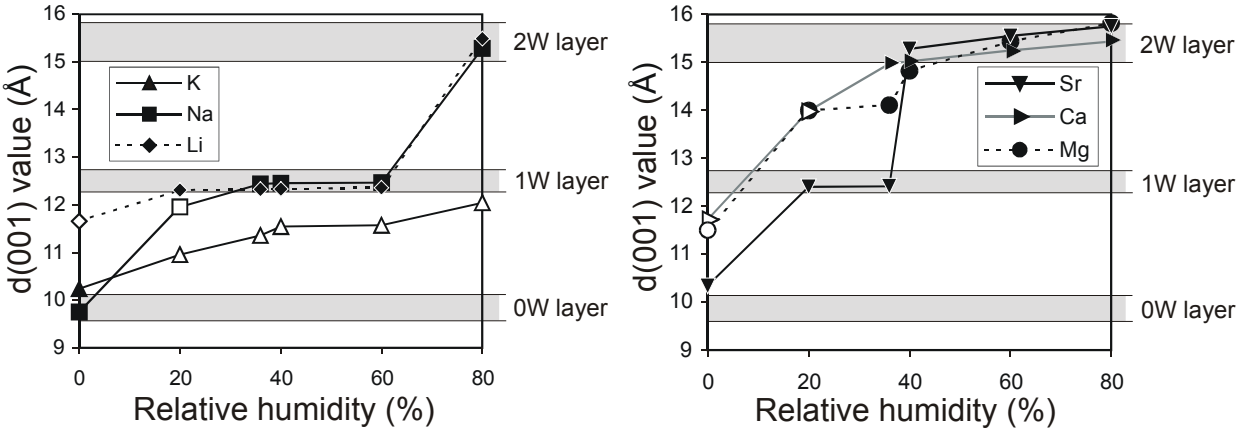

Figure 3. *Variations of the basal spacing d(001) measured on experimental XRD patterns as a function of relative humidity for samples saturated with monovalent and divalent cations. d(001) values are plotted as open symbols when the departure from rationality parameter (ξ) determined for the basal reflection series (see text for details) is higher than 0.4 Å. Light gray areas represent commonly reported d(001) values reported for bi-hydrated (d(001) at 15.0-15.8 Å), mono-hydrated (d(001) at 12.3-12.7 Å) and dehydrated smectites (d(001) at 9.6-10.1 Å).*

However, the common coexistence of different hydration states are identified both from a *d*(00ℓ) value intermediate between those corresponding to the usual discrete hydration states (gray domains in Fig. 3) and from a high ξ value indicating the irrationality of 00ℓ reflections (open symbols in Fig. 3). K-SWy-1, for example, shows mostly coexisting hydration states in Figure 3. The heterogeneity of hydration states, which leads to the interstratification of different layer types, produces an increased FWHM of the diffraction maxima as illustrated in Figure 4 which shows the correlation between the ξ parameter and the FWHM measured on the 001 reflection. From Figures 3 and 4, maximum values can be defined for both the FWHM of the 001 reflection (2θ = 1.1°) and the ξ parameter (0.4 Å) limiting the "homogeneous" hydration domains. Values higher than these limits correspond to an extremely heterogeneous hydration state and/or to the transition between two discrete hydration states.

Sample	K			Na			Li		
	d(001)	FWHM	ξ, X_i	*d*(001)	FWHM	ξ, X_i	*d*(001)	FWHM	ξ, X_i
~0%	10.24	1.07	0.14, 3	9.75	0.85	0.07, 4	11.66	1.39	0.52, 3
20%	10.95	1.53	0.64, 3	11.96	1.17	0.53, 4	12.31	0.59	0.04, 4
~35%	11.36	1.57	0.86, 3	12.44	0.68	0.10, 3	12.32	0.58	0.04, 4
40%	11.54	1.51	1.34, 2	12.45	0.66	0.02, 3	12.33	0.59	0.03, 4
60%	11.57	1.51	1.34, 2	12.47	0.72	0.01, 3	12.36	0.66	0.04, 4
80%	12.04	1.82	1.69, 2	15.28	0.75	0.28, 3	15.49	0.73	0.28, 4

Sample	Sr			Ca			Mg		
	d(001)	FWHM	ξ, X_i	*d*(001)	FWHM	ξ, X_i	*d*(001)	FWHM	ξ, X_i
~0%	10.34	0.82	0.28, 4	11.72	1.12	0.50, 4	11.50	1.25	0.45, 4
20%	12.40	0.54	0.02, 4	13.98	1.24	0.93, 4	14.00	0.97	0.28, 4
~35%	12.41	0.51	0.03, 4	14.97	0.70	0.27, 4	14.11	0.98	0.31, 4
40%	15.28	0.56	0.14, 4	15.02	0.72	0.27, 4	14.83	0.81	0.17, 4
60%	15.56	0.47	0.06, 4	15.25	0.67	0.23, 4	15.44	0.78	0.28, 4
80%	15.75	0.47	0.06, 4	15.43	0.68	0.20, 4	15.82	0.70	0.14, 4

Note: Position (*d*(001)) and FWHM of the 001 reflection are given in Å and in °2θ Cu Kα, respectively. The ξ parameter which accounts for the departure from rationality of the 00ℓ reflection series is calculated as the standard deviation of the $\ell \times d(00\ell)$ values calculated for the X_i measurable reflections over the 2-50°2θ Cu Kα angular range

Table 1. *Evolution of the basal reflection qualitative describers (position, width and rationality) as a function of relative humidity.*

However, within these "homogeneous" or "heterogeneous" hydration domains additional structural features can be determined from the careful examination of experimental XRD patterns (Fig. 5). In particular, within homogeneous 2W domains (Na-SWy-1 and Li-SWy-1: 80% RH, Sr-SWy-1: 40-80% RH, Ca-SWy-1: 35-80% RH and Mg-SWy-1: 20-80% RH) the position and the width (FWHM) of the 001 reflection vary as a function of RH together with the ξ parameter (Table 1). Specifically, for samples saturated with divalent cations the *d*(001) value increases with increasing RH whereas both the FWHM of the 001 reflection and the ξ parameter decrease. On experimental XRD patterns, the 002 reflection appears as a sharp and well-defined reflection only when the values of the latter two parameters are minimized (Sr-SWy-1: 60-80% RH, Ca-SWy-1: 80% RH and Mg-SWy-1: 60-80% RH, Figs. 5d, 5e, 5f). The position of the 001 reflection also varies as a function of RH within homogeneous 1W hydration state (Na-SWy-1: 35-60% RH, Li-SWy-1: 20-60% RH, and Sr-SWy-1: 20-35% RH) whereas other qualitative parameters remain constant for a given sample (Table 1). A homogeneous dehydrated state is observed only under vacuum conditions (0% RH) for K-SWy-1 , Na-SWy-1 and Sr-SWy-1 samples. The experimental XRD patterns of these three samples exhibit well-defined sharp 00ℓ reflections (Figs. 5a, 5b, 5d).

In contrast, the presence of important hydration heterogeneities induce specific features on experimental XRD patterns (K-SWy-1: 20-80% RH, Na-SWy-1: 20% RH, Li-SWy-1 and Mg-SWy-1: 0% RH, and Ca-SWy-1: 0-20% RH). For example, XRD patterns of K-SWy-1 over the 20-80% RH range show well-defined reflections only at 11.0-12.0 Å and ~3.25 Å (Fig. 5a). Other reflections appear as broad and diffuse maxima. The sharpness of the ~3.25 Å maximum is related to the proximity between the 003 reflection of dehydrated smectite (~3.3 Å) and the 004 reflection of the mono-hydrated smectite (~3.1 Å). In addition, note that for higher RH values (40-80% RH) the FWHM of the 001 reflection is at a maximum although its position is close to the usual position for 1W layers. This result may be related to the increasing proportion of 2W layers, or to the residual presence of a high proportion of 0W layers. In the latter case, the shift in position of the 001 reflection induced by a relatively large proportion of 0W layers is limited because the structure factor of 0W layers is much smaller than that of 1W layers over the considered angular range, whereas the interstratification leads to increased FWHM values (Drits et al. 1994). If the heterogeneity is produced by the presence of 2W layers, the diffraction maximum at ~3.25 Å remains mostly unaffected as interferences with the 005 reflection of a 2W smectite (at ~3.10 Å) would not cause broadening. For Na-SWy-1 recorded at 20% RH, the measured irrationality of the 00ℓ reflection positions is associated, as for K-SWy-1, with a significant broadening of all diffraction maxima except for the two reflections at ~12.0 Å and ~3.10 Å, which remain sharp and well defined (Fig. 5b). For Li-SWy-1 at 0% RH, note that even the maximum at ~3.10 Å is significantly broadened (Fig. 5c). For Ca-SWy-1 at 0% RH, the position of the 001 reflection at ~11.7 Å is shifted away from values expected for a 1W smectite. In addition there is a significant broadening of this reflection (2θ = 1.12°, Table 1). Accordingly, the ξ parameter is relatively large (0.50 Å, Table 1) and the reflection at ~2.95 Å is poorly defined, which occurs only when heterogeneous hydration states coexist within the sample. Similar observations can be made on the XRD pattern recorded for Mg-SWy-1 at 0% RH (Fig. 5f). For Ca-SWy-1 at 20% RH, the ~3.1 Å peak is even more diffuse, in agreement with the large values of the FWHM of the 001 reflection and of the ξ parameter (2θ = 1.24° and 0.93 Å, respectively, Table 1).

Qualitative descriptions such as those above have allowed the determination of the main hydration states of smectites by using the position of the 001 reflection, and the characterization of smectite hydration properties as a function of the magnitude and location of layer charge (Harward and Brindley 1965; Harward et al. 1969; Yamada et al. 1994; Tamura et al. 2000). Parameters such as FWHM of the 001 reflection, or the irrational character of 00ℓ reflections provide additional data on the hydration state of these minerals and especially on their hydration heterogeneity (Watanabe and Sato 1988; Sato et al. 1992). However, results described above indicate that although the general descriptions are similar for all parameters, specific features of the XRD patterns, such as the resolution of the 002 reflection for 2W smectite (e.g.), are not accounted for by parametric descriptions. Furthermore, although these parameters allow the assessment of coexisting smectites layers with different hydration states in the same sample, they do not provide detailed insight into this heterogeneity. To achieve this goal, and in particular to determine quantitatively the relative proportions of the different layer types and their structural characteristics (e.g., layer thickness and number of interlayer H_2O molecules) the experimental XRD patterns were modeled using a trial-and-error approach described by Drits and Tchoubar (1990).

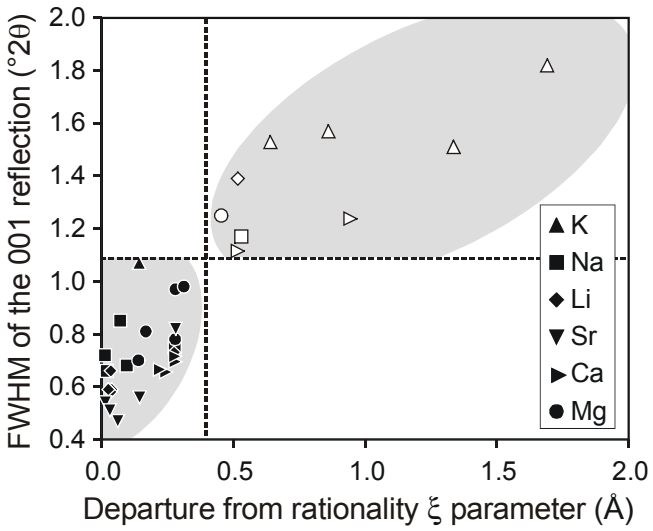

Figure 4. FWHM of the (001) reflection as a function of the departure from rationality parameter ξ (see text for details). Values of these two parameters (1.1°2θ Cu Kα, and 0.4 Å, respectively) limiting the "homogeneous" hydration domains are shown as dotted lines. Open and solid symbols as in Figure 3.

Modeling of X-ray diffraction profiles

XRD patterns were fitted using the strategy described above. Structural models to obtain optimum fits shown in Figure 5 are described schematically (relative proportion and composition of the different mixed-layer structure contributions) in Figure 6. The relative proportions of the different layer types are reported in Figure 7 as a function of RH, whereas structural parameters are listed in Table 2.

K-SWy sample. At 0% RH, the optimum model (described in the Methods section) is consistent with the qualitative description of the sample with a major contribution from a pure 0W smectite and a minor contribution from a mixed-layer structure containing 0W and 1W layers in a 70:30 ratio (Fig. 6a). The latter mixed-layer structure accounts for the low-angle asymmetry of the 001 reflection and for the tail broadening of the 002 reflection. Layer thickness of both 0W and 1W layers (10.0, and 12.4 Å, respectively) are consistent with published values. The broadening of the second-order diffraction maximum with increasing RH (Fig. 5a) is related to the increasing proportion of 1W and 2W layers for each of the two mixed-layer structure contributions (Fig. 6a). The two mixed-layer structures also account for the increase of the ξ parameter with increasing RH (Table 1). The increased proportion of 1W layers with increasing RH produces a shift of the ~3.25 Å diffraction maximum toward higher angles. However, 0W layers are still prevailing at 80% RH, although the sample was not totally dehydrated before collecting this XRD pattern. At this high RH value, the position of the 001 reflection (12.04 Å, Table 1) differs significantly from the value expected for 0W smectite, because of the contrasting structure factors of 0W and 1W layer types (Drits et al. 1994). The large FWHM value measured for the 001 reflection results likely from the combination of the large number of 0W layers and of the minor presence of 2W layers. Structural parameters leading to the optimal fits (Fig. 5a) such as σ*, N and σ_z do not vary significantly as a function of RH (4-5°, 8-13 layers and 0.20-0.25 Å, respectively, Table 2).

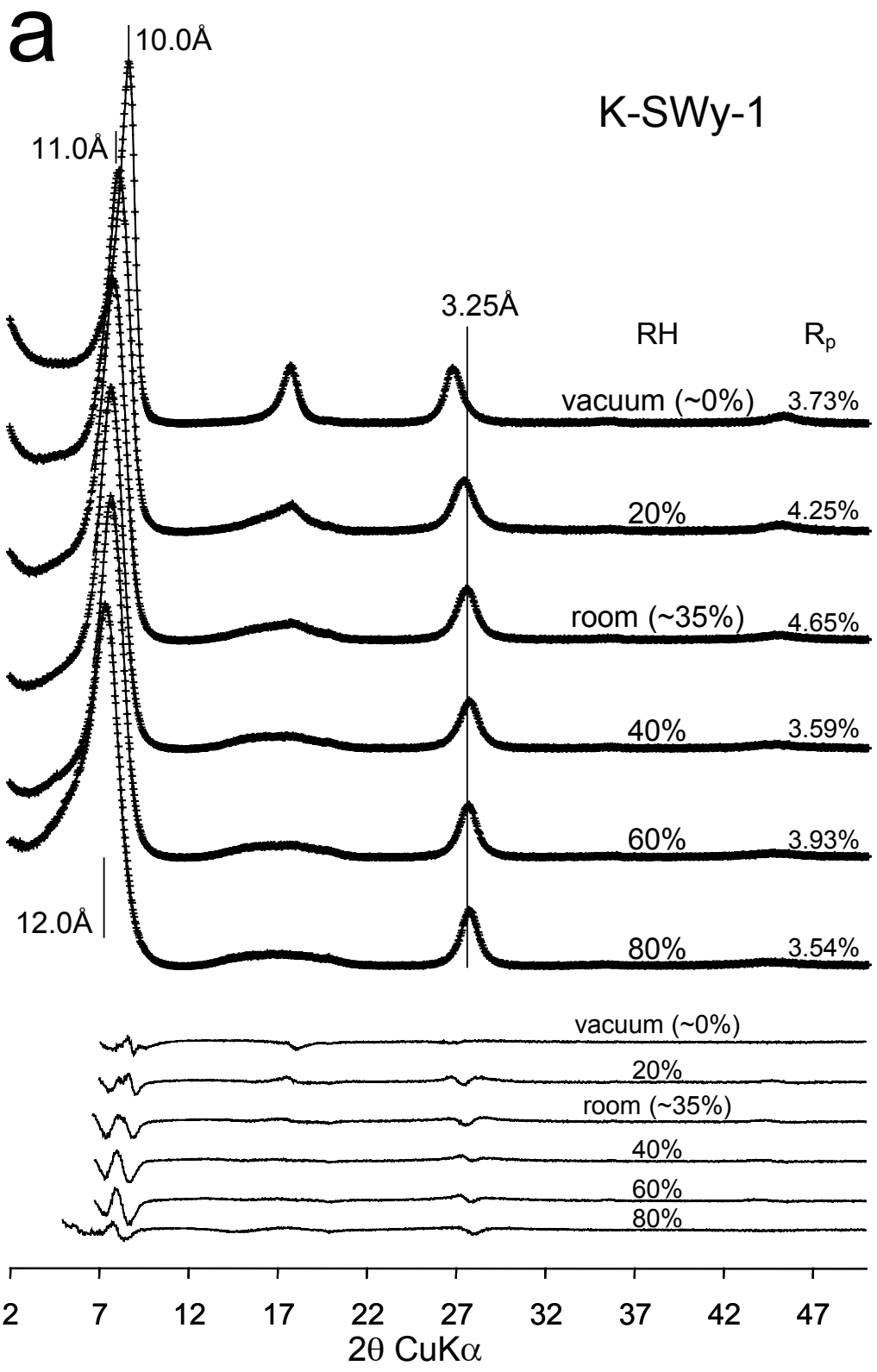

Figure 5. *Comparison between experimental and calculated XRD patterns as a function of RH. Experimental and calculated optimal XRD patterns are shown as crosses and as solid lines, respectively.* ***a****) Sample K-SWy-1.* ***b****) Sample Na-SWy-1.* ***c****) Sample Li-SWy-1.* ***d****) Sample Sr-SWy-1.* ***e****) Sample Ca-SWy-1.* ***f****) Sample Mg-SWy-1. For Na-, Li-, Sr-, Ca- and Mg-SWy samples, the gray bar indicates a modified scale factor for the high-angle region.*

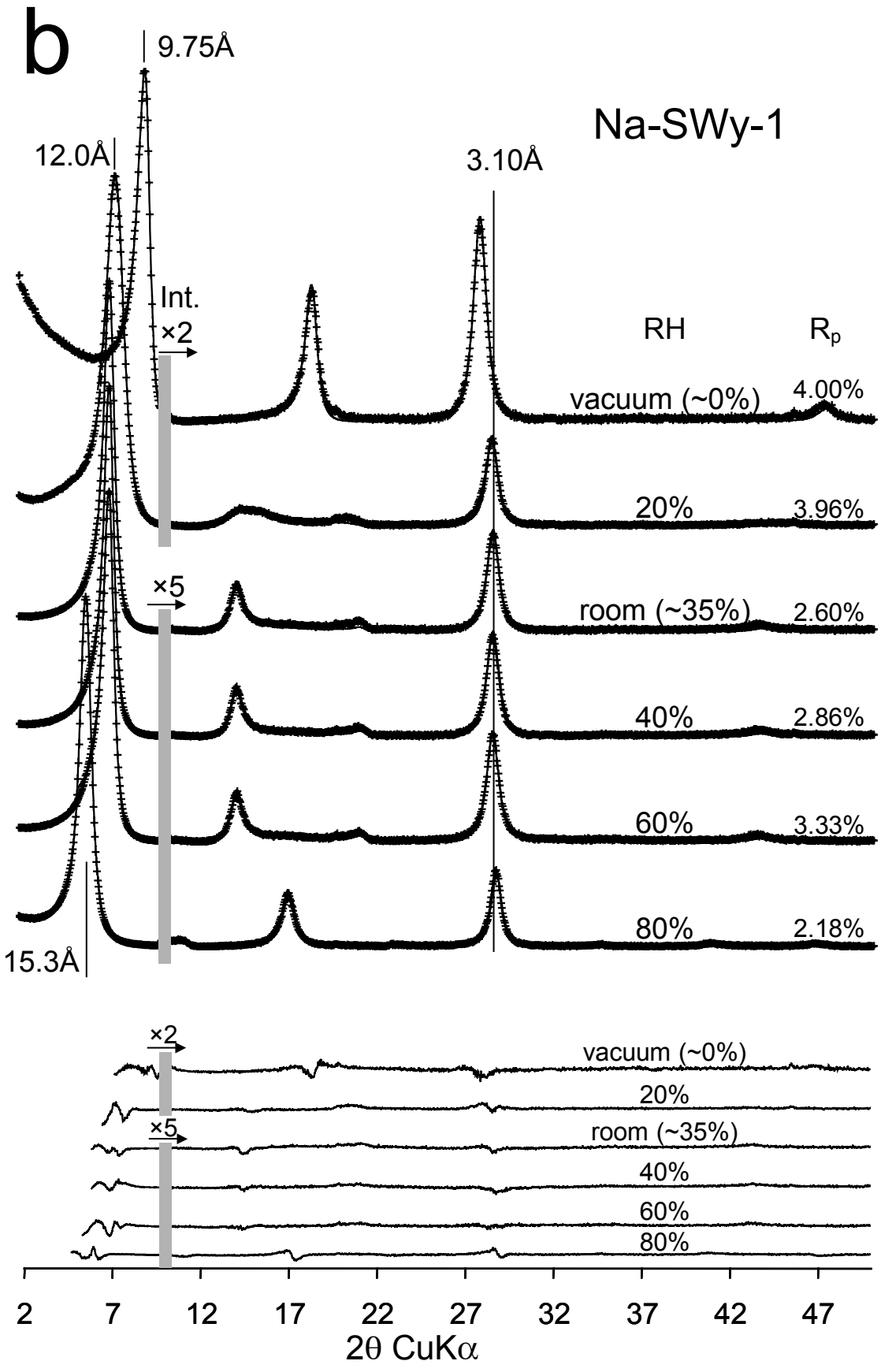

Figure 5. *Continued.*

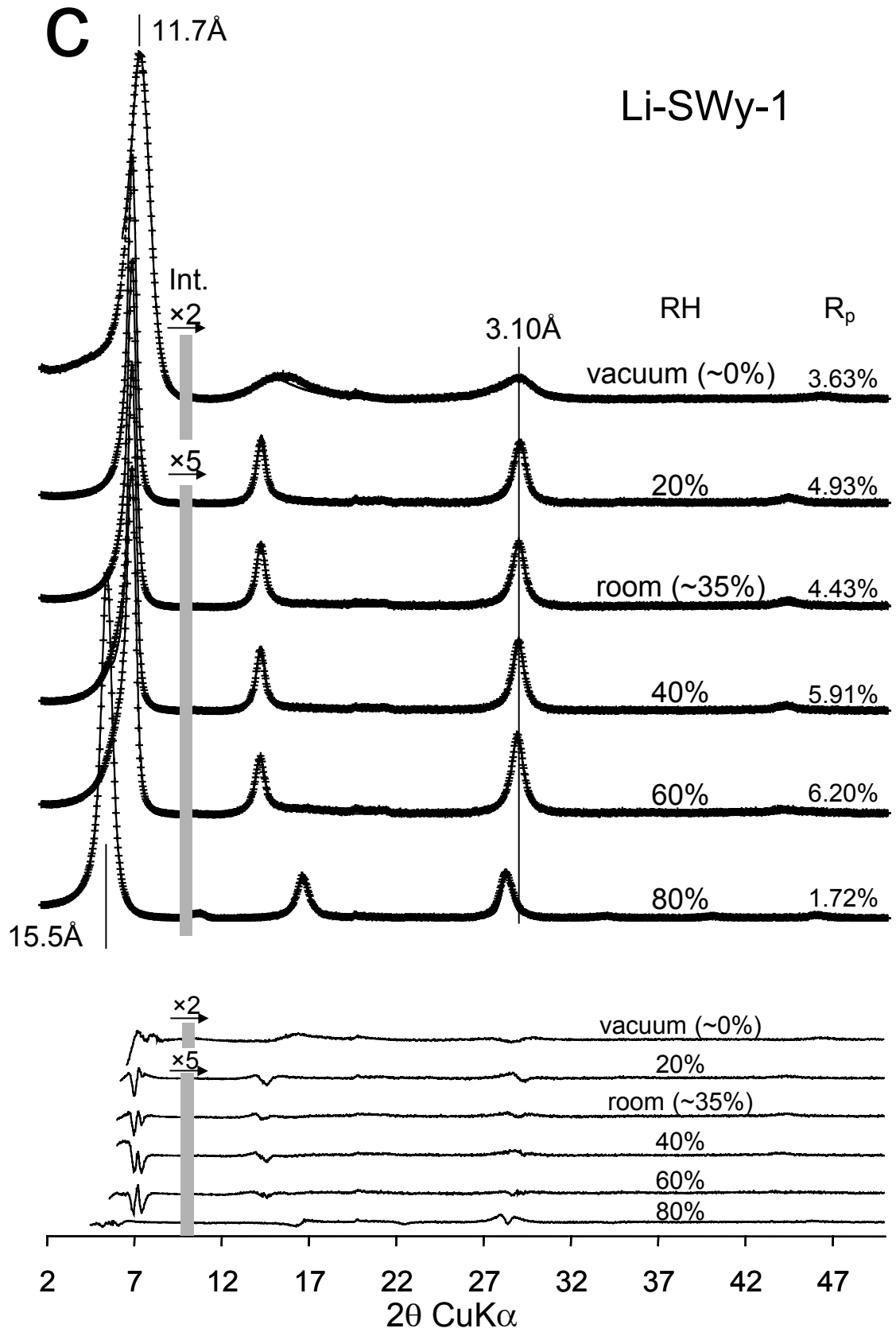

Figure 5. *Continued.*

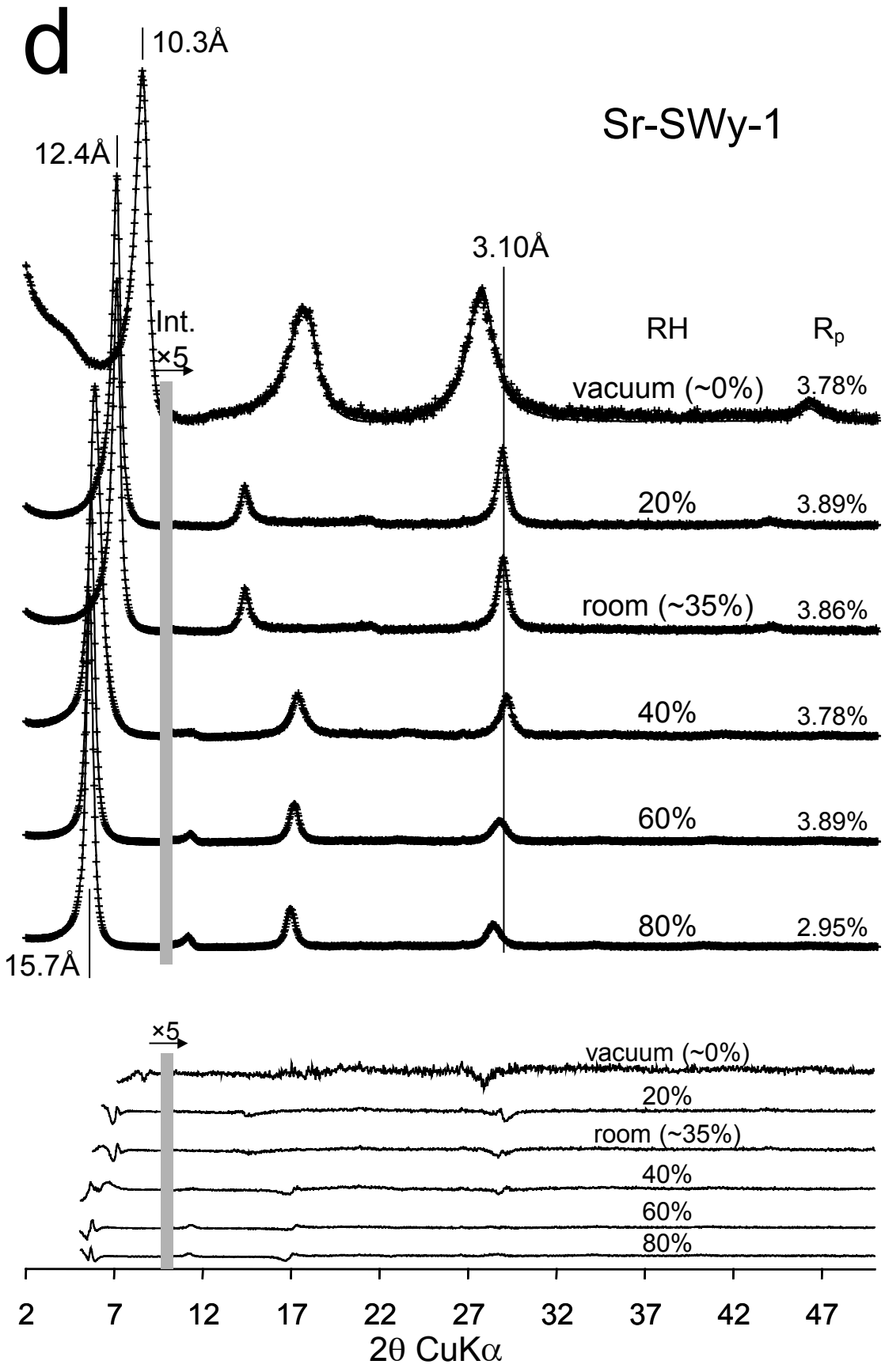

Figure 5. *Continued.*

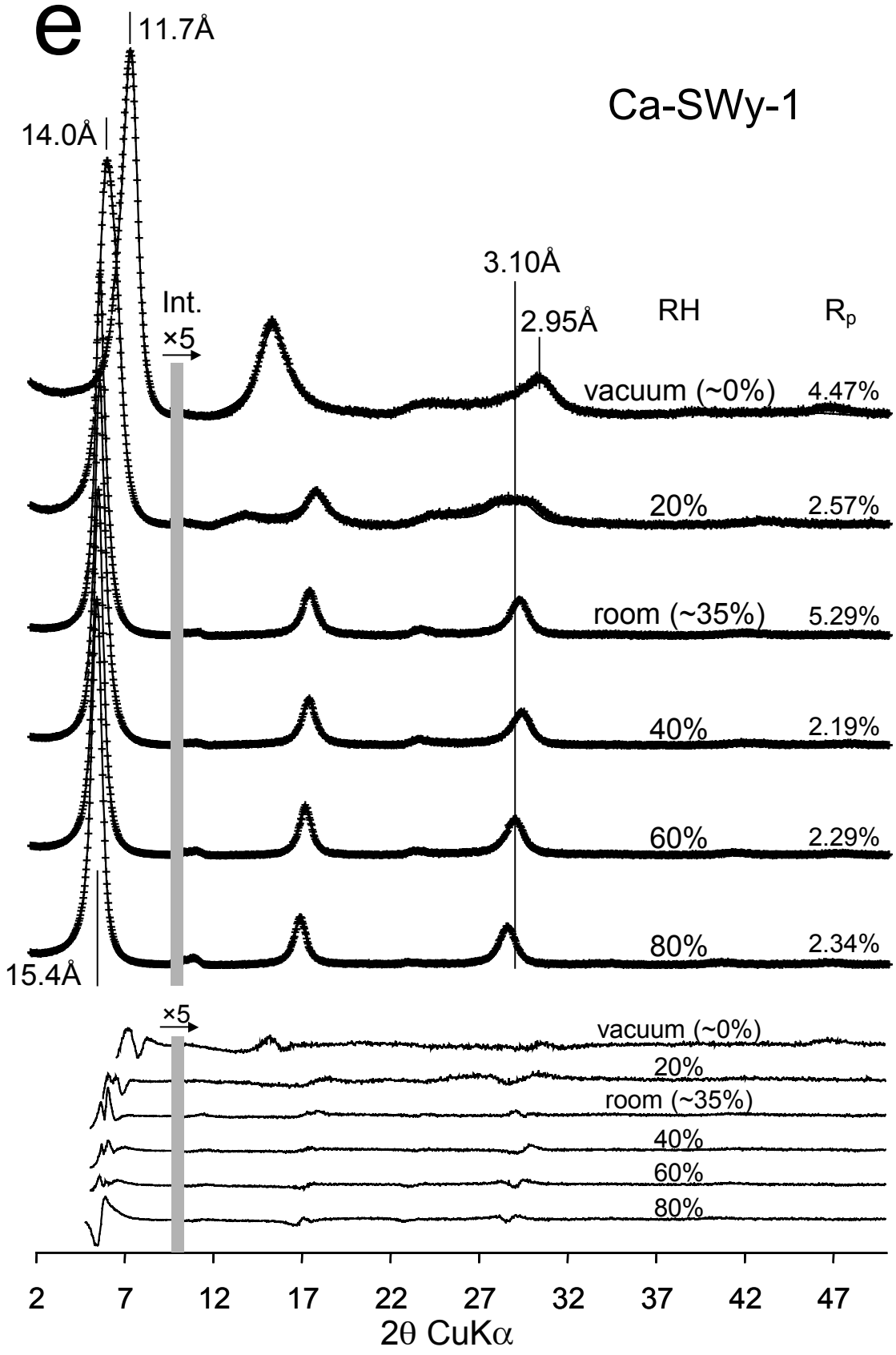

Figure 5. *Continued.*

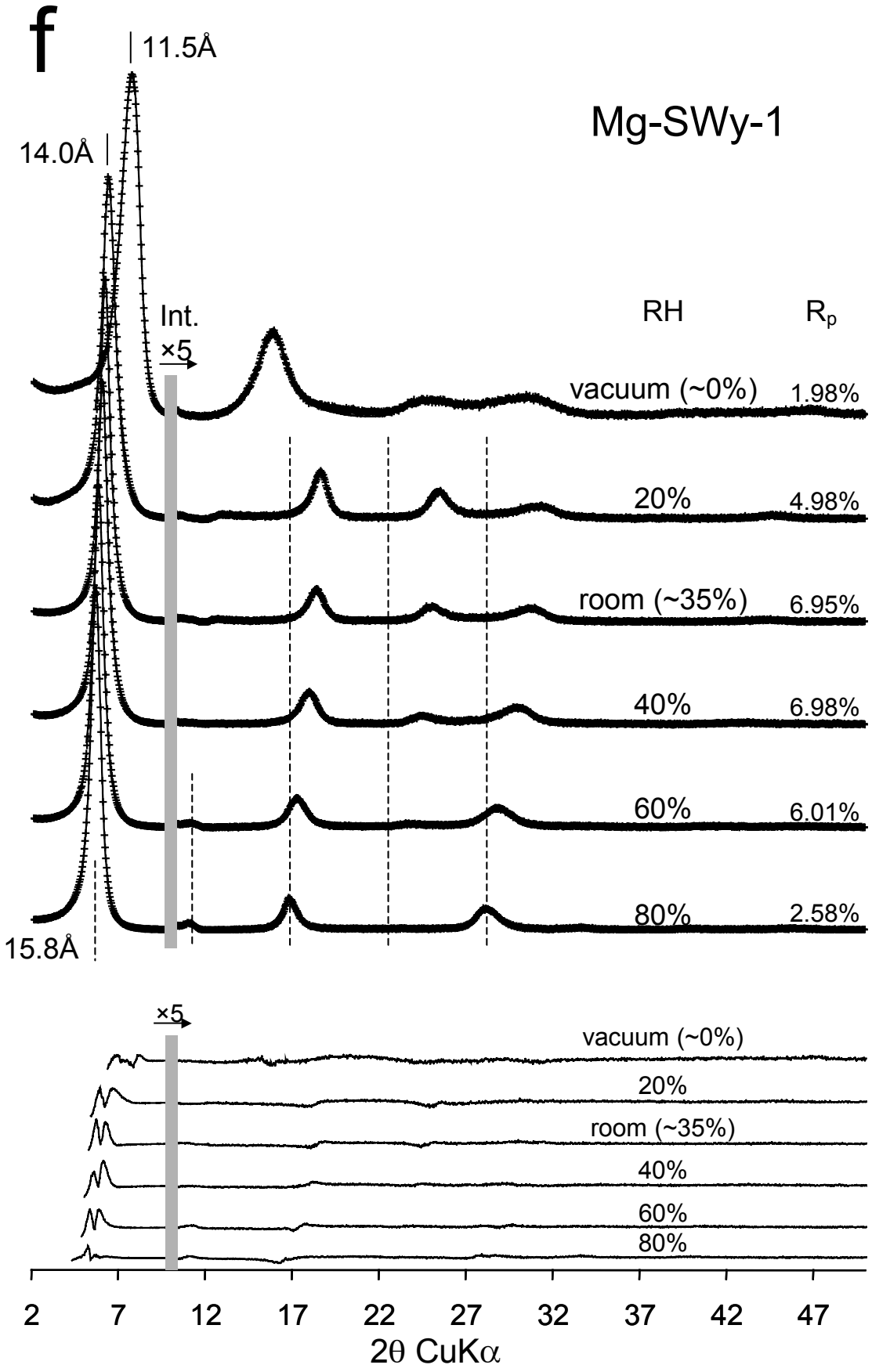

Figure 5. *Continued.*

Na-SWy sample. In agreement with its qualitative description, and with the presence of sharp and well-defined diffraction maxima, this sample contained a large proportion of 0W, 1W, and 2W layers at 0%, 35-60, and 80% RH, respectively. At these different RHs, the main layer type was essentially present in a major mixed-layer structure exhibiting little, if any, hydration heterogeneity. A minor mixed-layer structure accounts for most of the hydration heterogeneity. At 0% RH, this minor mixed-layer structure produces low-angle asymmetry of the 001 reflection and tail broadening of the 002 reflection. From 35-60% RH, the minor mixed-layer structure accounts for the low-angle asymmetry of the 001 reflection (at ~12.4 Å) and for the broad hump on the high-angle side of the 002 reflection. At 80% RH, the minor mixed-layer structure contributes on the high-angle side of the 001 reflection (~15.3 Å) and also accounts for the slight asymmetries of 003 and 005 reflection (~5.2 and ~3.1 Å, respectively).

As expected from the high values measured for both the FWHM of the 001 reflection and the ξ parameter (Table 1), hydration of this sample is more heterogeneous at 20% RH. In this case, two mixed-layer structures are present in similar proportions, and they both include at least two layer types in significant proportions. As a result, 1W and 0W layers, which prevail in this intermediate hydration state, account for 63 and 33% of all layers, respectively (Figs. 6b, 7b). The two mixed-layer structures contributions describing this experimental XRD pattern give similar contributions to the diffracted intensity. However, the small composition difference between the two mixed-layer structures allows for a better fit to the broadened and diffuse maxima.

As a result of experimental constraints, XRD patterns of Na-SWy-1 were collected from two oriented slides. One was used for the 0% and 20% RH measurements, whereas the other covered the 35-80% RH range. This difference is especially visible on the σ^* value (5-6°, and ~3° for the 0-20 and 35-80% RH ranges, respectively, Table 2), and possibly on the σ_z parameter. Despite this experimental hiatus, values obtained for all other structural parameters are consistent throughout the range of RH (Table 2).

Li-SWy sample. In agreement with the low values of the FWHM of the 001 reflection and of the ξ parameter (Table 1), XRD patterns recorded for Li-SWy-1 at 20-60% RH can be satisfactorily reproduced with a main homogeneous 1W smectite and the accessory contribution of a mixed-layer structure containing all three layer types (Figs. 5c, 6c). The mixed-layer structure accounts for the slight asymmetry of the 001 reflection and for the broad hump on the high-angle side of the 002 reflection. The hump increases with increasing RH from the growing proportion of 2W layers. At 80% RH, 2W layers prevail but each mixed-layer structure includes a significant proportion of 1W layers, and even a few 0W layers (Figs. 6c, 7c). The minor mixed-layer structure contribution allows fitting better the high-angle side of the 001 and 005 peaks, and the low-angle side of the 003 reflection. The maximum hydration heterogeneity occurs at 0% RH, and a satisfactory fit was achieved by using two mixed-layer structures contributions (38:62 ratio), each containing 0W and 1W layers. The main features of these two contributions to the diffracted intensity are similar although shifted in position as a result of the contrasting proportions of the two layer types (30, and 50 % of 0W layers respectively). The combination of these similar features and of their positional shift allowed reproducing the broad and diffuse diffraction maxima obtained for the second and third order reflections.

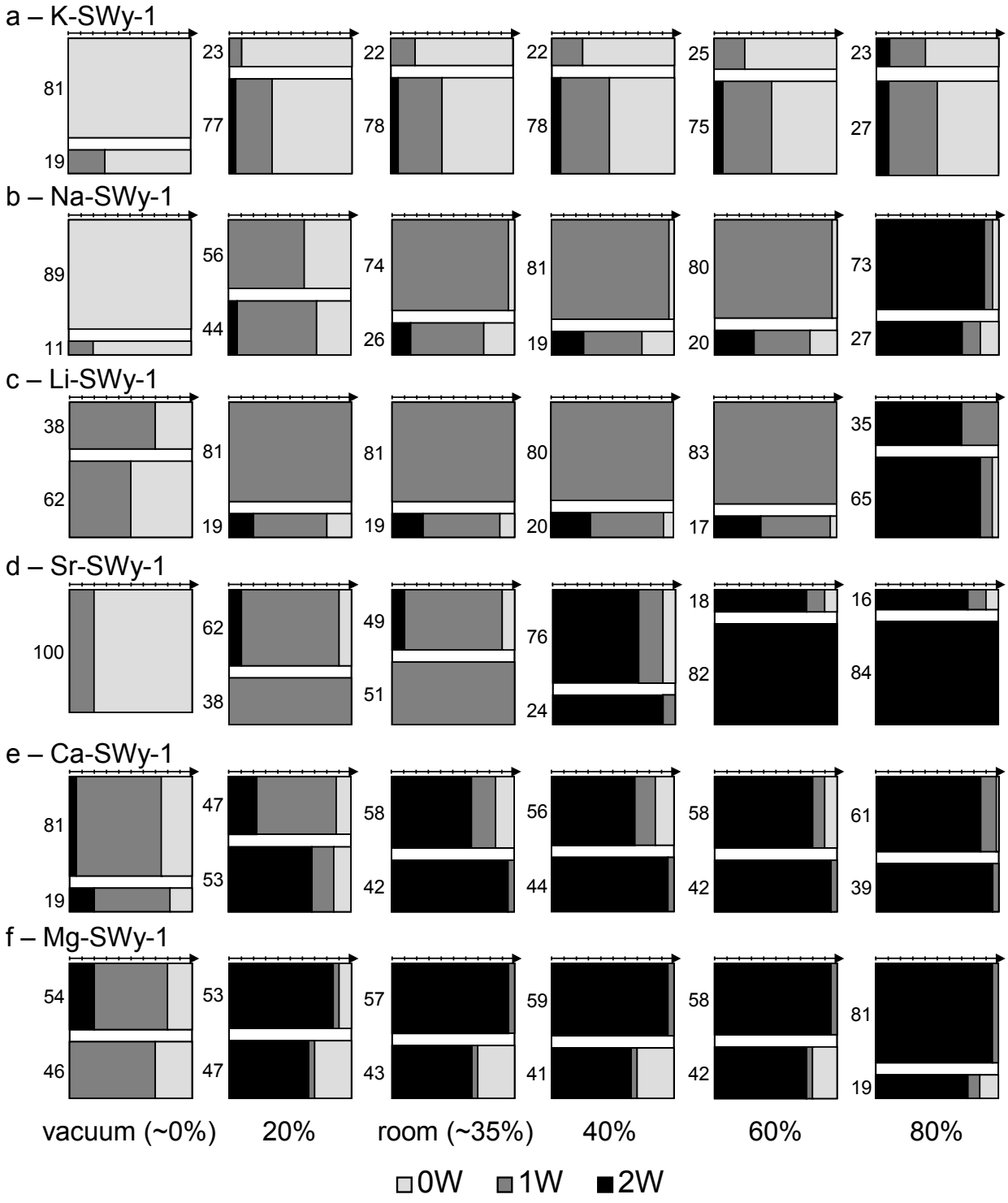

Figure 6. *Structure models obtained from XRD profiles modeling for all samples as a function of RH. Symbols and notations as in Figure 2d (solid bars represent 2W layers).*

K-SWy						
RH	0	20	room	40	60	80
L. Tck. 2W	-	15.55	15.55	15.55	15.55	15.55
nH_2O		2*3.2	2*3.2	2*3.2	2*3.2	2*3.2
L. Tck. 1W	12.40	12.42	12.50	12.55	12.60	12.65
nH_2O	2.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
L. Tck. 0W	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
N	7.5	12.0	11.0	12.0	13.0	9.0
σ^*	4.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
σ_z	0.25	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
Na-SWy						
RH	0	20	room	40	60	80
L. Tck. 2W	-	15.40	15.45	15.45	15.45	15.45
nH_2O		2*3.2	2*3.2	2*3.2	2*3.5	2*3.5
L. Tck. 1W	12.30	12.37	12.45	12.46	12.47	12.55
nH_2O	2.8	3.0	3.3	3.6	3.8	4.5
L. Tck. 0W	9.60	9.60	9.60	9.60	9.60	9.8
N	7.5	9.5	7.5	7.5	7.0	6.5
σ^*	6.0	5.0	3.2	2.8	3.0	2.8
σ_z	0.15	0.15	0.22	0.25	0.22	0.17
Li-SWy						
RH	0	20	room	40	60	80
L. Tck. 2W	-	15.50	15.55	15.55	15.55	15.75
nH_2O		2*2.6	2*2.6	2*2.6	2*2.6	2*3.2
L. Tck. 1W	12.10	12.255	12.265	12.28	12.296	12.40
nH_2O	2.2	3.7	3.9	3.9	4.2	4.2
L. Tck. 0W	9.60	9.60	9.60	9.60	9.60	9.60
N	7.0	9.5	9.5	9.0	7.8	7.5
σ^*	10.0	6.0	6.0	6.0	6.0	3.7
σ_z	0.40	0.23	0.23	0.23	0.23	0.20

Table 2. *Optimum structural parameters used for the simulation of XRD profiles.*

Sr-SWy						
RH	0	20	room	40	60	80
L. Tck. 2W	-	15.10	15.30	15.30	15.53	15.73
nH_2O		2*2.5	2*3.0	2*3.0	2*3.0	2*3.0
L. Tck. 1W	11.90	12.35	12.35	12.40	12.58	12.70
nH_2O	2.0	3.0	3.0	3.5	3.5	5.5
L. Tck. 0W	9.80	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
N	11.0	10.0	10.0	9.0	7.5	7.5
σ^*	10.0	6.0	6.0	5.5	5.5	5.5
σ_z	0.25	0.25	0.25	0.30	0.35	0.35
Ca-SWy						
RH	0	20	room	40	60	80
L. Tck. 2W	14.30	14.79	15.10	15.11	15.30	15.51
nH_2O	2*2.5	2*2.6	2*3.3	2*3.3	2*3.3	2*3.3
L. Tck. 1W	11.65	12.58	12.75	12.76	12.80	12.85
nH_2O	1.5	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
L. Tck. 0W	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
N	8.0	8.0	8.0	8.0	7.0	6.0
σ^*	7	11.0	7.0	7.5	7.0	6.5
σ_z	0.35	0.36	0.27	0.27	0.27	0.27
Mg-SWy						
RH	0	20	room	40	60	80
L. Tck. 2W	13.90	14.20	14.45	14.80	15.42	15.80
nH_2O	2*1.73	2*1.73	2*1.73	2*3.0	2*3.0	2*3.2
L. Tck. 1W	11.50	12.10	12.30	12.50	12.70	13.00
nH_2O	2.5	2.5	3.0	3.0	3.5	3.5
L. Tck. 0W	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
N	8.0	8.0	7.0	6.5	6.5	6.0
σ^*	9.0	5.5	5.2	5.2	5.2	5.2
σ_z	0.45	0.45	0.45	0.52	0.52	0.52

Note: Layer thickness (L. Tck.) of bi-hydrated, mono-hydrated and dehydrated layers (2W, 1W and 0W layers, respectively) are given in Å. For hydrated layers, the amount of interlayer H_2O molecules is indicated per $O_{20}(OH)_4$. N is the mean number of layers in the coherent scattering domain, orientation parameter σ^* and layer thickness variability parameter (σ_z) are given in ° and in Å, respectively.

Table 2. *Continued.*

Sr-SWy sample. The sharp and well-defined maxima observed on all XRD patterns for Sr-SWy-1 were modeled assuming a major homogenous contribution (Figs. 5d, 6d). For example, a homogeneous 2W smectite represents the main contribution over the 60-80% RH range. In addition to this homogeneous phase, a minor mixed-layer structure, incorporating all three layer types accounts for the broadened tails of all reflections and for the high-angle side asymmetry of the 001 reflection. At 40% RH, hydration heterogeneity occurs as expected from the increased ξ parameter (0.14 Å as compared to 0.06 Å for the 60-80% RH range, Table 1). For this RH value, 2W layers prevail at ~75% of all smectite layers (Fig. 7d), but 0W and 1W layers coexist in the two mixed-layer structures contributing to the calculated pattern. The contributions of these two mixed-layer structures are quite similar, although their slight positional shift allows reproducing the faint asymmetry and broadening of the different reflections. From 40 to 80% RH, the intensity of the ~3.1 Å diffraction maximum decreases whereas the 002 reflection becomes sharper and better defined. The latter evolution of the peak profiles and intensity is related to the decreasing amount of 1W layers when 2W layers prevail (Fig. 7d). The decreased intensity of the ~3.1 Å diffraction maximum results from the increase of layer thickness for 2W layers which induces in turn a decrease of the structure factor.
A RH only 5% lower induces a dramatic hydration change as 1W layers are prevailing at 35% RH. A pure 1W smectite accounts for about half of the diffracted intensity. 1W layers are also prevailing in the complementary mixed-layer structure. The latter contribution accounts for the low-angle side asymmetry of the 001 and 004 reflections and for the high-angle side tail of the 002 reflection. A similar structure model was used to fit the XRD pattern of Sr-SWy-1 recorded at 20% RH although the mixed-layer structure accounts for about 60% of the diffracted intensity. The relative contribution of the pure 1W smectite is decreased. Finally, at 0% RH a unique mixed-layer structure dominated by 0W layers (80% of the layers) randomly interstratified with 1W layers was considered (Fig. 6d). Note on this experimental XRD pattern the presence of a broad reflection on the low-angle side of the 001 reflection. This reflection at ~22 Å could possibly correspond to a regular (R = 1 with maximum possible degree of order) mixed-layer structure containing similar proportions of 0W and 1W layers. However, all attempts to include this contribution to the overall fit proved unsuccessful, most likely because of intrinsic problems in fitting the low-angle region (see the Discussion section).

Ca-SWy sample. XRD patterns recorded for the Ca-SWy-1 sample over the 35-80% RH range were all fitted assuming the coexistence of two mixed-layer structures with very consistent compositions (Figs. 5e, 6e). The most homogeneous one accounts for ~40% of the diffracted intensity and contains essentially 2W layers and a few 1W layers whereas the main mixed-layer structure contains the three layer types. The latter contribution accounts for the high-angle asymmetry of the 001 reflection, for the broadened tails of the 003 reflection and for the shift toward lower-angles of the 005 peak. All these features are reduced with increasing RH as the content of 0W and 1W layers decreases. However, the 002 reflection is systematically broad as an indication of the significant proportion of 0W and 1W layers in the structure, in contrast to the Sr-SWy-1 patterns at high RH values.
For lower RH values, smectite hydration is more heterogeneous, and the ~3.1 Å diffraction maximum is diffuse (Fig. 5e). At 0% RH, heterogeneity was described as resulting from the coexistence of two mixed-layer structures with similar compositions. 1W layers are prevailing in the two structures despite the essentially

dry atmosphere. Differences in the composition of these two mixed-layer structures were necessary for fitting the broadened tails of the 00ℓ reflections. At 20% RH, even though both mixed-layer structures contain the three layer types their respective contributions to the diffracted intensity are more contrasted, one being dominated by 1W layers whereas 2W layers prevail in the other one (Fig. 6e). These two mixed-layer structures equally contribute to the diffracted intensity to fit in particular the tabular shape of the complex diffraction maximum at ~3.1 Å (Fig. 5e). Both the similar intensity of these two contributions and their internal heterogeneity induce a significant irrationality of 00ℓ reflections (Table 1).

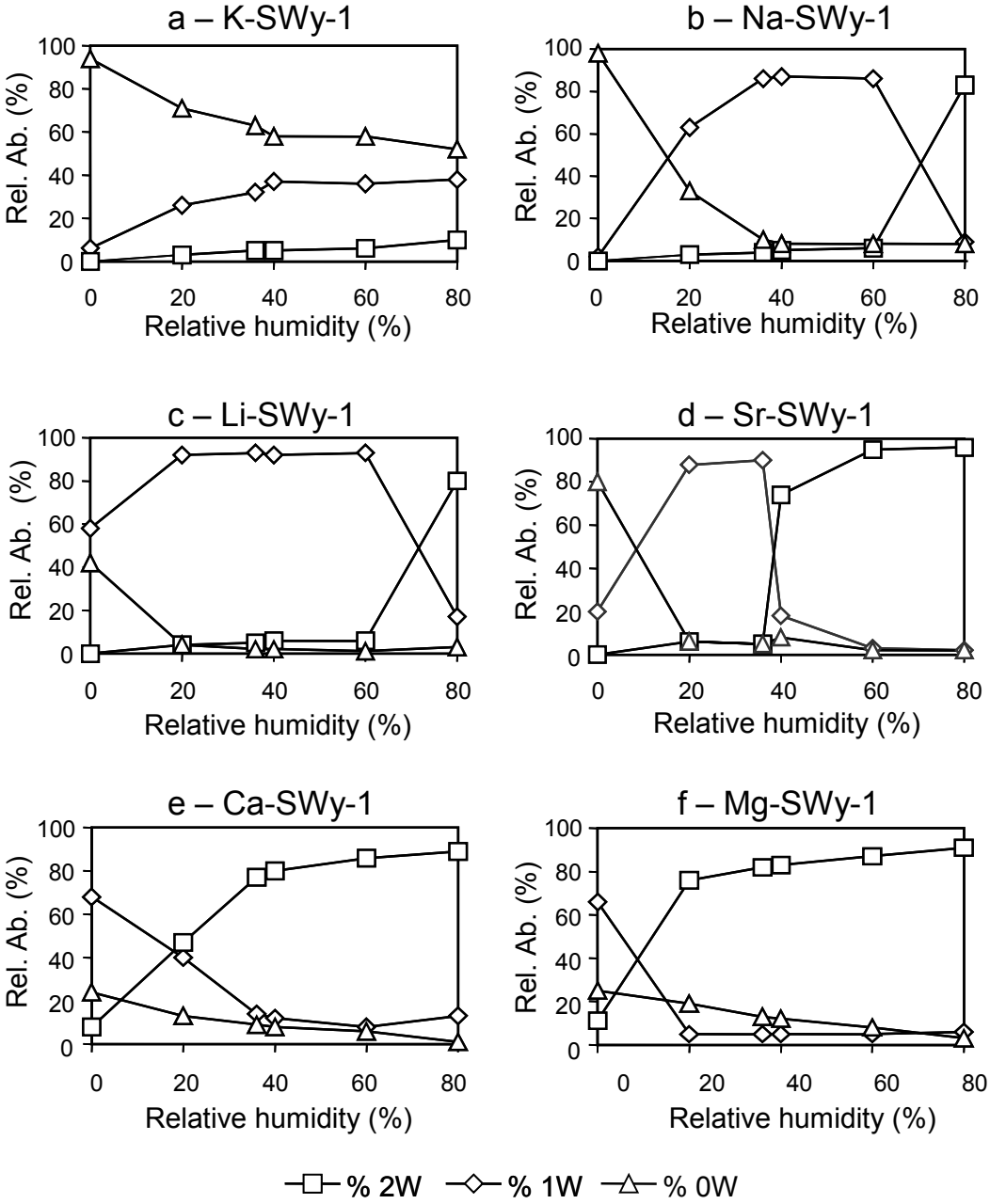

Figure 7. *Evolution of the relative abundance of different layer types (including all mixed-layer structures) as a function of RH for all samples.* ***a****) Sample K-SWy-1.* ***b****) Sample Na-SWy-1.* ***c****) Sample Li-SWy-1.* ***d****) Sample Sr-SWy-1.* ***e****) Sample Ca-SWy-1.* ***f****) Sample Mg-SWy-1. Triangles, diamonds, and squares represent 0W, 1W and 2W layers, respectively.*

Mg-SWy sample. Over the 20-80% RH range, one of the two mixed-layer structures essentially contains 2W layers (90-95%), and its relative amounts increases from 53-81% with increasing RH (Fig. 6f). A peculiar characteristic of the second mixed-layer structure, in which 2W layers also dominate, is the presence of 0W layers which systematically prevail over 1W layers. As a result, the 002 reflection is systematically diffuse. At 60 and 80% RH, the second contribution accounts for the high-angle asymmetry of the 001 reflection, and for the broadened tails of the 003 and 005 reflections. At lower RH (20-40% RH), experimental XRD patterns are strikingly different from those collected at 60-80% RH even though the structure models are similar (Fig. 6f). This is mostly due to the dramatic change in the layer thickness of 2W layers which is decreased to a stable value of 14.2-14.8 Å over the 20-40% RH range. This leads to a significant shift of the 003 and 005 reflections toward higher angles and to the strong increase in intensity of the 004 reflection. This increase results from the variation of the structure factor induced by the layer-thickness modification. These additional features indicate that the positional shift of the 001 reflection actually results from a modification of the layer thickness of 2W layers, rather than from the interstratification of different layer types. This hypothesis is consistent with the values determined for the FWHM of the 001 reflection and for the ξ parameter (0.8-1.0° and 0.2-0.3 Å, respectively, Table 1) which indicate a limited interstratification. For this RH range, the minor mixed-layer structure contribution accounts for the high-angle asymmetry of 001 and 004 reflections and for the low-angle asymmetry of 003 and 005 ones.

At 0% RH, hydration of the Mg-SWy-1 is more heterogeneous with the presence of two mixed-layer structure contributions, one containing the three layer types and the other only 0W and 1W layers. The diffraction features of these two mixed-layer structures are quite similar, and the positional shift resulting from their contrasting compositions allows fitting the broad and diffuse maxima of the experimental XRD patterns.

DISCUSSION

Hydration properties of SWy-1 as a function of interlayer cation (Ca, Na, K)

The above quantitative description of the smectite hydration evolution is consistent with previous studies of smectite hydration (Sato et al. 1992, e.g.). The XRD pattern at 0% RH for sample K-SWy-1 exhibits a rational series of basal reflections because the structure is dominated by 0W layers (Figs. 3, 7a). A similar dehydrated state was described at 20% RH by Sato et al. (1992), although in the present study the evolution toward a more hydrated state occurs at this RH. However, the irrationally limit used by Sato et al. (1992) is not clearly defined, and the observed differences may result from a different threshold. The marked hydration heterogeneity observed by these authors over the 20-60% RH range is in agreement with the present study, but they reported a homogeneous mono-hydrated state at 80% RH in contrast to the significant proportion of 0W layers reported in the present work.

The description of Na-SWy-1 (Sato et al. 1992) is also consistent with the present data, with the only significant difference being the onset of the hydration process at low RH values (<20% RH) as observed here. In contrast, Sato et al. (1992) describe the transition between dehydrated and mono-hydrated states for RH

values slightly higher than 20%. Finally, our study is consistent with that of Sato et al. (1992) for mostly homogeneous bi-hydrated state for Ca-SWy-1 over the 40-80% RH range, although they described the partial dehydration to the mono-hydrated state through highly heterogeneous structures for RH values of < 30%. At 0% RH, the *d*(001) value reported by Sato et al. (1992) is similar to our study, but they report a homogeneous hydration state for this RH in contrast to our results. Again, this difference may result from a different definition of the irrationality threshold in the two studies. Similar hydration behavior of homoionic SWy-1 has also been reported by Cases et al. (1992, 1997) and Bérend et al. (1995).

Qualitative indicators of smectite hydration heterogeneity

The ξ parameter, which accounts for the departure from rationality of 00ℓ reflections, is a good indicator of the hydration-state heterogeneity. When heterogeneity increases from the coexistence of different layer types, this parameter increases significantly in magnitude (Fig. 8). Figure 8 plots the relative proportion of the prevailing layer type, whatever its nature, as a function of the ξ parameter. Note the low proportion of XRD patterns (~25%) that were modeled with >90% of the total layers of one layer type. However, even for homogeneous samples, there is still a need to account for hydration heterogeneity to obtain a quality fit as illustrated in Figure 9 for Li- and Mg-SWy-1. In these two samples, the prevailing layer type (1W, and 2W layers, respectively) account for 92 and 83% of the total layers. However, it is still necessary to consider other mixed-layer structure.

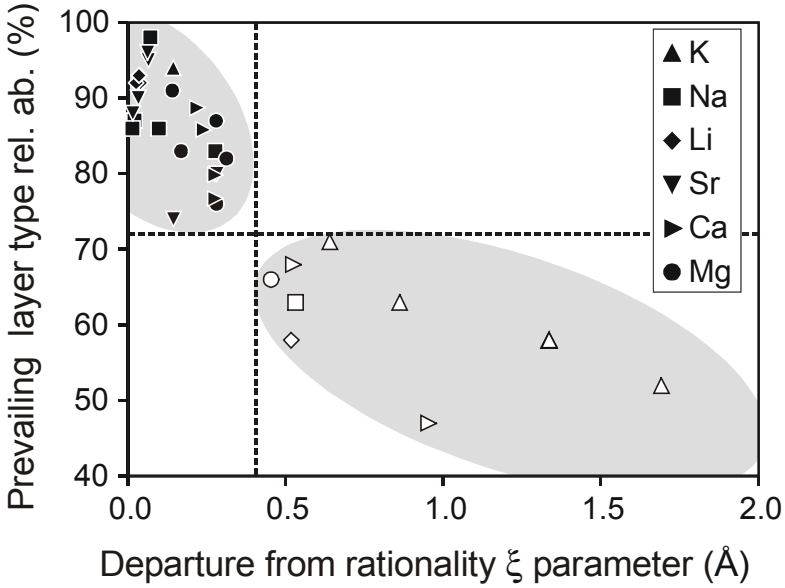

Figure 8. *Relative proportion of the major layer type (whatever its nature) derived from XRD profile modeling as a function of the departure from rationality parameter ξ. Dotted lines as in Figure 4; solid and open symbols as in Figure 3.*

There is an approximately equal proportion of patterns that involve 70% or less of the total layers attributed to one prevailing layer type as for 90% or more. Thus heterogeneity is the rule rather than homogeneity for smectite hydration state. From Figure 8, note that the increasing heterogeneity is correlated with an increase of the ξ parameter, which is larger than 0.4 Å when the prevailing layer type accounts for ~70% or less of the total layers. This parameter is a good indicator of

heterogeneity in the hydration state of smectite. The FWHM of the 001 reflection, which is larger than 1.1° when the ξ parameter is larger than 0.4 Å, can also be used for this purpose (Fig. 4). However, the dependence of the FWHM on the CSDS leads to important variations of the former parameter even for low values of the ξ parameter. For example, over a limited 0.00-0.15 range of the ξ parameter, the FWHM of the 001 reflection scatters from 0.47-1.07°2θ (Table 1). Larger variation of the FWHM parameter can be expected if different samples are used. The use of the irrationality indicator (ξ parameter) to characterize hydration heterogeneity is thus preferable as recommended by Bailey (1982). However, the FWHM of the 001 reflection can be used as an alternative indicator of hydration heterogeneity by taking into account the evolution of 00ℓ reflection FWHM as a function of the ℓ index. After correction by cos θ to take into account crystal-size broadening, the FWHM of 00ℓ reflections should be about constant if hydration is homogeneous. Conversely, if hydration heterogeneity is important the evolution of this parameter is irregular.

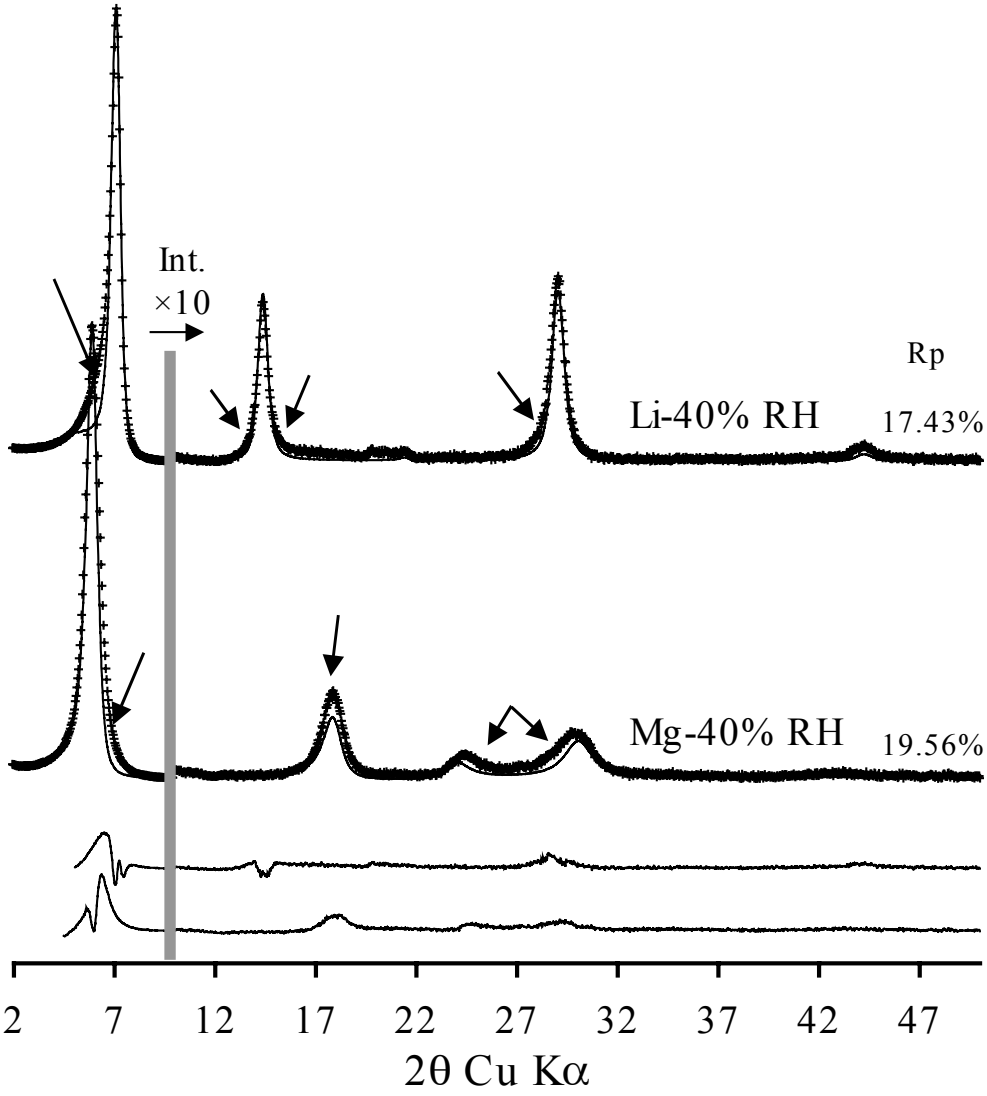

Figure 9. *Comparison between the experimental XRD patterns obtained for Li- and Mg-SWy-1 samples at 40% RH and that calculated considering only the most homogeneous phase from the optimum structure models reported in Figure 6.*

In addition, in specific cases, hydration heterogeneity can be deduced directly from specific features of the experimental XRD patterns, related to 00ℓ line broadening. When heterogeneity arises from the coexistence of 0W and 1W layers (e.g. K-SWy-1 for RH = 20-80% and Na-SWy-1 at RH = 20%) there is no well-defined maximum on experimental XRD patterns between the 001 reflection (10.2-12.0 Å) and the maximum at ~3.1-3.2 Å. If heterogeneity results from the coexistence of 1W and 2W layers (e.g. Ca-SWy-1 at 20% RH), the maximum at ~3.1 Å is most affected and becomes broad. Finally, for highly hydrated smectite samples, a small proportion of 1W layers may be easily detected from the broadening of the 002 reflection at ~7.6 Å (e.g., see Sr-SWy-1 at 40 and 60% RH in Fig. 5d).

Smectite structure as a function of the nature of the interlayer cation and of relative humidity

Assessment of the smectite structure model. For almost all smectite samples described here, we considered two distinct contributions to the XRD profiles. These two contributions is a simplified approach to describe the hydration heterogeneity of the sample under investigation, with different layer types not being distributed at random in the different crystallites. The excellent quality of the fits clearly suggests that the proposed model is realistic. However, the use of two mixed-layer structures to fit all features of the XRD patterns does not imply the actual presence of two populations of particles in the sample. Accordingly, the relative proportions of the different mixed-layer structures contributing to the diffracted intensity vary as a function of RH (Fig. 6). As a consequence, layers exhibiting the same hydration state that are present in the different mixed-layer structures have identical properties (Table 2) as they may be accounted for in one structure or the other depending on the RH.

Influence of the affinity of the interlayer cation for water. For a given RH, the relative proportion of the different layer types as a function of the cation ionic potential (valency over ionic radius ratio, Fig. 10) may be given. Ionic radii considered here are given by Shannon (1976) for octahedrally coordinated cations (1.38, 1.02, 0.76, 1.18, 1.00, and 0.72 Å for K^+, Na^+, Li^+, Sr^{2+}, Ca^{2+}, and Mg^{2+}, respectively). At 0% RH, 0W layers prevail in K-, Na- and Sr-SWy-1, whereas Li-, Ca-, and Mg-SWy-1 are dominated by 1W layers. In Ca- and Mg-SWy-1, some 2W layers are present despite the dry atmosphere. When increasing RH to 20%, only K-SWy-1 remains mostly dehydrated, in agreement with its low affinity for H_2O among the studied cations, whereas Na-, Li-, and Sr-SWy-1 are dominated by 1W layers. Even at RH = 20%, Mg-SWy-1 is mostly bi-hydrated, in agreement with its high affinity for H_2O, whereas Ca-SWy-1 exhibits an intermediate hydration state between 1W and 2W. At 35% RH, the only significant difference is the hydration state of Ca-SWy-1 which is essentially bi-hydrated, whereas Sr-SWy-1 becomes so at 40% RH.. Finally, at 80% RH, all samples are primarily bi-hydrated except K-SWy-1, which is dominated by 0W and 1W layers in agreement with the low affinity of K^+ for H_2O. From the above results, the cation ionic potential, which is directly related to the affinity of the cation for H_2O, allows a direct comparison of the results obtained for all cations.

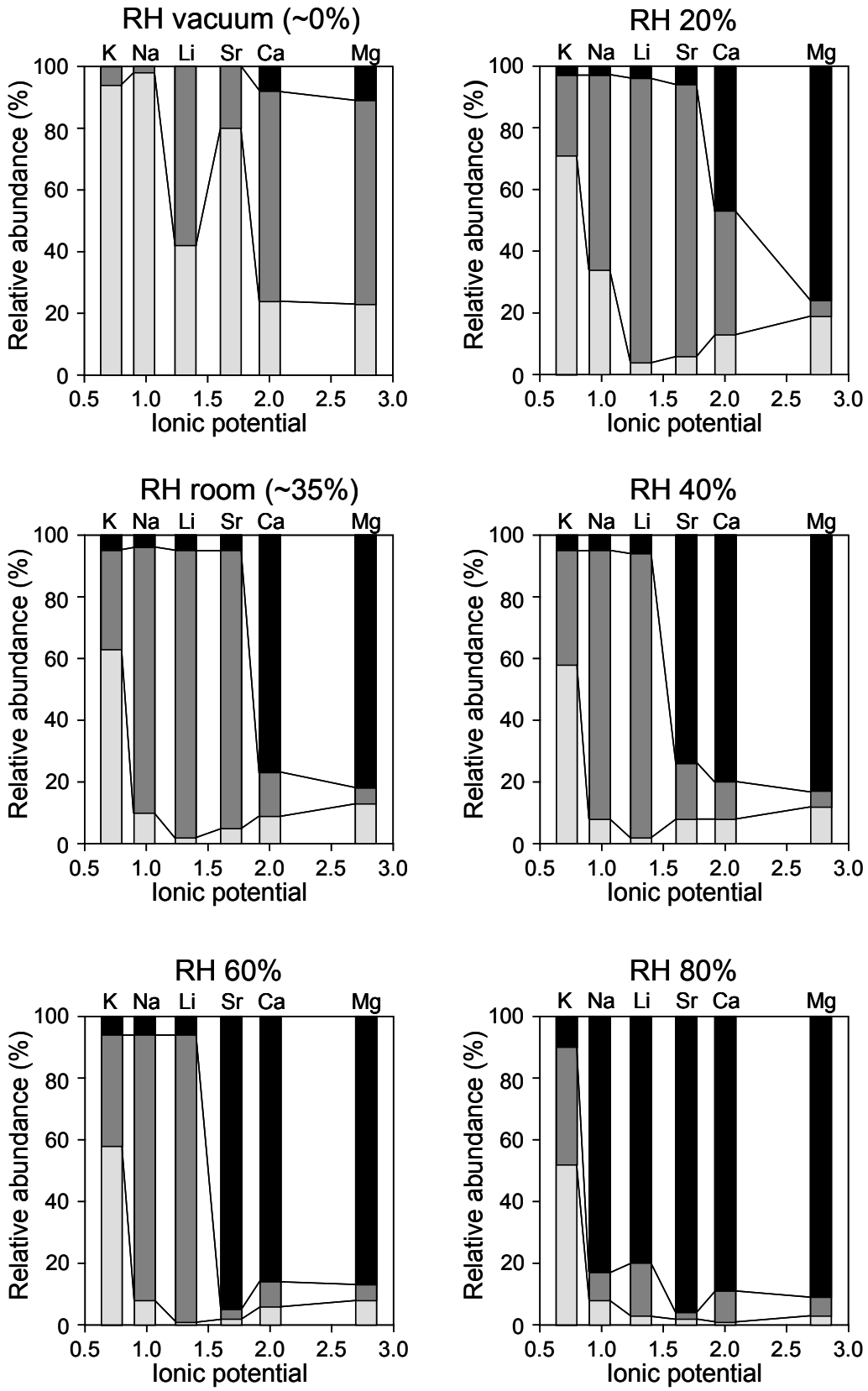

Figure 10. *Relative proportion of the different layer types determined at each RH for the different samples. Samples are ranked as a function of their ionic potential (v/r). Light gray, dark gray and solid bars represent 0W, 1W, and 2W layers, respectively.*

Evolution of layer thickness with relative humidity. Except for the omnipresence of hydration heterogeneity, the modeling of experimental XRD patterns collected for a given interlayer cation requires the consideration of variable layer-to-layer distance (i.e., layer thickness) over the 0-80% RH range for a given layer type (1W, and 2W layers, Table 2). The layer thickness is greater with increasing RH for all samples, whatever the interlayer cation (Table 2). For samples displaying a stable and homogeneous hydration state over a large RH interval (e.g., Li- and Mg-SWy-1) such an increase in layer thickness allowed to describe the XRD patterns with a consistent structure model. In particular, it was possible to reproduce the steady evolution of peak position without considering major interstratification effects. For 1W layers, the increase of layer thickness is associated with an increased number of interlayer H_2O molecules, except for K-SWy-1 at medium-to-high RH values. This apparent inconsistency likely arises from the enhanced sensitivity of XRD to the basal spacing of the different layer types as compared to their structure factors. As a consequence, layer thickness has been systematically adjusted during the fitting process, whereas the amount of interlayer H_2O was modified only when significant misfits were observed. A similar increase of interlayer H_2O molecules and layer thickness is observed for 2W layers. However, for monovalent cations the precision of the structural parameters determined for 2W layers is low because of their low abundance (except at 80% RH for Na^+ and Li^+).

The interlayer thickness (IT), that is the layer thickness minus the thickness of the 2:1 layer (6.54 Å), is divided by the cation ionic radius and plotted as a function of RH (Fig. 11a). For each cation, a linear correlation was obtained between the weighted IT and the RH value, which is expressed as:

$$\frac{IT}{r} = a \times RH + b \qquad \text{Equation 2}$$

where RH is expressed in % RH, r is the cation ionic radius expressed in Å, a and b represent the slope and axial intercept, respectively. The regression lines obtained for the different cations (Fig. 11a) show that their slopes increase with increasing cation ionic potential as indicated, for example, by the comparison between Mg-SWy-1 and Na-SWy-1. For both 1W and 2W layers, monovalent and divalent cations where compared by plotting these slopes as a function of the ionic potential (Fig. 11b), and successfully fitting a second order polynomial function to this data with (r^2 ~ 0.99):

$$a_{1W} = 3.525.10^{-1} \times \frac{v^2}{r^2} - 0.851.10^{-1} \times \frac{v}{r} \qquad \text{Equation 3}$$

$$a_{2W} = 6.472.10^{-1} \times \frac{v^2}{r^2} - 5.433.10^{-1} \times \frac{v}{r} \qquad \text{Equation 4}$$

where v is the cation valency. IT values weighted for the cation ionic radius obtained at 0% RH from the linear regression relationships shown in Figure 11a also correlates with the ionic potential for both 1W and 2W layer types (r^2 = 0.95 for the two linear regressions, Fig. 11c) leading to the following relations:

$$b_{1W} = -0.345 \times \frac{v}{r^2} + 6.099 \times \frac{1}{r} \qquad \text{Equation 5}$$

$$b_{2W} = -0.914 \times \frac{v}{r^2} + 9.819 \times \frac{1}{r} \qquad \text{Equation 6}$$

From the combination of the above two regression relations, it was thus possible to derive equations relating layer thickness to the RH value and to the ionic potential of cations:

$$\text{Layer thickness (1W)} = 12.639 - 0.345 \times \frac{v}{r} - 0.851.10^{-1} \times v \times RH + 3.525.10^{-1} \times \frac{v^2\,RH}{r}$$

Equation 7

$$\text{Layer thickness (2W)} = 16.359 - 0.914 \times \frac{v}{r} - 5.433.10^{-1} \times v \times RH + 6.472.10^{-1} \times \frac{v^2\,RH}{r}$$

Equation 8

which can be transformed to:

$$\text{Layer thickness (1W)} = 12.556 + 0.3525 \times \left(\frac{v}{r} - 0.241\right) \times (v \times RH - 0.979)$$

Equation 9

$$\text{Layer thickness (2W)} = 15.592 + 0.6472 \times \left(\frac{v}{r} - 0.839\right) \times (v \times RH - 1.412)$$

Equation 10

These equations allow the quantification of the steady increase of layer thickness with increasing RH for both 1W and 2W layers. Because the ionic potential of all cations considered here is higher than 0.241, the 1W layer-thickness value will increase systematically with increasing RH for all cations. For monovalent cations, 12.556 Å represents a maximum layer-thickness value for 1W layers whereas larger layer-thickness values may be obtained for divalent cations over the 50-100% RH range. Similarly, the 2W layer-thickness value will increase with increasing RH for all cations except K^+, whose ionic potential is lower than 0.839 Å. For K-saturated smectite, layer thickness should be about constant over the whole range of RH.
These results are consistent with those reported by Tamura et al. (2000) for synthetic smectite with a homogeneous layer-charge distribution, as they demonstrated that the hydration steps characterizing discrete hydration states (0W, 1W, 2W, … layers) do not correspond to fixed d-values. However, the present study demonstrates, in contrast to these authors, that the layer thickness increase also depends on the interlayer cation and on its ionic potential. From the above equations, it is possible to determine *a priori* the layer thickness for 1W and 2W low-charge montmorillonites for any interlayer cation. The validity of these equations for smectite with different amounts and location of charge needs to be assessed. Figures 11 and 12 show that the above regression equations lead to a realistic estimate of the experimentally determined layer thickness values for all samples except for 1W layers with interlayer Ca.

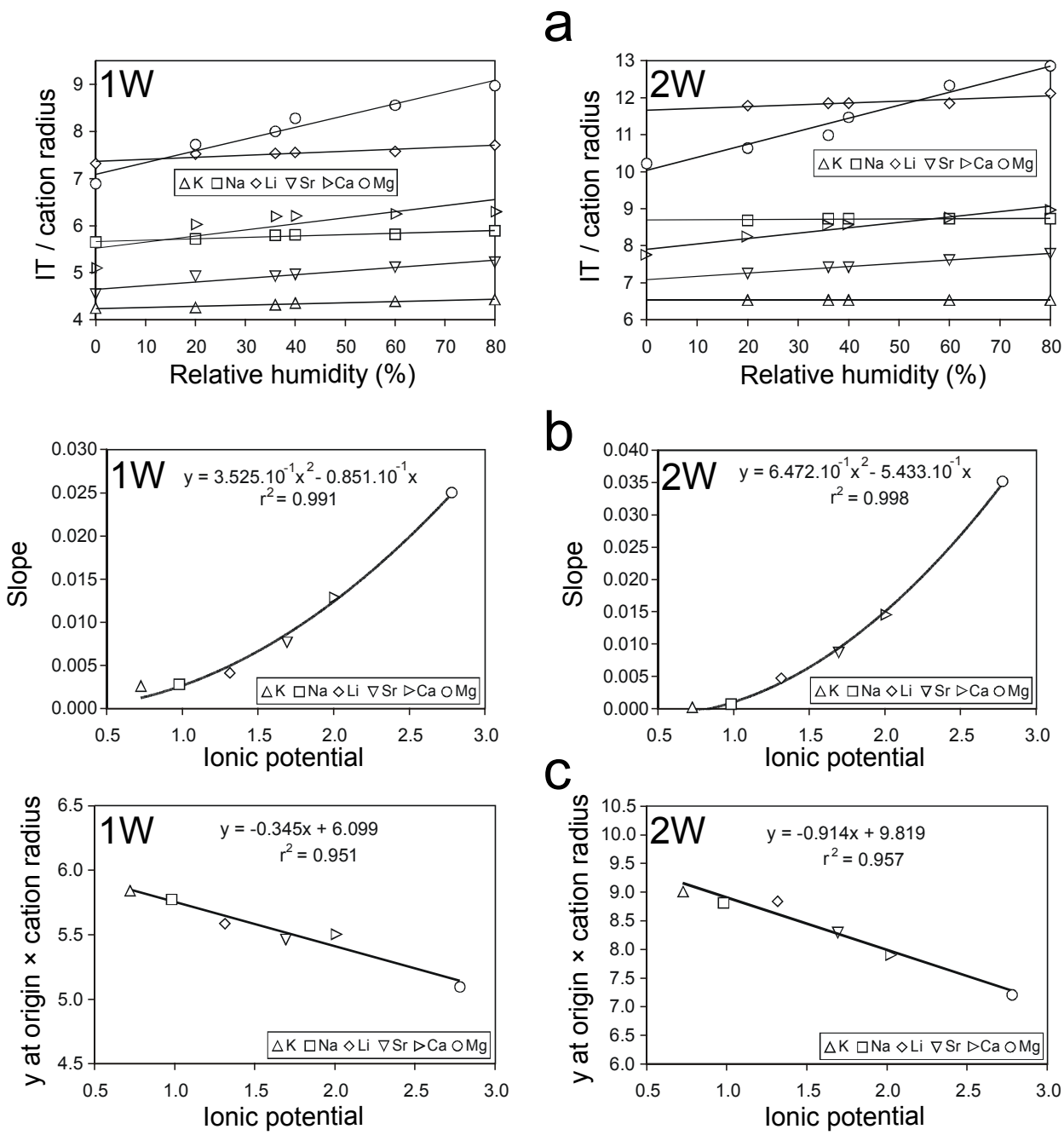

Figure 11. *Evolution of layer thickness as a function of RH for all samples. Evolutions for 1W and 2W layer types are shown on the left and right columns, respectively.* ***a****) Evolution of the interlayer thickness (IT), that is layer thickness minus the thickness of the 2:1 layer (6.54Å), weighted for the cation ionic radius as a function of RH for all samples. Linear regression lines are plotted for each cation.* ***b****) Evolution of the slope of the linear regressions shown on Figure 11a as a function of the ionic potential of the interlayer cation. A 2nd order polynomial regression is fitted to this data.* ***c****) Evolution of the IT weighted for the cation ionic radius at 0% RH obtained from the linear regression shown on Figure 11a as a function of the ionic potential of the interlayer cation. A linear regression is fitted to this data.*

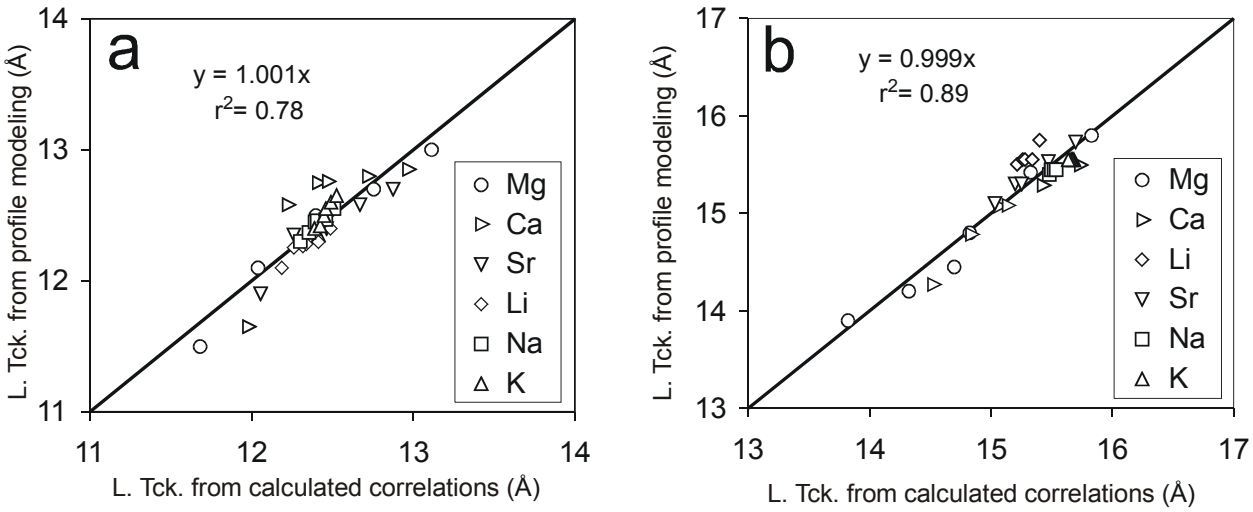

Figure 12. *Comparison between the layer-thickness values determined for 1W and 2W layers from Equations 7 and 8, respectively, with that obtained from XRD profile modeling. Linear regressions are fitted to the data.* ***a****) 1W layers.* ***b****) 2W layers.*

Interlayer H_2O molecules. As described above, the increase of layer thickness as a function of RH is associated with an increase of the number of interlayer H_2O molecules (Table 2). Although this change was not systematic when comparing from one RH value to another, this increase was required to describe all XRD patterns. Together with an increase in the proportion of layers with higher hydration states, the greater number of interlayer H_2O with increasing RH is essential for the increase in sample hydration. Interlayer H_2O is best quantified using water vapor adsorption-desorption isotherms experiments (Cases et al. 1992, 1997; Bérend et al. 1995). With increasing RH, the combination of the average hydration state of smectite and of the variable amount of interlayer H_2O molecules determined for each layer type allows a reasonable estimate of the number of H_2O molecules in SWy-1 (Fig. 13). The experimental water vapor adsorption-desorption data are not fitted as closely when a fixed amount of interlayer H_2O molecules is considered, as usually assumed in the calculation of XRD patterns involving hydrated smectites (Moore and Reynolds 1997, Fig. 13).

According to Moore and Reynolds (1997), interlayer cations are sandwiched between partial planes of H_2O molecules [0.69 H_2O per $O_{20}(OH)_4$] located at 0.35 and 1.06 Å from the cation along the *c** axis. A third and denser plane [1.20 H_2O per $O_{20}(OH)_4$] is located further from the central interlayer cation at 1.20 Å along the *c** axis. In our study, XRD patterns were modeled for 2W layers by defining a unique plane of H_2O molecules on each side of the central interlayer cation. This plane is located at 1.20 Å from the central interlayer cation along the *c** axis. This plane is analogous to the dense plane of H_2O molecules of Moore and Reynolds (1997). By using the hydration heterogeneity determined above for Sr-Swy-1 at 80% RH, it is possible to fit satisfactorily the 001 reflection using the positions of interlayer species proposed by Moore and Reynolds (1997, Fig. 14). However, the interlayer positions and the associated interlayer species proposed by Moore and Reynolds (1997) produced an intensity distribution dramatically different from the experimental data for higher-angle reflections (Fig. 14). No attempt was made here to further refine the z-coordinate of the H_2O plane as a function of interlayer cation ionic radius.

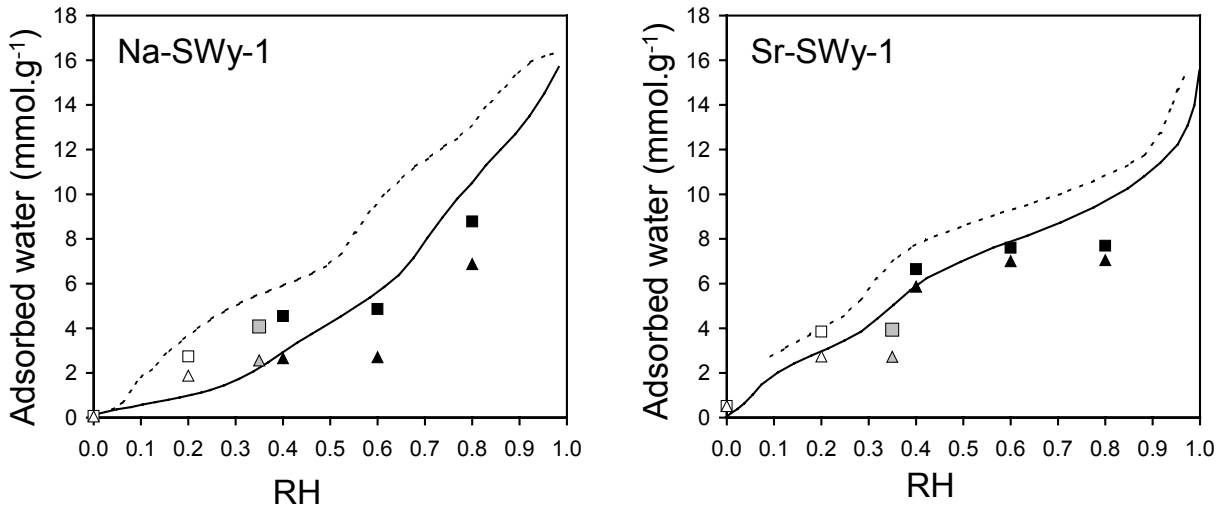

Figure 13. Comparison between the amount of water determined from water vapor adsorption-desorption isotherms by Bérend et al. (1995) and Cases et al. (1997) and that derived from XRD profile modeling. Adsorption and desorption pathways are shown as solid and dashed lines, respectively. Solid and open patterns indicate results derived from the modeling of XRD patterns recorded in adsorption and desorption conditions, respectively. Triangles indicate results derived from the modeling of XRD patterns assuming the fixed amount of interlayer H_2O molecules commonly used in the calculation of XRD patterns involving hydrated smectites (Moore and Reynolds 1997). Squares indicate results derived from the modeling of XRD patterns assuming a variable amount of interlayer H_2O molecules as described here. Gray patterns indicate the starting conditions (~35% RH).

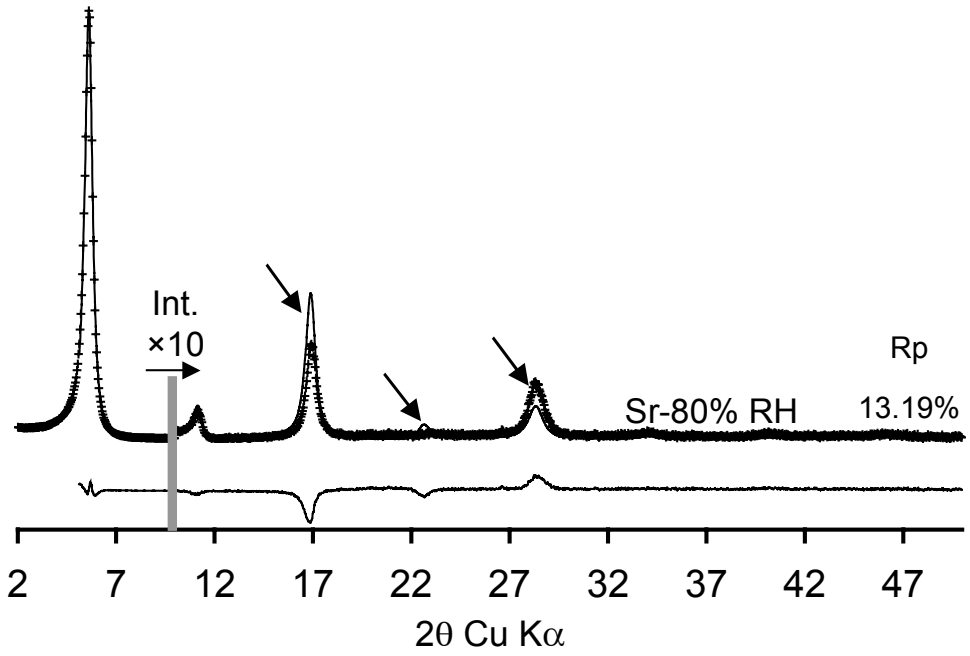

Figure 14. *Comparison of the experimental XRD pattern recorded for Sr-SWy-1 sample at 80% RH with that calculated using a structure model similar to the optimal one (Table 2) but replacing the refined atomic positions for interlayer H_2O molecules by that proposed by Moore and Reynolds (1997). Patterns as in Figure 2a.*

Fluctuation in atomic z-coordinates - σ_z parameter. Two trends are obtained for the σ_z parameter (Table 2), which corresponds to fluctuation of layer thickness, obtained for the different samples. First, high values for σ_z are often observed for highly heterogeneous samples (e.g., Li-SWy-1 at 0% RH, Ca-SWy-1 at 0 and 20% RH). These high values may result from the incomplete transition of a given interlayer from one hydration state to the next. As a result different hydration states would coexist within a given interlayer leading to a large variation of the interlayer thickness. Second, the σ_z parameter is usually significantly higher (0.25-0.52 Å) when the sample is saturated with divalent cations rather than monovalent cations (0.15-0.25 Å, except for the Li-SWy-1 sample at 0% RH). This behavior may be related to two possible structural features. The first feature relates to the valencies of the cations. The density of divalent cations is half that of monovalent cations, which produces an extremely heterogeneous distribution of electrostatic interactions between the 2:1 layer and interlayer cations. This heterogeneous distribution could perhaps induce fluctuations of the layer thickness within a given interlayer allowed by the flexibility of the 2:1 layers. The second structural feature for such an increased σ_z parameter probably relates to the affinity of divalent cations for the bi-hydrated state. The higher layer thickness observed for 2W layers implies weaker electrostatic interactions between the negatively charged layer and the interlayer cations. Consequently, the position of interlayer cations with respect to the 2:1 layer is weakly constrained and the resulting variation of layer thickness from one interlayer to an adjacent interlayer is greater. However, the affinity of divalent cations for 2W layers is probably a second-order influence as shown by the low values for the σ_z parameter on Na- and Li-SWy-1 at 80% RH, even though these two samples are dominated by 2W layers.

Size of the CSDs (N) and sample orientation (σ^*). The CSD size along the *c** axis determined for each sample is globally stable over the entire RH range investigated (Table 2). However, a small decrease of the CSD size is systematically observed at RH = 0% for monovalent interlayer cations. Except for the Li-SWy-1 sample, these samples are strongly dehydrated with a high proportion (>95%) of 0W layers. Such dehydration probably increases porosity, including intra-crystalline porosity, that could reduce the CSD size. This observation is supported by the non-variance of the N value at low RH for smectite having divalent interlayer cations (Table 2). Consistently, σ^* values determined for these dehydrated samples were systematically higher than those adjusted for higher RH values, possibly as a result of the textural modifications resulting from increased porosity. However, the increase of σ^* is observed even for SWy-1 samples exchanged with divalent cations, possibly as an early indication of the ongoing dehydration process.

Lower values of N were also determined for each sample at high RH values (60-80%) possibly as the result of the splitting of some layer stacks induced by the "osmotic" swelling of some smectite interlayers. No significant change of the sample orientation is observed at these high RH values pleading for a different origin for the N decrease, as compared to the low RH conditions. In our study, lower N values may thus possibly indicate the presence of a small number of 3W layers that are not accounted for in the calculation, but such layers would disrupt the stacking order. This hypothesis is consistent with the transition from 2W to 3W smectite which occurs for RH values higher than 90% for Ca-exchanged smectites (Watanabe and Sato 1988).

Possible improvements to the proposed description. The fluctuations of N and σ^* described above may also result from the difficulty in fitting the low-angle region of experimental XRD patterns. The calculated patterns are always intense over this angular range as compared to experimental ones. The alternative model proposed by Plançon (2002) for the description of layer stacking in crystals could possibly better account for such textural defects in the stacking sequences. In this model, particles rather than crystals are considered. Particles have sizes larger than crystals and contain defects such as cracks, inner-porosity, bent layers, edge dislocations, etc. These defects disrupt the periodic layer stacking by inducing variations in the *d*-value that are accounted for in the proposed formalism. XRD patterns calculated using this formalism nearly coincide with those calculated in our study except in the low-angle region (<5°2θ Cu Kα, Plançon 2002), and thus do not challenge the structure models described in the present work. Over the low-angle region, XRD patterns calculated using the formalism of Plançon (2002) exhibit a much lower background intensity which would fit better the experimental XRD data. According to this alternative model, the observed decrease of N is described as the increased frequency of defects whereas the overall size of the "particles" would probably be constant.
In addition, our study shows that the positions and concentrations of interlayer species proposed by Moore and Reynolds (1997) are incorrect. Although the quality of the models obtained in our study is satisfactory, structural parameters may possibly be further refined by utilizing hydration heterogeneity.

ACKNOWLEDGMENTS

The results presented are a part of a Ph.D. thesis granted by Andra (French National Agency for Nuclear Waste Disposal). Andra is thanked for the permission to publish this manuscript and for financial support. BL acknowledges financial support from the CNRS/PICS709 program, and from the CNRS/SdU "postes rouges" fellowships granted to BAS. VAD and BAS are grateful to the Russian Science Foundation for partial financial support. Laurent Michot (LEM, Nancy – France) is thanked for the fruitful discussions about smectite hydration. The manuscript was much improved by the constructive reviews of Javier Cuadros, Dougal Mc Carty, and AE Steve Guggenheim, and by the remarks of Emmanuel Jacquot on an early version of the manuscript. The editorial assistance of AE Steve Guggenheim is acknowledged.

IV.2.3.2. Influence de la quantité de charge et de la localisation de la charge sur les propriétés d'hydratation des smectites

Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns. Part II. Influence of layer charge and charge location

Version préliminaire

Eric Ferrage[1,2,*], Bruno Lanson[1], Boris A. Sakharov[3], Nicolas Geoffroy[1], Emmanuel Jacquot[2] and Victor A. Drits[3]

[1] Environmental Geochemistry Group, LGIT, CNRS – Joseph Fourier University, P.O. Box 53, 38041 Grenoble, France
[2] ANDRA, Parc de la Croix Blanche 1/7 rue Jean Monnet, 92298 Châtenay-Malabry Cedex, France
[3] Geological Institute, Russian Academy of Sciences, 7 Pyzhevsky street, 109017 Moscow, Russia

*Corresponding author: eric.ferrage@obs.ujf-grenoble.fr - Address: Environmental Geochemistry Group, LGIT, CNRS – Joseph Fourier University, P.O. Box 53, 38041 Grenoble, France

Keywords:

ABSTRACT

Hydration of the <1 µm size fractions of the SAz-1, SbId-1 and SbCa-1 reference montmorillonite and beidellites samples were studied by modeling of X-ray diffraction (XRD) patterns recorded under controlled relative humidity (RH) in order to determine the influence of layer charge and charge location on smectite hydration properties. As shown on the Part 1 of the present article, the hydration heterogeneities are not randomly distributed within smectite crystallites most often leading to a description of these complex structures with two distinct contributions, each containing different layer types randomly interstratified. However, the structure models are found more heterogeneous for beidellites samples than for montmorillonites one, leading to the consideration of more than two contributions leading to the consideration of the presence of two populations of particles within the samples.

It is shown that, for montmorillonite and beidellite samples investigated, the increase of layer charge systematically induces a shift of the transition from 2W to 1W and from 1W to 0W hydration state towards lower RHs. Moreover beidellite samples display the coexistence of larger amount of the different layer types and with the presence of non-expandable layers and layers and layer which remains monohydrated at high relative humidities or which exhibit one sheet of ethylene glycol molecules in the ethylene-glycol (EG) solvated state. Concerning the hydration behavior of hydrated layers, it was possible to determine that the increase of layer thickness is similar than the observations made previously for SWy-1 sample and it was not possible to confirm the classical consideration of the decrease in swelling with the increase of charge or the location of the charge in tetrahedral sites.

INTRODUCTION

Bentonite, a clay material mostly constituted of smectite, is considered a promising material for engineered barrier in the context of nuclear waste disposal. The potential of smectite comes from its mechanical self-healing ability, its low hydraulic conductivity and its high sorption capacities whose combination is assumed to help prevent or delay the radionuclide migration. However, the initial properties of smectite could be altered significantly by storage-induced perturbations. These perturbations include the thermal pulse resulting from the intrinsic activity of the waste package that could induce the alteration of bentonite smectite component. By analogy with burial diagenesis in sedimentary series (Weaver 1960; Hower and Mowatt 1966; Burst 1969; Shutov et al. 1969; Perry and Hower 1972; Hower et al. 1976, among many others) smectite can be expected to transform with increasing temperature into the non-expandable illite mineral through intermediate mixed-layer structures. This transition was originally depicted as following smectite dehydration (Burst 1969; Shutov et al. 1969; Perry and Hower 1972). More recently, structural changes of smectites during the early stages of this transformation have been refined as affecting the location and the amount of charge (Sato et al. 1996; Drits et al. 1997a; Beaufort et al. 2001). (Sato et al. 1996) propose that in addition to the global increase of layer charge, beidellite-like layers are formed from smectite and that these beidellite-like layers are preferably consumed to form illite layers in the early stage of the illitization process. This assumption is supported by hydrothermal alteration experiments conducted at moderate temperatures (<200°C) from (Beaufort et al. 2001) who recently observed the formation of beidellite layers.

The smectite interlayer can exhibit different hydration states corresponding to intercalation 0, 1, 2 or 3 "layers" of H_2O molecules. As a function of the amount of water in the sample environment, the successive intercalation of water layers produce a stepwise hydration, easily detected by X-ray diffraction (XRD) from the increase in basal spacing (Nagelschmidt 1936; Bradley et al. 1937; Mooney et al. 1952; Méring and Glaeser 1954; Norrish 1954; Walker 1956), among other). It is known that this hydration ability of 2:1 phyllosilicates is controlled by factors such as the nature of interlayer cation, the layer charge and its location (octahedral Vs. tetrahedral). These observations have led to different models in which crystalline swelling is controlled by the balance between the repulsive forces between adjacent 2:1 layers and the attractive forces between hydrated interlayer cations and the negatively charged surface of 2:1 layers (Norrish 1954; Van Olphen 1965; Kittrick 1969a, 1969b; Laird 1996, 1999). From these consideration, a raising of the layer charge increase the attraction forces between the hydrated interlayer cation and the 2:1 layers and cause a decrease of the interlayer thickness. The modification of hydration ability as influenced by the charge location most likely results from the under-saturation level of oxygen from the basal surface. In montmorillonite-like smectite, the under-saturation induced by substitutions (of R^{3+} for R^{2+}) in octahedral sheet is distributed to a large number of basal oxygen atoms and the negative charge on the 2:1 layer surface is diffuse. In comparison, when substitutions are located in tetrahedral sites (Si^{4+} for Al^{3+}), the local under-saturation implies only neighbouring oxygen atoms from 2:1 layer surface. These oxygen atoms are thus strongly under-saturated leading to strong attractive force with the interlayer cation. It is commonly considered that this phenomenon leads to a decrease of expandability of hydrated layers (Laird 1996, 1999).

For natural samples, the heterogeneous layer charge distribution from on layer to the other or within a same layer can lead to the coexistence in a same crystal of layer exhibiting contrasted hydration states. Such a coexistence of different layers is also observed at the transition between two different hydration domains by the irrational character of the *d*(00ℓ) reflection series (Sato et al. 1992). Recently, Ferrage et al. (2005a) applied XRD profile modeling procedure on a low-charged montmorillonite reference sample (SWy-1) in order to quantify the relative abundance of different layer type as a function of relative humidity (RH) and as a function of the nature of interlayer cation. Additional structural parameters such as the thickness of hydrated layers, the distribution of interlayer water molecules were also assessed with this modeling approach. These authors demonstrated the coexistence of layers exhibiting different hydration states was systematically observed and heterogeneity rather than homogeneity seems to be the rule for smectite hydration. Moreover it was shown that an increase of structural water amount for hydrated layers with relative humidity was necessary to reproduce correctly the experimental pattern, whereas fixed water content is usually assumed (Moore and Reynolds 1997). In addition they suggested that for bi-hydrated layers, interlayer H_2O molecules are most likely distributed as a unique plane on each side of the central interlayer cation, this plane of H_2O molecules being located at 1.20 Å from the central interlayer cation along the c* axis. Finally, they showed that hydrated layer thickness increased steadily with RH and equations were derived to quantify the evolution of layer thickness with RH taking into account the interlayer cation radius and valency.

In order to investigate the influence of charge and charge location implied in the context of storage-induced thermal perturbation, we have investigated the hydration properties of three reference smectite samples i.e., a high-charge montmorillonite, a low- and a high-charge beidellite samples. This study complements the investigation of the Wyoming low-charge montmorillonite reference SWy-1 hydration properties in the part 1 of the present article.

MATERIAL AND METHODS

Sample preparation

The smectites used for this study are one montmorillonite and two beidellites references from Source Clay Repository of The Clay Mineral Society. The high-charge montmorillonite is the SAz-1 with structural formula (Jaynes and Bigham 1987): $[(Al_{2.80}\ Fe_{0.20}\ Mg_{1.00})(Si_{7.86}\ Al_{0.14})O_{20}(OH)_4]\ M^+_{1.14}$. In contrast with SWy-1 montmorillonite, this smectite present a high content of octahedral substitutions of Al for Mg with limited amount of tetrahedral substitutions of Si for Al.

The low charge SbId-1 beidellite (Glen Silver Pit, DeLamare Mine, Idaho) is originally Ca- and K-saturated with a structural formula (Post et al. 1997): $[(Al_{3.77}\ Fe_{0.11}\ Mg_{0.21})(Si_{7.27}\ Al_{0.73})O_{20}(OH)_4]\ M^+_{0.67}$. In contrast, the high-charge SbCa-1 beidellite displays higher content of tetrahedral substitutions of Si for Al with a structural formula (John Yang, University Missouri, personal communication): $[(Al_{3.82}\ Fe_{0.18}\ Mg_{0.06})(Si_{6.80}\ Al_{1.20})O_{20}(OH)_4]\ M^+_{1.07}$.

Size fractionation was first performed by centrifugation to obtain a suspension of the <1 µm size fraction. The ion exchanges processes were achieved with 1 $mol.L^{-1}$ aqueous solutions of Ca- and Sr-chlorides, following three steps of

exchanges then three steps of washing, as described by Ferrage et al. (2005a). The samples are hereafter referred to as Ca- and Sr-SAz-1, Sr-SbId-1 and Sr-SbCa-1.

X-ray diffraction and fitting strategy

XRD patterns were recorded on oriented preparation using the same experimental disposal described by Ferrage et al. (2005a) on the study of hydration properties of SWy-1 montmorillonite. The algorithms developed initially by Sakharov and Drits (1973) and Drits and Sakharov (1976) and more recently by Drits et al. (1997a) and Sakharov et al. (1999) were used to fit experimental XRD profiles over the 2–50° 2θ CuKα range using a trial-and-error approach. Instrumental and experimental factors such as horizontal and vertical beam divergences, goniometer radius, length and thickness of the oriented slides were measured and introduced without further adjustment. The mass absorption coefficient (μ^*) was set to 45 $cm^2.g^{-1}$, as recommended by Moore and Reynolds (1997) for clay minerals, whereas the parameter characterising the preferred orientation of the sample (σ^*) was considered as a variable parameter. The z-coordinates for all atoms within the 2:1 layer framework were set as proposed by Moore and Reynolds (1997). The z-coordinates of interlayer species for dehydrated (0W) and mono-hydrated (1W) smectite layers were also set as proposed by Moore and Reynolds (1997), in contrast to those for bi-hydrated (2W) layers, since a more realistic description of the interlayer structure is obtained by assuming a unique plane of H_2O molecules on either side of the central interlayer cation (Ferrage et al. 2005a). The distance along the c* axis from the interlayer cation plane and the H_2O molecule plane is ~1.2 Å.

Additional variable parameters include the coherent scattering domain size (CSDS) along the c*-axis, which was characterised by a maximum CSDS, set at 45 layers, and a mean CSDS value (N – Drits et al. 1997b), which was adjusted. In addition, because of the weak bonding between adjacent smectite layers, layer thickness is probably scattered about its average value. This cumulative deviation from strict periodicity, described by Guinier (1964) as a disorder of the second type and detailed later by Drits and Tchoubar (1990) and Drits et al. (2005), can be considered as strains and was accounted for by introducing a deviation parameter (σ_z). As for the study of Ferrage et al. (2005a), the overall fit quality was assessed using the unweighted R_p parameter (Howard and Preston 1989) because this parameter is mainly influenced by the most intense diffraction maxima such as the 001 reflection which contains essential information on the proportions of the different layer types and on their layer thickness.

The same fitting strategy as the one used by Ferrage et al. (2005a) was applied for the modeling of montmorillonite and beidellites XRD patterns. Briefly, a main structure, periodic when possible, was used to reproduce as much as possible of the experimental XRD pattern. If necessary, additional contributions to the diffracted intensity were introduced to account for the lack of fit between calculated and experimental patterns. These extra contributions were systematically related to mixed-layered structures containing two or three components, randomly interstratified in agreement with Méring's principle (Méring 1949). Up to four structures were necessary to reproduce experimental patterns, because of the very heterogeneous structures observed. However, layers with the same hydration state present in the different mixed-layered structures contributing to the diffracted intensity were assumed to have identical properties to reduce the number of adjustable parameters. Specifically for a given sample, each given layer type (0W, 1W or 2W layers) was

provided with a unique chemical composition, a unique layer thickness, and a unique set of atomic coordinates for all contributions. Similarly, identical values of the σ^* and σ_z parameters were used at a given RH value for all mixed-layered structures, even though these parameters were allowed to vary as a function of RH. For beidellites samples, peculiar XRD features led to the consideration of two structural models. The first imply a unique number of layers in the CSDS in each mixed-layered structures for a given RH whereas the second considers the possible mixture of structures that have different N values (see below).

Note that for simplicity the terms "00ℓ" and "001, 002,…" reflections will be used to identify the different diffraction maxima on the experimental XRD patterns. However, we are aware that in fact these terms should be employed uniquely to describe periodic structures and not mixed-layered structures as done in the present study.

RESULTS

Qualitative description of experimental patterns

By looking at the experimental XRD patterns, some insights on hydration domains can be obtained. The position of the 001 reflection gives information about the main hydration state residing in smectite *i.e.*, dehydrated state (*d*(001) at 9.6-10.1 Å), mono-hydrated state (*d*(001) at 12.3-12.7 Å) and bi-hydrated state (*d*(001) at 15.0-15.8 Å).

According to Méring's principle (Méring 1949), the coexistence of different hydration states, corresponding to structural heterogeneities, is detected by an intermediate *d*(001) value between those corresponding to the usual discrete hydration states, a widening of the 001 reflection shape, irrationality in 00ℓ reflections and asymmetries in peaks profile. Some authors in literature used these principles in a more simple way to attempt to describe hydration heterogeneities residing in smectite (Watanabe and Sato 1988; Sato et al. 1992). These authors used the main positions and irrationality in basal reflections. Similar observation can be done for the high-charge SAz-1 montmorillonite and the beidellites samples of the present study in Figure 1.

Ferrage et al. (2005a) attempted to emphasize some peculiar XRD features by looking at the full width at half-maximum (FWHM) of the 001 reflection and ξ parameter on a low-charge SWy-1 montmorillonite sample. The latter parameter is calculated as the standard deviation of the $\ell \times d(00\ell)$ values for all measurable reflections over the 2-50°2θ angular range, in spite of the correspondence of 00ℓ reflections to one or several individual structures.

These authors defined limit values of these qualitative describers (0.4 Å and 1.1°2θ Cu Kα, for ξ and FWHM, respectively) to emphasize strongly "heterogeneous" structures. Similar correlation is reported in Figure 2 for high-charge SAz-1 montmorillonite and the beidellites samples. 001 reflection FWHM, ξ parameter and *d*(001) values are also listed in Table 1. In comparison to SWy-1 sample, the values of the 001 reflection FWHM and ξ parameter limiting apparent "homogeneous" and "heterogeneous" hydration domains seems slightly lower (2θ = 0.95° and 0.3 Å, respectively, Fig. 2).

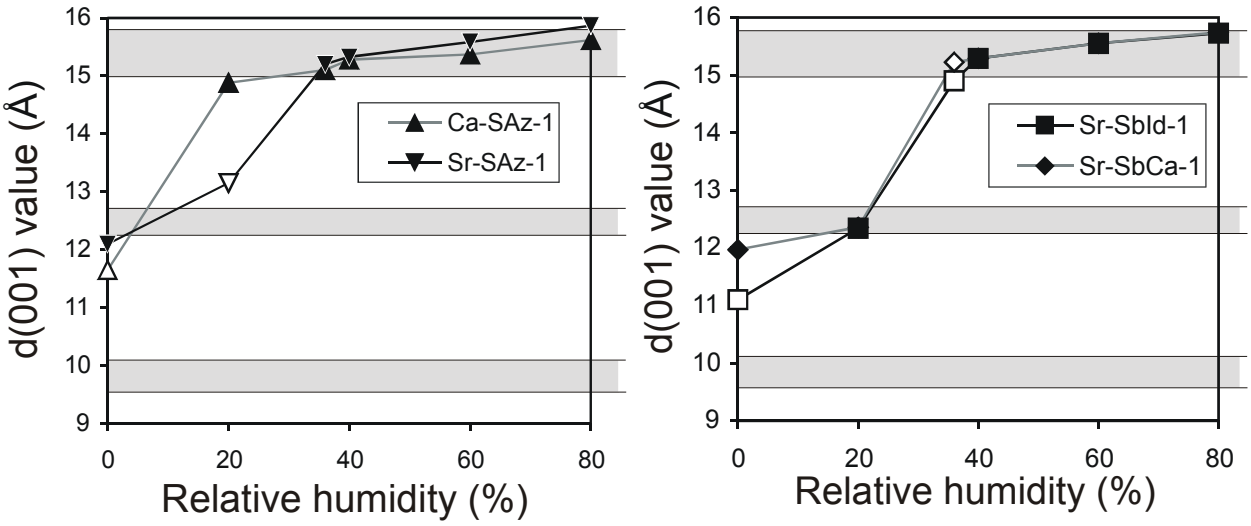

Figure 1. *Variations of the basal spacing d(001) measured on experimental XRD patterns as a function of relative humidity for Ca- and Sr-saturated high-charge SAz-1 montmorillonite and for Sr-saturated beidellites. d(001) values are plotted as open symbols when the departure from rationality parameter (ξ) determined for the basal reflection series (see text for details) is higher than 0.4 Å. Light gray areas represent commonly reported d(001) values reported for bi-hydrated (d(001)~15.0-15.8 Å), mono-hydrated (d(001)~12.3-12.7 Å) and dehydrated smectites (d(001)~9.6-10.1 Å).*

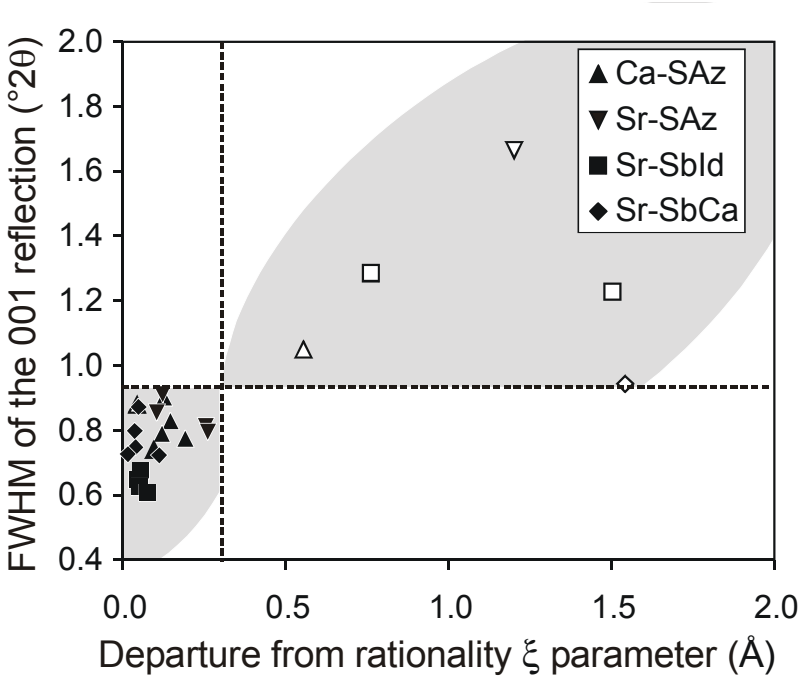

Figure 2. *FWHM of the (001) reflection as a function of the departure from rationality parameter ξ (see text for details). Values of these two parameters (0.95°2θ Cu Kα, and 0.3 Å, respectively) limiting the "homogeneous" hydration domains are shown as dotted lines. Open and solid symbols as in Figure 1.*

Sample	Ca-Saz-1			Sr-Saz-1		
	d(001)	FWHM	ξ/X_i	*d*(001)	FWHM	ξ/X_i
~0% (vacuum)	11.65	1.05	0.56/4	12.10	0.88	0.04/4
20%	14.88	0.90	0.13/4	13.15	1.66	1.20/4
~35% (room)	15.10	0.83	0.15/4	15.20	0.92	0.12/4
40%	15.28	0.79	0.12/4	15.33	0.86	0.10/4
60%	15.37	0.74	0.10/4	15.59	0.81	0.25/4
80%	15.62	0.77	0.19/4	15.87	0.80	0.26/4

Sample	Sr-SbId-1			Sr-SbCa-1		
	d(001)	FWHM	ξ/X_i	*d*(001)	FWHM	ξ/X_i
~0% (vacuum)	11.10	1.28	0.76/4	11.97	0.75	0.04/4
20%	12.34	0.65	0.04/4	12.36	0.80	0.04/4
~35% (room)	14.90	1.23	1.50/4	15.22	0.95	1.54/3
40%	15.29	0.68	0.06/3	15.29	0.87	0.05/3
60%	15.55	0.63	0.05/3	15.55	0.73	0.02/3
80%	15.73	0.61	0.08/3	15.74	0.72	0.11/3

Note: Position (*d*(001)) and FWHM of the 001 reflection are given in Å and in 2-50°2θ Cu Kα, respectively. The ξ parameter which accounts for the departure from rationality of the 00ℓ reflection series is calculated as the standard deviation of the $\ell \times d(00\ell)$ values calculated for the X_i measurable reflections over the 2-50°2θ Cu Kα angular range

Table 1. *Evolution of the basal reflection qualitative describers (position, width and rationality) as a function of relative humidity.*

However, one has to be very careful using these qualitative describers. Indeed, results such as those described previously do not provide detailed insights into hydration heterogeneity and in quantification of relative abundance of coexisting 0W, 1W and 2W layers. For instance, the 001 reflection FWHM is strongly correlated with the number of layers in the CSD that may vary from one sample to the other or even for the same sample depending on RH and other factors (Ferrage et al. 2005a). On the other hand, ξ parameter is strongly influenced by the distribution mode of layers having contrasted hydration states within crystals.

The modeling of experimental pattern including positions, intensities and profiles for all observed basal reflections using the trial-and-error approach described by Drits and Tchoubar (1990) is thus necessary to highlight an accurate description of the structural complexity residing in these natural smectites.

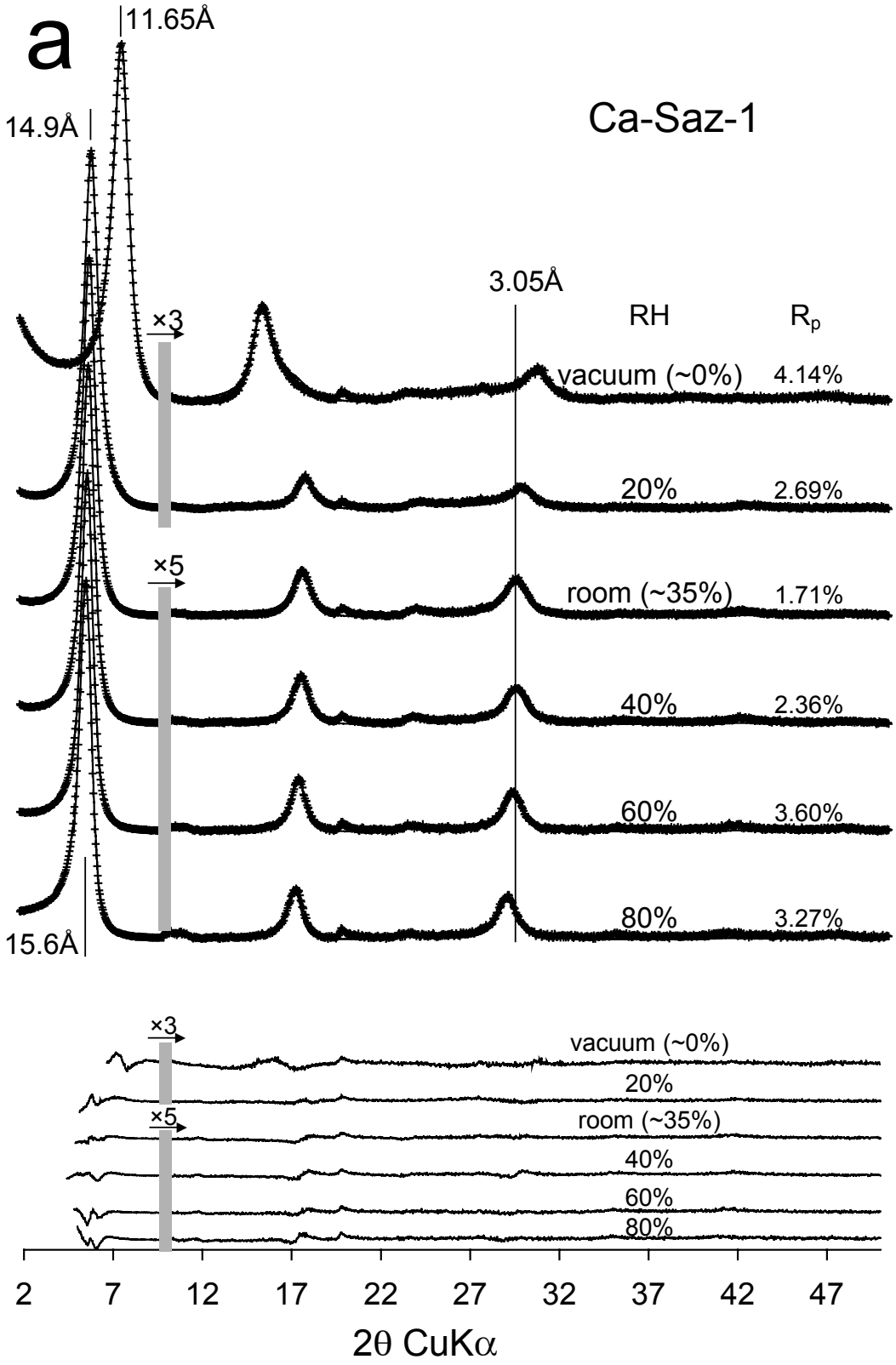

Figure 3. *Comparison between experimental and calculated XRD patterns as a function of RH. Experimental and calculated optimal XRD patterns are shown as crosses and as solid lines, respectively.* ***a****) Sample Ca-SAz-1.* ***b****) Sample Sr-SAz-1.* ***c****) Sample Sr-SbId-1 using model I.* ***d****) Sample Sr-SbCa-1 using model I.* ***e****) Sample Sr-SbId-1 using model II.* ***f****) Sample Sr-SbCa-1 using model I. The gray bar indicates a modified scale factor for the high-angle region.*

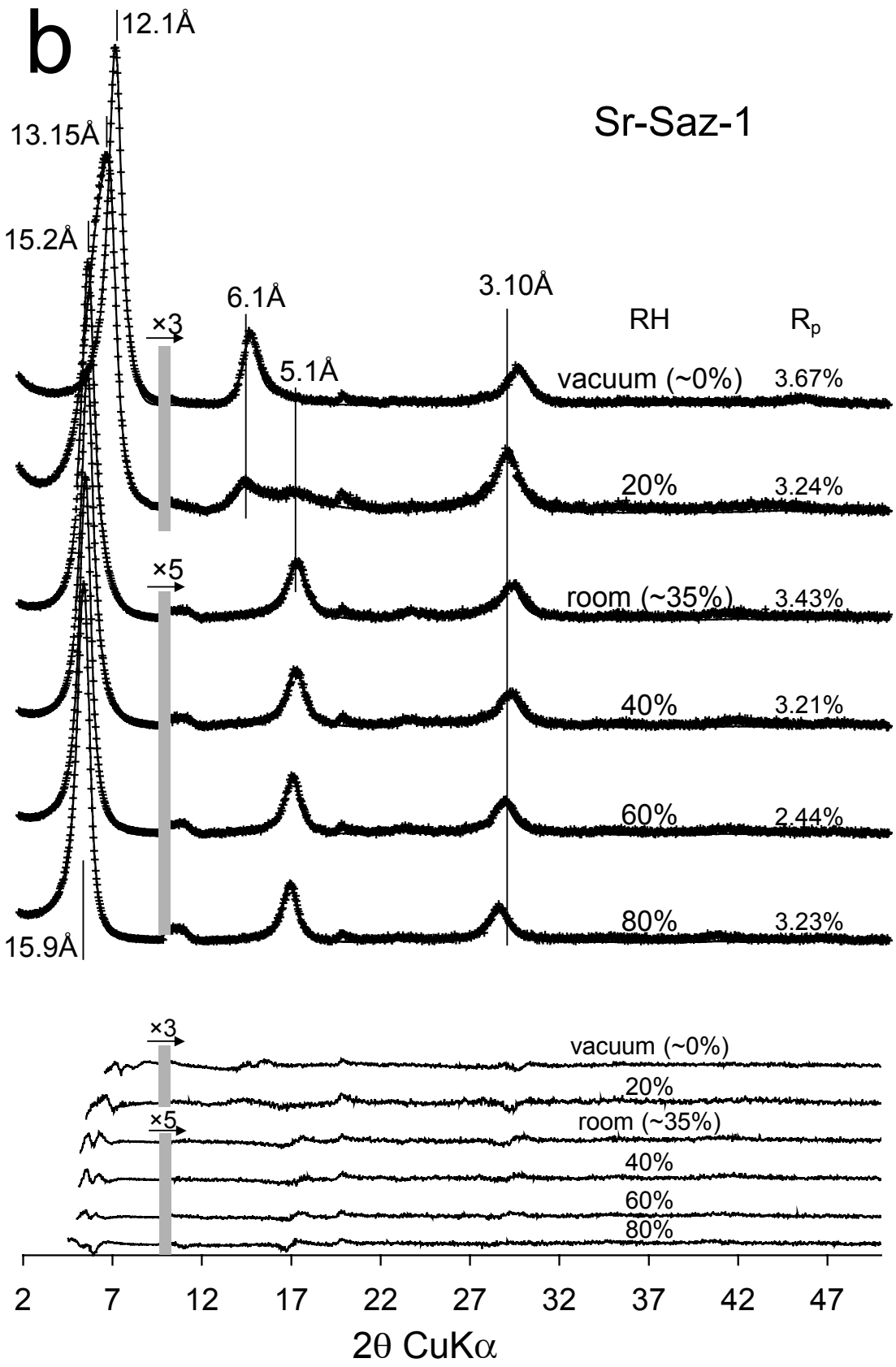

Figure 3. *(Continued)*

Montmorillonite SAz-1 samples

At 0% RH, XRD pattern recorded for Ca-SAz-1 montmorillonite sample (Fig. 3a) displays a 001 reflection at ~11.65 Å, in intermediate position to that expected for a 0W or 1W smectite, indicating the presence of important hydration heterogeneity. Accordingly, the 001 reflection is significantly broadened (2θ = 1.05°, Table 1) and a large value of ξ parameter is obtained (0.56 Å, Table 1). In contrast the experimental pattern of Sr-SAz-1 recorded in the same conditions (Fig. 3b) is typical of a 1W smectite pattern with a 001 reflection at ~12.10 Å and low value of the ξ parameter (0.04 Å, Table 1). At 20% RH significant differences are observed between Ca- and Sr-Saz-1 samples. Indeed for Sr-SAz-1, the *d*(001) value at ~13.1 Å is intermediate to that expected for 2W and 1W smectite. On the experimental pattern, the diffraction maxima are badly defined and one may note the presence of a peak near 6.1 Å corresponding to the 002 reflection of 1W smectite structure and another peak at ~5.1 Å relative to the 003 reflection of a 2W smectite structure obseved at higher RHs. For this sample high values are obtained for ξ parameter and 001 reflection FWHM (1.20 Å and 1.66°, respectively, Table 1). In contrast, Ca-SAz-1 sample display a 001 reflection near 14.9 Å and well defined diffraction maxima corresponding to 2W smectite. Over the 35-80% RH range, the patterns of Ca- and Sr-SAz-1 sample systematically show a *d*(001) value between 15.1 and 15.6 Å for Ca-SAz-1 sample and between 15.2 and 15.9 Å for Sr-SAz-1 samples, corresponding to 2W smectite (Table 1). However, one may note that with increasing RH, the 002 reflection remains badly defined, even at 80% RH (Fig. 3a,b).

Beidellite SbId-1 and SbCa-1 samples

On XRD patterns of Sr-saturated low-charge SbId-1 and high-charge SbCa-1 beidellites, additional reflections are observed near ~7.2 and ~3.6 Å attributed to presence of kaolinite-group mineral.

At 0% RH, Sr-SbId-1 sample displays badly defined diffraction maxima with a 001 reflection at ~11.10 Å and large values of FWHM and ξ parameter (2θ = 1.28° and 0.76 Å, respectively, Fig. 3c, Table 1). In contrast, Sr-SbCa-1 sample shows well-defined diffraction maxima corresponding to 1W smectite in agreement with a *d*(001) value of about 12.0 Å and low values measured for FWHM and ξ parameter (2θ = 0.75° and 0.04 Å, respectively, Table 1). At 20% RH the *d*(001) values near 12.3-12.4 Å for these two samples indicate a 1W smectite structure, in agreement with the low values obtained for FWHM and ξ parameter (Table 1). At room RH peculiar diffraction features are observed for the two beidellite samples. The *d*(001) values near 14.9 Å for Sr-SbId-1 and near 15.2 Å for Sr-SbCa-1 sample indicate a 2W smectite structure in agreement with the well-defined shapes of diffraction maxima. However, they both present a significant shoulder on the high-angle side of the 001 reflection and an additional reflection near 6.10 Å corresponding to a (002) reflection of 1W structure (Figs. 3c, 3d). These two peculiar features contribute to the large values obtained for FWHM and ξ parameter (Table 1). From 40 to 80% RH, the additional reflection near 6.11 Å is no more observed and the shoulder on the high angle side of the 001 reflection tends to decrease in intensity with increasing RH (Figs. 3c, 3d). The *d*(001) values are found similar for the two samples along this range of RH and low values of FWHM and ξ parameter indicate the presence of a 2W smectite structure (Table 1).

Note also the presence of modulations at ~25 Å and ~22 Å for samples recorded over the 35-80% RH and 0-20% RH range, respectively. These additional high order reflections could be a attributed to ordered mixed layered structure of 2W

and 0W or of 1Wand 0W layers, respectively (Figs. 3c, 3d). For Sr-SbCa-1, these additional reflections are in agreement with data from Chipera and Bish (2001).

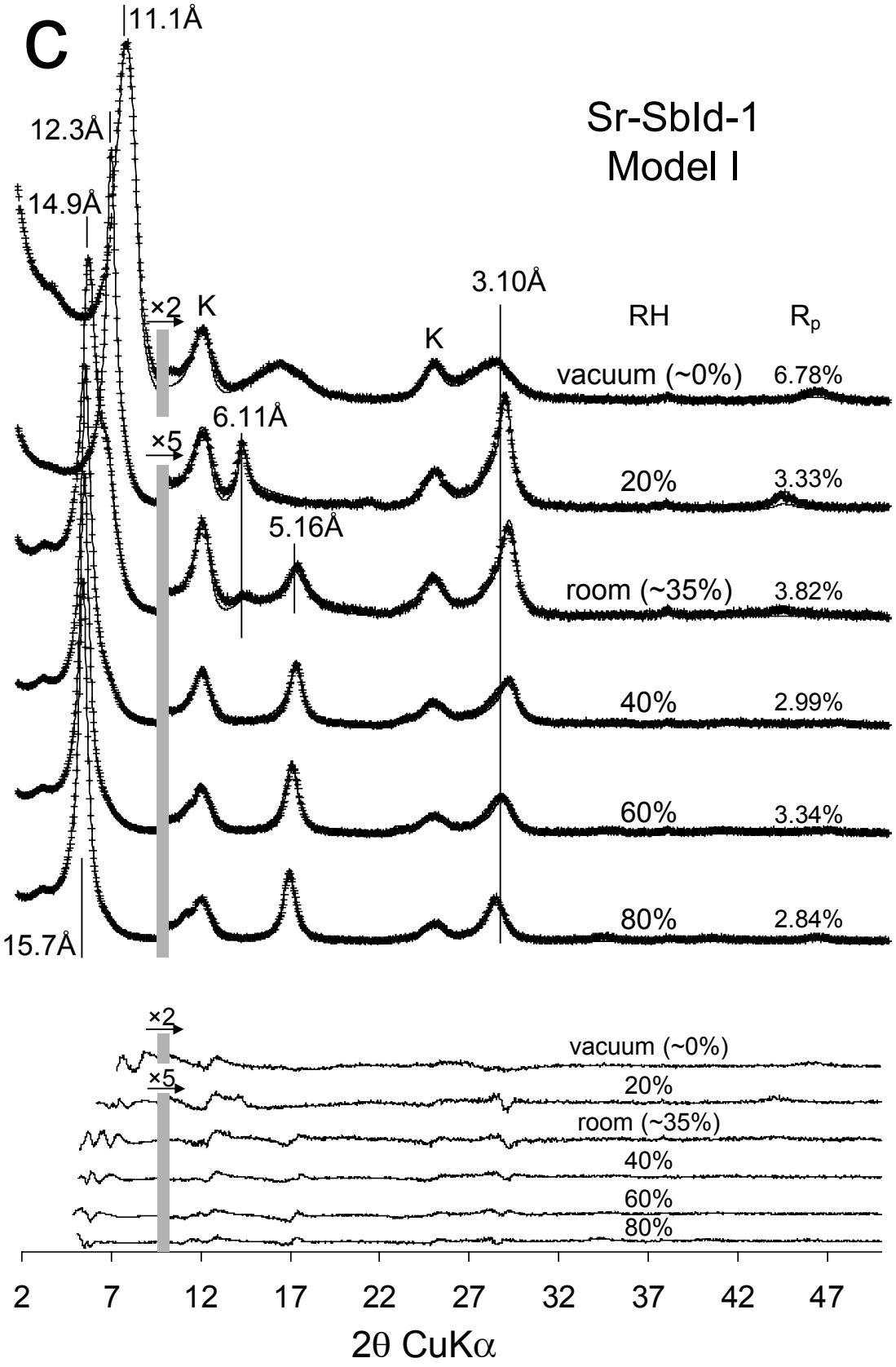

Figure 3. *(Continued)*

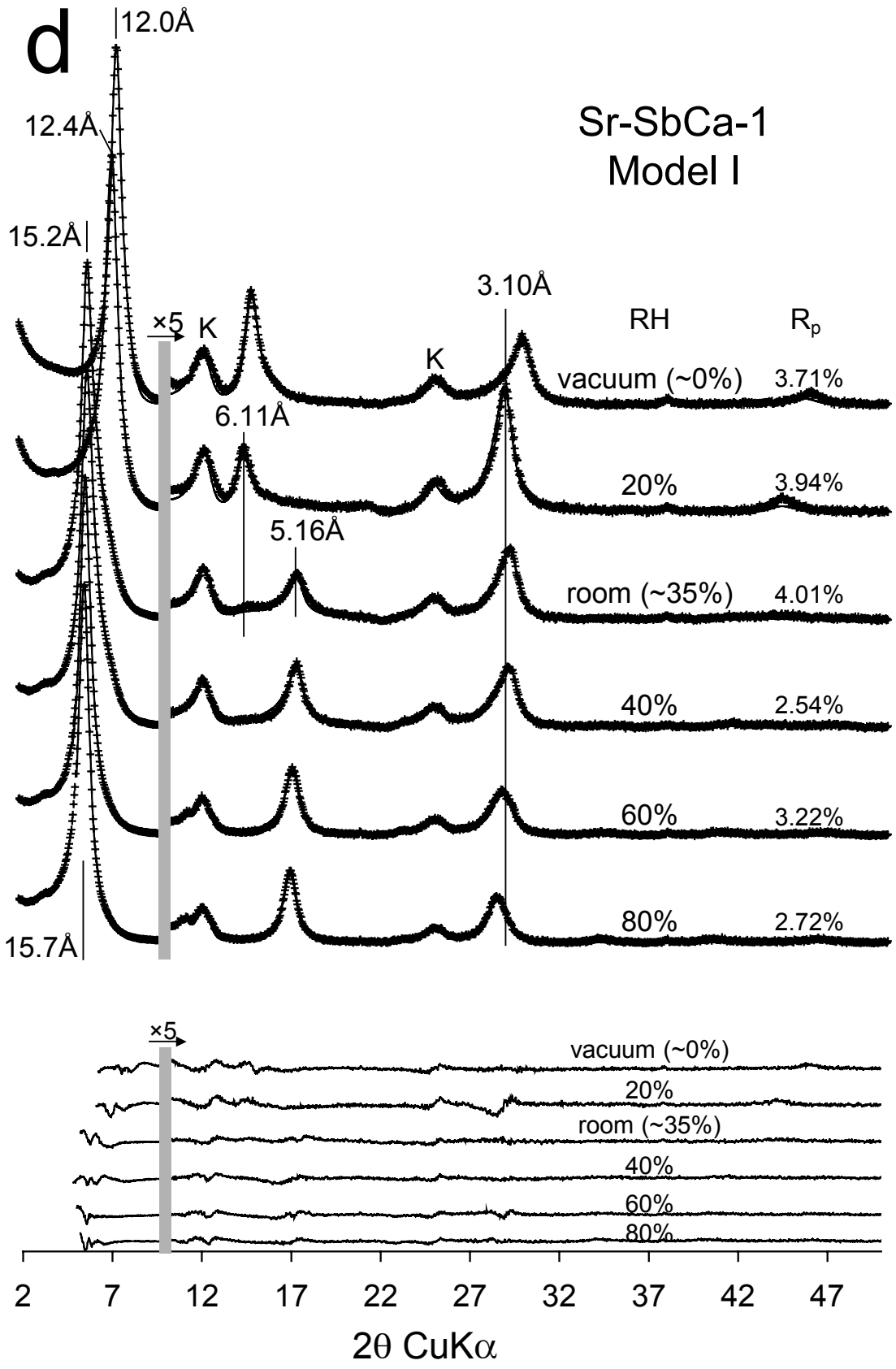

Figure 3. *(Continued)*

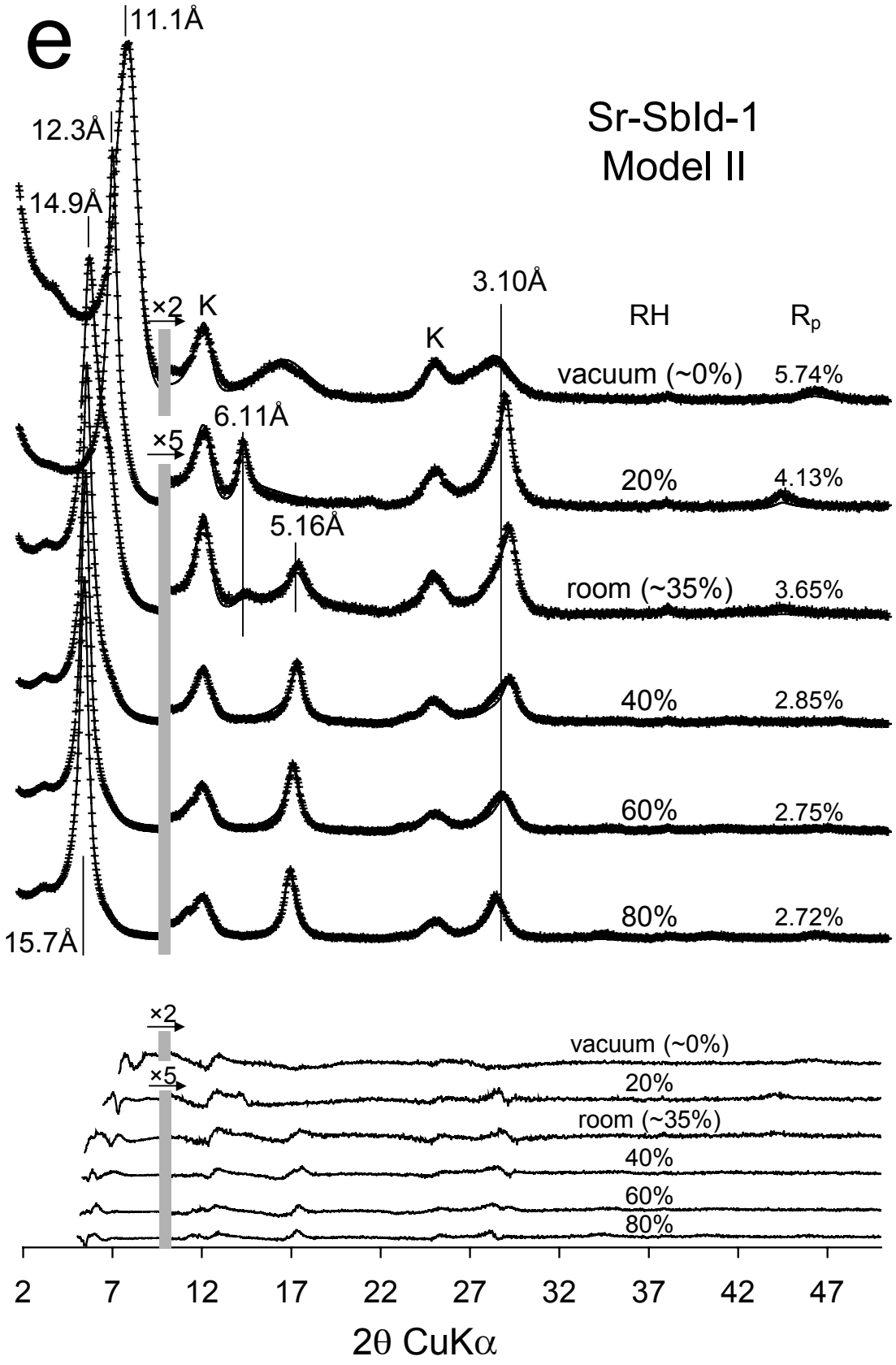

Figure 3. *(Continued)*

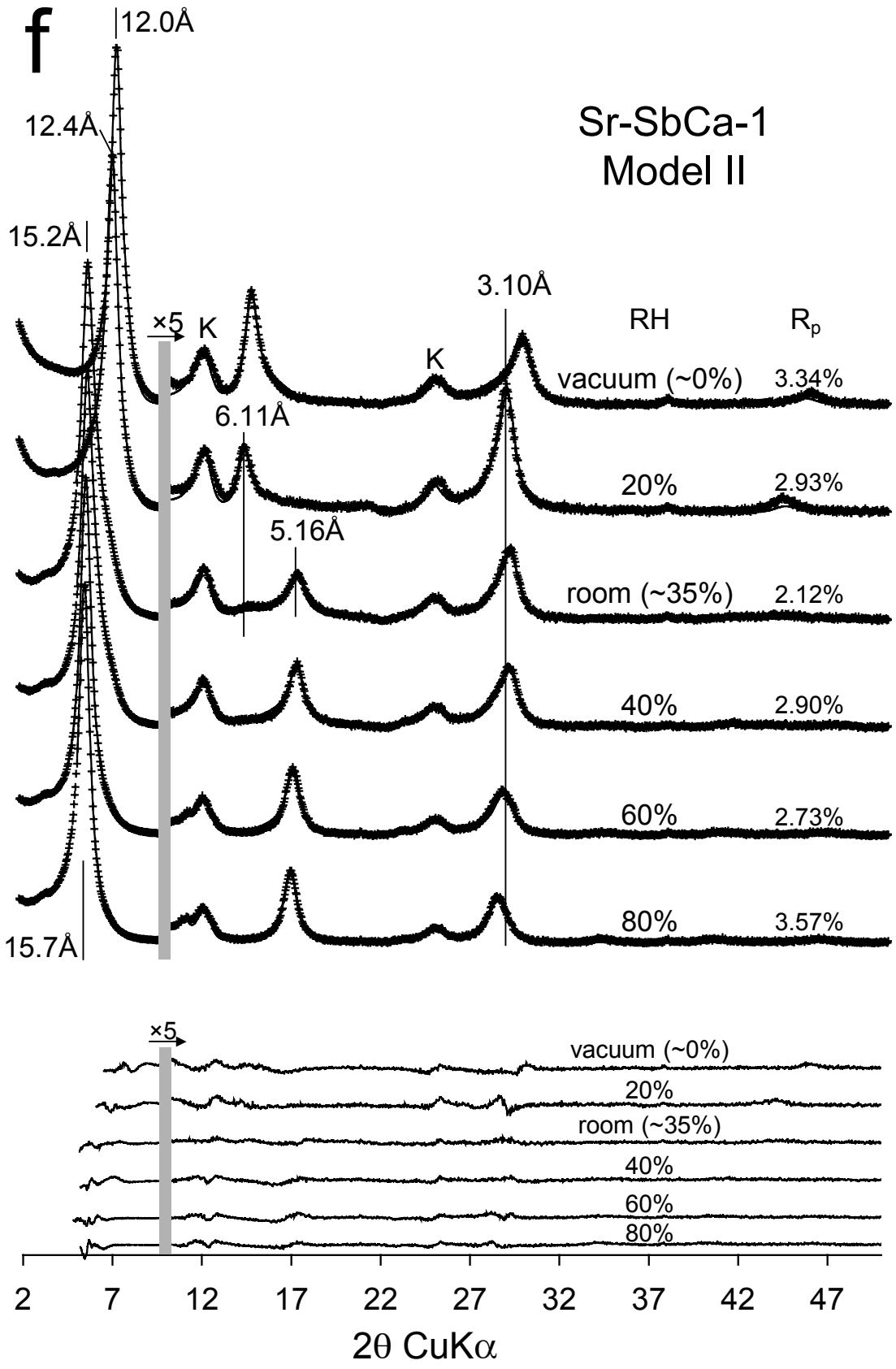

Figure 3. *(Continued)*

Modeling of X-ray diffraction profiles

Experimental XRD patterns were fitted using the strategy described in the Methods section of Part I of the present article (Ferrage et al. 2005a). However two structural models were used to reproduce experimental patterns for beidellite samples, implying a variation of the number of layer in the CSDS. The structural models leading to the optimum fits shown on Figure 3 are described schematically (relative proportion and composition of the different MLS contributions) in Figure 4 as a function of RH whereas all structural parameters including the layer thickness of the different layer types, the amount of H_2O molecules in their interlayers, N, σ^*, and σ_z are listed in Table 2.

Ca- and Sr-SAz-1 samples

XRD patterns recorded for Ca-SAz-1 and Sr-SAz-1 samples over the 0-80% RH range were all fitted assuming two structures (Figs. 3a, 3b).

Over the 20-80% RH range and the 35-80% RH range for Ca-SAz-1 and Sr-SAz-1 samples, respectively, the model consists in a first structure mainly or exclusively bi-hydrated and a second, more heterogeneous, containing the three layer types. (Figs. 4a, 4b) When increasing RH, the relative abundance of the more heterogeneous mixed-layered structure decreases. In parallel, the amount of 1W and 0W layers in the structure in which 2W layers prevail decreases also. Those structural modifications with RH allows reproducing the reflection at ~7.75 Å that becomes more intense and better defined (Figs. 3a, 3b).

At 20% RH, two contributions with very contrasted hydration states were used to reproduce the experimental pattern of Sr-SAz-1 sample. One corresponds to an almost 1W smectite structure whereas the second incorporates the three layer types. In this latter structures the prevailing 1W and 2W layers allows reproducing the reflection at ~5.1 Å. The contrasted compositions of these two structures are also responsible of the very broad 001 reflection observed at this RH (2θ = 1.66°, Table 1).

Finally, at 0% RH, experimental patterns of Ca-SAz-1 and Sr-SAz-1 samples were fitted assuming two structures with contrasted hydration state (Figs. 4a, 4b). The first is mainly mono-hydrated whereas the second is more heterogeneous and is mainly constituted by 0W layers. For Ca-SAz-1 sample, the larger amount of 0W layers in the structure in which 1W layers prevail, together with the higher contribution of the more heterogeneous mixed-layered structure, are responsible of the loose of rationality in 00ℓ reflections positions (ξ = 0.56 Å, Table 1).

With increasing RH and in agreement with results from Ferrage et al. (2005a), the layer thickness of both 1W and 2W layers are significantly increased for both samples in agreement with the increased amount of interlayer H_2O molecules (Table 2). Among other parameters, σ^* was found nearly constant (6.7-7.5°) for all XRD patterns but the 0% RH ones, whereas N and σ_z are steadily decreasing and increasing, respectively, with increasing RH.

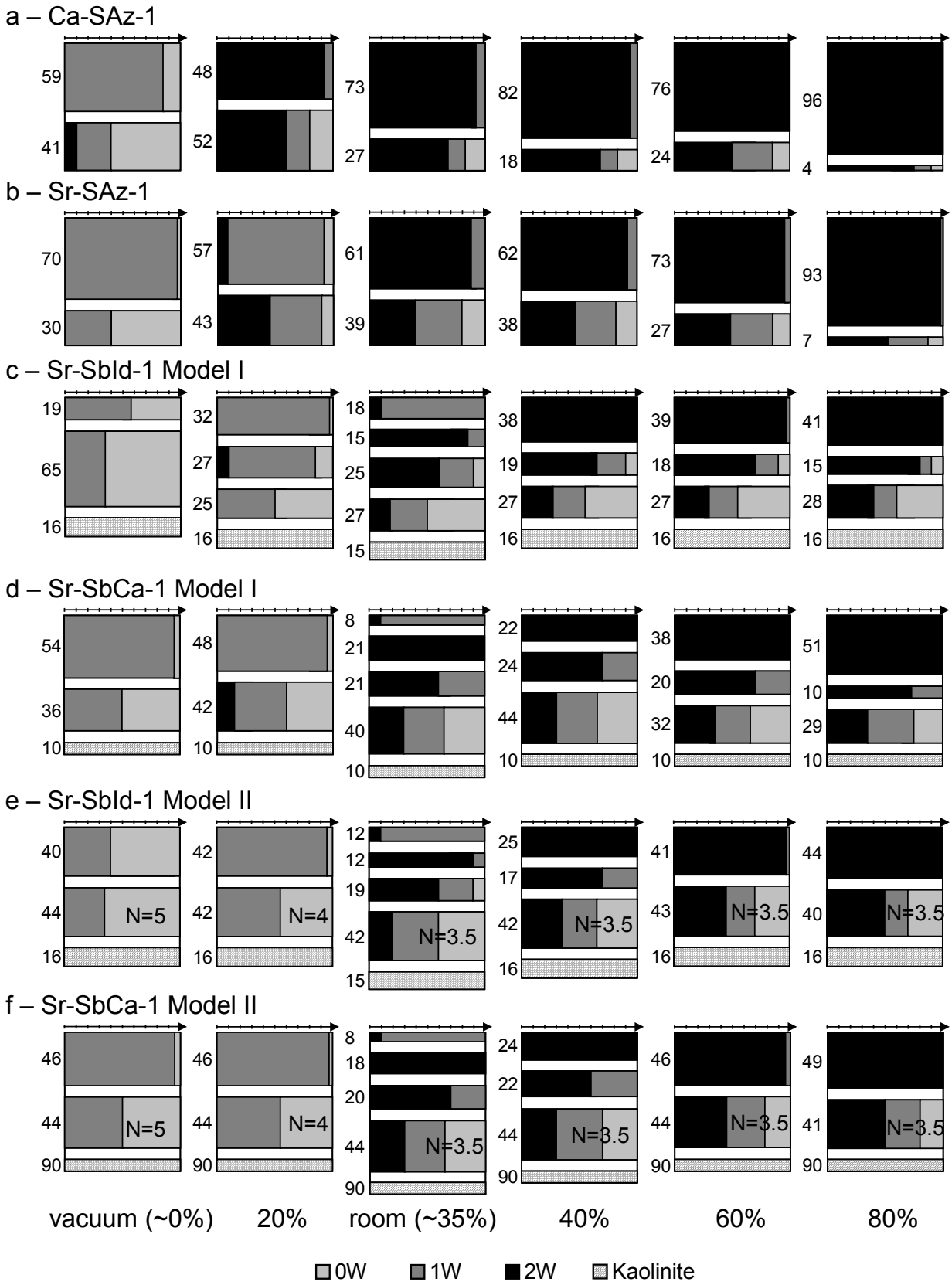

Figure 4. *Structure models obtained from XRD profiles modeling for all samples as a function of RH. Relative proportions, expressed in wt%, of the several elementary MLS contributions are plotted on the y-axis whereas their compositions (relative proportions of the different layer types) are plotted on the x-axis. Light gray, dark gray and solid bars represent 0W, 1W, and 2W layers, respectively.*

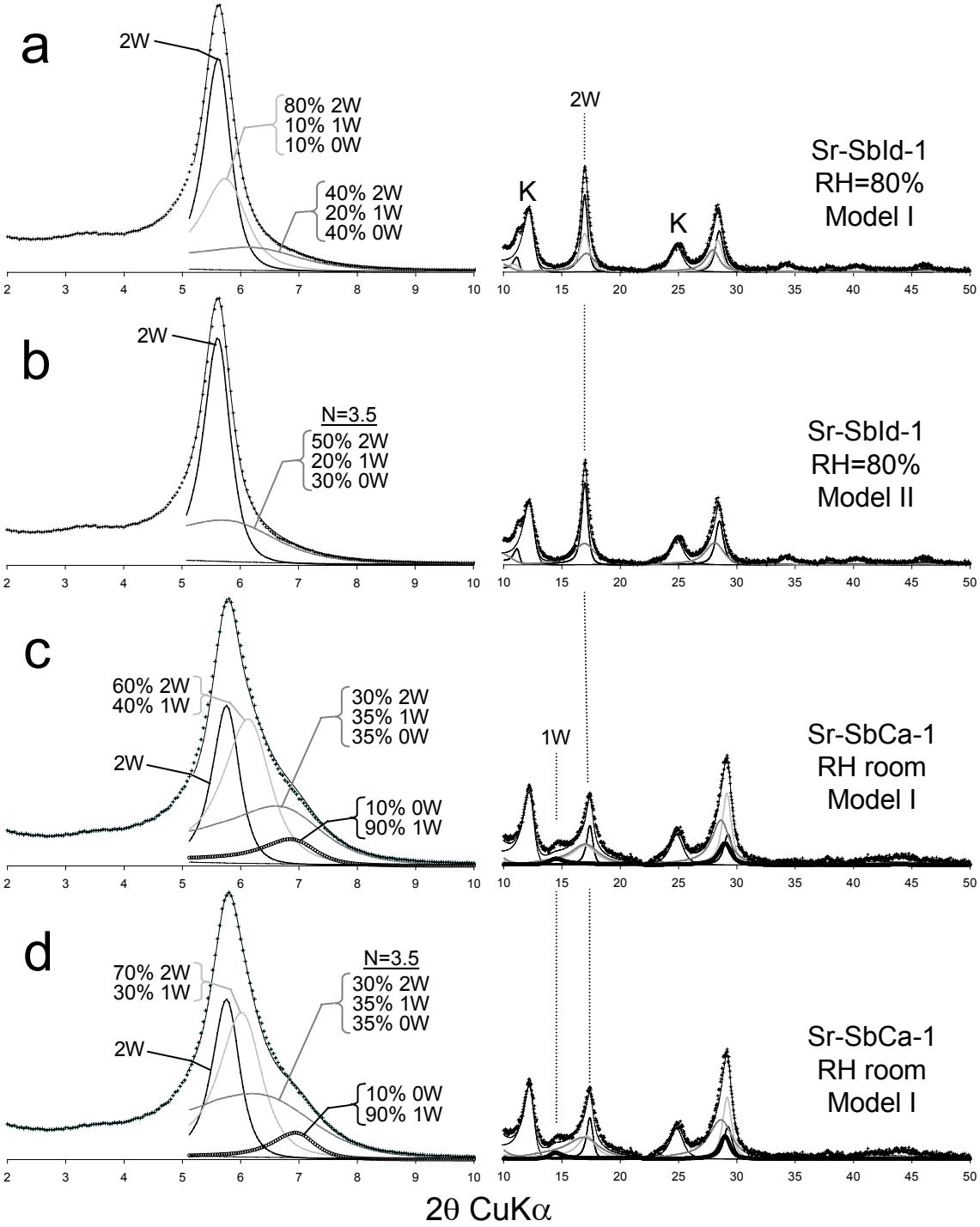

Figure 5. *Illustration of the different Mixed Layer Structures (MLSs) contributions to the calculated profiles of some samples shown on Figure 3. Intensities in the high angle region (10-50°2θ) are scaled up (×10) in comparison to the lower angle region (4-10°2θ). Sample Sr-SbId-1 at 80% RH using model I (**a**) and II (**b**). Sample Sr-SbCa-1 at 35% RH using model I (**c**) and II (**d**). Presence of kaolinite-group mineral is noticed as Kaol.*

Sr-SbId-1 and Sr-SbCa-1 samples

For Sr-SbId-1 and Sr-SbCa-1 samples, two different structural models were assumed. The first model (Model I) is similar to that used for the modeling of Ca- and Sr-SAz-1 XRD patterns and in Ferrage et al. (2005a) study and considers the presence of several structures with the same layers and crystal parameters. The second model (Model II) considers the possibility of structures having different N values, other parameters (layers chemical composition and layer thickness, σ^* and σ_z parameters) remaining equal for each contributions. However, both model I and II consider the same structural parameters noticed in Table 2.

Using model I, the XRD patterns of Sr-SbId-1 and Sr-SbCa-1 recorded over the 40%-80% RH range were successfully reproduced assuming three structures contributions (Figs. 4c, 4d). These contributions are illustrated in Figure 5a for Sr-SbId-1 sample recorded at 80% RH. The first structure is mainly or exclusively constituted by 2W layers and contributes to the narrow shape observed at the top of the 001 reflection and for the diffraction maximum near 17°2θ (003 reflection, Fig. 5a). The second structure, mixed-layered, contains mainly 2W layers with few amounts of 1W layers for Sr-SbCa-1 sample and of 1W and 0W layers for Sr-SbId-1 sample (Figs. 5a, 4c, 4d). Finally, the third structure is extremely heterogeneous and considers the three types layers in high proportions. This latter structure contributes to the large but weak asymmetry on the high-angle side of the 001 reflection observed between 6-8°2θ and on the low-angle side of the 005 reflection at ~27°2θ (Fig. 5a). Over the 40%-80% RH conditions, the proportion of 2W layers in each MLS increase with RH. In addition for Sr-SbCa-1 sample, the relative contribution of the 2W smectite structure increase to the extent of the two other mixed-layered structures (Figs. 4c, 4d). The structure models obtained at room relative humidity are similar to those obtained at 40% RH. However, in agreement with an important shoulder on the high-angle side of the 001 reflection and with a diffraction maximum at ~6.1 Å corresponding to a 002 reflection of a 1W smectite, an additional structure was added to the overall fit (Figs. 4c, 4d, 5c). This additional structure is mostly constituted by 1W layers with small amount of 2W layer (10%) in agreement with the large width of the reflection observed at ~6.1 Å. At 20% RH, two or three structures (for Sr-SbCa-1 and Sr-SbId-1 samples, respectively) were considered using model I. For Sr-SbCa-1 sample an almost homogeneous 1W structure with low amount of 0W layers contributes to the reproduction of most of the experimental XRD pattern. On the other hand, a second MLS, more heterogeneous, that contains the three types of layer with high proportion of 1W and 0W layers allows to reproduce the broad tails on the 001 reflection and an asymmetry on the low-angle side of the 004 reflection near 28°2θ. For Sr-SbId-1 sample, the more heterogeneous MLS is only constituted by 1W and 0W layers in equal proportion. In addition to the almost 1W smectite structure, similar to the one determined for Sr-SbCa-1, a third structure was considered. This structure contains the three types of layers but is largely dominated by 1W layers (Figs. 4c, 4d). Finally at 0% RH, two structures were considered to reproduce experimental pattern of Sr-SbId-1 ad Sr-SbCa-1 samples. For Sr-SbCa-1 sample, the structure model is similar to the one obtained at 20% RH but with higher amount of 1W layers and the disappearance of 2W layers in the more heterogeneous MLS. For Sr-SbId-1 sample the two structures contains 0W and 1W layers in high proportion, which is responsible of the high values determined for 001 reflection FWHM and ξ parameter (2θ = 1.28° and 0.76 Å, respectively, Table 1).

Ca-SAz-1						
RH	0	20	room	40	60	80
L. Tck. 2W	14.30	14.88	15.10	15.16	15.25	15.42
nH_2O	2*3.1	2*3.2	2*3.2	2*3.3	2*3.5	2*3.5
L. Tck. 1W	11.7	12.61	12.70	12.76	12.80	12.85
nH_2O	1.5	2.9	3.2	3.2	3.6	4.0
L. Tck. 0W	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
N	6.1	5.7	5.3	5.2	5.2	4.7
σ^*	5.0	6.7	7.5	7.5	7.5	7.5
σ_z	0.25	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
Sr-Saz-1						
RH	0	20	room	40	60	80
L. Tck. 2W	-	15.10	15.26	15.30	15.50	15.65
nH_2O	-	2*3.0	2*3.0	2*3.0	2*3.1	2*3.5
L. Tck. 1W	12.03	12.30	12.32	12.32	12.40	12.75
nH_2O	0.3	2.7	3.0	3.0	4.2	4.5
L. Tck. 0W	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
N	6.3	6.0	5.8	5.8	5.50	4.8
σ^*	5.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
σ_z	0.20	0.30	0.40	0.40	0.40	0.40

Table 2. *Optimum structural parameters used for the simulation of XRD profiles.*

For the model II it has been considered the presence of two types of smectite varieties having contrasted N values. At 60% and 80% RH, the first variety has a 2W structure which reproduces the main features of the experimental patterns (Figs. 4e, 4f). The second variety is a three-component mixed-layered structure, extremely heterogeneous and with a lower value for CSD size (3.5 layers, Table 2) together with a higher content of 2W layers (Figs. 4e, 4f, 5b). The contribution of this latter structure accounts for the large asymmetry of the 001 reflection between 6-8°2θ and on the low-angle side of the 005 reflections (Fig. 5b). At 40% RH, a second MLS was added to the first variety. This MLS is similar to that determined using model I in which 2W layers prevail but with larger amounts of 1W layers (30 and 40% for Sr-SbId-1 and Sr-SbCa-1 samples, respectively, Figs. 4e, 4f). The structure models determined for patterns recorded at 35% RH consists in four structures with one of them having lower N value (Figs. 4e, 4f). Finally, two structures were considered to reproduce experimental patterns recorded at 20% and 0% RH. An almost mono-hydrated structure contributes to the shape of the 001 reflection and to the position of other diffraction maxima. For Sr-SbId-1 at 0% RH, this structure contains higher proportions of 0W layers. Concerning the second variety with lower N value, only 1W and 0W layers are considered, the proportion of the latter layer type increasing with the decrease of RH (Figs. 4e, 4f). One may note that through the range of relative humidity, the relative contributions of both variety with higher and lower N values are found similar for each sample. However, note that with increasing RH, the proportion of 0W layers in the more heterogeneous MLS steadily decrease. In addition the relative abundance of 1W layers increase between 0% to 20% and then decrease to the extent of 2W layers for higher RHs. Other structures depict with increasing RH a classical transition from 0W/1W to 1W and then to the 2W hydration state for Sr-SbId-1 sample and from 1W to 2W hydration state for Sr-SbCa-1 sample. For both

Sr-SbId-1 and Sr-SbCa-1 sample and whatever model I or II, the content in kaolinite-group mineral was found stable (~16% and 10% for Sr-SbId-1 and Sr-SbCa-1 samples, respectively, Figs. 4a, 4b, 4c, 4d). As observed for Ca- and Sr-SAz-1 samples and in agreement with results from Ferrage et al. (2005a), layer thickness of 1W and 2W layers was increased with increasing RH for Sr-SbId-1 (11.95-12.70 Å and 15.12-15.65 Å, respectively) and for Sr-SbCa-1 (11.98-12.70 Å and 15.10-15.60 Å, respectively, Table 2). Among other parameters, σ^* values are found nearly constant (7.0-8.0° and 4.8-5.5° for Sr-SbId-1 and Sr-SbCa-1 sample, respectively) for all XRD patterns, σ_z values are steadily increasing with RH whereas N steadily decreases except at 0% RH for Sr-SbId-1 sample.

Sr-SbId-1						
RH	0	20	room	40	60	80
L. Tck. 2W	-	15.12	15.24	15.30	15.50	15.65
nH_2O		2*2.5	2*3.2	2*3.2	2*3.2	2*3.5
L. Tck. 1W	11.95	12.32	12.32	12.32	12.40	12.70
nH_2O	1.0	2.9	3.5	3.5	3.6	4.5
L. Tck. 0W	9.80	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
N	6.5(5.0)	9.0(4.0)	7.2(3.5)	7.2(3.5)	7.0(3.5)	6.5(3.5)
σ^*	8.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
σ_z	0.20	0.20	0.25	0.28	0.35	0.30
Sr-SbCa-1						
RH	0	20	room	40	60	80
L. Tck. 2W	-	15.10	15.30	15.30	15.53	15.60
nH_2O	-	2*3.0	2*3.0	2*3.0	2*3.0	2*3.2
L. Tck. 1W	11.98	12.30	12.30	12.35	12.423.	12.70
nH_2O	1.5	2.5	3.2	3.0	0	4.5
L. Tck. 0W	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
N	7.6(5.0)	6.5(4.0)	6.5(3.5)	6.5(3.5)	6.3(3.5)	5.7(3.5)
σ^*	4.8	5.2	5.7	5.7	5.7	5.5
σ_z	0.30	0.25	0.30	0.35	0.35	0.35

Note: Layer thickness (L. Tck.) of bi-hydrated, mono-hydrated and dehydrated layers (2W, 1W and 0W layers, respectively) are given in Å. For hydrated layers, the amount of interlayer H_2O molecules is indicated per $O_{20}(OH)_4$. N is the mean number of layers in the coherent scattering domain, orientation parameter σ^* and L. Tck. variability parameter σ_z are given in ° and in Å, respectively. For N parameter, values in parentheses correspond to those determined for the second population of particles (see text for details).

Table 2. *(Continued)*

For beidellite samples, the low intense reflection ~25 Å over the 35-80% RH range could possibly correspond to a regular (R = 1 with maximum possible degree of order, R1-MPDO) MLS containing similar proportions of 0W and 2W layers (Figs. 3c, 3d). Similarly, the high order reflection at ~22 Å may correspond to a regular R1-

MPDO MLS with 1W and 0W layers. The contribution of these distinctive structures on the overall fit will be discussed bellow.

DISCUSSION

Assessment of structural models used for XRD profile modeling

For montmorillonite SAz-1 sample with Ca or Sr in the interlayer, the structure models determined using XRD profile modeling are similar to that used for SWy-1 in the study of Ferrage et al. (2005a) with the same interlayer cations. For these samples and between room and 80% RH the models consist in a structure mostly governed by 2W layers and a second MLS more heterogeneous that contains the three layer types (Figs. 4a, 4b). However, 2W layers systematically dominate in this second MLS. These types of structures indicate that the hydration state in high-charge SAz-1 montmorillonite is quite homogeneous within the crystals, or with a slight degree of segregation of 2W layers.

The determination of structural models for beidellites samples is complex due to the numerous structures needed to reproduce correctly the experimental patterns and by the fact that two possible models allow similar quality of fit. Indeed, the first model considers different structures having the same number N of layer in the CSD. In turn, the second model implies the possibly of having different N values from one structure to the other, leading to the consideration of two populations or particles within the sample.

When looking in detail structure models using model I or II, it is possible to observe peculiar behavior for beidellite hydration (Figs. 4c, 4d, 4e, 4f). The consideration of numerous individual structures with model I arises from the peculiar XRD patterns observed for these samples like the large asymmetries on the high-angle side of the 001 reflection and the presence of both reflections corresponding to structures in which 1W and 2W layers prevail (35% RH).

Those peculiarities can also be emphasized by looking the composition of the different MLSs considered using model I. For instance, the structure models show systematically the relatively large contribution (~25-30% and ~30-40% for Sr-SbId-1 and Sr-SbCa-1 samples, respectively, over the 35-80% RH range, Figs. 4c, 4d) of an extremely heterogeneous MLS containing high proportions of 0W layers even at 80% RH. In contrast, although montmorillonite samples can present residual 0W layers at 80% RH, the relative abundance of these layers is relatively low (<10-15% at 80% RH for Sr-SAz-1 and Ca-SAz-1, Figs. 4a, 4b). For beidellite samples using model I, this heterogeneous MLS with high proportion of 0W and 1W layers indicates that these layers have a strong tendency to be segregated from other layers. Therefore, one may consider the possibility of having two populations of crystals with contrasted hydration properties that may account for this strong segregation in layer succession. However it is difficult to bring to the fore such different populations with model I mostly because of the relative contribution of the extremely heterogeneous MLS varies as a function of relative humidity.

The possibility of having different populations of crystals is accounted by the model II for which it has been considered structures having different N values. Using this model the extremely heterogeneous MLS, in which 0W are very abundant, has a lower size of CSD (3.5-5 layers) through the range of RH. One may note that the

relative contribution of this MLS is constant over the 0-80% RH range for Sr-SbId-1 and Sr-SbCa-1 samples.
This model leads to the same number of structures or less (at 60 and 80% RH) in comparison to model I. In spite of this, the resulting quality of fit using model II is slightly better than using model I for all XRD patterns excepted for Sr-SbId-1 at 20% RH and Sr-SbCa-1 at 40 and 80% RH. Using the model II the evolution in hydration heterogeneities arise from the distinctive hydration properties of the two particles populations. The proportion of 0W layers in the more heterogeneous population steadily decreases to the extent 1W and 2W layers whereas the other structures, more homogeneous, depict with increasing RH a classical transition from 0W/1W to 1W and then to the 2W hydration state for Sr-SbId-1 sample and from 1W to 2W hydration state for Sr-SbCa-1 sample (Figs. 4e, 4f). Note that using model I or II, the total abundance of layers is similar within the error deviation estimated near ±5% for these very heterogeneous samples. As a consequence, in spite an additional variable parameter used for model II, the consideration of different populations of particle leads to a simpler models for beidellite samples that may support for such coexistence. For the following discussion, only the model II will be considered.

Influence of layer charge and charge location on smectite hydration properties

Influence of layer charge on hydration properties

By looking at the evolution of the relative proportion of the different layer types determined from XRD profile modeling as a function of RH, it is possible to obtain information on the influence of charge on smectite hydration properties (Fig. 6). The results obtained on SWy-1 low-charge montmorillonite Ca- and Sr- saturated specimens are those given by Ferrage et al. (2005a). For each sample, XRD patterns were recorded following the same sequence of RHs, starting first from 35% (room) to 80% in adsorption conditions and then dropping down to 20% and 0% in desorption conditions. An attention is made to compare the different layer type content between montmorillonites and beidellites along the adsorption (40%, 60% and 80% RH) and desorption (35%, 20% and 0% RH) pathways.

For montmorillonite samples with Ca in the interlayer, one may note that the content in dehydrated layer is similar or slightly lower for Ca-SAz-1 sample and gradually decrease with increasing RH (Fig. 6a). In adsorption conditions, layers are mainly bi-hydrated for Ca-SAz-1 sample whereas Ca-SWy-1 sample contains larger amount of 1W layers. Along the desorption pathway, one may note that content in different layer types are found very different at 20% for these two samples. High-charge montmorillonite displays larger amount of 2W layers (~75%) whereas Ca-SWy-1 sample exhibits 2W and 1W layers in similar proportions. This difference indicates that the transition from the 2W to the 1W hydration state appears shifted towards lower humidities for Ca-SAz-1 sample. At 0% RH, the two samples display similar content in different layer type although Ca-SWy-1 sample displays larger proportion of dehydrated layers.

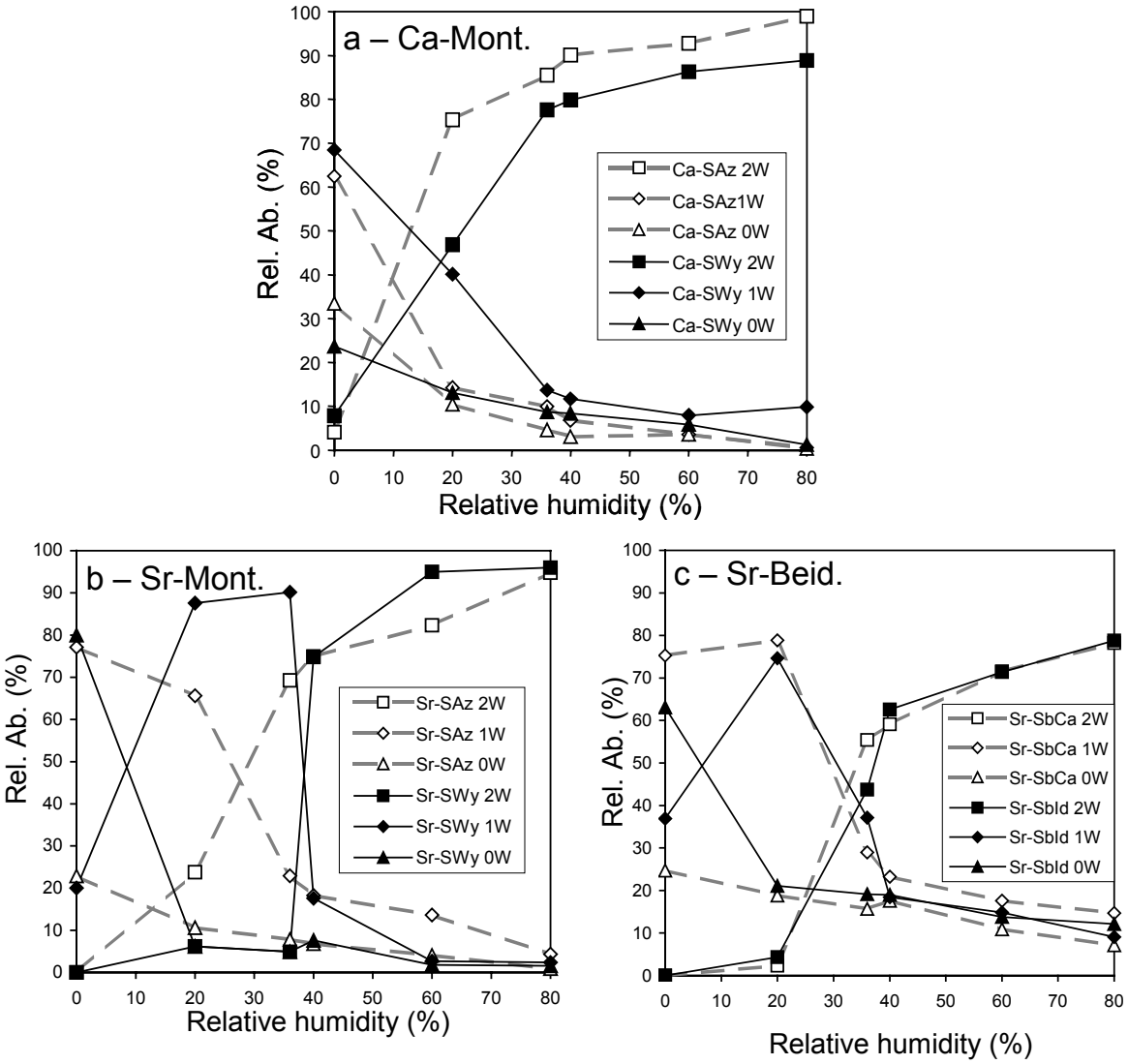

Figure 6. *Evolution of relative abundance of the different layer types as a function of RH.* ***a****) Samples Ca-SAz-1 and Ca-SWy-1.* ***b****) Samples Sr-SAz-1 and Sr-SWy-1.* ***c****) Samples Sr-SbId-1 and Sr-SbCa-1 using model II. Triangles, diamonds, and squares represent 0W, 1W and 2W layers. Data for Ca- and Sr-SWy-1 are those given by Ferrage et al. (2005a).*

Concerning Sr-saturated montmorillonites, the same global observations can be made (Fig. 6b). The proportion in dehydrated layers is found again similar for the two samples except at 0% RH. At 35% RH, Sr-SAz-1 sample shows a structure in which 2W layers prevail whereas Sr-SWy-1 sample has an almost monohydrated structure. At 20% RH the Sr-SWy-1 montmorillonite structure is almost monohydrated whereas some 2W layers are still preserved for Sr-SAz –1 sample. Again, at 0% RH, the Sr-SAz-1 sample presents a structure mainly dominated by 1W layers whereas the low-charge montmorillonite is totally dehydrated. These observations imply that as observed for Ca-saturated specimens, the increase of charge in montmorillonite samples induce a shift of the transition from 2W to 1W layers and from 1W to 0W layers towards lower humidity. Along the adsorption pathway, one may note that on the contrary of Ca-saturated samples, the high-charge montmorillonite have similar content of 2W layers (40 and 80% RH) or slightly lower at 60% RH to the extent of 1W layer type.

In Figure 6c, the evolution of different layer type as a function of RH is plotted for beidellite samples using model II. One may note that along the adsorption

pathway, the content in 2W layer is similar for the two beidellite samples whereas slightly more 1W layers are found for high-charge Sr-SbCa-1 sample (Figure 6c). At 35% RH, Sr-SbCa-1 sample displays more 2W layer content than Sr-SbId-1 sample indicating that in agreement with observations made on montmorillonite samples, an increase of layer charge induce a shift of the transition between 2W to 1W hydration domain towards lower RH values. At 0% RH, the contrasting composition between the two samples suggests that the transition between 1W to 0W layer domain is also shifted toward lower RHs when increasing the layer charge.

From the above description it is clear that whatever the location of the charge, the increase of layer charge induces a shift of the main hydration states toward lower RHs. This shift could be probably related to the presence of higher amount of interlayer cations. Indeed, along the desorption pathway, one may assume that further forces might be entailed to desorbed water from interlayer cations when those are in higher amount. This phenomenon may thus lead to the need of decreasing RH to induce the transition between two hydration states.

On Figure 7 are reported for the studied samples the evolution of hydrated interlayers thickness (IT) weighted by the cation radius as a function of relative humidity. One may note that the layer thickness values obtained for high-charge montmorillonite SAz-1 sample and the two beidellite samples are very similar to these obtained for low-charge montmorillonite SWy-1 from Ferrage et al. (2005a) study. This observation is in agreement with the similar content of water for both the low- and high-charge smectite samples determined by XRD profile modeling (Table 2). However this result is in contradiction with the classical view of the decrease of layer thickness with the increase of charge that seems not to be brought to the fore on natural samples investigated here or in Sato et al. (1992) study.

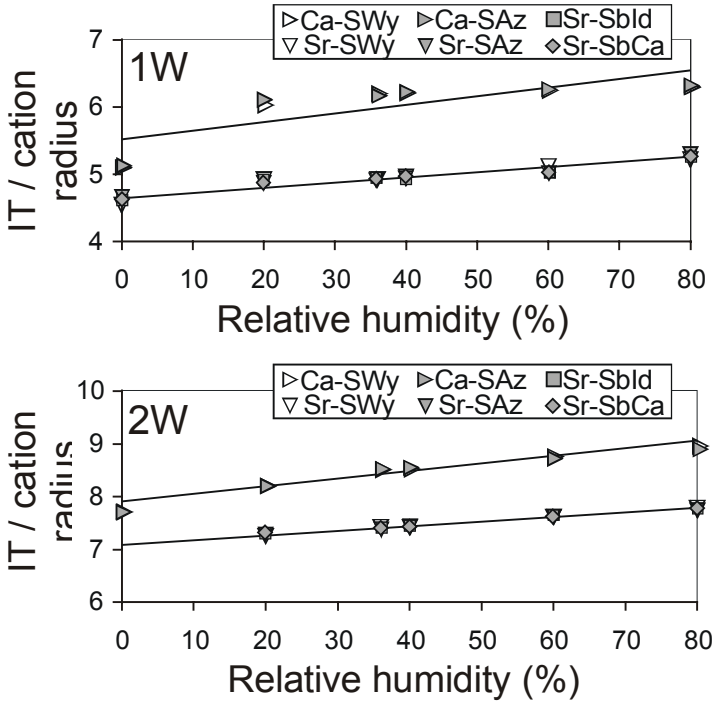

Figure 7. *Evolution of layer thickness of hydrated layers as a function of RH for all samples in comparison to SWy-1 samples from Ferrage et al. (2005a) study. Evolutions for 1W and 2W layer types are shown as the evolution of the interlayer thickness (IT), that is the layer thickness minus the thickness of the 2:1 layer (6.54 Å), weighted by the cation ionic radius.*

For Ca-saturated SAz-1, the increase of 2W layer content and therefore the increase of total water content in the of SAz-1 sample in comparison to SWy-1 is in agreement with data from Chiou and Rutherford (1997) based on water isotherm adsorption on the same samples. Laird (1999) criticized these data because that was contrary of the classical view that swelling properties decrease with increase of charge. Nevertheless, Laird (1999) studied several smectite with various charges and note that the *d*(001) values of most of them was similar. This author thus attributed the increase of adsorbed water to the adsorption on clay external surfaces. The results obtained in the present study from XRD modeling concern only internal water and comfort the results obtained by Chiou and Rutherford (1997). For 60 and 80% RH, the 001 reflection position is slightly higher for SAz-1 than for SWy-1 sample and XRD modeling shows that SAz-1 sample display larger content of 2W layers than SWy-1 (Figure 7a) However, no changes in layer thickness are observed in the present study pleading for no evidence of a decrease in swelling in the studied samples having higher layer charge or tetrahedral charge in comparison to octahedral charge location.

Heterogeneity in beidellite layer types

On Figure 8 is represented the evolution of layer abundance in the two populations of particles determined using model II. In the first population with N values similar to that determined using model I (population A), it is possible to observe quite homogeneous 1W and 2W hydration domains excepted for Sr-SbId-1 sample at 0 and 35% RH and Sr-SbCa-1 sample at 35 and 40% RH. In the more heterogeneous population with low number of layers in the CSD (population B), the proportion of 0W and 1W layers steadily decreases with RH whereas the abundance of 2W layers increases in the 35-80% RH range. One may note that in this heterogeneous population, it is possible to observe the shift of transition between 2W and 1W and between 1W and 0W hydration states towards lower RHs. This observation implies the 2W layers present in this very defective structure likely present the same quantity of layer charge that those observed in population A. Indeed the variation of layer charge from one population of particles to another should have produced a modification in the transition between the different hydration states, as observe previously.

For the beidellite samples, the total content in 0W and 1W layers is found relatively high at 80% RH for Sr-SbId-1 (14% and 10%, respectively) and Sr-SbCa-1 sample (9% and 14%, respectively). In contrast, at this elevated RH, Sr-SWy-1 montmorillonite displays 2% of 0W and 1W layers whereas Sr-SAz-1 shows 1% and 4% of 0W and 1W layers, respectively.

Such presence could be attributed to the influence of the charge location. Indeed, in montmorillonite, oxygen atoms are locally weakly under-saturated in comparison to beidellite samples and the resulting attractive forces with interlayer cations are thus higher for beidellites. This difference may explain why for montmorillonite samples the 1W layers observed at 80% RH, and possibly induced by charge heterogeneities, can re-expand at elevated RHs whereas those in beidellite could in part not. To verify this hypothesis some slides were thus prepared of Ca-saturated SWy-1 and SAz-1 montmorillonite and Sr-saturated SbId-1 and SbCa-1 beidellites in order to investigate the expandability of these residual layers after EG-solvation. Indeed, this treatment tends to expand the dehydrated layers (but

also monohydrated layers) and to homogenize the interlayer configuration into layers with two sheets of ethylene glycol molecules (2EG).

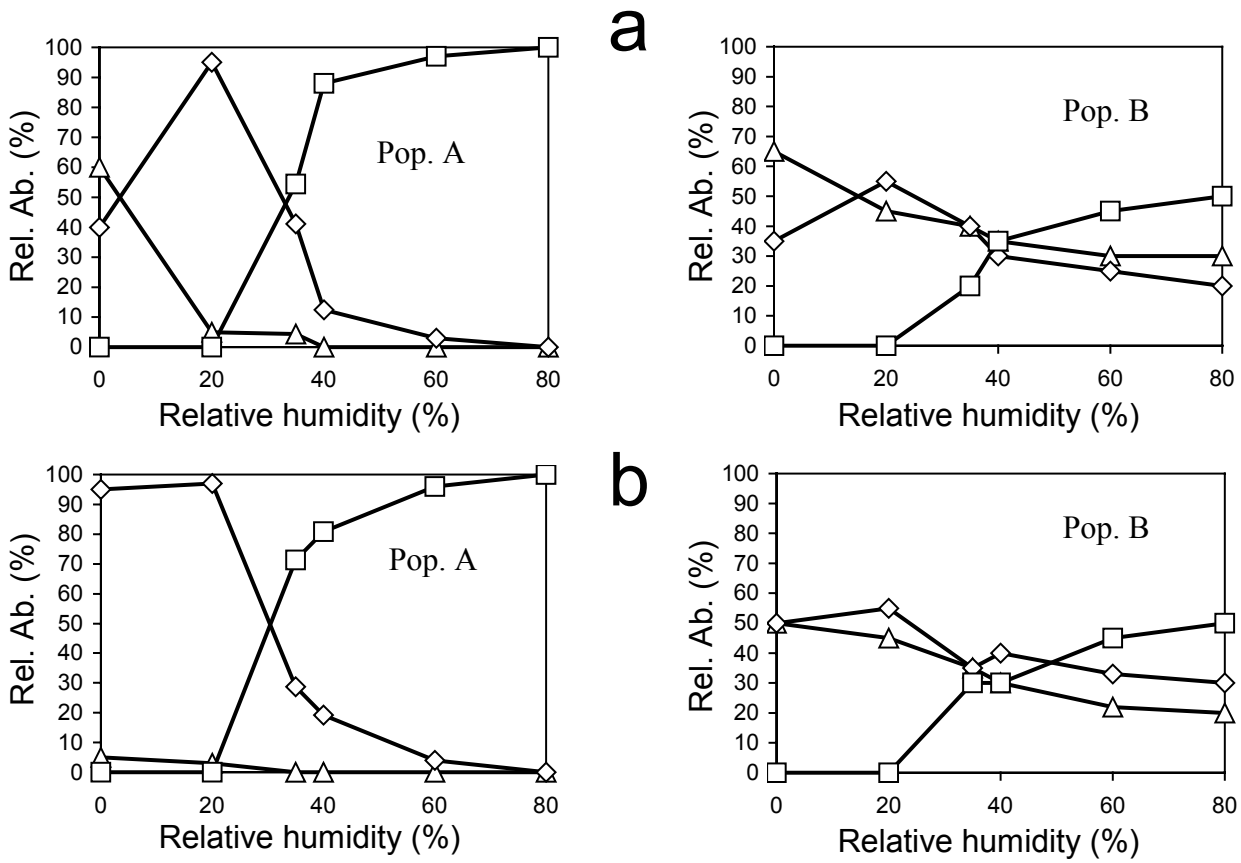

Figure 8. *Evolution of the relative abundance of the different layer types as function of relative humidity for each population of particles considered in beidellite samples.* ***a****) Sample Sr-SbId-1.* ***b****) Sample Sr-SbCa-1.*

The experimental patterns are compared to the calculated profiles in Figure 9 and the structure parameters are listed in Table 3. For montmorillonite samples, the obtained model considers only one MLS mostly constituted by 2EG layers and only 1% and 2% of non-expandable layers for Ca-SWy-1 and Ca-SAz samples, respectively. These proportions are similar to the abundance of dehydrated layers determined at 80% RH. No layers with one sheet of ethylene glycol molecules (1EG layers) were found to be present in these structures. The XRD patterns of beidellite samples were simulated using two structures (Table 3). The first is mostly or fully constituted of 2EG layers whereas the second structure is more heterogeneous and contains 15% 1EG and 0EG layers. In addition, lower N value was considered for the latter structure.

In the EG-state, similar proportion of the more heterogeneous structure is found in EG state compared to that obtained through the range of RH (38% and 42% for Sr-SbId-1 and Sr-SbCa-1, respectively). This observation strongly supports the real presence of such different populations of particle, in agreement with model II. The combination of the two structures leads to a proportion in 2EG, 1EG and 0EG layers of about 86:7:7 for the two samples Sr-SbId-1 and Sr-SbCa-1 samples. Therefore main proportion of layers that remains collapsed after EG solvation could be attributed to the presence of non-expandable layers. In contrast, the remaining

1EG layers could possibly result from the presence of layers with intermediate layer charge.

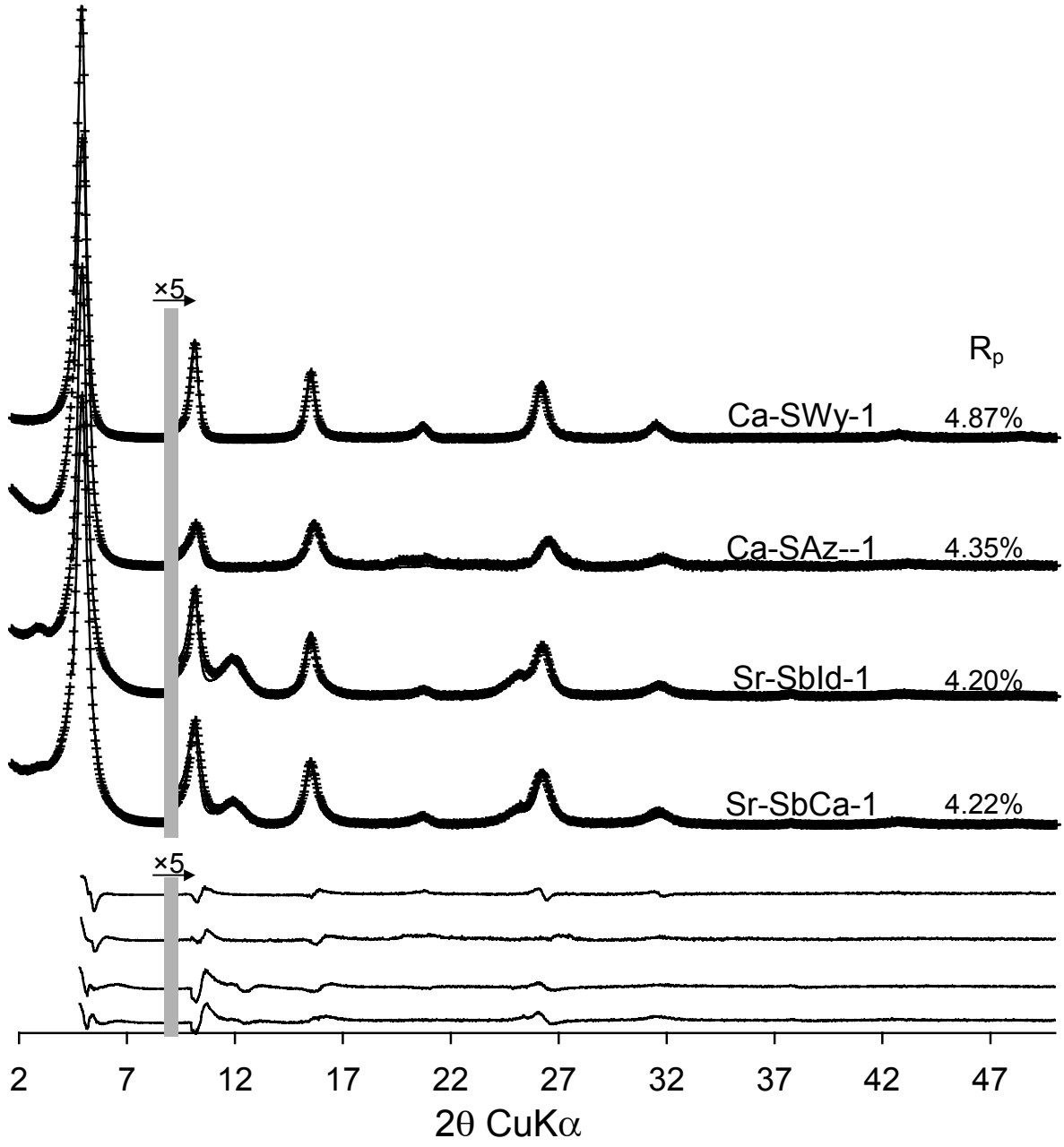

Figure 9. *Comparison between experimental and calculated XRD patterns in ethylene-glycol state. Experimental and calculated optimal XRD patterns are shown as crosses and as solid lines, respectively. The gray bar indicates a modified scale factor for the high-angle region.*

For montmorillonite samples, the almost complete swelling of layer at 2EG state could be attributed to the weak interaction between interlayer cation and the 2:1 layer that may eliminate the effect of charge heterogeneity. In turn, for beidellites samples, a local increase of charge with presence of potassium in the medium may lead to the presence of discrete illite or to irremediably collapsed K-beidellites in possible agreement with the originally presence of some amount of potassium cations for SbId-1 sample (Post et al. 1997). It is obvious that the presence of such heterogeneous structure for beidellite sample cannot be emphasized as a

characteristic of smectite with tetrahedral charge. However, the possible heterogeneities in charge distribution within the 2:1 layers in natural samples could lead more easily in comparison to montmorillonite to the presence of such peculiar features. It would be thus interesting to investigate other natural beidellite samples in order to assess the relevance of such heterogeneous compositions.

sample	S cont. (%)	% 2EG	% 1EG	% 0EG	N	L. Tck. 2EG	L. Tck. 1EG	L. Tck. 0EG	σ^*	σ_z
Ca-SWy-1 EG	100	99	0	1	7.0	16.90	-	10.00	8.0	0.27
Ca-SAz-1 EG	100	98	0	2	5.5	16.75	-	10.00	9.0	0.30
Sr-SbId-1 EG	46	98	0	2	7.2	16.88	12.90	10.00	5.0	0.35
	38	70	15	15	3.8					
Sr-SbCa-1 EG	49	100	0	0	6.8	16.88	12.90	10.00	7.0	0.35
	42	70	15	15	3.8					

Note: calculated patterns may include the contributions of one or two structures (S). Layer Thickness (L. Tck.) of each layer type (2EG, 1EG, and 0EG) is given in Å. N, σ^*, and σ_z indicate the number of layers in the CSDs along the c* axis, the deviation of particle orientation (in °), and the fluctuation of L. Tck. (in Å), respectively. For beidellite samples the remaining structure contribution to fill up to 100% corresponds to the proportion of kaolinite-groupe mineral.

Table 3. *Optimum structural parameters used for the simulation of XRD profiles after EG solvation.*

Dehydrated layer thickness

One may note in Table 2 that excepted for Sr-SbId-1 sample at 0% RH, layer thickness of 0W layers were systematically found to be equal to 10 Å for the investigated Ca- and Sr-SAz-1 and Sr-saturated beidellite samples. Similar results were found for the low charge SWy-1 montmorillonite saturated with divalent cation (Mg, Ca and Sr). In Ferrage et al. (2005a) study, dehydrated layer thickness for samples saturated with monovalent cations were found to be 9.6 Å, 9.6 Å and 10 Å for Na^+, Li^+ and K^+ in the interlayer, respectively. These layer thickness are in agreement with that expected for totally dehydrated specimens or slightly larger for Li-saturated specimen. Because of their weak cationic radii, layer thickness values near 10 Å for divalent interlayer cations are rather high. In addition, (Ferrage et al. 2005a) noticed that peculiar structural features were observed in the dehydrated state. For instance, these authors observed the decrease of the σ_z parameter values when samples exhibit 2W state in comparison to 1W state. This decrease was attributed to higher layer thickness observed for 2W layers implying weaker electrostatic interactions between the negatively charged layer and the interlayer cations. When the hydration states changes into 1W state, the lower layer thickness induce a better constraint and σ_z parameter values decrease. Similar observations can be made from results on the high-charge SAz-1 montmorillonite and beidellite

samples (Table 2). However this decrease in σ_z parameter values is not observed in 0W state, excepted for Na-saturated sample at 0% RH (Ferrage et al. 2005a).

It is possible to consider the possible presence of remaining water molecules in these so-called dehydrated layers as illustrated in Figure 10. Indeed, when the interlayer is saturated with monovalent cations, the under-saturation of basal oxygen atoms is locally compensated (Fig. 10a). In contrasted, when divalent cations take place in the interlayer, the compensation of charge is more diffuse as represented in Figure 10b with long distance interactions. For divalent cation it is possible to assume that this configuration may favor the presence of water molecules creating hydrogen bounds with under-saturated oxygen atoms. As a water molecule has a radius similar to that of potassium cation, this phenomenon could explain the presence of dehydrated layer thickness close to 10 Å for divalent cations in the present study or in that of Ferrage et al. (2005a). In addition this phenomenon would lead to an increase in σ_z value according to the contrasted ionic radius between water molecules and interlayer cation. In turn, for monovalent cations, the locally compensation of charge may plead for the absence of such water molecules. For instance, this assumption is supported by results obtained by Ferrage et al. (2005a) on K- and Na-saturated SWy-1 montmorillonite. For these two samples, the layer thickness for 0W layer is similar to that expected for totally dehydrated layers (9.6 Å and 10 Å for Na- and K-saturated SWy-1 at 0% RH, respectively, Ferrage et al. 2005a). However, for Li-saturated SWy-1 montmorillonite the layer thickness is slightly higher to that expected and σ_z parameter is higher at 0% in comparison to other RHs. For this sample, the presence of additional water in agreement with the high affinity of this cation for water, may plead for the presence of additional water molecules in this interlayer. This phenomenon could also be responsible of the variation in the layer thickness of 0W layers found for Sr-SbId-1 sample at 0% RH or for Sr-SWy-1 sample in Ferrage et al. (2005a) study, in comparison to higher RHs (σ_z = 0.20 Å and 0.25 Å for Sr-SbId-1 and Sr-SWy-1, respectively, at 0% RH). Indeed in agreement to the low affinity of Sr cations for water, water molecules might be removed more easily from the interlayer.

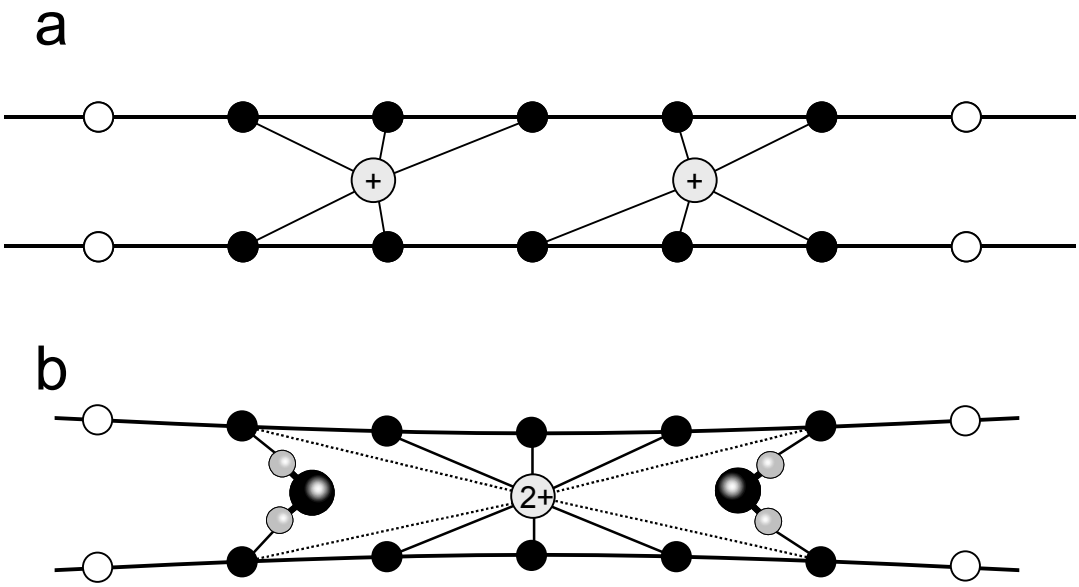

Figure 10. *Schemes of the different interlayer configurations for dehydrated layers. When the interlayer is saturated with monovalent cations (**a**) and divalent cations (**b**).*

Impurities in beidellite samples

A peculiar feature observed for Sr-SbId-1 and Sr-SbCa-1samples is the presence of low-intense modulations at ~25 Å and ~22 Å. As noticed above, the reflection ~25 Å over the 35-80% RH range could possibly correspond to a regular (R = 1 with maximum possible degree of order, R1-MPDO) MLS containing similar proportions of 0W and 2W layers (Figs. 3c, 3d). Similarly, the high order reflection observed at ~22 Å may correspond to a regular R1-MPDO MLS with 1W and 0W layers. Note that this reflection remains after EG solvation (Fig. 9).

In order to demonstrate that this additional MLS can rather be considered as impurities and does not question the present description, calculations were performed trying to take into account this new MLS. This is illustrated in Figure 11 using model II for sample Sr-SbId recorded at 80% RH.

In the model described previously, two structures are taken into account (Fig. 4e). The first contains only 2W layers whereas the second structure incorporates the three type of layers with lower N value. On Figure 11a, the calculated XRD pattern is shown with the low angle side (2θ angles lower than 5°2θ Cu Kα) in which the computed "background" shape in this region is not compatible with that measured on experimental pattern. In addition a MLS containing 0W and 2W layers in equal amount with R = 1 MPDO was calculated. In this MLS, dehydrated layers have layer thickness close to 9.6 Å. On low angle region, this additional MLS shows two reflections near ~25.0 and another much less intense at ~12.5 Å.

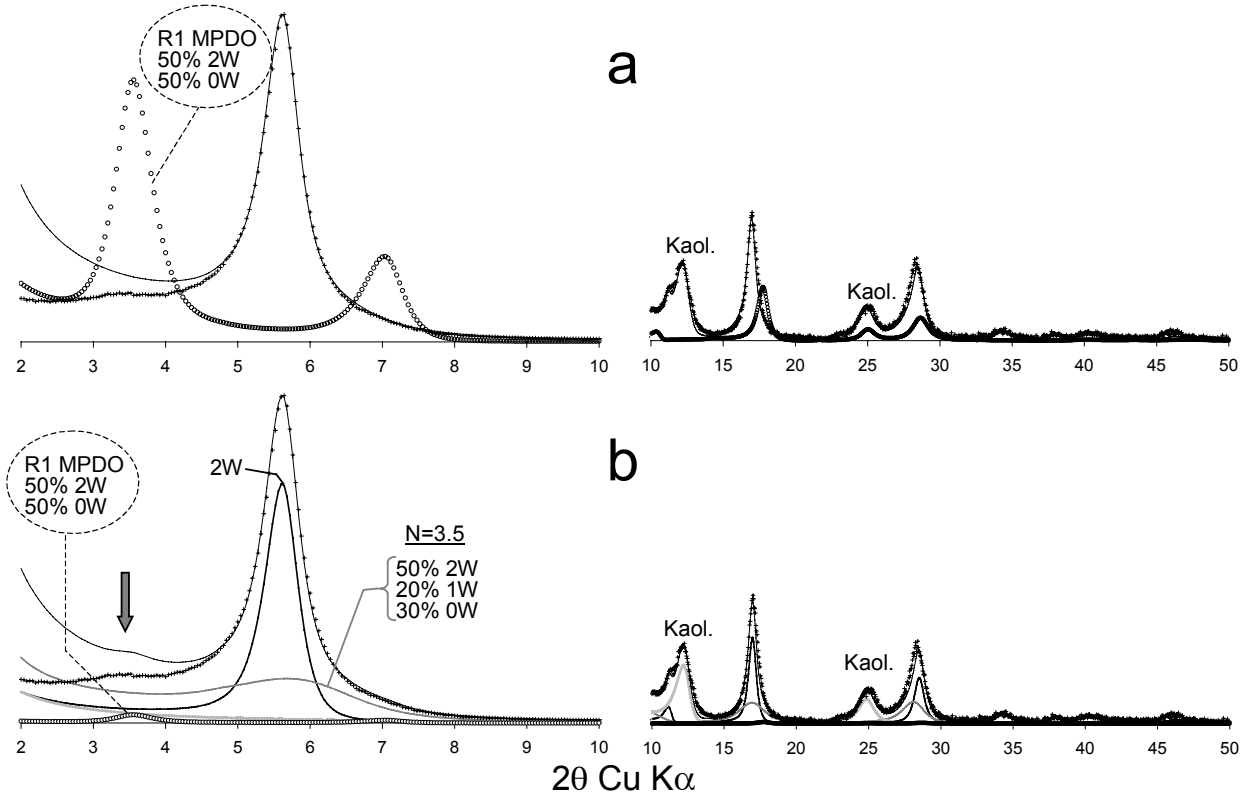

Figure 11. *Influence of addition of R1-MPDO MLS on the calculated pattern of Sr-SbId-1 pattern recorded at 80% RH using model II.* ***a****) Experimental and calculated pattern as shown in Figure 3e. R1-MPDO structure profile is shown as open symbols.* ***b****) Calculated profile considering the presence of the R1-MPDO contribution (see text for details). The scale factor is ×10 for high angle region (10-50°2θ) in comparison to low angle region (2-10°2θ).*

When this new ordered MLS and the two previous ones are combined, one may note that to reproduce correctly the reflection near 25 Å, only 3% of the contribution of the ordered MLS to the total diffracted intensity is necessary (Figure 11b). The low contribution of this latter structure does not modify significantly the relative abundance in different layer type. Therefore, it is obvious that the presence of these high-order reflections can rather be considered as impurities and do not question the relative abundances of layer type obtained from XRD profile modeling.

Limitations for qualitative indicators of smectite hydration heterogeneity

Ferrage et al. (2005a) observed for SWy-1 montmorillonite that it was possible to obtained some agreements between the quantitative description from XRD profile modeling and qualitative description using ξ parameter accounting for the departure from rationality of 00ℓ reflections. Indeed, for the low-charge montmorillonite SWy-1, ξ parameter values were systematically found lower than 0.4 Å when a layer prevails at ~70% of the total layer contribution. However, as discussed above, this reliability is mostly induced for this sample by the distribution of layers having contrasting hydration states. Indeed, for SWy-1 montmorillonite, the structure models used to reproduce the experimental patterns tend to show the presence of structures with nearly random distribution of layers or with a slight degree of segregation. In this particular case, the evolution of XRD features are in agreement with Méring's principle and an increase in heterogeneity leads to a broadening of the 001 reflection and irrationality in basal 00ℓ reflections.

The relative proportion of the prevailing layer type, whatever its nature, as a function of the ξ parameter is plotted on Figure 12 for high-charge SAz-1 montmorillonite and the beidellite samples. For beidellite samples, the relative proportion is given for model II and the presence of kaolinite-group mineral admixture is not taken into account. The first observation that one can make is that most of the samples are in agreement with the above indication involving that ξ parameter is systematically larger than 0.4 Å when the prevailing layer type accounts for ~70% or less of the total layers. However, when looking in details the results of the Figure 12 some discrepancies can be observed. For instance, Sr-SbId-1 and Sr-SbCa-1 sample recorded at 40% RH are out of this correlation and most beidellite samples have low ξ parameter values compared to the high heterogeneity in layers content (Figs. 4c, 4d, 4e, 4f). In addition Sr-SbCa-1 samples recorded at 35% and 40% RH have similar content in prevailing layer type (50-55% of 2W layers) whereas the ξ parameter is completely different (1.54 Å and 0.05 Å at 35% and 40% RH, respectively, Table 1). Concerning montmorillonite Sr-SAz-1 sample, note that similar observation can be made for patterns recorded at 20% and 35% RH. Indeed, those samples have similar proportions in prevailing layer type (65-70% of 1W and 2W layers at 20% and 35% RH, respectively) but very contrasted ξ parameter values (1.20 Å and 0.12 Å at 20% and 35% RH, respectively, Table 1).

Those discrepancies arise from the limitations of the qualitative describers to give an accurate description of hydration heterogeneities in complex systems. It has been emphasized above that ξ parameter is strongly correlated with the distribution mode of layers in the different structures and that the 001 reflection depended from the size of the CSD.

Some information can be obtained by looking directly on the experimental patterns to explain the observed discrepancies for beidellite samples (Figs. 3c, 3d).

At 40% RH, the experimental patterns show peculiar shape for the 001 reflection with a narrow shape on its top and a shoulder on the high-angle side of its tails. Using model II, this shoulder was fitted assuming a very heterogeneous MLS with lower N value (Figs. 4e, 4f). The strong heterogeneity together with lower size of CSD of this MLS lead to a weak XRD profile for this contribution. In contrast, the almost bi-hydrated structure reproduces the 001 reflection in position and most of the other pattern features. Therefore, when measuring ξ parameter for these experimental patterns, the 00ℓ reflection positions are mostly governed by peak position of the 2W structures contributions, inducing low values for this parameter. In addition, when measuring the 001 reflection FWHMs (Figs. 3c, 3d), the shoulders are not taken into account due to their low diffracted intensity. In the quantitative description obtained from XRD profile modeling, this shoulder is included and induces a larger content of 1W and 0W layers (Figs. 4e, 4f). This might explain the origin of the discrepancies observed between the evolution of ξ parameter as a function of prevailing layer type content, observed for the two beidellites at 40% RH. The same argument might be involved to explain why for most beidellite samples ξ parameter values are lower than 0.11 Å whereas the prevailing layer type values are contained between 70 and 80%.

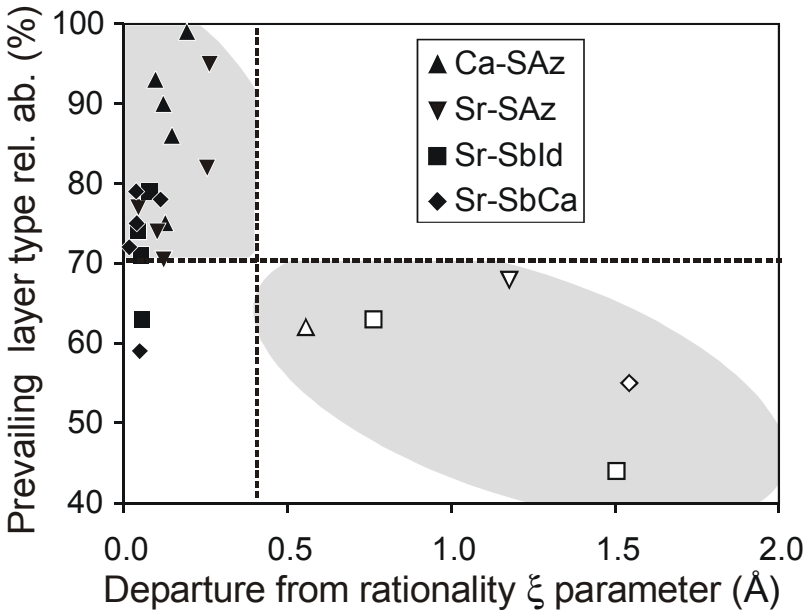

Figure 12. *Relative proportion of the major layer type (whatever its nature) derived from XRD profile modeling as a function of departure from rationality parameter ξ. Dotted lines as in Figure 2, solid and open symbols as in Figure 1.*

Concerning the fact that Sr-SbCa-1 samples recorded at 35% and 40% have similar prevailing layer content but completely different ξ parameter, one may note that the very high value of ξ parameter at 35% RH is mostly induced by the presence of an additional reflection at ~6.1 Å. In the structure models, this reflection was reproduced assuming an additional structure mostly governed by 1W layers whereas most of the layers are bi-hydrated. Therefore, the extremely high value for ξ parameter is induced by the contribution of only 8% of a 1W smectite structure that at least does not modify strongly the proportion in the different layer type when comparing with sample recorded at 40% RH. As described above the origin of discrepancies observed for beidellites samples arises from the numerous structures involved in the models and their very contrasted compositions.

Finally, it has been observed for montmorillonite Sr-SAz-1 that samples recorded at 20% and 35% RH have similar proportions in 1W and 2W layers, respectively but very contrasted ξ parameter values. Looking at the structure models one may note that for both sample a main structure is mostly governed by 1W layers at 20% RH and 2W layers at 35% RH whereas another structure, more heterogeneous contains 1W and 2W layers in similar proportions. The discrepancies observed in Figure 12 for these two samples may arise from the contrasted structure factor between 1W and 2W layers. Indeed, the structure factor of 2W layers is more important to that of 1W layers. Consequently, when these two layers are present in equal proportion in a mixed-layered structure, the 2W layers mostly govern the resulting XRD profile. In agreement, the profile of MLS structure with similar 1W and 2W layers proportion will induce some reflections close to that expected for 2W smectite as shown in Figure 3b with the reflection near 5.1 Å for sample recorded at 20% RH. Therefore, the contrasted structure factor together with the contrasted composition of individual structures is responsible of the high value obtained for ξ parameter at 20% RH in comparison to 35% RH whereas the content in the prevailing layer is similar.

The discussion above clearly shows the limitations of qualitative describers to reveal the hydration heterogeneities. Those criterions should be used only when the structures show a nearly random distribution of layers as in Ferrage et al. (2005a) study which most of the time cannot be determined qualitatively. Moreover, the qualitative description should emphasize XRD features on the complete 2-50°2θ CuKα with a careful analysis of position, intensity and profile of basal reflections.

ACKNOWLEDGMENTS

The results presented in the present article were collected during a PhD thesis granted by Andra (French National Agency for Nuclear Waste Disposal). Andra is thanked for the permission to publish this manuscript and for financial support. BL acknowledges financial support from the CNRS/PICS709 program, and from the CNRS/SdU "postes rouges" fellowships granted to BAS. VAD and BAS are grateful to the Russian Science Foundation for financial support. Laurent Michot (LEM, Nancy – France) is thanked for the fruitful discussions about smectite hydration.

CHAPITRE V. Impact d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argilite du site Meuse-Haute Marne

Dans l'optique de qualifier ou non le site Meuse-Haute Marne (MHM) pour un éventuel stockage de déchets radioactifs, ce travail de thèse se propose d'étudier l'impact d'une perturbation thermique sur les fractions argileuses constituant l'encaissant géologique du site. Cette étude a été réalisé en collaboration avec Francis Claret, Andreas Bauer et Thorsten Schäfer (INE-Karlshrue, Allemagne) et fait suite aux travaux de Claret (2001), Claret *et al.* (2002) sur la caractérisation de la fraction argileuse des séries du Callovo-Oxfordien ainsi que l'impact d'une perturbation alcaline sur 4 échantillons représentatifs de cette série. Dans la présente étude nous nous sommes basés sur la description minéralogique de Claret (2001), Claret *et al.* (2002, 2004) dans laquelle la composante smectite représente la fraction minérale la plus réactive du système. Dans ce chapitre, une première partie résume les principales transformations décrites dans la littérature pour des températures le plus souvent supérieures à celles induites par l'activité intrinsèques des déchets radioactifs (<150°C). Les transformations potentiellement attendues restent très limitées à moyen terme (1-2 ans) mais requièrent néanmoins une attention toute particulière ainsi qu'une caractérisation précise, réalisée dans notre étude par simulation des diffractogrammes de rayons X en particulier dans l'optique d'extrapoler ces résultats aux échelles de temps envisagées (10^5 années).

V.1. L'altération des smectites en conditions hydrothermales. Etat des connaissances

Les nombreuses études visant à déterminer expérimentalement la stabilité de la smectite ont été réalisées dans le but de caractériser la cinétique de la transformation smectite-illite au cours de la diagenèse des sédiments argileux. Ces études ont systématiquement conduit à sa déstabilisation au profit de phyllosilicates de plus haute charge (Howard and Roy, 1985; Whitney et Northrop, 1988; Whitney, 1990; Huang *et al.*, 1993 ; Mosser-Ruck *et al.*, 1999, 2001). La plupart de ces

expériences, conduisant à la formation de feuillets « illite », ont été réalisées à des températures comprises entre 250 et 500°C en faisant réagir une montmorillonite saturée avec différents cations dans une solution de chimie variable. Il a été montré, par de nombreux auteurs, l'importance de la chimie de l'interfoliaire, un cation ayant une faible énergie d'hydratation comme le potassium favorisant la déshydratation irréversible de la smectite, au contraire de cations comme Na, Mg et Ca qui ralentissent voire inhibent le processus (Eberl, 1977, 1978; Inoue, 1983; Huang *et al.*, 1993 ; Mosser-Ruck *et al.*, 1999, 2001). L'importance d'autres paramètres tels que le rapport eau/roche ou la taille des particules a aussi pu être mise en évidence ((Whitney et Northrop, 1988; Whitney, 1990). Les modèles cinétiques de transformation smectite-illite, dégagés de ce type d'expériences, montrent une loi du premier ordre (Howard et Roy, 1985; Velde et Vasseur, 1992; Cuadros et Linares, 1996). Néanmoins, la comparaison entre ces divers travaux laisse apparaître certaines incohérences (Cuadros et Linares, 1996; Meunier *et al.*, 1998). Ainsi les énergies d'activation déterminées pour la réaction d'illitisation varient de 3 à 30kJ.mol^{-1}, parfois même à partir des mêmes matériaux de départ. Certaines de ces incohérences proviennent de la confusion possible entre les feuillets illite *sensu stricto* (cf. § III.2.2.) et les feuillets de smectite déshydratée, qui présentent tous une distance basale proche de 10 Å sur un diffractogramme de rayons X. Pour différencier ces deux espèces, il est primordial de resaturer les échantillons après réaction avec un cation possédant une forte énergie d'hydratation (Ca par exemple) avant de les solvater à l'éthylène glycol. Il est alors possible de distinguer les feuillets de smectite déshydratée, qui peuvent se réexpanser suite à ce traitement, des feuillets d'illite néoformés qui conservent une distance basale égale à 9.98Å.

Pour des températures inférieures à 200°C, Beaufort *et al.* (2001) ont pu montrer qu'aucune néoformation d'illite n'était observée mais ces auteurs mettent en évidence une dissolution partielle de la montmorillonite et la création de feuillets de type beidellite (charge tétraédrique). Dans l'étude des propriétés d'hydratation des smectites (c.f. chapitre IV), nous avons pu montrer que le changement de localisation de la charge induit de forts contrastes d'hydratation, les smectites de type beidellite présentant une grande hétérogénéité dans l'état d'hydratation (coexistence de feuillets 2W, 1W et 0W en forte proportion).

V.1.1. Choix des échantillons

L'étude de l'impact d'une perturbation thermique sur la minéralogie de la fraction argileuse (<2 µm) du site MHM a été réalisée à partir de 4 échantillons, choisis comme représentatifs de la série Callovo-Oxfordienne de ce site (Claret, 2001; Claret *et al.*, 2002, 2004) avec les échantillons les plus superficiels (-447 et -490m) contenant une proportion significative de smectite alors que les échantillons plus profonds sont beaucoup plus illitiques (-494 et -516m). Ces échantillons sont les mêmes que ceux utilisés par Claret (2002) pour l'étude d'une perturbation alcaline. Les minéraux argileux sont séparés de leur gangue carbonatée suivant le protocole proposé par Jackson (1969) et la fraction <2 µm est ensuite extraite par centrifugation (c.f. § IX.1.2.).

Parallèlement, le même fractionnement granulométrique est réalisé sur une bentonite de type Wyoming (montmorillonite SWy-2) qui a été sélectionnée comme « système modèle » pour être étudiée dans les mêmes conditions d'altération que les

échantillons du site MHM. Les hétérogénéités structurales présentes initialement dans cette smectite ont été caractérisées dans le chapitre IV.

V.1.2. Caractérisation des produits de départ pour les échantillons du site MHM

V.1.2.1. Minéralogie de la fraction argileuse du site MHM

La minéralogie des séries du Callovo-Oxfordien a fait l'objet d'études approfondies dans le but d'estimer le capacité du site MHM à accueillir un stockage éventuel de déchets radioactifs. Initialement décrites comme recouvrant une transition minéralogique « R0 »-« R1 » (Bouchet et Rassineux, 1997), analogue à celle se produisant dans les séries d'illitisation diagénétique, ces séries ont plus récemment été caractérisées comme un assemblage de trois phases distinctes (Claret, 2001; Claret *et al.*, 2002, 2004) :

- ➲ une phase dite **« smectite »** composée à 100% de feuillets expansibles (smectite+vermiculite) interstratifiés aléatoirement (R0),
- ➲ une phase **« illite »** contenant 5% de feuillets smectites interstratifié aléatoirement (R0),
- ➲ une phase **interstratifiée Illite/Smectite/Vermiculite (I/S/V) R0** composée majoritairement de feuillets illites (~65%).

Selon la description faite par Claret *et al.* (2004), ces trois phases permettent de décrire complètement les échantillons 447, 489 (similaire à l'échantillon 490) et 494. Une quatrième phase est ajoutée pour la simulation de l'échantillon 528 (similaire à l'échantillon 516). Cette phase additionnelle correspond à un interstratifié I/S/V R1 avec ségrégation de la composante vermiculite. Pour l'échantillon 528 les deux phases interstratifiées sont présentes dans des proportions 1/3, 2/3 respectivement pour les interstratifiés I/S/V R0 et R1.

	Ca+AD					**Ca+EG**				
	Int I/Exp	Sm.	Ill.	Kaol.	Chl.	Int I/Exp	Sm.	Ill.	Kaol.	Chl.
447	55	20	25	0	1	54	24	21	0	1
489	53	18	28	0	1	54	20	25	0	1
494	66	3	27	3	1	68	1	27	3	1
528	68*	0	21	10	1	68	0	21	10	1

Table V. 1. *Caractérisation des produits de départ dans les conditions Ca+AD et Ca+EG (fraction <0.2µm), d'après Claret et al. (2004). Proportions des différentes phases :interstratifié illite/expansibles (Int. I/Exp), « illite » (Ill.), « smectite » (Sm.), kaolinite (Kaol.) et chlorite (Chl.). * Pour l'échantillon 528, la somme de deux interstratifiés est considérée (voir texte).*

Avec la profondeur, seule la phase smectite disparaît au profit de la phase interstratifiée I/S/V et de la kaolinite (Table V. 1). Les compositions des différentes phases sont très stables avec la profondeur et très peu de variations cristallochimiques sont observées pour les phases I/S/V R0 (Table V. 2) et « smectite » (Table V. 3).

	Ca+AD			Ca+EG		
	I	S	V	I	S	V
L. Tck.(Å)	9.98	15.0	12.5	9.98	17.0	12.9
447	65	20	15	65	25	10
489	65	20	15	65	25	10
494	65	20	15	65	28	7
528	70	20	10	70	30	0

Table V. 2. *Composition (en %) de la phase interstratifiée I/S/V R0 en fonction de la profondeur dans les conditions Ca+AD et Ca+EG (fraction <0.2µm), d'après Claret et al. (2004). Les épaisseurs des feuillets élémentaires illite (I) smectite (S) et vermiculite (V) sont notées L. Tck.*

	Ca+AD		Ca+EG	
	S	V	S	V
L. Tck.(Å)	15.0	12.5	16.7	12.9
447	60	40	100	0
489	60	40	100	0
494	75	25	100	0
528	-	-	-	-

Table V. 3. *Composition (en %) de la phase « smectite » en fonction de la profondeur dans les conditions Ca+AD et Ca+EG (fraction <0.2µm), d'après Claret et al. (2004). Les épaisseurs des feuillets élémentaires smectite (S) et vermiculite (V) sont notées L. Tck.*

V.1.2.2. Caractérisation de la matière organique initiale dans les échantillons de site MHM par STXM

Dans le site MHM, une faible proportion (<1%) de matière organique (M.O.) est associée aux minéraux argileux et a été décrite comme jouant un rôle inhibiteur important pour l'altération de la phase smectite en conditions alcalines (Claret *et al.*, 2002). Il semble donc nécessaire de caractériser plus précisément les interactions entre la M.O. et les particules argileuses. Pour cela, le STXM (Scanning Transmission X-Ray Microscopy) semble être une technique privilégiée en permettant, d'une part, d'imager les relations spatiales entre ces deux espèces et d'autre part de caractériser localement les groupes fonctionnels impliqués dans ces interactions. La caractérisation par STXM de la M.O., présente dans les échantillons initiaux du site MHM a été réalisée en collaboration avec Thorsten Schäfer et Françis Claret au Laboratoire National de Brookhaven (USA) en juin 2002. L'usage de cette technique étant encore peu courante dans le domaine des Sciences de la Terre, son principe est détaillé dans le paragraphe IX.2.. Il a en particulier été possible de montrer que dans les échantillons initiaux, la M.O. recouvrait toute la surface externe des particules d'argiles. De plus, l'interaction M.O.-argile semble plus forte dans les

échantillons du site MHM, en comparaison avec des échantillons d'argile Opalinus constituant l'encaissant géologique du site retenu en Suisse pour le stockage des déchets radioactifs. Pour les échantillons du site MHM, il n'a pas été observé de variation chimique avec la profondeur, les proportions en groupements aromatiques phénols, méthyles, carboxyles, carbonyles et carbonates étant similaires dans les différents échantillons analysés. Ces travaux ont été publiés sous forme d'un « extended abstract » dans le *Journal de Physique IV* (Schafer *et al.*, 2003 – cf. § IX2.2.).

V.1.3. Paramètres du plan d'expérience

Pour ces expériences, 2 cations interfoliaires ont été choisis Ca et K, ces deux cations ayant des énergies d'hydratation très différentes. Le cation calcium est choisi pour représenter la saturation naturelle majoritaire de la phase smectite dans le site MHM, résultante de la forte proportion de calcite dans les sédiments du Callovo-Oxfordien. Le potassium permet quant à lui de se placer dans le cas le plus défavorable pour la stabilité de la smectite. Les températures utilisées pour le plan d'expérience sont 80°C, température envisagée à la limite entre la barrière ouvragée et la barrière géologique, et 150°C pour favoriser une éventuelle transformation. Le protocole de préparation des échantillons et du plan d'expérience sont détaillés dans l'annexe IX.1.4..

Les échantillons sont mis au contact d'une solution représentative de l'eau interstitielle du site MHM dans un rapport eau/roche de 20/1. Des essais de reproduction de la solution décrite par Gauchet (2002) ont été tentés. Cependant, l'impossibilité de reproduire la pCO_2 théorique a révélé que la concentration en sulfate engendrait la précipitation de gypse (sulfate de calcium hydraté). Les simulations réalisées à l'aide du logiciel EQ3/6, en tenant compte des différents composants de cette solution, ont confirmé la sursaturation du gypse. Afin d'éviter une pollution de nos produits de réaction par de telles néoformations, il a été préféré une solution présentant des concentrations en cations similaires à celles préconisées par Gauchet (2002), ces cations étant uniquement introduits sous forme de chlorures (Table V. 4).

	Simulation K119 B1	Solution adoptée
pH	6.94	~7.00
Na	$8{,}17.10^{-2}$	$8{,}17.10^{-2}$
K	$2{,}05.10^{-3}$	$2{,}05.10^{-3}$
Ca	$3{,}30.10^{-2}$	$3{,}30.10^{-2}$
Mg	$2.56.10^{-2}$	$2.56.10^{-2}$
Cl	$7.32.10^{-2}$	$21.94.10^{-2}$
SO_4	$6.23.10^{-2}$	0

Table V. 4. *Chimie de l'eau interstitielle du site MHM en mol/kg$_w$ calculée par Gauchet (2002) et de la solution représentative adoptée dans notre étude.*

Les échéances choisies dans le plan d'expérience s'étalent jusqu'à 2 ans (5j, 30j, 90j, 180j, 1an et 2ans). Le même protocole expérimental a été adopté pour l'étude de la réactivité thermique de la smectite pure Swy-2 saturée uniquement K, avec deux échéances supplémentaires (15 et 60 jours) pour détecter d'éventuelles modifications structurales précoces dans le cas défavorable.

Les échantillons du site MHM sont nommés Cat-Ech.-Temp°C., avec respectivement Cat. : le cation interfoliaire (Ca ou K), Ech : la profondeur des échantillons (447, 490 , 494 ou 516) et temp :la température de chauffage (80 ou 150°C). Ainsi, par exemple, l'échantillon 447 saturé Ca puis ayant réagit à 150°C sera nommé Ca-447-150°C. Pour les conditions d'enregistrement des diffractogrammes de rayons X, nous utiliserons la même terminologie que Claret (2001), Claret *et al.* (2004) *i. e.*, Ca+AD pour les échantillons resaturés avec du calcium, séchés à l'air et enregistrés à 40% d'humidité relative et Ca+EG pour les mêmes échantillons analysés après solvatation à l'éthylène glycol.

V.2. Influence d'une perturbation thermique

V.2.1. Problèmes expérimentaux

Pour réaliser le plan d'expérience, une grande quantité de fraction <2 µm a été préparée. Pour les échantillons du site MHM, cette fraction a été séparée en deux parties, chacune saturée avec un cation (Ca ou K) alors que la montmorillonite pure a été uniquement saturée avec du potassium. Après saturation, les argiles ont été lyophilisées puis la fraction solide a été tamisée (<500 µm) et répartie entre les différents réacteurs et tubes correspondant aux différentes échéances prévues dans le plan d'expérience. Enfin, une quantité de la fraction sèche restante a été isolée pour représenter l'état initial. Pour les expériences à 150°C le four est tombé en panne après trois mois de réaction (après échéance 90j) et il a donc été nécessaire de relancer toutes les expériences prévues à cette température à partir de la masse d'argile sèche restante. Nous verrons que cet arrêt du four a mis en évidence quelques hétérogénéités minéralogiques dans les échantillons observées entre la première et la second série de prélèvement. Pour les échantillons du site MHM saturés avec du calcium, en raison d'une quantité insuffisante d'échantillon, il n'a pas été possible de réaliser toutes les échéances lors de cette seconde série de manipulations. La plus longue échéance (2 ans) a été privilégiée en raison de la faible réactivité attendue avec ce cation interfoliaire.

Un second problème est apparu lors de cette étude. Nous avons en effet constaté une perte de masse des échantillons pour les expériences réalisées à 80°C suite à un problème d'étanchéité des tubes en Nalgène pour les longues échéances (>100j). Il n'a pas été possible de relancer une seconde série de manipulations, ne disposant plus de matière argileuse et les réacteurs étant monopolisés pour les expériences à 150°C. Cette température a donc été abandonnée pour les échéances supérieures à 90j.

Il faut également noter qu'à la suite de problèmes analytiques, il n'a pas été possible de mesurer les teneurs en sodium des solutions après réaction pour la plupart des échantillons.

V.2.2. Montmorillonite du Wyoming SWy-2

V.2.2.1. Analyses des solutions

Les analyses chimiques des solutions après réaction pour les échantillons de montmorillonite sont listées dans la Table V. 5. Il est possible de noter que le pH est stable pour toutes les solutions et proche de la neutralité. Les teneurs en Si, Al et Fe sont très faibles ne mettant pas en évidence une dissolution de la montmorillonite même pour des échéances longues (1 an). Cependant, de possibles néoformations susceptibles de faire diminuer les teneurs en ces éléments dans la solution n'est pas à écarter. On note une forte augmentation des teneurs en K dans la solution par rapport à la solution mère alors que celles en Ca diminuent. Ces variations indiquent un échange du potassium présent initialement dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite par le calcium et d'autres éléments de la solution mère. Les teneurs en DOC (Dissolved Organic Carbon) sont stables pour tous les échantillons. L'absence de différence entre les chimies des échantillons ayant réagi à 150 et à 80°C semble indiquer que si transformation il y a, celle ci n'est, à priori, pas influencée par la température.

		solution	*Initiale*	~7	1322.6	622.2	80.2	1878.3	0.0	0.0	0.0	-
Ech.	Sat.	Temp.	Durée	pH	Ca	Mg	K	Na	Si	Al	Fe	DOC
SWy-2	K	80	5	6.4	1039.0	581.2	1495.0	-	0.5	0.0	0.0	8.4
			15	6.8	1044.0	588.5	1525.0	-	0.7	0.0	0.0	12.6
			30	6.5	1132.0	639.1	1624.0	-	0.9	0.0	0.0	15.7
			60	5.8	1241.0	703.3	1810.0	-	1.1	0.0	0.0	17.6
			90	6.7	1300.0	787.3	1910.0	-	1.2	0.0	0.0	19.3
SWy-2	K	150	5	6.1	1011.0	649.2	1563.0	-	1.5	0.0	0.0	11.4
			15	6.1	1035.0	645.8	1576.0	-	1.4	0.0	0.0	18.6
			30	5.7	1090.0	697.2	1707.0	-	1.2	0.0	0.0	35.4
			60	5.5	1065.0	684.2	1658.0	-	1.2	0.0	0.0	12.5
			90	6.1	994.5	641.5	1465.0	-	1.3	0.0	0.0	20.3
			180	5.9	1060.0	682.5	1586.0	-	1.3	0.0	0.0	40.0
			360	5.2	923.2	666.7	1402.0	-	2.5	0.4	0.0	10.4
			730	5.6	-	-	-	-	-	-	-	-

Table V. 5. *Chimie des solutions du plan d'expérience sur les échantillons de montmorillonite SWy-2 saturée K. Les concentrations sont données en mg/L, les températures en °C et les durées en jours.*

V.2.2.2. Caractérisation des solides

V.2.2.2.1. Perturbation thermique à 150°C

Après réaction, la quantité et de la distribution de charge par la méthode n-alkylammonium (cf. § IX.3.) ont été déterminées afin de tenter de mettre en évidence de possibles modifications de charges consécutives à la perturbation thermique. Sur la Figure V. 1 il est possible d'observer des modifications très limitées de la quantité

et de la distribution de charge après 1 an de réaction. On note en particulier une augmentation de la charge de 0.26 à 0.28 / $O_{10}(OH)_2$ après 1 an de réaction ainsi que la diminution de la quantité de feuillets présentant de très faibles charges. Ces modifications sont néanmoins comprises dans l'incertitude de la méthode. Les modifications observées ne paraissent donc pas plaider de façon claire pour des changements caractérisables par modélisation des diffractogrammes de rayons X.

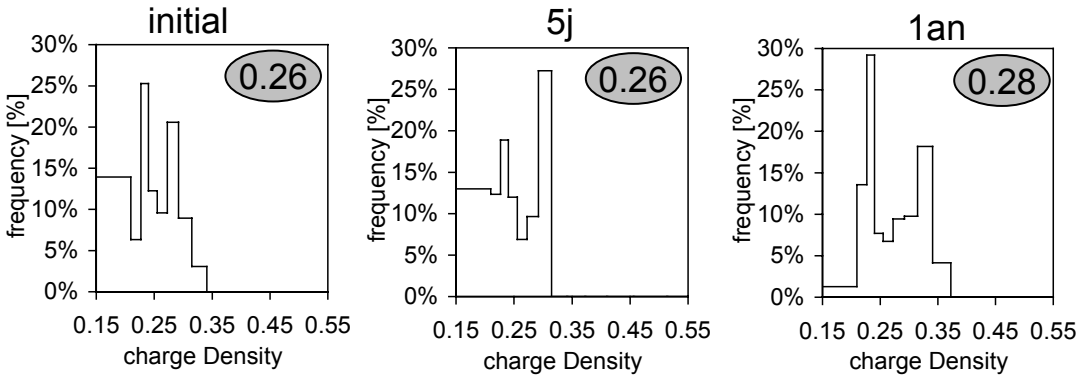

Figure V. 1. *Evolution de la densité de charge pour la montmorillonite K-Swy-2 <2 µm chauffée à 150°C. En gris : la charge moyenne exprimée par $O_{10}(OH)_2$.*

Des diffractogrammes ont été enregistrés sur les échantillons bruts, c'est à dire avant resaturation avec du calcium, afin de pouvoir observer les modifications structurales induites lors de la mise à l'équilibre de la montmorillonite dans sa solution (Figure V. 2). Dans les conditions AD (Figure V. 2a), le diffractogramme de l'échantillon dans son état initial présente une raie 001 proche de 11.5 Å caractéristique d'une interstratification de feuillets 1W et 0W (c.f. § IV.2.). Après 30j, on note un important décalage vers les plus grandes distances basales et une position proche de 15.0 Å indiquant un état 2W prédominant. Pour les plus longues échéances on note un affinement de la raie 001 traduisant l'homogénéité croissante de l'état d'hydratation 2W. Dans l'état EG, aucune modification structurale n'est observée, les diffractogrammes expérimentaux étant similaires. Les modifications décrites dans l'état AD, concernant principalement le passage d'un état 1W/0W vers un état 2W, sont en accord avec l'hypothèse d'un échange du potassium interfoliaire initial par d'autres cations de la solution, et en particulier par le calcium pour lequel nous avons décrit précédemment que les teneurs en solution étaient plus faibles que celles observées dans la solution mère.

Cependant, la description des échantillons avant resaturation ne permet pas de préciser si des feuillets « haute-charge » se sont formés. En effet en présence de cations de nature différente dont on ne connaît pas les abondances relatives dans l'espace interfoliaire, les structures sont trop complexes pour que leur diffractogramme de rayons X puisse être simulé correctement. Il est donc nécessaire de resaturer les échantillons après réaction avant toute modélisation.

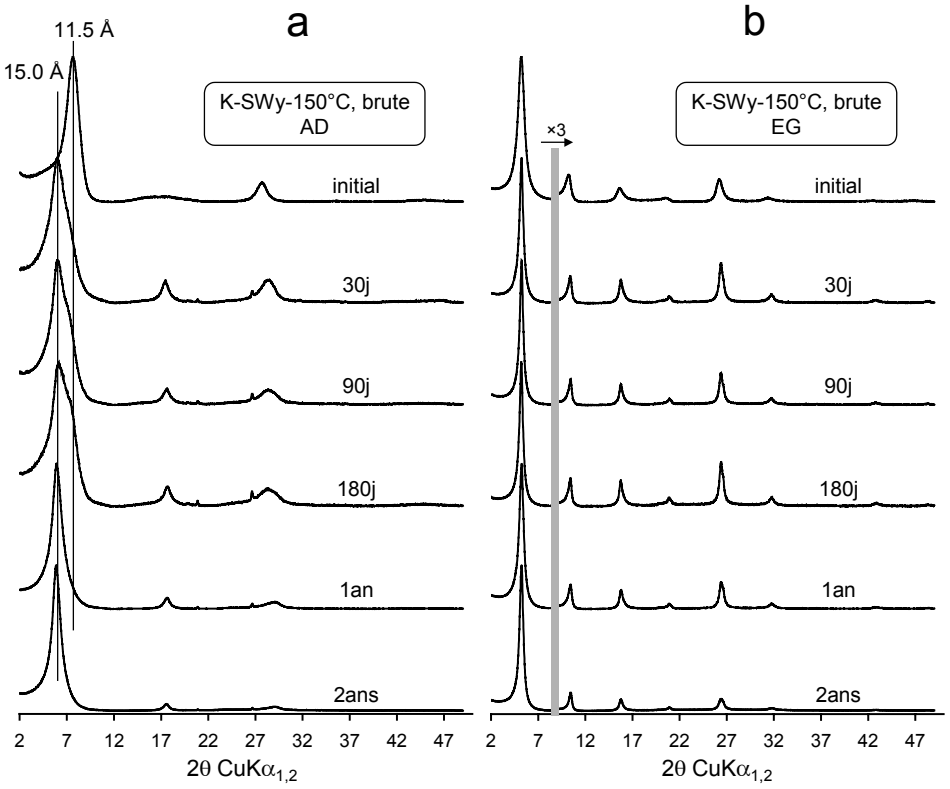

Figure V. 2. *Diffractogrammes expérimentaux de la montmorillonite chauffée à 150°C avant resaturation. (**a**) état AD et (**b**) état EG.*

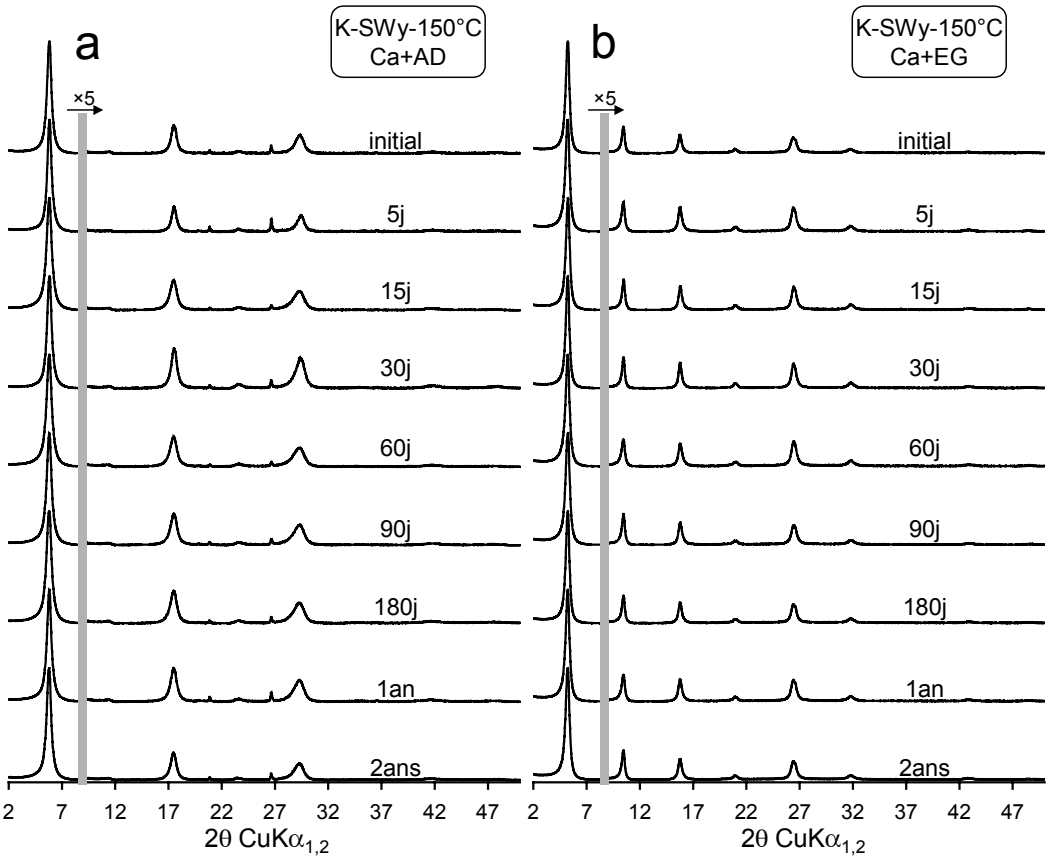

Figure V. 3. *Diffractogrammes expérimentaux de la montmorillonite chauffée à 150°C. (**a**) état Ca+AD et (**b**) état Ca+EG.*

L'observation des diffractogrammes enregistrés dans l'état Ca+AD (40% d'humidité relative) et Ca+EG confirme que l'impact d'une perturbation thermique est très limité sur la structure de la montmorillonite (Figure V. 3). En effet, il est possible d'observer un état homogène 2W, sans modification particulière des profils des raies (asymétries) pouvant nous renseigner sur de possibles transformations structurales. Cette observation confirme que les modifications dans les profils expérimentaux décrits pour la montmorillonite brute ne concernent que des modifications chimiques dans la composition des interfoliaires et non des modifications structurales plus profondes.

La modélisation des diffractogrammes expérimentaux, enregistrés dans les conditions Ca+AD, a été réalisée à l'aide de deux structures très similaires pour toutes les échéances (Table V. 6, Figure V. 4). Une première est constituée très majoritairement de feuillets 2W à hauteur de 95-97% en association avec des feuillets 1W. La seconde structure a, quant à elle, une composition plus hétérogène (65%, 10% et 25%, respectivement pour les feuillets 2W, 1W et 0W). Sur toute la durée de chauffage, les proportions relatives de ces deux structures sont très stables (Table V. 6). La modélisation semble donc confirmer la faible réactivité de la smectite saturée K dans un contexte de perturbation thermique comme le montre l'évolution des proportions relatives des feuillets 2W, 1W et 0W en fonction de la durée de chauffage.

Durée	S ab. (%)	% 2W	% 1W	% 0W	L. Tck. 2W	L. Tck. 1W	L. Tck. 0W	nH_20 2W	nH_20 1W	N	σ^*	σ_z
initial	81	96	4	0	15.20	12.80	10.00	2×3.2	3.1	8.0	7.0	0.28
	19	65	10	25								
5j	72	96	4	0	15.19	12.80	10.00	2×3.3	3.1	8.2	6.0	0.28
	28	65	10	25								
15j	81	96	4	0	15.23	12.80	10.00	2×3.3	3.1	7.6	5.6	0.28
	19	65	10	25								
30j	79	96	4	0	15.18	12.80	10.00	2×3.2	3.1	7.8	5.0	0.29
	21	65	10	25								
60j	72	96	4	0	15.22	12.80	10.00	2×3.3	3.1	7.8	6.0	0.28
	28	65	10	25								
90j	71	95	5	0	15.22	12.80	10.00	2×3.3	3.1	7.8	5.4	0.29
	29	65	10	25								
180j	70	95	5	0	15.23	12.80	10.00	2×3.3	3.1	7.6	5.6	0.30
	30	65	10	25								
1an	71	97	3	0	15.20	12.80	10.00	2×3.3	3.1	8.0	5.3	0.28
	29	65	10	25								
2ans	76	97	3	0	15.22	12.80	10.00	2×3.2	3.1	7.8	5.9	0.28
	24	65	10	25								

Note: les profils calculés incluent la contribution de deux structures (S) dont les proportions (S ab.) sont données en %. L'épaisseur élémentaire (L. Tck.) de chaque type de feuillet (2W, 1W et 0W) est donnée en Å. La quantité d'eau dans les interfoliaires des feuillets 2W et 1W est donnée par $O_{20}(OH)_4$. N, σ^*, et σ_z correspondent respectivement à la taille du domaine cohérent selon l'axe c*, l'orientation des particules dans la poudre (en °) et la fluctuation des épaisseurs de feuillets élémentaires (en Å).

Table V. 6. *Modèles et paramètres structuraux utilisés pour la modélisation des diffractogrammes expérimentaux de la montmorillonite SWy-2 chauffée à 150°C.*

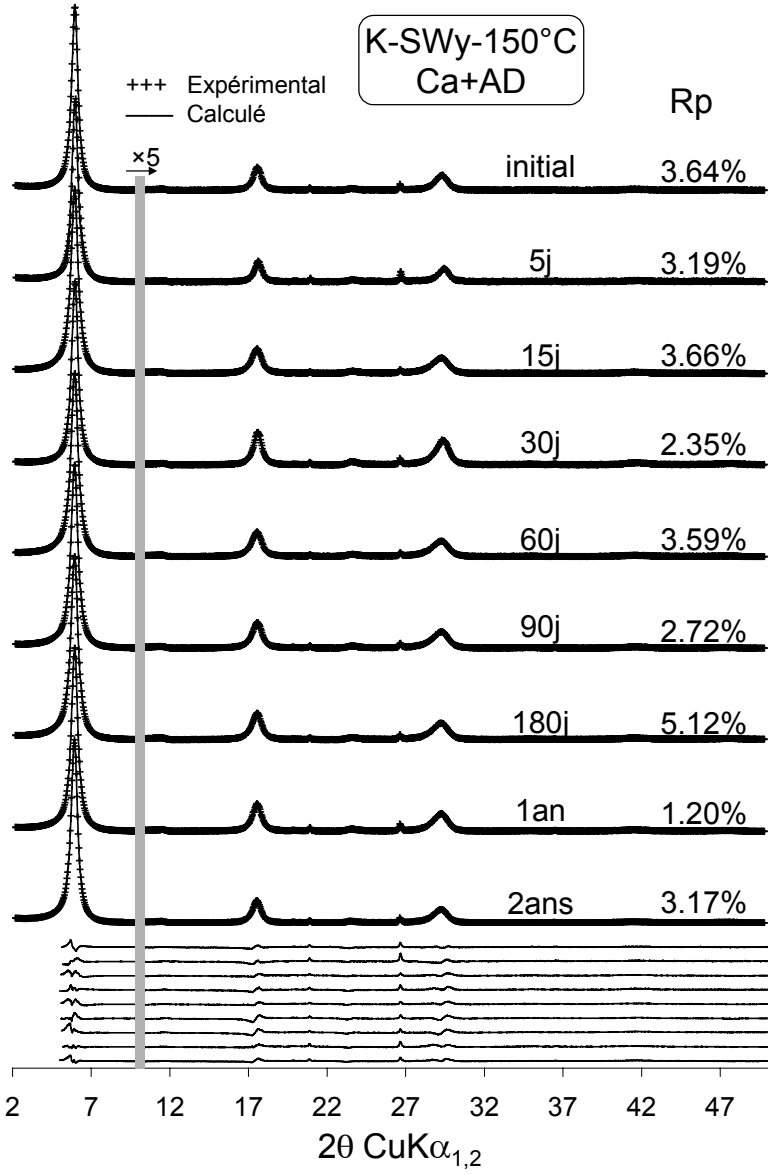

Figure V. 4. *Comparaison entre le profil expérimental (croix) et le profil calculé (trait plein) pour la montmorillonite SWy-2 saturée au potassium et chauffée à 150°C.*

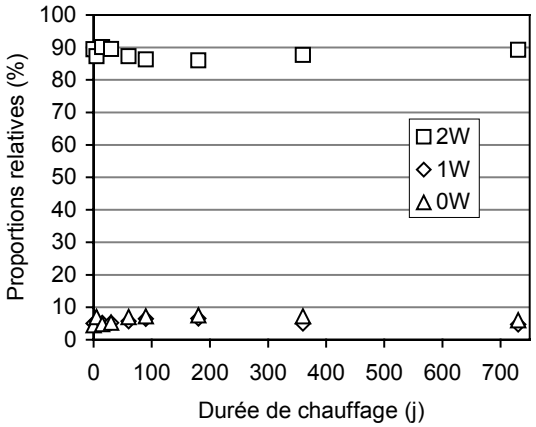

Figure V. 5. *Evolution des proportions relatives des feuillets bi-hydratés (2W), monohydratés (1W) et déshydratés (0W) pour la montmorillonite saturée au potassium et chauffée à 150°C.*

Pour la montmorillonite chauffée à 150°C, les structures obtenues sont stables et présentent des proportions similaires en feuillets 1W, 1W et 0W. Beaufort *et al.* (2001) ont montré qu'à des températures inférieures à 200°C, la cristallisation de feuillets de type beidellite (déficit de charge tétraédrique) était observée. Dans l'étude des propriétés d'hydratation des smectites (c.f. § IV.2.) nous avons pu montrer qu'il était possible de différencier les montmorillonites (déficit de charge octaédrique) des beidellites par les proportions de feuillets 1W et 0W. En effet pour une humidité donnée, les beidellites étudiées présentaient, du point de vue de l'état d'hydratation, des structures plus hétérogènes que les montmorillonites (forte proportion de feuillets 1W et 0W). Les structures très stables, observées dans notre étude, ne mettent pas en évidence de cristallisation de feuillets de type beidellite.

De plus, dans l'étude des propriétés d'hydratation des smectites (c.f. § IV.2.), nous avons également montré que l'augmentation de la charge dans la montmorillonite modifiait la position en humidité relative de la transition 1W-0W vers les plus basses humidités relatives. En effet, pour une humidité proche de 40%, les montmorillonites étudiées présentaient un état d'hydratation 2W. En revanche, pour une humidité relative de 20%, la montmorillonite haute-charge présente alors une plus forte proportion de feuillets 2W que la montmorillonite basse-charge. Des diffractogrammes, de l'échantillon initial ainsi que celui ayant réagi pendant 2 ans à 150°C ont été enregistrés à une humidité de 20% (Figure V. 6). Il est possible d'observer que les profils expérimentaux de ces échantillons sont très similaires confirmant ainsi qu'aucune modification de la charge structurale n'a lieu pour la montmorillonite du Wyoming ayant réagi à 150°C.

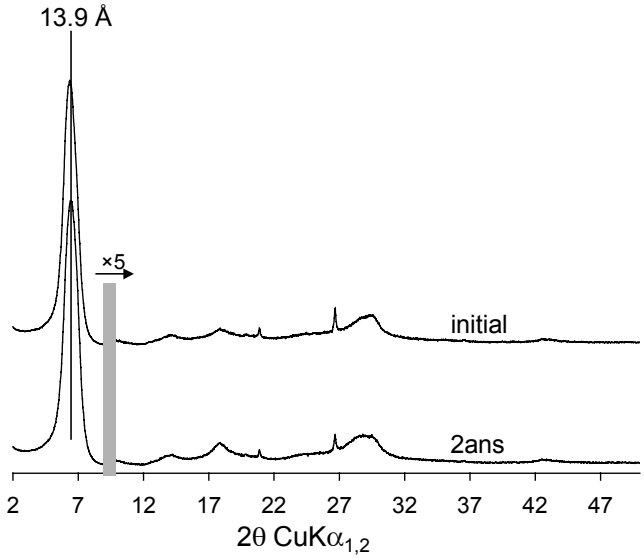

Figure V. 6. *Diffractogrammes expérimentaux obtenus après resaturation avec du calcium et à une humidité relative de 20%. Echantillon initial et échantillon de montmorillonite ayant réagi à 150°C pendant 2ans.*

V.2.2.2.2. Perturbation thermique de 80°C

L'analyse chimique des solutions après réaction n'a pas révélé de différences significatives pour les échantillons ayant réagi à 80°C par rapport à ceux chauffés à 150°C. Les diffractogrammes expérimentaux des échantillons après resaturation avec du calcium (conditions Ca+AD et Ca+EG) ne présentent pas, non plus, d'évolution notable en fonction de la durée de chauffage (Figure V. 7).

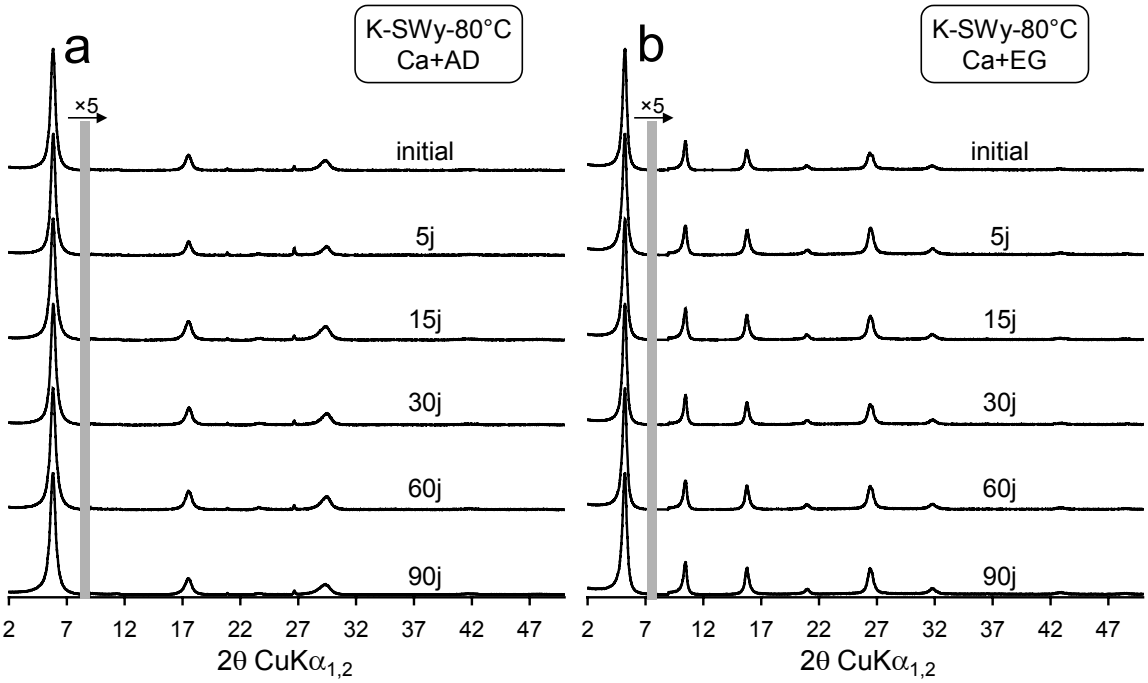

Figure V. 7. *Diffractogrammes expérimentaux de la montmorillonite chauffée à 150°C. (**a**) état Ca+AD et (**b**) état Ca+EG.*

Comme pour les échantillons chauffés à 150°C, les diffractogrammes expérimentaux enregistrés dans les conditions Ca+AD ont tous été reproduits en utilisant des modèles structuraux très semblables à ceux utilisés pour les échantillons chauffés à 150°C (Table V. 7 - Figure V. 8). L'évolution des proportions relatives des différents types de feuillets confirme la très faible réactivité de la smectite pour les températures étudiées (Table V. 7).

Durée	S ab. (%)	% 2W	% 1W	% 0W	L. Tck. 2W	L. Tck. 1W	L. Tck. 0W	nH_20 2W	nH_20 1W	N	σ*	σ_z
initial	81	96	4	0	15.20	12.80	10.00	2×3.2	3.1	8.0	7.0	0.28
	19	65	10	25								
5j	72	95	5	0	15.21	12.80	10.00	2×3.2	3.1	7.8	6.8	0.29
	28	65	10	25								
15j	73	95	5	0	15.19	12.80	10.00	2×3.2	3.1	7.8	6.8	0.28
	27	65	10	25								
30j	72	96	4	0	15.21	12.80	10.00	2×3.3	3.1	8.0	5.5	0.28
	28	65	10	25								
60j	70	95	5	0	15.20	12.80	10.00	2×3.2	3.1	7.6	6.0	0.28
	30	65	10	25								
90j	73	96	4	0	15.21	12.80	10.00	2×3.3	3.1	7.9	5.9	0.30
	27	65	10	25								

Note: les profils calculés incluent la contribution de deux structures (S) dont les proportions (S ab.) sont données en %. L'épaisseur élémentaire (L. Tck.) de chaque type de feuillet (2W, 1W et 0W) est donnée en Å. La quantité d'eau dans les interfoliaires des feuillets 2W et 1W est donnée par $O_{20}(OH)_4$. N, σ*, et σ_z correspondent respectivement à la taille du domaine cohérent selon l'axe c*, l'orientation des particules dans la poudre (en °) et la fluctuation des épaisseurs de feuillets élémentaires (en Å).

Table V. 7. *Modèles et paramètres structuraux utilisés pour la modélisation des diffractogrammes expérimentaux de la montmorillonite SWy-2 chauffée à 80°C.*

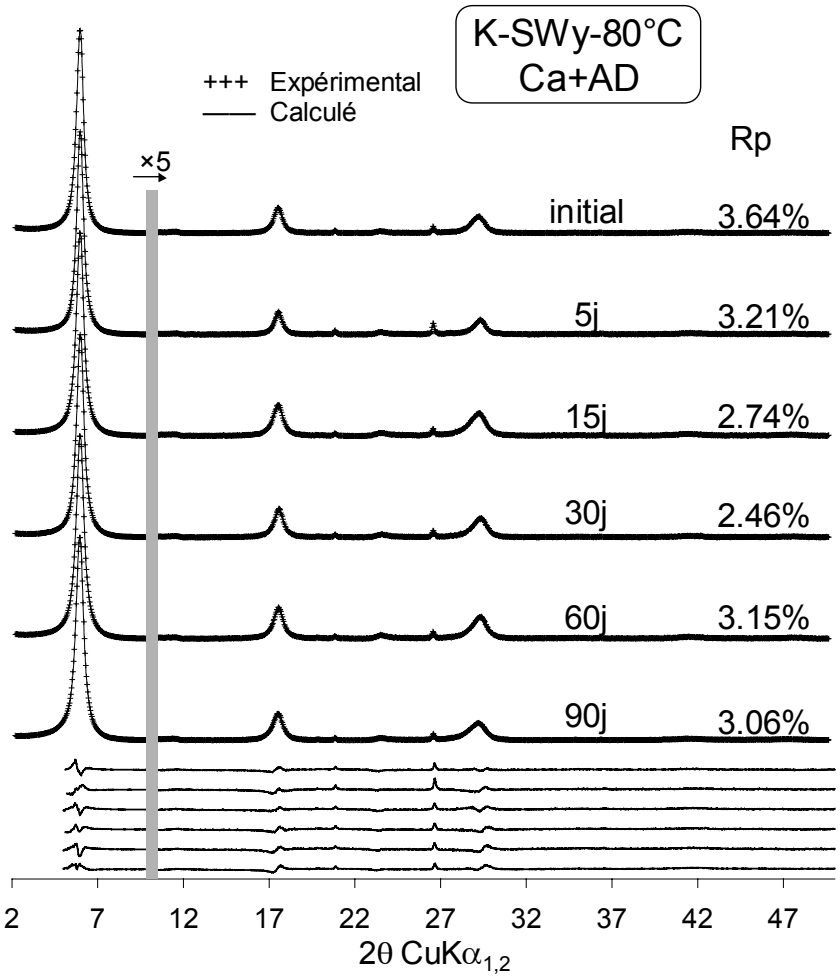

Figure V. 8. *Comparaison entre le profil expérimental (croix) et le profil calculé (trait plein) pour la montmorillonite SWy-2 saturée au potassium et chauffée à 80°C.*

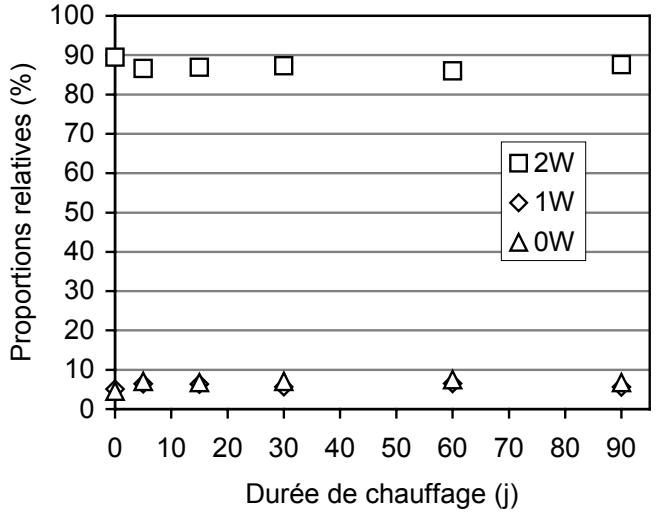

Figure V. 9. *Evolution des proportions relatives des feuillets bi-hydratés (2W), monohydratés (1W) et déshydratés (0W) pour la montmorillonite saturée au potassium et chauffée à 80°C.*

V.2.3. Echantillons de site de MHM

A vu de la très faible réactivité de la smectite pure, la caractérisation par simulation des diffractogrammes de rayons X des solides après réaction pour les échantillons du site MHM a été réalisée sur les échantillons susceptibles de présenter des transformations c'est à dire ceux ayant réagi à 150°C avec du potassium comme cation compensateur. Il a été montré à travers l'étude d'une perturbation thermique sur la montmorillonite modèle que les modifications structurales attendues pour la composante smectite, à priori la plus réactive des échantillons du site de MHM, sont très limitées. Ainsi, le modèle polyphasique déterminé par Claret (2001), Claret *et al.* (2004) a été utilisé pour la description des modèles structuraux des échantillons. Pour la suite de notre étude nous nous baserons donc sur la nomenclature de ces derniers en particulier dans la description des feuillets nommés 1W jusque là et décrits comme étant des feuillets « vermiculite » par ces auteurs.

Pour les échantillons du plan d'expérience qui n'ont pas été modélisés, nous nous baserons uniquement sur une observation qualitative des diffractogrammes expérimentaux.

V.2.3.1. Perturbation thermique de 150°C pour les échantillons saturés potassium

V.2.3.1.1. Analyses chimiques

Les analyses chimiques réalisées sur les solutions des échantillons, après réaction, sont reportées dans la Table V. 8. Il est possible de noter une nette diminution du pH pour tous les échantillons après quelques jours (5j) correspondant à la mise à l'équilibre du solide dans la solution. Cette diminution du pH est vraisemblablement induite par l'oxydation de phases ferreuses comme la pyrite qui est systématiquement présente en très faible quantité dans ces échantillons (Bouchet et Rassineux, 1997). De plus, comme décrit pour la montmorillonite modèle, il est possible d'observer une augmentation de la concentration en potassium dans la solution par rapport à celle de la solution mère, alors que la concentration en calcium tend à diminuer. Ces variations sont en accord avec un rapide échange du potassium par d'autres cations en site interfoliaire. Les faibles teneurs en Si, Al et Fe témoignent de phénomènes de dissolution qui, s'ils existent, sont très limités. Cependant de possibles phénomènes de recristallisation restent possibles pour expliquer ces faibles teneurs. De même il n'est pas observé d'augmentation significative de la teneur en DOC en comparaison des données issues des études de Claret (2001), Claret *et al.* (2002) dans le cadre d'une perturbation alcaline (~200mg/L après 350j de réaction pour les quatre profondeurs - Claret *et al.*, 2002). Ces faibles quantités de M.O. en solution ne nous ont pas permis de réaliser des analyses par STXM pour les échantillons après réaction.

		solution	*initiale*	~7	1322.6	622.2	80.2	1878.3	0.0	0.0	0.0	-
Ech.	Sat.	Temp.	Durée	pH	Ca	Mg	K	Na	Si	Al	Fe	DOC
447	K	150	5	3.4	1210.0	735.3	643.4	-	2.3	8.4	0.4	49.86
			30	3.9	1252.0	698.8	658.2	-	12.2	0.0	0.0	60.52
			90	4.1	1216.0	718.6	657.5	-	1.6	0.2	0.3	49.36
			180	4.5	1198.0	697.1	673.9	2036.0	2.2	1.2	10.6	178.8
			360	4.5	1093.0	732.8	577.2	1721.0	2.5	1.3	7.7	23.3
			730	4.6	-	-	-	-	-	-	-	-
490	K	150	5	3.8	1181.0	735.0	741.7	-	3.9	3.3	0.0	54.14
			30	4.4	1224.0	699.7	740.4	-	5.6	0.1	0.0	69.32
			90	4.3	1132.0	688.9	695.3	-	2.6	0.1	0.5	55.79
			180	4.4	1167.0	722.3	739.5	2028.0	2.8	0.3	12.1	61.1
			360	4.2	1023.0	712.4	702.3	900.0	3.4	6.2	6.3	20.5
			730	4.6	-	-	-	-	-	-	-	-
494	K	150	5	4.6	1241.0	731.5	698.8	-	1.9	1.0	0.0	64.98
			30	4.7	1252.0	6.77.0	745.4	-	6.5	0.0	0.0	73.52
			90	4.7	1232.0	721.6	647.7	-	1.1	0.6	0.0	57.44
			180	4.8	1238.0	642.8	673.8	1996.0	1.3	0.0	0.2	67.43
			360	5.0	1083.0	673.2	655.2	1710.0	2.6	0.2	0.0	14.4
			730	4.9	-	-	-	-	-	-	-	-
516	K	150	5	4.4	1213.0	747.6	584.8	-	1.7	1.3	0.0	67.9
			30	4.6	1260.0	837.5	582.	-	2.1	1.3	0.0	81.54
			90	4.8	1323.0	811.9	554.3	-	2.1	0.6	7.1	79.79
			180	4.8	1281.0	814.9	581.6	2041.0	2.1	0.6	6.5	75.18
			360	5.2	1135.0	781.5	551.2	1659.0	2.0	0.2	0.0	52.7
			730	×	×	×	×	×	×	×	×	×

Table V. 8. *Chimie des solutions du plan d'expérience sur les échantillons du site MHM saturés K et soumis à une température de 150°C. Les concentrations sont données en mg/L, les températures en °C et les durées en jours. Le réacteur contenant l'échantillon K-516-150°C après 730j a fui, la mesure du pH ainsi que l'analyse chimique des solutions ne seront pas réalisées.*

V.2.3.1.2. Modélisation des diffractogrammes de rayons X

➲ Echantillon 447 :

D'un point de vue minéralogique, l'échantillon 447 est le plus smectitique et représente donc l'échantillon potentiellement le plus réactif du système (Claret, 2001; Claret *et al.*, 2004). L'analyse chimique des solutions après réaction suggère cependant une très faible réactivité des solides, les principales modifications observées étant une acidification du milieu ainsi qu'un probable échange du potassium par d'autres cations présents dans la solution mère, comme observé pour la montmorillonite modèle.

L'observation des diffractogrammes après resaturation de l'échantillon avec du calcium ne montre pas de modifications majeures (Figure V. 10). Néanmoins, il

est possible d'observer sur certains diffractogrammes des variations dans l'intensité de la raie 001 de l'illite (~10°2θ CuKα, flèches noires et grises - Figure V. 10). De plus, deux groupes pour lesquels cette raie est plus ou moins intense semblent pouvoir être définis. Ainsi on distingue le groupe I (initial, 180j, 1an) et le groupe II (5j, 30, 90j et 2ans). Pour les échantillons du groupe I, la raie de l'illite plus intense s'accompagne d'une augmentation dans l'intensité de la raie relative au quartz en comparaison des diffractogrammes obtenus pour les échantillons du Groupe II. En fonction du temps il est possible de noter la très rapide disparition de la raie relative à la chlorite.

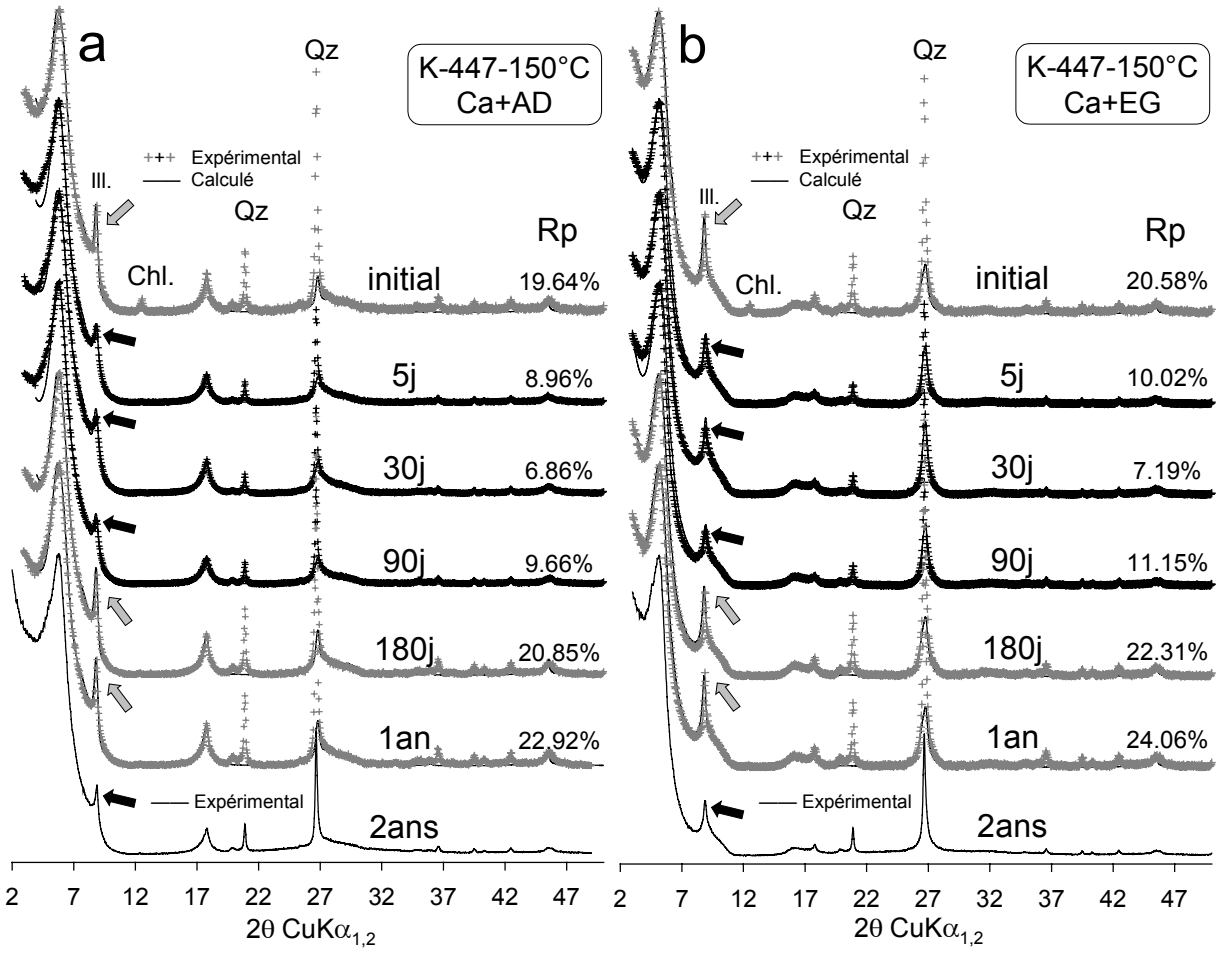

Figure V. 10. *Comparaison entre les diffractogrammes expérimentaux (croix) et calculés (trait plein) pour l'échantillon 447 saturé au potassium et chauffé à 150°C (K-447-150°C). (**a**) état Ca+AD et (**b**) état Ca+EG. Les positions des raies caractéristiques du quartz, illite et chlorite sont respectivement nommées Qz., Ill. et Chl..*

Pour la simulation des diffractogrammes de rayons X, le modèle polyphasique décrit par Claret *et al.* (2004) a été appliqué en utilisant les trois phases « smectite », « illite » et interstratifiée I/S/V R0 décrites précédemment (c.f. § V.1.2.1.). Cependant il est apparu nécessaire de modifier la phase « smectite » dans laquelle des feuillets illite ont été introduits à hauteur de 20%, principalement au détriment de la composante vermiculite (Table V. 9). La composition de la phase interstratifiée I/S/V R0 ainsi que celle de la phase « illite » restent inchangées.

	Etude de Claret *et al.* (2004)			Cette étude		
	Ca+AD			**Ca+AD**		
	I	S	V	I	S	V
L. Tck.(Å)	9.98	15.0	12.5	9.98	15.0	12.5
447	0	60	40	20	70	10
	Ca+EG			**Ca+EG**		
	I	S	V	I	S	V
L. Tck.(Å)	9.98	17.0	12.9	9.98	17.0	12.9
447	0	100	0	20	80	0

Table V. 9. *Composition (en %) de la phase « smectite » utilisée dans cette étude et comparaison avec la composition décrite par (Claret et al., 2004). Les épaisseurs des feuillets élémentaires illite (I) smectite (S) et vermiculite (V) sont notées L. Tck.*

Les diffractogrammes de rayons X expérimentaux ont été modélisés pour les échéances inférieures à 1an. Il est possible de noter que les valeurs obtenues pour le paramètre de qualité de la simulation sont plus élevées pour les échantillons du Groupe I, conformément à la plus forte proportion de quartz qui n'est pas prise en compte dans nos simulations. Les proportions relatives des différentes phases dérivées de la simulation sont très similaires quelle que soit la durée de chauffage (Table V. 10). Cependant nous avons observé précédemment des variations dans l'intensité relative de la raie 001 de l'illite, à l'origine de la distinction qualitative de deux groupes d'échantillons. D'un groupe à l'autre, la simulation fait apparaître une légère augmentation de la contribution de la phase illite (~2%) au détriment des contributions des deux autres phases (Table V. 10). Sur la Figure V. 11 est illustrée la décomposition de deux diffractogrammes issus d'échantillons appartenant aux deux groupes. Il est ainsi possible de visualiser, qu'en accord avec la raie très fine de la phase illitique, une augmentation très légère de sa contribution entraîne de fortes modifications du profil calculé.

	Ca+AD				**Ca+EG**			
	Sm.	Int. R0	Ill.	Chl.	Sm.	Int. R0	Ill.	Chl.
Initial	24	48	26	2	22.5	50	25.5	2
5j	27	49	24	0	28	50	22	0
30j	26	48	26	0	28	50	22	0
90j	26	48	26	0	30	52	8	0
180j	27	46	27	0	27	49	24	0
365j	26	47	27	0	27	48	25	0
Moy Gr. I	26	47	27	-	26	49	25	-
Moy Gr. II	27	48	25	-	29	51	21	-

Table V. 10. *Caractérisation minéralogique de l'échantillon K-447-150°C en fonction du temps de réaction dans les conditions Ca+AD et Ca+EG. Proportions (en %) des différentes phases : « smectite » (Sm.), interstratifié illite/expansibles R0 (Int. R0), « illite » (Ill.) et chlorite (Chl.). Le calcul des proportions relatives moyennes des différentes phases est fait pour les deux groupes Gr. I et II (Gr. I = initial, 180j et 365j ; Gr. II = 5j, 30j et 90j). Pour ce calcul, la contribution de la phase chlorite est soustraite.*

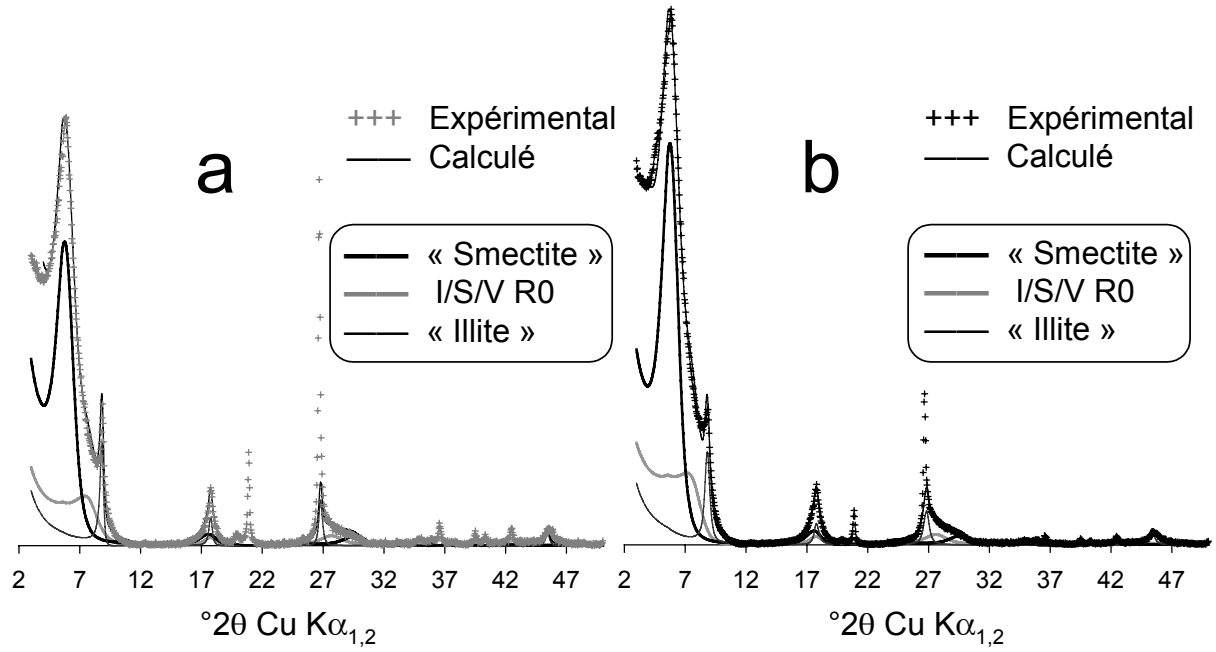

Figure V. 11. *Contributions respectives des différentes phases aux diffractogrammes pour les échantillons du groupe I et du groupe II, dans les conditions Ca+AD.* ***a****) K-447-150°C 180j (Groupe I) et* ***b****) K-447-150°C 90j (Groupe II).*

Concernant les contributions globales des différentes phases, il est possible de noter quelques légères différences par rapport aux proportions déterminées par Claret *et al.* (2004) sur la fraction <0.2µm (Table V. 1). En effet, dans notre étude et pour l'état Ca+AD, il est possible d'observer la présence d'une contribution plus forte de la phase « smectite » (~27% contre 20% pour Claret *et al.* (2004)) au détriment de la phase interstratifiée I/S/V R0 (~47% contre 55% pour Claret *et al.*, 2004). La contribution de la phase « illite » reste quant à elle très voisine pour les deux études (~26% contre 25% pour Claret *et al.* (2004) dans l'état Ca+AD). La teneur globale dans notre étude en feuillets smectite (S), vermiculite (V) et illite (I) dans l'état AD montre une plus forte proportion de feuillets smectite au détriment des feuillets vermiculite (29% S / 10% V / 61% I) par rapport à l'étude faite par Claret *et al.* (2004) (24% S / 16% V / 50% I). Néanmoins, les résultats obtenus sont très proches et les légères variations observées dans les proportions relatives des différents feuillets pourraient résulter de la fraction granulométrique différente dans les deux études (<2µm dans notre étude contre <0.2µm pour Claret *et al.* (2004)) et/ou de la reproductibilité imparfaite de la séparation de la fraction argileuse à partir de la roche mère.

➲ Echantillon 490 :

Pour cet échantillon, comme pour l'échantillon précédent, aucune particularité dans l'analyse chimique des solutions n'a été remarquée, de même qu'aucune modification majeure n'est observée en fonction de la durée de chauffage sur les diffractogrammes de rayons X expérimentaux (Figure V. 12). Il est cependant possible d'observer la dissolution de la chlorite, ainsi que l'individualisation des deux groupes d'échantillons, selon l'intensité relative de la raie 001 de l'illite. L'intensité de

cette raie est plus importante pour les mêmes échéances que pour l'échantillon 447 (initial, 180j et 1an – groupe I).

Pour la modélisation des diffractogrammes de rayons X, la phase « smectite » est identique à celle utilisée pour l'échantillon 447 (Table V. 9) avec la présence d'environ 20% de feuillets illite. Les proportions relatives des différentes phases sont très voisines dans les deux groupes d'échantillons. Cependant, si la proportion de la phase très illitique reste similaire pour les deux groupes d'échantillons, celle de la phase smectite baisse très légèrement dans les échantillons du groupe II, par rapport à ceux du groupe I, au profit de la proportion de l'interstratifié I/S/V R0.

En comparaison des proportions relatives déterminées par Claret *et al.* (2004) pour les conditions Ca+AD, on note une diminution de la contribution de la phase smectite (~9% contre 18% pour Claret *et al.*, 2004) à la faveur d'une augmentation de la contribution de la phase interstratifiée R0 (~58% contre 53% pour Claret *et al.*, 2004). Il est possible de noter, qu'a l'inverse de l'étude de Claret *et al.* (2004), nous observons la présence de kaolinite à cette profondeur vraisemblablement en raison de la fraction argileuse plus grossière utilisée dans notre étude.

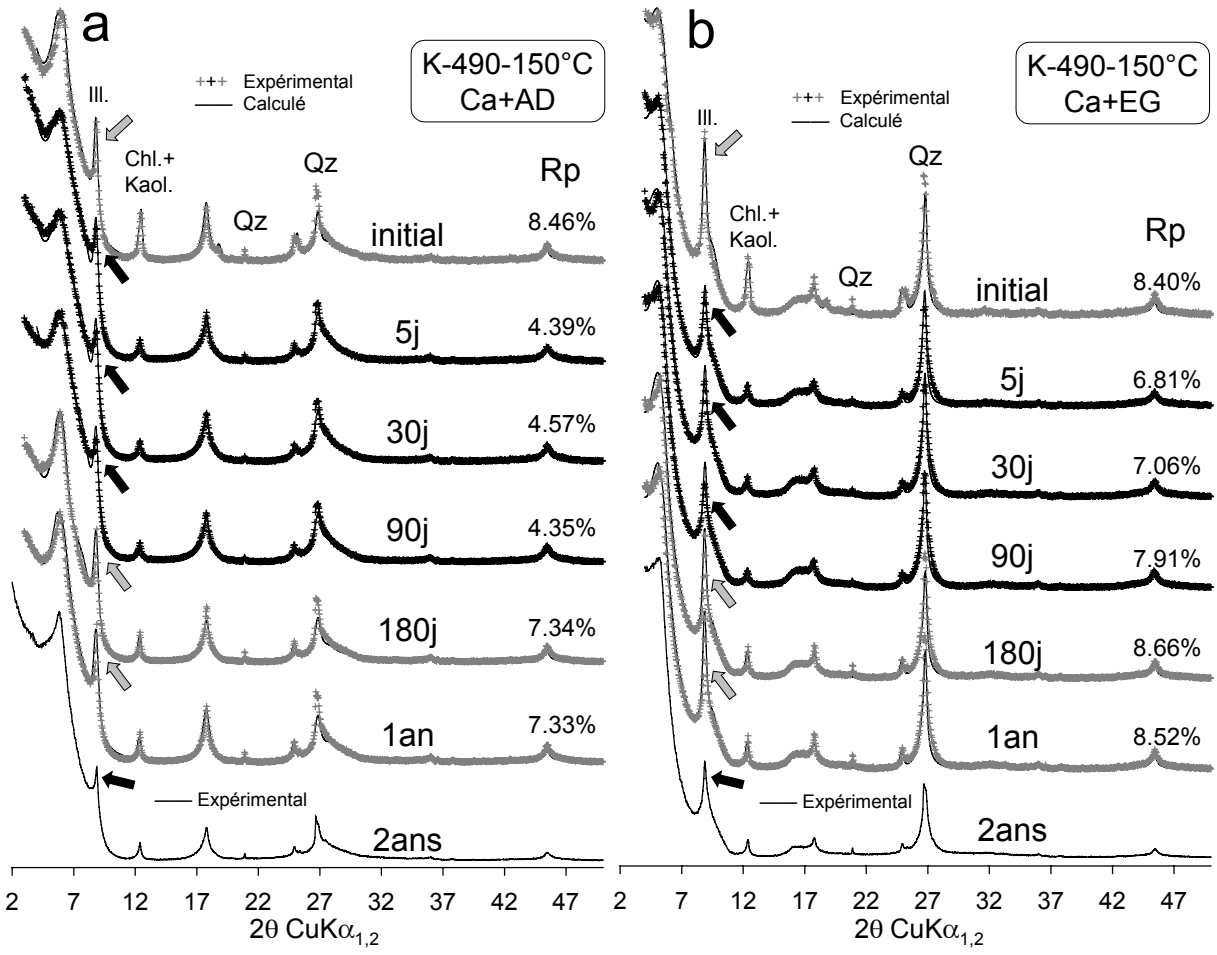

Figure V. 12. *Comparaison entre les diffractogrammes expérimentaux (croix) et calculés (trait plein) pour l'échantillon 490 saturé au potassium et chauffé à 150°C (K-490-150°C). (**a**) état Ca+AD et (**b**) état Ca+EG. Les positions des raies caractéristiques du quartz, illite, chlorite et kaolinite sont respectivement nommées Qz., Ill., Chl. et Kaol..*

	Ca+AD					Ca+EG				
	Sm.	Int. R0	Ill.	Kaol.	Chl.	Sm.	Int. R0	Ill.	Kaol.	Chl
Initial	8	57	26	4	5	6	59	26	6	3
5j	10	57	28.5	4.5	0	10	55	30.5	4.5	0
30j	10	58	28	4	0	8	58.5	30	3.5	0
90j	11	57.5	28	3.5	0	10	58	29	3	0
180j	10	58	28	4	0	10	57.5	28	4.5	0
365j	10	58	28	4	0	9	58	29	4	0
Moy Gr. I	9	59	28	4	-	8	59	28	5	-
Moy Gr. II	10	58	28	4	-	9	57	30	4	-

Table V. 11. *Caractérisation minéralogique de l'échantillon K-490-150°C en fonction du temps de réaction dans les conditions Ca+AD et Ca+EG. Proportions (en %) des différentes phases : « smectite » (Sm.), interstratifié illite/expansibles R0 (Int. R0), « illite » (Ill.), kaolinite (Kaol.) et chlorite (Chl.). Le calcul des proportions relatives moyennes des différentes phases est fait pour les deux groupes Gr. I et II (Gr. I = initial, 180j et 365j ; Gr. II = 5j, 30j et 90j). Pour ce calcul, la contribution de la phase chlorite est soustraite.*

➲ Echantillon 494 :

Pour cet échantillon, on distingue comme pour les échantillons 447 et 490 et aux mêmes échéances, la présence des deux groupes de profils (groupe I : initiale, 180j, 1an et groupe II : 5j, 30, 90j et 2ans - Figure V. 13). Pour la modélisation des diffractogrammes de rayons X expérimentaux, il est apparu nécessaire d'introduire une phase supplémentaire correspondant à un interstratifié I/S/V R1 avec une légère ségrégation de la composante vermiculite tant dans les conditions Ca+AD (70% I / 5% S / 25% V avec $P_{V\,V}$ = 0.3) que dans les conditions Ca+EG (70% I / 10% S / 20% V avec $P_{V\,V}$ = 0.3). Cette interstratifié n'est pas présent à cette profondeur dans l'étude de Claret *et al.* (2004) mais ces auteurs l'ont décrite pour des profondeurs plus importantes (528m, Claret *et al.*, 2004). Il semble que cette différence soit liée au contraste de fraction argileuse utilisée dans les deux études. Les compositions des phases « smectite », « illite » et l'interstratifié I/S/V R0 restent identiques à celles définies pour les échantillons précédents.

Les modèles dérivés de la simulation sont en accord avec l'observation qualitative des diffractogrammes de rayons X expérimentaux (Table V. 12). En effet, pour les échantillons du groupe I on note une plus forte contribution de la phase illitique (36% et 30% respectivement pour les échantillons du groupe I et II, dans l'état AD). Concernant les autres phases, il est possible d'observer une forte différence dans les proportions de la phase « smectite » et de la phase interstratifiée R1 d'un groupe d'échantillon à l'autre. Pour le groupe II, on note une importante contribution de la phase interstratifiée R1 au détriment de la phase « smectite ». En comparaison avec l'étude de Claret *et al.* (2004), les modèles obtenus pour les échantillons du groupe I présentent une plus forte contribution de la phase illitique au détriment de la phase interstratifiée R0. Il est à noter que pour cet échantillon la dissolution de la chlorite n'est pas observée et ce quelle que soit la durée de l'expérience.

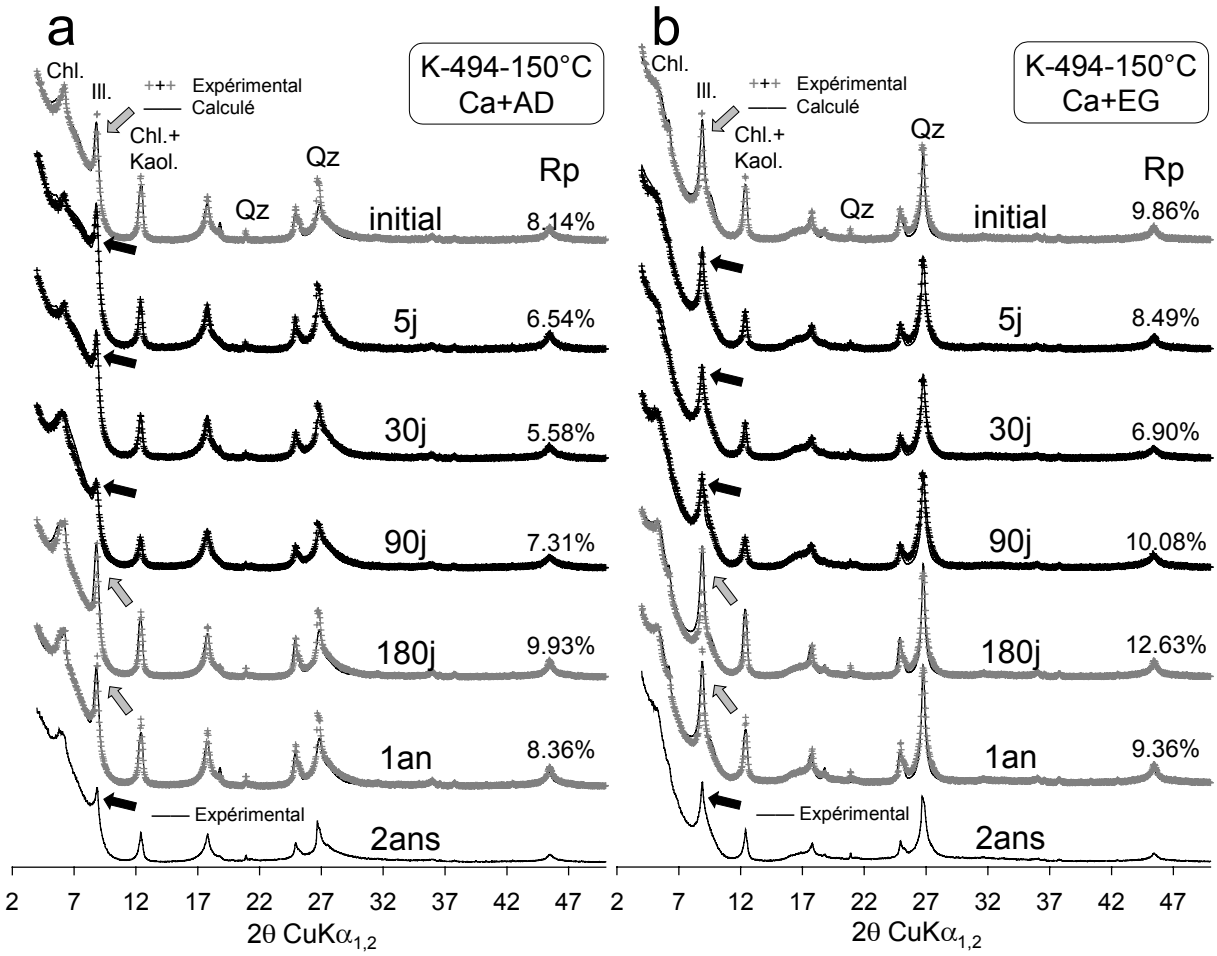

Figure V. 13. *Comparaison entre les diffractogrammes expérimentaux (croix) et calculés (trait plein) pour l'échantillon 494 saturé au potassium et chauffé à 150°C (K-494-150°C). (**a**) état Ca+AD et (**b**) état Ca+EG. Les positions des raies caractéristiques du quartz, illite, chlorite et kaolinite sont respectivement nommées Qz., Ill., Chl. et Kaol..*

	Ca+AD						Ca+EG					
	Sm.	Int. R0	Int. R1	Ill.	Kaol.	Chl.	Sm.	Int. R0	Int. R1	Ill.	Kaol.	Chl
Initial	6	45	1	33	10	5	6	46	1	34	10	3
5j	0	40	17	33	8	2	0	45	18	28	8	1
30j	0	46	14	30	7	3	0	50	17	25	7	1
90j	4	45	15	27	7	2	3	49.5	16.5	25	5	1
180j	6	38	2	39	12	3	9	42	2	35	9	4
365j	3	46	1	35	10	5	9	42	2	35	9	4
Moy Gr. I	5	43	1	36	11	4	8	43	1	35	9	4
Moy Gr. II	1	44	15	30	7	2	1	48	17	24	7	1

Table V. 12. *Caractérisation minéralogique de l'échantillon K-494-150°C en fonction du temps de réaction dans les conditions Ca+AD et Ca+EG. Proportions (en %) des différentes phases : « smectite » (Sm.), interstratifié illite/expansibles R0 (Int. R0), interstratifié illite/expansibles R1 (Int. R1), « illite » (Ill.), kaolinite (Kaol.) et chlorite (Chl.). Le calcul des proportions relatives moyennes des différentes phases est fait pour les deux groupes Gr. I et II (Gr. I = initial, 180j et 365j ; Gr. II = 5j, 30j et 90j).*

➲ Echantillon 516 :

Comme pour les échantillons précédents, on observe pour l'échantillon 516 l'individualisation de deux groupes d'échantillons (groupe I : initiale, 180j, 1an et groupe II : 5j, 30, 90j et 2ans - Figure V. 14). Pour la modélisation, les phases « smectite », « illite » et l'interstratifié R1 ont des compositions identiques à celles utilisées pour les échantillons précédents. La composition de la phase interstratifiée I/S/V R0 est légèrement modifiée et contient un peu plus de feuillets illite (70% I / 20% S / 10% V pour l'état AD et 70% I / 30% S / 0% V pour l'état EG), en accord avec la composition déterminée par Claret *et al.* (2004 - Table V. 2). Les modèles issus de la simulation indiquent que la différence entre les deux groupes d'échantillons réside principalement dans la contribution de la phase illitique (34% et 22% respectivement pour les échantillons du groupe I et II, dans l'état AD - Table V. 13). Pour les échantillons du groupe I, l'augmentation de la contribution de la phase illitique s'accompagne de la diminution des contributions des phases interstratifiées R0 et R1. Comme pour l'échantillon précédent, il n'est pas observé de dissolution de la chlorite en fonction de la durée de chauffage. Il est possible de noter la disparition complète de la phase « smectite », en accord avec les résultats de Claret *et al.* (2004) pour l'échantillon 528 qui présente un profil diffractométrique très similaire à celui de l'échantillon 516 (Claret, 2001).

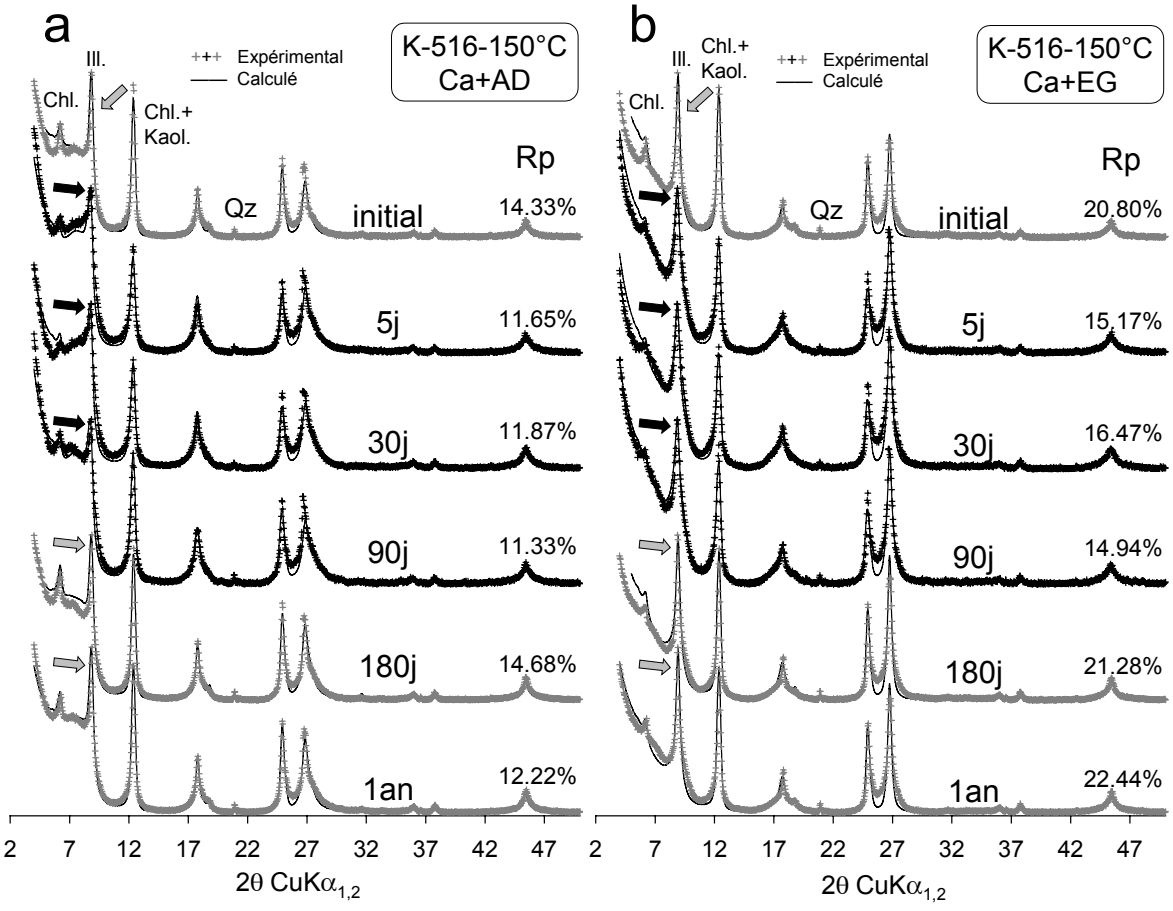

Figure V. 14. *Comparaison entre les diffractogrammes expérimentaux (croix) et calculés (trait plein) pour l'échantillon 516 saturé au potassium et chauffé à 150°C (K-516-150°C). (**a**) état Ca+AD et (**b**) état Ca+EG. Les positions des raies caractéristiques du quartz, illite, chlorite et kaolinite sont respectivement nommées Qz., Ill., Chl. et Kaol..*

	Ca+AD						Ca+EG					
	Sm.	Int. R0	Int. R1	Ill.	Kaol.	Chl.	Sm.	Int. R0	Int. R1	Ill.	Kaol.	Chl
Initial	0	18	18	36	25	3	0	21	22	30	25	2
5j	0	27	23	30	28	2	0	25	26	29	18	2
30j	0	22	25	33	18	2	0	24	25	31	18	2
90j	0	25	22	30	21	2	0	25	25	29	19	2
180j	0	20	20	34	22	4	0	22	22	31	23	2
365j	0	21	21	32	22	4	0	22	21	32	23	3
Moy Gr. I	0	20	20	34	23	4	0	22	21	31	24	2
Moy Gr. II	0	25	23	22	22	2	0	25	25	30	18	2

Table V. 13. *Caractérisation minéralogique de l'échantillon K-516-150°C en fonction du temps de réaction dans les conditions Ca+AD et Ca+EG. Proportions (en %) des différentes phases : « smectite » (Sm.), interstratifié illite/expansibles R0 (Int. R0), interstratifié illite/expansibles R1 (Int. R1), « illite » (Ill.), kaolinite (Kaol.) et chlorite (Chl.). Le calcul des proportions relatives moyennes des différentes phases est fait pour les deux groupes Gr. I et II (Gr. I = initial, 180j et 365j ; Gr. II = 5j, 30j et 90j).*

V.2.3.1.3. Réactivité des échantillons du site MHM saturés potassium et chauffés à 150°C

La modélisation des diffractogrammes de rayons X a permis de montrer que le modèle polyphasique décrit par Claret *et al.* (2004) pouvait être également appliqué pour décrire la composition des paragenèses. Cependant, nous avons pu mettre en évidence un contraste dans les proportions des différentes phases pour certaines échéances. En effet, pour les échantillons initiaux ainsi que pour ceux ayant réagi 6 mois et 1 an, les raies représentatives de l'illite sont plus intenses.

Afin de reproduire les particularités observées sur les diffractogrammes de rayons X expérimentaux, seules de légères modifications dans les contributions des différentes phases sont nécessaires. Ainsi les résultats obtenus dans notre étude tendent à confirmer les hypothèses le modèle polyphasique au contraire du modèle ségrégé (Claret, 2001). L'existence de particularités structurales identiques pour certaines échéances est cependant difficile à attribuer. Ces hétérogénéités pourraient résulter de la préparation des échantillons. Pour cette préparation, une grande quantité d'argile a été extraite en solution puis lyophylisée après centrifugation. Il est alors probable que la centrifugation d'une grande quantité de matière a pu conduire à la présence d'une importante ségrégation dans la taille des particules entre le haut et le bas des pots de centrifugation. La lyophylisation postérieure à cette centrifugation a certainement pu aboutir à la présence d'agrégats solides ayant différentes tailles de particules. Les réacteurs ont été préparés pour correspondre aux différentes échéances à 150°C puis 80°C, enfin une quantité de la fraction sèche restante a été isolée pour représenter l'état initial. Il a déjà été précisé qu'une panne du four avait nécessité de préparer de nouveau les échéances supérieures à 100j pour les expériences conduites à 150°C. Ainsi les échantillons représentant l'état initial, 180j, 1 an et 2ans ont été préparés avec une fraction de solide présentant probablement un très légère différence avec les autres échantillons. Hormis pour l'échéance de 2ans, cette différenciation dans le prélèvement de la masse sèche correspond aux particularités observées par

diffraction des rayons X. Par rapport aux échantillons du groupe II, ceux du groupe I (initial, 180j, 1an) présentent une plus forte contribution de la phase illitique et, pour l'échantillon 447, une plus forte intensité pour la raie relative au quartz. Cette distinction est en accord avec un probable caractère plus grossier de la fraction d'argile pour les échantillons du groupe I.

A l'exception de la dissolution de la chlorite que nous détaillerons plus tard, l'étude de la perturbation thermique sur les échantillons du site MHM saturés avec du potassium et chauffés à 150°C ne montre pas de transformation structurale importante liée à la température.

V.2.3.2. Perturbation thermique de 80°C pour les échantillons saturés potassium

Pour les échantillons ayant réagi à 80°C, l'étanchéité imparfaite des tubes en Nalgène ne nous a pas permis de réaliser le plan d'expérience pour les échéances supérieures à 90j. Les analyses chimiques des solutions après réactions sont similaires à celles observées pour les échantillons ayant réagi à 150°C. En effet on note une diminution nette et rapide du pH des solutions et un échange du potassium par les cations abondants dans la solution mère (Ca en particulier). Il est de plus possible d'observer des valeurs systématiquement plus élevées des concentrations en Ca, Mg et K pour l'échéance à 90j. Cette augmentation pourrait être en relation avec la diminution d'étanchéité des tubes conduisant à une concentration des éléments pour cette échéance.

		solution	*initiale*	~7	1322.6	622.2	80.2	1878.3	0.0	0.0	0.0	-
Ech.	Sat.	Temp.	Durée	pH	Ca	Mg	K	Na	Si	Al	Fe	DOC
447	K	80	5	3.5	1190.0	633.0	606.0	-	0.6	4.7	46.7	10.5
			30	3.1	1336.0	744.8	651.2	-	1.0	11.6	17.9	23.6
			90	3.5	1601.0	980.8	734.5	-	5.2	11.4	10.6	30.0
490	K	80	5	3.5	1183.0	626.2	751.3	-	0.5	3.6	40.2	10.0
			30	3.7	1308.0	751.6	762.9	-	6.2	11.1	5.8	23.3
			90	4.1	1540.0	836.2	767.0	-	1.9	0.6	3.6	18.7
494	K	80	5	5.8	1188.0	618.3	699.0	-	0.7	0.1	0.0	11.3
			30	6.1	1233.0	684.6	689.4	-	0.8	0.1	0.0	20.9
			90	6.3	1270.5	798.3	860.0	-	0.9	0.1	1.3	21.2
516	K	80	5	5.5	1258.0	652.6	570.5	-	0.4	0.0	0.0	11.1
			30	4.7	1354.0	713.4	594.4	-	0.6	0.2	0.1	24.0
			90	5.8	1480.0	896.4	812.0	-	0.6	0.0	0.0	17.4

Table V. 14. *Chimie des solutions du plan d'expérience sur les échantillons du site MHM pour les saturations K à une température de 80°C. Les concentrations sont données en mg/L, les températures en °C et les durées en jours.*

Les diffractogrammes expérimentaux des échantillons après réaction sont présentés dans les Figure V. 15,16,17,18, respectivement pour les échantillons K-447-80°C, K-490-80°C, K-494-80°C et K-516-80°C. Pour ces quatre échantillons on note une raie 001 de l'illite plus importante pour les échantillons initiaux en accord avec les particularités structurales des échantillons du groupe I décrites

précédemment. Hormis pour l'échantillon 490 après 5j, les diffractogrammes enregistrés pour les autres échéances sont semblables à ceux obtenus pour les échantillons du groupe II et ne présentent pas d'évolution significative avec la durée de réaction. Néanmoins, comme pour les échantillons ayant réagi à 150°C on note une diminution des raies de la chlorite pour les échantillons 447 et 490 alors que pour les échantillons plus profonds, cette diminution n'est pas observée.

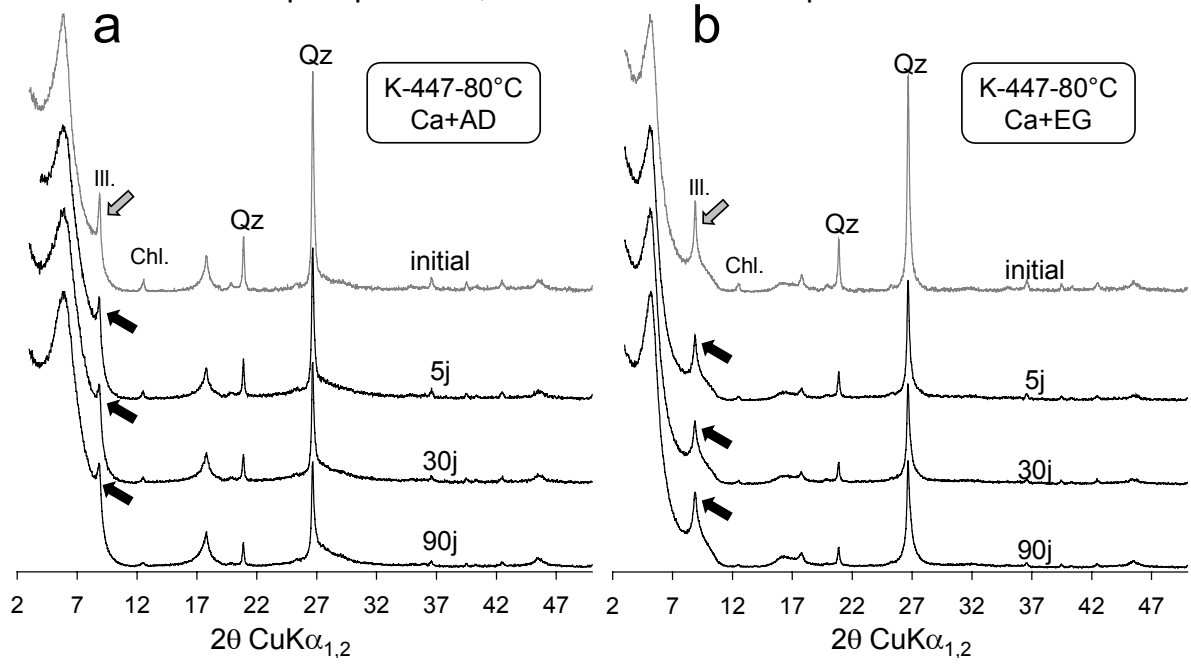

Figure V. 15. *Diffractogrammes expérimentaux de l'échantillon 447 saturé au potassium et chauffé à 80°C (K-447-80°C). (**a**) état Ca+AD et (**b**) état Ca+EG. Les positions des raies du quartz, illite et chlorite sont respectivement indiquées Qz., Ill. et Chl..*

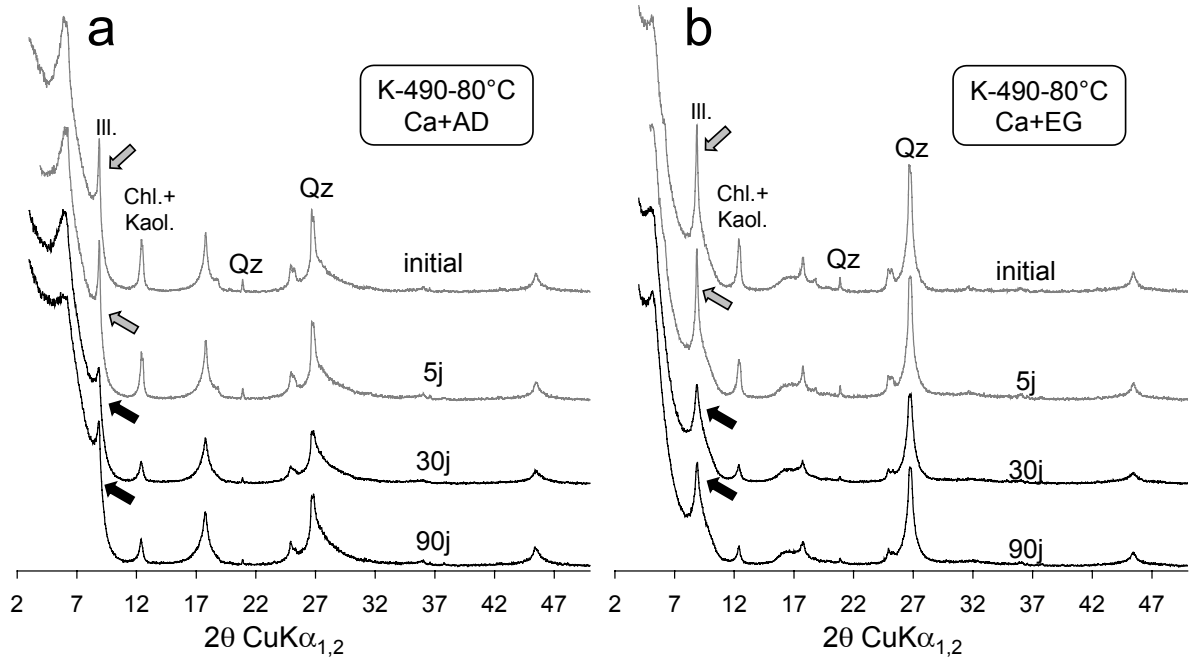

Figure V. 16. *Diffractogrammes expérimentaux de l'échantillon 490 saturé au potassium et chauffé à 80°C (K-490-80°C). (**a**) état Ca+AD et (**b**) état Ca+EG. Les positions des raies du quartz, illite, chlorite et kaolinite sont respectivement indiquées Qz., Ill., Chl. et Kaol..*

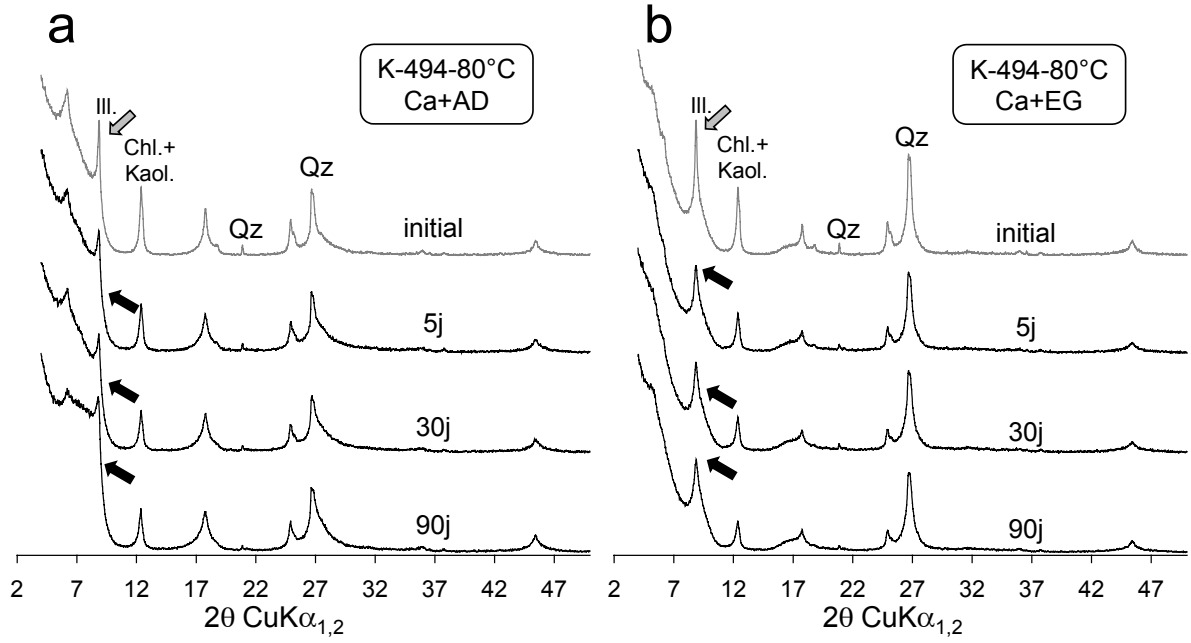

Figure V. 17. *Diffractogrammes expérimentaux de l'échantillon 494 saturé au potassium et chauffé à 80°C (K-494-80°C). (**a**) état Ca+AD et (**b**) état Ca+EG. Les positions des raies caractéristiques du quartz, illite, chlorite et kaolinite sont respectivement indiquées Qz., Ill., Chl. et Kaol..*

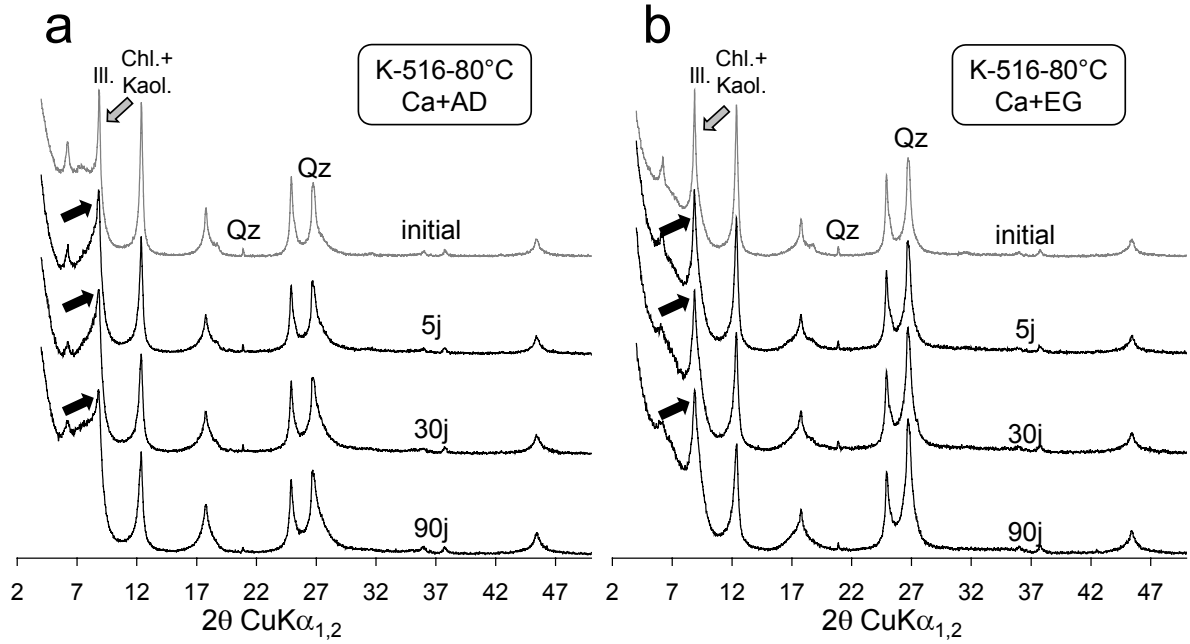

Figure V. 18. *Diffractogrammes expérimentaux de l'échantillon 516 saturé au potassium et chauffé à 80°C (K-516-80°C). (**a**) état Ca+AD et (**b**) état Ca+EG. Les positions des raies caractéristiques du quartz, illite, chlorite et kaolinite sont respectivement indiquées Qz., Ill., Chl. et Kaol..*

V.2.3.3. Perturbation thermique de 150°C pour les échantillons saturés calcium

Les analyses chimiques des solutions issues des échantillons chauffés à 150°C et saturés calcium montrent quelques différences en comparaison de celles obtenues pour les échantillons saturés potassium (Table V. 15). En effet, il est possible d'observer qu'après 30j, la concentration en K reste proche de celle de la solution mère montrant dans le cas présent l'absence de potassium interfoliaire. Les teneurs en calcium sont supérieures à celles de la solution mère. Cette augmentation peut être attribuée à un échange partiel du Ca par d'autres cations de la solution. Comme pour les échantillons saturés K, on observe une diminution significative du pH pour ces échantillons après réaction.

		solution	*initiale*	~7	1322.6	622.2	80.2	1878.3	0.0	0.0	0.0	-
Ech.	Sat.	Temp.	Durée	pH	Ca	Mg	K	Na	Si	Al	Fe	DOC
447	Ca	150	30	4.5	1728.0	591	156.6	-	0.2	0.1	0.8	73.7
			730	4.7	-	-	-	-	-	-	-	-
490	Ca	150	30	4.4	1594.0	791	160.1	-	0.7	0.1	0.0	64.9
			730	4.8	-	-	-	-	-	-	-	-
494	Ca	150	30	4.7	1590.0	765	151.8	-	0.4	0.1	0.0	83.0
			730	5.3	-	-	-	-	-	-	-	-
516	Ca	150	30	4.6	1468.0	804	157.1	-	0.2	0.1	0.0	77.5
			730	5.1	-	-	-	-	-	-	-	-

Table V. 15. *Chimie des solutions du plan d'expérience sur les échantillons du site MHM pour les saturations Ca à une température de 150°C. Les concentrations sont données en mg/L, les températures en °C et les durées en jours.*

En comparaison des diffractogrammes expérimentaux enregistrés pour les échantillons du site MHM saturés au potassium, il n'est pas observé de variation dans les intensités de la raie 001 de l'illite (Figure V. 19, Figure V. 20) et les diffractogrammes sont similaires à ceux obtenus pour les échantillons du groupe II.

Pour les échantillons 447 et 490, on note une disparition rapide de la raie relative à la chlorite comme observé précédemment pour les échantillons saturés au potassium. En accord avec l'utilisation d'une fraction argileuse plus grossière que celle caractérisée dans l'étude de Claret (2001), Claret *et al.* (2004), on note la présence minoritaire de kaolinite dès 490m. Les échantillons correspondant aux quatre profondeurs ne présentent pas de modifications structurales significatives avec la durée de chauffage.

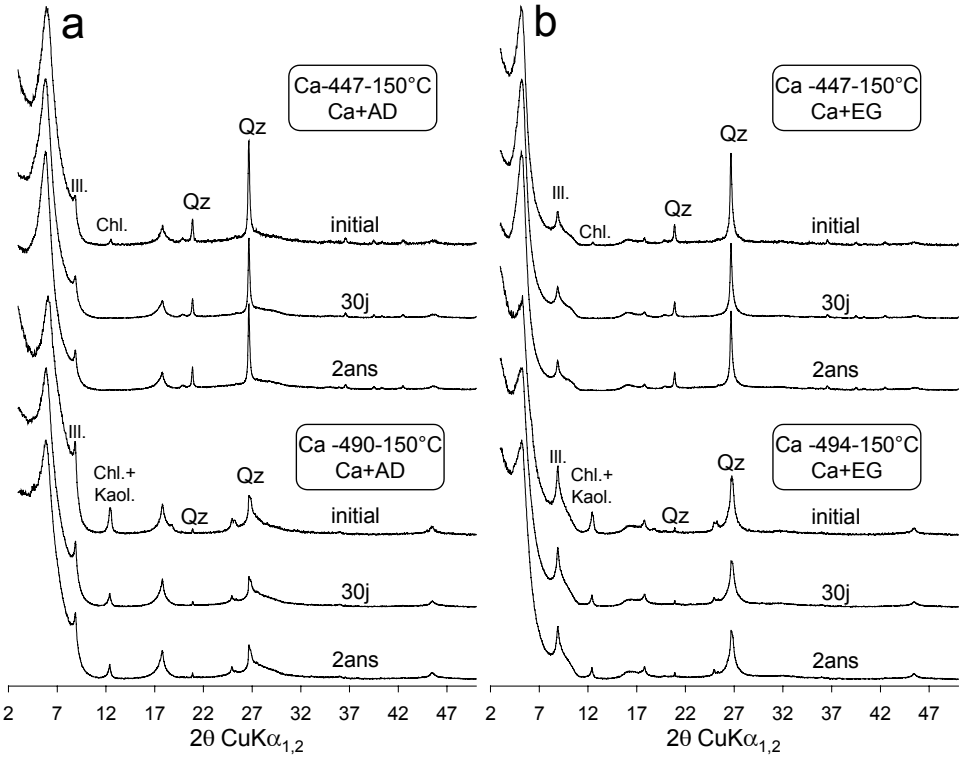

Figure V. 19. *Diffractogrammes expérimentaux des échantillons 447 et 490 saturés au calcium et chauffés à 150°C (Ca-447-150°C et Ca-490-150°C). (**a**) état Ca+AD et (**b**) état Ca+EG. Les positions des raies caractéristiques du quartz, illite, chlorite et kaolinite sont respectivement nommées Qz., Ill., Chl. et Kaol..*

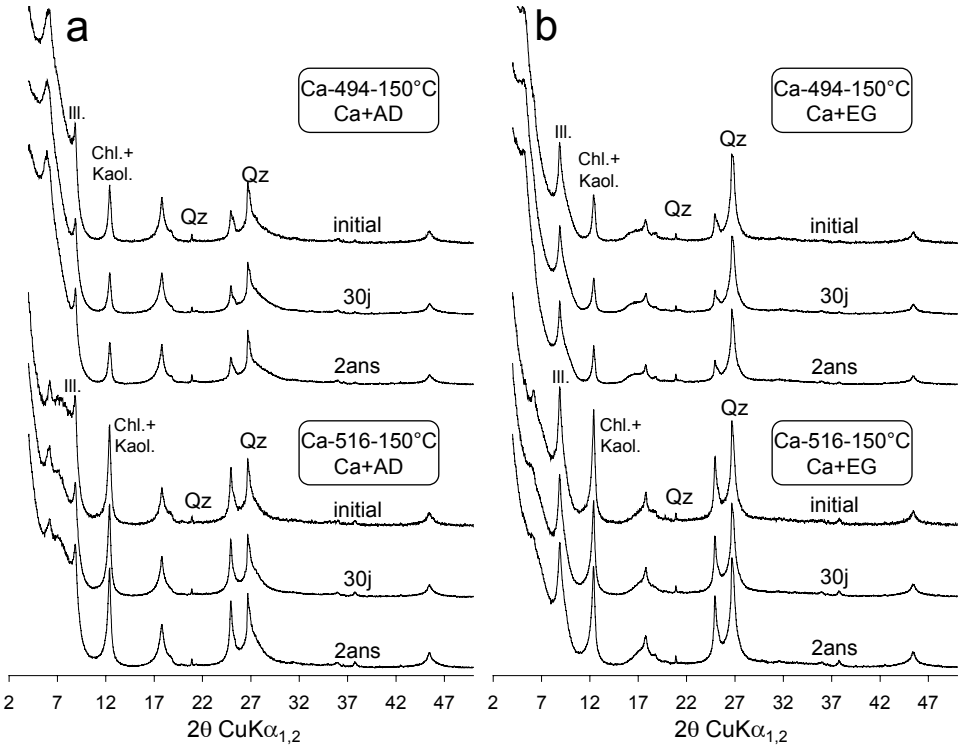

Figure V. 20. *Diffractogrammes expérimentaux des échantillons 494 et 516 saturés au calcium et chauffés à 150°C (Ca-494-150°C et Ca-516-150°C). (**a**) état Ca+AD et (**b**) état Ca+EG. Les positions des raies caractéristiques du quartz, illite, chlorite et kaolinite sont respectivement nommées Qz., Ill., Chl. et Kaol..*

V.2.3.4. Perturbation thermique de 80°C pour les échantillons saturés calcium

Comme pour les précédents échantillons ayant pour cation interfoliaire du calcium, les analyses chimiques des solutions après réaction montrent une augmentation de la teneur en Ca alors que les concentrations en potassium sont similaires à celle de la solution mère (Table V. 16). Il semble qu'il n'y ait pas de modification majeure de la chimie de l'interfoliaire pour ces échantillons outre un possible échange d'une faible partie du Ca par d'autres cations de la solution. On note cependant une diminution du pH pour tous les échantillons.

		solution	*initiale*	~7	1322.6	622.2	80.2	1878.3	0.0	0.0	0.0	-
Ech.	Sat.	Temp.	Durée	pH	Ca	Mg	K	Na	Si	Al	Fe	DOC
447	Ca	80	30	3.5	1665.0	736.8	86.7	-	1.0	11.9	18.6	23.6
			90	3.8	1900.0	966.0	125.0	-	1.2	11.4	5.9	20.2
490	Ca	80	30	4.3	1681.0	659.6	118.7	-	25.7	1.0	2.7	23.8
			90	3.7	1856.0	885.2	118.0	-	7.9	8.4	0.8	23.1
494	Ca	80	30	6.2	1627.0	699.3	89.8	-	0.6	0.1	0.0	24.0
			90	6.4	1570.5	795.6	110.2	-	0.7	0.0	1.3	23.8
516	Ca	80	30	4.9	1758.0	801.3	85.7	-	0.5	0.0	0.0	15.4
			90	5.3	1870.0	842.2	132.0	-	0.7	0.4	0.0	17.3

Table V. 16. *Chimie des solutions du plan d'expérience sur les échantillons du site MHM pour les saturations Ca à une température de 80°C. Les concentrations sont données en mg/L, les températures en °C et les durées en jours.*

L'observation des diffractogrammes expérimentaux ne met pas en évidence de modifications avec la durée de chauffage hormis une diminution dans l'intensité des raies de la chlorite pour l'échantillon 447 et pour l'échantillon 490 (Figure V. 21, Figure V. 22). Comme pour les échantillons saturés calcium et ayant réagi à 150°C, on ne distingue pas la présence de deux groupes d'échantillons sur la base de l'observation qualitative de la raie 001 de l'illite, précédemment observées pour les échantillons saturés K.

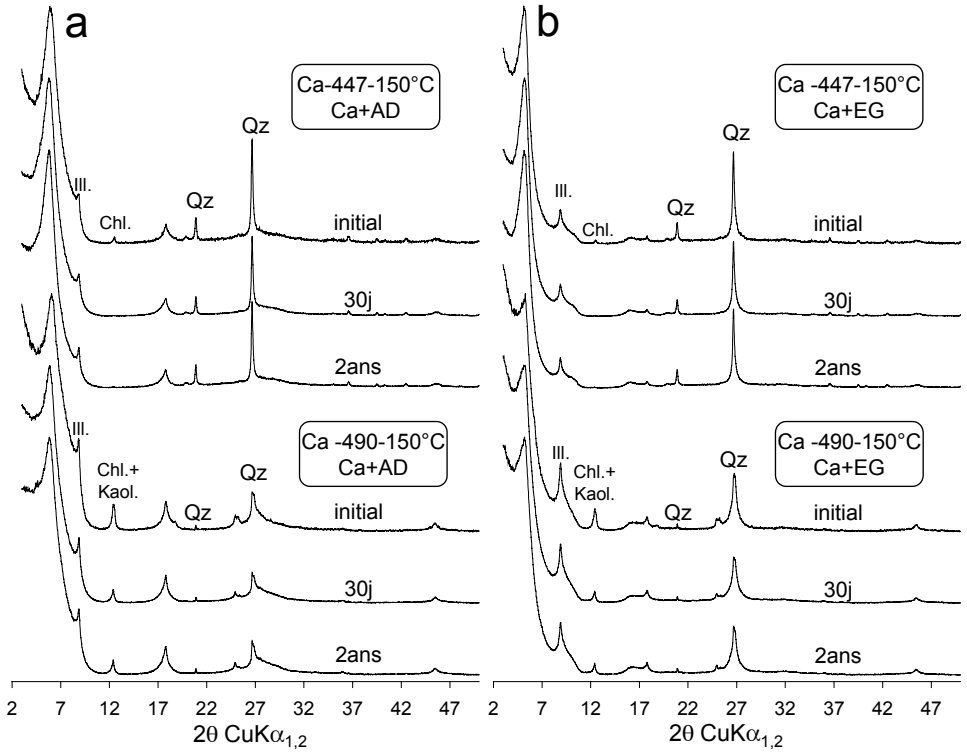

Figure V. 21. *Diffractogrammes expérimentaux des échantillons 447 et 490 saturés au calcium et chauffés à 80°C (Ca-447-80°C et Ca-490-80°C). (**a**) état Ca+AD et (**b**) état Ca+EG. Les positions des raies caractéristiques du quartz, illite, chlorite et kaolinite sont respectivement nommées Qz., Ill., Chl. et Kaol..*

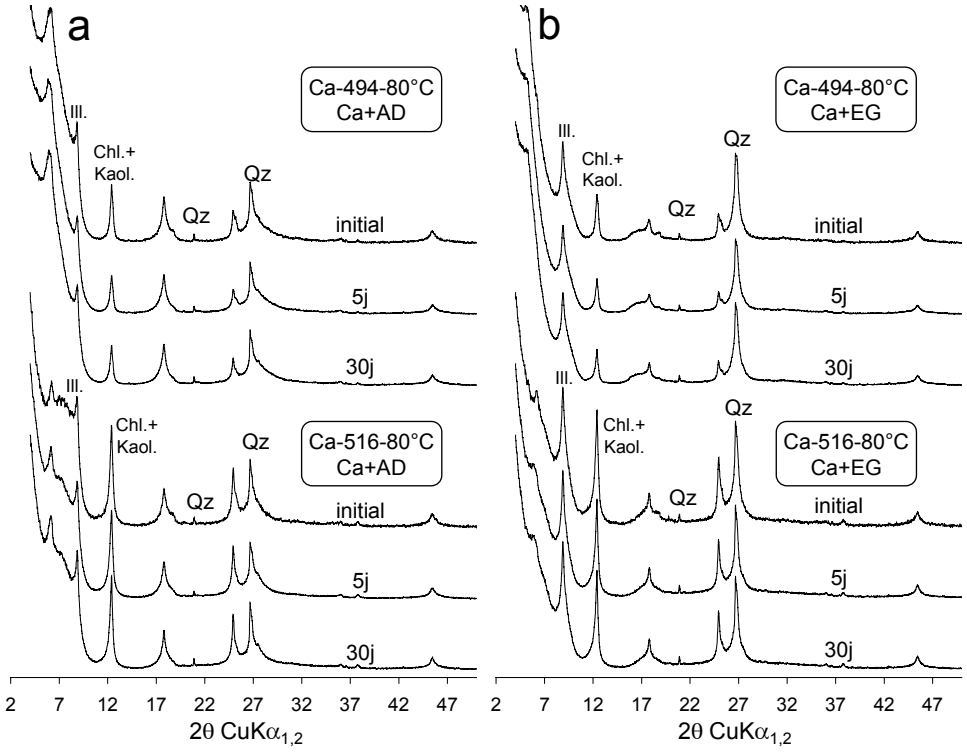

Figure V. 22. *Diffractogrammes expérimentaux des échantillons 494 et 516 saturés au calcium et chauffés à 80°C (Ca-494-80°C et Ca-516-80°C). (**a**) état Ca+AD et (**b**) état Ca+EG. Les positions des raies caractéristiques du quartz, illite, chlorite et kaolinite sont respectivement nommées Qz., Ill., Chl. et Kaol..*

V.2.3.5. Dissolution de la chlorite dans les échantillons du site MHM

Les expériences visant à reproduire l'impact d'une perturbation thermique ont montré que seule la chlorite semblait réactive dans le système. Il a été possible d'observer la dissolution de ce minéral pour les échantillons 447 et 490 alors qu'il n'est pas affecté pour les échantillons plus profonds. La Figure V. 23 montre ainsi une diminution progressive de la raie (002) en fonction de la durée de chauffage pour l'échantillon K-447-80°C, alors que pour l'échantillon K-447-150°C la disparition de cette raie est beaucoup plus rapide. La faible réactivité de la chlorite dans les échantillons plus profonds (494 et 516) pourrait indiquer un changement de nature de la chlorite avec la profondeur. Dans notre étude nous avons pu observer une chute systématique du pH, attribuée à l'oxydation des sulfures comme la pyrite. Dans des conditions acides les chlorites magnésiennes sont moins réactives que les chlorites ferrifères. Il est alors nécessaire de déterminer si la dissolution de la chlorite est liée à un phénomène purement thermique ou bien si elle est induite par la chute du pH et dont la cinétique de dissolution est favorisée par la température.

Dans le cadre de stockage de déchets radioactifs, si des conditions favorisant l'oxydation des pyrites et conduisant à la diminution du pH venaient à apparaître, celui ci serait rapidement tamponné par l'abondance de carbonates dans le système.

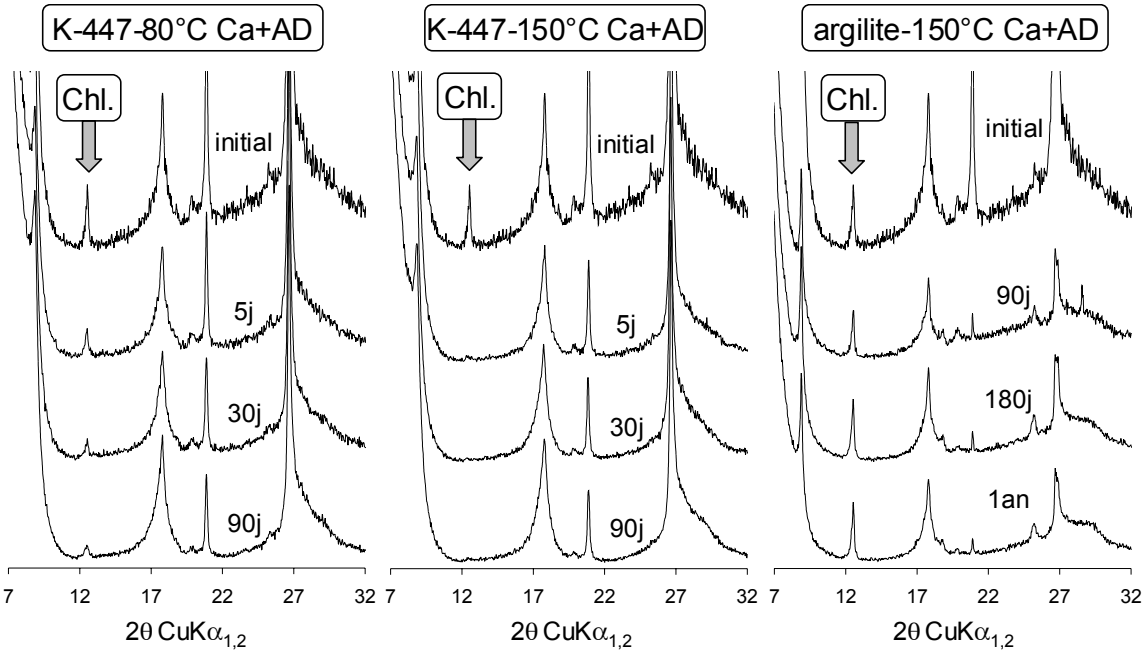

Figure V. 23. *Diffractogrammes de rayons X mettant en évidence la dissolution de la chlorite pour les échantillons K-447-80°C et K-447-150°C. Pas de dissolution pour les échantillons d'argilite chauffés à 150°C.*

Afin de vérifier cette dernière hypothèse, les échantillons d'argilite brute (argile+carbonate) ont été mis à réagir à 150°C. Pour ces échantillons, le fractionnement granulométrique est réalisé après réaction. Les échantillons 447 et 494 étant épuisés, nous avons utilisé les échantillons naturels 482 et 496 pour lesquels les profils diffractométriques sont similaires respectivement aux échantillons 447 et 494 (Claret, 2001). L'analyse chimique des solutions montre l'effet tampon des carbonates (Table V. 17). La baisse de pH induite par l'oxydation des pyrites

conduit à une dissolution des phases carbonatées et l'augmentation de la concentration en calcium dans la solution, permettant de retrouver des conditions proches de la neutralité.

	solution	*initiale*	~7	1322.6	622.2	80.2	1878.3	0.0	0.0	0.0	-
Ech.	Temp.	Durée	pH	Ca	Mg	K	Na	Si	Al	Fe	DOC
482	150	90	7.3	2546.0	198.1	225.2	2168.0	1.5	0.0	0.0	32.4
		180	6.8	2480.0	127.7	221.2	2209.0	1.6	0.0	0.0	44.7
		365	6.5	3058.0	94.7	282.3	2180.0	1.6	0.0	0.0	30.38
490	150	90	6.4	2203.0	226.3	215.8	1971.0	1.7	0.0	0.0	36.7
		180	6.8	2240.0	149.1	227.0	2020.0	1.4	0.0	0.0	50.7
		365	6.6	3169.0	56.8	316.4	1988.0	1.4	0.0	0.0	24.47
496	150	90	6.4	2197.0	209.7	201.2	1979.0	1.5	0.0	0.0	32.5
		180	6.8	2300.0	148.6	218.6	2051.0	1.4	0.0	0.0	50.0
		365	6.4	3050.0	121.3	271.8	2038.0	1.4	0.0	0.0	25.81
516	150	90	6.6	2269.0	215.9	172.1	1958.0	1.4	0.0	0.0	32.8
		180	7.0	2420.0	84.7	197.1	2072.0	1.2	0.0	0.0	52.2
		365	7.4	5208.0	10.0	352.6	1987.0	1.0	0.0	0.0	85.14

Table V. 17. *Chimie des solutions sur les échantillons d'argilite du site MHM à une température de 150°C. Les concentrations sont données en mg/L, les durées en jours.*

Les diffractogrammes expérimentaux des échantillons obtenus après élimination des carbonates et séparation de la fraction argileuse <2µm montrent que même après 1an de réaction à 150°C, la raie (002) n'est pas affectée (Figure V. 23). Ces résultats démontrent clairement que dans des conditions réelles de stockage, la chlorite n'est pas affectée.

V.3. Ce qu'il faut retenir

L'étude de l'impact d'une perturbation thermique réalisée dans ce travail de thèse a mis en évidence la très faible réactivité des minéraux argileux présents dans les séries du Callovo-Oxfordien. L'étude d'un système modèle constitué principalement de smectite et considérée comme la phase la plus réactive du système, a montré une grande stabilité structurale du minéral. Il n'a pas été possible, malgré la méthodologie mise en œuvre, de mettre en évidence la création de substitutions tétraédriques ou l'augmentation de la charge foliaire comme suggéré dans la littérature. La modélisation des diffractogrammes de rayons X des échantillons du site MHM a confirmé le modèle polyphasique décrit précédemment par Claret (2001). Nous avons pu mettre en évidence que la présence de potassium interfoliaire, considéré comme un facteur déstabilisant pour les smectites, était rapidement échangé par des cations provenant de la solution représentative des eaux du site MHM. La seule modification structurale significative observée pour les échantillons du site MHM concerne une déstabilisation de la chlorite pour les profondeurs -447 et -490m alors qu'aucune modification n'est observée pour ce minéral dans les échantillons plus profonds. Cette différence de réactivité semble, à

priori, liée à une cristallochimie différente en fonction de la profondeur, avec des chlorites plutôt ferrifères en haut de la série et des chlorites plutôt magnésiennes pour les échantillons plus profonds. Nous avons ainsi montré qu'outre l'influence de la température, la mise en place dans nos expériences de conditions acides, attribuées à l'oxydation des phases ferreuses comme la pyrite, semblait être le facteur prépondérant pour la déstabilisation de ce minéral. Dans le cadre d'un potentiel stockage de déchets radioactifs dans le site MHM, nous avons pu vérifier que la présence de carbonates en forte proportion induit un fort effet tampon sur le pH, inhibant alors la déstabilisation des chlorites.

CHAPITRE VI. Evolution de l'état d'hydratation des smectites en réponse à une modification physico-chimique du milieu

Ce chapitre est consacré à l'apport que représente la modélisation des diffractogrammes de rayons X des smectites pour l'étude de l'évolution structurale de ces dernières dans le contexte d'un milieu physico-chimique perturbé. Il est en effet apparu intéressant d'appliquer la méthodologie de simulation développée au cours de ce travail de thèse (c.f. § IV.2.) pour caractériser des modifications dans la composition chimique de l'espace interfoliaire. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Christophe Tournassat, qui a réalisé lors de son travail de thèse (ANDRA, LGIT, Grenoble) une caractérisation fine de la réactivité des smectites en présence de Fer et d'autres éléments par différentes techniques de chimie analytique et de modélisation chimique (Tournassat, 2003). La modélisation chimique et la modélisation des diffractogrammes de rayons X sont deux techniques indépendantes dont nous allons nous attacher à tester la cohérence par l'étude de l'influence sur la structure des smectites du pH ainsi que d'un fond ionique chloré. Il est aussi apparu intéressant de combiner ces deux techniques avec la technique spectroscopique proche infrarouge pour sonder localement l'influence des variations de composition chimique dans l'espace interfoliaire par analyse des fréquences de vibrations de l'eau interfoliaire. Une collaboration a ainsi été établie avec Emmanuel Rinnert réalisant une thèse ANDRA (LCPME, Nançy) sur l'étude de l'hydratation des smectites par spectroscopies vibrationnelles (Rinnert, 2004).

Dans une première partie de l'étude, portant sur l'impact du milieu physico-chimique sur la structure des smectites, nous nous sommes attachés à caractériser l'influence d'un fond chloré. Dans le contexte du stockage de déchets radioactifs Allemands, un des dispositifs envisagés repose sur l'enfouissement de ces déchets dans des couches sédimentaires salifères. Cependant l'altération de ces dépôts sédimentaires pourrait engendrer des solutions fortement chlorées. Hoffmann *et al.* (2004) ont pu montrer que les modifications induites par des solutions très chlorées sur la smectite constituant la bentonite envisagée comme barrière ouvragée étaient extrêmement faibles. Dans notre étude, nous nous sommes plus particulièrement

focalisés sur la validation, ou non, de la possibilité d'incorporation de paires ioniques $CaCl^+$ dans l'espace interfoliaire d'une montmorillonite de référence (SWy-2).

La possibilité de sorption de cette paire d'ion a été évoquée initialement par Sposito *et al.* (1983a, 1983b). Elle est depuis largement utilisée dans la modélisation chimique des échanges. La simulation des diffractogrammes de rayons X a donc été appliquée afin de vérifier la possibilité d'une telle sorption et de caractériser les modifications induites sur la structure du minéral.

Dans l'article suivant nous avons pu montrer qu'en comparaison avec une smectite ayant subi une saturation classique (saturation puis rinçages successifs à l'eau bi-distillée), une smectite préparée par filtration d'une solution saline concentrée présentait systématiquement une signature diffractométrique spécifique. Ces particularités affectent principalement la distance basale qui augmente, les largeurs des bandes qui diminuent et finalement les intensités relatives des raies 00ℓ qui sont modifiées. Il a ainsi été possible de montrer que les variations dans les intensités relatives des diverses raies 00ℓ étaient principalement liées à une augmentation de la densité électronique dans l'espace interfoliaire, attribuable à la présence de paires ioniques $MeCl^+$ (Me = Ca, Sr ou Mg). En effet, les paires ioniques sont monovalentes et pour compenser la même quantité de charge foliaire il faut deux fois plus de paires ioniques que de cations bivalents dans une saturation classique, induisant une forte modification de la densité électronique dans l'espace interfoliaire. La simulation des diffractogrammes obtenus pour une smectite avec Ca^{2+} ou bien $CaCl^+$ dans l'interfoliaire a confirmé cette hypothèse.

Pour l'échantillon présentant une incorporation de paires ioniques $CaCl^+$, la modélisation structurale a également mis en évidence l'existence d'un état d'hydratation unique 2W alors qu'une telle homogénéité n'a jamais été atteinte au cours de l'étude des propriétés d'hydratation de cet échantillon (c.f. § IV.2.3.1.) et ce, même pour de très fortes valeurs de l'humidité relative. De plus, cet état bi-hydraté est stable et l'échantillon ne se déshydrate pas même à une humidité proche de 20%. La modélisation a également permis de déterminer que l'épaisseur des feuillets 2W était plus grande pour cet échantillon, probablement en raison de la présence d'une plus grande quantité d'espèces interfoliaires ainsi que de la présence d'anion Cl^- au rayon ionique important (rayon ionique 1.81 Å pour Cl^- et 1.00 pour Ca^{2+} - Shannon, 1976)). L'important encombrement stérique induit par la présence de paires d'ions et confirmé par des analyses en proche infrarouge, provoque la disparition des fluctuations des espaces interfoliaires d'un feuillet à l'autre. Cette disparition de fluctuations caractérisée dans nos simulations par le paramètre σ_z = 0.0 Å est également obtenue uniquement pour ce traitement et n'a pas pu être observée dans l'étude des propriétés d'hydratation (c.f. § IV.2.3.1.) de cette smectite. La combinaison d'un état d'hydratation unique 2W, de l'absence de fluctuations dans les épaisseurs des espaces interfoliaires et de l'augmentation légère du nombre de feuillets dans l'empilement est responsable de la diminution des largeurs des raies pour cet échantillon.

L'ensemble de ces résultats est détaillé dans un article accepté pour publication dans *Clays & Clay Minerals* (Ms 912 – c.f. § V.1.).

La seconde partie de l'étude de la réactivité structurale des smectites porte sur l'influence du pH et vise à pouvoir confronter la méthode de simulation des diffractogrammes de rayons X avec la modélisation chimique. Dans le contexte des déchets radioactifs, cette étude peut se révéler intéressante pour connaître l'impact d'une perturbation chimique sur le comportement de la barrière ouvragée. En effet,

l'utilisation de sur-containers en béton ou l'utilisation des liants hydrauliques pour des ouvrages de génie civil pourrait conduire à une augmentation du pH et nous avons vu dans le chapitre précédent que l'oxydation des pyrites conduisait à une baisse du pH. Pour cette étude nous avons donc caractérisé l'influence du pH sur la composition de l'interfoliaire et sur l'état d'hydratation d'une montmorillonite SWy-2 saturée Ca.

En conditions acides, un changement de l'état d'hydratation initialement 2W (pH neutre) vers un état principalement 1W (pH = 0.14) est observé. Ce changement est corrélé avec l'échange des cations Ca^{2+} par des protons, observé par l'analyse chimique et prédit par la modélisation chimique. Pour la simulation des diffractogrammes de rayons X nous avons associé les feuillets 1W aux feuillets saturés uniquement par des protons (sous la forme H_3O^+) et les feuillets 2W uniquement saturés par des cations Ca^{2+}. Une parfaite corrélation des données quantitatives acquises par la modélisation structurale et la modélisation chimique a mis en évidence la complémentarité de ces deux techniques pour la caractérisation de l'échange Ca-protons mais aussi la pertinence de chacune de ces deux méthodes.

Dans cette étude, un effort a été fait pour caractériser au mieux les changements structuraux lors de la transition entre les deux états d'hydratation prédominants. Les structures obtenues à des valeurs de pH intermédiaires ($1.28 < pH < 1.93$) sont extrêmement hétérogènes et ont représenté un challenge méthodologique pour la simulation des diffractogrammes. Cependant, la stratégie de simulation développée dans ce travail de thèse a permis de reproduire ces structures extrêmement hétérogènes, par l'addition de plusieurs structures (jusqu'à quatre structures différentes). Les épaisseurs de feuillets 2W, 1W et 0W ont été trouvées constantes pour tous les échantillons acides, permettant de mieux contraindre les modèles structuraux. En effet, grâce à cette contrainte, la reproduction des structures hétérogènes a pu être réalisée par une correcte distribution des feuillets dans les diverses structures considérées. La combinaison de ces deux techniques a en outre permis d'obtenir des informations complémentaires dans la caractérisation de cet échange. En effet, nous avons pu montrer que l'échange survenait feuillet par feuillet. De plus, l'analyse des modèles structuraux obtenus par modélisation des diffractogrammes a permis de considérer que cet échange se produisait aléatoirement dans l'empilement de feuillets.

En conditions basiques, aucune modification significative de l'état d'hydratation n'a été observée. Pour expliquer l'augmentation de la teneur en calcium semblant être sorbé dans l'argile, certains auteurs ont émis l'hypothèse de l'incorporation de paires $CaOH^+$ dans l'espace interfoliaire des smectites (Tournassat *et al.*, 2004a, 2004b; Charlet et Tournassat, 2005). Pour vérifier cette hypothèse la même méthodologie que celle appliquée pour valider l'existence de paires $CaCl^+$ a été utilisée (c.f. § V.1.). D'un point de vue de la diffraction des rayons X et du proche infrarouge il ne semble pas que des paires $CaOH^+$ soient incorporées dans l'interfoliaire, rejetant ainsi l'hypothèse précédemment émise. L'augmentation de la teneur en Ca sorbé est alors préférentiellement attribuée à la cristallisation de phases CSH additionnelles en accord avec les résultats de Claret *et al.* (2002).

L'ensemble de ces résultats est détaillé dans un article sous presse pour publication dans *Geochimica & Cosmochimica Acta* (Ms W2963, c.f. § V.2.).

VI.1. Insertion de paires ioniques $CaCl^+$ dans l'interfoliaire des smectites

Experimental evidence for calcium-chloride ion pairs in the interlayer of montmorillonite. A XRD profile modelling approach

Accepté pour publication dans Clays & Clay Minerals.

Version révisée.

Eric Ferrage[1,2,*], Christophe Tournassat[2,3], Emmanuel Rinnert[2,4], Laurent Charlet[1], Bruno Lanson[1]

[1] Environmental Geochemistry Group, LGIT, CNRS – Joseph Fourier University, P.O. Box 53, 38041 Grenoble, France
[2] ANDRA, Parc de la Croix Blanche 1/7 rue Jean Monnet, 92298 Châtenay-Malabry Cedex, France
[3] BRGM, 3 avenue Claude Guillemin, 45060 Orléans Cedex 2, France
[4] Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement,UMR 7564 CNRS-Université Henri Poincaré, 405 rue de Vandoeuvre,54600 Villers-Lès-Nancy, France.

*Corresponding author: eric.ferrage@obs.ujf-grenoble.fr - Address: Environmental Geochemistry Group, LGIT, CNRS – Joseph Fourier University, P.O. Box 53, 38041 Grenoble, France

Keywords: montmorillonite, ion pairs, XRD profile modelling.

ABSTRACT

Montmorillonite was equilibrated with high normality Cl^- solutions to assess the resulting presence of $MeCl^+$ ion pairs in smectite interlayers as suggested by chemical modeling of cation exchange experimental studies. Structural modifications induced by the presence of such ion pairs, and more especially those in relation to smectite hydration properties, were characterized from the modeling of experimental X-ray diffraction (XRD) profiles. As compared to those obtained from samples prepared at low ionic strength, XRD patterns from montmorillonite equilibrated in high ionic strength $CaCl_2$ solutions exhibited a small positional shift of 00ℓ basal reflections indicating a higher layer thickness and leading to an improved rationality of reflection positions, an intensity increase of these basal reflections, and a decrease in their width. All of these qualitative modifications are related to the existence of a more homogeneous hydration state with the presence of two sheets of H_2O molecules in smectite interlayers (2W layers). These structural changes are related to the presence of $CaCl^+$ ion pairs in smectite interlayers as shown by the modeling of experimental XRD patterns. The presence of the ion pairs leads to a more homogeneous hydration state with the sole presence of 2W layers at 40% relative humidity (RH), whereas layers with contrasting hydration states coexist in samples prepared at low ionic strength. In addition, the stability of this homogeneous 2W hydration state is extended toward low RH values. Furthermore, the increased amounts of interlayer species (ion pairs and H_2O molecules), which are confirmed by near infrared diffuse reflectance spectroscopy results, and the larger size of $CaCl^+$ pairs as compared to Ca^{2+} cations lead to a more stable layer thickness most probably as a result of decreased layer corrugation. Similar results were obtained for Sr and Mg cations.

INTRODUCTION

Bentonite, a clay material mainly constituted of smectite, is considered a potential engineered barrier material for nuclear waste disposal. In high- and intermediate-level long-lived radioactive wastes (ILLW wastes) disposal sites, one possible disposal method may involve vitrified waste placed in containers and overpacks, encased in exogenous materials (near-field engineered barrier) and buried in a clay-rich geological formation (far-field barrier). The potential of smectite as near- to far-field barrier material arises from the combination of mechanical self-healing ability, low hydraulic conductivity and high sorption capacities. The latter feature is expected to prevent or to delay the radionuclide migration. However, the initial properties of smectite could be significantly altered as a consequence of storage-induced perturbations. For example, the use of concrete for waste overpacks or the oxidation of pyrite, which is often present as an accessory mineral in the geological environment, can induce a wide pH-range in solutions in contact with the clay barriers. In turn such perturbations of the solution chemistry may lead to structural changes affecting both ethe geological host formation and the clay engineered barrier.

An octahedral sheet sandwiched by two tetrahedral sheets builds up smectite layers. Substitutions in either tetrahedral or octahedral sites induce a permanent negative charge, balanced by the presence of hydrated interlayer cations. The relationship between interlayer cation composition and the composition of the solution in contact with clay surfaces has been studied for decades, and cation exchange thermodynamics have been developed to model the composition in the clay interlayers (Vanselow, 1932a; Sposito, 1977; Elprince *et al.*, 1980; Shainberg *et al.*, 1980; Sposito, 1981; Sposito *et al.*, 1981; Sposito, 1984; Fletcher and Sposito, 1989 and references therein). In the 1980's, Sposito *et al.* (1983a, 1983b) first suspected the sorption of cation – chloride ion pairs from the comparison between Mg-Na and Ca-Na exchange experiments performed in perchlorate and chloride anionic backgrounds. High exchange selectivity coefficients were found for these complex monovalent cations as compared to simple monovalent cations (Fletcher and Sposito, 1989). The relevance of this cation – anion – clay interaction model was further assessed by various exchange experiments (Suarez and Zahow, 1989; Rhue and Reve, 1990) producing conflicting data and various conceptual models. Despite a detailed analysis of the source of apparent conflicts between these data (Sposito, 1991), owing principally to experimental conditions such as clay content, divalent cation – chloride ion pairs are usually not considered in thermodynamic exchange calculations. Sorption of divalent metal – chloride ion pairs in the interlayer of clay minerals was confirmed recently from cation exchange experiments (Tournassat *et al.*, 2004a; Tournassat *et al.*, 2004b) and from the modeling of the interlayer composition in clay particles equilibrated with seawater (Tournassat *et al.*, 2004b; Charlet and Tournassat, 2005). These authors also suspected the presence of $CaOH^+$ ion pairs as exchangeable cation at high pH. However, the location of sorbed cation-chloride and cation-hydroxide ion pairs were not readily identified by spectroscopy or diffraction methods as opposed to other cations (Hyun *et al.*, 2000; Schlegel *et al.*, 2001); even if recent studies by nuclear magnetic resonance have revealed the coexistence of Cd^{2+} and $CdCl^+$ in the interlayers of smectites equilibrated in high-concentration cadmium chloride solutions (Di Leo and O' Brien, 1999; Di Leo and Cuadros, 2003).

The impact of smectite interlayer composition on smectite hydration has been extensively studied using X-ray diffraction (XRD) from the positions of (00ℓ) basal reflections. With increasing moisture in its environment, smectite expanded in different steps, corresponding to the intercalation of 0, 1, 2 or 3 sheets of H_2O molecules in the interlayer (Nagelschmidt, 1936; Bradley *et al.*, 1937; Mooney *et al.*, 1952; Norrish, 1954; Walker, 1956). From these pioneer studies, it is now commonly accepted that the expandability of 2:1 phyllosilicates is controlled by factors such as the nature of interlayer cations, the layer charge and its location (octahedral vs. tetrahedral). These general observations have led authors to propose different models in which crystalline swelling is controlled by a balance between the repulsive forces due to 2:1 layers interactions and the attractive forces between hydrated interlayer cations and the negatively charged surface of siloxane layers (Norrish, 1954; Van Olphen, 1965; Kittrick, 1969a; Kittrick, 1969b; Laird, 1996; Laird, 1999). The development of X-ray diffraction modeling techniques allows these observations to be refined by investigating defective structures such as those resulting from the coexistence of layers having different thicknesses (Ben Brahim *et al.*, 1983; Ben Brahim *et al.*, 1984; Bérend *et al.*, 1995; Cases *et al.*, 1997; Cuadros, 1997). Ferrage *et al.* (2005a,b) used a similar modeling approach to determine the hydration properties of montmorillonite and beidellite and observed that (i) the nature of the interlayer cation and its ability to sorb water molecules determines the layer thickness of the bi-hydrated and monohydrated layers and confirmed that (ii) relative proportions of the different layer types, which correspond to different hydration states, are determined by smectite layer charge and charge location.

The present work aims at characterizing the variation of montmorillonite hydration state as a function of the anionic background in order to improve understanding of smectite reactivity in disturbed chemical conditions, such as those expected to occur in near- and/or far-field barriers. From XRD data, the present study focuses on the effect of chloride on Ca-exchanged montmorillonite to assess the presence of cation – chloride ion pairs in the smectite interlayer. Additional near infrared diffuse reflectance spectroscopy data was used to study the local arrangement of H_2O molecules around interlayer species.

MATERIALS AND METHODS

Sample preparation

The smectite used for this study was the SWy-2 montmorillonite reference from the Source Clay Repository of The Clay Mineral Society with structural formula (Stucki *et al.*, 1984): $[(Al_{3.01}\ Fe_{0.43}\ Mg_{0.56})(Si_{7.97}\ Al_{0.03})O_{20}(OH)_4]\ M^+_{0.72}$. This montmorillonite is originally Na-saturated, and exhibits a low octahedral charge and extremely limited tetrahedral substitutions (Mermut and Lagaly, 2001).

Size fractionation was performed by centrifugation to obtain a suspension of the <2 µm size fraction. Ion-exchange processes were achieved on this clay separate at room temperature with 1 $mol.L^{-1}$ aqueous saline solutions of $MeCl_2$ (Me = Ca, Sr or Mg) prepared from analytical grade reagents and deionized water (milli-Q/18.2 $M\Omega\ cm^{-1}$). SWy-2 suspensions in these saline solutions were shaken mechanically for 24h before separation of the solid fraction by centrifugation and addition of fresh saline solution. These steps were repeated three times to ensure a complete cation

exchange. Then MeCl-SWy samples were prepared by direct filtration of the clay suspension whereas for Me-SWy samples, excess salt was washed out by four 24h cycles that included sedimentation, removal of the supernatant and immersion in deionized water.

Choice of experimental conditions

Figure 1 shows the montmorillonite interlayer composition computed as a function of ionic strength in $CaCl_2$ ion background, according to thermodynamics data reported by Tournassat *et al.* (2004b - Table 1).

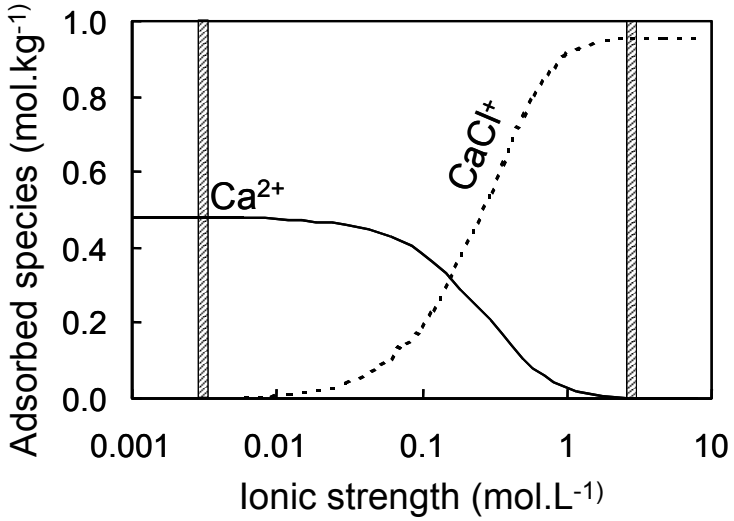

***Figure 1**. Calculated cationic composition of smectite interlayers as a function of ionic strength in a $CaCl_2$ ionic background. Simulation parameters are listed in Table 1. Solid line: sorbed amount of Ca^{2+} in mol.kg^{-1}. Dotted line: sorbed amount of $CaCl^+$ in mol.kg^{-1}. The gray bar indicates the 1 M $CaCl_2$ ionic background used for preparation of sample CaCl-SWy. The open bar indicates the low ionic strength conditions used for preparation of sample Ca-SWy*

Exchange reaction	log K_v
$2\ NaX + Ca^{2+} \Leftrightarrow CaX_2 + 2\ Na^+$	0.4
$NaX + H^+ \Leftrightarrow HX + Na^+$	0.0
$NaX + CaCl^+ \Leftrightarrow CaClX + Na^+$	2.5

***Table 1**. Cation exchange selectivity coefficients (K_v) reported by Charlet and Tournassat (2004) for Na and Ca species including $CaCl^+$ ion pairs.*

Simulations were performed using the Phreeqc2 code (Parkhurst and Appelo, 1999) using Vanselow's thermodynamics convention (Vanselow, 1932b) as this versatile computer code is amenable to various conventions used to describe cation exchange. According to Figure 1, Ca^{2+} should be the sole calcium interlayer species when the ionic strength value (I) is lower than 0.01 mol.L^{-1}, whereas $CaCl^+$ presumably becomes the unique interlayer cation when I is higher than 2 mol.L^{-1}. Computed interlayer compositions are similar if Sr or Mg are considered. Hence, Me-SWy and MeCl-SWy samples correspond to two ionic strength values for which the predicted interlayer composition of smectite is completely different, *e.g.*, Me-SWy samples (Me = Ca, Sr or Mg) at I < 0.01 mol.L^{-1} and MeCl-SWy samples and I = 2.7 mol.L^{-1} (corresponding to a total normality of 1 mol.L^{-1} $MeCl_2$ solution).

X-ray diffraction

For XRD analysis, suspension aliquots were poured through a Millipore filter (0.4µm) and the resulting clay films were transferred onto a previously weighed glass slide. The oriented preparations obtained were then dried at room temperature and the mass of montmorillonite on the glass slide was measured for the needs of X-ray diffraction modeling. XRD patterns were then recorded using a Bruker D5000 diffractometer equipped with an Ansyco rh-plus 2250 humidity control device coupled to an Anton Paar TTK450 chamber. Experimental measurement parameters were a 0.04°2θ step size and 6s counting time per step. The divergence slit, the two Soller slits, antiscatter and resolution slits were 0.5°, 2.3°, 2.3°, 0.5° and 0.06°, respectively.

For each sample, XRD patterns were recorded in a range of time that did not exceed two days after glass slide preparation to avoid kinetically driven dehydration of the montmorillonite. A 15 min waiting period was observed before the measurements to ensure hydration equilibration at the desired relative humidity (RH).

X-ray diffraction modelling

Experimental XRD patterns were fitted using a trial-and-error approach and the program of Drits and Sakharov (1976). Instrumental and experimental factors such as horizontal and vertical beam divergences, goniometer radius, slide length and sample thickness were measured and introduced without further refinement. The linear absorption coefficient (µ*) and z-coordinates of the 2:1 silicate layer were set as recommended by Moore and Reynolds (1997). The distribution of coherent scattering domain sizes (N) was assumed to be lognormal and characterized by its mean value (Drits *et al.*, 1997b). Sigmastar parameter (σ*), which corresponds to the distribution of particle orientation in the sample, was considered as a variable parameter (Moore and Reynolds, 1997). A σ_z parameter, which corresponds to atomic position fluctuations leading to a disorder of the second type (Guinier, 1964; Drits and Tchoubar, 1990), was also refined. This latter parameter can be described as the deviation of the layer thickness from a mean value.

The three layer types corresponding to the hydration states reported for montmorillonite in non-saturated conditions are the following: dehydrated (0W) layers with interlayer cations in the centre of the interlayer, mono-hydrated (1W) layers with interlayer cations and H_2O molecules in the same central plane, and bi-hydrated (2W) layers with the central cation plane sandwiched between two planes of H_2O molecules at a distance of 1.2 Å along the c* axis (Ferrage *et al.*, 2005a). The quality of fit to the experimental patterns was assessed using the Rp parameter (Howard and Preston, 1989). This unweighted parameter was chosen as being mostly influenced by intense peaks such as the (001) reflection, where most information on the relative proportions of different layer thickness is concentrated. Calculated XRD patterns are cut at ~5°2θ CuKα because of significant background discrepancies over the low-angle region, possibly resulting from an incorrect description of crystalline defects as proposed by Plançon (2002). However, the shapes of the (00ℓ) reflections calculated using either model are similar and the low-angle misfit does not challenge the results obtained in this study (Ferrage *et al.*, 2005a).

Near Infrared Diffuse Reflectance analysis

Near infrared diffuse reflectance (NIR-DR) spectra were recorded using a Perkin Elmer 2000 FTIR spectrometer equipped with a deuterated triglycine sulphate (DTGS) detector, a tungsten-halogen source and a quartz beam-splitter. Spectra were collected using a spectral resolution of 8 cm^{-1}. The optical device used is based on the Harrick© equipment. Diffuse reflectance spectra were recorded from 4000 to 8000 cm^{-1} as the sum of 50 individual scans. Samples were placed into an Harrick© cell in which temperature and pressure were controlled from 25°C to 100°C and from 10^{-4} Pa to 10^{5} Pa, respectively. Sample temperature was measured by a Pt resistance which allows measurements with an accuracy better than 0.1°C. Spectra of hydrated samples were first recorded before pumping, when samples were equilibrated with room humidity, which was equal to (40 ± 5) %. Samples were subsequently out-gassed at 60°C for 16 hours under a residual pressure of ~5.10^{-3} Pa and spectra were then recorded at 25°C under a residual pressure of 5.10^{-4} Pa. The reported diffuse reflectance, R, is defined as:

$$R = -\log \frac{I_S^D(\sigma)}{I_0^D(\sigma)} \quad (1)$$

where I_S^D is the measured diffused irradiance of the sample, I_0^D the measured diffused irradiance of the reference, and σ the wavenumber. The reference was taken at 24.8°C from a KBr powder dried under a residual pressure of 5.10^{-3} Pa.

For clay samples, the spectral domain presented in this study can be split in two regions. From 4550 to 5500 cm^{-1}, only H_2O molecules can be observed from the combinations of stretching and bending modes. From 6500 to 7500 cm^{-1}, overtones of stretching modes of all hydroxyl groups, both from interlayer H_2O molecules and from the silicate framework, are visible Burneau *et al.*, 1990; Madejova *et al.*, 2000b). In previous IR studies of smectites, fundamental stretching modes have been reported over the 3370-3670 cm^{-1} range (Madejova *et al.*, 2000b; Vantelon *et al.*, 2001; Bishop *et al.*, 2002). Consequently, the frequency range calculated for the first stretching overtone extends from 6575-7175 cm^{-1}, with a 82.5 cm^{-1} anharmonicity coefficient for OH groups (Burneau and Carteret, 2000).

RESULTS AND DISCUSSION

Qualitative description of Me- and MeCl-SWy XRD patterns

XRD patterns recorded at 40% RH for Ca- and CaCl-SWy samples are shown on Figure 2a, whereas $d_{(001)}$ values and departure from rationality ξ, calculated as the standard deviation of $\ell \times (00\ell)$ values, are reported in table 2, an increased ξ parameter being indicative of interstratified structures.

A small shift of the (001) reflection towards lower angles is visible for the XRD pattern of sample CaCl-SWy as compared to sample Ca-SWy, corresponding to a small increase of layer thickness rather than to a lower coherent scattering domain size (CSDS) along the c* axis as peak width is lower for sample CaCl-SWy. An intensity increase of (002), (003), (004) and (005) reflections, together with their sharpening, is also visible on the XRD pattern of sample CaCl-SWy as compared to sample Ca-SWy. Finally, the lower ξ parameter measured for sample CaCl-SWy indicates a more homogeneous hydration state in this sample as compared to

sample Ca-SWy. To verify that the observed modifications are not related to the ionic strength of the suspension, the same experiment was performed on Na-SWy and NaCl-SWy samples and identical XRD patterns, within experimental reproducibility, were obtained for the two samples (Figure 2b, Table 2).

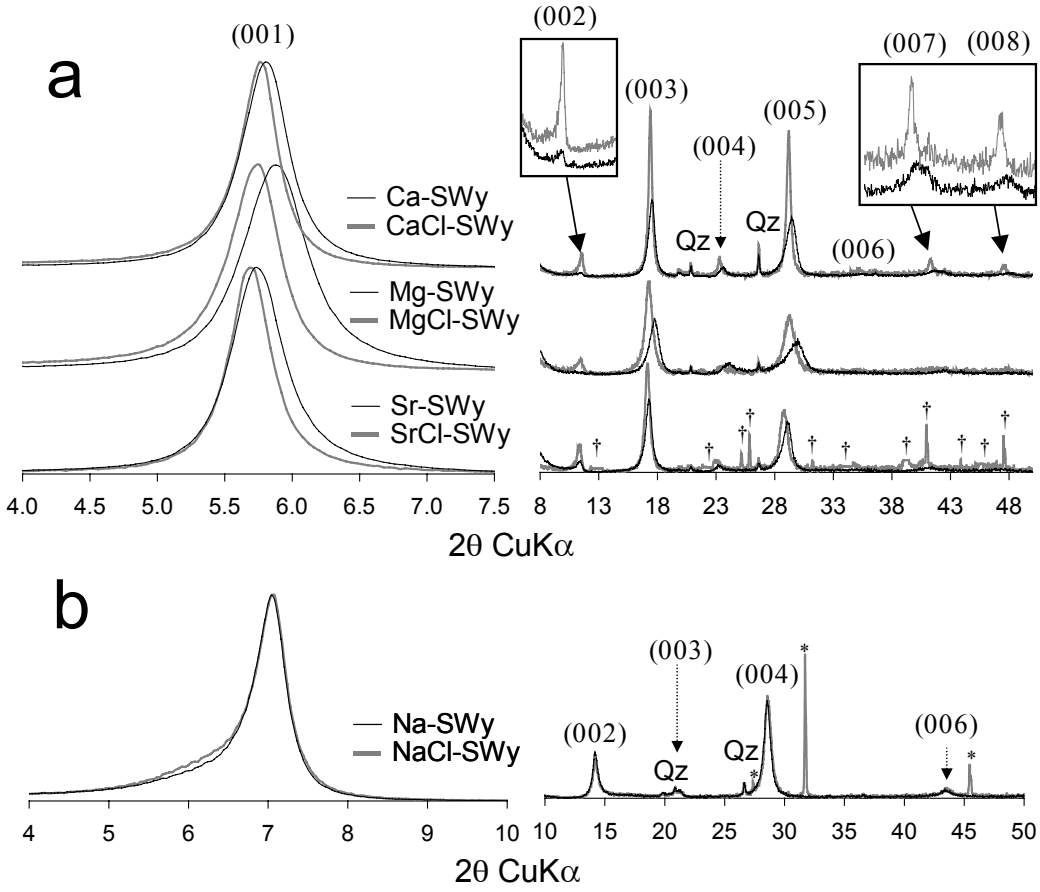

***Figure 2**. Experimental XRD patterns obtained for Me- and MeCl-samples. (**a**) Me = Ca, Mg, and Sr. (**b**) Me = Na. Intensities in the high-angle region (8-50°2θ) are scaled up (×15 in **a** and ×5 in **b**). (002) and (007) and (008) reflections are zoomed up for Ca- and CaCl-SWy samples. Quartz, $SrCl_2$ and NaCl impurities are marked as Qz, † and *, respectively.*

Sample	$d_{(001)}$	ξ / X_i
Ca-SWy	15.23	0.15/5
CaCl-SWy	15.32	0.03/8
Mg-SWy	15.03	0.09/5
MgCl-SWy	15.40	0.12/8
Sr-SWy	15.40	0.09/5
SrCl-SWy	15.53	0.04/5
Na-SWy	12.54	0.04/4
NaCl-SWy	12.54	0.04/4

***Table 2**. Basal reflection qualitative describers (position and rationality) determined for Me- and MeCl-SWy saturated samples (Me = Ca, Mg or Sr) at 40% RH. The 001 reflection position ($d_{(001)}$) is given in Å. The ξ parameter (in Å) which accounts for the departure from rationality of the 00ℓ reflection series is calculated as the standard deviation of the ℓ×d(00ℓ) values calculated for the X_i measurable reflections over the 2-50°2θ Cu Kα angular range.*

For Mg-, MgCl-, Sr-, and SrCl-SWy samples, observations similar to those reported for Ca- and CaCl-SWy samples were made (Figure 2a). However for sample SrCl-SWy, the presence of $SrCl_2$ salt precipitation prevents a precise observation of the high angles XRD pattern region. A $d_{(001)}$ increase is observed from 15.03 Å for sample Mg-SWy to 15.40 Å for sample MgCl-SWy, and from 15.40 Å for sample Sr-SWy to 15.53 Å for sample SrCl-SWy, this increase being systematically associated with a sharpening of the (001) reflection (Table 2 – Figure 2a). In addition, the ξ parameter decreases for sample SrCl-SWy as compared to sample Sr-SWy, whereas it increases slightly for MgCl-SWy as compared to Mg-SWy (Table 2). However, the ξ parameters determined for all samples are low (<0.15 Å) implying homogeneous hydration states in all cases.

Origin of the observed structural changes

Hydration homogeneity and layer fluctuation. To assess further the hydration homogeneity, the full width at half maximum intensity (FWHM) of all measurable (00ℓ) reflections is plotted, after correction by a cosθ factor to compensate for particle-size broadening, as a function of the ℓ index (Figure 3). For a given sample (Me-SWy or MeCl-SWy) all FWHM values are aligned. If different layer types were interstratified in the samples, such a steady broadening of (00ℓ) reflections would not be observed. Rather, interstratification of layers exhibiting different layer thickness values as a result of their contrasting hydration states would lead to a random broadening of (00ℓ) reflections as a function of the ℓ index. For a given (00ℓ) reflection this broadening can be predicted from Méring's principle (Méring, 1949; Moore and Reynolds, 1997).

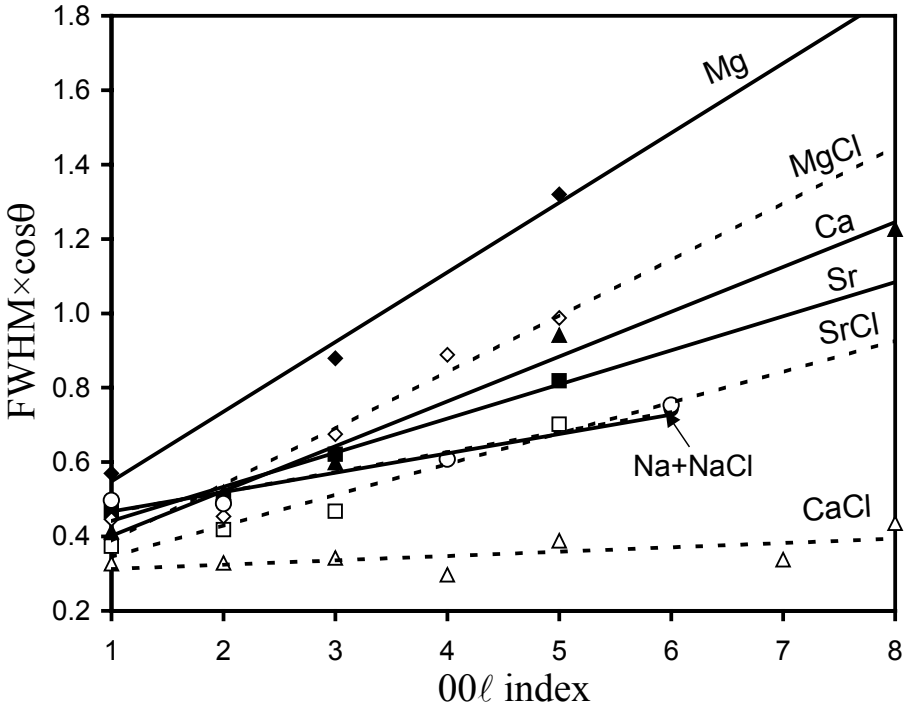

***Figure 3**. Evolution of the full width at half maximum intensity (FWHM) measured on (00ℓ) basal reflection as a function of the ℓ index for Me- and MeCl-SWy samples (solid and dashed lines, respectively – Me = Ca, Mg, Sr and Na).*

The high hydration homogeneity of the different samples deduced from both the low ξ values and from the linear dependence of (00ℓ) reflection FWHMs on ℓ

index makes it possible to interpret the slopes of the linear correlations shown on Figure 3 as indicative of layer thickness fluctuations. These fluctuations are similar to strains and induce peak broadening of (00ℓ) reflections steadily increasing with ℓ index (Kodama *et al.*, 1971). The slope of this linear correlation is dramatically decreased for sample CaCl-SWy as compared to sample Ca-SWy, thus indicating a lower layer thickness variability for the former sample. For Mg- and MgCl-SWy samples on the one hand and for Sr- and SrCl-SWy samples on the other, the slopes of the linear correlations are similar even though MgCl- and SrCl-SWy samples have lower FWHM values than the corresponding Mg- and Sr-SWy samples.

Distribution of intensity. Another significant feature of experimental patterns recorded for Me- and MeCl-SWy samples is the intensity modification of (00ℓ) reflections and especially that of the (002) reflection, which is strongly increased in MeCl-SWy samples as compared to the corresponding Me-SWy samples. As discussed above similar high hydration homogeneity is expected for all samples, and reflection intensity is directly related to the structure factor of the main layer type, which in turn includes the scattering factors of all its building atoms. As a consequence, the structure factor of the different (00ℓ) reflections and thus their intensity ratio are modified if additional elements as ion pairs are introduced in montmorillonite interlayers. If smectite interlayers incorporate $MeCl^+$, the increase in electronic density as compared to interlayer Me^{2+} species results both from the presence of Cl^- anions and from the monovalent character of the $MeCl^+$ ion pair. As a result, the amount of interlayer species has to be doubled to compensate for the permanent layer charge deficit. The modification of the electronic density resulting from the presence of monovalent ion pairs as compared to divalent cations can be estimated from the number of electrons corresponding to each charge compensating species. Ca^{2+} cations hold $18e^-$, that is $9e^-$ per charge unit (c.u.). This index (η) corresponds to the atomic scattering factor for $\theta=0$ weighted for the cation valency. As Cl^- anions hold $18e^-$, $CaCl^+$ ion pairs have $36e^-$/c.u.. Similar calculations for other divalent cations lead to the following values: $\eta Mg^{2+}=6e^-$/c.u., $\eta MgCl^+=30e^-$/c.u., $\eta Sr^{2+}=18e^-$/c.u. and $\eta SrCl^+=54e^-$/c.u..

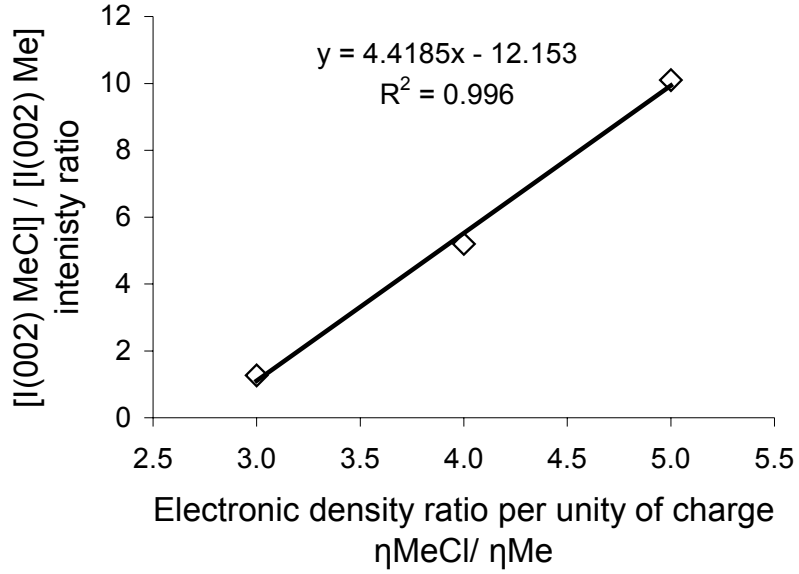

***Figure 4**. Intensity ratio of (002) reflections measured on MeCl- and Me-SWy XRD patterns as a function of the scattering factor ratio (η) between $MeCl^+$ and Me^{2+} interlayer species (Me = Ca, Mg or Sr), weighted for their valency (see text for details).*

In agreement with this basic approach, the integrated intensity ratio between $(002)_{MeCl+}$ and $(002)_{Me2+}$ reflections is linearly correlated to the η ratio between the two compensating species ($\eta MeCl^+/\eta Me^{2+}$ – Figure 4). This correlation strongly supports the presence of ion pairs in the interlayers of MeCl-SWy samples.

Ca- and CaCl-SWy XRD profile modelling

The possible presence of $CaCl^+$ ion pairs in smectite interlayers may be further assessed from the modeling of the whole experimental XRD patterns. For each pattern modeling, two mixed-layer structures (MLSs) that can contain one (periodic structure), two or three layer types (0W, 1W, 2W) randomly interstratified (R=0) were considered to account for the hydration heterogeneity. The presence of two MLSs does not imply that two populations of particles are physically present in the sample. Due to layer charge distribution, the smectite structure may incorporate layers exhibiting different hydration states as a function of the relative humidity (Ferrage *et al.*, 2005a). As a result, special attention was paid to have strictly identical chemical composition and z-coordinates for each layer type, as well as sigmastar σ^*, and σ_z in the two MLSs.
The strategy used for XRD profile modeling has been to mimic as closely as possible the (001) reflection with a MLS as homogeneous as possible, that is containing as few different layer types as possible. If it proved necessary to obtain a good fit, a second MLS was introduced to fill the gaps between calculated and experimental patterns, and to better account for the hydration heterogeneity of the sample. Finally the structure of the different layer types, and more especially their interlayer structure, was refined to reproduce the intensity distribution over the whole angular range.

Sample Ca-SWy. Qualitatively, the XRD pattern of sample Ca-SWy recorded at 40% RH exhibits diffraction maxima forming an almost rational series corresponding to 2W layers. Asymmetries on the high-angle side of the (001) reflection and on the low-angle side of the (005) reflection indicate the interstratification of other layer types (Figure 2). Accordingly, two structures were used to fit the experimental XRD pattern (Figure 5). The first one contains only 2W layers (layer thickness = 15.18 Å – Figure 5a – Table 3). This first periodic structure allows most features of the experimental XRD pattern to be reproduced, but the residual trace shows that the asymmetries described above were not reproduced (Figure 5a). A second contribution (60:30:10 ratio for 2W, 1W and 0W layers, respectively) was thus added. The XRD profile calculated for this additional MLS exhibits a (001) reflection shifted toward the high-angle side as compared to the pure 2W phase because of the presence of layers with lower layer thickness (0W, and 1W layers – Figure 5b). Mixing 87% of the first structure with 13% of the second allows the experimental pattern to be fitted satisfactorily (Rp = 1.45% – Figure 5c). The optimum fit to the experimental XRD patterns was obtained assuming for 2W layers the configuration of smectite interlayer species proposed by Ferrage *et al.* (2005). This structure model includes a unique plane of H_2O molecules located at 1.20 Å, along the c* axis on either side of the interlayer mid-plane which contains exclusively interlayer Ca^{2+} cations.

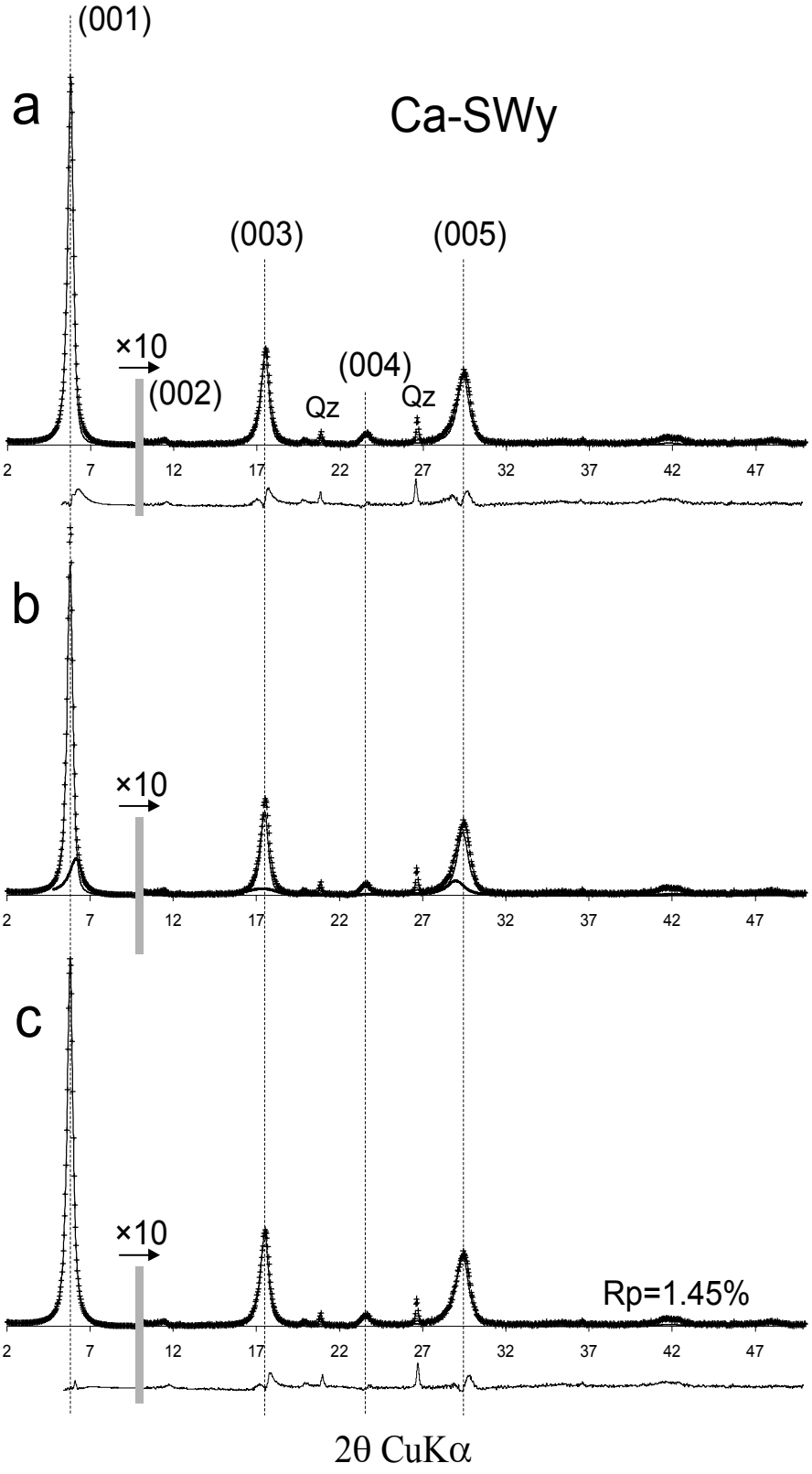

***Figure 5**. Modeling of XRD patterns recorded at 40% RH for sample Ca-SWy. Grey bar indicates the scaling up (×10) of the high-angle region intensities. Experimental pattern is shown as crosses whereas calculated patterns and difference plots are shown as solid lines. (**a**) XRD pattern calculated for a pure bi-hydrated periodic structure. (**b**) XRD pattern calculated for a MLS structure containing 60%, 30% and 10% of 2W, 1W and 0W, respectively. (**c**) Optimum fit to the experimental pattern, corresponding to the combination of the above two structures in a 87:13 ratio.*

Sample CaCl-SWy. As compared to sample Ca-SWy, an increase of layer thickness for 2W layers and a decrease of layer thickness fluctuation (σ_z) can be deduced from the qualitative description of the experimental XRD pattern recorded at 40% RH. Moreover, the extremely low value determined for the ξ parameter indicates an increased homogeneity of the hydration state. However, two structures were necessary to fit the experimental XRD pattern. These two structures differ from those obtained for sample Ca-SWy (Figure 6), as they both contain only 2W layers with $CaCl^+$ ion pairs as interlayer cations, differing only by their respective CSDSs (10.5 and 5.0 layers, respectively). This structural similarity arises from the discrepancies observed between the experimental pattern and the one calculated for the first 2W periodic structure which are symmetrical on each side of the calculated diffraction maxima (Figure 6a). Mixing the two contributions (80:20 ratio for the first and second periodic structures, respectively), leads to a satisfactory fit to the experimental pattern (Rp=3.70% – Figure 6c – Table 3). In both structures, layer thickness of 2W layers is increased from 15.18 Å (sample Ca-SWy) to 15.295 Å (sample CaCl-SWy). The amount of interlayer H_2O molecules is also increased from 2×3.2 (sample Ca-SWy) to 2×3.7 (Table 3 – Figure 6a). In addition, the σ_z parameter, corresponding to layer thickness fluctuation, is found now to be equal to zero, in agreement with the constant FWHM values determined for (00ℓ) reflections (Figure 3). To account for the increased intensity of the 002 reflection recorded for sample CaCl-SWy (as compared to sample Ca-SWy), the interlayer structure of 2W layers had to be modified from the model used to fit sample Ca-Swy. In particular, the electron density had to be significantly increased in the interlayer mid-plane, where interlayer cations are located, and two models can give rise to such an increased electron density. In the first model, the scattering power of interlayer cations located in the interlayer mid-plane is increased, either by increasing their amount, with the strong constrain of the layer charge balance, or by increasing their specific scattering power. Both effects had to be combined (by assuming monovalent interlayer $CaCl^+$ pairs rather than divalent Ca^{2+} cations) to reproduce satisfactorily the experimental data. Accordingly, the optimum fit to the experimental XRD pattern of sample CaCl-SWy was obtained assuming for 2W layers the configuration of smectite interlayer species proposed by Ferrage *et al.* (2005), and the sole presence of $CaCl^+$ ion pairs in the interlayer mid-plane. In the second model, additional interlayer species such as H_2O molecules for example have to be introduced in the interlayer mid-plane in addition to interlayer cations, thus leading to a dramatically different interlayer structure. To fit the experimental data, the electron density in the interlayer mid-plane should be equivalent to that in the first model (presence of 0.72 $CaCl^+$ ion pairs per unit cell) and ~2.3 H_2O molecules should thus be present in this interlayer mid-plane in addition to Ca^{2+} cations (0.36 per unit cell). This second model is not consistent with the structure model refined by Ferrage *et al.* (2005c) for 2W smectite layers or with any alternative model from the literature and may thus be rejected. Modeling of XRD patterns recorded for Ca-SWy and CaCl-SWy samples thus provides unambiguous experimental support for the presence of $CaCl^+$ ion pairs in smectite samples prepared at high ionic strength.

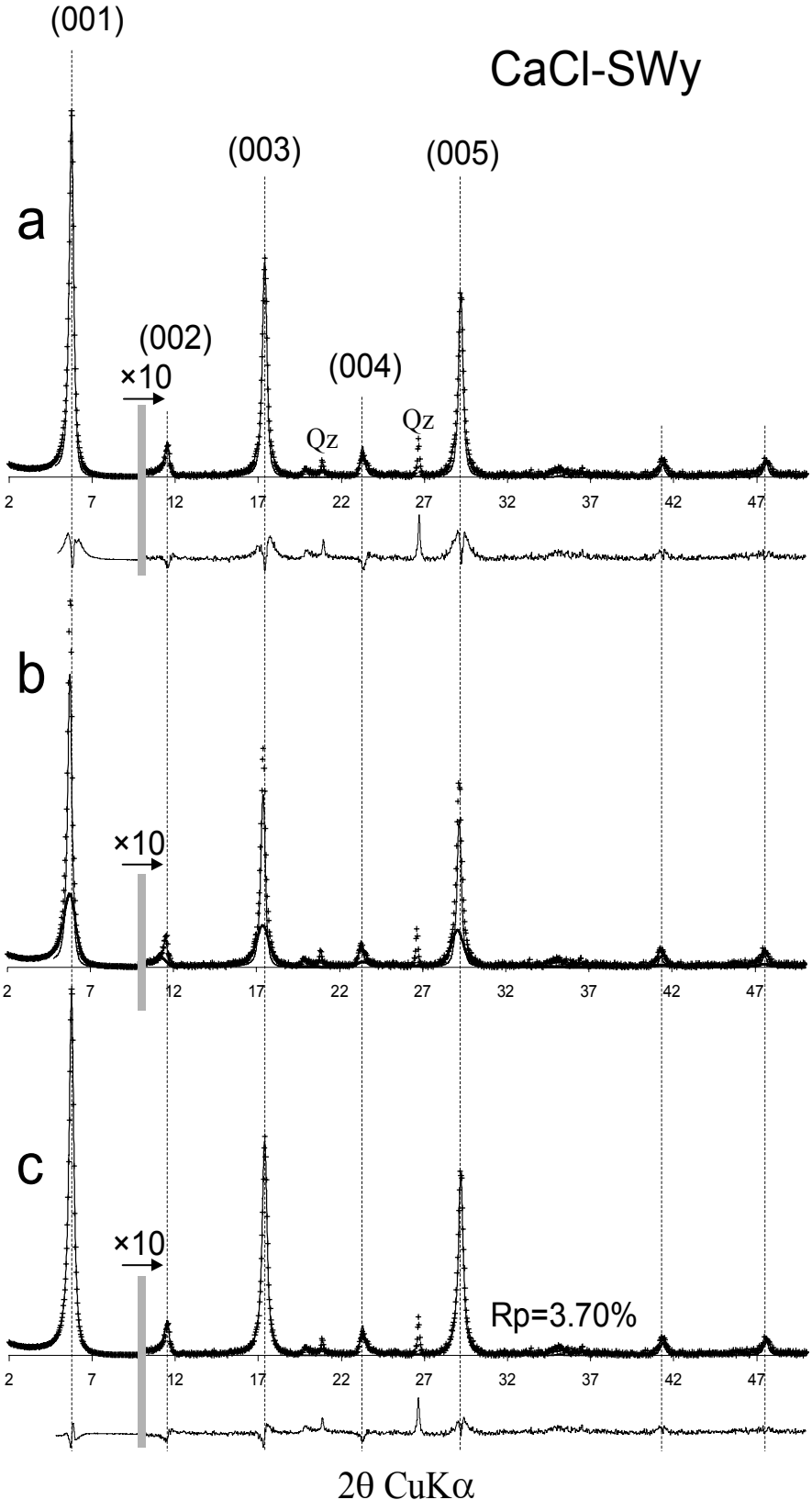

***Figure 6**. Modeling of XRD patterns recorded at 40% RH for sample CaCl-SWy. Patterns as Fig. 5. (**a**) XRD pattern calculated for a pure bi-hydrated structure with an average CSDS along the c* axis of 10.5 layers. (**b**) XRD pattern calculated for a pure bi-hydrated periodic structure with an average CSDS along the c* axis of 5.0 layers. (**c**) Optimum fit to the experimental pattern, corresponding to the combination of the above two structures in a 80:20 ratio.*

Sample	Ss Rel. Ab.	LT 2W	LT 1W	LT 0W	N (layers)	σ* (°)	σ_z (Å)	Cations	nH_2O 2W	nH_2O 1W
Ca-SWy	S1 – 87%	15.18	-	-	8.7	6.5	0.35	0.36 Ca^{2+}	2×3.2	-
	S2 – 13%	15.18	12.60	10.00	8.7	6.5	0.35	0.36 Ca^{2+}	2×3.2	3.6
CaCl-SWy	S1 – 80%	15.295	-	-	10.5	6.2	0.00	0.72 $CaCl^{+}$	2×3.7	-
	S2 – 20%	15.295	-	-	5.0	6.2	0.00	0.72 $CaCl^{+}$	2×3.7	-

***Table 3**. Optimum structural parameters used for the simulation of XRD profiles obtained for Ca- and CaCl-SWy samples. Both calculated patterns include the contributions of two structures (S). Layer Thickness (LT) of each layer type (2W, 1W, and 0W) are given in Å, and per unit cell. The amount of interlayer H_2O molecules and cations are given per unit cell. N, σ*, and σ_z indicate the size of the CSDs along the c* axis, the deviation of particle orientation, and the fluctuation of layer thickness, respectively.*

Smectite hydration in Ca- and CaCl-SWy samples

In addition to the sole presence of $CaCl^{+}$ ion pairs as interlayer cations in sample CaCl-SWy, XRD profile modeling highlighted significant differences in the hydration properties between Ca- and CaCl-SWy samples. Specifically, at 40% RH, the latter sample contains only 2W layers (Figure 6 – Table 3), whereas different layer types are interstratified in the former sample. This increased homogeneity of hydration properties with increasing density of interlayer cations is reminiscent of the results obtained by Ferrage *et al*. (2005b) on two Ca-montmorillonites having contrasting layer charge deficits. To assess the stability of montmorillonite hydration properties as a function of RH, XRD patterns were recorded at 20% RH for both Ca- and CaCl-SWy samples (Figure 7). For sample Ca-SWy, the RH decrease results in a significant decrease of the $d_{(001)}$ value corresponding to the transition from 2W to 1W layers (Figure 7), in a dramatic broadening of the (001) reflection and a significant increase of the ξ parameter (1.30 Å).

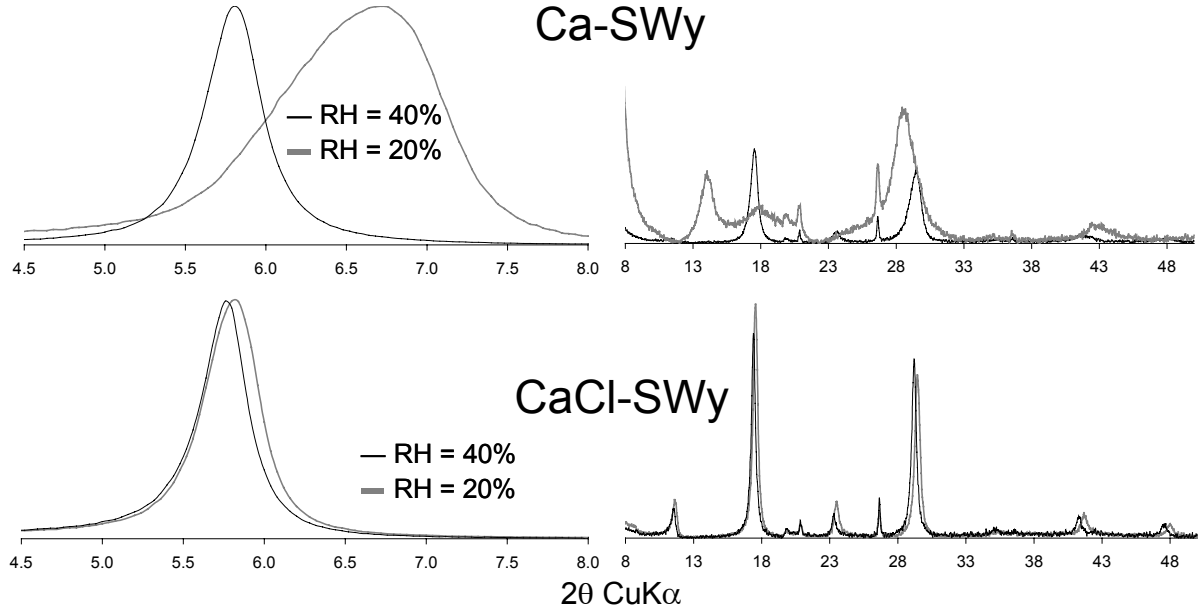

***Figure 7**. Comparison of experimental XRD patterns recorded for Ca- and CaCl-SWy samples at 40 and 20% RH. Intensities in the high-angle region (8-50°2θ) are scaled up (×15) in comparison to the low-angle region.*

The experimental pattern obtained at 20% RH for sample Ca-SWy is similar to that obtained by Ferrage *et al.* (2005a), on the <1 µm size fraction of SWy-1 montmorillonite, thus implying similar proportions of the different layer types (ξ parameter near 1.24 Å and 45:40:15 ratio for 2W, 1W and 0W layers, respectively). On the other hand, only a limited shift of $d_{(001)}$ is visible on the experimental XRD pattern obtained for sample CaCl-SWy at 20% RH as compared to that recorded at 40% RH. This shift is most probably related to the decrease of layer thickness for 2W layers with decreasing RH rather than to a significant heterogeneity of hydration properties, as no significant asymmetry is visible for (00ℓ) reflections. This hypothesis is also supported by the similar value (0.03 Å) determined for the ξ parameter at this lower RH value. The increased stability range of the bi-hydrated state towards the lower RH value observed for sample CaCl-SWy is consistent with the increased stability of this hydration state with increasing amount of interlayer cations reported by Ferrage *et al.* (2005a) for Ca-saturated montmorillonites.

This increased stability of the bi-hydrated state is accompanied at 40% RH by an increased amount of interlayer H_2O molecules from 2×3.2 to 2×3.7 per unit cell for Ca- and CaCl-SWy samples, respectively (Table 3). NIR-DR spectra were recorded at 40% RH for these two samples to study the amount of interlayer H_2O molecules (Figure 8). The combinations of stretching and bending modes are observed at 5250 and 5215 cm^{-1} for Ca- and CaCl-SWy samples, respectively. Overtones of hydroxyl stretching modes from H_2O molecules and structural OH groups are observed at 6830, 7095 cm^{-1} and at 6805, 7065 cm^{-1} for Ca- and CaCl-SWy samples, respectively. Over the two frequency ranges, the increased reflectance measured for sample CaCl-SWy as compared to sample Ca-SWy also supports the higher amount of interlayer H_2O molecules in the former sample although no quantitative estimate was performed. From NIR-DR spectroscopy, the amount of H_2O molecules in sample CaCl-SWy is sufficient to induce a network of H_2O molecules similar to that in liquid H_2O. In addition, profiles of NIR-DR spectra obtained for Ca- and CaCl-SWY samples are significantly different, the latter sample exhibiting a broad combination band as compared to sample Ca-SWy (Figure 8). This broadening is possibly related to the presence of Cl^- anions that affects the local environment of adsorbed H_2O molecules.

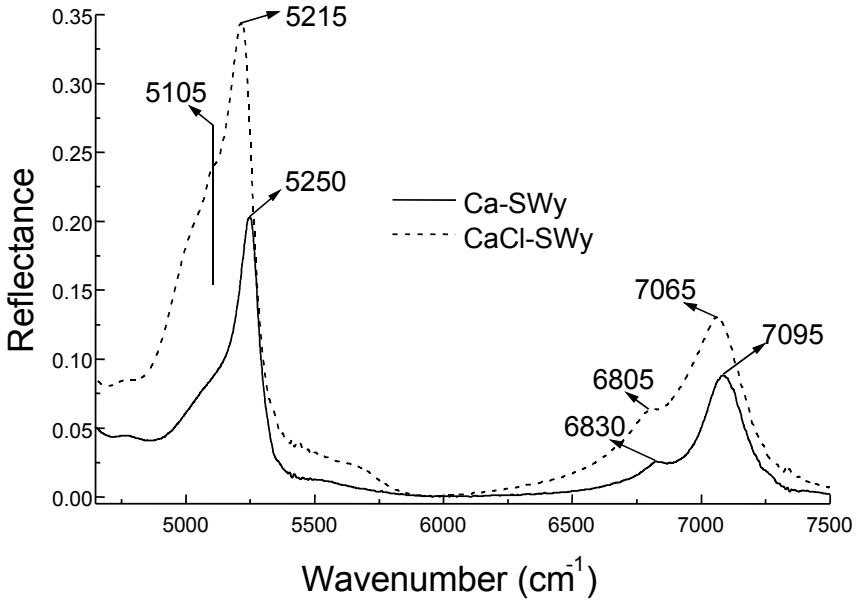

***Figure 8**. NIR-DRS spectra of Ca- and CaCl-SWy at 40 % RH. Solid and dashed lines represent Ca- and CaCl-SWy samples respectively.*

Configuration of interlayer H_2O molecules in Me- and MeCl-SWy samples

NIR-DR spectroscopy was performed on out-gassed preparations of Ca- and CaCl-SWy samples (Figure 9) to study the configuration of the first hydration sphere around interlayer cations in these samples and to assess the possible influence of Cl^- anions on the interaction between interlayer cation and H_2O molecules. Under such deep-vacuum conditions, some H_2O molecules bound to interlayer cations are still present, as shown by the combination of bending and stretching modes observed at 5240 and 5225 cm^{-1} for dried Ca- and CaCl-SWy samples, respectively (Figure 9).

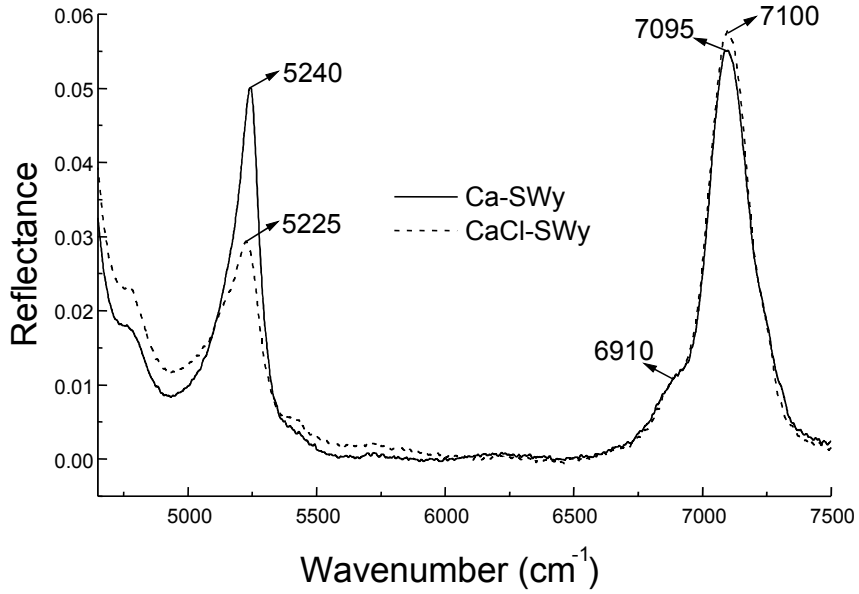

***Figure 9**. NIR-DRS spectra of out-gassed Ca- and CaCl-SWy. Patterns as Fig. 8.*

These values may be assigned to strongly disturbed H_2O molecules from the first hydration shell of interlayer cations. Bands observed at 6910, 7095 cm^{-1} and at 6910, 7100 cm^{-1} for out-gassed Ca- and CaCl-SWy samples, respectively, are assigned to the overtones of H_2O molecules and layer hydroxyl stretching mode. From the comparison of the reflectance intensity measured on the combination bands, the amount of H_2O molecules is clearly higher in sample Ca-SWy than in sample CaCl-SWy, although the amount of cations in the latter sample is presumably twice that in the former sample. This difference may be related to the local perturbation of the H_2O-cation configuration because of the presence of Cl^- anions modifying the affinity of Ca^{2+} cations for H_2O molecules. However, the profiles of the combination bands are rather similar for both samples.

From the qualitative observation of XRD patterns recorded for Me- and MeCl-samples, a peculiar behaviour was noted for sample MgCl-SWy (Table 2), this sample being the only one to show an increase of the ξ parameter from the Me- to the MeCl-sample (Table 2). This slight increase, which indicates a more heterogeneous structure for the MeCl-sample, can be related to the difficulty of Mg^{2+} cations to exchange part of their H_2O molecules for Cl^-. The distribution of the H_2O molecules in the first hydration shell of cations obtained from molecular dynamic simulations and wide angle neutron scattering data (Mazzarella *et al.*, 1967; Dickens and Brown, 1972; Hewish *et al.*, 1982; Spohr *et al.*, 1988) may provide some insight into the contrasting behaviour of Mg^{2+} as compared to Ca^{2+} or Sr^{2+}. According to

these results, Mg^{2+} cations have a propensity to stick rigidly to a well-defined symmetrical octahedron, with low Mg-O(OH) distances, because of their high hydration energy. As a consequence, inner sphere $MgCl^+$ ion pairs are unlikely to form, although the increased intensity of the 002 reflection is consistent with the exclusive $MgCl^+$ ion pairs as interlayer cationic species (Figure 4). In contrast to Mg^{2+}, Ca^{2+} cations exhibit no regular symmetry in their well-ordered hydration shells, due to the weak hydration energy of Ca^{2+}. Cl^- anions therefore have an increasing tendency to replace H_2O molecules from the first hydration shell as one moves from Mg^{2+} to Ca^{2+} and Sr^{2+}. Accordingly, the $MgCl^+$ ion pairs may not replace all Mg^{2+} cations in the interlayer of sample MgCl-SWy resulting in the coexistence of 2 types of 2W layers, one saturated by Mg^{2+} and the other by $MgCl^+$ ions, thus increasing slightly the ξ parameter.

mectite interlayer structure in Me- and MeCl-samples

From XRD profile modeling results, the presence of $CaCl^+$ ion pairs, as compared to Ca^{2+} cations, in montmorillonite interlayers leads to significant differences for the CSDS, for layer thickness of 2W layers, and for the deviation from this modified layer thickness (σ_z – Table 3) in addition to the modified hydration properties described above. Ferrage *et al.* (2005a) have shown that the layer thickness depends on the cation ionic radius and on its affinity for H_2O. In the present study, layer thickness determined at 40% RH for 2W layers in sample Ca-SWy (15.18 Å) is close to that determined earlier (15.11 Å – Ferrage *et al.*, 2005a) whereas that determined for sample CaCl-SWy is considerably increased (15.295 Å). As Ferrage *et al.* (2004b) have shown that the interlayer cation density does not influence layer thickness at a given RH value on two montmorillonites with contrasting layer charges, the increased layer thickness is probably related to the presence of Cl^- (as $CaCl^+$ ion pairs) rather than to the increased amount of Ca in the interlayer.

However, the increased amount of interlayer cations in sample CaCl-SWy as compared to sample Ca-SWy leads to an increase of the H_2O content (from 2×3.2 to 2×3.7 per unit cell, respectively – Table 3). The limited character of this associated increase is probably related to the almost complete filling of the interlayer space in sample CaCl-SWy. This hypothesis is supported by the combined increase of the CSDS and decrease of the σ_z value (Table 3) which consistently indicate considerably lower layer thickness variability for 2W layers in sample CaCl-SWy. A possible cause of this decreased disorder in the montmorillonite structure is schematized in Figure 10. The incomplete interlayer filling of sample Ca-SWy may lead to a significant corrugation of the layers resulting from the local balance between attractive (between layer and interlayer cations) and repulsive (between adjacent layers) forces. In the proposed XRD modeling approach, this layer corrugation is accounted for by the σ_z parameter (Figure 10). For sample CaCl-SWy, the more complete filling of the interlayer space leads both to the increased layer thickness and to a more homogeneous distribution of interlayer species.

As a result, local contrasts between interlayer domains containing or not interlayer cations are probably reduced, thus lowering the corrugation of the layers (Figure 10) and the fluctuation of layer thickness as observed experimentally.

Finally, the impact of the increased amount of interlayer species in MeCl-samples on the profiles of experimental XRD patterns may be used to assess the presence of such ion pairs. In particular, the integrated intensity of (00ℓ) basal reflections is

systematically increased as a result of the increased scattering power of interlayer species due to the presence of $MeCl^+$ ion pairs in the interlayer. This ability is illustrated on Figure 4 by the linear correlation obtained between the scattering power of interlayer cationic species and the intensity of the (002) reflection measured experimentally. Consequently, this simple measurement can be used as a good indicator of the relative proportion of ion pairs present in the sample, provided that similar amounts of material are deposited on the oriented preparations for both Me- and MeCl-samples.

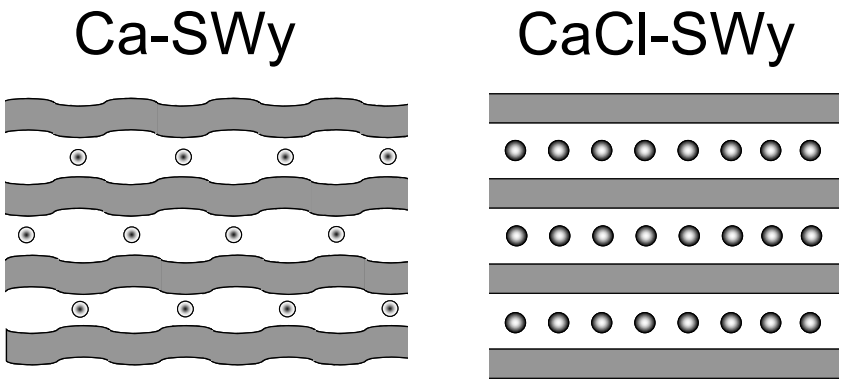

***Figure 10**. Schematic representation of the influence of $MeCl^+$ ion pairs in smectite interlayers. The incomplete interlayer filling of sample Ca-SWy (left) leads to a significant corrugation of the layers resulting from the local balance between attractive (between layer and interlayer cations) and repulsive (between adjacent layers) forces. For sample CaCl-SWy (right), the more complete filling of the interlayer space leads both to the increased layer thickness and to a more homogeneous distribution of interlayer species, thus lowering the corrugation of the layers and the fluctuation of layer thickness.*

CONCLUSIONS

The present study provides for the first time clear XRD experimental support for the presence of $MeCl^+$ ion pairs in the interlayer of expandable clay minerals equilibrated with high normality Me-Cl_2 solutions. This key finding confirms the need to include these species in cation exchange thermodynamics calculations. Accordingly, Charlet and Tournassat (2005) have successfully modeled the interlayer composition of clay particles equilibrated with seawater, using for these species the exchange selectivity data reported by Tournassat *et al.* (2004b). However, the strong influence of these species in other salty environments may require further refinement of these preliminary parameters.

The possible introduction of $MeCl^+$ ion pairs in smectite interlayers is also of interest for the structural characterization of clay minerals because of the induced modifications of smectite hydration properties. For example, the multispecimen method developed initially by Drits *et al.* (1997a) and Sakharov *et al.* (1999) to characterize mixed-layer minerals requires fitting several experimental XRD patterns recorded for the same sample under different conditions, that is either with different interlayer cations and/or saturation with different polar molecules (H_2O, ethylene glycol, …) using a single structure model. As a result of these contrasting conditions, the behavior of expandable (smectite) layers is modified, thus providing additional constraints to the structure model. Because saturation of smectite interlayers with $MeCl^+$ ion pairs induces homogeneous hydration of the expandable layers, the

number of parameters to be refined is thus reduced for each XRD pattern and more reliable description of complex clay minerals can thus be obtained.

ACKNOWLEDGEMENTS

The results presented in the present article were collected during a Ph.D. thesis granted by ANDRA (French National Agency for Nuclear Waste Disposal). Andra is thanked for the permission to publish this manuscript. EF, CT, ER, and BL acknowledge financial support from ANDRA. The French Geological Survey (BRGM) is acknowledged for its editorial financial support. EF is grateful to Pr. Boris A. Sakharov for fruitful discussions during XRD profile modeling.

VI.2. Influence du pH sur l'état d'hydratation des smectites

Influence of pH on interlayer cationic composition and hydration state of Ca-montmorillonite: analytical chemistry, chemical modelling, and XRD profile modelling study

Accepté pour publication dans Geochimica & Cosmochimica Acta.

Version sous presse.

Eric Ferrage[1,2,*], Christophe Tournassat[2,3], Emmanuel Rinnert[2,4], Bruno Lanson[1]

[1] Environmental Geochemistry Group, LGIT, CNRS – Joseph Fourier University, P.O. Box 53, 38041 Grenoble, France
[2] ANDRA, Parc de la Croix Blanche 1/7 rue Jean Monnet, 92298 Châtenay-Malabry Cedex, France
[3] BRGM, 3 avenue Claude Guillemin, 45060 Orléans Cedex 2, France
[4] Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement,UMR 7564 CNRS-Université Henri Poincaré, 405 rue de Vandoeuvre,54600 Villers-Lès-Nancy, France.

*Corresponding author: eric.ferrage@obs.ujf-grenoble.fr - Address: Environmental Geochemistry Group, LGIT, CNRS – Joseph Fourier University, P.O. Box 53, 38041 Grenoble, France

Keywords: smectite, hydration state, XRD modelling, pH, chemical modelling, interlayer protons

ABSTRACT

The hydration state of a <2 µm fraction of Ca-saturated SWy-2 montmorillonite was characterised after rapid equilibrations (3 hours) under pH-controlled conditions (0.1-12.6 pH range). The solution composition was monitored together with the interlayer composition and X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded on oriented preparations. Experimental XRD patterns were then fitted using a trial-and-error procedure to quantify the relative proportions of layers with different hydration states.

The montmorillonite is mostly bi-hydrated in basic and near-neutral conditions whereas it is mostly mono-hydrated at low pH. The transition from the bi-hydrated to the mono-hydrated state occurs through very heterogeneous structures. However, the proportion of the different layer types determined from XRD profile modelling and that derived from chemical modelling using Phreeqc2 code strictly coincide. This correlation shows that the hydration modification is induced by a H_3O^+-for-Ca^{2+} exchange at low pH, the two species being distributed in different interlayers. This layer-by-layer exchange process occurs randomly in the layer stack.

Under alkaline conditions, results from XRD profile modelling and from near infrared diffuse reflectance spectroscopy (NIR-DRS) clearly demonstrate that there is no $CaOH^+$-for-Ca^{2+} exchange at high pH. The apparent increase in Ca sorption in smectite interlayers with increasing pH is thus probably related to the precipitation of Calcium-Silicate-Hydrate (CSH) phases, which also accounts for the decrease in Si concentration under high-pH conditions. This precipitation is thermodynamically favoured.

1. INTRODUCTION

One of the possible multi-barrier storage concepts developed in France for intermediate-level long-lived radioactive wastes (ILLW wastes) consists of vitrified waste placed in containers and overpacks, encased in exogenous materials (near-field engineered barrier) and ultimately buried in a clay-rich geological formation (far-field barrier). Bentonite, a clay material mostly constituted of smectite, is considered a promising material as an engineered barrier in the context of nuclear waste disposal. The potential of smectite stems from its mechanical self-healing ability, its low hydraulic conductivity and its high sorption capacities, the combination of which is assumed to help prevent or delay radionuclide migration. However, the initial properties of smectite could be altered significantly by storage-induced perturbations. For example, the use of concrete for waste overpacks or the oxidation of pyrite, which is often present as an accessory mineral in the relevant geological environments, can lead to a wide pH range for solutions saturating the clay-barriers.
Substitutions in either tetrahedral or octahedral sheets of the smectite structure induce a permanent negative layer charge that is balanced by the presence of hydrated cations in the interlayer space. The interlayer cation composition of smectite has been studied for many decades as a function of the composition of the solution in contact with clay surfaces (Vanselow, 1932a; Sposito, 1981 and references therein), and the thermodynamics of cation exchange have been developed specifically to model these interlayer cation compositions (Vanselow, 1932a; Sposito, 1977, 1981, 1984; Elprince *et al.*, 1980; Shainberg *et al.*, 1980; Shu-Yuan and Sposito, 1981; Sposito *et al.*, 1981, 1983a, 1983b, 1999; Fletcher and Sposito, 1989; Delville, 1991; Appelo and Postma, 2000). Smectite cation exchange affinities have been established for a wide range of cations including protons, which possibly replace interlayer cations under acidic conditions (Fletcher and Sposito, 1989 and reference therein).

For the most common interlayer cations, hydration of homoionic smectites has been extensively studied and it has been shown, most often from the variation of 00ℓ basal reflection d-spacings, that smectite incorporates H_2O molecules in its interlayers. As a consequence, with increasing relative humidity the smectite structure "swells" in different steps corresponding to the intercalation of 0, 1, 2 or 3 layers of H_2O molecules (Nagelschmidt, 1936; Bradley *et al.*, 1937; Mooney *et al.*, 1952; Norrish, 1954; Walker, 1956). From these early studies, it is now accepted that the hydration ability of 2:1 phyllosilicates is controlled by factors such as the nature of the interlayer cation and the amount of layer charge and its location (octahedral vs. tetrahedral). These observations have led to different models in which crystalline swelling is controlled by the balance between the repulsive forces between adjacent 2:1 layers and the attractive forces between hydrated interlayer cations and the negatively charged surface of 2:1 layers (Norrish, 1954; Van Olphen, 1965; Kittrick, 1969a, 1969b; Laird, 1996, 1999). The few studies devoted to the hydration of bi-ionic smectites (Glaeser and Méring, 1954; Levy et Francis, 1975), and (Iwasaki and Watanabe, 1988) on (Na, Ca)-smectites and (Mamy and Gaultier, 1979) on (K, Ca)-smectites) have shown that interlayer cations tend to distribute in distinct interlayers leading to a "demixed" state.

The present work aims at characterising the hydration state of an initially Ca-saturated montmorillonite as a function of pH in order to better predict smectite reactivity under disturbed chemical conditions, such as in near- to far-field barriers for nuclear waste disposal. For this purpose, the combination of chemical modelling and

XRD profile modelling were used to follow the exchange of Ca^{2+} cations by protons under acidic conditions. Specific X-ray diffraction modelling techniques based on a trial-and-error approach were used to refine the early descriptions of smectite hydration by taking into account the possible coexistence in the smectite structure of different layer types, each exhibiting a specific hydration state (Bérend *et al.*, 1995; Cases *et al.*, 1997; Cuadros, 1997; Ferrage *et al.*, 2005a, 2005b). In particular, the likely mutual exclusion of calcium and protons in smectite interlayers and the expected hydration contrast between such calcium- and proton-saturated smectite layers was used to follow the H_3O^+-for-Ca^{2+} exchange supposed to occur at low pH. The same techniques were also used to assess the possible presence of cation – hydroxide ions pairs under alkaline conditions proposed by Tournassat *et al.* (2004a, 2004b) and Charlet and Tournassat (2005) on the basis of cation exchange experiments and chemical modelling.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Clay material preparation

The smectite used for this study was the SWy-2 montmorillonite reference from the Source Clays Repository of The Clay Minerals Society (http://www.agry.purdue.edu/cjohnston/sourceclays/index.html) with structural formula (Stucki et al, 1984) : $[(Al_{3.01}\ Fe_{0.43}\ Mg_{0.56})(Si_{7.97}\ Al_{0.03})O_{20}(OH)_4]\ M^+_{0.72}$. Naturally, this montmorillonite is mostly Na-saturated, and exhibits a low octahedral charge deficit and extremely limited tetrahedral substitutions (Mermut and Lagaly, 2001).

Size fractionation was performed by centrifugation to obtain a suspension of the <2 µm size fraction. An ion-exchange process was then carried out on this clay separate at room temperature with 1 $mol.L^{-1}$ aqueous saline solution of $CaCl_2$. The SWy-2 suspension was shaken mechanically in this saline solution for 24h before separation of the solid fraction by centrifugation and addition of fresh saline solution. This step was repeated three times to ensure complete cation exchange. Excess salts were then washed by four 24h cycles, including sedimentation, removal of the supernatant and re-suspension in deionised water (milli-Q/18.2 $M\Omega\ cm^{-1}$). The clay content of the final Ca-SWy-2 suspension was found to be ~37g of clay per kg of suspension using the weighing method given by Sposito *et al.* (1981) and revised by Tournassat *et al.* (2004a).

2.2 Sample preparation

Centrifugation tubes were precisely weighed (m_{tube} in g) with a Mettler Toledo AG285 balance. A ~3mL aliquot of the Ca-SWy-2 suspension was added to each 50 mL centrifuge tube with a calibrated micropipette (V_{susp}, clay content ρ). Variable volumes of $Ca(OH)_2$ or HCl were then added to reach the desired pH after addition of deionised water to obtain a 40 mL total volume (V_{tot}). The tubes were shaken for three hours. A 15mL suspension aliquot was then collected in each tube, precisely weighed (V_{XRD}) and used for X-ray diffraction (XRD) data collection (see below). The remaining suspension was centrifuged to separate the solution from the clay slurry.
An aliquot of supernatant fluid from each tube was further filtered (0.20 µm) before measuring the pH with a pH-microelectrode (Mettler Toledo, InLab 423). Another

aliquot was filtered for Na, Ca, Si, Al, Mg and Fe concentration measurements (C_{sol}^{elt}, where elt represents Ca, Si, etc.) using a Perkin-Elmer Optima 3300 DV inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES). Si, Al, Mg and Fe concentrations were measured on a third supernatant aliquot obtained without prior filtration to give the mass of suspended solids in the supernatant as explained in Tournassat *et al.* (2004a) ($m_{correction}$). On the other hand, the centrifuge tubes containing the clay slurry were weighed precisely ($m_{centrif}$) and 30 mL (V_{Amm}) of 1 M ammonium acetate were added to each tube, each tube being precisely weighed after ammonium acetate addition (m_{Amm}) and shaken for 24h. NH_4^+ cations are meant to replace Ca^{2+} cations in the smectite interlayer (e.g. Sposito *et al.*, 1981, 1983a, 1983b) and the subsequent measurement of Ca^{2+} concentration in the supernatant solution leads to the Calcium Cation Exchange Capacity (Ca-CEC). Since some solution remained in the clay slurry (V_{slurry}) before the addition of ammonium acetate, the volume of supernatant was equal to the volume of added ammonium acetate plus this volume of solution in the slurry ($V_{Amm+slurry}$). Furthermore, the amount of Ca^{2+} present in the remaining slurry solution ($C_{sol}^{Ca} \times V_{slurry}$) must be subtracted from the amount of Ca in the supernatant ($C_{Amm}^{Ca} \times V_{Amm+slurry}$). Hence, Ca-CEC is given by the following formula (in $eq.kg^{-1}$, i.e. in mol of charge per kg of clay):

$$Ca-CEC = 2\times \frac{C_{Amm}^{Ca}\times V_{Amm+slurry} - C_{sol}^{Ca}\times\left(m_{centrif} - m_{tube} - \left(V_{susp}\times\frac{V_{tot}-V_{XRD}}{V_{tot}}\times\rho\right)\right)}{\left(V_{susp}\times\frac{V_{tot}-V_{XRD}}{V_{tot}}\times\rho\right) - m_{correction}}, \quad (1)$$

$$\text{with } V_{Amm+slurry} = \frac{m_{Amm} - m_{tube} - \left(V_{susp}\times\frac{V_{tot}-V_{XRD}}{V_{tot}}\times\rho\right)}{d_{Amm}} \quad (2)$$

where volumes (V) are in L, concentrations (C) in $mol.L^{-1}$, clay content (ρ) in $g.L^{-1}$ and masses (m) in g. The density of all solutions was assumed to be equal to 1.0, except for the density of the 1 M ammonium solution (d_{Amm} = 1.077).

2.3 Chemical composition modelling

The chemical modelling used in this study was performed using the Phreeqc2 code (Parkhurst and Appelo, 1999), since this versatile computer code is amenable to the various conventions used to describe cation exchange and surface complexation. The model used was similar to that developed by Tournassat *et al.* (2004a) and only the main concepts and parameters are described to simplify understanding. Cation exchange capacity of montmorillonite originates both from the presence of a permanent negative charge (σ_0) in the clay lattice resulting from octahedral and tetrahedral substitutions and from the presence of broken bonds at the edges of clay platelets, which induces a pH-dependent charge (σ_H). By combining a cation-exchange model based on the Vanselow convention (Vanselow, 1932a; Sposito, 1981) with the pH-dependent charge model developed by Tournassat *et al.* (2004b) for clay minerals, the evolution of the Ca-CEC value can be modelled as a function of pH. Key parameters are cation exchange selectivity coefficients (K_{int} - Table 1), clay permanent charge (σ_0), structural formula and edge surface area. The

latter parameter was considered to be equal to that determined for the fine fraction of the commercial Wyoming bentonite MX80 montmorillonite (8.5 $m^2.g^{-1}$, Tournassat *et al.*, 2003).

Exchange reactions	log K_{int}
$2\ HX + Ca^{2+} \Leftrightarrow CaX_2 + 2\ H^+$	0.4 §
$HX + CaCl^+ \Leftrightarrow CaClX + H^+$	2.5 §

§ from Tournassat *et al.* (2004a)

Table 1. *Cation exchange reaction selectivity coefficients (K_{int}) used for chemical composition modelling.*

From the adjustment to Ca-CEC data, the σ_0 value was taken to be 0.94 mol of charge (mol_c) per kg of clay. This value is similar, within error, to the 1.0 $mol_c.kg^{-1}$ value calculated from the structural formula. In the model used, a decrease of Ca-CEC was interpreted either as a decrease of σ_H (typically from pH 4 to 10 in the present study) or as resulting from H^+ sorption in the interlayer.

2.4 X-ray diffraction analysis and profile modelling

For XRD analysis, suspension aliquots were poured through a Millipore filter (0.4µm) and the clay cake was then laid down on a previously weighed glass slide. The resulting oriented preparations were then dried at room temperature and the mass of smectite on the glass slide was precisely determined. XRD patterns were then recorded using a Bruker D5000 diffractometer equipped with an Ansyco rh-plus 2250 humidity control device coupled to an Anton Paar TTK450 chamber. Data collection was performed at 40% relative humidity (RH) after an homogenisation period of 15 min before the measurement. Experimental measurement parameters were 6s counting time per 0.04°2θ step. The divergence slit, the two Soller slits, the antiscatter slit and the resolution slit were 0.5°, 2.3°, 2.3°, 0.5° and 0.06°, respectively. For each sample, XRD patterns were collected over a time span not exceeding one day after glass slide preparation.

The algorithms developed initially by Sakharov and Drits (1973), Drits and Sakharov (1976) and more recently by Drits et al. (1997a) and Sakharov et al. (1999) were used to fit experimental XRD profiles over the 2–50° 2θ CuKα range using a trial-and-error approach. Instrumental and experimental factors such as horizontal and vertical beam divergences, goniometer radius, length and thickness of the oriented slides were measured and introduced without further adjustment. The mass absorption coefficient (μ^*) was set to 45 $cm^2.g^{-1}$, as recommended by Moore and Reynolds (1997) for clay minerals, whereas the parameter characterising the preferred orientation of the sample (σ^*) was considered as a variable parameter. The z-coordinates for all atoms within the 2:1 layer framework were set as proposed by Moore and Reynolds (1997). The z-coordinates of interlayer species for dehydrated (0W) and mono-hydrated (1W) smectite layers were also set as proposed by Moore and Reynolds (1997), in contrast to those for bi-hydrated (2W) layers, since a more realistic description of the interlayer structure is obtained by assuming a unique plane of H_2O molecules on either side of the central interlayer cation (Ferrage et al., 2005a). The distance along the c* axis from the interlayer cation plane and the H_2O molecule plane is ~1.2 Å.

Additional variable parameters include the coherent scattering domain size (CSDS) along the c*-axis, which was characterised by a maximum CSDS, set at 45 layers, and a mean CSDS value (N – Drits et al., 1997b), which was adjusted. In addition, because of the weak bonding between adjacent smectite layers, layer thickness is probably scattered about its average value. This cumulative deviation from strict periodicity, described by Guinier (1964) as a disorder of the second type and detailed later by Drits and Tchoubar (1990), can be considered as strains and was accounted for by introducing a deviation parameter (σ_z). The overall fit quality was assessed using the R_p parameter (Howard and Preston, 1989). This un-weighted parameter was preferred because it is mainly influenced by misfits on the most intense diffraction maxima such as the 001 reflection, which contains essential information on the proportions of the different layer types and on their respective layer thickness

The fitting procedure described in detail by Ferrage et al. (2005a) was used for all experimental XRD profiles of exchanged Ca-SWy. Briefly, a main structure, periodic when possible, was used to reproduce as much as possible of the experimental XRD pattern. If necessary, additional contributions to the diffracted intensity were introduced to account for the lack of fit between calculated and experimental patterns. These extra contributions were systematically related to mixed-layered structures (MLS) containing two or three components, randomly interstratified. Up to four structures were necessary to reproduce experimental patterns, because of the very heterogeneous structures observed. However, layers with the same hydration state present in the different MLS contributing to the diffracted intensity were assumed to have identical properties to reduce the number of adjustable parameters. Specifically for a given sample, each given layer type (0W, 1W or 2W layers) was provided with a unique chemical composition, a unique layer thickness, and a unique set of atomic coordinates for all contributions. Similarly, identical values of the σ^*, N and σ_z parameters were used at a given pH value for all MLSs, even though these parameters were nevertheless allowed to vary as a function of pH. The relative proportions of the different MLSs and that of the different layer types in these MLSs were also considered as variable parameters during the fitting procedure.

The fitting strategy is illustrated in Figure 1 for the XRD pattern obtained for Ca-Swy-2 equilibrated in deionised water (pH = 6.41). Qualitatively, the experimental pattern exhibits well-defined diffraction maxima forming a rational series with a d_{001} value characteristic of a bi-hydrated state (~15.20 Å). However, a significant asymmetry is visible on the high-angle side of the 001 and 003 reflections and on both sides of the 005 reflection (arrows in Figure 1a) as demonstrated by the difference plot between the experimental pattern and that calculated for the contribution of pure bi-hydrated smectite (100% of 2W layers). According to the Méring principle (Méring, 1949), the residual maximum on the high-angle side of the 001 reflection can be attributed to a MLS containing layers with a lower layer thickness in addition to 2W layers. Accordingly, a satisfactory fit (Rp = 1.45%) was obtained when a second contribution (S2 – S1:S2 = 87:13), resulting from the random interstratification of 2W, 1W and 0W layers (60%, 30% and 10%, respectively – Figs. 1b, c), was added to the initial contribution (S1), as schematised by the pictogram shown in Figure 1d. In this pictogram, the relative proportions of the two MLSs contributing to the diffracted intensity are represented along the vertical axis by their respective surface areas whereas the proportions of the different layer types in

each structure are represented on the horizontal axis. Overall, this sample contains 95% of 2W layers, 4% of 1W layers and 1% of 0W layers.

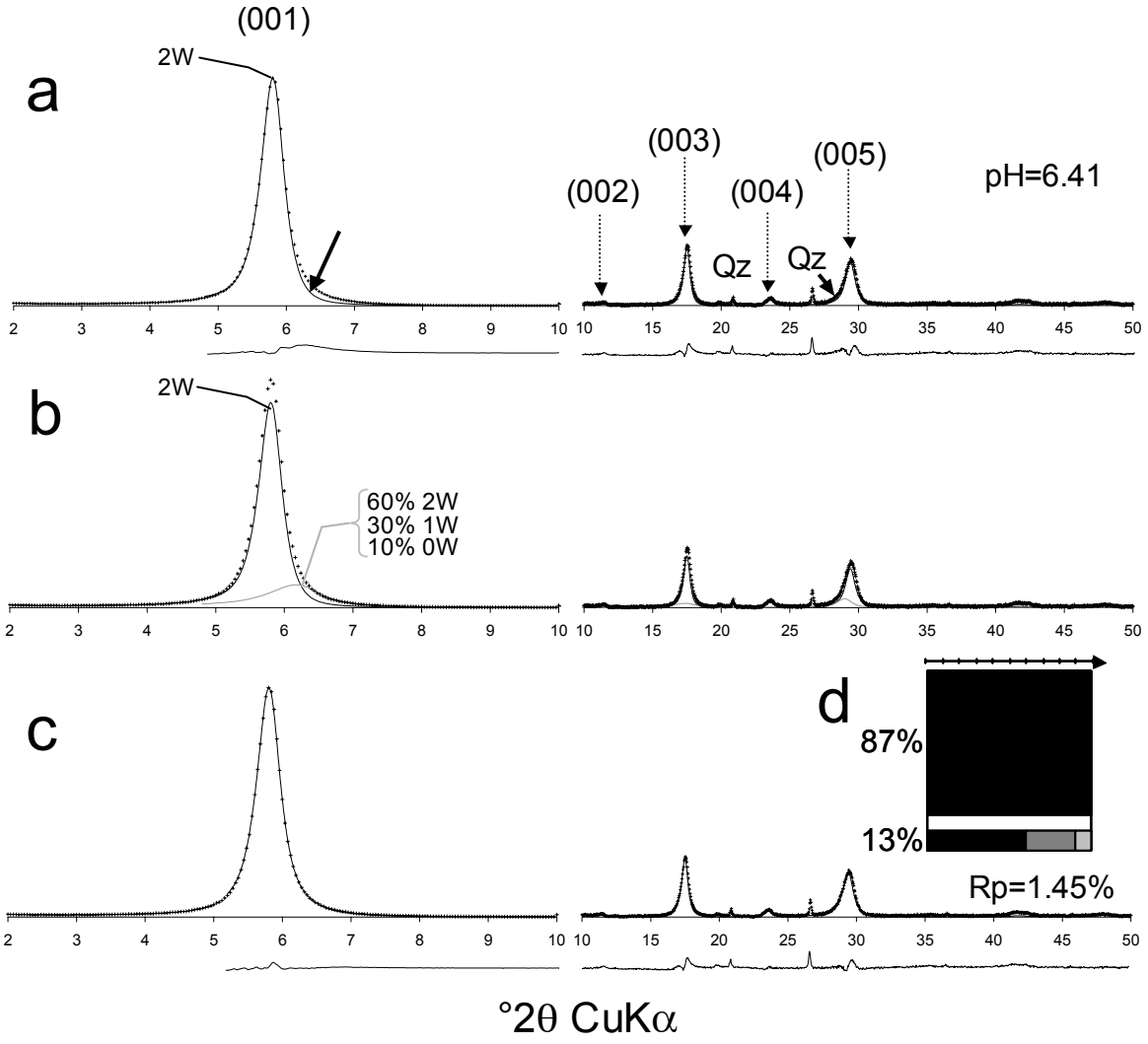

*Figure 1. Schematic description of the strategy used to fit experimental XRD patterns (see text for details). Intensities in the high-angle region (10-50°2θ) are enlarged (×10) compared to the low-angle region (4-10°2θ). Qz indicates the presence of quartz. **a**) Experimental pattern of Ca-SWy-2 sample equilibrated in deionised water (pH = 6.41) is shown as crosses whereas the XRD pattern calculated for a periodic bi-hydrated structure (100% bi-hydrated layers – 2W) is shown as a solid line. **b**) Addition of a mixed layer structure (solid grey line) with a 60:30:10 ratio between 2W:1W:0W layers. **c**) Optimum fit to the experimental pattern corresponding to the combination of the above two structures in a 87:13 ratio (solid line). **d**) Schematic representation of the structure model used to fit the experimental XRD pattern. Relative proportions, expressed in wt%, of the two elementary contributions are plotted on the y-axis whereas their compositions (relative proportions of the different layer types) are plotted on the x-axis. Light grey, dark grey and solid bars represent 0W, 1W, and 2W layers, respectively.*

One may note that the calculated XRD patterns are not plotted over the low angle region (2θ angles lower than 5°) because the shape of the computed "background" over this angular range is not consistent with that of experimental

patterns. The origin of this discrepancy is discussed by Ferrage *et al.* (2005a) using the recent theoretical developments made by Plançon (2002). These new insights into the real structure of clay aggregates may make it possible to reproduce experimental patterns over this angular range but they would not bring into question the results reported in the present manuscript.

2.5. Near Infrared Diffuse Reflectance analysis

Near infrared diffuse reflectance (NIR-DR) spectra were recorded using a Perkin-Elmer 2000 FTIR spectrometer equipped with a deuterated triglycine sulphate (DTGS) detector, a tungsten-halogen source and a quartz beam-splitter. The optical device used is based on the Harrick© equipment. Diffuse reflectance spectra were recorded from 4000 to 8000 cm^{-1} with a spectral resolution of 8 cm^{-1} and obtained from the addition of 50 individual scans. Samples were placed into a Harrick© cell in which the temperature and pressure were controlled from 25-100°C and from 10^{-4}-10^{5} Pa, respectively. Sample temperature was measured to an accuracy greater than 0.1°C using a Pt resistance. The spectra of hydrated samples equilibrated at room humidity ($40 \pm 5\%$) were recorded first. The samples were subsequently out-gassed at 60°C for 16 hours under a residual pressure of 5.10^{-3} Pa by using a two-stage pump comprising a scroll pump and a turbomolecular pump. Two complementary gauges (Pirani and ionisation types) were used to measure the pressure from 10^{-4} Pa to room pressure. Spectra were then recorded at a sample temperature of 25°C under a residual pressure of 5.10^{-4} Pa. The diffuse reflectance, R, is defined as:

$$R = -\log \frac{I_S^D(\sigma)}{I_0^D(\sigma)} \qquad (3)$$

where I_S^D is the collected diffused irradiance of the sample, I_0^D the collected diffused irradiance of the reference and σ the wavenumber. The reference was taken at 24.8°C from a potassium bromide ground powder subsequently dried under a residual pressure of 5.10^{-3} Pa.

For clay samples, the spectral domain presented in this study can be split into two regions. From 4550 to 5500 cm^{-1}, only H_2O molecules can be observed from the combinations of stretching and bending modes. From 6500 to 7500 cm^{-1}, overtones of stretching modes of all hydroxyl groups, both from interlayer H_2O molecules and from the silicate framework, are visible (Madejova *et al.*, 2000b; Burneau *et al.*, 1990). As fundamental stretching modes have been reported previously over the 3370-3670 cm^{-1} range (Madejova, 2000a; Bishop *et al.*, 2002; Vantelon *et al.*, 2001), the frequency range calculated for the first stretching overtone extends from 6575-7175 cm^{-1}, assuming a 82.5 cm^{-1} anharmonicity coefficient for OH groups (Burneau and Carteret, 2000).

3. RESULTS

3.1. Cation concentrations in solution and in the clay interlayer

Concentrations of Ca, Al, Fe and Mg cations in solution are plotted as a function of pH in Figure 2. As observed in earlier studies (Baeyens and Bradbury, 1997; Tournassat et al., 2004a), the concentrations of Al, Fe and Mg in solution increase under low pH conditions as a result of clay dissolution and/or desorption

processes. In addition, below a pH value of about 3, Ca concentration in solution dramatically increases as the pH decreases, although no Ca is added.

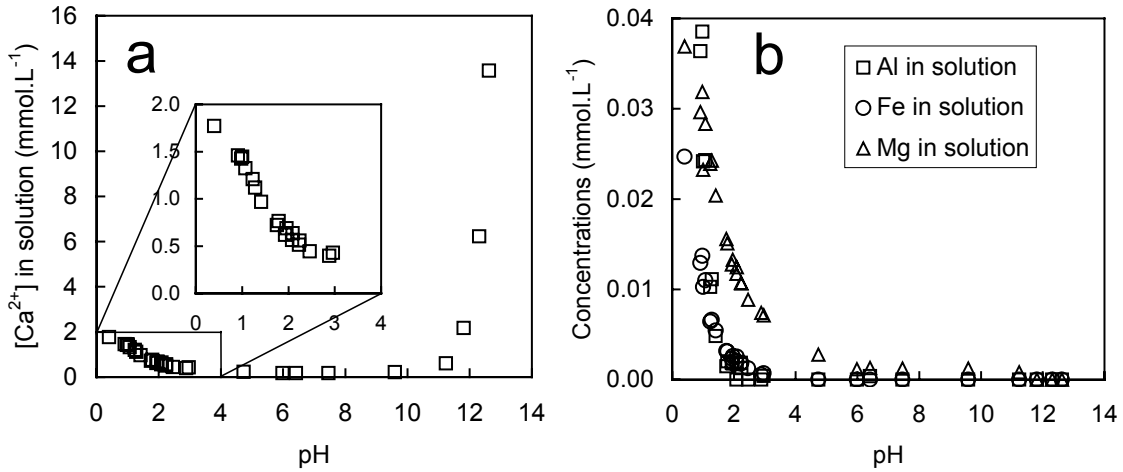

*Figure 2. Calcium concentration in solution equilibrated with clay suspension as a function of pH (**a**). Aluminium, iron and magnesium concentrations in solution equilibrated with clay suspension as a function of pH (**b**).*

At the same time, the apparent amount of Ca sorbed in the clay interlayer decreases (Fig. 3), whereas no other cation, such as Na, Al, Fe or Mg, appears to be sorbed in the interlayer from NH_4^+ exchange experiment results. With decreasing pH, Ca^{2+} is thus certainly replaced by protons in the smectite interlayer as previously hypothesized (Gilbert and Laudelout, 1965; Fletcher and Sposito, 1989; Bradbury and Baeyens, 1997; Tournassat et al., 2004b).

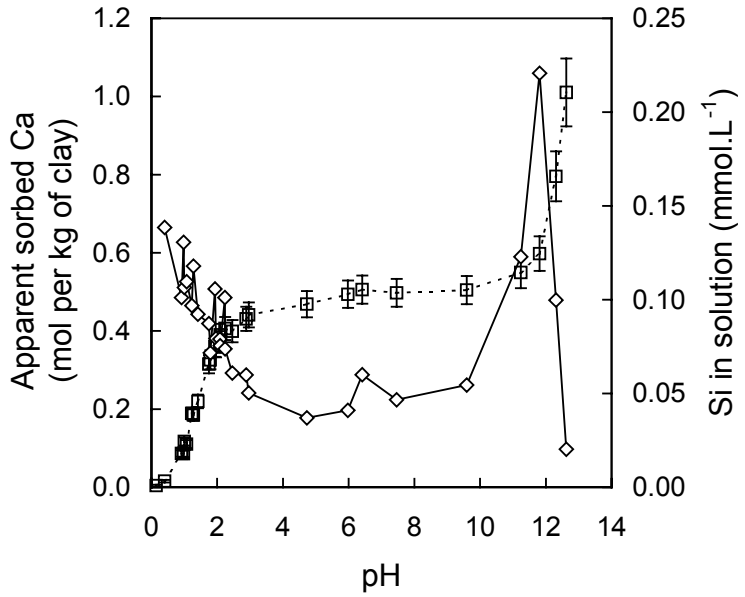

Figure 3. Apparent amount of calcium sorbed on smectite and Si concentration in solution as a function of pH.

Under high pH conditions (pH > 12), the addition of $Ca(OH)_2$ to the clay suspension leads both to an increase in the Ca concentration in solution and to an increase in the apparent Ca^{2+} sorption on smectite (Figs. 2a, 3). From these observations, and specifically from the concomitant increase in OH^- sorption, Tournassat et al. (2004a, 2004b) have hypothesized the sorption of $CaOH^+$ ion pairs

in the smectite interlayers, as observed for $CaCl^+$ when ionic strength is high (Sposito et al., 1983a, 1983b; Tournassat et al., 2004b; Ferrage et al., 2005c). However, the concentration of Si in solution decreases simulatenously with the apparent increase of Ca^{2+} sorption on smectite (Fig. 3). This correlation possibly indicates the precipitation of a tobermorite-like Ca-Si phase at high pH (Claret et al., 2002; Tournassat et al., 2004a, 2004b) as discussed below. This hypothesis is also supported by the steady evolution of solution chemistry reported by Tournassat et al. (2004a) when working in a Na^+ ionic medium rather than in a Ca^{2+} one. However, sorption of $CaOH^+$ ion pairs cannot be differentiated from the precipitation of a Ca-Si phase on the sole basis of analytical chemistry experiments. As a consequence, modelling of XRD experiments was carried out in order to characterise the clay structural changes associated with the observed chemical evolutions, and to assess the various hypotheses arising from chemical modelling.

3.2. Solid characterisation under acidic conditions

The qualitative observation of the 001 reflection recorded at a constant RH value (40%) for samples equilibrated at different pH values shows a dramatic modification of the smectite hydration state with decreasing pH (Fig. 4a), most probably resulting from the modification of the smectite interlayer composition. Near neutral pH, smectite is mainly bi-hydrated (d_{001} ~ 15.2 Å), whereas at low pH values (e.g. 0.14) the presence of protons in the smectite interlayer leads to the shift of the 001 reflection towards lower d_{001} (~12.6 Å), which are characteristic of 1W smectites. When decreasing the pH from near neutral condition (pH = 6.41), the steady decrease of the 001 reflection intensity and the increase of the asymmetry on its high-angle side are consistent with the continuous incorporation of 1W layers. Extremely heterogeneous structures, most probably corresponding to the interstratification of 2W and 1W layers, are observed at intermediate pH values (e.g. 1.41), whereas at lower pH values, the steady increase in the 12.6 Å peak intensity and its sharpening are indicative of a homogeneous 1W state.

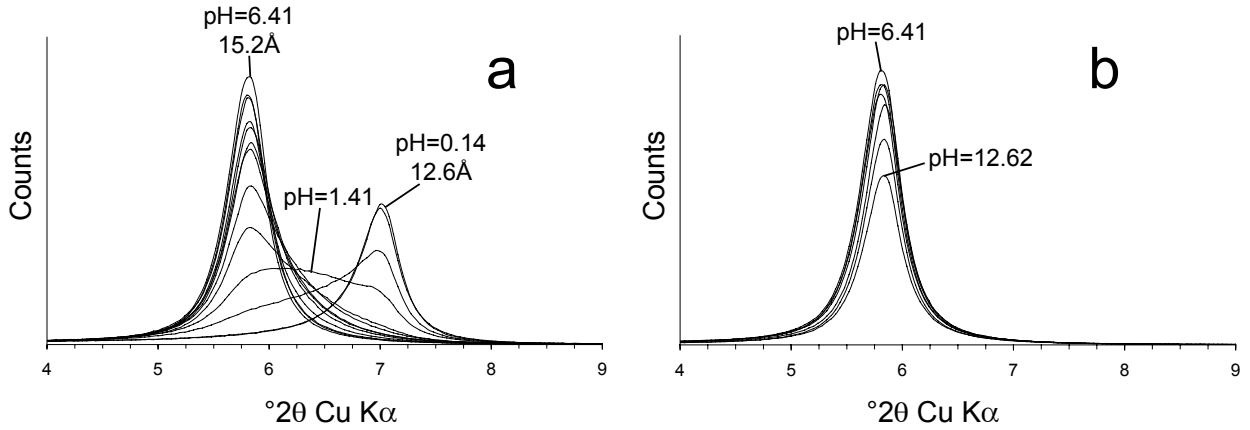

*Figure 4. Evolution of the 001 reflection of equilibrated Ca-SWy-2 as a function of pH. **a**) Under acidic conditions. **b**) Under alkaline conditions.*

In the modelling of these experimental XRD patterns, it was assumed that the 1W and 2W layers correspond to smectite layers saturated with protons and Ca^{2+} cations, respectively. This hypothesis is strongly supported by the overwhelming presence of 2W layers in low-charge montmorillonite equilibrated at 40% RH

(Ferrage et al., 2005a). In addition, for layers saturated by protons, it was assumed that the layer charge compensation was achieved by H_3O^+ cations, as the difference between H_3O^+ or H^+ cations could not be differentiated from the presence of an additional H_2O molecule on the mid-plane of the H^+-saturated interlayer. Finally, because X-ray diffraction is only sensitive to the electronic density, a simple calculation of the scattering factor for $\theta = 0$ weighted to the cation valency (η index) shows that it is not possible to differentiate, from the diffracted intensity, between interlayers saturated by Ca^{2+} or H_3O^+ cations. Ca^{2+} cations contain $18e^-$ and therefore $\eta = 9e^-$ per charge unit (c.u.) whereas for H_3O^+ ions $\eta = 10$ e^-/c.u. This calculation shows that the systematic presence of protons as interlayer cations in 1W, which was initially assumed, will not significantly impact the proportion of the different layer types derived from XRD profile modelling.

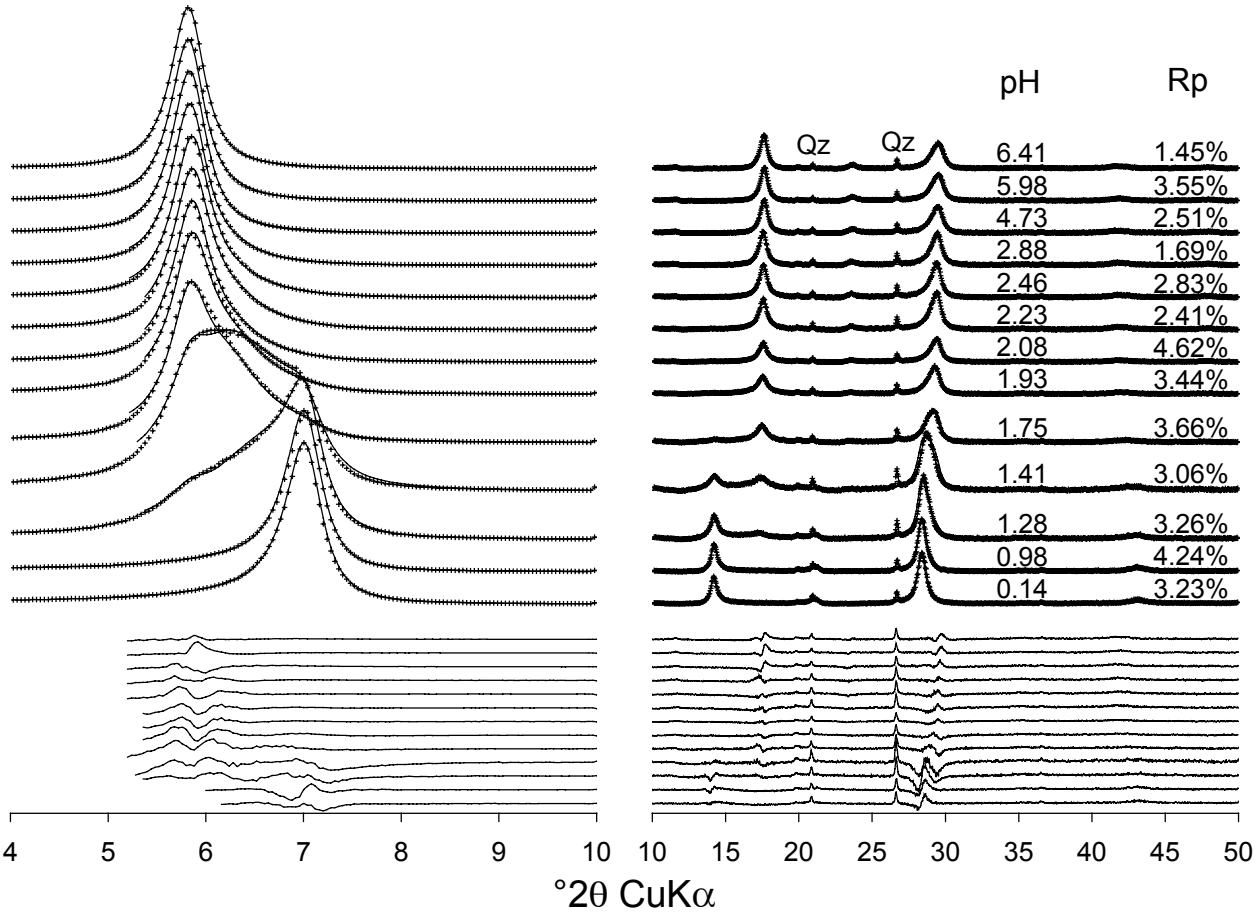

Figure 5. Comparison between experimental and calculated XRD patterns as a function of pH under acidic conditions. Experimental XRD patterns are shown as crosses whereas the optimum fits are shown as solid lines.

The calculated profiles are compared to the experimental patterns in Figure 5 and the relative contributions to the diffracted intensity as a function of pH are schematised in Figure 6 together with the composition of the associated MLSs. The relative contributions of the different MLSs to the diffracted intensity and their evolution as a function of pH are illustrated in Figure 7 for characteristic XRD patterns. Additional structural parameters, such as the layer thickness of the different layer types, their content of H_2O molecules, the number N of layers building up CSDs, σ^* and σ_z are listed in Table 2.

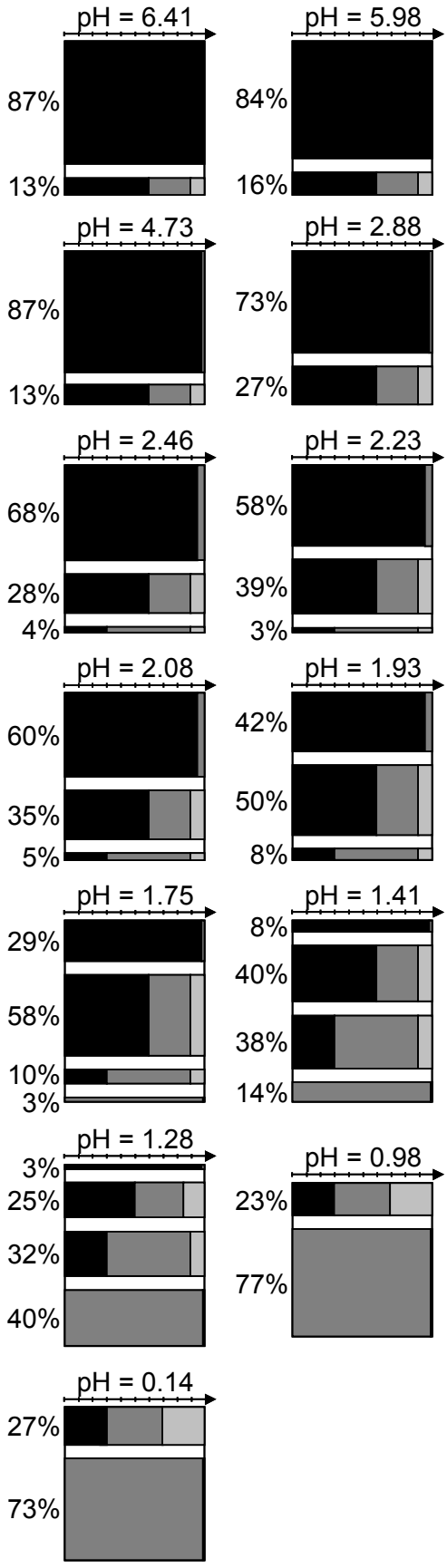

Figure 6. Structure models obtained from XRD profile modelling for samples prepared under acidic conditions. Symbols and notations as for Figure 1d.

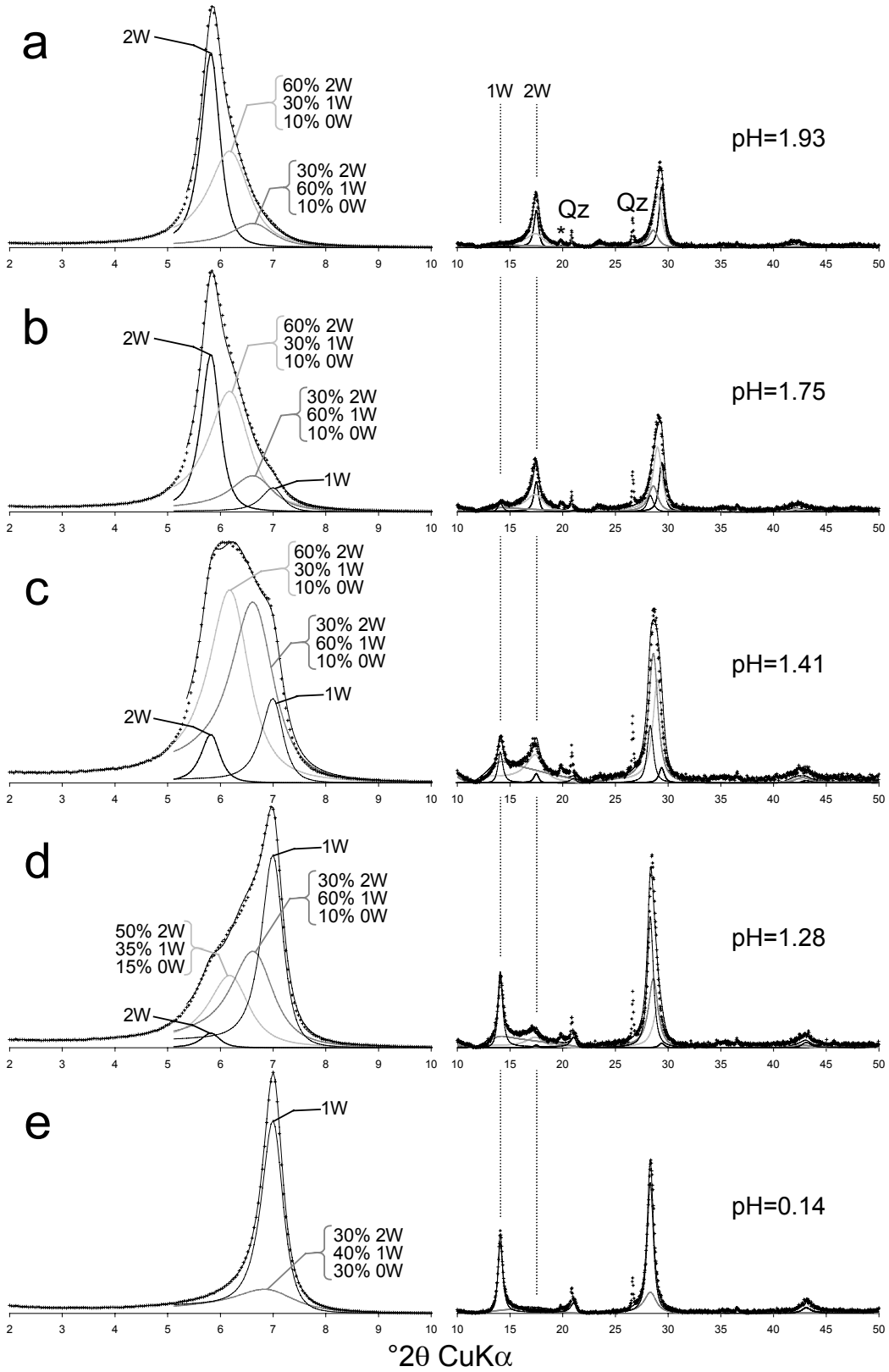

Figure 7. Respective contributions of the various mixed-layer structures (MLSs) to the calculated profiles. Intensities in the high angle region (10-50°2θ) are enlarged (×10) as compared to the lower angle region (2-10°2θ). The different MLSs are shown as bold, light grey, dark grey and thin sold lines, experimental data are shown as crosses. ***a****) pH = 1.93.* ***b****) pH = 1.75.* ***c****) pH = 1.41.* ***d****) pH = 1.28.* ***e****) pH = 0.14.*

pH	LT 2W	LT 1W	LT 0W	N	σ*	σ_z	nH_2O 2W	nH_2O 1W
6.41	15.18	12.60	10.00	8.7	6.5	0.35	2×3.2	3.2
5.98	15.18	12.60	10.00	8.7	6.3	0.35	2×3.2	3.2
4.73	15.18	12.60	10.00	8.8	6.3	0.35	2×3.2	3.2
2.88	15.18	12.60	10.00	8.9	6.1	0.31	2×3.2	3.2
2.46	15.18	12.60	10.00	8.9	6.0	0.31	2×3.2	3.2
2.23	15.18	12.60	10.00	8.9	6.0	0.30	2×3.2	3.2
2.08	15.18	12.60	10.00	8.9	5.8	0.30	2×3.2	3.2
1.93	15.18	12.60	10.00	8.9	5.8	0.28	2×3.2	3.2
1.75	15.18	12.60	10.00	8.9	5.8	0.26	2×3.2	3.3
1.41	15.18	12.60	10.00	8.9	5.6	0.23	2×3.2	3.3
1.28	15.18	12.60	10.00	9.8	5.6	0.23	2×3.2	3.3
0.98	15.18	12.60	10.00	10.0	6.1	0.23	2×3.2	3.3
0.14	15.18	12.60	10.00	10.0	6.1	0.23	2×3.2	3.3

Note: Layer thickness (LT) of bi-hydrated, mono-hydrated and dehydrated layers (2W, 1W and 0W layers, respectively) are given in Å. For hydrated layers, the amount of interlayer H_2O molecules is given per $O_{20}(OH)_4$. N is the mean number of layers in the coherent scattering domains, while the orientation parameter σ* and L. Tck. variability parameter σ_z are given in ° and in Å, respectively.

Table 2. Optimum structure parameters determined from the fitting of XRD profiles recorded for samples prepared under acidic conditions.

A similar model was found for pH values of 6.41 and 5.98. This model, which is described in the method section, includes both a periodic structure containing only 2W layers and a MLS containing the three layers types (2W:1W:0W ratio 60:30:10 – Figs. 1, 5, 6). The relative abundance of the MLS increases slightly at the expense of the periodic one as pH decreases (Fig. 6). Structure models obtained for the pH values down to 2.88 are quite similar to the previous one, differing only in the presence of a small amount (~2%) of 1W layers in the former periodic structure (Fig. 6). Again, the relative contribution of the most homogeneous structure decreases with decreasing pH. For pH values between 2.46 and 1.93, all attempts to reproduce experimental XRD patterns with two contributions were unsuccessful. As the asymmetry on the high angle side of the 001 reflection becomes more pronounced (Figs. 5, 7) it was necessary to introduce a third contribution. As compared to the previous two contributions, this additional MLS must incorporate a noticeable amount of 1W layers to account for the observed asymmetry. The optimum composition determined for this additional MLS was a 2W:1W:0W ratio of 30:60:10 (Figs. 5, 6). In addition, the composition of the mostly bi-hydrated structure was modified to increase the content of 1W layers up to 5% for these pH values between 2.46 and 1.93. The contributions of the different MLS to the XRD pattern recorded for sample pH = 1.93 are illustrated in Figure 7a, in which it is possible to observe the contribution of the additional MLS as a broad modulation at ~14°2θ.

When lowering the pH value to 1.75, it was again necessary to consider an additional contribution to the diffracted intensity in order to satisfactorily fit the experimental XRD pattern (Figs. 5, 6, 7b). In Figure 7b, the maximum at ~14°2θ now appears as a better-defined peak as compared to Figure 7a, the position of this well-

defined maximum indicating that this additional MLS is essentially mono-hydrated. The additional presence of this new MLS (1W:0W ratio 99:1) allows a satisfactory fit to the experimental XRD profile. In Figure 7b, one may also note the presence on the high-angle side of the 001 reflection of broad modulations whose positions are consistent with those of the various MLSs contributing to the calculated intensity. The very heterogeneous structure observed at pH 1.41 (Figs. 6, 7c) was modelled using the same four MLSs as those reported for the previous sample. The composition of these four structures was kept constant for the two samples (pH 1.75 and 1.41), the fit of the experimental profile being achieved by varying the relative proportions of the various MLSs (Figs. 5, 6, 7c). A similar model was used to fit the experimental XRD pattern recorded at pH 1.28 (Figs. 5, 6, 7d). In this model, variation of the relative proportion of the different MLSs accounts for most of the profile modification in addition to a limited decrease of the 2W layer content in one of the MLSs. As for the sample at pH = 1.75, modulations, now observed on the low-angle side of the 001 reflection, allow the composition of the different contributions (Fig. 7d) to be defined. On XRD patterns recorded at pH values of 0.98 and 0.14, the 001 reflection appears sharper and more symmetrical, thus allowing a satisfactory fit with only two contributing MLSs (Figs. 5, 6, 7e). The first MLS accounts for most of the diffracted intensity and corresponds to an almost periodic 1W structure, whereas a second MLS (2W:1W:0W ratio 30:40:30) enables the "tails" of the 001 reflection to be fitted (Figs. 6, 7e). With decreasing pH, the content of 2W layers slightly decreases in the latter MLS (Fig. 6).

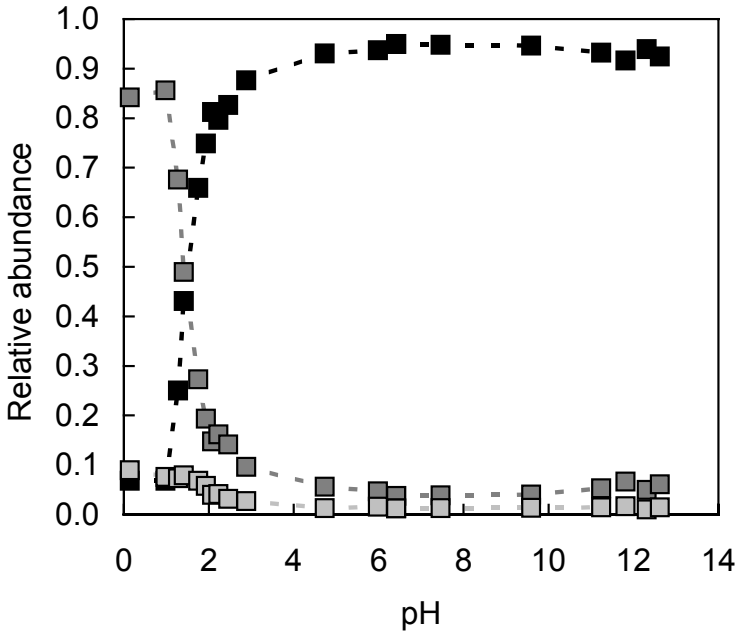

Figure 8. Relative proportion of the different layer types obtained from XRD profile modelling as a function of pH. Solid squares: 2W layers; dark grey squares: 1W layers; light grey squares: 0W layers.

While fitting all the XRD patterns collected under acidic conditions, special attention was paid to keep layer thickness constant for all three layer types (2W, 1W, and 0W – Table 2). In addition, for a given sample, the layer and crystal parameters were kept identical for all the MLS, and only the composition and the relative proportions of the different MLSs was allowed to vary. Most structural parameters were found constant with pH, except for the size of CSDs and σ_z, which decrease

with decreasing pH, whereas the water content slightly increases in 1W layers (Table 2). The relative proportions of the different layer types are plotted in Figure 8 as a function of pH to highlight the change in hydration state induced by the progressive exchange of H_3O^+ for interlayer cations as pH decreases.

3.3. Solid characterisation under basic conditions

No significant change in the 001 reflection profile is observed over the basic pH range (Fig. 4b), except for a limited shift of the position from 15.20 Å for near neutral pH conditions to 15.15 Å at pH = 12.62. The extremely similar XRD profiles observed over the whole angular domain (Figs. 4b, 9) are indicative of a constant hydration state over the whole basic pH range. This is confirmed by the comparison between the experimental and calculated XRD patterns (Fig. 9) and by the structure models reported in Figure 10 and further detailed in Table 3.

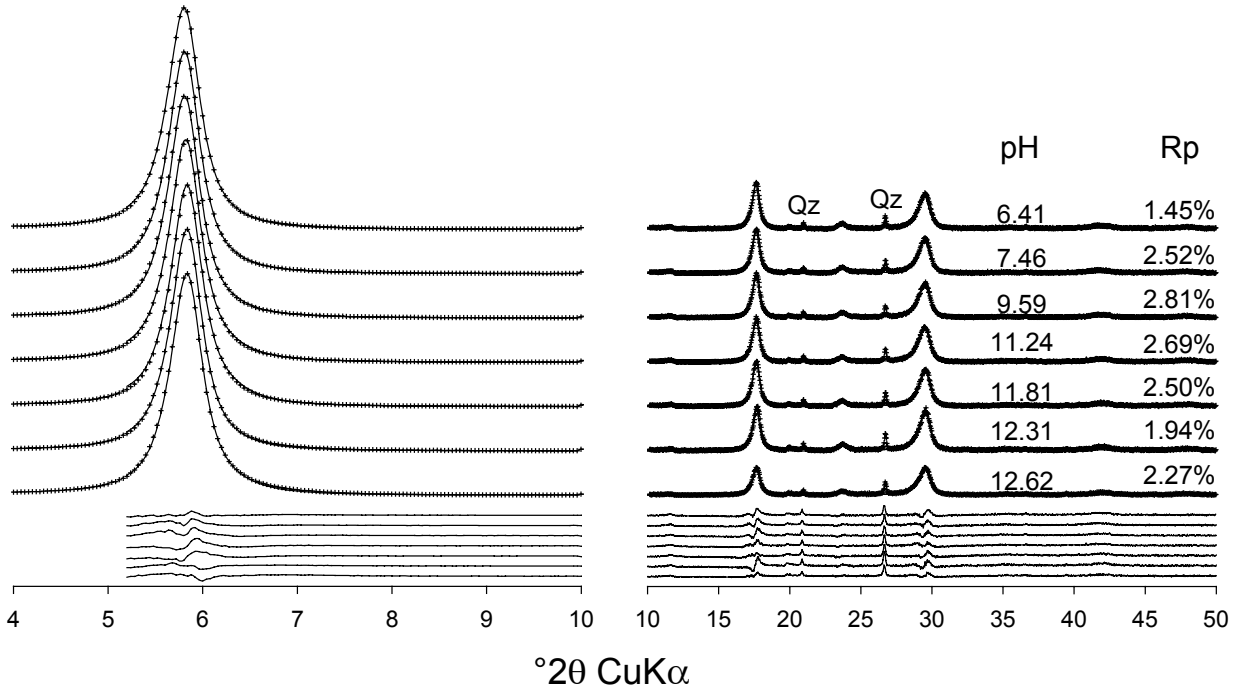

Figure 9. Comparison between experimental and calculated XRD patterns as a function of pH under alkaline conditions. Symbols as for Figure 5.

A model similar to that obtained in near neutral conditions (Fig. 1) was used to reproduce the experimental patterns. This model consists of two structures, the first one containing exclusively (6.41-9.59 pH range) or mostly (11.24-12.62 pH range) 2W layers, whereas the three layer types are present in the second MLS (Fig. 10). The relative proportions of the two structures (Fig. 10) and that of the different layer types (Fig. 8) are about constant over the basic pH range. Most structural parameters were also found to be constant over the basic pH range since only a limited increase in the number of layers in the CSDs and a slight decrease of the layer thickness for 2W layers were observed with increasing pH (Table 3).

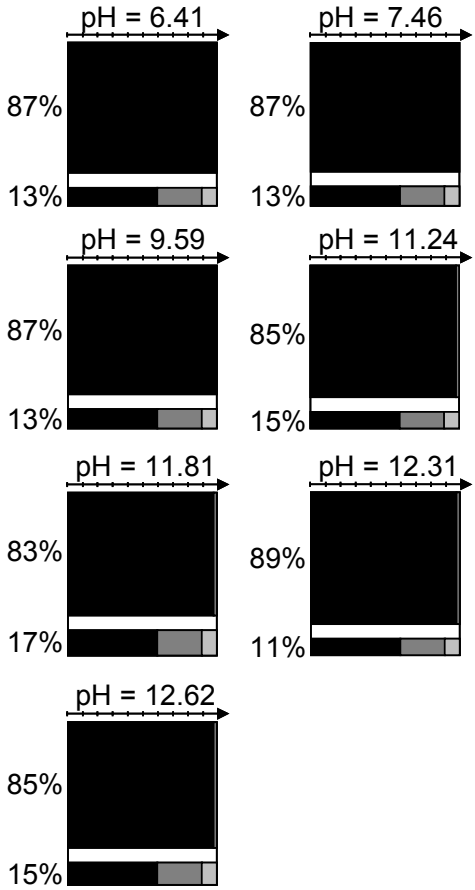

Figure 10. Structure models obtained from XRD profiles modelling for samples prepared under alkaline conditions. Symbols and notations as for Figure 1d.

pH	LT 2W	LT 1W	LT 0W	N	σ*	σ_z	nH_2O 2W	nH_2O 1W
6.41	15.18	12.60	10.00	8.7	6.5	0.35	2×3.2	3.2
7.46	15.17	12.60	10.00	9.0	6.5	0.35	2×3.2	3.2
9.59	15.17	12.60	10.00	9.0	6.5	0.35	2×3.2	3.2
11.24	15.16	12.60	10.00	9.1	6.5	0.35	2×3.2	3.2
11.81	15.15	12.60	10.00	9.4	6.0	0.35	2×3.2	3.2
12.31	15.15	12.60	10.00	9.4	5.5	0.35	2×3.2	3.2
12.62	15.15	12.60	10.00	9.3	5.0	0.35	2×3.2	3.2

Note: Layer thickness (LT) of bi-hydrated, mono-hydrated and dehydrated layers (2W, 1W and 0W layers, respectively) are given in Å. For hydrated layers, the amount of interlayer H_2O molecules is indicated per $O_{20}(OH)_4$. N is the mean number of layers in the coherent scattering domains, while the orientation parameter σ* and L. Tck. variability parameter σ_z are given in ° and in Å, respectively.

Table 3. Optimum structure parameters determined from the fitting of XRD profiles recorded for samples prepared under alkaline conditions.

4. DISCUSSION

4.1. H_3O^+-for-Ca^{2+} exchange at low pH

4.1.1. H_3O^+-for-Ca^{2+} exchange. XRD vs. chemical modelling

Under acidic conditions, a dramatic change in the hydration state is observed as pH decreases from the position of the 001 reflection, which shifts from 15.2 Å (2W layers) under near-neutral conditions to 12.6 Å (1W layers) under low pH conditions. As Ca-saturated low-charge montmorillonite is predominantly bi-hydrated at 40% RH, this modification may be linked to the progressive exchange of protons for interlayer Ca^{2+} that can be deduced from the chemical data (Fig. 3). This data can be simulated with the model given by Tournassat et al. (2004a, 2004b) to deduce the interlayer chemical composition as a function of pH (Fig. 11). The cation exchange reaction selectivity coefficients (K_{int}) reported by Tournassat et al. (2004a) were used (Table 1), whereas the structural CEC was adjusted to a consistent 0.94 $eq.kg^{-1}$ value; no other parameter was fitted. Interlayer composition modelling confirms that Na, Al, Fe or Mg do not sorb in the interlayer to a significant extent (data not shown). This chemical modelling rather implies the sorption in the interlayer of several species such as Ca^{2+} or H^+, but also $CaCl^+$ ion pairs. The incorporation of the latter ion pairs at high ionic strength has been demonstrated by Ferrage et al. (2005c) from the resulting modification of XRD reflection intensity distribution and of the layer thickness value. In the present study, no significant change in the reflection relative intensities is observed and the layer thickness value determined for 2W layers is remarkably constant over the whole low-pH range (Fig. 5 - Table 2). However, the XRD modelling approach is not sensitive enough to detect the low amount of sorbed $CaCl^+$ species modelled (Fig. 11).

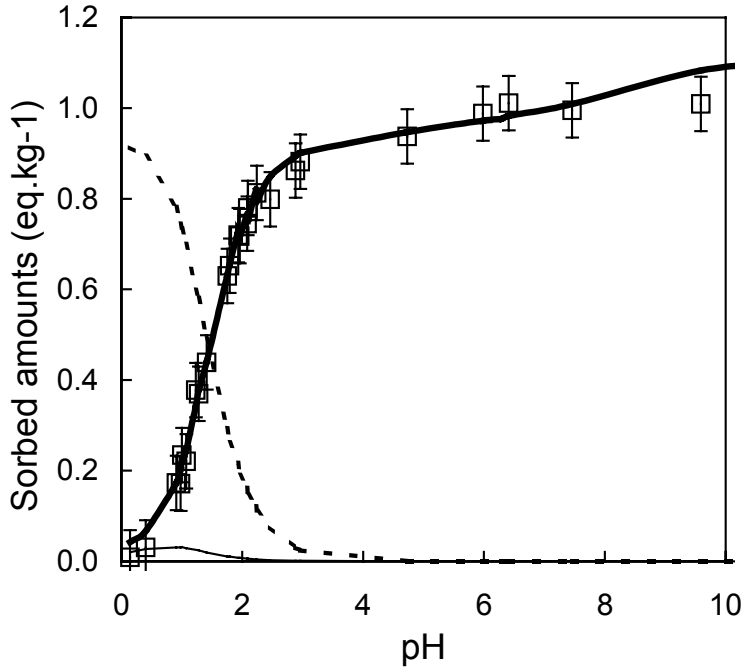

Figure 11. Apparent amount of Ca sorbed on smectite as a function of pH. Experimentally determined values: open squares. Results of the exchange modelling using the modelling approach developed by Tournassat et al. (2004a) are shown as bold solid lines (Ca^{2+}), dashed lines (H^+), and solid lines ($CaCl^+$).

The consistency between the XRD modelling and chemical modelling results can be assessed by calculating the hydration state of the sample from the latter results while assuming a fixed hydration state for each interlayer cation. At near-neutral pH (pH = 6.41), interlayers are purely Ca^{2+}-saturated and the hydration state of the sample (2W:1W:0W ratio 95:4:1) determined at this pH may be attributed to Ca^{2+}-saturated layers. At extremely low pH (0.14), the 2W:1W:0W ratio is 6:84:10. However, even at this low pH value, a small proportion of Ca^{2+} cations are still sorbed in the smectite interlayer (0.004 $mol.kg^{-1}$ at pH = 0.14), and the 2W present at this low pH value could possibly be related to remaining Ca^{2+}-saturated layers. H_3O^+-saturated layers were thus assumed to be either 1W or 0W in a 89:11 ratio similar to the 84:10 ratio determined from XRD profile modelling. Using these two hydration states for Ca^{2+}- and H_3O^+-saturated layers it is possible to calculate from the chemical modelling results the proportion of the different layer types as a function of pH (Fig. 12).

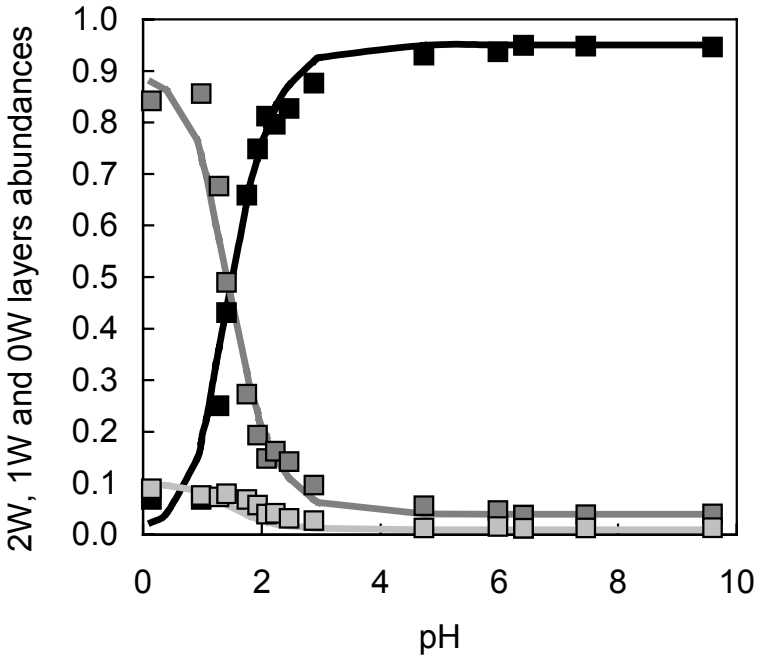

Figure 12. Comparison between the relative abundance of the different layer types obtained from XRD profile modelling (symbols) and that derived from chemical modelling (solid lines), as a function of pH. Light grey, dark grey and black colours correspond to 0W, 1W, and 2W layers, respectively.

The excellent agreement found with the data derived from XRD profile modelling confirms that H_3O^+ and Ca^{2+} cations do not coexist in a single interlayer, since this coexistence would induce a significant and strong discrepancy, particularly in the transition region. This segregation of the different cations in different interlayers corresponds to the "demixed state" previously described in heteroionic smectites.

Based on water adsorption isotherms, Glaeser and Méring (1954) first suspected the presence of a demixed state in (Na, Ca)-smectites. They demonstrated that Na^+ and Ca^{2+} cations tend to be distributed in different interlayers but the demixing was interpreted as being incomplete for RH values lower than 75%. These results were confirmed by Levy and Francis (1975) using XRD, and Mamy and Gaultier (1979) reported a similar behaviour in (K, Ca)-smectite. More recently, Iwasaki and Watanabe (1988) were able to refine the distribution of Na^+ and Ca^{2+}

cations in smectite and smectite-illite MLSs. Assuming that layers with layer thickness of ~15.0 Å and ~12.5 Å were Ca- and Na-saturated, respectively, these authors consistently demonstrated that Na^+ and Ca^{2+} cations are distributed in different layers leading to the occurrence of segregated domains.

4.1.2. Mechanism of H_3O^+-for-Ca^{2+} exchange

In the observed H_3O^+-for-Ca^{2+} exchange, H_3O^+ cations replace Ca^{2+} cations in a layer by layer process, but there is no information on the influence of a given interlayer content on the exchange probability in the next interlayer. The presence of almost periodic 2W and 1W structures systematically suggests a significant segregation in the layer stacking during the exchange process but there is no information directly available on the evolution of the segregation during the process. However, the occurrence probabilities of every layer pair can be calculated from the structure models obtained (Fig. 6 – Drits and Tchoubar, 1990), and it is especially relevant to follow the segregation of Ca-saturated 2W layers by using the segregation index Sg(2W) defined by Cesari et al. (1965) and more recently by Drits and Tchoubar (1990):

$$Sg(2W) = 1 - \frac{1 - P_{2W\text{-}2W}}{1 - W_{2W}}, \quad (4)$$

where $W_{2W} < P_{2W\text{-}2W} \leq 1$, W_{2W} being the relative abundance of 2W layers in the sample and $P_{2W\text{-}2W}$ the probability for a 2W layer to follow a 2W layer in the layer stacks. Sg(2W) ranges from 1 for a physical mixture and 0 for a random distribution of layers. To account for the n structures contributing to the diffracted intensity W_{2W} is expressed as:

$$W_{2W} = \sum_{i=1}^{n} [Ab.MLS^i \times W_{2W}^i] \quad (5)$$

where $Ab.MLS^i$ is the relative contribution of the structure MLS^i, and W_{2W}^i the relative proportion of 2W layers in this structure. For the global sample $P_{2W\text{-}2W}$ is calculated as:

$$P_{2W\text{-}2W} = \frac{W_{2W\text{-}2W}}{W_{2W}} \quad (6)$$

where $W_{2W\text{-}2W}$ is the relative abundance of layer pairs constituted of two 2W layers. Taking into account the n structures contributing to the diffracted intensity, this term is calculated as:

$$W_{2W\text{-}2W} = \sum_{i=1}^{n} [Ab.MLS^i \times W_{2W-2W}^i] \quad (7)$$

In the present study, layer stacking is random in all MLS contributing to the diffracted intensity and equation 4 can thus be transformed to:

$$Sg(2W) = 1 - \frac{1 - \sum_{i=1}^{n} [Ab.MLS^i \times (W_{2W}^i)^2] / \sum_{i=1}^{n} [Ab.MLS^i \times W_{2W}^i]}{1 - \sum_{i=1}^{n} [Ab.MLS^i \times W_{2W}^i]}, \quad (8)$$

Note that equation 8 is valid only if all MLS contributing to the diffracted intensity are randomly interstratified. As a function of pH, the calculated Sg(2W) value ranges from 0.2 to 0.4 whatever the W_{2W} value (Fig. 13). This Sg(2W) value corresponds to a limited degree of segregation, and its stability, within error, throughout the whole pH

range, including the H_3O^+-for-Ca^{2+} exchange zone, indicates that this cation exchange occurs randomly within the crystals with no influence of the interlayer cation present in the adjacent interlayers.

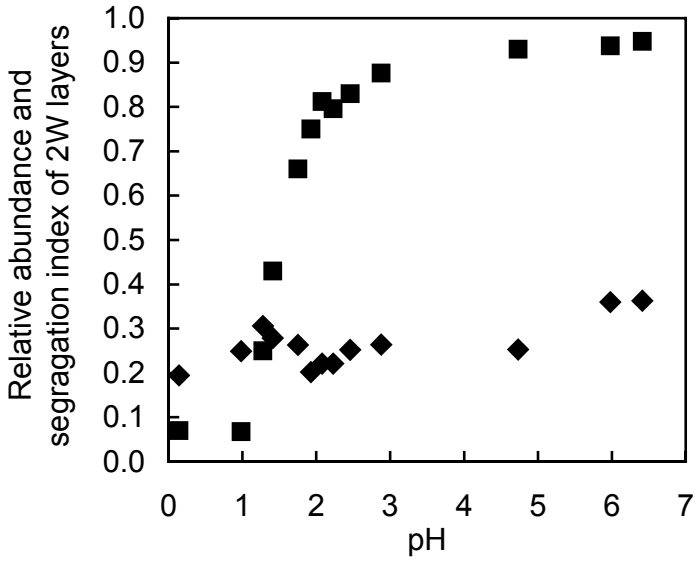

Figure 13. Relative abundance of 2W layers obtained from XRD profile modelling (solid squares) and segregation index of 2W layers (Sg(2W) – solid diamonds) as a function of pH under acidic conditions.

4.1.3. XRD characterisation of the resulting solid

The XRD profile modelling approach used in the present study allowed all of the experimental patterns to be reproduced satisfactorily, but it led in a few cases to extremely heterogeneous structures, as up to four contributions were sometimes necessary to fit XRD profiles. However, in order to reduce the number of adjustable parameters associated with these additional contributions, all layers were assumed to have strictly identical properties (layer thickness, σ_z, and H_2O content) in all contributions for a given sample. In addition, the size of the CSDs (N) and the preferred orientation parameter (σ^*) were also identical for the different MLSs contributing to a given XRD pattern. At each pH value, adjustable parameters were thus limited to the composition of the different MLSs, and to their relative proportions. Moreover, when four MLSs were used to fit the experimental XRD patterns (pH = 1.75, 1.48 and 1.28 – Fig. 6), these parameters were found to be consistent from one pH value to the next. Two of these four contributions correspond to essentially bi- or mono-hydrated smectite whereas the other two, which account for the heterogeneous layer stacks resulting from the ongoing exchange process, have approximately constant compositions.

The decrease in interlayer thickness fluctuation (σ_z parameter) from 0.35 Å for near neutral conditions to 0.23 Å (Table 2) for acidic conditions is associated with the hydration state modification from an essentially bi-hydrated state to an essentially mono-hydrated state. This correlation is consistent with the observations of Ferrage et al. (2005a) on a montmorillonite SWy-1 sample saturated with various monovalent and divalent cations. Indeed, these authors noted that the σ_z parameter is significantly higher (0.25-0.50 Å) when the sample is dominated by 2W layers than

when 0W or 1W layers prevail (0.15-0.25 Å). They attributed the higher σ_z values determined for 2W layers to their higher layer thickness, which implies in turn weaker electrostatic interactions between the negatively charged layer and the interlayer cations. As a consequence, the respective positions of two adjacent 2:1 layers are weakly constrained and the resulting variation of layer thickness from one interlayer to the adjacent one is enlarged. This phenomenon is likely to occur also for 1W layers, but the lower layer thickness values and the different location of H_2O molecules considerably reduce the screening of electrostatic interactions between the 2:1 layer and the interlayer cations.

In addition, Ferrage et al. (2005a) have observed higher σ_z values at the transition between two individual hydration states, possibly as a result of the coexistence, within a single interlayer, of different hydration states resulting in a high degree of fluctuation in the interlayer thickness. On the contrary, in the present study, the σ_z values steadily decrease with decreasing pH even over the H_3O^+-for-Ca^{2+} exchange zone characterised by heterogeneous structures. Such an even decrease is indicative of the homogeneous hydration state of each interlayer, that is of the mutual exclusion of Ca^{2+} and H_3O^+ cations in a single interlayer, again suggesting a layer-by-layer exchange process leading to a "demixed" state (Glaeser and Méring, 1954; Levy and Francis, 1975; Mamy and Gaultier, 1979; Iwasaki and Watanabe, 1988). This is also consistent with the constant layer thickness values determined for both 1W and 2W layers throughout the low-pH range (Table 2).

In addition, the number of layers in the CSDS also increases from ~8.7 under neutral conditions to ~10.0 under acidic conditions. This steady increase with the transition from a bi-hydrated state to a mono-hydrated state is consistent with the decreasing N values determined by Ferrage et al. (2005a, 2005b) for smectite XRD at high RH values when 2W layers prevail, in agreement with Mystkowski et al. (2000). This evolution can possibly be related to the breakdown of crystals resulting from the swelling of specific interlayers, which statistically decreases the crystallite thickness with increasing RH.

4.2. Assessment of the presence of $CaOH^+$ ion pairs in the alkaline pH range

The possibility of interlayer $CaOH^+$ ion pairs compensating the octahedral charge under alkaline conditions has been evoked on the basis of cation exchange experiments and chemical modelling to model the apparent increase of sorbed Ca^{2+} at high pH values (Fig. 3 – Charlet and Tournassat, 2005; Tournassat et al., 2004a, 2004b). However, Ferrage et al. (2005c) has shown that the presence of $CaCl^+$ ion pairs similarly evoked for samples equilibrated with saline solutions (Sposito et al., 1983a 1983b; Tournassat et al., 2004b) induces significant modification of the experimental XRD patterns. These modifications affect (i) the intensity ratio between the reflections, as a result of the increase in the electronic density in the interlayer, (ii) the homogeneity of layer thickness (lower σ_z values), and (iii) the hydration properties of exchanged smectite, in particular by lowering the relative humidity value necessary for the bi- to mono-hydrated transition. In addition, the presence of $CaCl^+$ ion pairs may be assessed using NIR-DR spectroscopy from its influence on interlayer H_2O vibration bands. The methodology developed by Ferrage et al. (2005c) to assess the presence of $CaCl^+$ ion pairs in the interlayer of montmorillonite, was applied in the present study to asses the possible presence of $CaOH^+$ ion pairs under high pH conditions.

4.2.1. XRD characterisation of the solid

Under alkaline conditions, no significant modification of the experimental XRD patterns is observed as a function of pH and the resulting structure models are similar over the whole pH range investigated (pH 6.41-12.62). However, it was not possible to keep the layer thickness of 2W layers constant and a very limited variation was observed (from 15.17 to 15.15 Å), whereas other structural parameters (σ^*, σ_z, N or water content) were found to be constant over the whole pH range (Table 3). If $CaOH^+$ ion pairs were sorbed in the smectite interlayers at high pH values, relative reflection intensities in the high-angle region would be significantly affected, even though the electron density is lower for $CaOH^+$ ion pairs ($28e^-$/c.u.) than for $CaCl^+$ ion pairs (36 e-/c.u.). The impact of $CaOH^+$ ion pairs on XRD profiles is illustrated in Figure 14, which shows two patterns calculated for the sample at pH = 12.62. The first pattern (solid line) is calculated assuming only Ca^{2+} as the interlayer cation, whereas the second pattern (grey line) is calculated with $CaOH^+$ ion pairs as compensating species, all other structure parameters being kept constant. The presence of $CaOH^+$ ion pairs is clearly demonstrated by the increase in the 002 and 003 reflection intensity. On the contrary, all experimental profiles displayed in Figure 9 are similar, and the presence of interlayer $CaOH^+$ ion pairs may be dismissed.

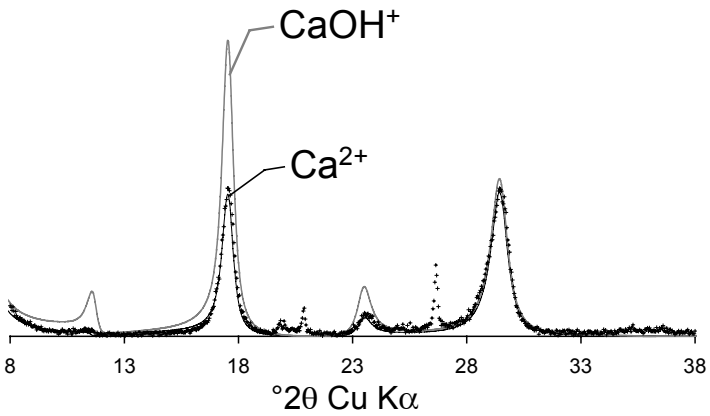

Figure 14. Comparison between the experimental pattern of the sample prepared at pH = 12.62 (crosses) with those calculated Ca^{2+} cations (solid line) or $CaOH^+$ ion pairs (solid grey line) as the sole charge compensating species.

4.2.2. NIR-DR spectroscopy characterisation of the solid

NIR-DR spectroscopy was used as an independent, complementary technique to investigate the possibility of $CaOH^+$ sorption in montmorillonite interlayer under high-pH conditions. This technique allows the amount of water and its local interaction with interlayer species to be studied. In addition, the high sensitivity of infrared spectroscopy for hydroxyls should allow the detection of partial $CaOH^+$-for-Ca^{2+} exchange, especially in the hydroxyl band region. In their study, Ferrage *et al.* (2005c) showed that when the octahedral charge is compensated by $CaCl^+$ ion pairs instead of Ca^{2+} cations, the main modifications to NIR-DR spectra are: (i) for hydrated samples (40% RH), an increased amount of H_2O induced by the increased amount of interlayer cationic species and (ii) for out-gassed samples, a shift of H_2O vibration bands induced by the perturbation of the H_2O-Ca^{2+} interaction by Cl^- anions. On the contrary, the NIR-DR spectra recorded at 0% and ~40% RH for samples

obtained at pH 6.41 and 12.62 (Figs. 15, and 16, respectively) are almost identical to each other, whatever the data collection conditions.

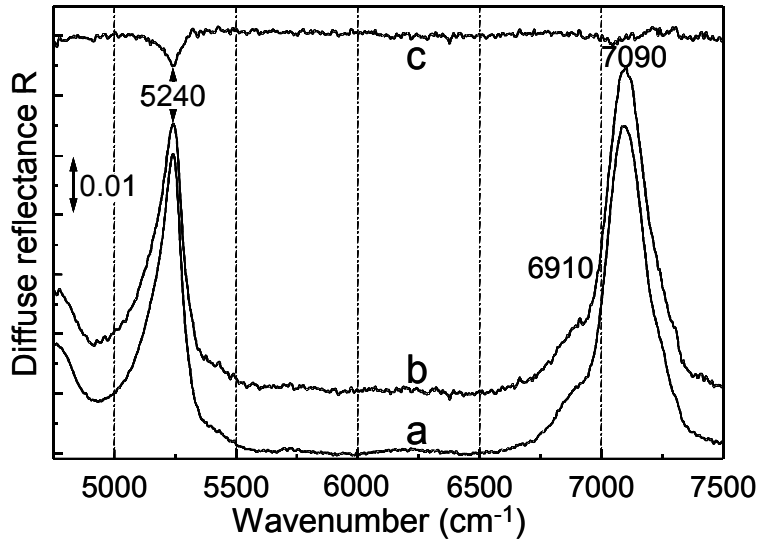

*Figure 15. NIR-DR spectra of out-gassed samples. **a**) Sample prepared under near-neutral conditions (pH = 6.41). **b**) Sample prepared under alkaline conditions (pH = 12.62). **c**) Difference between the above two spectra (c = b - a).*

In the spectral domain of combinations of H_2O molecules (4550-5500 cm^{-1}), the band at 5240-5250 cm^{-1} can be assigned to H_2O molecules perturbed by interlayer cations. At 0% RH, this band is still visible, indicating the presence of H_2O molecules despite the out-gassing conditions (Fig. 15). The residual difference between the spectra recorded for samples obtained at pH 6.41 and 12.62 (Fig. 15c) reveals a slightly higher amount of H_2O molecules in the sample at pH = 6.41. This difference, which probably results from not strictly identical out-gassing conditions and H_2O desorption kinetics for the two experiments, again pleads against the presence of $CaOH^+$ ion pairs in the smectite interlayer under high-pH conditions. In the spectral domain of overtones (6500-7500 cm^{-1}), similar bands are observed for the two samples at 6910 and 7090 cm^{-1}.

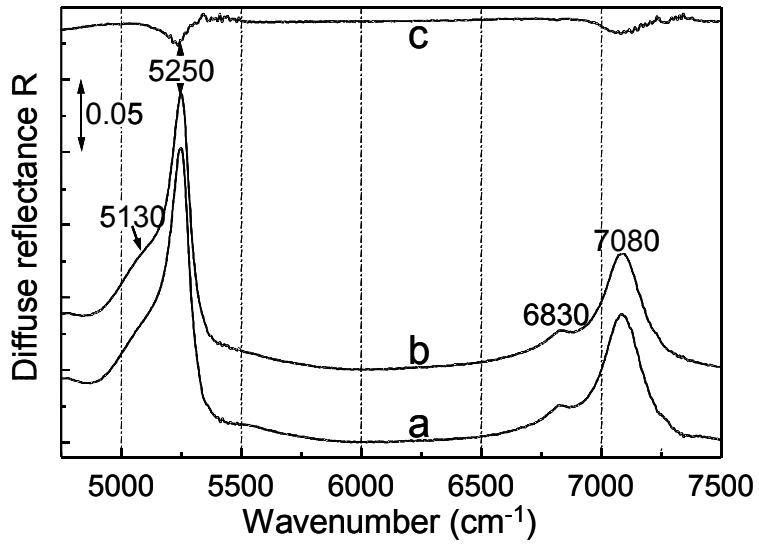

*Figure 16. NIR-DR spectra of hydrated samples (RH = 40 ± 5%). **a**) Sample prepared under near-neutral conditions (pH = 6.41). **b**) Sample prepared under alkaline conditions (pH = 12.62). **c**) Difference between the above two spectra (c = b - a).*

As observed under out-gassed conditions, the two spectra recorded at 40% RH for the same samples are similar (Fig. 16), whereas several modifications between the two sets of spectra result from the presence of H_2O molecules. At 40% RH, a shoulder located at ~5130 cm^{-1} is observed for the two samples in the region of combinations (Fig. 16a,b) and the band observed at 5240 cm^{-1} under out-gassed conditions is shifted to 5250 cm^{-1}. These two bands account for the presence of H_2O molecules weakly adsorbed on interlayer cations and H-bonded vibrations. Overtones of H_2O molecules and hydroxyl stretching are also shifted by the presence of water and are observed at 6830 and 7080 cm^{-1} for the two hydrated samples. As for spectra recorded under out-gassed conditions, the difference between the two spectra (Fig. 16c) reveals that the amount of H_2O is again slightly higher in the sample prepared at pH = 6.41 as compared to the one obtained under high-pH conditions. This difference most probably results from slightly different experimental conditions rather than from a contrasting interlayer composition, again pleading against the presence of $CaOH^+$ ion pairs in the smectite interlayer under high-pH conditions.

4.2.3. Implications on the modelling of the analytical chemistry results for the alkaline pH range

As discussed above, XRD and NIR-DR spectroscopy results consistently show that $CaOH^+$ ion pairs do not enter smectite interlayers at high pH in a calcium cation background. Hence, the analytical chemistry results need to be modelled without the contribution of such ion pairs and the modelling results from Tournassat et al. (2004b), accounting for the sorption of $CaOH^+$ pairs, must be re-examined.

Ca-CEC, the apparent CEC in a Ca^{2+} cation background (in $eq.kg^{-1}$ or $mol_c.kg^{-1}$), is given by the following equation:

$$\text{Ca-CEC} \Leftrightarrow 2 \times Ca_{sorbed} \quad (9)$$

where Ca_{sorbed} is the amount of Ca sorbed on clay surfaces in $mol.kg^{-1}$. If one assumes that $CaOH^+$ is the only compensating species in smectite interlayers at high pH, the reaction taking place during the Ca-CEC measurement experiment is:

$$XCaOH + NH_4^+ \Leftrightarrow XNH_4 + Ca^{2+} + OH^- \quad (10)$$

where X^- represents one mole of the exchanger phase. Then, $Ca_{sorbed} = 2\,[Ca^{2+}]_1/\rho$, where $[Ca^{2+}]_1$ is the concentration of Ca^{2+} released in solution by reaction 10 and determined experimentally (Sposito et al., 1981, 1983a). The presence of $CaOH^+$ in exchange position thus leads to an apparent increase in the Ca-CEC as each Ca in solution is converted to two structural charges in the calculation, even though one $CaOH^+$ equilibrates only one structural charge (Sposito et al., 1983a, 1983b).

$CaOH^+$ exchange also leads to the net consumption of one OH^- per sorbed $CaOH^+$, leading to a one-to-one correlation between the change of apparent surface charge (disappearance of OH^- in $eq.kg^{-1}$) and that of Ca-CEC (in $eq.kg^{-1}$ – reaction 11 – Tournassat et al., 2004a, 2004b):

$$X_2Ca + 2\,OH^- \Leftrightarrow 2\;XCaOH \quad (11)$$

Hence, reaction 11 could explain almost perfectly the increase in Ca-CEC as a function of pH in the present study and the Ca^{2+}-CEC vs. "sorbed" OH^- stoichiometry observed in the study of Tournassat et al. (2004a, 2004b). This assumption is in contradiction with the experimental evidence deduced from XRD and NIR-DR spectroscopy results.

As precipitation of a Ca-Si phase can be an alternative explanation for the apparent increase in Ca sorption and for the decrease in Si concentration occurring under high-pH conditions, the saturation index of many Calcium-Silicate-Hydrate (CSH – HATCHES, 1998) were calculated as a function of pH for the solution composition reported in the present study and in that of Tournassat et al. (2004a). Among the results listed in Table 4, it is possible to note that both CSH 0.8 and CSH 1.1 (HATCHES, 1998) are oversaturated with respect to the chemical conditions prevailing in solution. Since CSH 0.8 is closer from its equilibrium ion activity product than CSH 1.1, the former phase is more likely to precipitate, as described in the following reaction:

$$0.8\ Ca^{2+} + SiO_2 + 1.4\ H_2O + 1.6\ OH^- \Leftrightarrow Ca_{0.8}SiO_5H_{4.4} \qquad (12)$$

pH	[Ca] ($mmol.L^{-1}$)	[Si] ($mmol.L^{-1}$)	log SI CSH 0.8	log SI CSH 1.1
		This study		
11.81	2.18	0.221	0.0	0.6
12.31	6.23	0.100	0.1	1.1
12.62	13.57	0.020	-0.4	0.9
		Tournassat et al. (2004a) study		
11.38	5.61	0.68	0.5	1.0
11.93	4.41	0.25	0.3	1.0
10.77	50.8	0.22	0.2	0.5
11.16	50.1	0.14	0.2	0.7

Table 4. Saturation index (SI) calculated for two CSH phases as a function of pH. Ca and Si concentration conditions measured in the present study and in that of Tournassat et al. (2004a) have been used.

The precipitate would remain in the clay slurry during the centrifugation step before addition of NH_4^+. This addition desorbs Ca^{2+} from the interlayer and also induces the dissolution of the CSH 0.8 phase as a result of the pH decrease resulting from the dilution of the alkaline solution in contact with the clay slurry. In turn, this dissolution leads to the release of Ca^{2+} in solution and to the observed apparent increase in the Ca-CEC. Since reaction 12 leads to a one-to-one correlation between the change of apparent surface charge and that of Ca-CEC (disappearance of 1.6 mol_c of OH^- and $0.8 \times 2 = 1.6$ mol_c of Ca^{2+}), it may equally account for the observed Ca^{2+}-CEC vs. "sorbed" OH^- stoichiometry.

5. CONCLUSIONS

The present study focuses on the modification to the hydration state occurring in Ca-SWy-2 montmorillonite as a function of pH. Under acidic conditions, a transition from bi-hydrated to mono-hydrated state was observed, occurring as the result of a H_3O^+-for-Ca^{2+} exchange in the smectite interlayer. XRD profile modelling was successfully applied to determine the proportion of the different layer types in the reacted samples, even for extremely heterogeneous hydration states. The proportion of layers obtained was in strict correlation with that derived from chemical modelling, confirming the latter results and demonstrate the ability of these two independent methods to accurately characterise chemical/structural modifications in smectite interlayers. In addition, the exchange between Ca^{2+} cations and H_3O^+ ions occurs as a layer-by-layer process, taking place randomly in the layer stack.
Under high-pH conditions, the possible presence of $CaOH^+$ ion pairs in the smectite interlayer is proven to be false from results obtained both by XRD profile modelling and by NIR-DR spectroscopy. As a consequence, the apparent increase in Ca sorption and the decrease in Si concentration occurring under high-pH conditions probably result from the precipitation of a CSH phase, which is thermodynamically favoured.

Acknowledgements – The results presented in the present article were collected during a Ph.D. thesis granted by ANDRA (French National Agency for Nuclear Waste Disposal). ANDRA is thanked for its permission to publish this manuscript, and the authors acknowledge its financial support. The French Geological Survey (BRGM) is acknowledged for its editorial financial support. EF is grateful to Pr. Boris A. Sakharov for fruitful discussions during XRD profile modelling. The manuscript was improved by the constructive reviews of two anonymous reviewers and AE Garrison Sposito, and by the remarks of Emmanuel Jacquot on an early version of the manuscript.

CHAPITRE VII. Apport à la modélisation des diffractogrammes de rayons X des smectites

Ce dernier chapitre comprend deux études visant à mieux contraindre les quantités de molécules d'eau ainsi que leur configuration dans l'espace interfoliaire.

La première partie de ce chapitre porte sur la caractérisation des propriétés d'hydratation d'une saponite de synthèse pour laquelle un effort particulier a été fait pour simuler, au mieux, les zones de transitions entre les états d'hydratation dominants. De plus, pour cet échantillon et en collaboration avec L. Michot (LEM, Nancy), les quantités d'eau adsorbées ont été déterminées quantitativement par des isothermes d'adsorption/désorption de vapeur d'eau. Il a donc été possible de contraindre ce paramètre à l'aide de ces données indépendantes et d'améliorer ainsi la précision sur les paramètres structuraux potentiellement corrélés (évolution de la quantité d'eau structurale)

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous nous sommes attachés à reproduire le mieux possible les diffractogrammes expérimentaux des états bi-hydratés, en développant un nouveau modèle de configuration de l'eau dans l'espace interfoliaire. Pour cette étude des simulations Monte Carlo ont été réalisées en collaboration avec N. Malikova qui effectue une thèse ANDRA (LI2C, Paris) sur la structure et la dynamique de l'eau et des ions dans les argiles.

VII.1. Propriétés d'hydratation d'une saponite synthétique

Nous nous sommes donc tout d'abord attachés à décrire l'état d'hydratation des smectites le long d'un isotherme de désorption d'eau pour une saponite de synthèse avec une charge de 0.4 / $O_{10}(OH)_2$, saturée sodium (Na-$Sap_{0.4}$). L'intérêt d'une telle étude est multiple.

➲ Pour les smectites naturelles (c.f. § IV.2.3.), nous avons systématiquement observé la présence d'hétérogénéités d'hydratation (coexistence de feuillets 0W, 1W et 2W) d'un feuillet à l'autre, attribuées à de potentielles hétérogénéités de charge dans ces matériaux naturels. Dans ce contexte, il est donc intéressant de caractériser une saponite de synthèse dont la distribution de charge d'un feuillet à l'autre est à priori plus homogène. Cela doit en particulier, permettre d'évaluer notre capacité à rendre compte des hétérogénéités de charge par l'étude des propriétés d'hydratation, ou au contraire, de mettre en évidence le caractère thermodynamique intrinsèque des hétérogénéités d'hydratation.

➲ Dans l'étude des propriétés d'hydratation de la montmorillonite SWy-1, nous avons montré que la méthode de simulation des diffractogrammes de rayons X permettait de déterminer des quantités raisonnables de molécules d'eau (c.f. § IV.2.3.1.). Il est alors intéressant d'utiliser la contrainte des quantités de molécules d'eau déterminées par les isothermes d'adsorption/désorption de vapeur d'eau pour cette saponite, afin d'affiner d'autres paramètres structuraux tels que la distribution de ces quantités d'eau dans les différents feuillets hydratés (1W et 2W).

Pour cette étude, l'échantillon est équilibré pendant 5 heures à une humidité proche de la saturation en eau (~92% RH) puis des diffractogrammes sont enregistrés sur l'isotherme de désorption avec la mise à l'équilibre de l'échantillon à une humidité donnée pendant 1h30. Le dispositif expérimental de base (contrôleur Ansyco rh-plus 2250) ne permet pas de monter à des valeurs en humidité supérieures à ~85% RH ou inférieures à ~5% RH. L'humidité proche de la saturation (~92%) est alors obtenue en faisant buller de l'air, le plus humide possible, dans une solution de sulfate de cuivre. De même, les humidités comprises entre 5% et 0% (vide) sont obtenues en faisant buller de l'air le plus sec possible dans une solution d'acide sulfurique. L'enregistrement à 0% RH est réalisé après mise à l'équilibre pendant 6 heures dans un vide de 10^{-6} Torr. Hormis pour l'échantillon enregistré dans le vide, l'humidité relative est mesurée à proximité immédiate de l'échantillon à l'aide d'une sonde hygrométrique.

VII.1.1. Observation qualitative des diffractogrammes de rayons X

La Figure VII. 1 présente l'évolution en fonction de l'humidité relative de la position de la raie 001 (d(001)), mesurée sur les diffractogrammes expérimentaux. Les valeurs d(001) sont aussi listées dans la Table VII. 1 de même que les largeurs (FWHM) des raies 001 et le paramètre ξ correspondant à l'écart à la rationalité des séries de raies 00ℓ. Les diffractogrammes expérimentaux sont, quant à eux, présentés dans la Figure VII. 2.

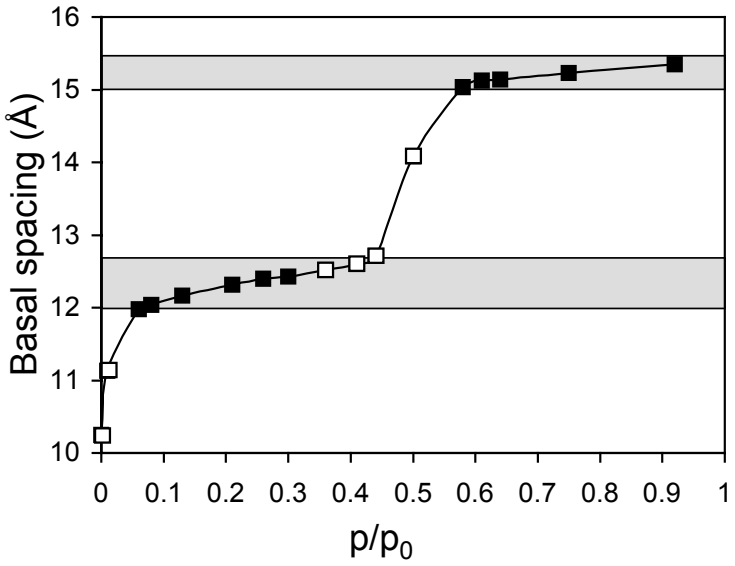

Figure VII. 1. *Variation de la position de la raie 001 en fonction de l'humidité relative pour l'échantillon Na-Sap$_{0.4}$. La zone grisée indique les domaines d'hydratation homogènes 2W et 1W. Les carrés blancs indiquent un fort écart à la rationalité (*ξ > 0.4 Å*).*

Sur la Figure VII. 1, on peut observer la présence de deux plateaux caractéristiques des états d'hydratation dominants : états monohydratés (*d*(001)~12.0-12.7 Å) et bi-hydratés (*d*(001)~15.0-15.4 Å). Pour la gamme d'humidité relative comprise entre 92 et ~58%, les valeurs stables de *d*(001) (15.1-15.4 Å) ainsi que les faibles valeurs mesurées pour la largeur de la raie 001 (FWHM = 0.30-0.48°2θ Cu Kα) et le paramètre ξ (0.04-0.07 Å) indiquent que cet état 2W est à priori homogène.

A 50% RH, les hautes valeurs des paramètres FWHM et ξ ainsi qu'une valeur *d*(001) intermédiaire, indiquent un état transitoire entre l'état 2W et l'état 1W. Entre 44 et 36% RH, les valeurs de *d*(001) entre 12.7 et 12.5 Å ainsi que les faibles valeurs de la largeur de la raie 001 (FWHM = 0.40-0.66°2θ Cu Kα) traduisent la présence d'un état 1W homogène. Néanmoins, de fortes valeurs du paramètre ξ sont obtenues pour ces trois valeurs d'humidité relative (1.14-1.18 Å) en accord avec la présence discrète d'une raie vers 17.5°2θ. Cette bande relative à une raie 003 d'une structure 2W induit également un épaulement coté petits angles de la raie 001 (Figure VII. 2). Pour les humidités relatives comprises entre 30 et 6% RH, la bande vers 17.5°2θ ne s'observe plus, la raie 001 semble symétrique et les valeurs obtenues pour la FWHM (0.37-0.42°2θ Cu Kα) et le paramètre ξ (0.04-0.08 Å) traduisent la présence d'un état 1W homogène. Pour les humidités inférieures à 6%, on observe l'apparition d'une bande de surstructure proche de 22 Å caractéristique de la présence de séquences ordonnées de feuillets 1W et 0W (Moore et Hower, 1986). Pour ces deux diffractogrammes, les valeurs de FWHM et du paramètre ξ sont élevées (0.8-1.1°2θ Cu Kα et 0.34-0.64 Å, respectivement pour les paramètres FWHM et ξ), indiquant une transition 1W-0W. Il est à noter que l'échantillon enregistré à 0% RH (6h de mise à l'équilibre dans un vide de 10^{-6} Torr) ne semble pas avoir atteint un état déshydraté homogène malgré une position de la raie 001 voisine de 10.2 Å sur le diffractogramme expérimental.

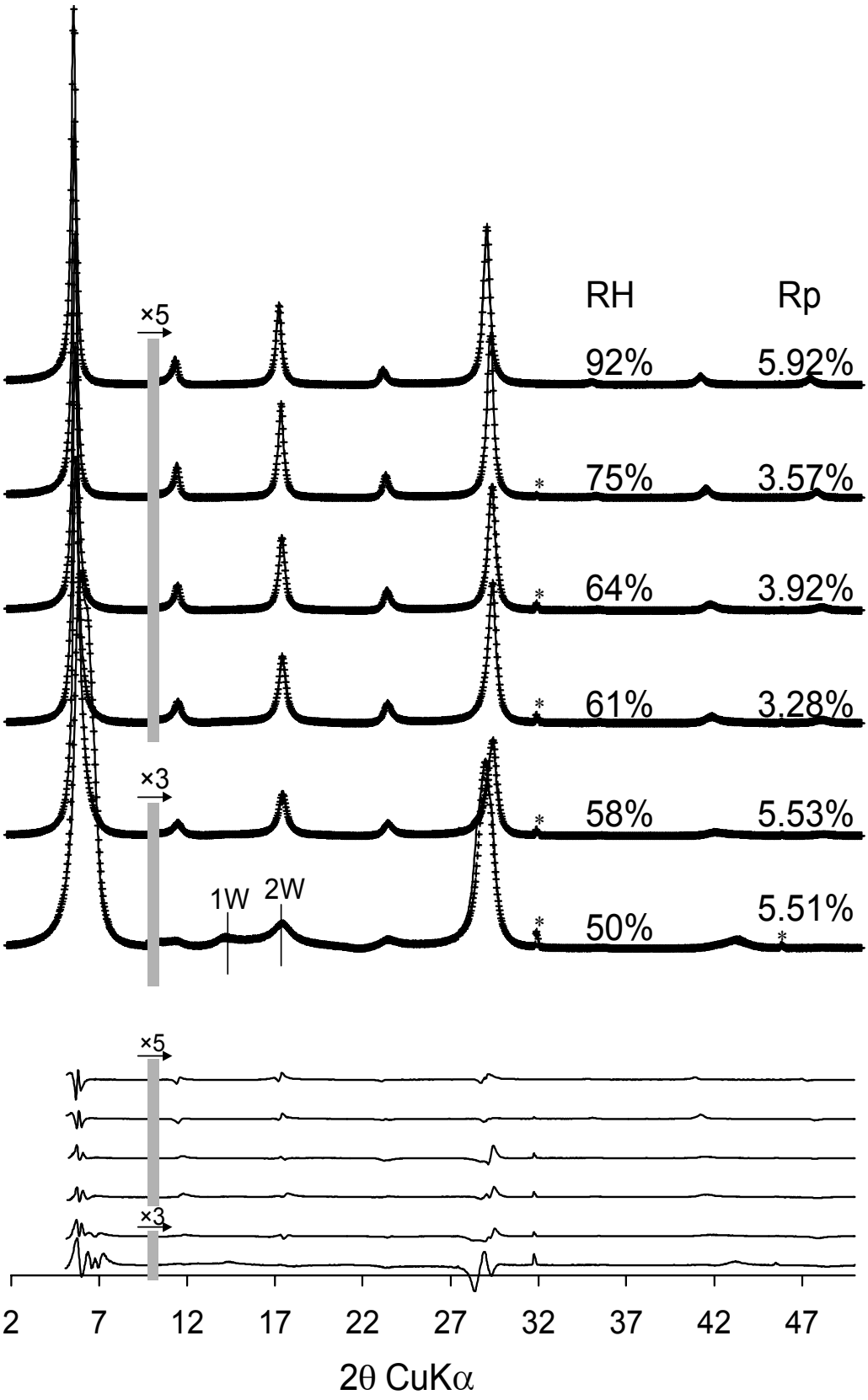

Figure VII. 2. *Comparaison entre les diffractogrammes expérimentaux (croix) et calculés (trait plein) en fonction de l'humidité relative pour la Saponite-Na 0.4. * indique la présence de sel de sodium.*

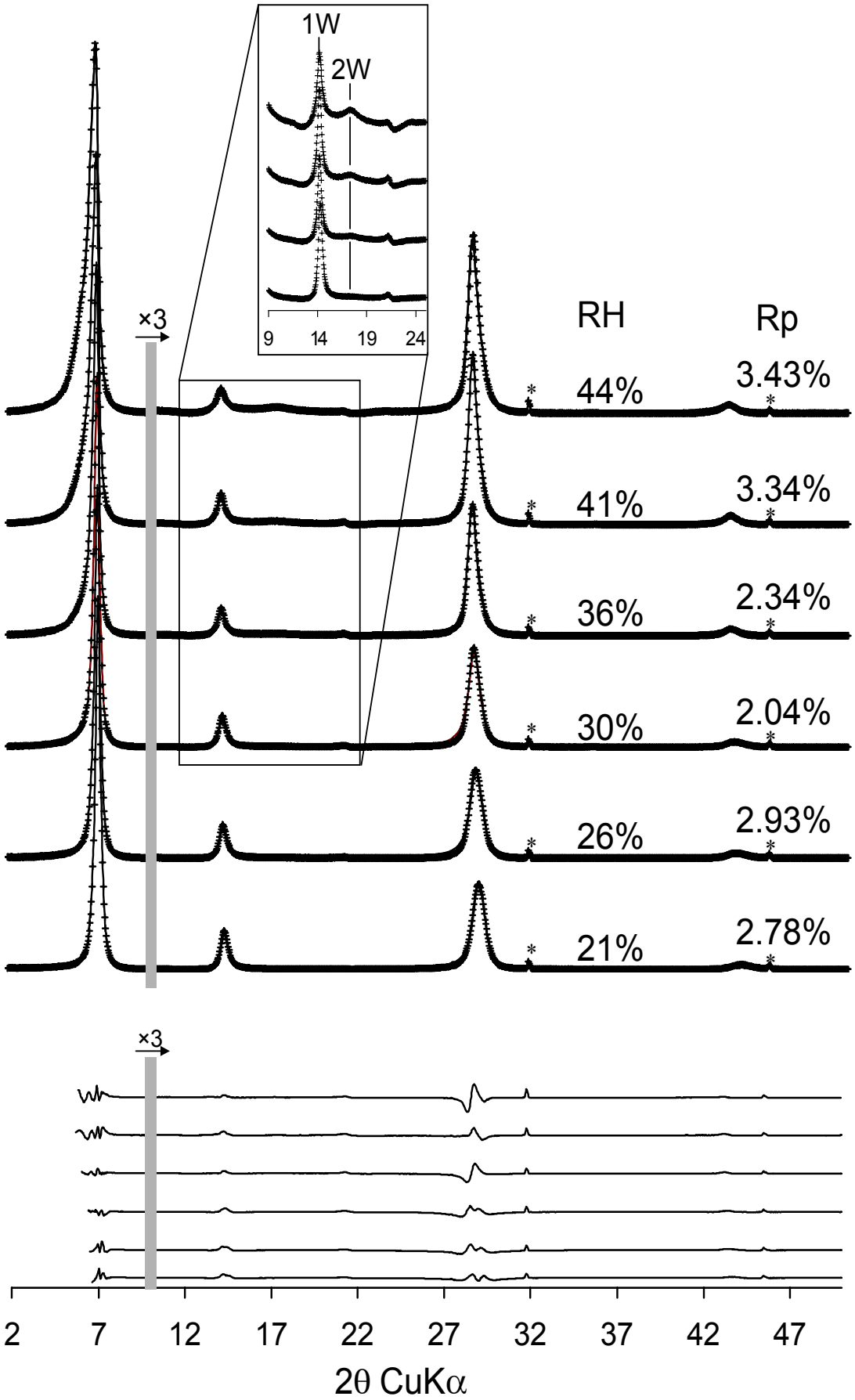

Figure VII. 2. *(suite)*

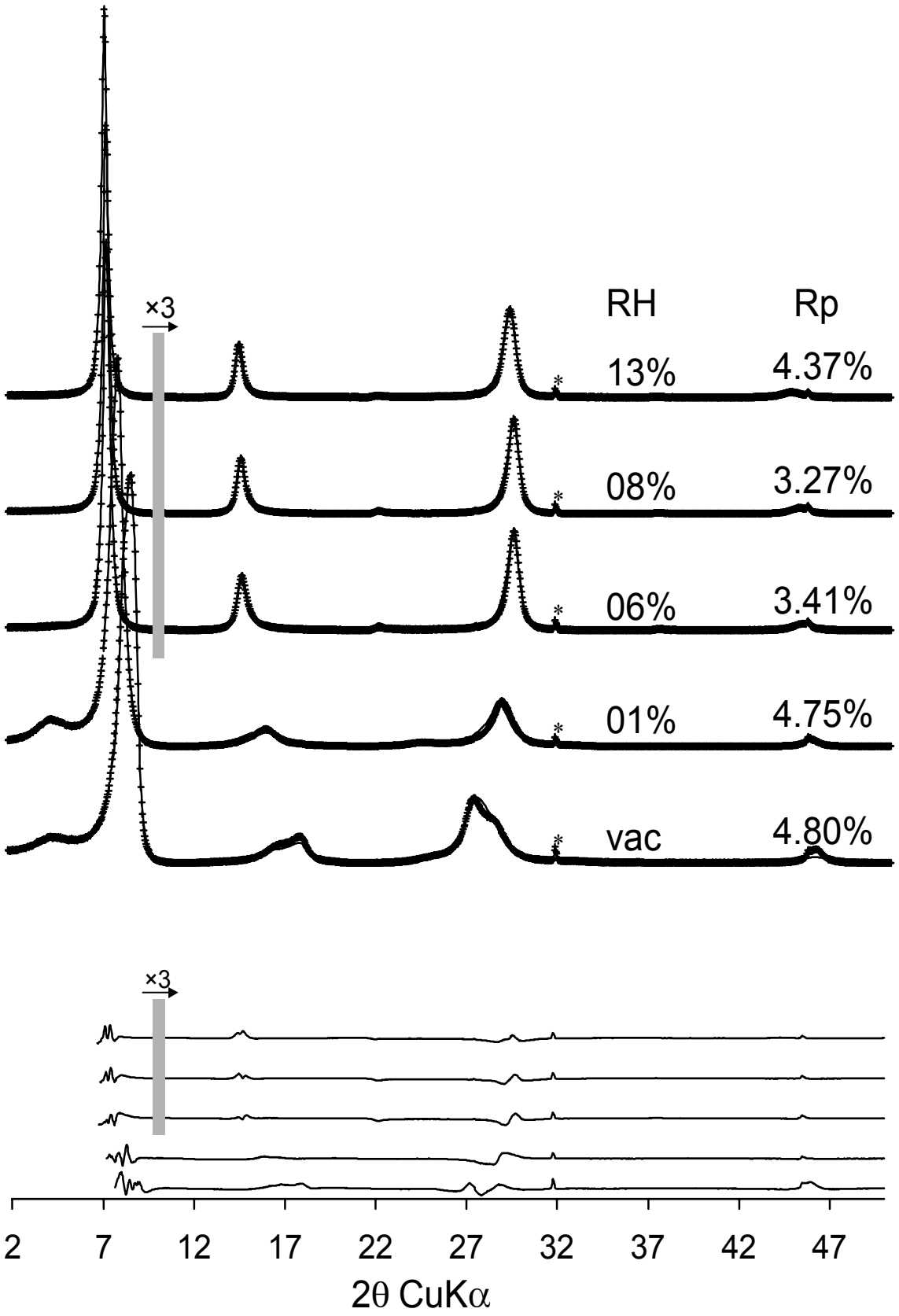

Figure VII. 2. *(suite)*

RH	92%	75%	64%	61%	58%	50%	44%	41%	36%
d(001)	15.35	15.23	15.14	15.12	15.03	14.08	12.71	12.60	12.52
FWHM	0.31	0.30	0.33	0.37	0.48	1.25	0.66	0.53	0.40
ξ/X_i	0.04/8	0.04/8	0.04/8	0.04/8	0.07/8	1.13/8	1.15/6	1.18/6	1.14/6

RH	30%	26%	21%	13%	8%	6%	1%	0%
d(001)	12.43	12.40	12.31	12.16	12.04	11.98	11.13	10.23
FWHM	0.37	0.37	0.37	0.38	0.40	0.42	0.80	1.12
ξ/X_i	0.08/6	0.08/6	0.10/6	0.05/6	0.03/6	0.04/6	0.64/6	0.34/6

Note: la position (*d*(001)) et la largeur (FWHM) de la raie 001 sont respectivement données en Å et en °2θ Cu Kα. Le paramètre ξ (en Å), traduisant l'écart à la rationalité, est calculé comme l'écart type des valeurs $\ell \times d(00\ell)$ mesurées sur un nombre X_i de bandes.

Table VII. 1. *Evolution des paramètres qualitatifs (position, largeur et rationalité) mesurés sur les diffractogrammes expérimentaux de l'échantillon Na-Sap$_{0.4}$ en fonction de l'humidité relative.*

VII.1.2. Modélisation des diffractogrammes de rayons X

Pour la modélisation des diffractogrammes expérimentaux de cette saponite de synthèse, une méthodologie semblable à celle utilisée pour toutes les études décrites dans ce mémoire de thèse a été appliquée. En accord avec l'étude de la configuration des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire, le paramètre de Debye - Waller a été modifié pour les molécules d'eau dans l'interfoliaire des feuillets 2W. La configuration en deux plans de molécules d'eau (configuration 2WS – c.f. § VII.2.) avec un facteur B = 11 Å^2 a été choisie afin de mieux rendre compte du désordre dans les positions atomiques des molécules d'eau. Les autres paramètres nécessaires au calcul (cristallochimie des feuillets 1W et 0W) restent inchangés en comparaison avec ceux utilisés dans les précédentes études.

Les modèles structuraux (composition des différentes structures) sont représentés dans la Figure VII. 3. Les paramètres structuraux utilisés pour reproduire au mieux les diffractogrammes expérimentaux sont quant à eux listés dans la Table VII. 2. Dans la description des modèles structuraux utilisés pour reproduire les diffractogrammes expérimentaux, nous nous focaliserons sur le choix du nombre de structures et de leur composition. Les contributions individuelles de chacune de ces structures sur la reproduction d'un diffractogramme de rayons X expérimental ont été décrites en détail dans les précédentes études et ne seront pas détaillées.

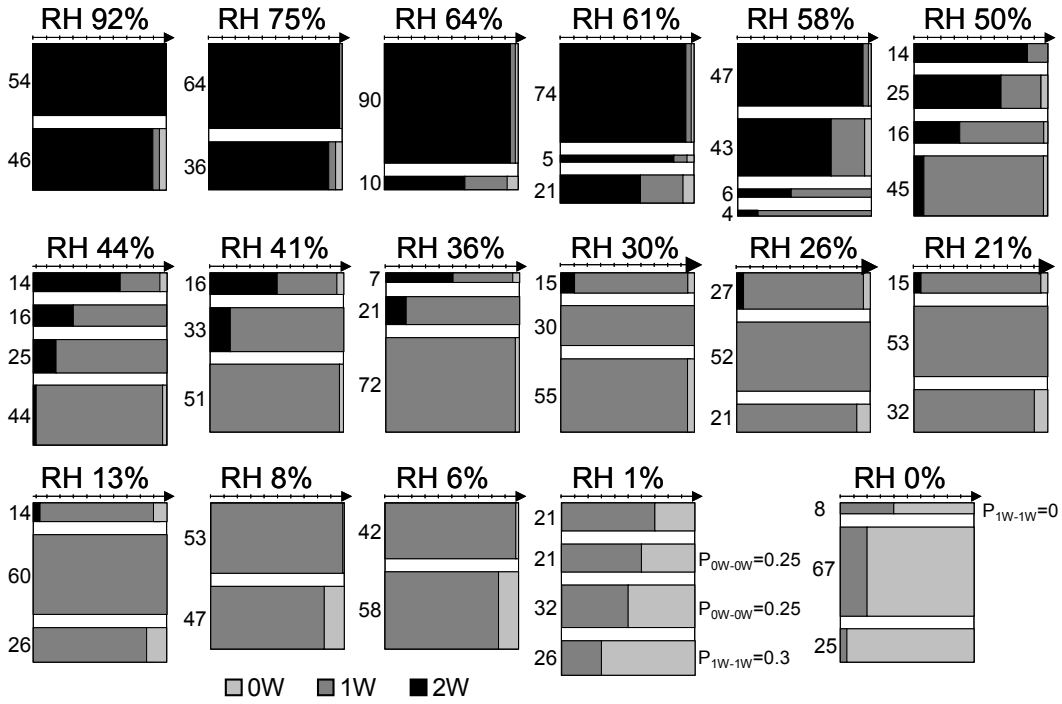

Figure VII. 3. *Modèles structuraux obtenus par modélisation des profils expérimentaux. Les proportions relatives (en %) des contributions des différentes structures sont représentées selon l'axe vertical et les compositions de ces structures en feuillets 0W, 1W et 2W selon l'axe horizontal.*

RH	92%	75%	64%	61%	58%	50%	44%	41%	36%
L. Tck. 2W	15.40	15.29	15.24	15.22	15.20	15.15	15.10	15.08	15.05
nH_2O 2W	2×4.85	2×4.75	2×4.55	2×4.35	2×4.2	2×4.1	2×4.0	2×3.95	2×3.85
L. Tck. 1W	13.15	12.95	12.80	12.75	12.72	12.60	12.53	12.50	12.48
nH_2O 1W	5.7	5.5	5.0	4.9	4.8	4.3	4.15	4.10	4.05
L. Tck. 0W	9.80	9.80	9.80	9.80	9.80	9.80	9.80	9.80	9.80
N	13	13	15	15	15	15	15	15	15
σ*	2.0	2.9	3.0	3.0	2.8	2.8	2.8	2.8	3.0
σ_z	0.19	0.19	0.21	0.2	0.19	0.19	0.22	0.22	0.25
RH	30%	26%	21%	13%	08%	06%	01%	0%	
L. Tck. 2W	15.01	14.99	14.95	14.90	-	-	-	-	
nH_2O 2W	2×3.7	2×3.6	2×3.4	2×3.1	-	-	-	-	
L. Tck. 1W	12.45	12.40	12.33	12.18	12.09	12.08	12.04	12.00	
nH_2O 1W	4.0	3.75	3.45	2.8	2.3	2.05	2.0	2.0	
L. Tck. 0W	9.80	9.80	9.80	9.80	9.80	9.80	9.80	9.80	
N	15	15	15	15	15	15	19	19	
σ*	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.7	
σ_z	0.33	0.34	0.32	0.30	0.26	0.26	0.30	0.40	

Note: Les épaisseurs (L. Tck.) des feuillets élémentaires 2W, 1W et 0W sont données en Å. Pour les feuillets hydratés, la quantité de molécules d'eau est indiquée par $O_{20}(OH)_4$. N correspond au nombre moyen de feuillets empilés. Le paramètres d'orientation des cristaux σ* et de fluctuation dans l'épaisseur des feuillets σ_z sont donnés en Å.

Table VII. 2. *Paramètres structuraux utilisés dans la modélisation des diffractogrammes de rayons X expérimentaux.*

Dans la gamme d'humidité relative située entre 92 et 64% RH, seules deux structures sont nécessaires (Figure VII. 3). La première, contribuant majoritairement à l'intensité diffractée, est constituée uniquement de feuillets 2W à 92% RH puis incorpore en très faibles quantités des feuillets 1W puis 0W, respectivement à 75% et 64% RH. La seconde structure, plus hétérogène, incorpore les trois types de feuillets avec une forte augmentation de la quantité de feuillets 1W à 64% RH (Figure VII. 3).
Pour l'humidité relative de 61%, un modèle à trois composantes à été préféré (Figure VII. 3). Deux des trois structures sont identiques à celles décrites dans la modélisation du diffractogramme enregistré à 64% RH. La troisième structure, qui ne contribue que faiblement à l'intensité diffractée, a une composition intermédiaire aux deux précédentes.

Pour la gamme d'humidité relative comprise entre 58% et 44%, il a été nécessaire d'introduire quatre structures interstratifiées (Figure VII. 3). Comme pour l'étude de la transition 2W-1W en fonction du pH (c.f. § VI.2.), deux structures sont proches des deux états quasi-homogènes 2W et 1W, alors que les deux autres structures présentent de fortes proportions en feuillets 1W et 2W dans des proportions proches de 65:35 et 35:65. Dans cette gamme d'humidité, on observe avec la baisse de l'humidité relative, une diminution de la contribution de la structure 2W et l'incorporation progressive de feuillets 1W dans celle-ci. Pour la structure dominée par les feuillets 1W, avec la baisse de l'humidité on observe une diminution de la proportion de feuillets résiduels 2W. Cette structure tend alors progressivement vers un état homogène 1W (Figure VII. 3).

Pour les humidités comprises entre 41% et 13%, seules trois structures sont nécessaires pour correctement reproduire les diffractogrammes expérimentaux. Une première structure comprenant les trois types de feuillets, avec des proportions voisines à 41% RH en feuillets 1W et 2W. Elle présente, avec la diminution de l'humidité, une disparition des feuillets 2W et une augmentation de la proportion de feuillets 0W. Une seconde structure majoritairement composée de feuillets 1W en présence d'une faible proportion de feuillets 2W (~15%) tend quant à elle à n'être composée que de feuillets 1W avec la baisse de l'humidité (Figure VII. 3). Finalement, pour la troisième structure, composée majoritairement de feuillets 1W ainsi que de feuillets 0W en faible proportion, on peut observer avec la diminution de l'humidité relative une augmentation de la teneur en feuillets 0W proche de 3% à 41% RH jusqu'à 15% à 13% RH.

Pour les humidités relatives de 8% et 6% RH, deux structures, dépourvues de feuillets 2W ont été utilisées (Figure VII. 3). Ces structures sont similaires à celles décrites précédemment et correspondent d'une part, à une structure composée principalement de feuillets 1W avec une très faible proportion de feuillets 0W (<2%) et d'autre part à une seconde structure composée de feuillets 0W en plus forte proportion (~15%). Avec la diminution de l'humidité relative, la contribution de la structure ayant une plus forte proportion de feuillets 0W augmente.

Afin de reproduire les diffractogrammes expérimentaux observés à 1% et 0% RH, il a été nécessaire de considérer des modèles particuliers présentant une tendance à l'ordre dans les séquences 1W-0W, du fait de la raie supplémentaire vers 22 Å correspondant à une raie de surstructure. Pour l'échantillon enregistré à 1% RH, quatre structures ont été utilisées pour reproduire le diffractogramme expérimental caractérisant la transition 1W-0W. La distribution des feuillets dans ces quatre structures est similaire à celle obtenue dans le cas de la transition 2W-1W observée à 50% RH. En effet, il est possible d'observer la présence de deux structures composées majoritairement (~70%) de feuillets 1W et 0W ainsi que deux

structures avec des compositions intermédiaires. A l'exception de la structure composée très majoritairement de feuillets 1W, les autres structures présentent une légere tendance à l'ordre ($P_{iW-iW}<W_{iW}$ si la composante i est minoritaire). A 0% RH, seulement trois structures ont été utilisées. Ces trois structures sont principalement constituées de feuillets 0W avec des proportions variables de feuillets 1W. Seule la structure présentant une proportion en feuillets 1W voisine de 40% présente un ordre R1-MPDO.

Afin de reproduire les diffractogrammes expérimentaux de cette saponite, il a été nécessaire de diminuer l'épaisseur des feuillets 1W et 2W avec la baisse de l'humidité relative, en accord avec les précédents résultats obtenus dans l'étude des propriétés d'hydratation des montmorillonites et des beidellites (c.f. § IV.2.3.). Ainsi pour les feuillets 2W on observe une diminution des épaisseurs de 15.40 Å à 92% RH jusqu'à 14.90 Å à 13%RH (Table VII. 2). Pour les feuillets 1W une diminution de 13.15 Å à 12.00 Å est également observée pour la gamme d'humidité relative comprise entre 92% et ~0% RH (Table VII. 2). La diminution de l'épaisseur de ces deux types de feuillets s'accompagne d'une diminution des quantités d'eau de 9.7 à 6.2 $H_2O/O_{20}(OH)_4$ pour les feuillets 2W et de 5.7 à 2.0 $H_2O/O_{20}(OH)_4$ pour les feuillets 1W. Ces quantités d'eau ont été introduites afin de pouvoir reproduire l'isotherme de désorption de vapeur d'eau (voir ci-après).

Le paramètre σ^* reste stable (2.7 – 3.0°) sur toute la gamme d'humidité relative comprise entre 75% et 0% RH mais on observe une légère diminution dans la valeur de ce paramètre pour l'humidité de 92% RH (2° - Table VII. 2).

Les valeurs de σ_z sont comprises entre 0.19 et 0.40 Å avec de faibles valeurs pour les hautes humidités relatives (0.19 - 0.25 Å entre 92 et 36% RH - Table VII. 2) puis une légère augmentation pour la gamme d'humidité relative de 30 et 26% RH (respectivement à 0.33 - 0.34 Å Table VII. 2). Pour les humidités relatives comprises entre 21 et 6% on peut observer une diminution des valeurs de ce paramètre (de 0.32 à 0.26 Å) puis de nouveau une légère augmentation pour les humidités de 1% et 0% RH (respectivement 0.30 et 0.40 Å). Enfin la taille des domaines cohérents de diffraction augmentate de 13 à 19 feuillets le long de l'isotherme de désorption (Table VII. 2).

VII.1.3. Discussion

VII.1.3.1. Hétérogénéités d'hydratation

L'évolution de l'abondance relative des différents types de feuillets en fonction de l'humidité est représentée dans la Figure VII. 4. Il est possible de noter que, pour cette saponite de synthèse, un état homogène constitué uniquement d'un seul type de feuillet n'est jamais obtenu. En effet, pour l'état 1W ainsi que pour l'état 2W, la proportion maximale de feuillet d'un même type n'excède jamais 95%. Néanmoins, pour la montmorillonite SWy-1 saturée Na ou la beidellite SbId-1 ayant une quantité de charge voisine, la proportion de feuillets 1W maximale dans l'état homogène n'excédait pas, respectivement 87% et 75%, (c.f. § IV.2.3.). Cette différence pourrait donc être liée pour la saponite de synthèse à une meilleure homogénéité dans la distribution des substitutions, limitant ainsi la coexistence de différents états d'hydratation au sein d'un même interfoliaire ou d'un feuillet à l'autre.

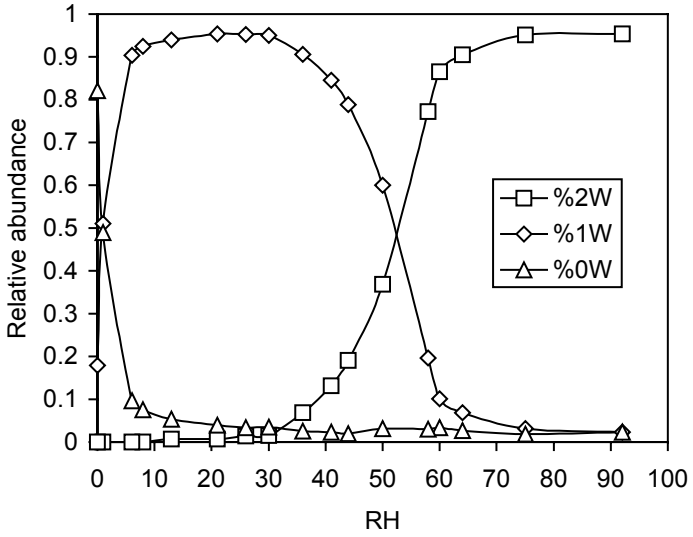

Figure VII. 4. *Abondance relative des différents types de feuillets en fonction de l'humidité relative (en %).*

Pour la saponite de synthèse, il est possible de noter que la zone de transition 2W-1W s'étend dans une gamme étendue d'humidité relative (35 - 65% RH, Figure VII. 4). Cette gamme d'humidité, pour laquelle plusieurs états d'hydratations coexistent, est relativement large et il semble difficile d'attribuer ce phénomène à la présence d'hétérogénéités dans la distribution des charges. En effet à un taux d'humidité critique, une légère différence de charge ou bien d'hétérogénéités dans la distribution de charge d'un feuillet à l'autre pourrait induire la présence de feuillets présentant des états d'hydratations différents. Cependant, cette saponite synthétique semble plutôt présenter une distribution de charge à priori homogène en accord avec la présence de près de 95% de feuillets d'un même type dans les états homogènes en accord également avec d'autres études par proche infrarouge et adsorption de gaz (Ar et N_2 - Michot et Villiéras, 2002; Pelletier *et al.*, 2003). Il est donc préférable d'attribuer la présence de plusieurs types de feuillets dans cette zone de transition à un effet thermodynamique, selon lequel deux feuillets de même charge et ayant une même distribution de charge pourrait à un taux d'humidité critique passer ou non à un autre état d'hydratation. Cette hypothèse pourrait alors être confortée par le paramètre σ_z (fluctuation dans les épaisseurs des feuillets) dont les valeurs n'ont pas été trouvées anormalement élevées dans la zone de transition comprise entre 65 et 36% RH. Il est à noter que l'augmentation des valeurs de ce paramètre pour la gamme d'humidité comprise entre 30 et 21% pourrait être attribuée à la présence de feuillets 1W pour lesquels la configuration stable des molécules d'eau (distribution homogène dans le plan (a,b)) n'est pas atteinte pour un même interfoliaire.

Pour la transition 1W-0W, jusqu'à quatre structures ont été utilisées (Figure VII. 3). De plus, celles ci se caractérisent par l'utilisation de séquences légèrement ordonnées (1% RH - Figure VII. 3) en accord avec l'apparition d'une raie de surstructure pour les très faibles humidités (1% et 0% RH). A 0% RH, il a également été possible de distinguer la présence d'une structure R1-MPDO avec des séquences 1W-0W parfaitement ordonnées. L'apparition de séquences ordonnées 1W-0W pour les basses humidités et conduisant à la présence d'une bande de surstructure, a précédemment été observée pour la montmorillonite Swy-1 saturée Sr et enregistrée à 0% RH (c.f. § IV.2.3.1. - Moore et Hower, 1986)). Cet ordre pourrait

résulter d'arrangements structuraux spécifiques au cours de la déshydratation. Leur origine n'a cependant pas pu être mise en évidence dans ce travail.

VII.1.3.2. Evolution de l'épaisseur des feuillets hydratés et contrainte sur les quantités d'eau

Il est possible d'observer une diminution de l'épaisseur des feuillets hydratés (1W et 2W) en fonction de l'humidité relative, alors que les feuillets déshydratés ont une épaisseur constante de 9.8 Å. La diminution d'épaisseur des feuillets hydratés pour cette saponite est en accord avec les résultats obtenus précédemment sur les montmorillonites et beidellites (c.f. § IV.2.3.). Dans la Figure VII. 5 est représentée l'évolution des épaisseurs des espaces interfoliaires pondérés par le rayon du cation (r^{Na} = 1.02 Å) à partir des données listées dans la Table VII. 2. Cette pondération est utilisée afin de pouvoir faire une comparaison avec les résultats obtenus sur la montmorillonite basse-charge SWy-1 saturée Na (c.f. § IV.2.3.1.).

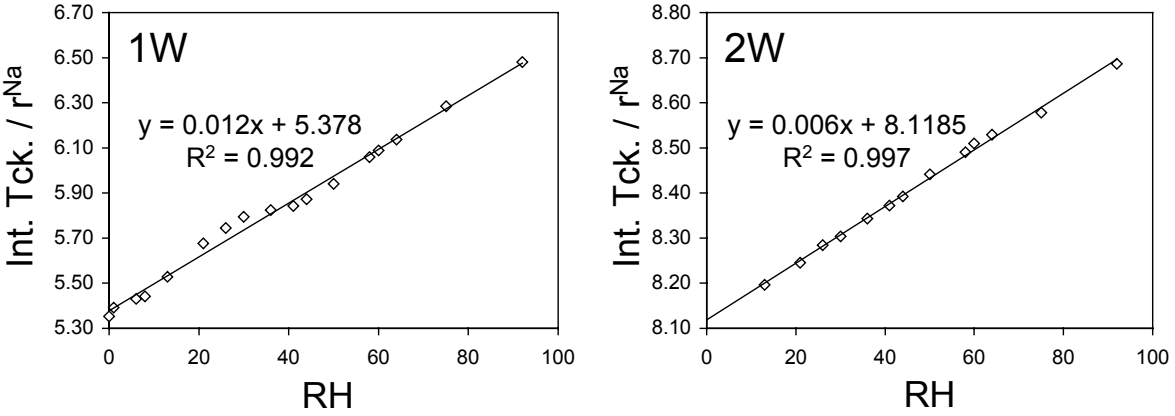

Figure VII. 5. *Evolution de l'épaisseur de l'espace interfoliaire (Int. Tck., en Å) pondérée par le rayon du cation Na (r^{Na}, en Å) en fonction de l'humidité relative pour les feuillets monohydratés (1W) et bi-hydratés (2W).*

On peut observer une évolution linéaire de l'épaisseur des feuillets 1W et 2W en fonction de l'humidité relative (Figure VII. 5) confirmant les observations faites dans l'étude des propriétés d'hydratation des montmorillonites et beidellites (c.f. § IV.2.3.). Dans l'étude de la montmorillonite du Wyoming SWy-1 saturée Na, les coefficients de régressions sont pourtant différents (0.0029×RH + 5.6631 pour les feuillets 1W et 0.0006×RH + 8.6963 pour les feuillets 2W). Néanmoins, dans l'étude des propriétés de la montmorillonite du Wyoming, les humidités relatives supérieures à 40% ont été obtenues en adsorption de vapeur d'eau et les humidités inférieures en désorption alors que pour la saponite, tous les enregistrements ont été réalisés en désorption de vapeur d'eau. Ces différences dans le protocole expérimental rendent difficile la comparaison précise entre les deux études.

En ce qui concerne l'évolution des quantités d'eau adsorbée par la saponite en fonction de l'humidité relative, la comparaison entre les quantités déterminées par la technique d'adsorption-desorption de vapeur d'eau et celles dérivées de la modélisation des diffractogrammes de rayons X est représentée dans la Figure VII. 6. Il est à noter que les quantités d'eau utilisées pour modéliser les diffractogrammes de rayons X ont été introduites afin de reproduire au mieux les quantités d'eau obtenues par l'isotherme de désorption de vapeur d'eau. Cependant, lorsqu'il est

apparu impossible de reproduire un diffractogramme expérimental avec les quantités d'eau déduites de l'isotherme de désorption, celles-ci ont été modifiées afin de permettre la bonne reproduction des diffractogrammes de rayons X.

Il est possible d'observer sur la Figure VII. 6 une très bonne corrélation entre les quantités d'eau obtenues par ces deux techniques, pour des humidités inférieures à 70% RH. Pour les humidités supérieures à cette valeur, les quantités d'eau maximales obtenues par modélisation des diffractogrammes de rayons X sont bien inférieures à celles dérivées de l'isotherme de désorption de vapeur d'eau. Cette différence pourrait résulter de la présence d'eau entre les particules mesurée par l'isotherme alors que la diffraction des rayons X n'est sensible qu'à la présence d'eau organisée *i.e.*, l'eau structurale. Pour les feuillets bi-hydratés, l'utilisation d'une organisation de l'eau en double gaussienne, permet d'obtenir des quantités d'eau supérieures (c.f. § VII.2.). Néanmoins pour l'humidité proche de 90%, l'utilisation de cette distribution des molécules d'eau en double gaussiennes n'a pas pu permettre de reproduire les quantités d'eau obtenues par l'isotherme de désorption d'eau (c.f. § VII.2.). Ceci confirme l'hypothèse de la présence d'eau entre les particules. Dans leur étude, Cases *et al.* (1992) ont supposé que pour une smectite du Wyoming saturée Na, l'eau interparticulaire est présente le long de l'isotherme de désorption jusqu'à une humidité proche de 72%. Cette valeur de 72% est alors en parfait accord avec l'humidité pour laquelle les données obtenues par modélisation des diffractogrammes de rayons X deviennent similaires à celles dérivées de l'isotherme de désorption d'eau (Figure VII. 6).

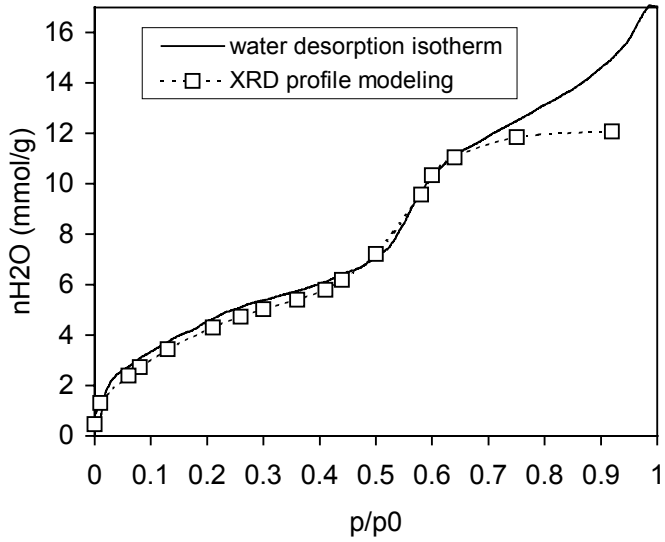

Figure VII. 6. *Comparaison entre les quantités d'eau obtenues par isotherme de désorption de vapeur d'eau (trait plein) et celles dérivées de la modélisation des diffractogrammes expérimentaux (carrés, ligne pointillée).*

Pour les humidités relatives comprises entre 6 et 40%, correspondant à un état majoritairement monohydraté, les quantités d'eau déterminées par modélisation des diffractogrammes de rayons X sont similaires ou très légèrement inférieures à celles obtenues par l'isotherme de désorption d'eau. Pour cet état les valeurs peuvent être considérées équivalentes, à la reproductibilité près de ces deux techniques, même s'il est possible de supposer que l'utilisation d'un facteur de Debye et Waller supérieur à 2 $Å^2$ pour les feuillets 1W pourrait permettre d'obtenir une meilleure corrélation entre les deux techniques.

Dans l'étude des propriétés d'hydratation de la montmorillonite du Wyoming, une augmentation linéaire de l'épaisseur des feuillets hydratés avait été observée en fonction de l'humidité relative. Néanmoins, il était apparu difficile de faire un lien précis entre cette augmentation et l'augmentation des quantités d'eau dans chacun des deux types de feuillets. Cette difficulté résidait principalement dans le fait que les quantités d'eau n'étaient alors modifiées que si des changements évidents dans les intensités relatives des raies 00ℓ par rapport à la raie 001 pouvaient être observés. Dans la présente étude, la possibilité de contraindre ces quantités d'eau par celles déduites de l'isotherme de désorption d'eau, permet de tenter d'établir un lien entre le gonflement des feuillets hydratés et la quantité d'eau présente dans chacun des deux types de feuillets (Figure VII. 7).

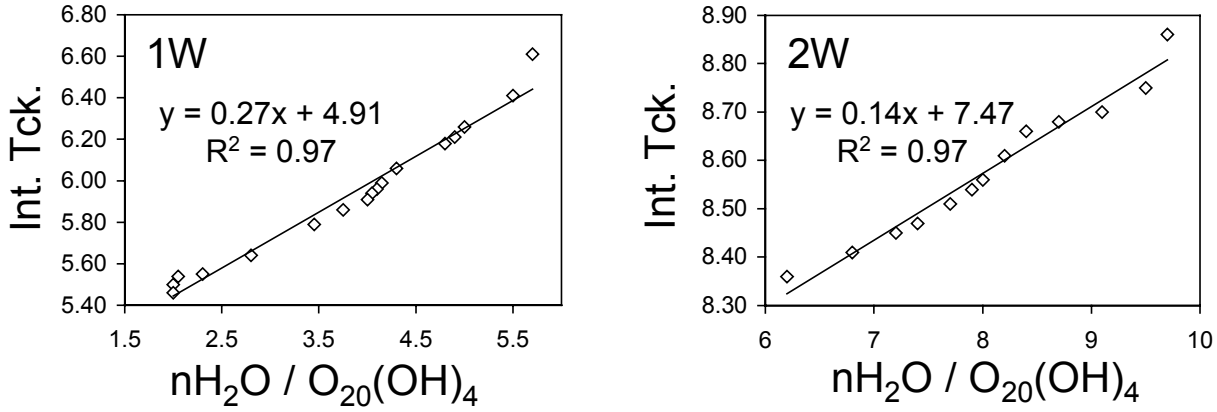

Figure VII. 7. *Evolution de l'épaisseur de l'espace interfoliaire (Int. Tck., en Å) en fonction du nombre de molécules d'eau par $O_{20}(OH)_4$ pour les feuillets monohydratés (1W) et bi-hydratés (2W).*

Sur la Figure VII. 7 il est possible d'observer une évolution linéaire de l'épaisseur des feuillets 1W et 2W en fonction de la quantité d'eau par maille. Cette corrélation met en évidence le lien entre le gonflement des feuillets élémentaires et l'incorporation d'eau. De plus il est possible d'observer que d'après les coefficients des droites de corrélation, pour une même quantité d'eau adsorbée, le gonflement des feuillets 2W est presque deux fois plus faible que pour les feuillets 1W. Ce rapport proche de 2 est en accord avec l'existence de deux plans d'eau discrets dans l'espace interfoliaire des feuillets 2W, limitant alors l'influence de l'incorporation d'une molécule d'eau sur le gonflement de l'espace interfoliaire. Il est à noter cependant que l'organisation de l'eau dans les interfoliaires des feuillets 2W est plus hétérogène que dans les feuillets 1W. Cette variation pourrait induire un rapport entre les pentes des droites de régressions supérieur à 2.

VII.1.3.3. Contrainte sur les paramètres N, σ_z et σ^*

Les paramètres structuraux issus de la modélisation des diffractogrammes de rayons X le long de l'isotherme de désorption montrent une augmentation du nombre de feuillet N dans l'empilement (Table VII. 2). Cette augmentation de 13 feuillets pour une humidité de 92% à 19 feuillets pour les humidités proches de 0% est en accord avec les résultats des études sur les propriétés d'hydratation des montmorillonites et des beidellites. On peut noter que le nombre moyen de feuillets empilés est très largement supérieur à celui déterminé habituellement pour les smectites (c.f.

§ IV.2.3.). Cette différence peut être attribuée à la bonne cristallinité de cette saponite de synthèse.

Concernant le paramètre σ_z caractérisant les fluctuations dans les épaisseurs des feuillets, on peut observer de faibles valeurs (0.19 - 0.21 Å - Table VII. 2) pour l'état bi-hydraté, en accord avec les résultats obtenus pour la montmorillonite du Wyoming saturée Na (σ_z = 0.17 Å, c.f. § IV.2.3.1.). Ces faibles valeurs peuvent être attribuées à une plus grande homogénéité dans les épaisseurs des espaces interfoliaires, homognénité induite par la plus grande densité dans le cas des cations monovalents. Pour des cations bivalents, de plus fortes valeurs avaient ainsi été obtenues pour l'état bi-hydraté de la montmorillonite SWy-1 (~0.27, ~0.35 et ~0.52 Å respectivement pour les cations Ca^{2+}, Sr^{2+} et Mg^{2+}, c.f. § IV.2.3.1.). Pour la saponite de synthèse, les valeurs de σ_z sont légèrement plus élevées pour l'état monohydraté que pour l'état bi-hydraté (~0.2 Å pour l'état 2W contre ~0.3 Å pour l'état 1W). Cette légère différence a déjà été observée pour la montmorillonite du Wyoming (~0.17 Å pour l'état 2W contre ~0.22 Å pour l'état 1W, c.f. § IV.2.3.1.). La différence de la valeur de ce paramètre pour l'état 1W entre la saponite et la montmorillonite pourrait être attribuée à des interactions feuillet-cation-feuillet plus fortes pour les smectites ayant une charge d'origine tétraédrique qui conduit à des variations locales de l'épaisseur de l'interfoliaire.

Il est important de noter qu'il n'a pas été obtenu de valeurs très fortes (>0.4 Å) de ce paramètre dans la zone de transition 2W-1W, impliquant la présence d'une transition homogène à l'intérieur d'un même feuillet. Une augmentation de la valeur du paramètre σ_z est cependant observée pour les humidités comprises entre 30 et 21% RH probablement en raison de la présence d'une proportion de feuillets n'ayant pas complètement atteint l'état mono-hydraté.

Pour la transition 1W-0W les valeurs obtenues proche de 0.4 Å à 0% RH (Table VII. 2) sont légèrement supérieures à celle obtenues pour les humidités relatives plus élevées. Pour les très basses humidités, une augmentation dans la valeur de σ_z a déjà pu être observée pour la montmorillonite SWy-1 saturée Li (c.f. § IV.2.3.1.) et pourrait indiquer la présence d'une fluctuation dans les épaisseurs des feuillets 0W au sein d'un même interfoliaire. Dans ce cas, ce phénomène pourrait être attribué à la présence de molécules d'eau encore liées au cation interfoliaire.

Le facteur caractérisant le degré d'orientation dans la poudre σ^* a été trouvé stable (2.0 – 3.0°) sur toute la gamme d'humidité relative. Cette stabilité n'avait pu être obtenue pour la montmorillonite du Wyoming, pour laquelle des variations dans les valeurs de ce paramètre avaient été attribuées à des modifications texturales. Pour la saponite synthétique, probablement en rapport avec des tailles de particules extrêmement fines et bien cristallisées, il ne semble pas que ces modifications texturales conduisent à la nécessité de modifier significativement le paramètre σ^*.

VII.1.3.4. Apport de la modélisation des diffractogrammes de rayons X à l'étude des propriétés d'hydratation de la saponite de synthèse

Nous avons pu montrer précédemment, l'intérêt de contraindre les quantités de molécules d'eau à l'aide de celles déduites par la technique d'isotherme de désorption de vapeur d'eau. Cet apport a permis de mettre en évidence le lien entre le gonflement des feuillets hydratés (1W et 2W) et la quantité d'eau structurale présente dans l'espace interfoliaire de ces feuillets. Il apparaît maintenant intéressant de tenter de dégager l'apport de la technique de modélisation des diffractogrammes

de rayons X à l'étude des propriétés d'hydratation des smectites telle qu'elle est classiquement réalisée par l'observation de la position de la raie 001 et l'observation de la courbe d'un isotherme d'adsorption- désorption d'eau.

Sur la Figure VII. 8a, représentant l'évolution de la position de la raie 001 en fonction de l'humidité relative, il est possible de distinguer quatre zones. Une première correspond à l'état bi-hydraté (~92% - ~57% RH, zone ①) avec un décalage progressif de la raie 001 coté grands angles. La seconde zone correspond à la zone de transition 2W-1W avec une position de la raie 001 intermédiaire aux positions classiquement décrites pour les états 1W et 2W (~57% - ~45% RH, zone ②). Ensuite se distingue un plateau caractéristique de l'état mono-hydraté (~45% - ~5% RH, zone ③) puis finalement la zone de transition 1W-0W (~5% - 0% RH, zone ④).

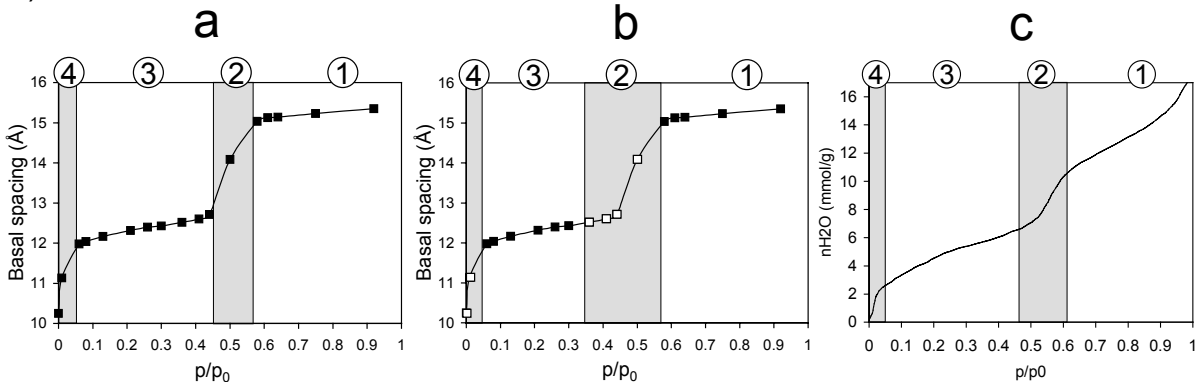

Figure VII. 8. *Détermination des zones présentant des hétérogénéités d'hydratation le long de l'isotherme de désorption d'eau. En fonction de l'observation de la position de la raie 001 (**a**), en fonction de la position de la raie 001 et du paramètre de déviation à la rationalité (**b** – notations identiques à la Figure VII. 1) et par l'observation de l'isotherme de désorption de vapeur d'eau (**c**).*

Cette description classique n'est pas suffisante pour caractériser les hétérogénéités d'hydratation et nous avons pu définir dans les précédentes études que le paramètre ξ caractérisant le départ à la rationalité était un bon indicateur qualitatif de ces hétérogénéités. Cependant, la mesure de ce paramètre qualitatif, nécessite l'enregistrement des diffractogrammes sur des domaines angulaires plus larges que ceux couramment utilisés pour l'observation de la seule raie 001. En repositionnant sur le graphe de la Figure VII. 8a les points présentant un fort écart à la rationalité, il est possible de préciser les limites des différentes zones décrites précédemment (Figure VII. 8b). Si les zones ① et ④ sont identiques, la prise en compte des valeurs critiques du paramètre ξ induit une modification de la limite entre les zones ② et ③. En effet les diffractogrammes enregistrés entre 35% et 45% RH présentent des hautes valeurs du paramètres ξ indiquant que la zone de transition 2W-1W serait décalée vers les plus basses valeurs d'humidité relative (~57% - ~35% RH, zone ②).

En observant l'évolution de la courbe de désorption de vapeur d'eau il est également possible de définir différemment les domaines d'hydratation (Figure VII. 8c). On peut ainsi distinguer que le saut de désorption d'eau correspondant à la zone de transition 2W-1W est décalé vers les plus grandes humidités (~65% - ~45% RH, zone ②). La zone ④ reste inchangée.

A l'aide des résultats obtenus par modélisation des diffractogrammes de rayons X il est possible de tenter de définir plus précisément les différents domaines

d'hydratation. Ceci pourrait alors permettre dégager les principaux phénomènes définissant d'une part la courbe de l'isotherme de désorption d'eau et d'autre part la position de la raie 001 et la rationalité des bandes 00ℓ des diffractogrammes expérimentaux.

Sur la Figure VII. 9a, il est possible de définir quantitativement les différentes zones d'hydratation avec une limite séparant les domaines d'hydratation 2W ou 1W estimée à 90% de feuillets respectivement 2W ou 1W. Ainsi, la limite entre les zones ① et ② se situe vers ~70% RH en accord avec la limite définie par l'observation de l'isotherme de désorption de vapeur d'eau de la Figure VII. 8c. La limite entre les zones ② et ③ se situe, quant à elle, vers ~30% RH en accord avec l'observation faite sur la position de la raie 001 et en prenant en compte l'écart à la rationalité (Figure VII. 8b). La limite haute de la zone ④ reste quant à elle inchangée.

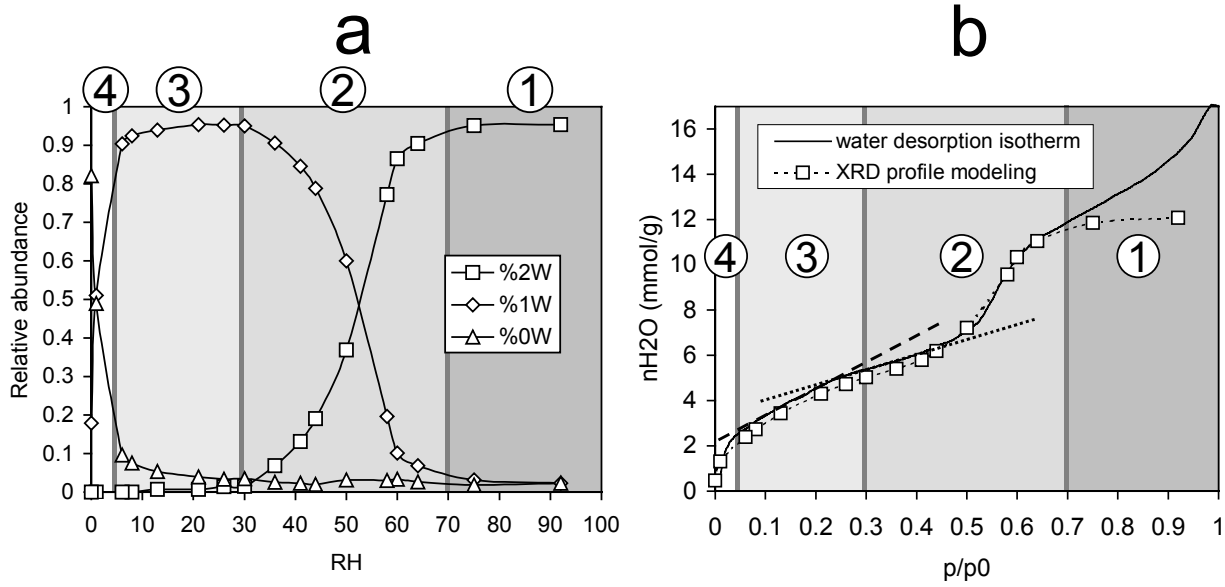

Figure VII. 9. *Représentation des quatre domaines d'hydratation le long de l'isotherme de désorption d'eau. Sur la variation des proportions relatives des différents feuillets déterminées par modélisation des diffractogrammes de rayons X (**a**) et sur l'isotherme de désorption de vapeur d'eau (**b**). Notations identiques aux Figures VII 4 & 6.*

En reportant sur la courbe de l'isotherme de désorption de vapeur d'eau les différents domaines définis par l'analyse quantitative par modélisation des diffractogrammes de rayons X, il est possible d'observer que la limite entre les domaines ① et ② (~70% RH) se situe au niveau de l'inflexion de la courbe de désorption d'eau (Figure VII. 9b). Il est également possible de distinguer qu'au niveau de la limite entre les domaines ② et ③ apparaît une légère rupture de pente sur l'isotherme de désorption de vapeur d'eau (Figure VII. 9b). En combinant ces deux techniques, il est possible de décrire les principales caractéristiques des quatre stades d'hydratation.

➲ stade ① (~92% - ~70% RH) : état présentant très majoritairement des feuillets 2W avec la désorption de l'eau présente entre les particules à l'origine de l'écart entre la quantité d'eau déduite de l'isotherme de désorption d'eau et celle déterminée par modélisation des diffractogrammes expérimentaux (Figure VII. 9b). Une partie de l'eau présente dans l'espace interfoliaire des feuillets 2W est également désorbée, induisant une diminution des épaisseurs de ces feuillets (Figure VII. 7).

➲ stade ② (~70% - ~30% RH) : gamme d'humidité pour laquelle a lieu la transition 2W-1W. Pour les humidités entre 70% et 60%, les hétérogénéités d'hydratation résultent de l'apparition d'une proportion notable de feuillets 1W (jusqu'à ~10%) dans un empilement majoritairement composé de feuillets 2W. Cette incorporation induit une forte diminution de la quantité d'eau, provoquant une rupture de pente sur la courbe d'isotherme de désorption de vapeur d'eau (Figure VII. 9b). Néanmoins, cette incorporation n'a que peu d'influence sur la position de la raie 001 (Figure VII. 8a).
Pour les humidités entre 45% et 30% RH, les hétérogénéités issues de la transition 2W-1W résident dans la présence de feuillets 2W (jusqu'à ~10%) dans un empilement constitué principalement de feuillets 1W. Sur les diffractogrammes expérimentaux, la position de la raie 001 n'est que peu modifiée pour cette gamme d'humidité (Figure VII. 8a). Cependant, la présence d'hétérogénéités est suspectée par l'observation de raies 00ℓ peu rationnelles (Figure VII. 8b). Il est à noter que pour la transition 2W-1W et à partir de l'observation des diffractogrammes expérimentaux, il semble plus facile de suspecter la présence d'une faible proportion de feuillets 2W dans un empilement 1W que l'inverse. Ceci résulte du facteur de structure des feuillets 2W qui est beaucoup plus important que celui des feuillets 1W. Cette différence induit, en accord avec le principe de (Méring, 1949), qu'une forte proportion de feuillets 1W sera nécessaire afin de modifier la position de la raie 001 ainsi que la rationalité des bandes 00ℓ du diffractogramme expérimental d'une structure majoritairement bi-hydratée. A l'inverse, une faible proportion de feuillets 2W sera suffisante pour induire la présence de fortes asymétries sur le coté petits angles de la raie 001 (Figure VII. 2) ainsi qu'une importante déviation à la rationalité pour une structure monohydratée. Pour la gamme d'humidité correspondant à la transition 2W-1W (stade ②), on observe également une diminution de l'épaisseur des feuillets mono- et bi-hydratés, en accord avec la diminution de la quantité de molécules d'eau présentes dans les sites interfoliaires (Figure VII. 7).

➲ stade ③ (~30% - ~5% RH) : état majoritairement 1W présentant cependant l'incorporation de feuillets 0W en faible quantité. Sur l'isotherme de désorption de vapeur d'eau, ce stade se caractérise par une rupture de pente (Figure VII. 9b). En accord avec l'incorporation de feuillet dépourvus d'eau, la courbe de l'isotherme présente une pente plus forte que pour les derniers stades de la transition 2W-1W. Sur les diffractogrammes expérimentaux ce stade se caractérise par une migration régulière de la position de la raie 001 vers de plus faibles valeurs de *d*001 (Figure VII. 8a).

➲ stade ④ (~5% - 0% RH) : état correspondant à la transition 1W-0W. Cette transition se cractérise par un fort décalage de la raie 001 observable sur les diffractogrammes expérimentaux (Figure VII. 8a) ainsi que par une importante diminution de la quantité d'eau adsorbée (Figure VII. 9b). Il est à noter, pour cette transition, l'apparition d'ordre 1W-0W dans les séquences d'empilement et que l'état 0W n'est pas atteint même après 6h de désorption dans un vide de 10^{-6} Torr.

VII.2. Structure de l'eau dans l'espace interfoliaire des smectites – Concept de distribution des molécules d'eau

Dans cette étude, nous proposons une nouvelle configuration de la structure de l'eau dans l'espace interfoliaire des smectites bi-hydratés. Selon cette configuration, les molécules d'eau ont une distribution de type gaussienne autour de deux positions principales. Cette étude a été initiée afin de pouvoir reproduire, au mieux, les diffractogrammes expérimentaux et plus particulièrement les intensités relatives des raies 00ℓ dans la région des grands angles. Dans cette région, ces intensités relatives sont en effet principalement fonction des positions selon Z des espèces interfoliaires ainsi que du désordre dans ces positions.

Dans le cas des feuillets monohydratés, les différentes études présentes dans la littérature et réalisées par affinement des clichés de diffraction X, décrivent un modèle selon lequel les molécules d'eau et les cations compensateurs sont positionnés très près du plan médian de l'interfoliaire (Walker, 1956 ; Pezerat, 1967; Le Renard et Mamy, 1971 ; Telleria *et al.*, 1977 ; Rausell-Colom *et al.*, 1980 ; Calle *et al.*, 1984 ; Beyer et Graf von Reichenbach, 2002). Lorsque le cation possède une faible affinité pour l'eau comme le Baryum ou même le sodium, il a cependant été montré que le cation pouvait se déplacer vers la cavité siloxane (Pezerat et Méring, 1958 ; Mamy, 1968; Telleria *et al.*, 1977 ; Alcover et Gatineau, 1980 ; Rausell-Colom *et al.*, 1980). Dans le cas de feuillets déshydratés, il est généralement admis que le cation est positionné sur le plan médian de l'interfoliaire ou bien, dans le cas des cations K^+ et Li^+, partiellement enfoncé dans la cavité siloxane (Walker, 1956 ; Suquet *et al.*, 1981; Suquet *et al.*, 1982 ; Pons *et al.*, 1989).

Pour les feuillets bi-hydratés, les modèles décrits dans la littérature sont plus complexes et diffèrent d'un cation à l'autre. Dans ce travail, nous nous sommes appuyés sur ces différents modèles pour définir la configuration des espèces interfoliaire des feuillets 2W. Dans ces modèles, le désordre dans les positions atomiques est classiquement décrit par le facteur de Debye - Waller (facteur d'agitation thermique B - c.f. § III.2.1.). Dans le cas des montmorillonites, la nécessité d'introduire des valeurs très élevées (irréalistes) pour obtenir des fits de qualité dans la région des grands angles, nous a conduit à rechercher une autre origine pour ce désordre. Le nouveau concept décrit dans cette étude remet en cause la vision classique du désordre introduit par ce facteur de Debye - Waller.

Le modèle développé est inspiré des simulations réalisées par Monte-Carlo (en collaboration avec N. Malikova, laboratoire LI2C, Paris) permettant de rendre compte du désordre positionnel issu de l'équilibre des forces d'attraction des molécules d'eau avec le cation interfoliaire et la surface des feuillets 2 :1. Pour nos simulations, nous ne considérons plus des molécules dont les positions fluctuent du fait de la seule agitation thermique mais plutôt un profil de distribution de type gaussienne de ces molécules d'eau autour de deux positions principales. Ce modèle permet, d'une part d'obtenir des qualités de simulations jamais atteintes auparavant et d'autre part de rendre compte de manière plus réaliste des quantités d'eau dérivées des isothermes d'adsorption - désorption de vapeur d'eau. Enfin, ce modèle permet de décrire la structure de l'interfoliaire des feuillets 2W pour les montmorillonites mais aussi pour les saponites et les vermiculites. La possibilité de décrire la structure interfoliaire de l'ensemble de ces différents minéraux hydratés selon un modèle unique pourrait remettre en cause la nomenclature des phyllosilicates 2 :1 hydratés, en partie basée sur la structure interfoliaire de ces

minéraux. L'ensemble de ces résultats est détaillé dans un article soumis pour publication dans *Chemistry of Materials (Ms#cm047995v)*.

New insights on the distribution of interlayer water in bi-hydrated smectite from X-ray diffraction profile modeling of 00ℓ reflections

Soumis à Chemistry of Materials

Eric Ferrage[1,2,*], Bruno Lanson[1], Natalie Malikova[2,3], Alain Plançon[4], Boris A. Sakharov[5], and Victor A. Drits[5]

[1] Environmental Geochemistry Group, LGIT, CNRS – Joseph Fourier University, P.O. Box 53, 38041 Grenoble, France
[2] ANDRA, Parc de la Croix Blanche 1/7 rue Jean Monnet, 92298 Châtenay-Malabry Cedex, France
[3] Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées, Université P. et M. Curie, 4 place de Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05, France
[4] Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, 1a rue de la Férollerie, 45100, Orléans, France
[5] Geological Institute, Russian Academy of Sciences, 7 Pyzhevsky street, 109017 Moscow, Russia

*Corresponding author: eric.ferrage@obs.ujf-grenoble.fr - Address: Environmental Geochemistry Group, LGIT, CNRS – Joseph Fourier University, P.O. Box 53, 38041 Grenoble, France

Keywords:

ABSTRACT

The interlayer configuration proposed by Moore and Reynolds (1997) and commonly used to reproduce the 00ℓ reflections of bi-hydrated smectite is shown to be inconsistent with experimental X-ray diffraction data. The alternative configuration of interlayer species with cations located in the mid-plane of the interlayer and one sheet of H_2O molecules on each side of this plane is also shown to imperfectly describe the actual structure of bi-hydrated smectites. Specifically, the thermal fluctuation of atomic positions (Debye-Waller factor) used to describe the positional disorder of interlayer H_2O molecules has to be increased to unrealistic values to satisfactorily reproduce experimental X-ray diffraction data when using this model. A new configuration is thus proposed for the interlayer structure of bi-hydrated smectite. Cations are located in the mid-plane of the interlayer whereas H_2O molecules are scattered about two main positions according to Gaussian-shaped distributions. This configuration allows reproducing all 00ℓ reflections with a high precision, with only one new variable parameter (width of the Gaussian function). The proposed configuration is consistent with those derived from Monte-Carlo calculations and allows matching more closely the amount of interlayer water that can be determined independently from water vapor adsorption/desorption isotherm experiments. In addition, the proposed configuration of interlayer species appears valid for both dioctahedral and trioctahedral smectites exhibiting octahedral and tetrahedral substitutions, respectively, thus not allowing to differentiate these expandable 2:1 phyllosilicates from their respective interlayer configuration.

INTRODUCTION

Smectite is a 2:1 phyllosilicate whose layer structure consists of an octahedral sheet sandwiched in-between two siliceous tetrahedral sheets. Isomorphic substitutions in either tetrahedral or octahedral sites induce a permanent negative layer charge, which is compensated for by the presence of hydrated cations in the interlayer. The observation of 00ℓ basal reflections on X-ray diffraction (XRD) patterns has shown that with increasing relative humidity smectite expands stepwise, the different steps corresponding to the intercalation of 0, 1, 2 or 3 sheets of H_2O molecules in the interlayer (Nagelschmidt, 1936; Bradley *et al.*, 1937; Mooney *et al.*, 1952; Norrish, 1954; Walker, 1956). From these pioneer studies, it is now commonly accepted that the expandability of 2:1 phyllosilicates is controlled by factors such as the nature of interlayer cations, and the layer charge and its location (octahedral vs. tetrahedral). These general observations have led to different models in which crystalline swelling is controlled by the balance between the repulsive forces between neighboring 2:1 layers and the attractive forces between hydrated interlayer cations and the negatively-charged surface of siloxane layers (Norrish, 1954; Van Olphen, 1965; Kittrick, 1969a, 1969b; Laird, 1996, 1999).

The development of XRD modeling techniques allowed investigating structures in which different hydration states coexist thus improving these early observations (Ben Brahim *et al.*, 1983b, 1984; Cases *et al.*, 1992; Bérend *et al.*, 1995; Cases *et al.*, 1997; Cuadros, 1997). Ferrage et al. (2005a, 2005b) used such a modeling approach to characterize the hydration of several montmorillonite and beidellite samples and observed that the nature of the interlayer cation, and in particular its affinity for water, influences the layer thickness of bi-hydrated and monohydrated layers. They also confirmed that the relative proportions of the different layer types, which correspond to the different hydration states, depend on both the amount and the location of smectite layer charge. In addition, these authors showed that XRD peak profiles and position can be satisfactorily reproduced, especially over the low-angle region (~5-12°2θ Cu Kα), only if hydration heterogeneity is taken into account. They were thus able to refine the structure of smectite and in particular to investigate atomic positions of interlayer species. In particular, they showed that the atomic positions reported by Moore and Reynolds (1197) for H_2O molecules in bi-hydrated layers induce a dramatic misfit over the medium- to high-angle region (12-50°2θ Cu Kα) by strongly modifying the intensity ratio between the different 00ℓ reflections.

The present article thus aims at refining further the structure of interlayer H_2O in bi-hydrated smectites reported in the literature from the fit of experimental XRD patterns. The proposed structure is compared with the positional distribution commonly derived from Monte-Carlo simulations, whereas the adjusted amounts of interlayer water are compared with those determined experimentally from water vapor adsorption-desorption experiments.

BACKGROUND

Smectite hydration heterogeneity as seen by XRD profile modeling

In agreement with the stepwise evolution of the d_{001} basal spacing on XRD patterns, the hydration state of smectite has been described using three layer types exhibiting different layer thickness corresponding to the common hydration states reported for montmorillonite in non-saturated conditions. Dehydrated layers (0W – Layer thickness ~9.6-10.1 Å), mono-hydrated layers (1W – Layer thickness ~12.3-12.7 Å), and bi-hydrated layers (2W – Layer thickness ~15.1-15.8 Å) have thus been defined. In the first two layer types, interlayer cations are located in the mid-plane of the interlayer, together with H_2O molecules for 1W layers. For 2W layers, interlayer cations are also commonly assumed to be located in the mid-plane of the interlayer (Moore and Reynolds, 1997). In addition, it is usually assumed that two planes of H_2O molecules, each bearing 0.69 H_2O per $O_{20}(OH)_4$, are located at 0.35 and 1.06 Å from the cation along the c* axis (Debye-Waller parameter B_{wat} ~2 $Å^2$ for these two planes), whereas a third denser plane (1.20 H_2O per $O_{20}(OH)_4$) is located further from the central interlayer cation at 1.20 Å along the c* axis (B_{wat} = 11 $Å^2$, Moore and Reynolds, 1997). The pattern calculated for the Ca-saturated reference SWy-1 montmorillonite (Ca-SWy-1) assuming a homogeneous 2W hydration state and the above configuration for interlayer species is compared on Figure 1a to the experimental pattern recorded at 80% RH. With these usual hypotheses, the calculated pattern fits most of the experimental pattern features but significant discrepancies can be observed over the medium- to the high-angle region in spite of the low intensity diffracted. In particular, the position of the 005 reflection and the low-angle “tail” of the 002 reflection are not well reproduced (Figure 1a). Ferrage et al. (2005a) challenged this usual configuration of interlayer species, and proposed an alternative configuration that includes a unique plane of H_2O molecules located at 1.20 Å, along the c* axis, on either side of the central interlayer cation (2WS configuration). The use of this 2WS configuration helps reducing the discrepancies observed for the 003-005 reflections. In particular, this configuration allows decreasing the relative intensity of the 003 and 004 reflections whereas the intensity of the 005 one is increased (Figure 1b). However, in the high-angle region the intensity ratio between the 007 and 008 reflections measured on the calculated pattern is inconsistent with that determined experimentally, although the intensity of the 008 reflection is correctly reproduced.

Ferrage et al. (2005a) also demonstrated that the common hypothesis of a homogeneous hydration state for smectite is not consistent with the likely existence in smectite of structural heterogeneities affecting the layer charge distribution (from one interlayer to the other or within a given interlayer) and/or location (octahedral vs. tetrahedral). In turn these heterogeneities lead to the coexistence of different layer types in a single structure. Such hydration heterogeneity has been evidenced from the profile modeling of XRD patterns recorded on hydrated smectites (Ben Brahim *et al.*, 1983b, 1984; Cases *et al.*, 1992; Bérend *et al.*, 1995; Cases *et al.*, 1997; Cuadros, 1997). Ferrage et al. (2005a, 2005b) have shown that this heterogeneity is systematically observed whatever the interlayer cation, the relative humidity (RH), and the amount and location of the layer charge deficit. It is thus essential to account for the hydration heterogeneity to satisfactorily reproduce the experimental positions and profiles of reflections.

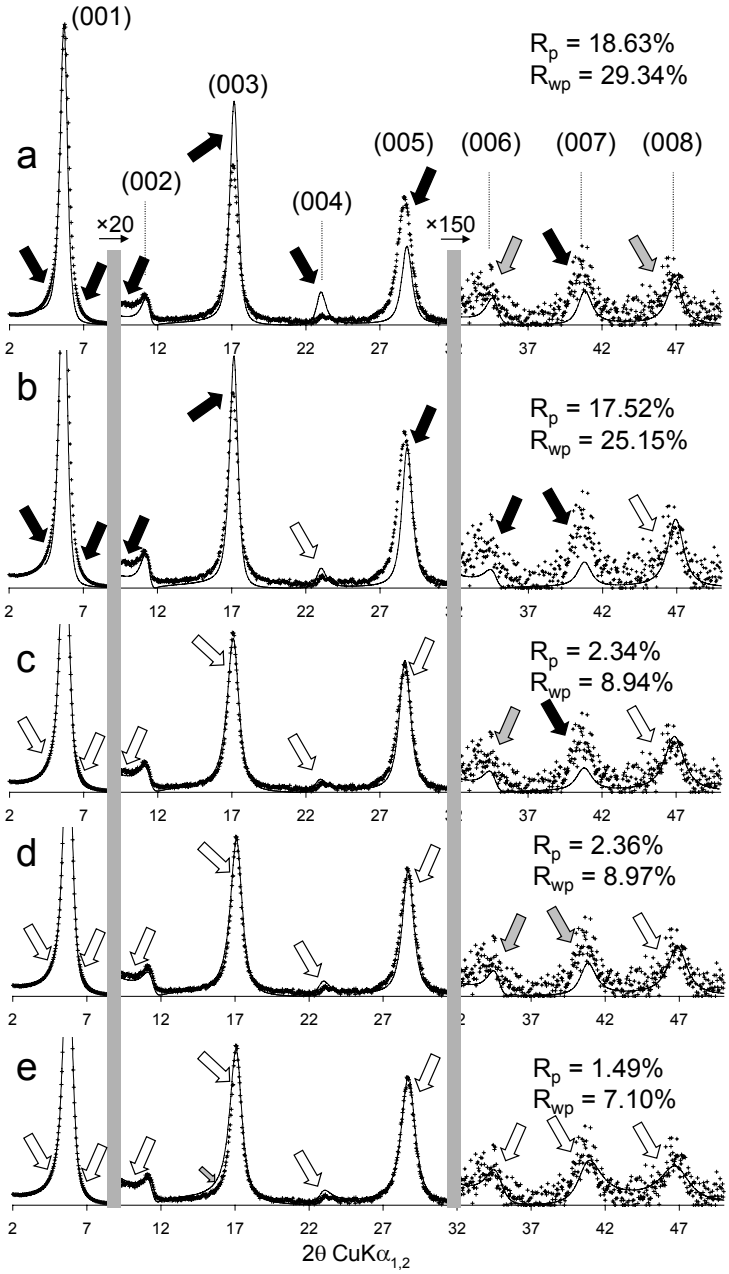

***Figure 1**. Comparison between experimental and calculated XRD patterns for the Ca-saturated SWy-1 montmorillonite sample recorded at 80% RH. Structural parameters used for the calculations are listed in Tables 1, 2, and 3. Experimental data are shown as crosses whereas calculated profiles are shown as solid lines. Solid arrows indicate a significant misfit between experimental and calculated patterns, whereas gray and open arrows indicate poor and good fits, respectively. 00ℓ reflections are indexed in parentheses. (a) Calculation for a periodic bi-hydrated structure (layer thickness of 2W layers = 15.48 Å) assuming the usual configuration of H_2O molecules (Moore and Reynolds, 1997) (b) Calculation for a periodic bi-hydrated structure (layer thickness of 2W layers: 15.48 Å) assuming a 2WS configuration (see text for details) with B_{wat} = 2 Å^2 for H_2O molecules (Ferrage et al., 2005a) (c) Calculation performed accounting for hydration heterogeneities and assuming a 2WS configuration with B_{wat} = 2 Å^2 for H_2O molecules (Ferrage et al., 2005a) Hydration heterogeneity was described by assuming the coexistence of a major MLS containing 2W and 1W layers (95:5 ratio) and of a second structure containing the three layer types (2W:1W:0W = 85:13:2) in a 61:39 ratio (Table 2). (d) Calculation performed accounting for hydration heterogeneities and assuming a 2WS configuration with B_{wat} = 11 Å^2 for H_2O molecules. (e) Calculation performed accounting for hydration heterogeneities and assuming a 2WG configuration (see text).*

Ferrage et al. (2005, 2005a, 2005b) have shown indeed that accounting for smectite hydration heterogeneity allows fitting better the profiles of all experimental 00ℓ reflections. In particular heterogeneous samples were modeled by combining the contributions of several structures, each containing either one (periodic structure) or different layer types (mixed-layer structure – MLS) randomly interstratified (R=0). These different contributions should be seen as a simplified way to describe the actual hydration heterogeneity of the sample under investigation, with the different layer types not being distributed at random in the different crystallites. However, the coexistence of these contributions does not imply the actual presence of populations of particles in the sample, as their relative proportions may vary as a function of RH for example (Ferrage *et al.*, 2005a). To account for the heterogeneous distribution of the different layer types within smectite crystallites, layers exhibiting the same hydration state that are present in the different MLSs must have identical properties as they may be accounted for in one or the other structure depending on the RH. In particular for a given XRD pattern, each layer type must possess a constant crystal-chemistry in the different MLSs. It was possible to reproduce the profile of all experimental 00ℓ reflections of the experimental XRD pattern recorded on Ca-SWy-1 at 80% RH by considering two MLSs (Figure 1c) and the 2WS configuration for interlayer water (Ferrage *et al.*, 2005a). Specifically, the position of the 005 reflection, the low-angle shoulder of the 002 reflection and the “tails” of the 001 reflection are satisfactorily reproduced by taking hydration heterogeneity into account. Accounting for hydration heterogeneity also helps reproducing the relative intensity of higher-angle reflections (002, 003, 004, and 005 for example) but significant discrepancies that could result from an incorrect structure model for interlayer water are still visible for high-angle reflections (Figure 1c). Specifically, the 006, 007 and 008 reflections are not satisfactorily reproduced, as for example the intensity ratio between the 007 and 008 reflections measured on experimental and calculated patterns are inconsistent. These discrepancies are reduced by increasing the Debye-Waller factor of H_2O molecules (B_{wat}) from 2 to 11 $Å^2$ for this 2WS configuration of interlayer H_2O molecules (Figure 1d). However such high values of the Debye-Waller factor are not sufficient to conceal the disagreement for the intensity ratio between 007 and 008 reflections, and thermal atomic fluctuations most likely do not adequately describe the positional distribution of H_2O molecules in 2W smectite layers, and additional hypotheses have to be sought.

Interlayer configuration of 2W smectite layers as seen by Monte-Carlo simulations

In the above calculations, H_2O molecules are distributed in discrete planes, and the positional distribution of H_2O molecules results only from their thermal motion. However, this simplified description of the smectite interlayer structure does not allow fitting the experimental XRD data (Figures 1c, 1d) most likely because the description of H_2O molecule positional disorder is incomplete. A more complete (realistic ?) description of the interlayer structure may be obtained from Monte-Carlo (MC) simulations which allow taking into account all interactions among interlayer species, as well as between these species and the 2:1 layer (Skipper *et al.*, 1995a). It is in particular possible to account for the hydration variability of interlayer cation which can form either inner-sphere or outer-sphere complexes with the 2:1 layer surface, leading to the lack or to the existence, respectively, of direct interactions with O atoms from the layer surface. In the latter case, these interactions are screened by H_2O molecules from the cation hydration sphere. It has been shown that, as

compared to other monovalent cations, K^+ cations tend to form inner-sphere complexes in montmorillonite interlayers and that these cations remain partially bound to the 2:1 clay surface even in the 2W state (Boek *et al.*, 1995b; Chang *et al.*, 1998). On the contrary, Li^+ and Na^+ cations in 2W smectites are located in the mid-plane of the interlayer (Boek *et al.*, 1995b; Chang *et al.*, 1995; Skipper *et al.*, 1995b; Chang *et al.*, 1997). The location of the layer charge deficit has also been shown to influence the hydration of interlayer Na^+ cations, the formation of inner-sphere complexes being favored by tetrahedral substitutions (Skipper *et al.*, 1995b). On the other hand, a majority of interlayer Na^+ cations is located in the mid-plane of the interlayer for octahedrally substituted 2W smectites (Boek *et al.*, 1995b; Chang *et al.*, 1995). A similar influence of the charge location was reported for K- and Li-saturated 2W smectites (Chang *et al.*, 1997, 1998). In contrast, whatever the charge location Mg^{2+} cations are systematically octahedrally coordinated in 2W smectites and located in the mid-plane of the interlayer (Skipper *et al.*, 1991; Greathouse *et al.*, 2000). In any case, MC simulations most often indicate that H_2O molecules do not form a discrete plane but rather show that they are distributed around a “most probable” position. In addition, the mixed charge location common in smectite layers, and more especially in those of natural samples, can lead to the coexistence in a single smectite interlayer of different complexes, thus broadening the water distribution profile by perturbing the hydrogen bond network and the orientation of the water dipole (Sposito *et al.*, 1999). Even though MC simulations do not commonly account for smectite hydration heterogeneity, which is best revealed by XRD analysis, such a description of H_2O molecules positional disorder could be the missing link towards a better structure determination of H_2O configuration in 2W smectite layers.

MATERIALS AND METHODS

Experimental

Samples investigated in the present work include two reference low-charge montmorillonites (SWy-1 and SWy-2) available from the Source Clays Repository (http://www.agry.purdue.edu/cjohnston/sourceclays/index.html) and two synthetic saponite samples. The latter samples were selected because of their contrasting layer charges (0.8 and 1.4 per $O_{20}(OH)_4$, Michot and Villiéras, 2002; Pelletier *et al.*, 2003) The size fractionation of all samples, and their homoionic saturation were performed as described by Ferrage et al. (2005a) For all samples, oriented slides were prepared by drying at room temperature a clay slurry pipetted onto a glass slide. XRD patterns were then recorded using a Bruker D5000 diffractometer equipped with a Kevex Si(Li) solid-state detector, an Ansyco rh-plus 2250 humidity control device coupled to an Anton Paar TTK450 chamber. Usual scanning parameters were 0.04°2θ as step size and 6s as counting time per step over the 2-50°2θ Cu Kα angular range. The divergence slit, the two Soller slits, the antiscatter and resolution slits were 0.5°, 2.3°, 2.3°, 0.5° and 0.06°, respectively. Data collection conditions (60 and 80% RH for Sr-saturated samples, 40 and 80% RH for Ca-saturated samples, and 80 or 90% RH for Na-saturated samples) were selected because of the high amount of 2W layers (~90% or more) present in these conditions (Ferrage *et al.*, 2005a).

Simulation of X-ray diffraction data

The algorithms developed initially by Drits and coworkers were used to fit experimental XRD profiles over the 2–50°2θ CuKα range using a trial-and-error approach (Drits and Sakharov, 1976; Drits *et al.*, 1997a; Sakharov *et al.*, 1999). Instrumental and experimental factors such as horizontal and vertical beam divergences, goniometer radius, length and thickness of the oriented slides were measured and introduced without further adjustment. The mass absorption coefficient (μ^*) was set to 45 cm^2g^{-1}, as recommended by Moore and Reynolds (1997) whereas the parameter characterizing the preferred orientation of the particles in the sample (σ^*) was considered as a variable parameter. Additional variable parameters include the coherent scattering domain size (CSDS) along the c* axis which was characterized by a maximum CSDS value, set to 45 layers, and by a variable mean CSDS value (N, Drits *et al.*, 1997b) In addition, because of the weak bonds between adjacent smectite layers, layer thickness was allowed to deviate from the average d_{001} value. This cumulative deviation from periodicity which is described as a "disorder of the second type" (Guinier, 1964; Drits and Tchoubar, 1990) is accounted for by introducing a variance parameter σ_z (Ferrage *et al.*, 2005a). z-coordinates of all atoms building up the 2:1 layer framework as well as those present in the interlayer of 0W and 1W layers were set as proposed by Moore and Reynolds (1997) The interlayer structure of 2W layers has been refined to account for all features of experimental XRD patterns recorded on 2W-dominated samples. In particular, a double Gaussian distribution of H_2O molecules along the c* axis (2WG) was assumed. This 2WG model accounts both for the presence of a unique plane of H_2O molecules on either side of the mid-plane (Figures 1c, 1d) and for the positional distribution of H_2O molecules derived from MC simulations incomplete. The two Gaussian distributions considered in the present study are symmetrical relative to the interlayer mid-plane. They are characterized by the distance (Δd) between this mid-plane, where interlayer cations are supposed to be located, and the position of the maximum density of the Gaussian distribution. In addition, the total amount of interlayer H_2O molecules was refined together with the full width at half maximum intensity (FWHM) parameter of the Gaussian distribution. In the resulting structure model, H_2O molecules were introduced using a 0.05 Å step along the c* axis, with a B_{wat} factor equal to zero, as thermal motion is taken into account in MC calculations.
Two parameters were used to assess the overall goodness of fit. The unweighted R_p parameter was considered because this parameter is mainly influenced by the most intense diffraction maxima such as the 001 reflection which contains essential information on the proportions of the different layer types and on their respective layer thickness values. The R_{wp} parameter was also used to better account for the overall fit quality, especially in the high-angle regions (Howard and Preston, 1989). Accessory quartz reflections were omitted for the calculation of these parameters. On their low-angle side, calculated XRD patterns are limited to ~5°2θ CuKα because significant discrepancies, possibly resulting from an incorrect description of crystalline defects (Plançon, 2002) not challenging the results described in the present study (Ferrage *et al.*, 2005a) are observed over the low-angle region.

Monte Carlo simulations

Monte-Carlo simulations in the NVT ensemble were used to obtain a detailed spatial distribution of the different species within smectite interlayers. The model

montmorillonite-type smectite used in the simulations has a $Na_{0.75}(Si_8)(Al_{3.25}Mg_{0.75})O_{20}(OH)_4$ structural formula and exhibits substitutions only in the octahedral sheet. The simulation box includes two clay layers, each consisting of 8 unit cells (total area: 20.72 Å × 17.94 Å, thickness of the 2:1 layer: 6.54 Å). The total negative charge of the clay layers was thus compensated for by 6 Na^+ cations in the interlayer. The interlayer shift between adjacent clay layers was set to different arbitrary values for the two interlayers considered and not allowed to vary during the calculation. For the typical layer thickness value (15.52 Å) determined for Na-montmorillonite by XRD profile modeling, the water content was estimated from the results of previous MC simulations performed with the NPT ensemble. Series of such simulations allows the determination of layer thickness as a function of water content, at constant pressure and temperature (Marry, 2002) and the water content was found to be 9.5 H_2O molecules per $O_{20}(OH)_4$. The resulting distributions of H_2O molecules within 2W smectite interlayers were collected over 5 million MC steps, normalized and made symmetric with respect to the mid-plane of the interlayer. The 2:1 layers were considered as rigid, and modeled with the rigid SPC/E model (O-H bond 1.0 Å, angle H-O-H 109.47°, charges -0.848 e^- and +0.424 e^- for oxygen and hydrogen atoms, respectively). Applied interaction potentials were the Lennard-Jones 6-12 and Coulombic potentials. Each atom in the simulation cell was thus characterized by two Van der Waals parameters and by its charge. Additional details on the MC simulations can be found elsewhere (Delville, 1992; Boek *et al.*, 1995a; Chang *et al.*, 1997; Marry *et al.*, 2002). Density profiles determined from MC calculations for interlayer sodium and H_2O molecules were introduced in the XRD profile calculation using a 0.075 Å step.

RESULTS

Influence of the Gaussian distribution profile on the relative intensity of 00ℓ reflections

Figure 2 illustrates the influence of the different parameters used to describe the Gaussian distribution of H_2O molecules, that is the total amount of H_2O molecules (nH_2O), Δd, and FWHM, on the relative intensity of 00ℓ reflections. Calculations were performed assuming a periodic Ca-SWy-1 2W structure (layer thickness = 15.2 Å), and calculated intensities were systematically normalized to that of the 001 reflection. By increasing the total amount of H_2O molecules the intensity of the 002, 003, 005 reflections greatly increases, that of the 008 reflection also increases but to a lower extent whereas 004, 006 and 007 reflections are essentially unaffected (Figure 2). As its influence on 007 and 008 reflection intensity is limited, the nH_2O parameter will not affect significantly the intensity ratio between these two reflections which is a common and critical discrepancy between experimental and calculated profiles (Figures 1a-d). On the contrary, the 008:007 intensity ratio is strongly affected by the FWHM of the Gaussian distribution, this ratio being minimum for a Dirac distribution and increasing with the FWHM of the distribution. The 007 reflection is actually more intense than the 008 one for FWHM values larger than 2.0 Å (Figure 2). In addition this parameter may be strongly constrained from its major influence on the intensity ratio between two intense reflections (003 and 005 reflections) which can be reversed by increasing the width of the Gaussian distribution of H_2O molecules. However, the 003:005 ratio is also affected by the Δd parameter which also affects the 008:007 intensity ratio, both ratios increasing with increasing Δd values. By increasing either

the Δd parameter or the FWHM, the intensity of the 002 reflection is systematically decreased, whereas that of the 004 reflection is increased or decreased, respectively. The intensity calculated for the 006 reflection is low whatever the values used for these two parameters.

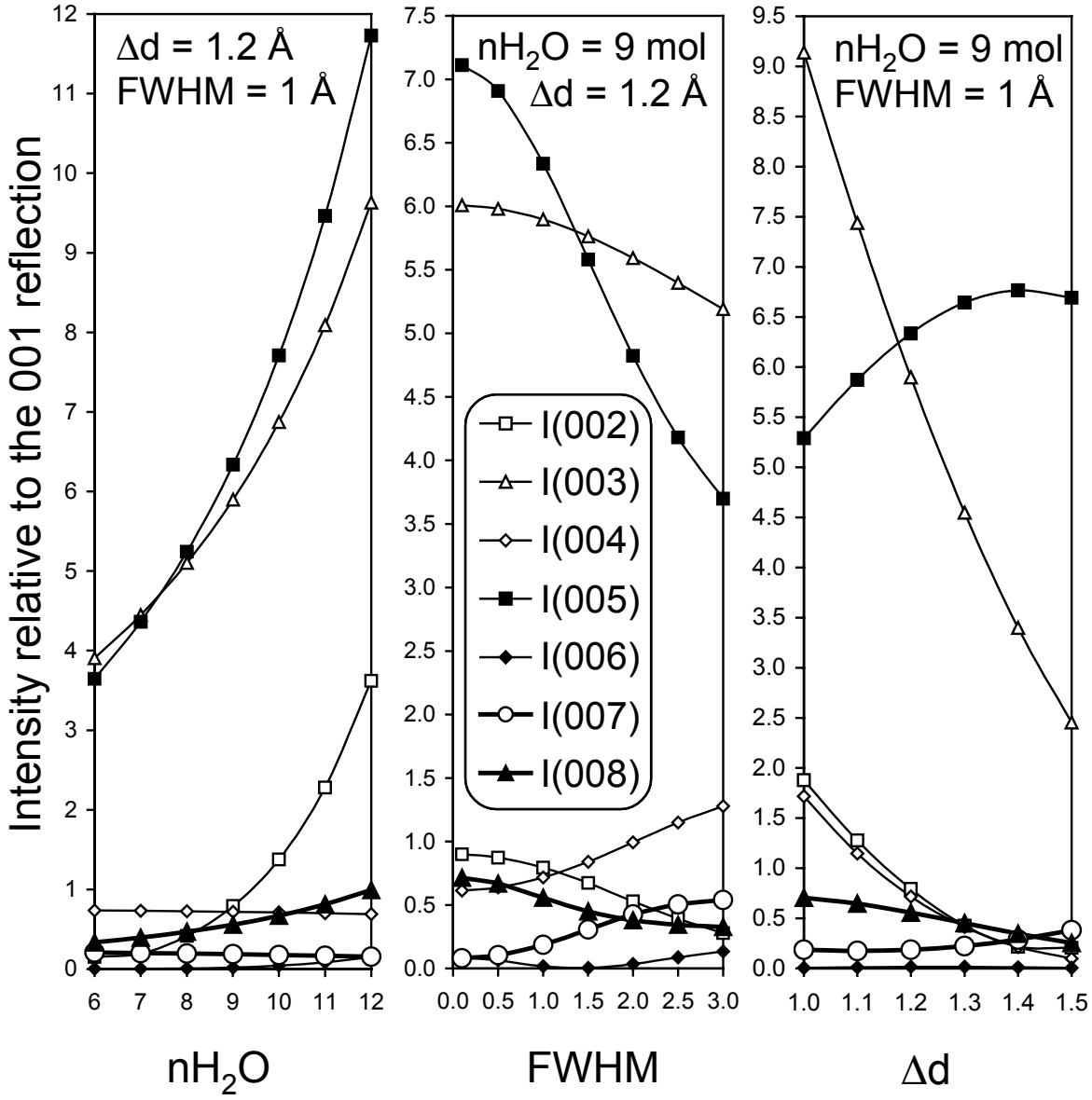

***Figure 2**. Relative intensities of 00ℓ reflections, after normalization to the 001 reflection, as a function of structural parameters specific to the 2WG configuration (see text for details). The total amount of H_2O molecules (nH_2O) is given per $O_{20}(OH)_4$, whereas the full width at half maximum intensity (FWHM) of the distribution and the distance, in projection along the c* axis, from its maximum to the interlayer mid-plane (Δd) are given in Å.*

Modeling of XRD patterns

For all XRD patterns recorded on smectite samples, calculations were performed using three different configurations of H_2O molecules in the interlayers of 2W layers: (i) a 2WS configuration with two planes of H_2O molecules characterized by a B_{wat} factor of 2 $Å^2$ and a Δd parameter of 1.2 Å (Ferrage *et al.*, 2005a) (ii) a similar 2WS configuration with a larger Debye-Waller factor (B_{wat} = 11 $Å^2$), and (iii) a configuration with H_2O molecules distributed according to the 2WG configuration.

Optimum parameters used to characterize smectite hydration heterogeneity, that is the relative proportions of the different MLSs coexisting in the sample and their compositions (relative proportions of 2W, 1W, and 0W layers) are reported in Table 1 together with the layer thickness values for the different layer types, N, σ^*, σ_z and the water content in 1W layers. For 2W layers, the water content, the Δd parameter, and the FWHM of the Gaussian distribution are reported in Table 2 for the different configurations of interlayer H_2O molecules.

Sample	Rel. ab. (%)[a]	2W[b]	1W[b]	0W[b]	L. Tck. 2W[c]	L. Tck. 1W[c]	L. Tck. 0W[c]	nH_20 1W[d]	N[e]	σ^*[f]	σ_z[g]
Ca-SWy-2 (40%RH)[h]	87	100	0	0	15.18	12.60	10.00	3.2	8.7	6.5	0.35
	13	60	30	10							
Ca-SWy-1 (80%RH)[i]	61	95	5	0	15.51	12.85	10.00	3.3	6.0	6.5	0.27
	39	85	13	2							
Sr-SWy-1 (60%RH)[i]	82	100	0	0	15.53	12.58	10.00	3.5	7.5	5.5	0.35
	18	75	15	10							
Sr-SWy-1 (80%RH)[i]	84	100	0	0	15.73	12.70	10.00	5.5	7.5	5.5	0.35
	16	75	15	10							
Na-SWy-2 (80%RH)	90	96	2	2	15.52	12.55	9.60	3.2	8.2	11.0	0.25
	10	60	30	10							
$Na\text{-}Sap_{0.8}$ (90%RH)	44	100	0	0	15.40	13.20	9.80	5.7	13.0	2.0	0.19
	56	90	5	5							
$Na\text{-}Sap_{1.4}$ (90%RH)	91	100	0	0	15.00	12.90	9.80	5.0	12.0	11	0.12
	9	70	20	10							

[a] Relative proportion of the different contributions to the diffracted intensity. [b] Relative proportion of the different layer types in the different contributions to the diffracted intensity. 2W, 1W, and 0W stand for bi-hydrated, mono-hydrated and de-hydrated smectite layers, respectively. [c] Layer thickness (L. Tck.) of the different layer types. [d] Number of H_2O molecules in 1W layers (per $O_{20}(OH)_4$). [e] Mean thickness of the coherent scattering domain size along the c* axis (in layers). [f] Sigmastar parameter characterizing the sample orientation (in °, Moore and Reynolds, 1997) [g] Standard deviation of the layer thickness parameter (in Å, Ferrage *et al.*, 2005a) [h] Data from Ferrage et al. (2005) [i] Data from Ferrage et al. (2005a)

***Table 1**. Optimum structural parameters used for the simulation of experimental XRD profiles.*

Ca-saturated montmorillonite. For sample Ca-SWy-1 at 80% RH, the calculations performed for 2WS configurations of H_2O molecules (Δd = 1.2 Å) and B_{wat} factors of 2 and 11 $Å^2$ have been described above (Figures 1c, 1d). The 2WS configuration provides a satisfactory fit to experimental patterns for 00ℓ reflections with ℓ<6. However, this model does not allow concealing the discrepancy observed over the high-angle range, and more especially for the 008:007 intensity ratio, even if the Debye-Waller factor of H_2O molecules is maximized (B_{wat} = 10-11 $Å^2$, Lipson, 1967) In this case, the water content and the Δd parameter are increased from 6.6 to 6.8 H_2O per $O_{20}(OH)_4$ and from 1.20 to 1.32 Å, respectively, as compared to the 2WS configuration with B_{wat} = 2 $Å^2$ (Table 2). A 008:007 intensity ratio consistent with that observed experimentally can be obtained by considering the 2WG configuration for interlayer H_2O molecules. In this case, broad Gaussian distributions were assumed (FWHM = 2.5 Å), and both the water content and the Δd parameter were increased as compared to alternative interlayer configurations (Table 2). This 2WG configuration also allows fitting better the profile of the 005 reflection, but that of the 003 one is slightly altered as a result of a low-angle tail broadening (Figure 1e).

Sample	2WS, B_{wat} = 2[a]		2WS, B_{wat} = 11[a]		2WG[b]		
	nH_20[c]	Δd[d]	nH_20	Δd	nH_20	Δd	FWHM[e]
Ca-SWy-2 (40%RH)	6.2	1.20	6.6	1.30	7.8	1.34	2.0
Ca-SWy-1 (80%RH)	6.6	1.20	6.8	1.32	10.0	1.37	2.5
Sr-SWy-1 (60%RH)	6.0	1.20	6.8	1.32	8.5	1.40	1.8
Sr-SWy-1 (80%RH)	6.0	1.20	7.0	1.41	9.5	1.52	2.2
Na-SWy-2 (80%RH)	7.4	1.20	8.2	1.41	9.5	1.50	2.0
$Na\text{-}Sap_{0.8}$ (90%RH)	8.5	1.20	9.3	1.33	10.5	1.39	2.0
$Na\text{-}Sap_{1.4}$ (90%RH)	8.4	1.20	9.0	1.33	9.4	1.35	1.2

[a] 2WS corresponds to an interlayer configuration of H_2O molecules distributed as one plane on either side of the interlayer mid-plane. The Debye-Waller temperature factor for water (B_{wat}) given in $Å^2$. [b] 2WG corresponds to an interlayer configuration of H_2O molecules distributed according to a Gaussian function on either side of the interlayer mid-plane. [c] The number of H_2O molecules is given per $O_{20}(OH)_4$. In this case, B_{wat} = 0 $Å^2$. [d] The distance, in projection along the c* axis, between the interlayer mid-plane and the maximum density of the distribution of H_2O molecules (Δd) is given in Å. [e] The width of the Gaussian distribution of interlayer H_2O molecules (FWHM) is given in Å.

***Table 2**. Structural parameters of the interlayer space determined from XRD profile modeling as a function of the assumed water configuration.*

The combination of two structures, a main periodic one with only 2W layers and a second one containing the three layer types (Table 1), accounts for the hydration heterogeneity of sample Ca-SWy-2 at 40% RH, and leads to the coexistence of 2W, 1W, and 0W layers (95%, 4%, and 1%, respectively, Ferrage *et al.*, 2005) The 2WS configuration allows describing most features of the experimental

XRD patterns (R_p = 1.31% and R_{wp} = 8.13% – Figure 3a). However, the 008 reflection is significantly more intense than the 007 one. By increasing the Debye-Waller B_{wat} factor from 2 to 11 Å^2, the 008:007 intensity ratio appears closer to the experimental one although the two estimates of the fit quality are not affected (Figure 3b). This ratio is best reproduced by assuming a 2WG distribution with a FWHM of 2.0 Å (Figure 3c) even though R_p and R_{wp} parameters are almost unaffected. As compared to the 2WS mode, the total amount of H_2O molecules in such 2WG configuration is considerably increased from 6.2 (assuming a B_{wat} factor of 2 Å^2) to 7.8 per $O_{20}(OH)_4$ (Table 2).

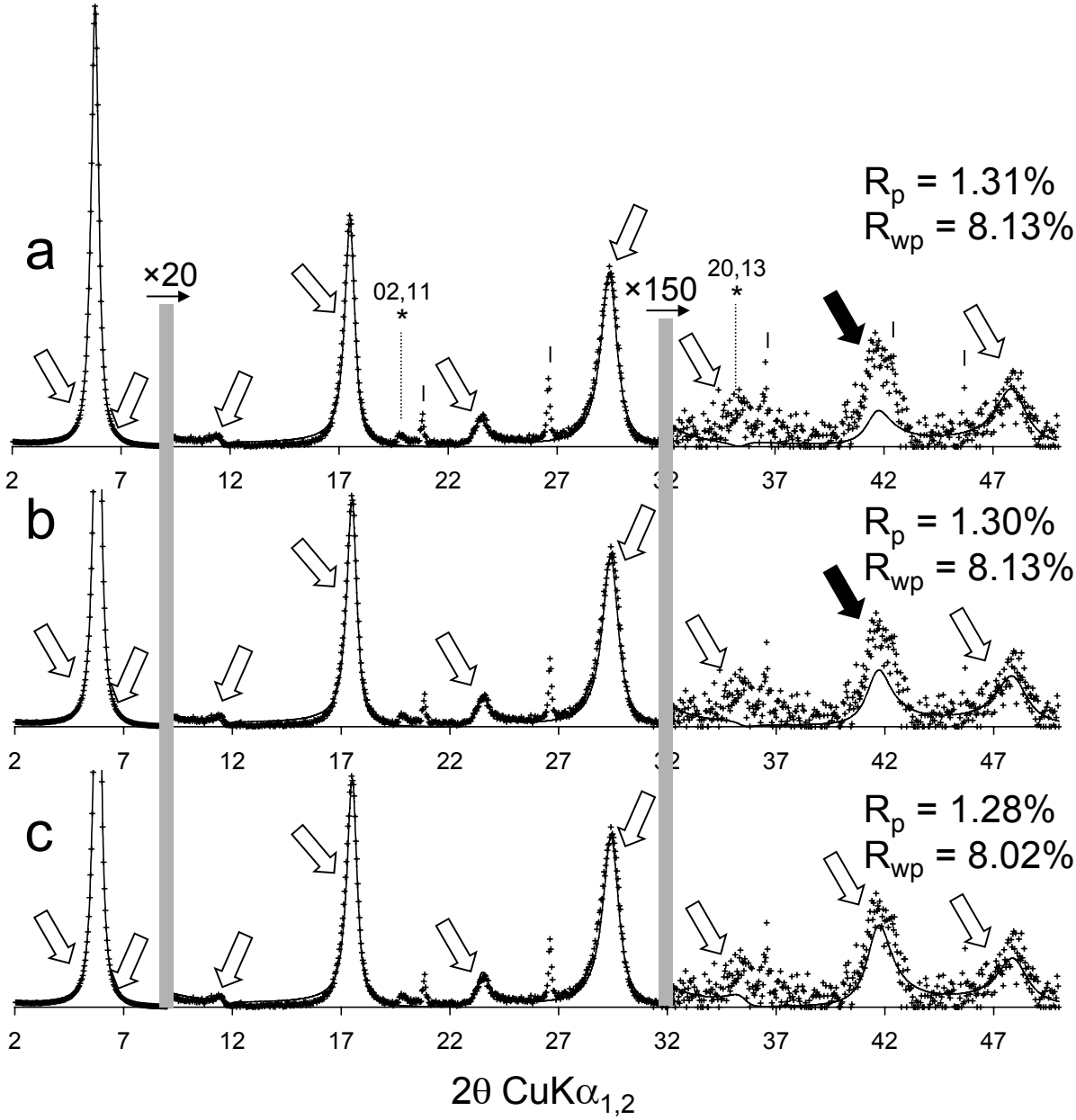

***Figure 3**. Comparison between experimental and calculated XRD patterns for the Ca-saturated SWy-2 montmorillonite sample recorded at 40% RH. Structural parameters used for the calculations are listed in Tables 1, 2, and 3. Patterns as for Figure 1. * indicates hk bands, whereas vertical ticks denote the presence of accessory quartz reflections. (a) Calculation performed assuming a 2WS configuration with B_{wat} = 2 Å^2 for H_2O molecules (Ferrage et al., 2005a) (b) Calculation performed assuming a 2WS configuration with B_{wat} = 11 Å^2 for H_2O molecules. (c) Calculation performed assuming a 2WG configuration.*

Sample	Type I configuration[a]	2WS B_{wat} = 2[b]	2WS B_{wat} = 11[b]	2WG[c]	Ads./Des.[d]
Ca-SWy-2 (40%RH)	7.25[e]	8.32	8.58	10.11	8.62/10.17
Ca-SWy-1 (80%RH)	7.06	8.30	8.54	12.36	12.85/13.70
Sr-SWy-1 (60%RH)	7.06	7.60	8.85	10.72	7.87/9.29 (10.70/11.90)
Sr-SWy-1 (80%RH)	7.14	7.69	8.95	12.09	9.83/10.45 (12.80/13.70)
Na-SWy-2 (80%RH)	7.04	9.27	10.24	11.82	10.50/13.10
Na-$Sap_{0.8}$ (90%RH)	7.00	10.62	11.60	13.07	13.39/14.49[f]
Na-$Sap_{1.4}$ (90%RH)	6.96	10.45	11.19	11.62	14.23/17.18[f]

[a] Interlayer configuration of H_2O molecules commonly used for the calculation XRD profiles including 2W layers (Moore and Reynolds, 1997). [b] 2WS corresponds to an interlayer configuration of H_2O molecules distributed as one plane on either side of the interlayer mid-plane. The Debye-Waller temperature factor for water (B_{wat}) given in $Å^2$. [c] 2WG corresponds to an interlayer configuration of H_2O molecules distributed according to a Gaussian function on either side of the interlayer mid-plane. In this case, B_{wat} = 0 $Å^2$. [d] Water amounts determined experimentally from water vapor adsorption/desorption isotherms. Data are taken from Cases et al.(1997) and from Bérend et al. (1995) for divalent and monovalent cations, respectively. [e] The water contents are given in mmol of water per g of clay. [f] Personal communication from Laurent Michot (LEM, Nancy, France).

***Table 3**. Optimum amounts of H_2O molecules determined from XRD profile modeling for the different configurations of interlayer species, and from water vapor adsorption/desorption isotherms.*

Sr-saturated montmorillonite. At both 60 and 80% RH, the hydration heterogeneity of sample Sr-SWy-1 is minimum as it contains an overwhelming proportion of 2W layers (95, and 96%, respectively, Ferrage *et al.*, 2005a) as compared to 1W and 0W layers (Table 1). As for the Ca-saturated samples, the 2WS configuration for H_2O molecules leads to a satisfactory fit to the experimental XRD patterns, especially for 00ℓ reflections with ℓ<6, and for the 008 reflection (Figures 4a, 5a). However, significant discrepancies between experimental and calculated patterns are visible for the 002 reflection and the 008:007 intensity ratio. These discrepancies are significantly reduced by increasing the Debye-Waller factor of H_2O molecules from 2 to 11 $Å^2$, but they do not vanish completely (Figures 4b, 5b). The optimum fit to the experimental XRD patterns was again obtained assuming a 2WG distribution of interlayer H_2O molecules with a large FWHM value (1.8, and 2.2 Å for Sr-SWy-1 samples recorded at 60 and 80% RH, respectively – Table 2; Figures 4c, 5c). For the two samples, both Rp and Rwp are lower for the 2WG configuration of interlayer H_2O molecules than for the 2WS ones.

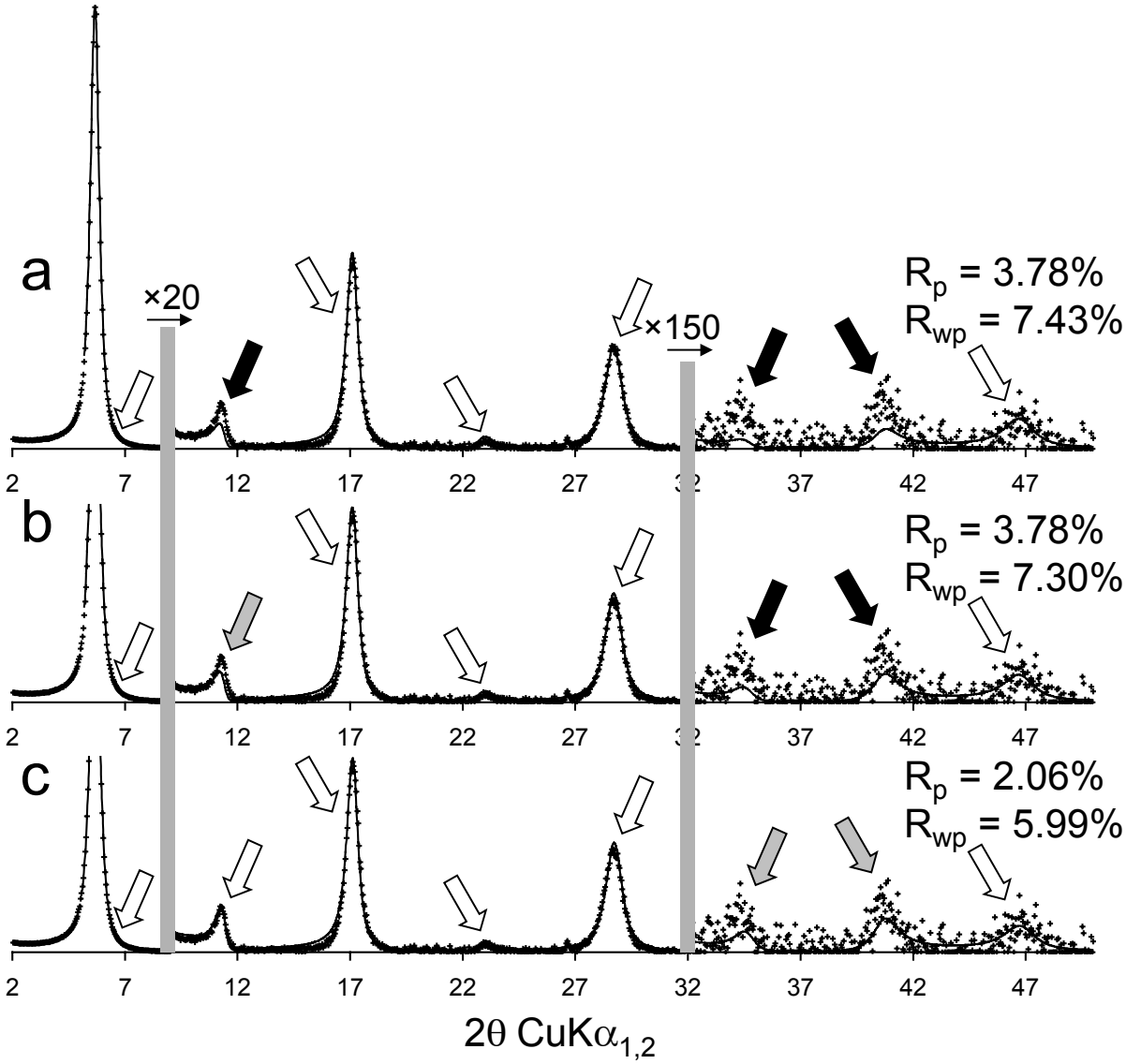

***Figure 4**. Comparison between experimental and calculated XRD patterns for the Sr-saturated SWy-1 montmorillonite sample recorded at 60% RH. Structural parameters used for the calculations are listed in Tables 1, 2, and 3. Patterns as for Figure 1. (a) Calculation performed assuming a 2WS configuration with B_{wat} = 2 Å^2 for H_2O molecules (Ferrage et al., 2005a) (b) Calculation performed assuming a 2WS configuration with B_{wat} = 11 Å^2 for H_2O molecules. (c) Calculation performed assuming a 2WG configuration.*

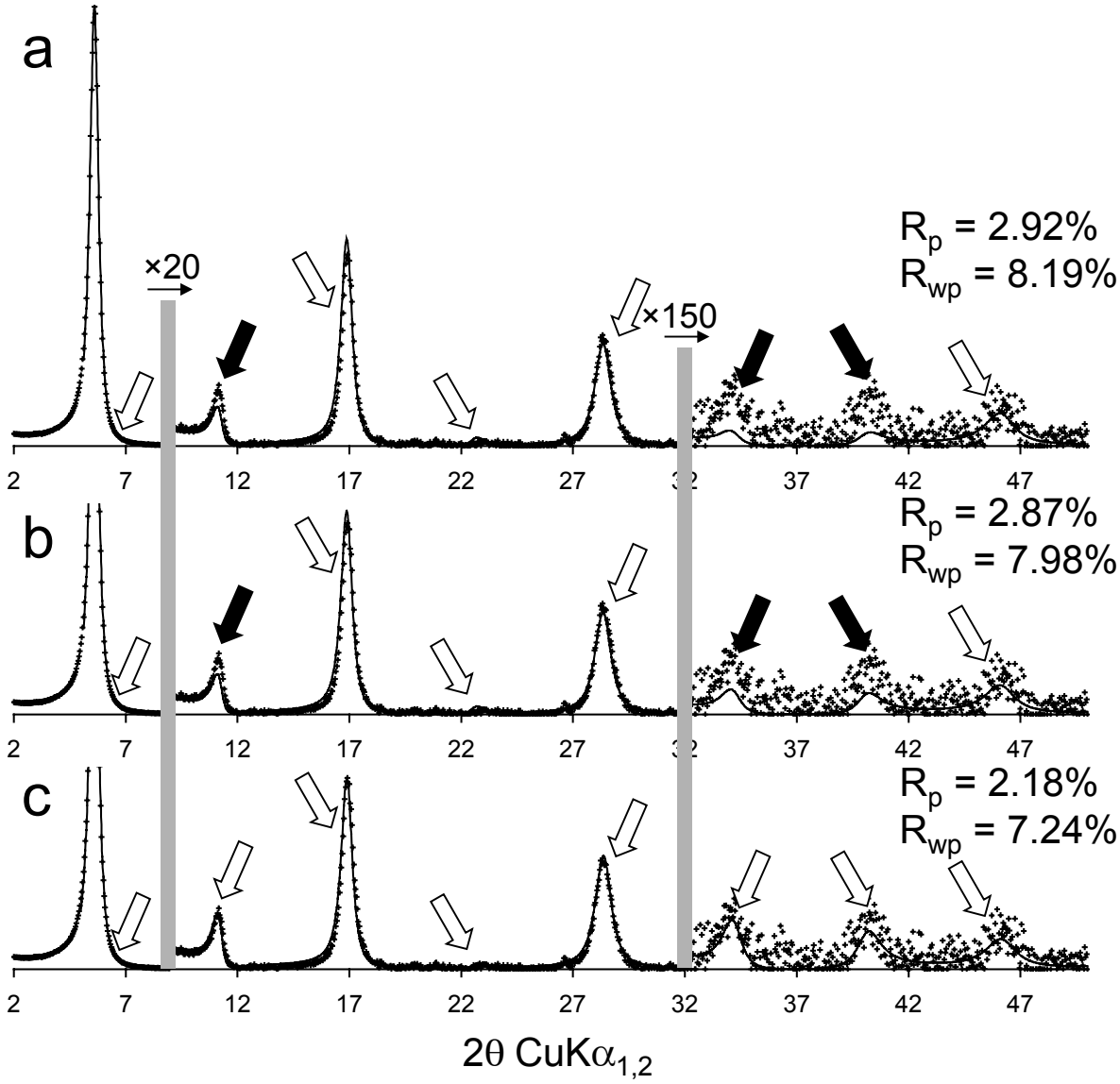

***Figure 5**. Comparison between experimental and calculated XRD patterns for the Sr-saturated SWy-1 montmorillonite sample recorded at 80% RH. Structural parameters used for the calculations are listed in Tables 1, 2, and 3. Patterns as for Figure 1. (a) Calculation performed assuming a 2WS configuration with B_{wat} = 2 Å^2 for H_2O molecules (Ferrage et al., 2005a) (b) Calculation performed assuming a 2WS configuration with B_{wat} = 11 Å^2 for H_2O molecules. (c) Calculation performed assuming a 2WG configuration.*

Na-saturated montmorillonite. At 80% RH, the Na-SWy-2 sample exhibits a high proportion (92%) of 2W layers whereas minor amounts of 1W and 0W layers (5%, and 3%, respectively) account for the hydration heterogeneity (Table 1). As for the previous sample, the 2WS configuration of H_2O molecules leads to a satisfactory agreement between experimental and calculated data, especially for 00ℓ reflections with ℓ<6, and for the 008 reflection (Figure 6a). However, by using a Debye-Waller factor of 2 Å^2 the intensity calculated for the 006 and 007 reflections are too low as compared to the experimental one. Increasing the B_{wat} factor up to 11 Å^2 significantly reduces these discrepancies although the intensity ratio between the 007 and the 008 reflections remains imperfectly reproduced (Figure 6b). The optimum fit to the experimental data for this sample was again obtained assuming a 2WG distribution of H_2O molecules (Figure 6c – R_{wp} = 5.33%, R_p = 2.59%). The Δd and FWHM

parameters of this 2WG distribution are 1.50 Å and 2.0 Å, respectively (Table 2). A similar fit to the experimental data (Figure 6d – R_{wp} = 5.34%, R_p = 2.57%) was obtained assuming the distribution of interlayer species shown on Figure 7, while all other parameters were kept constant (Table 1).

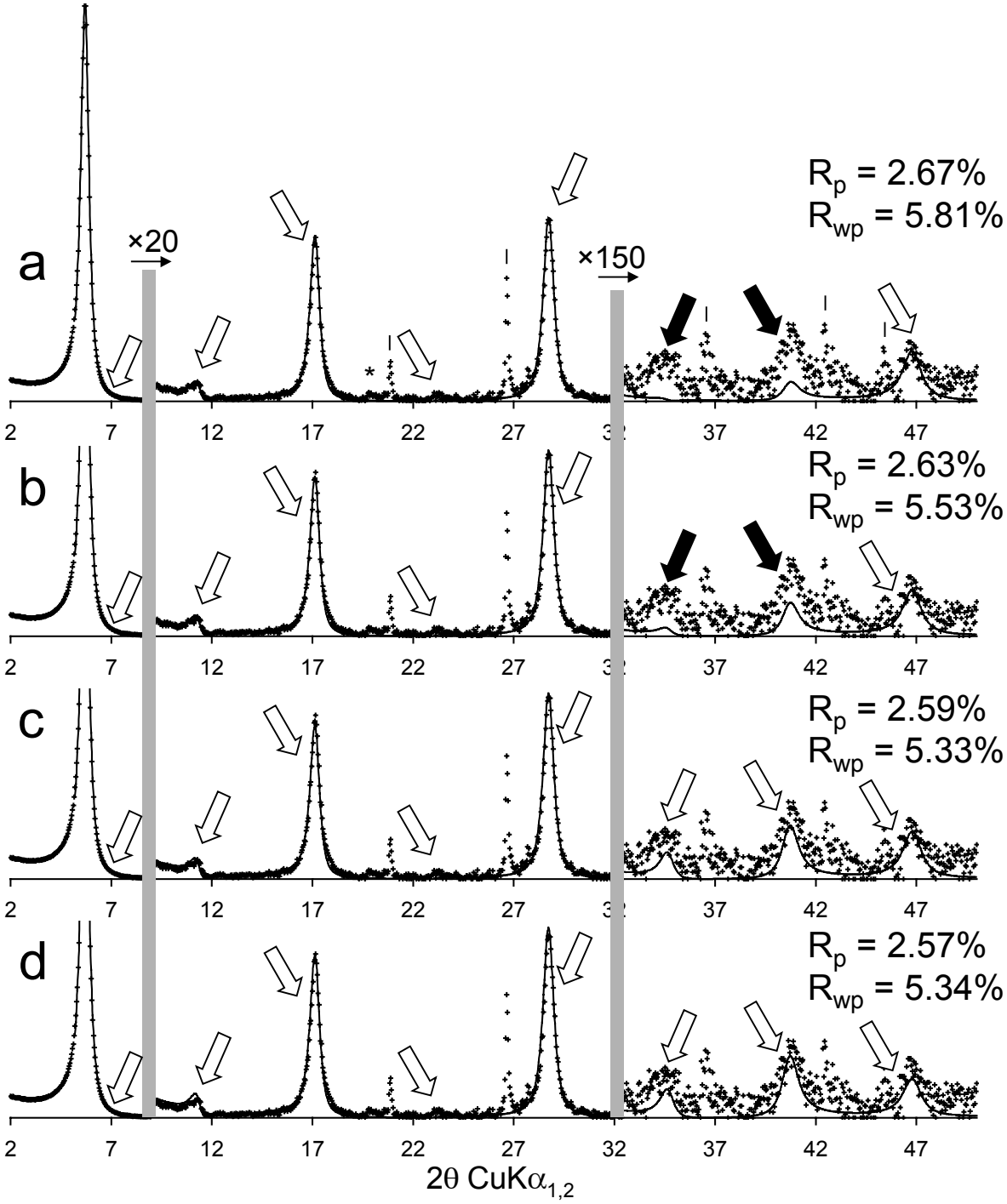

***Figure 6**. Comparison between experimental and calculated XRD patterns for the Na-saturated SWy-2 montmorillonite sample recorded at 80% RH. Structural parameters used for the calculations are listed in Tables 1, 2, and 3. Patterns as for Figures 1 and 3. (a) Calculation performed assuming a 2WS configuration with B_{wat} = 2 Å^2 for H_2O molecules (Ferrage et al., 2005a) (b) Calculation performed assuming a 2WS configuration with B_{wat} = 11 Å^2 for H_2O molecules. (c) Calculation performed assuming a 2WG configuration. (d) Calculation performed assuming the distribution of interlayer species derived from MC simulations using the NVT ensemble and shown in Figure 7.*

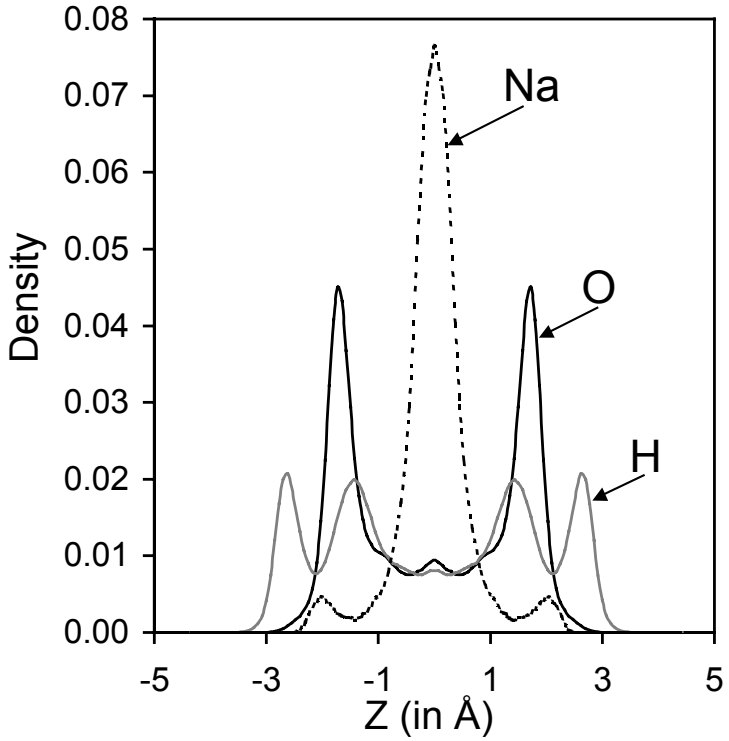

***Figure 7**. Density profiles of interlayer species along the c* axis derived from MC simulations performed using the NVT ensemble. z-coordinates are given in Å with the origin located in the interlayer mid-plane. Solid, dashed and gray lines represent O, H, and Na^+ atoms, respectively.*

This distribution was derived from the MC simulations performed using the NVT ensemble. MC calculated distributions exhibit a single peak for the oxygen atoms, and two for the hydrogen atoms, between the interlayer mid-plane and the surface of the 2:1 layer, and are characteristic of the presence of a single plane of H_2O molecules on either side of the cation plane which is located in the center of the interlayer. The distance between the maximum of the oxygen distribution and the maximum of the hydrogen distribution closer to the 2:1 layer is ~1.0 Å which is the length of the O-H bond in the water molecule. This indicates a preferential orientation of the H_2O molecules in the interlayer, with one of the O-H bonds almost perpendicular to the surface of the 2:1 layer. Similar configurations of H_2O molecules in the interlayer of octahedrally-substituted smectites have been previously reported from IR spectroscopy results (Sposito and Prost, 1982) and from microscopic simulations (Chang *et al.*, 1995). As for all other samples, the amount of interlayer H_2O molecules has to be increased, together with the Δd parameter, as the positional distribution of these species increases (Table 2).

Na-saturated synthetic saponites. At 90% RH, the hydration heterogeneity of both synthetic saponites is minimum as they exhibit an overwhelming proportion of 2W layers (94, and 97% for Na-$Sap_{0.8}$ and Na-$Sap_{1.4}$ samples, respectively – Table 1). As compared to the natural ones, these two synthetic samples present larger CSDS along the c* axis, as evidenced by the sharpening of the 00ℓ reflections (Table 1 – Figures 8, 9). Layer thickness of 2W layers decreases from 15.4 Å to 15.0 Å as the layer charge increases from 0.8 to 1.4 per $O_{20}(OH)_4$ (samples Na-$Sap_{0.8}$ and Na-$Sap_{1.4}$, respectively – Table 1).

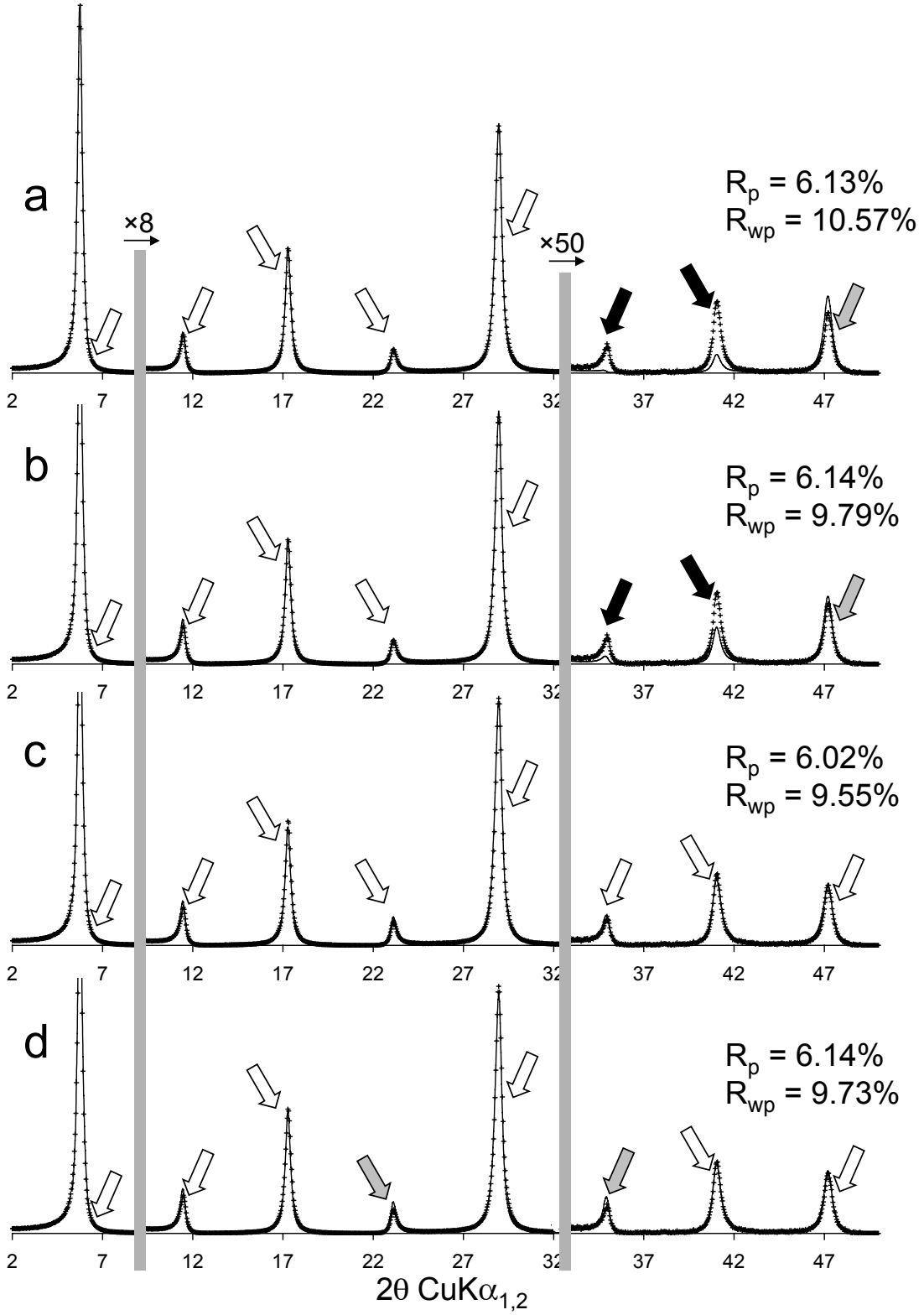

Figure 8. Comparison between experimental and calculated XRD patterns for the Na-saturated $Sap_{0.8}$ saponite sample recorded at 90% RH. Structural parameters used for the calculations are listed in Tables 1, 2, and 3. Patterns as for Figure 1. (a) Calculation performed assuming a 2WS configuration with B_{wat} = 2 Å^2 for H_2O molecules (Ferrage *et al.*, 2005a) (b) Calculation performed assuming a 2WS configuration with B_{wat} = 11 Å^2 for H_2O molecules. (c) Calculation performed assuming a 2WG configuration. (d) Calculation performed assuming a 2WS configuration with B_{wat} = 30 Å^2 for H_2O molecules, 10.5 nH_2O molecules per $O_{20}(OH)_2$) in 2W layers, and Δd =1.38 Å.

For both samples, the 2WS configuration of H_2O molecules with B_{wat} = 2 Å^2 allows fitting satisfactorily 00ℓ reflections with ℓ<6 (Figures 8a, 9a). Increasing the Debye-Waller factor up to 11 Å^2 leads to a perfect fit to the experimental data for the high-charge sample (Na-Sap$_{1.4}$ – Figure 9b), whereas significant discrepancies are still observed between experimental and calculated patterns for the low-charge sample (Na-Sap$_{0.8}$ - Figure 8b). For this latter sample, the optimum fit to the experimental data was again obtained assuming a 2WG distribution of H_2O molecules in the smectite interlayer with Δd and FWHM parameters (1.39 Å and 2.0 Å, respectively) similar to those obtained for natural samples (Figure 8c – Table 2). For the Na-Sap$_{1.4}$ sample, a fit similar to the one obtained with a 2WS distribution of H_2O molecules and a high B_{wat} factor was obtained assuming a 2WG distribution of H_2O molecules (Figures 9b, 9c). However, the FWHM parameter of this distribution is significantly lower (1.2 Å) than those typically obtained for natural samples (1.8-2.5 Å – Table 2).

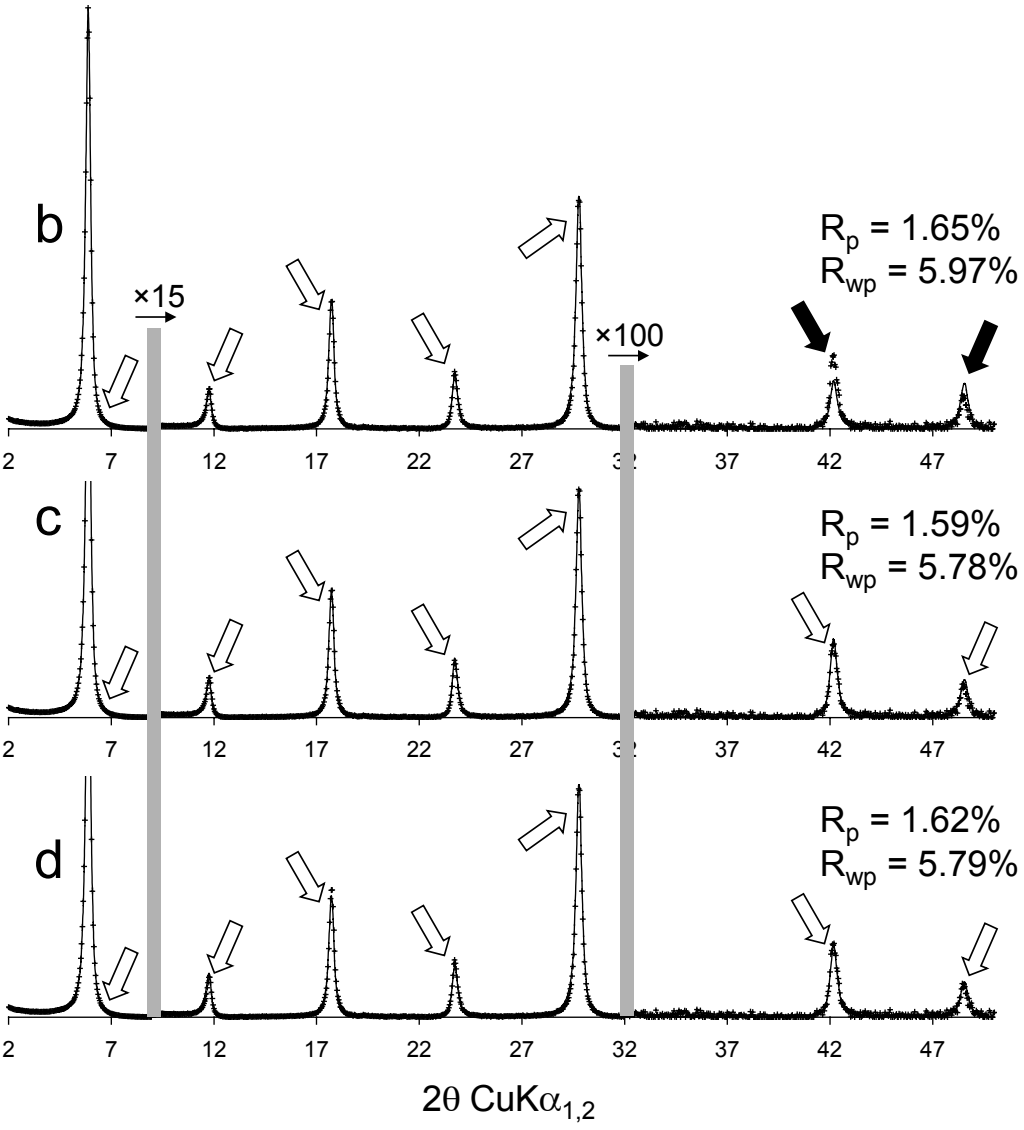

***Figure 9**. Comparison between experimental and calculated XRD patterns for the Na-saturated Sap$_{1.4}$ saponite sample recorded at 90% RH. Structural parameters used for the calculations are listed in Tables 1, 2, and 3. Patterns as for Figure 1. (a) Calculation performed assuming a 2WS configuration with B_{wat} = 2 Å^2 for H_2O molecules (Ferrage et al., 2005a) (b) Calculation performed assuming a 2WS configuration with B_{wat} = 11 Å^2 for H_2O molecules. (c) Calculation performed and assuming a 2WG configuration.*

DISCUSSION

Shortcomings of the usual description of H_2O molecule positional disorder in 2W smectite interlayers

By accounting for the smectite hydration heterogeneity, it is possible to model the profiles of experimental XRD patterns thus gaining additional insights into the structure of smectite interlayers. It should be noted first that the initial assumption of identical properties for all layers exhibiting the same hydration state and present in the different MLSs was verified for all samples, thus validating the proposed description of smectite hydration heterogeneity. In addition, the distribution of H_2O molecules within 2W smectite layers can be investigated, and the configuration commonly used for XRD pattern simulations can be discarded as it systematically leads to major discrepancies between experimental and calculated profiles (Figure 10, Ferrage *et al.*, 2005, 2005a, 2005b). Specifically, the use of this usual configuration systematically leads to poor fits to the experimental XRD patterns for low-angle high-intensity reflections such as 003, 004, and 005 reflections (Figure 10). Significant discrepancies are also observed for weaker reflections such as the 007 reflection. These poor fits to the experimental data results in R_p and R_{wp} values that are systematically higher than those obtained using the alternative 2WS and 2WG configurations. By contrast, the distribution of H_2O molecules within a single plane on either side of the mid-plane interlayer (2WS configuration, Ferrage *et al.*, 2005a) allows both fitting the profiles and reproducing the relative intensities of the 00ℓ reflections with ℓ<6 (Figures 1c, 3a, 4a, 5a, 6a, 8a, 9a). However, when assuming a Debye-Waller B_{wat} factor of 2 Å^2, this model leads to significant discrepancies for higher order 00ℓ reflections, which are partly resolved by increasing the positional disorder of H_2O molecules using a B_{wat} factor of 11 Å^2 (Figures 1d, 3b, 4b, 5b, 6b, 8b, 9b). However, except for sample Na-Sap$_{1.4}$, such an increased B_{wat} factor does not allow fitting satisfactorily the high-order 00ℓ reflections, which would require unrealistically high values for this B_{wat} factor. For example, it is possible to fit the high-angle region of the XRD pattern recorded for sample Na-Sap$_{0.8}$ if the B_{wat} factor is increased to 30 Å^2 (Figure 8d). As the XRD patterns of the two synthetic saponite samples were recorded under similar conditions, the contrasting B_{wat} factors adjusted for these samples plead for a different origin to the actual positional disorder of H_2O molecules in smectite interlayers. This positional disorder most likely originates from the interactions between H_2O molecules, interlayer cations and the 2:1 clay layer which are accounted for in the MC calculations(Skipper *et al.*, 1991; Boek *et al.*, 1995b; Chang *et al.*, 1995; Skipper *et al.*, 1995a; Skipper *et al.*, 1995b; Chang *et al.*, 1997, 1998; Greathouse and Sposito, 1998; Sposito *et al.*, 1999).

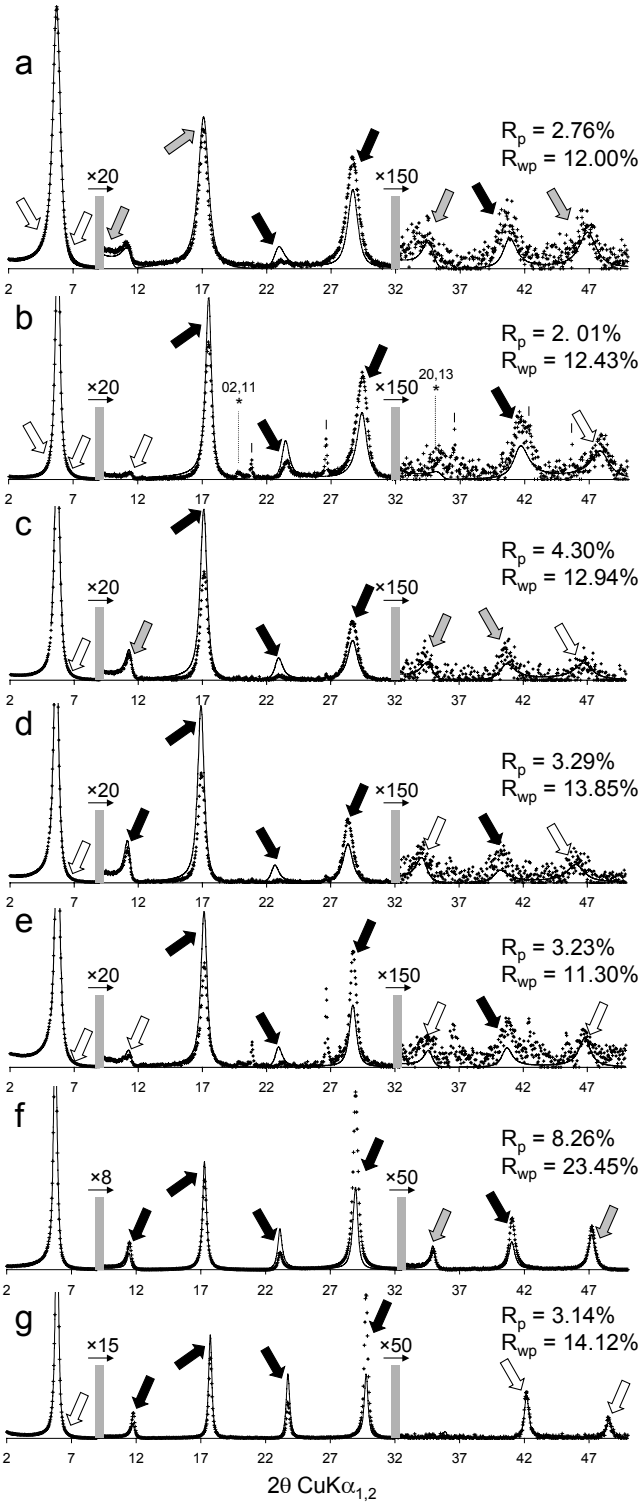

***Figure 10**. Comparison between experimental XRD patterns and those calculated assuming the usual configuration of H_2O molecules (Moore and Reynolds, 1997). Hydration heterogeneity has been taken into account for all calculations. Structural parameters used for the calculations are listed in Table 1. Patterns as for Figures 1 and 3. (a) Ca-saturated SWy-1 montmorillonite sample recorded at 80% RH. (b) Ca-saturated SWy-2 montmorillonite sample recorded at 40% RH. (c) Sr-saturated SWy-1 montmorillonite sample recorded at 60% RH. (d) Sr-saturated SWy-1 montmorillonite sample recorded at 80% RH. (e) Na-*saturated SWy-2 montmorillonite sample recorded at 80% RH. (f) Na-saturated $Sap_{0.8}$ saponite sample recorded at 90% RH. (g) Na-saturated $Sap_{1.4}$ saponite sample recorded at 90% RH.

Distribution of H_2O molecules according to a double Gaussian function

The 2WG model can be considered as an improved version of the 2WS model in which the actual positional disorder of H_2O molecules is better accounted for as shown by the quality of the fits obtained with this model (Figures 1e, 3c, 4c, 5c, 6c, 8c, 9c). In this model the interlayer cation is considered to lie in a fixed position located in the interlayer mid-plane and to have a Debye-Waller factor of 2 $Å^2$. This simplifying hypothesis does not imply that the interlayer cation is not distributed in the interlayer as H_2O molecules are, but it was assumed as a first approximation that thermal fluctuation would be sufficient to account for the positional distribution of interlayer cations. In addition, the sensitivity to the positional disorder of these cations is much reduced as compared to H_2O molecules as the former species accounts for a minor part of the overall electronic density in smectite interlayers. For example, at 80% RH Ca^{2+} cations account for only 6% of the interlayer electrons whereas H_2O molecules represent the overwhelming contribution (94% with 12.36 H_2O molecules per $O_{20}(OH)_4$ – Table 3).

When comparing the electronic density due to interlayer H_2O molecules deduced from MC calculations with that obtained from XRD profile fitting (Figure 11a), it is possible to note that the overall profiles are globally alike in spite of significant differences. In particular the two planes of H_2O molecules on either side of the interlayer mid-plane are much narrower in the MC calculations which indicate on the other hand a significantly higher electron density in the interlayer mid-plane. The narrower distribution obtained from the MC simulation can be due in part to the fixed interlayer displacement between adjacent layers considered for the calculations. By contrast, the actual turbostratic stacking of smectite layers can be responsible for the broadening of the H_2O molecule distribution although the influence of interlayer shift and/or layer rotation on the distribution of interlayer species derived from MC simulations is expected to be limited. As a result, the simple (simplistic ?) Gaussian functions used to model the distribution of H_2O molecules are both shifted towards the interlayer mid-plane (by about 0.2 Å) and broadened (FWHM ~ 2.0 Å as compared to ~1.1 Å for the MC calculations). Both the broadening and the shift of the Gaussian distributions are likely related to the specific profile of the MC distribution, and more especially to the high electron density in the interlayer mid-plane. The density profile calculated for O atoms shows indeed a secondary maximum at the interlayer mid-plane (Figure 7). However, the XRD profiles calculated assuming the two models are almost identical (Figures 6c, 6d), pleading for a limited sensitivity of the calculated XRD patterns to these two parameters if the actual distribution profile is unknown. As a consequence, the use of a more complex function in the XRD simulations to describe the actual positional distribution of H_2O molecules may not be statistically justified. In any case, the proposed 2WG distribution of H_2O molecules represents an improved description of this positional disorder as compared to the 2WS configuration, and this description is more rational than that obtained assuming unrealistically high values of the Debye-Waller factor.

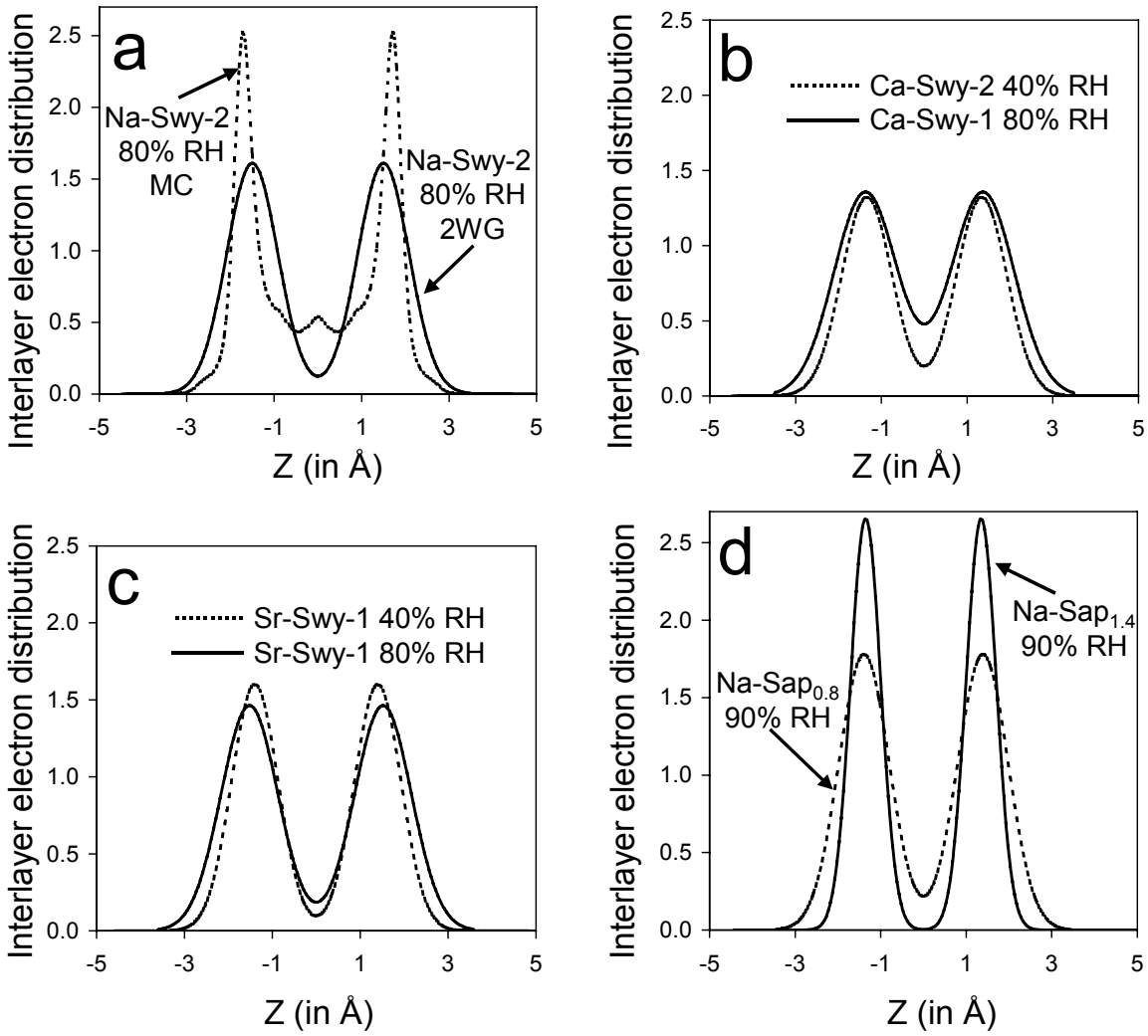

***Figure 11**. Density profiles along the c* axis of the electron distribution in the interlayer of bi-hydrated smectite layers. z-coordinates are given in Å with the origin located in the interlayer mid-plane. (a) Comparison between the electron distribution derived from the density profiles of interlayer species calculated using the NVT ensemble (Figure 7) and the one determined from XRD profile modeling for the Na-SWy-2 montmorillonite sample (80% RH). (b) Comparison between the electron distributions determined from XRD profile modeling for the two Ca-saturated montmorillonite samples under different RH conditions. (c) Comparison between the electron distributions determined from XRD profile modeling for the two Sr-saturated SWy-1 montmorillonite samples under different RH conditions. (d) Comparison between the electron distributions determined from XRD profile modeling for the two Na-saturated synthetic saponite samples with different amounts of layer charge.*

Water content in smectite interlayer. The water content determined by Ferrage et al. from XRD profile modeling assuming a 2WS model for the distribution of interlayer H_2O molecules was reasonably consistent with that obtained from water vapor adsorption-desorption isotherm experiments (Bérend *et al.*, 1995; Cases *et al.*, 1997; Ferrage *et al.*, 2005a). In agreement with the latter results, the adjusted water content was shown to vary for a given layer type as a function of RH, whereas a fixed amount of interlayer H_2O molecules is commonly assumed in the calculation of XRD patterns involving hydrated smectites (Moore and Reynolds, 1997). However, the amounts of H_2O molecules in 2W layers determined in present study strongly depend on the model used to distribute these interlayer species (Table 2). For a given sample, the

total amount of interlayer H_2O molecules can be approximated by weighing the water content hypothesized for each layer type by the relative abundance of this layer type (Ferrage *et al.*, 2005a). The resulting water content can then be compared to that obtained from water vapor adsorption-desorption isotherm experiments (Table 3). Such comparison shows that the model commonly used for XRD profile simulations leads to water contents systematically lower than that determined experimentally, and does not allow reproducing the increased water content with increasing RH conditions. The discrepancy between the two data sets decreases from this usual configuration, to the 2WS configuration with B_{wat} = 2 Å^2, to the 2WS configuration with B_{wat} = 11 Å^2, and finally to the 2WG configuration. This latter configuration actually provides the best agreement with the water contents determined experimentally from water vapor adsorption-desorption isotherm experiments, the XRD values lying most often between the values obtained on either branches of the isotherm (Table 3). Even for the Sr-saturated montmorillonite samples, the values derived from XRD profile modeling agree with those determined experimentally because of the poor experimental reproducibility determined for these samples (Cases *et al.*, 1997). For saponite samples, the water contents derived from XRD profile modeling are systematically slightly lower than those determined experimentally (Table 3). This discrepancy most likely results from the presence of inter-particular water which becomes significant at 90% RH (Cases *et al.*, 1992) whereas XRD only accounts for interlayer H_2O molecules.

FWHM of H_2O molecule Gaussian distribution. When using the 2WG model to describe the distribution of H_2O molecules in 2W layers, the FWHM parameter represents the positional disorder of the species, which is characterized by Debye-Waller B_{wat} factor in alternative models. One may note that the diffraction effects resulting from a 2WS configuration with a high B_{wat} factor and from a 2WG configuration are similar as the two models lead to a significant decrease of the coherent scattering of H_2O molecules with increasing diffraction angle (see below). However, the FWHM parameter can be interpreted in terms of structural features whereas the B_{wat} factor should be about constant for a given species. For example, when increasing the RH, the FWHM of the Gaussian distribution systematically increases for Ca- and Sr-saturated montmorillonites (Table 2 – Figures 11b, 11c). In this case the broadening of the water distribution is most likely related to the steady addition with increasing RH of H_2O molecules which are weakly bound to the interlayer cation, as surface layer oxygen atoms are not significantly undersaturated in these octahedrally substituted smectites.

With increasing layer charge, Na-saturated saponite samples hold more H_2O molecules for a given RH value. However, this increased amount of H_2O molecules leads to a narrower distribution (Figure 11d – Table 2). In this case, the improved ordering of layer stacking in high-charge vermiculites could possibly play a significant role in the sharpening of the interlayer H_2O molecule distribution. Another possible origin for the narrowing of H_2O molecule distributions with increasing layer charge deficit is the increased polarization of these interlayer species resulting from a stronger undersaturation of surface layer oxygen atoms. Accordingly, similar FWHM parameters were determined for Na-saturated saponite and montmorillonite samples, whereas the water content is higher in the former sample (10.5 H_2O molecules vs. 9.5 H_2O molecules per $O_{20}(OH)_4$, respectively).

Relative positions of interlayer cations and H_2O molecules. Together with the water content and the FWHM of the distribution, the distance (Δd) between the interlayer cations, which are located in the interlayer mid-plane, and the maximum density of the interlayer H_2O molecule distribution function was varied from one model to the other (Table 2). Similar Δd values (1.20 Å) were used for the usual model of water distribution and for the 2WS configuration with B_{wat} = 2 Å^2, whereas larger values were used for the 2WS configuration with B_{wat} = 11 Å^2, the maximum Δd values being obtained with the 2WG configuration of H_2O molecules.
However, the Δd values reported in the present study represent only indicative values that could be used for XRD profile modeling but a more complete study should be carried out to determine the key factors that influence this parameter. Because of its influence on the amount of H_2O molecules in 2W layers, the RH is one of these factors as evidenced experimentally for Sr-saturated montmorillonite by the significant increase of the Δd values with increasing RH (Figure 11c – Table 2). These increased Δd values possibly result from the presence of additional H_2O molecules weakly bound to interlayer cations. The influence of other factors, such as the cation valency and/or radius and the undersaturation of surface layer oxygen atoms, should also be investigated to obtain a more exhaustive description of the possible range for Δd values.

Validity of the 2WG configuration model. Similar XRD patterns may be calculated with 2WG and 2WS models by increasing the B_{wat} factor in the latter model (Figures 8c, 8d, and 9b, 9c). Because of the demonstrated sensitivity of calculated XRD patterns to the distribution of H_2O molecules, this similarity can only result from similar contributions of H_2O molecules to the structure factor in both models. Factors affecting the structure factor include the scattering power, the position and the amount of considered species. If the origin of the layer unit is set in the center of the layer octahedron, the contribution of H_2O molecules to the structure factor of 00ℓ reflections for a periodic 2W smectite (2WS model) can be expressed as:

$$F_{H_2O}(00\ell)=2n_{H_2O}f_B(\frac{\sin\theta}{\lambda})_{00\ell}\cos(2\pi\ell Z) \quad (1)$$

where $f_B(\frac{\sin\theta}{\lambda})_{00\ell}$ is the scattering power of H_2O molecules taking into account their thermal motion (Debye-Waller factor B_{wat}), n_{H_2O} is the amount of H_2O molecules at Z = $\frac{1}{2}$ - $\frac{\Delta d}{h}$, h being the layer thickness. Δd is the distance between the interlayer mid-plane and the positions of the H_2O molecules along the c* axis. With increasing values of ℓ, the contribution of H_2O molecules decreases together with $f_B(00\ell)$ as a result of the thermal motion of H_2O molecules.

For the 2WG model, the contribution of interlayer H_2O molecules to the structure factor of 00ℓ reflections for a periodic 2W smectite can be expressed as:

$$F_{H_2O}(00\ell)=4f(\frac{\sin\theta}{\lambda})_{00\ell}\cos(2\pi\ell(\frac{1}{2}-\frac{\Delta d}{h}))\sum_m n_m\cos(2\pi\ell m\frac{\Delta z}{h}) \quad (2)$$

where $f(\frac{\sin\theta}{\lambda})_{00\ell}$ is the scattering power of H_2O molecules assuming B_{wat} = 0, and Δd is the distance along the c* axis between the interlayer mid-plane and the position of the maximum density of the Gaussian distribution. n_m is the amount of H_2O molecules at a given distance (mΔz, m being integer) from the maximum density

of the Gaussian distribution. The sum $\sum_m n_m$ equals the total number of interlayer H_2O molecules. For a given value of ℓ, the positional distribution of H_2O molecules disturbs their coherent scattering and thus decreases their absolute contribution to the structure factor. The decrease becomes more important as the ℓ indice increases. To quantify this decrease, Equation (2) can be expressed as:

$$F_{H_2O}(00\ell)=2n^{eff}_{H_2O}f(\frac{\sin\theta}{\lambda})_{00\ell}\cos(2\pi\ell(\frac{1}{2}-\frac{\Delta d}{h}))\sum_m n_m\cos(2\pi\ell m\frac{\Delta z}{h}) \quad (3)$$

where $n^{eff}_{H_2O}=2\sum_m n_m\cos(2\pi\ell m\frac{\Delta z}{h})$ is the effective amount of interlayer H_2O molecules contributing to the structure factor. Formally, Equations (1) and (3) look similar. However, in the sum determining the $n^{eff}_{H_2O}$ value, the cosine term is lower than 1, and $n^{eff}_{H_2O}$ is thus lower than the total number of H_2O molecules. In addition, the $n^{eff}_{H_2O}$ value decreases with increasing ℓ indices.

Thus both 2WS and 2WG models are essentially different although in both cases the contribution of interlayer H_2O molecules to the structure factor is strongly decreasing with increasing ℓ indices. In the first case, the thermal motion of these interlayer species (B_{wat} factor) is entirely responsible for the decrease whereas in the latter model the decrease is related to the decreasing effective number of H_2O molecules contributing to coherent diffraction effects. However, both models may produce similar diffraction effects if appropriate values are used for the parameters describing the positional disorder of interlayer molecules (nH_2O, Δd and B_{wat} for the 2WS model, and nH_2O, Δd and the FWHM of the Gaussian distribution for the 2WG configuration). From the above discussion, the 2WG configuration of H_2O molecules is more realistic than the 2WS one. With this respect, the simulation of Na-saturated saponite XRD patterns assuming 2WS and 2WG models is remarkable. In particular, similar values of both nH_2O and Δd parameters have been used with the two models to fit the experimental XRD pattern of Na-$Sap_{1.4}$ (1.33 and 1.35 Å for Δd, and 9.0 and 9.4 H_2O molecules per $O_{20}(OH)_2$ for nH_2O, respectively – Table 2, Figures 9b and 9c). A closer match between the two sets of parameters is observed for Na-$Sap_{0.8}$ (1.39 and 1.38 Å for Δd, and 10.5 and 10.5 H_2O molecules per $O_{20}(OH)_2$ for nH_2O, respectively – Table 2, Figures 8c and 8d). In addition, the larger FWHM of the 2WG distribution determined for Na-$Sap_{0.8}$ as compared to Na-$Sap_{1.4}$ indicates a higher positional disorder of the H_2O molecules in the former sample. In the 2WS model, positional disorder results only from the thermal motion of atoms and is described by the B_{wat} parameter. Consistently, unrealistically large values were obtained for the B_{wat} parameter when fitting Na-$Sap_{0.8}$ (B_{wat} = 30 Å^2) as compared to Na-$Sap_{1.4}$ (B_{wat} = 11 Å^2) although both XRD patterns were recorded under similar experimental conditions. Thus, the 2WG model is undoubtedly preferable because of the physical significance of the refined parameters.

When comparing the experimental XRD pattern of Na-$Sap_{1.4}$ with those calculated for the 2WS model assuming B_{wat} values of 2 and 11 Å^2 a similar fit was obtained for 00ℓ reflections with ℓ<6. However, a satisfactory fit to all experimental 00ℓ reflections was obtained only assuming a B_{wat} value of 11 Å^2 and an increased total number of interlayer H_2O molecules. With a B_{wat} value of 2 Å^2, the relative contribution of H_2O molecules to the structure factor of reflections with ℓ>5 was thus too high to give a satisfactory fit. By increasing the number of H_2O molecules in the 2WS model with B_{wat} = 11 Å^2 a similar contribution of these interlayer species to the

structure factor was obtained for reflections with ℓ<6. At the same time, the increased value of the B_{wat} parameter allowed decreasing their contribution for reflections with ℓ>5. Similarly, when using the 2WG model, the number of interlayer H_2O molecules had to be increased to compensate for the rapid decrease of the H_2O molecule effective contribution to the structure factor with increasing values of ℓ. Additional support for the 2WG model arises from the close match between the number of interlayer H_2O molecules determined using the 2WG model and that measured independently from water vapor isotherms.

Consistency with reported interlayer structures of expandable 2:1 phyllosilicates

Comparison with the present data. Among expandable 2:1 phyllosilicates, vermiculite and smectite are differentiated from their contrasting layer charge, vermiculite exhibiting a higher layer charge (1.2-1.8 per $O_{20}(OH)_4$) than smectite (0.4-1.2 per $O_{20}(OH)_4$, Bailey, 1980). This difference is usually revealed by the contrasting swelling behavior of the two minerals after magnesium saturation and glycerol solvation, vermiculite and smectite exhibiting basal spacings of ~14 Å and ~18 Å, respectively, after such treatment (Walker, 1958; Calle and Suquet, 1988; Moore and Reynolds, 1997). However, distinct hydration behavior has not been reported for these two mineral species, and the predominance of bi-hydrated layers has been documented for the two species as a function of relative humidity. As a consequence, these two expandable 2:1 phyllosilicates will be considered together in the following.

For modeling XRD results of clay minerals containing 2W layers, the interlayer water configuration usually assumed for bi-hydrated smectite is that used for the calculations showed on Figures 1a and 10 and already described (Type I – Figure 12, Moore and Reynolds, 1997). This model considers one main plane of H_2O molecules at 1.20 Å from the interlayer mid-plane in projection along the c* axis and two additional planes located closer to the interlayer cation. As described above this model does not allow the description of experimental XRD patterns (Figure 10) and may be rejected.

Most of the three-dimensional (3D) structural determinations of 2W interlayer configuration were actually performed on vermiculite as this mineral frequently exhibits ordered stacking sequences and because its higher content of interlayer cations allows for a more accurate refinement of cation positions as compared to smectite. In addition vermiculite, as illite, presents an ordered distribution of interlayer cations which eases the structural characterization of the interlayer configuration as compared to smectite (Besson *et al.*, 1974). The structural studies devoted to the configuration of interlayer species have led to different structure models that will be described in the following section to ease their comparison.

In bi-hydrated Mg-vermiculite, Mg^{2+} cations are located in the mid-plane of the interlayer with one sheet of H_2O molecules on each side of this plane (Type II - Figure 12, Mathieson and Walker, 1954; Mathieson, 1958; Bradley and Serratosa, 1960) This “double water film” configuration was initially described as an incomplete octahedral layer formed by the repetition of Mg-12H_2O clusters. The position of the interlayer cations with respect to adjacent 2:1 layers was established later, the interlayer cation being located between two tetrahedral substitutions superposed along the c* axis (Walker, 1956; Shirozu and Bailey, 1966). According to this model, Mg is octahedrally coordinated by six H_2O molecules whereas additional H_2O molecules, which are weakly bound to the cation, are assumed to be located on the same plane as the six H_2O molecules coordinating the cation.

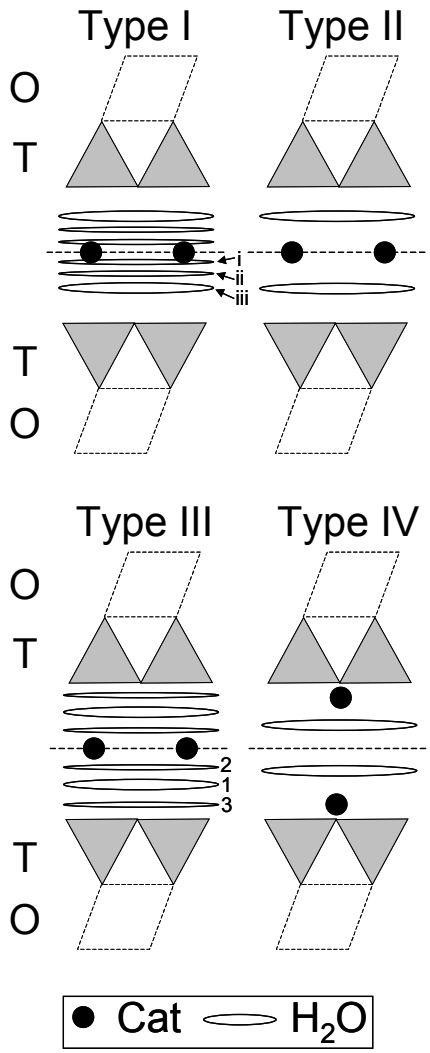

***Figure 12**. Schematic description of the different configurations proposed in the literature for interlayer species in 2W smectite layers. O and T refer to the octahedral and tetrahedral sheets of the 2:1 layer, respectively. Labels of the different sheets of H_2O molecules are detailed in the text.*

Additional studies have confirmed the position of interlayer cations relative to the 2:1 layer and refined the configuration of H_2O molecules by distributing the 12 H_2O molecules in two hydration shells, the first one corresponding to the octahedral shell proposed by Shirozu and Bailey (1966) whereas the second corresponds to weakly bound H_2O molecules (Alcover *et al.*, 1973; Alcover and Gatineau, 1980a, b). This model is also supported by infrared (IR) spectroscopy results (Fornés *et al.*, 1980). A Type II configuration of H_2O molecules was also proposed for Na-saturated vermiculite from the refinement of previously published data with additional constraints on interatomic distances and bonding angles (Slade *et al.*, 1985; Beyer and Graf von Reichenbach, 2002). This model is also similar to that determined from one-dimensional Fourier transform of XRD data obtained on Na-rich (but also Ca- and Li-rich) altered phlogopites (Le Renard and Mamy, 1971). In the Type II configuration reported for Mg-saturated vermiculite, the values of the Debye-Waller factor reported for H_2O molecules (5.4-6.1 Å² – Table 4, Mathieson, 1958; Shirozu and Bailey, 1966) are consistent with a 2WG configuration with a small FWHM value (Figures 9b, 9c).

Type I configuration[a]

Reference	Sample	Cation-$H_2O_{(iii)}$[b]	Cation-$H_2O_{(ii)}$[b]	Cation-$H_2O_{(i)}$[b]	B_{wat}[c, d]
Moore and Reynolds (1997)	2W-Smectite	1.20	1.06	0.35	11/2 §

Type II configuration

Reference	sample	O_{layer}-H_2O[b]	Cation-H_2O[b]	d_{001}[e]	$nH_2O/nCat$[f]	B_{wat}[c]
Mathieson et al. (1958)	Mg-Vermiculite	2.76	1.14	14.34	-	5.4
Shirozu et al. (1966)	Mg-Vermiculite	2.67[g]	1.17[g]	14.33	7.44	6.1
Alcover et al. (1980b)	Mg-Vermiculite	2.69	1.19	14.36	-	-
Le Renard et al. (1971)	Altered Ca-Phlogopite	2.77	1.41	14.96	8.60	-
	Altered Na-Phlogopite	2.71	1.43	14.87	10.70	-
	Altered Li-Phlogopite	2.71	1.30	14.62	8.79	-
Beyer et al. (2002)	Na-Vermiculite	2.70[g]	1.44[g]	14.85	4.00	3.9

Type III configuration

Reference	Sample	O_{layer}-H_2O[b,h]	Cation-H_2O[b,h]	d_{001}[e]	$nH_2O/nCat$[f]	B_{wat}[c]
De la Calle et al. (1977)	Ca-Vermiculite	2.78	1.45[f]	14.92	7.34	5.5
Slade et al. (1985)	Ca-Vermiculite	2.82	1.41[f]	14.89	8.02	2.5
	Na-Vermiculite	2.66	1.42	14.85	5.58	3.9

Type IV configuration

Reference	Sample	O_{layer}-H_2O[b]	O_{layer}-Cation[b]	Cation-H_2O[b]	d_{001}[e]	$nH_2O/nCat$[f]	B_{wat}[c]
Ben Brahim et al. (1984)	Na-Beidellite	3.00	1.00	2.00	15.25	11.87	5

[a] Configurations of interlayer water in bi-hydrated smectite layers are schematized on Figure 2. [b] Distances are measured in projection along the c* axis and given in Å. O_{layer}, H_2O, and cation stand for the outermost plane of oxygen from the 2:1 clay layer, the H_2O molecules and the interlayer cations, respectively. [c] B_{wat} is the Debye-Waller temperature factor reported for H_2O molecules (in $Å^2$). [d] Debye-Waller factor is 11 $Å^2$ for plane (iii) and 2 $Å^2$ for planes (i) and (ii), respectively. [e] Basal distance d_{001} along the c* axis is given in Å. [f] $nH_20/nCat$ represents the ratio between the number of interlayer H_2O molecules and that of interlayer cations. [g] Average value for the different planes of H_2O molecules. [h] Distances are given for the denser plane of H_2O molecules.

***Table 4**. Structural parameters of the different configurations reported in the literature for interlayer water in bi-hydrated smectite layers.*

A second configuration of interlayer species has been proposed for Ca-saturated vermiculites cations in the interlayer (Type III – Figure 12, Calle *et al.*, 1977; Calle *et al.*, 1978; Slade *et al.*, 1985). In this model, two distinct coordinations are reported for Ca^{2+} cations, two out of three Ca^{2+} cations being octahedrally coordinated as in the type II configuration, whereas remaining Ca^{2+} cations exhibit a cubic coordination. This dual coordination induces the presence of two discrete planes of H_2O molecules (planes 2 and 3 – Figure 12) in addition to that observed in the type II configuration, which holds most H_2O molecules (plane 1 – Figure 12). The increased heterogeneity of H_2O configuration in Ca-, Sr-, and Ba-saturated samples as compared to Mg-saturated ones was later confirmed both from diffraction results (Alcover and Gatineau, 1980a) and from IR results (Fornés *et al.*, 1980). A Type III configuration of H_2O molecules was also proposed for Na-saturated vermiculite even though only octahedrally coordinated cations were considered because of the small ionic radius of Na^+ cations (Slade *et al.*, 1985). In this model, the presence of additional H_2O molecules close to the surface of the 2:1 layer accounts for the additional H_2O plane (plane 3 - Figure 12). In this Type III configuration, three planes of H_2O molecules are present on either side of the interlayer mid-plane (Figure 12, Table 4). The presence of the two accessory planes on either side of a central plane exhibiting the higher density of H_2O molecules is reminiscent of the 2WG configuration. Figure 13 compares the 2WG configuration of interlayer H_2O molecules determined for Ca- SWy-2 (40% RH) in the present study with that reported in the literature for Ca-saturated vermiculite (Calle *et al.*, 1977; Slade *et al.*, 1985).

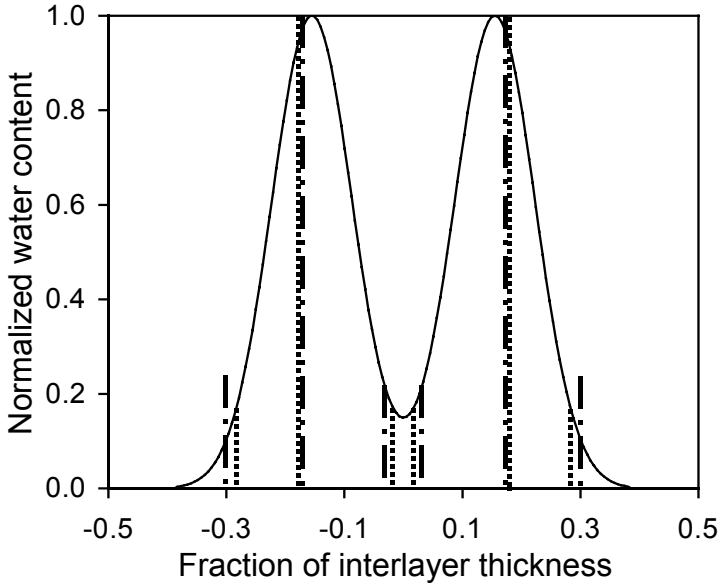

***Figure 13**. Comparison of the distributions of H_2O molecules reported for bi-hydrated smectites. The distributions are normalized to the denser plane of H_2O molecules, and z-coordinates are given in fraction of the interlayer with the origin located in the interlayer mid-plane after normalization to the interlayer thickness. The distribution determined from XRD profile modeling for the Ca-saturated SWy-2 montmorillonite sample (40% RH) is plotted as a solid line, whereas data from De la Calle et al. (1977) and from Slade et al. (1985) are shown as dashed and dotted-dashed lines, respectively.*

After normalization of the three distributions to the denser plane of H_2O molecules, the three planes of H_2O molecules appear closely related to the 2WG

configuration proposed in the present study to describe the positional distribution of these interlayer species. The increased amount of H_2O molecules in the side peaks reported by Slade et al. is thus most likely linked to the broadening of the H_2O molecule positional distribution in this sample (Table 4, Slade *et al.*, 1985)

Sample	2WS, B_{wat} = 2[a]	2WS, B_{wat} = 11[a]	2WG[b]
Ca-SWy-2 (40%RH)	27.8%[c]	30.1%	31.0%
Ca-SWy-1 (80%RH)	26.8%	29.4%	30.5%
Sr-SWy-1 (60%RH)	26.7%	29.4%	31.1%
Sr-SWy-1 (80%RH)	26.1%	30.7%	33.1%
Na-SWy-2 (80%RH)	26.7%	31.4%	33.4%
Na-$Sap_{0.8}$ (90%RH)	27.1%	30.0%	31.4%
Na-$Sap_{1.4}$ (90%RH)	28.4%	31.4%	31.9%
Mean value	27.1% ± 0.7%	30.3% ± 0.8%	31.8% ± 1.0%
Literature mean value[d]		32.7% ± 2.1%	

[a] 2WS corresponds to an interlayer configuration of H_2O molecules distributed as one plane on either side of the interlayer mid-plane. The Debye-Waller temperature factor for water (B_{wat}) given in $Å^2$. [b] 2WG corresponds to an interlayer configuration of H_2O molecules distributed according to a Gaussian function on either side of the interlayer mid-plane. [c] The distance along the c* axis between the interlayer mid-plane and the maximum density of the H_2O molecule distribution (Δd) is normalized to the thickness of the interlayer (L. Tck. minus the thickness of the 2:1 clay layer – 6.54 Å). [d] Average value calculated from the data reported for Type II and Type III configurations of interlayer species (Mathieson, 1958; Shirozu and Bailey, 1966; Le Renard and Mamy, 1971; Calle *et al.*, 1977; Alcover and Gatineau, 1980b; Slade *et al.*, 1985; Beyer and Graf von Reichenbach, 2002).

***Table 5**. Distances along the c* axis between the interlayer mid-plane and the maximum density of the H_2O molecule distribution normalized to the thickness of the interlayer space for the different configurations of interlayer species.*

To compare the Δd values obtained in the present study with those reported in the literature (1.14-1.45 Å – Table 4), these values can be normalized to the thickness of the interlayer space to account better for the balance of the interaction with the interlayer cation on the one hand and the 2:1 clay layer on the other hand (Table 5). Following such a normalization procedure, the Δd values determined for the 2WG configuration of H_2O molecules are consistent with those reported in the literature whereas lower values are obtained when assuming a 2WS configuration. Although lower, the Δd values obtained assuming a 2WS configuration with B_{wat} = 11 $Å^2$ are also consistent with those reported in the literature (Table 5).

z-coordinates along c* axis were recalculated for all structure models together with typical distances between the 2:1 layer and the planes of H_2O molecules, and between H_2O molecules and interlayer cations (Table 4). For configurations Type II and III the distance between the 2:1 layer and the densest plane of H_2O molecules scatters between 2.36 Å and 2.82 Å and is consistent with the formation of H-bonds between interlayer H_2O molecules and the clay framework. The distance between the densest plane of H_2O molecules and the interlayer cation ranges from 1.14-1.45 Å. In these models the positional distribution of H_2O molecules is accounted for either by the Debye-Waller B_{wat} factor or by the use of different planes of H_2O molecules (Calle *et al.*, 1977; Calle *et al.*, 1978; Slade *et al.*, 1985; Moore and Reynolds, 1997).

Specific interlayer structure resulting from the presence of tetrahedral substitutions. A third configuration of water in 2W smectite has been envisaged for Na-beidellite samples, with Na^+ cations partly engaged in the ditrigonal cavities of the two 2:1 layers and the coordinated H_2O molecules distributed as a plane on either side of the interlayer mid-plane which is devoid of atoms (Type IV – Figure 12 ,Ben Brahim *et al.*, 1983a; Ben Brahim *et al.*, 1983b, 1984) In the present study, similar distributions of interlayer species have been determined whatever the location of the layer charge deficit in contradiction with published structures of interlayer species in beidellite samples (Ben Brahim *et al.*, 1983a; Ben Brahim *et al.*, 1983b, 1984). The migration of the interlayer cation from the interlayer mid-plane towards the 2:1 clay framework described in these studies (configuration type IV) is consistent with MC simulations and IR spectroscopy results which both support the formation of inner-sphere complexes for monovalent cations in tetrahedrally substituted 2:1 phyllosilicates (Chang *et al.*, 1995; Skipper *et al.*, 1995a; Skipper *et al.*, 1995b; Pelletier *et al.*, 2003).

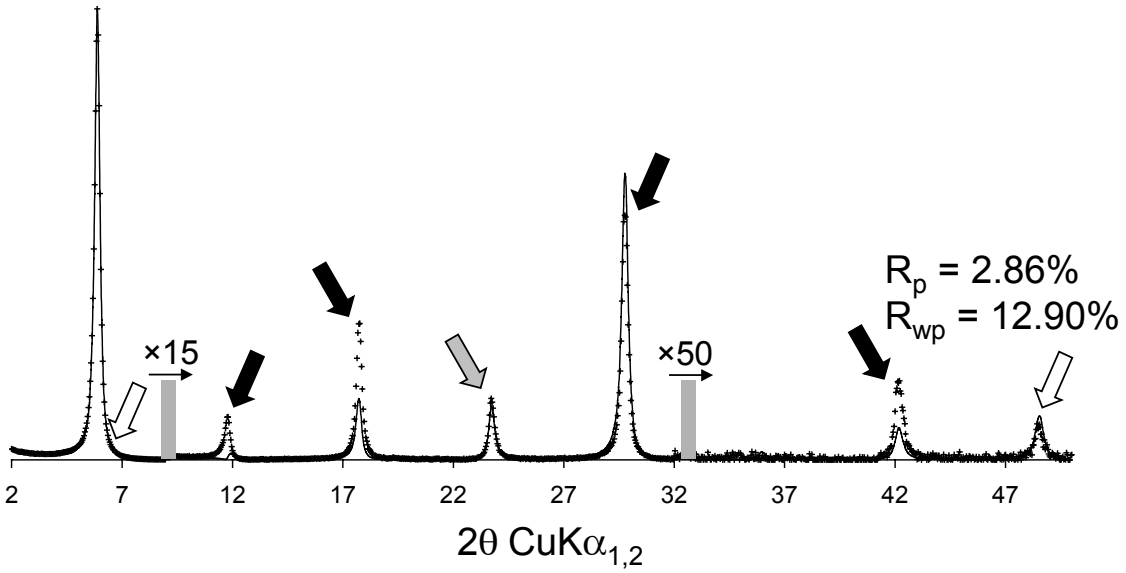

***Figure 14**. Comparison between experimental and calculated XRD patterns for the Na-saturated $Sap_{1.4}$ saponite sample recorded at 90% RH. Structural parameters used for the calculations are listed in Tables 1, 2, and 3. Patterns as for Figure 1. Calculation is performed assuming a Type IV configuration of interlayer species with a shift of the interlayer cation from the interlayer mid-plane towards the 2:1 clay framework (Ben Brahim et al., 1984).*

In the present study, Na^+ cations were systematically located in the interlayer mid-plane even for saponite samples which exhibit tetrahedral substitutions, in

agreement with the previous reports of Type II and Type III configurations of interlayer species in tetrahedrally substituted 2W vermiculites (Le Renard and Mamy, 1971; Slade *et al.*, 1985; Beyer and Graf von Reichenbach, 2002). This assumption is also consistent with the MC calculated distribution of Na^+ cations in the interlayer of smectites with predominant octahedral substitutions which indicate that a majority of these cations is located in the mid-plane of the interlayer (Boek *et al.*, 1995b; Chang *et al.*, 1995). The central location of Na^+ cations was found to be consistent with experimental XRD data even when Na^+ cations account for a significant part of the interlayer electronic density (13% of the interlayer electrons for sample Na-$Sap_{1.4}$). Furthermore, if a Type IV configuration is assumed for the distribution of interlayer species (Ben Brahim *et al.*, 1984), significant discrepancies are visible between experimental and calculated patterns, especially for the 002 and 003 reflections which are extremely sensitive to the presence of interlayer species at the interlayer mid-plane position (Figure 14). In conclusion, the present data does not provide any experimental evidence for the migration of monovalent cations towards the surface of tetrahedrally substituted 2:1 layers.

ACKNOWLEDGMENT

The results presented are a part of a Ph.D. thesis granted by Andra (French National Agency for Nuclear Waste Disposal). Andra is thanked for the permission to publish this manuscript and for financial support. BL acknowledges financial support from the CNRS/PICS709 program, and from the CNRS/SdU “postes rouges” fellowships granted to BAS. VAD and BAS are grateful to the Russian Science Foundation for partial financial support. Laurent Michot (LEM, Nancy – France) is thanked for the fruitful discussions about smectite hydration. Jean-Louis Robert (IST Orléans, France) kindly provided the synthetic saponite samples.

VII.3. Ce qu’il faut retenir

Dans ce chapitre, nous nous sommes attachés dans une première partie à décrire les hétérogénéités d’hydratation d’une saponite de synthèse dont la charge est à priori plus homogène que dans les smectites naturelles. Pour nos simulations, nous nous sommes appuyés sur les quantités d’eau déduites de la technique d’adsorption-désorption de vapeur d’eau.

Il a été possible de caractériser précisément le long d’un isotherme de désorption de vapeur d’eau les différents états d’hydratation ainsi que les zones de transition 2W-1W et 1W-0W. De plus, cette étude a permis de dégager le long de l’isotherme de désorption quatre stades de déshydratation. Il a également été possible de faire le lien entre l’évolution des épaisseurs des feuillets hydratés (2W et 1W) en fonction de l’humidité relative et les quantités d’eau structurales.

Enfin, dans une seconde partie, nous avons pu définir un nouveau modèle pour la distribution de l’eau interfoliaire dans les feuillets bi-hydratés. Ce modèle en double gaussiennes permet d’une part de mieux rendre compte du désordre positionnel et d’autre part d’obtenir des simulations de très bonne qualité en particulier dans la région des grands angles.

CHAPITRE VIII. Conclusions & Perspectives

VIII.1. Version Française

VIII.1.1. Hétérogénéités d'hydratation dans les smectites

Dans ce travail de thèse, nous avons pu montrer qu'il était possible de décrire, par diffraction des rayons X, les hétérogénéités d'hydratation des smectites équilibrées dans des conditions non-saturées en eau. La modélisation des diffractogrammes expérimentaux enregistrés sur l'ensemble des échantillons étudiés a nécessité de prendre en compte la coexistence de plusieurs types de feuillets présentant des états d'hydratation différents. Ces hétérogénéités structurales ont été observées quelle que soit la cristallochimie de l'échantillon (quantité et localisation de la charge), la nature du cation interfoliaire et l'humidité relative. Seule une méthode de préparation spécifique (saturation avec des paires d'ions $CaCl^{+}$) a engendré la présence d'un état d'hydratation homogène, pour une montmorillonite basse-charge à 40% d'humidité relative (HR).

Les feuillets présentant des états d'hydratation différents sont, le plus souvent, regroupés en plusieurs structures interstratifiées, dont les proportions et la composition varient en fonction de l'HR et du cation interfoliaire. Par conséquent, ces différentes structures ne correspondent pas à des sous-populations de particules ayant des propriétés structurales distinctes, mais elles permettent de décrire l'hétérogénéité d'hydratation des smectites de manière simplifiée. La coexistence de ces différentes contributions conduit par ailleurs à une certaine ségrégation des différents types de feuillets, ce qui implique que leur mode d'empilement n'est jamais aléatoire au cours de l'hydratation ou de la déshydratation. Une tendance à l'ordre

dans l'empilement des différents types de feuillet conduisant à la présence de surstructures 1W-0W est aussi parfois observée pour les basses humidités relatives.

Nous avons pu également montrer, par l'étude des propriétés d'hydratation d'une montmorillonite basse-charge de référence, l'influence prépondérante de la nature du cation interfoliaire sur l'état d'hydratation dominant dans ces structures hétérogènes. En effet, pour une HR donnée, une forte affinité du cation interfoliaire pour l'eau (fort potentiel ionique) conduit à la présence de feuillets plus hydratés ou bien à une augmentation de la proportion des feuillets les plus hydratés.

Il a aussi été possible de montrer, par l'étude des propriétés d'hydratation des échantillons naturels de montmorillonites et de beidellites présentant des quantités de substitutions contrastées, que l'augmentation de la quantité de charge foliaire conduisait systématiquement à un décalage des transitions 2W-1W et 1W-0W vers des humidités relatives plus basses. Ce décalage est attribué à l'augmentation de la quantité de cations interfoliaires et de la quantité de molécules d'eau liées, dont la désorption se produira à une HR plus basse. En ce qui concerne l'influence de la localisation de la charge (tétraédrique vs. octaédrique) sur les propriétés d'hydratation des smectites, il a été possible de montrer que les beidellites présentaient des structures plus hétérogènes, avec la coexistence en fortes proportions de feuillets présentant des états d'hydratation différents. Par exemple, même à 80% d'humidité relative, les beidellites présentent une forte proportion de feuillets 1W et 0W alors que les montmorillonites sont presque uniquement composées de feuillets bi-hydratés. Cette plus grande hétérogénéité structurale pour les beidellites étudiées est également visible sur des échantillons solvatés à l'éthylène – glycol du fait de la présence de feuillets non-expansibles et de feuillets présentant une seule couche de molécules d'éthylène - glycol dans l'espace interfoliaire.

Afin d'évaluer notre capacité à utiliser ces hétérogénéités d'hydratation pour caractériser précisément l'influence de la quantité de la charge et de sa localisation dans les smectites, ainsi que la distribution de ces deux paramètres structuraux, la même approche a été appliquée sur une smectite synthétique dont la distribution de charge d'un feuillet à l'autre est, a priori, plus homogène. Dans ce cas l'hétérogénéité d'hydratation est certes réduite mais elle reste cependant significative. Il est donc probable qu'une partie au moins de cette hétérogénéité résulte d'un effet thermodynamique qui permet d'observer pour deux feuillets identiques (même distribution de charge) plusieurs états d'hydratation. Cet effet thermodynamique représente en partie un frein à la caractérisation cristallochimique des smectites en utilisant leurs propriétés d'hydratation.

A cet effet thermodynamique s'ajoute un effet cinétique lié à la déshydratation spontanée des smectites dans une atmosphère non-saturée. Ce phénomène est aisément mis en évidence par l'observation de diffractogrammes de rayons X enregistrés au cours du temps sur un même échantillon. Sur la Figure VIII. 1 est ainsi représentée une série de diffractogrammes enregistrés à 40% d'humidité relative sur un échantillon de montmorillonite Ca-SWy-2 (fraction < 2 µm) conservé à température et humidité ambiantes (~25°C et ~35% HR) entre 2 et 10 jours.

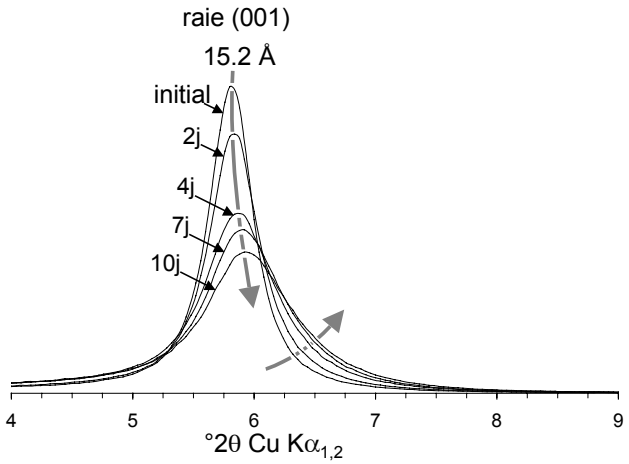

Figure VIII. 1. *Influence du temps (0 - 10 jours) sur la déshydratation de la montmorillonite Ca-SWy-2 à humidité et température ambiante (~25°C et ~35% HR). Diffractogrammes enregistrés à 40% HR.*

Sur les diffractogrammes obtenus, il est possible de noter l'apparition d'une assymétrie coté grands angles de la raie 001 résultant de la déshydratation partielle des feuillets initialement bi-hydratés en feuillets mono- et/ou déshydratés. L'approche développée dans ce travail pourrait permettre de quantifier précisément les proportions des différents types de feuillets et ainsi de déterminer les mécanismes et les énergies d'activation de cette déshydratation spontanée.

VIII.1.2. Caractéristiques structurales des smectites hydratées

Pour toutes les smectites caractérisées dans ce travail, la description des structures a nécessité d'introduire une variation, en fonction de l'humidité relative, de l'épaisseur des feuillets élémentaires et en particulier celle des feuillets hydratés 1W et 2W. Les gammes de valeurs obtenues pour ce paramètre sont reportées dans la Table VIII. 1 en fonction de la nature du cation interfoliaire.

Cation		0W	1W	2W
K	L. Tck.	10.00	12.40-12.65	15.55
	nH_20	-	2.0-4.0	6.4
Na	L. Tck.	9.60-9.80	12.00-13.15	14.90-15.45
	nH_20	-	2.0-5.7	6.2-9.7
Li	L. Tck.	9.60	12.10-12.40	15.50-15.75
	nH_20	-	2.2-4.2	5.2-6.2
Sr	L. Tck.	9.80-10.00	11.90-12.75	15.10-15.73
	nH_20	-	2.0-9.0	5.0-7.0
Ca	L. Tck.	10.00	11.65-12.85	14.30-15.51
	nH_20	-	3.0-8.0	5.0-7.0
Mg	L. Tck.	10.00	11.50-13.00	13.90-15.80
	nH_20	-	5.0-7.0	3.5-6.2

Note : les épaisseurs des feuillets élémentaires (L. Tck.) sont données en Å et les quantités d'eau interfoliaires par $O_{20}(OH)_4$.

Table VIII. 1. *Bilan des épaisseurs des feuillets élémentaires et des molécules d'eau associées, en fonction du cation interfoliaire pour les smectites étudiées.*

Nous avons en particulier pu montrer, par l'étude des propriétés d'hydratation d'une montmorillonite basse-charge du Wyoming, qu'outre son influence sur les hétérogénéités d'hydratation, la nature du cation interfoliaire et plus particulièrement son affinité pour l'eau, gouvernait l'épaisseur de l'espace interfoliaire. Il a également été possible de déterminer que, pour un cation donné, l'épaisseur des feuillets hydratés (1W et 2W) coexistant dans la structure augmentait linéairement en fonction de l'humidité relative, en relation avec l'incorporation de molécules d'eau supplémentaires dans l'espace interfoliaire (Table VIII. 1). Une relation générale a pu être établie, reliant l'épaisseur (L. Tck.) des feuillets 1W et 2W en fonction du potentiel ionique (v/r avec v : valence et r : rayon en Å), du cation considéré et de l'humidité relative (RH) :

$$\text{L. Tck.}_{1W} = 12.556 + 0.3525 \times \left(\frac{v}{r} - 0.241\right) \times (v \times RH - 0.979)$$

$$\text{L. Tck.}_{2W} = 15.592 + 0.6472 \times \left(\frac{v}{r} - 0.839\right) \times (v \times RH - 1.412)$$

Dans l'étude menée sur une smectite synthétique, les quantités d'eau introduites dans les simulations des diffractogrammes ont pu être contraintes précisément par celles déduites de l'isotherme d'adsoprtion - désorption de vapeur d'eau. Il a ainsi été possible de mettre en évidence la compatibilité entre ces deux techniques indépendantes et d'établir, pour chaque type de feuillet hydraté, une relation, linéaire, entre l'épaisseur du feuillet et la quantité d'eau structurale.

Afin d'obtenir des qualités de fit satisfaisantes, en particulier dans la région des grands angles, il a également été nécessaire de modifier la structure de l'eau décrite par Moore et Reynolds (1997) pour les feuillets 2W et classiquement utilisée pour la simulation des diffractogrammes de rayons X. La structure proposée ici est inspirée des simulations réalisées par Monte-Carlo et permet de rendre compte du désordre positionnel des molécules d'eau. Ce désordre résulte de l'équilibre local des forces d'attraction entre ces molécules d'eau, le cation interfoliaire et la surface des feuillets 2:1. Dans ce modèle, nous considérons que l'agitation thermique n'est pas seule responsable du désordre positionnel et que celui-ci peut être décrit par une distribution gaussienne des molécules d'eau autour de deux positions principales. Cette configuration permet d'obtenir des qualités de fit jamais atteintes auparavant sur des smectites tout en rendant compte de manière plus réaliste des quantités d'eau dérivées des isothermes d'adsorption - désorption de vapeur d'eau.

Le modèle structural unique en double gaussienne utilisé pour décrire la configuration de l'eau dans les montmorillonites, mais aussi dans les saponites et les vermiculites, induit une ambiguïté dans la description classique de ces espèces dans la mesure ou leurs différences structurales ne semblent pas affecter leur capacité d'hydratation. Il est donc essentiel de compléter nos travaux par l'étude des propriétés d'hydratation d'autres smectites (vermiculite, hectorite) en y associant une caractérisation précise de l'état glycolé. Cette approche aurait pour but soit de conforter la différenciation historique entre smectite et vermiculite par un critère « convaincant » de contraste d'hydratation ou de gonflement (en complément du critère actuel) soit de préciser le critère actuel ou d'en définir d'autres pour qu'il corresponde à une différence structurale facilement quantifiable.

Ce travail devrait également permettre une caractérisation plus fine des structures complexes décrites pour les minéraux diagénétiques (interstratifiés illite/smectite). Une des approches les plus efficaces pour une telle caractérisation

est la méthode multi - spécimen développée par Sakharov *et al.* (1999) qui consiste à enregistrer, sur un même échantillon, des diffractogrammes de rayons X après différents traitements (saturation avec du calcium ou sodium et enregistrement dans l'état AD ou EG). En relation avec le gonflement contrasté de la composante smectite en réponse aux différents traitements, les diffractogrammes diffèrent significativement, générant ainsi des contraintes supplémentaires pour le modèle structural. Dans la description de ces structures complexes, outre les classiques feuillets smectite et illite, un troisième type de feuillet est généralement introduit pour modéliser les diffractogrammes de rayons X. Ce type de feuillet est habituellement appelé ''vermiculite'' ou ''smectite haute-charge'' et correspond aux feuillets ne présentant seulement qu'une couche de molécules d'eau ou de glycol dans l'espace interfoliaire. Il est à noter qu'à la vue des résultats obtenus dans ce mémoire de thèse, l'association vermiculite-feuillet 1W est discutable. Nous avons en effet pu décrire que les proportions en feuillets 1W pouvaient varier en fonction de la nature du cation interfoliaire. De plus, pour les minéraux diagénétique, ce troisième type de feuillet est généralement observé en proportions supérieures dans l'état AD (40% d'humidité relative) par rapport à l'état EG (Drits *et al.*, 1997, 2002; Sakharov *et al.*, 1999; Claret, 2001; Claret *et al.*, 2002, 2004). Cette différence pourrait donc provenir de la présence de feuillets 1W dans l'état AD gonflant à l'état EG pour présenter deux couches de glycol dans l'interfoliaire. Ce phénomène a été mis en évidence dans notre étude pour la montmorillonite Ca-SWy-1 présentant à 40% d'humidité relative 80% de feuillets 2W, 12% et 8% de feuillets respectivement 1W et 0W alors que dans l'état EG cet échantillon présente 99% de feuillets 2EG et 1% de feuillets non-expansibles. Il serait donc souhaitable de développer un traitement alternatif pouvant pallier l'incohérence observée entre l'état AD et EG. Un tel traitement pourrait être la saturation avec des paires $CaCl^+$ qui induisent un état homogène 2W et donc une bonne corrélation entre les proportions de feuillets déterminées entre l'état AD et EG pour une montmorillonite basse-charge. Il serait alors intéressant d'étudier l'état d'hydratation des vermiculites saturées avec ces paires d'ions, en espérant observer un contraste d'hydratation avec les montmorillonites. Si tel est le cas, ce traitement pourrait permettre de décrire plus finement la structures des minéraux diagénétiques complexes par la méthode multi-spécimen.

VIII.1.3. Perturbation thermique dans le contexte de stockage de déchets radioactifs en couche géologique profonde

L'impact d'une perturbation thermique sur les fractions argileuses des séries du Callovo-Oxfordien a été étudié dans le but d'estimer la capacité du site MHM à accueillir un éventuel stockage de déchets radioactifs en couches géologiques profondes. Dans la paragenèse des séries argileuses du Callovo-Oxfordien, la composante smectite représente la fraction minérale la plus réactive du système et un plan d'expérience a été établi pour étudier l'impact d'une perturbation thermique sur ces échantillons naturels du site MHM ainsi que sur une montmorillonite de référence. Ce plan d'expérience comprend deux températures (80°C et 150°C) , deux cations interfoliaires pour la composante smectite (Ca et K), les échantillons étant mis en contact d'une solution représentative de l'eau interstitielle du site MHM pendant des durées allant jusqu'à deux ans.

Nous avons montré pour la montmorillonite, que le cation interfoliaire potassium, considéré comme néfaste pour la stabilité des smectites, était rapidement échangé par d'autres éléments de la solution, en particulier par le calcium. Il n'a ensuite pas été possible, malgré la méthodologie mise en œuvre, de mettre en évidence la création de substitutions tétraédriques ou l'augmentation de la charge foliaire comme suggéré dans l'étude de Beaufort *et al.* (2001).

La modélisation des diffractogrammes de rayons X des échantillons du site MHM a confirmé le modèle polyphasique proposé par Claret (2001). Comme pour la montmorillonite modèle, il n'a pas été possible d'observer de modifications structurales significatives avec le temps, hormis une dissolution de la chlorite pour les échantillons les plus superficiels de la série (-447 et –490m). Aucune modification n'est cependant observée pour ce minéral dans les échantillons plus profonds. Cette différence de réactivité semble attribuable à une cristallochimie différente en fonction de la profondeur, avec des chlorites plutôt ferrifères en haut de la série et des chlorites plutôt magnésiennes dans les échantillons plus profonds. Nous avons ainsi montré qu'outre l'influence de la température, la mise en place dans nos expériences de conditions acides, attribuées à l'oxydation des phases ferreuses accessoires comme la pyrite, semblait être le facteur prépondérant pour la déstabilisation de ce minéral. Dans un éventuel stockage de déchets dans le site MHM, nous avons pu vérifier que la présence de carbonates en forte proportion dans les séries du Callovo-Oxfordien induirai un fort effet tampon sur le pH, inhibant alors la déstabilisation des chlorites.

VIII.1.4. Implications pour la caractérisation fine des modifications structurales des smectites

Les résultats de nos investigations sur l'influence d'une perturbation thermique diffèrent de ceux obtenus par Beaufort *et al.* (2001). Ces derniers auteurs avaient mis en évidence la cristallisation de feuillets haute-charge avec une relocalisation partielle de la charge en sites tétraédriques (feuillets beidellite). Cette observation n'a pas pu être confirmée dans notre étude. Ainsi, la transformation structurale observée par ces auteurs, si elle se produit, ne semble pas engendrer de modification des propriétés d'hydratation des smectites ni de la distribution de charges telle que décrite par la méthode n-alkylammonium. Cependant ces auteurs ont observé des différences sur les diffractogrammes expérimentaux après réaction, confortant la pertinence de la diffraction des rayons X pour caractériser des changements structuraux. Les contrastes de réactivité entre nos deux études pourraient alors provenir d'une différence dans les paramètres utilisés pour le plan d'expérience. En effet, dans notre étude nous avons utilisé une solution représentative du site de MHM et nous avons montré que le potassium initialement présent dans l'espace interfoliaire était rapidement échangé par d'autres cations de la solution. Ce phénomène peut alors ralentir significativement, voire inhiber le processus de déstabilisations des smectites (Eberl, 1978). Il est à noter cependant que Beaufort *et al.* (2001) ont mis également en évidence des modifications structurales pour leurs échantillons saturés avec du calcium.

Afin d'essayer de réconcilier les résultats obtenus dans les deux études, il semblerait donc essentiel de caractériser finement l'effet de chacun des tests utilisés pour la caractérisation structurale des smectites comme la saturation K+EG, le test Hoffman-Klemen, la méthode n-alkylammonium… et de déterminer en particulier

quelles causes structurales engendrent quels effets avant d'en interpréter intuitivement les résultats. Ces travaux pourraient nécessiter de complémenter la caractérisation structurale par d'autres approches (RMN, EXAFS) afin d'évaluer finement l'homogénéité des charges structurales d'un feuillet à l'autre et de permettre de pallier la difficulté actuelle à caractériser avec une méthode simple d'utilisation, comme la diffraction des rayons X, les modifications structurales attendues. Pour cela il est aussi clairement nécessaire de pouvoir améliorer la méthode de fit elle-même, en la couplant avec une méthode numérique de minimisation globale.

VIII.2. English version

VIII.2.1. Hydration heterogeneities in smectites

In the present work, the hydration state of smectites equilibrated in unsaturated water conditions is described using modelling of X-ray diffraction data. For all samples investigated, XRD profile fitting has systematically required to take into account the coexistence of layers exhibiting different hydration states. These hydration heterogeneities have been observed whatever the sample crystal-chemistry (layer charge and charge location), the nature of interlayer cation and the relative humidity. Only an extremely specific sample preparation (saturation with calcium-chloride ion pairs) has led to a homogeneous hydration state (2W) for a low-charge montmorillonite sample.

Layers exhibiting contrasting hydration states are most often distributed between different mixed-layered structures (MLSs) whose relative proportions and compositions depend on the relative humidity and the interlayer cation. Consequently, these MLSs do not correspond to the presence of actual populations of particles with specific structural properties but rather represent a simplified way to describe smectite hydration heterogeneities. Furthermore, the proposed description with different MLSs leads to the partial segregation of the different layer types and implies that layer stacking is not random in smectites. Alternately, a tendency towards ordering of the different layer types can be deduced from the presence of super-structure reflections corresponding to 1W-0W layer pairs for low RH values.

The major influence of the nature of the interlayer cation on hydration heterogeneity was shown in the study of low-charge montmorillonite hydration properties. For a given relative humidity, a cation having a high affinity for water (high ionic potential) leads indeed to the presence of layers with a higher hydration state or to the increase of the relative proportion of most hydrated layers.

It was also possible to show, studying the hydration properties of natural montmorillonite and beidellite samples with contrasting layer charges that the charge increase leads to the shift of the 2W-1W and 1W-0W transitions towards lower RH values. This shift is most likely linked to the increase of the number of interlayer cations and to that of bound H_2O molecules whose desorption will occur at a lower RH value. Concerning the influence of charge location (tetrahedral vs. octahedral) on smectite hydration properties, it is shown that beidellite samples exhibit more heterogeneous structures usually with a lower proportion of the dominant layer type. For instance, even at 80% RH, the relative proportions of 1W and 0W layers are

significant in beidellite samples whereas montmorillonite samples are essentially bi-hydrated. The increased structural heterogeneity observed for beidellite samples is also evidenced for EG-solvated samples by the presence of non-expandable layers and by layers exhibiting only one sheet of glycol molecules in the interlayer space.

In order to evaluate our ability to use hydration heterogeneity to characterize more precisely the influence of the amount and location of layer charge in smectite, together with the distribution of these parameters, the same methodology has been applied on a synthetic smectite sample which possesses *a priori* a homogeneous charge distribution. In this case, the hydration heterogeneity is reduced but remains however significant. It is thus likely that heterogeneity arises also from a thermodynamic effect which allows two identical layers (same charge distribution) to present different hydration states. This thermodynamic effect clearly impairs, at least in part, the characterisation of sample crystal-chemistry from its hydration properties.

In addition to this thermodynamic effect, a kinetically driven natural dehydration of smectite is observed. This natural dehydration can be evidenced by recording XRD patterns on a given sample as a function of time. In Figure VIII. 2 patterns recorded at 40% RH on a Ca-SWy-2 montmorillonite sample (< 2 µm size fraction) stored at room temperature and humidity (~25°C and ~35% RH) between 2 and 10 days are shown.

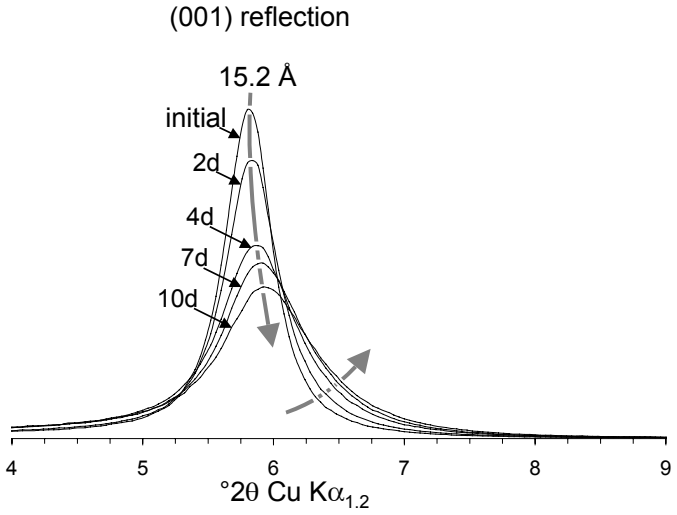

Figure VIII. 2. *Influence of time (0-10 days) on the dehydration of Ca-SWy-2 montmorillonite at room temperature and room humidity (~35% RH). XRD patterns were all recorded at 40% RH.*

One may note on this figure, the presence of a significant asymmetry on the high-angle side of the 001 reflection resulting from the partial dehydration of layers initially bi-hydrated into mono- ad/or dehydrated layers. The approach developed in the present work could allow quantifying precisely the proportion of the different layer types and thus determining the dehydration mechanism and its activation energies.

VIII.2.2. Structural characteristics of hydrated smectites

For all smectite samples investigated in the present work, the structural description has required to vary the thickness of elementary layers (L. Tck.) as a function of RH, in particular for hydrated layer types (1W and 2W). The ranges of L.

Tck. values derived from the fits performed in the present study are reported in Table VIII. 2 as a function of the interlayer cation.

Cation		0W	1W	2W
K	L. Tck.	10.00	12.40-12.65	15.55
	nH_20	-	2.0-4.0	6.4
Na	L. Tck.	9.60-9.80	12.00-13.15	14.90-15.45
	nH_20	-	2.0-5.7	6.2-9.7
Li	L. Tck.	9.60	12.10-12.40	15.50-15.75
	nH_20	-	2.2-4.2	5.2-6.2
Sr	L. Tck.	9.80-10.00	11.90-12.75	15.10-15.73
	nH_20	-	2.0-9.0	5.0-7.0
Ca	L. Tck.	10.00	11.65-12.85	14.30-15.51
	nH_20	-	3.0-8.0	5.0-7.0
Mg	L. Tck.	10.00	11.50-13.00	13.90-15.80
	nH_20	-	5.0-7.0	3.5-6.2

Note : the thickness of elementary layers (L. Tck.) is given in Å and the interlayer water amounts per $O_{20}(OH)_4$.

Table VIII. 2. *Review of the layer thickness and associated water amounts as a function of the interlayer cation for studied smectites samples.*

In the study of low-charge montmorillonite hydration properties, it is shown that in addition to its influence on hydration heterogeneity, the nature of interlayer cation, and more especially its affinity for water, rules the interlayer thickness. In addition, for a given interlayer cation, L. Tck. of 1W and 2W layers increases steadily as a function of RH as a consequence of the incorporation of water in the interlayer space (Table VIII. 2). A general relation has been established which allows predicting L. Tck. of 1W and 2W layers as a function of the ionic potential (v/r with v and r the valency and the radius, respectively) of the interlayer cation and of RH:

$$\text{L. Tck.}_{1W} = 12.556 + 0.3525 \times \left(\frac{v}{r} - 0.241\right) \times (v \times RH - 0.979)$$

$$\text{L. Tck.}_{2W} = 15.592 + 0.6472 \times \left(\frac{v}{r} - 0.839\right) \times (v \times RH - 1.412)$$

In addition, it was possible for a synthetic smectite sample to constrain the water contents in our XRD simulations by those deduced from isotherm water vapor adsorption – desorption isotherms. In this case, the two independent techniques led to consistent results and allowed to propose a linear relation between L. Tck. and the amount of structural water, for 1W and 2W layers.

Finally, to improve the goodness of fit, especially in the high-angle region, it was necessary to modify the interlayer structure proposed by Moore and Reynolds (1997) for 2W layers and commonly used for the XRD profile modeling. The proposed structure is inspired from Monte-Carlo simulation results and allows accounting for water positional disorder resulting from the local balance of attractive forces between water molecules, the interlayer cation and the 2:1 layer surface. In this model, we consider that the positional disorder does not arise from the sole thermal fluctuation and that it can be described by a Gaussian-shaped distribution centered on two main positions. This configuration allows reaching a quality of fit which had never been reported before and better matching the water contents deduced from water vapor adsorption – desorption isotherm experiments.

All along the present work, a unique water configuration model is used to describe the interlayer structure of montmorillonite, beidellite and saponite samples. In turn, this consistency points out a possible ambiguity in the classical description of these species as their structural differences do not seem to impact their hydration capacity. It is thus essential to complement our work by studying the hydration properties of additional smectite samples (vermiculite, hectorite) including a detailed description in the EG state. This complementary work could either support the usual differentiation between smectite and vermiculite by an additional criterion based on a hydration or swelling contrast between the two species (in addition to the present criterion) or help refining the present criterion or specifying additional criteria based on easily detectable structural differences.

This work could also result in an improved characterization of complex MLSs observed in diagenetic sequences and best described at present with the multi-specimen approach developed by Sakharov et al (1999) which consists in recording XRD patterns for a given sample after different treatments (e.g., Ca-saturated in AD and EG states, and/or Na-saturated in AD and EG states). The contrasting hydration/expansion properties of expandable layers in response to these various treatments lead to XRD patterns that differ significantly for the same sample, thus providing additional constraints on the structure model.

Such complex structures are commonly described by using a third layer type, in addition to the usual smectite and illite layers. This third layer type, which is usually called “vermiculite” or “high-charge smectite”, corresponds to layers exhibiting only one layer of water or ethylene glycol molecules in the interlayer. One may note that the results obtained in the present study indicate that the association 1W layers – vermiculite is arguable. Moreover, this third layer type is most often more abundant in the AD state as compared to the EG state (Drits *et al.*, 1997, 2002; Sakharov *et al.*, 1999; Claret, 2001; Claret *et al.*, 2002, 2004). This difference results most likely from the complete swelling (with two sheets of glycol molecules in the interlayer) after EG salvation of expandable layers exhibiting a unique sheet of water molecules in the AD state. Such behaviour can be observed for the Ca-Swy-1 sample which displays at 40% RH 80% of 2W layers, 12 and 8% of 1W and 0W layers, respectively, and in the EG state 99% of layer having two sheets of glycol molecules and 1% of non-expandable layers. It would thus be useful to develop an alternative treatment which may totally reconcile the results obtained from AD and EG patterns. One such possible treatment is the saturation with $CaCl^{+}$ ion pairs which leads to a homogeneous bi-hydrated state for low-charge montmorillonite, compatible with eth presence of 99% 2EG layers after EG solvation. It is thus necessary to study the hydration state of vermiculite layers saturated with these ion pairs to determine whether this specific interlayer cation could uncover the structural difference with low-charge montmorillonite from contrasting hydration behaviour.

VIII.2.3. Thermal perturbation in the context of nuclear waste repository in deep geological formations

The impact of a thermal perturbation on the clay mineralogy of the Callovo-Oxfordian formation was investigated to assess the potential of the MHM site as a possible nuclear waste repository. In the clay paragenesis of the Callovo-Oxfordian series, the smectite component represents the most reactive phase and an experimental program was set up to characterize the reactivity of both natural

samples from the M.H.M. site and a reference montmorillonite sample. This experimental program covered two temperatures (80°C and 150°C), two interlayer cations (K and Ca) and samples were introduced in a solution representative of the interstitial water presenting the M.H.M. site.

For the montmorillonite sample, interlayer potassium, which considered as a harmful factor for smectite stability, was rapidly exchanged by calcium from the solution. It was not possible, in spite of the methodology developed here, to evidence the formation of tetrahedral substitutions or the increase of the layer charge demonstrated by Beaufort *et al.* (2001) with similar experimental conditions.

XRD profile modelling applied on the MHM samples after reaction has confirmed the polyphasic model proposed initially by Claret (2001). As in the montmorillonite case, it was not possible to observe significant structural modifications with time except for the dissolution of chlorite in the upper part of the Callovo-Oxfordian series (-447 and -490m). This mineral was however left unaltered in the deeper samples. This difference of reactivity is likely related to a contrasting crystal-chemistry with more iron-rich chlorites in the upper samples and more magnesium-rich chlorites in the deeper samples. The presence of acidic conditions resulting from the oxidation of sulfidic accessory phases (pyrite), more than the thermal effect, seems to be the main factor responsible for the destabilisation of this mineral. To mimic more closely the chemical conditions of the repository, we have checked that the pH-buffering effect resulting from the presence of carbonates in the Callovo-Oxfordian formation was inhibiting the destabilisation of chlorites.

VIII.2.4. Implications on the accurate characterisation of smectite structural modifications

Our results on the impact of a thermal perturbation on the smectite structure differ significantly from those obtained by Beaufort *et al.* (2001). These authors have brought to the fore the formation of high-charge expandable layers and the partial relocation of the charge in tetrahedral sites (beidellite layers). These observations are not confirmed by our study, and the structural modifications reported by Beaufort *et al.* (2001) do not seem to impact significantly the hydration properties of smectite or its charge distribution as determined using the n-alkylammonium method. However, these authors have observed significant differences on the experimental patterns recorded on their reaction products, thus demonstrating the relevance of X-ray diffraction to characterise structural modifications. The reactivity contrast between the two studies could possibly result from our experimental conditions. In particular the presence of calcium in the solution leads to a rapid exchange of the potassium initially present as interlayer cation. This cationic exchange can slow down significantly or even inhibit the smectite destabilization (Eberl, 1978). However, Beaufort *et al.* (2001) have observed limited structural modifications even for calcium-saturated samples.

To try to reconcile the results from both studies, it would therefore be essential to determine the influence of each test used to characterise smectite structural modification as K-saturation + EG-solvation, Hoffman – Klemen test, n-alkylammonium method, etc. In particular, it appears essential to specifically determine which structural feature leads to which effects rather than to try interpreting the results intuitively. To perform such a fundamental work it may be necessary to complement the structural characterisation of the studied smectite with additional

spectroscopic techniques (NMR, EXAFS, e.g.) to determine accurately the homogeneity of charge distribution from one layer to the other. In turn this work would allow overpassing the present difficulty in the characterisation of smectite structural transformation with a simple technique such as X-ray diffraction. To reach this goal, another requirement is the improvement of the XRD profile modelling approach by coupling the calculation routine with numerical methods of global minimisation.

CHAPITRE IX. Annexes

IX.1. Préparation des argiles

IX.1.1. Traitements préliminaires pour les échantillons du site MHM

Pour les échantillons du site MHM, la première étape consiste à désagréger la roche de départ, tout d'abord de manière grossière au marteau, pour obtenir des fragments centimétriques qui sont ensuite passés dans un broyeur à anneaux. La forte proportion de carbonates présents dans les échantillons du site MHM est éliminée en traitant l'échantillon à 70°C avec une solution d'acide acétique et d'acétate de sodium tamponnée à pH = 5 pendant une nuit (Jackson, 1969). Une fois l'opération réalisée, l'échantillon est lavé plusieurs fois à l'eau Milli-Q (18.2 $M\Omega cm^{-1}$) afin de rétablir des conditions de pH proches de la neutralité.

IX.1.2. Fractionnement granulométrique

Le fractionnement granulométrique des échantillons est ensuite réalisé sur cette fraction décarbonatée afin d'éliminer au maximum les phases non argileuses (quartz ou pyrite par exemple) mais aussi, pour permettre une orientation optimale des échantillons sur la lame de verre, en vue de leur analyse par diffraction des rayons X.

Pour pouvoir extraire de plus grosses quantités de fraction argileuse et afin de réduire le temps nécessaire à leur obtention, le fractionnement est réalisé par centrifugation. Pour cela, on utilise un rotor avec berceau pivotant afin d'obtenir une accélération centrifuge parallèle au tube (Figure IX. 1). La centrifugation est effectuée à l'aide d'une centrifugeuse Beckman Avanti J-20 avec une croix de centrifugation à berceaux pivotants (Beckman JS 4-3).

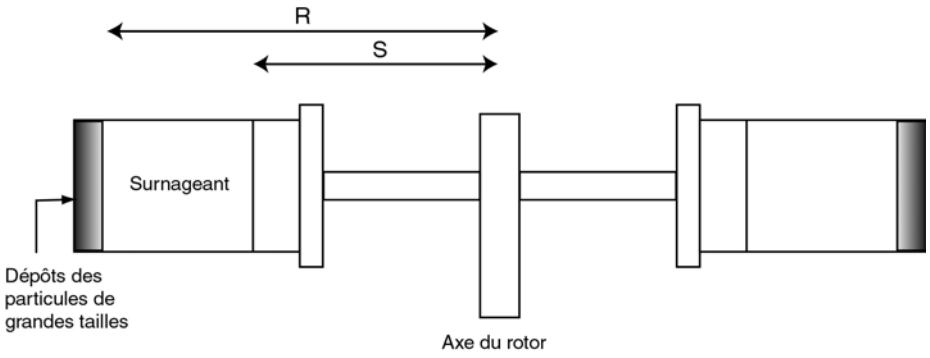

Figure IX. 1. *Schéma de la centrifugation sur axe à berceau rotatif et variables associées.*

Le temps de centrifugation t (minutes) et la vitesse de rotation du rotor Vr (rpm) sont reliés par l'équation suivante :

$$t.Vr^2 = \frac{63.10^8.\eta.\log_{10}(\frac{R}{S})}{D^2.(\rho_{arg.} - \rho_{eau})} \qquad \textbf{Eq. X.1.}$$

où η est la viscosité de la solution exprimée en poises (= 0.0894 p dans cette étude), D est le rayon des particules désiré et exprimé en micromètres, $\rho_{arg.}$ et ρ_{eau} sont les masses volumiques de l'argile et de l'eau en $g.cm^{-3}$, et R et S sont les deux rayons exprimés en cm entre lesquels le prélèvement est effectué (Figure IX. 1). Dans cette étude, seules les fractions <1µm et <2µm ont été étudiées, les conditions utilisées pour leur fractionnement sont mentionnées dans la Table IX. 1.

Fraction recueillie	V_r	Temps de centrifugation
<2 µm	700 rpm	8 min
<1 µm	1000 rpm	14 min
Note : calculé avec T = 20°C, $\rho_{arg.}$ = 2.65 $g.cm^{-3}$, S = 6 cm et R = 14 cm		

Table IX. 1. *Conditions utilisées pour extraire la fraction < 1 et 2 µm.*

Avant centrifugation, la suspension de départ est diluée (~5-10g d'argile dans 250°mL) afin d'éviter des problèmes d'agrégation entre les particules. Une fois la fraction désirée extraite, les particules de la suspension sont concentrées dans un volume d'eau réduit. Ceci peut être réalisé soit par centrifugation à 8000rpm pendant 1heure, soit par floculation en ajoutant du $CaCl_2$ 1M (10 ml par litre).

IX.1.3. Saturation des smectites

Afin d'assurer la présence d'un seul type de cation dans l' espace interfoliaire des smectites, les échantillons sont mis en suspension dans une solution saline 1M du cation désiré. La suspension est ensuite agitée pendant 24h à température ambiante puis une séparation solide-liquide est réalisée par centrifugation avant ajout d'une solution saline fraîche. Trois cycles de saturations de 24h sont alors réalisés, suivis de trois cycles de 24h de lavage à l'eau Milli-Q en suivant le même procédé d'agitation-centrifugation.

IX.1.4. Protocole expérimental et méthode d'analyse des solutions dans l'étude de l'impact d'une perturbation thermique

Pour l'étude d'une perturbation thermique sur les échantillons naturels du site MHM et une smectite de référence, le plan d'expérience a été réalisé à deux températures (80 et 150°C). Les expériences à 80°C sont réalisées dans des tubes Nalgène® alors que les expériences à 150°C sont menées dans des réacteurs en Téflon. Le rapport solide/liquide est de 1/20 (500mg de solide/10mL de solution). Après la sortie du four ou de l'étuve, les échantillons sont refroidis à température ambiante et une séparation solide-liquide est effectuée par centrifugation pendant 15 minutes à 3000 tr/min. La mesure du pH est réalisée directement dans la solution avec un pH-mètre Orion 525 calibré avec 3 standards. On effectue ensuite deux prélèvements dans cette solution : un qui sera dilué 10 fois pour l'analyse chimique et l'autre non dilué pour l'analyse de la matière organique dissoute (DOC). Les concentrations en Si, Al, Mg, K, Na, Ca, Fe sont mesurées en utilisant l'ICP-MS Elan 6000 (Perkin-Elmer). La matière organique DOC est analysée à l'aide d'un Shimadzu TOC-5000 après stabilisation de la solution à pH 2-3 par ajout de HCl.

IX.2. Caractérisation de la matière organique des échantillons de site MHM par STXM

IX.2.1. Principe de la technique

La technique STXM (**S**canning **T**ransition **X**-Ray **M**icroscopy) est basée sur l'interaction des rayons X d'une source synchrotron avec la matière. Elle consiste en un balayage de l'échantillon par un faisceau monochromatique d'intensité I_0 et la mesure en chaque point de l'intensité I résultante. L'absorption d'une partie du rayonnement pour une énergie fixe E par les éléments de la matière peut s'écrire:

$$Abs_{(E)} = Ln(I_{0(E)}/I_{(E)}) \qquad \textbf{Eq.X.1}$$

L'intérêt de cette technique est qu'elle permet l'observation d'éléments à faible absorption comme le carbone et le potassium en conditions humides, l'eau ayant une très faible absorption dans le domaine énergétique utilisé (« lumière à eau » - Figure IX. 2).

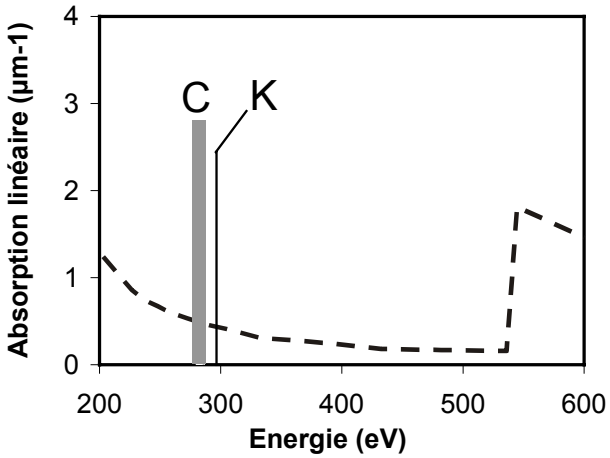

Figure IX. 2. *Fenêtre à eau dans laquelle les absorptions du carbone (C) et du potassium (K) sont très peu gênées par l'absorption de l'eau (en pointillés).*

La présentation ci-dessous donne une description rapide des principaux composants optiques (Figure IX. 3) nécessaires à l'obtention d'images en haute résolution et indique les paramètres indispensables à l'obtention d'images avec une bonne résolution en énergie ainsi qu'une bonne résolution spatiale. Les possibilités offertes par cette technique pour la caractérisation du système M.O.-argile seront également détaillées.

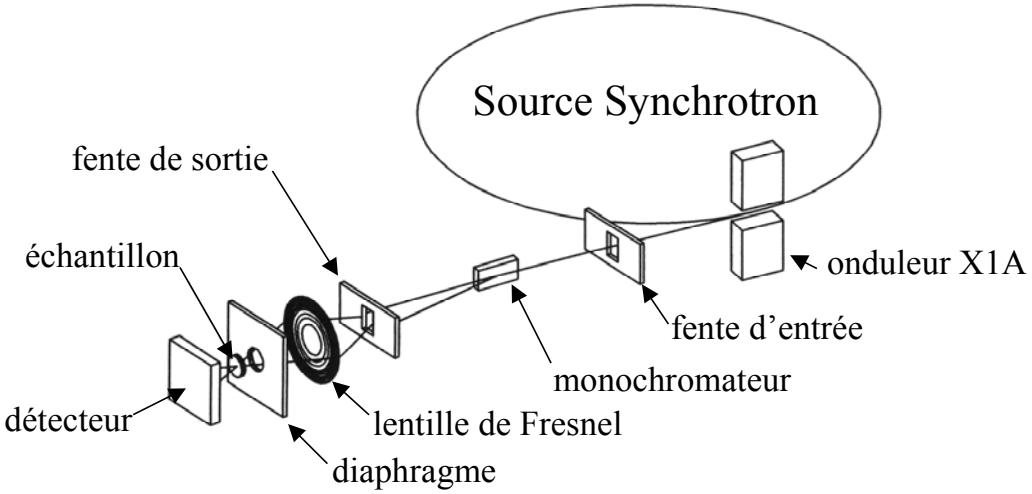

Figure IX. 3. *Dispositif expérimental de la technique STXM.*

IX.2.1.2. L'onduleur de la ligne X1A

En sortie de source synchrotron, la ligne X1A est équipée d'un onduleur permettant d'augmenter le flux total de photons du faisceau, sans modification de sa cohérence (Jacobsen et Rarback, 1985). L'ajustement de l'ouverture des deux bornes de l'onduleur permet de se placer dans des conditions d'intensités optimales, pour l'étude du seuil d'absorption du carbone (couche K) et du potassium (couche L) (gamme d'énergie comprise entre 280 et 305 eV). Pour toutes nos analyses une ouverture de 37 mm a été choisie (Figure IX. 4).

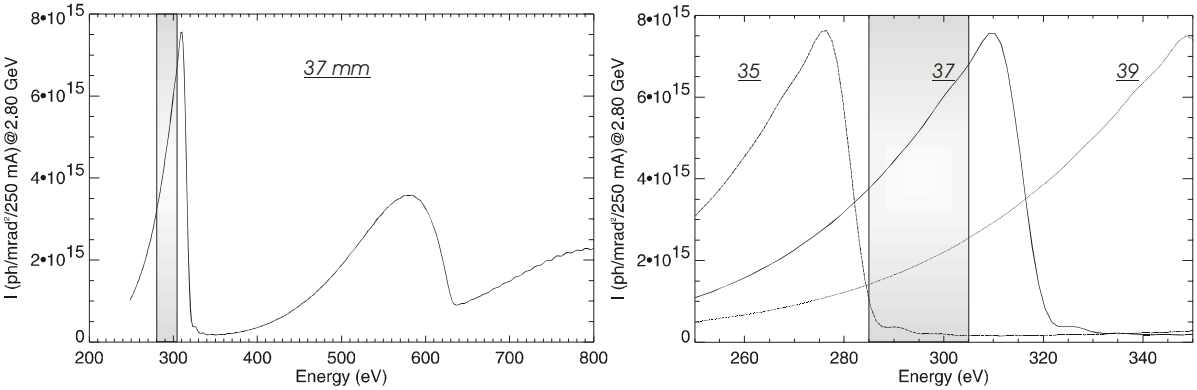

Figure IX. 4. *A gauche : spectre en sortie de l'onduleur avec une ouverture de 37 mm pour une source synchrotron de 2.80 GeV. A droite : influence d'une légère modification dans la taille de l'ouverture (35, 37 et 39 mm). La zone grisée représente la gamme d'énergie pour l'étude du carbone et du potassium.*

IX.2.1.3. Les fentes d'entrée et de sortie - pouvoir de résolution

Le pouvoir de résolution en énergie (E/ΔE) représentant la qualité du monochromatisme du dispositif est fortement influencé par la largeur de la fente d'entrée en avant du monochromateur. Plusieurs choix sont possibles pour ce dispositif : 25, 40, 70 ou 120 µm. Pour notre étude une largeur de 40 µm a été choisie car elle offre un bon compromis entre la résolution en énergie (~0.07 eV) et un flux énergétique du faisceau suffisant pour observer correctement les seuils d'absorption (Figure IX. 5). La fente de sortie est, en fait, composée de deux fentes, l'une horizontale et l'autre verticale, respectivement de 40 et 25 µm de largeur pour assurer au dispositif une résolution en énergie qui peut être estimée à 0.1 eV (Winn *et al.*, 1996, 2000).

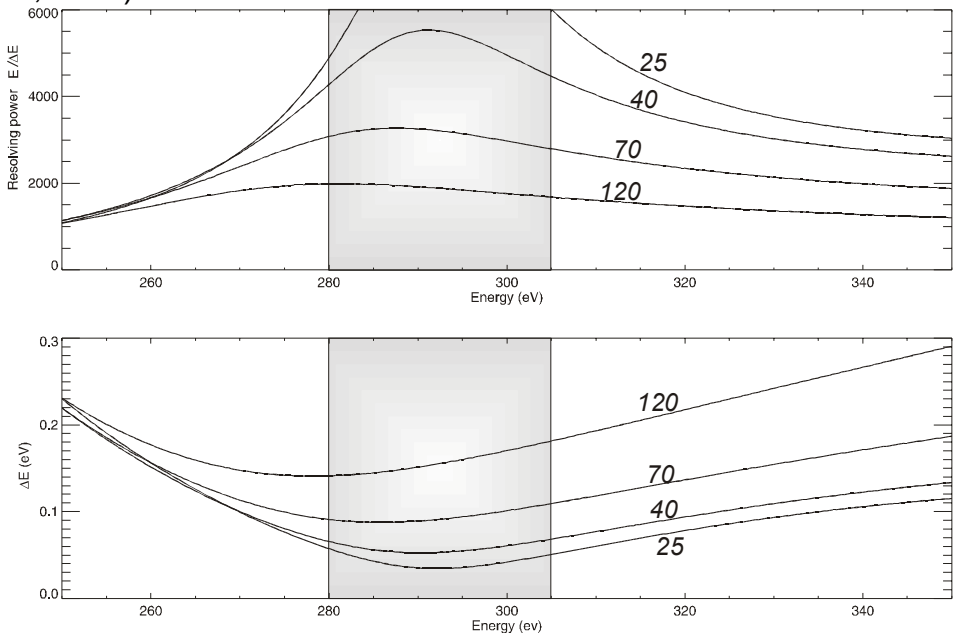

Figure IX. 5. *En haut : pouvoir de résolution en énergie (monochromatisme) du dispositif pour différentes tailles de fente d'entrée (25, 40, 70 et 120 µm). En bas : Résolutions en énergie pour les tailles de fentes d'entrées correspondantes. La zone grisée représente la gamme d'énergie pour l'étude du carbone et du potassium.*

IX.2.1.4. Lentille de Fresnel

De nos jours, la réalisation d'images en haute-résolution est rendue possible par des instruments d'optique capables de faire converger un faisceau de lumière sur une surface d'un échantillon infiniment petite. Le pouvoir de résolution spatial du dispositif, c'est à dire la possibilité de former deux images distinctes de deux objets avec une faible séparation angulaire, est déterminé par la qualité de la lentille de Fresnel, système d'optique formé d'une série d'anneaux concentriques opaques permettant par diffraction de faire converger le faisceau sur une courte distance focale (Figure IX. 6).

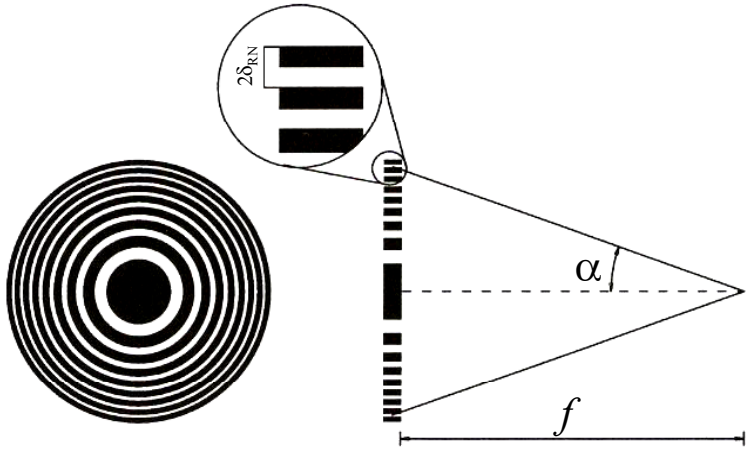

Figure IX. 6. *Lentille de Fresnel de rayon r, de période $2\delta_{RN}$ avec une distance focale f = $2r\delta_{RN}/\lambda$ pour un rayonnement de longueur d'onde λ qui diffracte dans le premier ordre.*

La lentille de Fresnel utilisée dans notre étude a un diamètre de 160 µm, une largeur de 45 nm pour l'anneau le plus externe (δ_{RN}) et une distance focale de 1.7 mm. Le critère de Rayleigh δ_R permet ainsi de connaître la résolution latérale du dispositif par la relation (Spector *et al.*, 1997; Jacobsen, 1992) :

$$\delta_R = 1.22\delta_{RN}$$

Notre dispositif a ainsi une résolution maximale de 55 nm.

IX.2.1.5. Empilement des images et extraction du spectre XANES

Pour l'extraction d'un signal XANES (**X**-ray **A**bsorption **N**ear **E**dge **S**tructure) aussi appelé NEXAFS (**N**ear **E**dge X-ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure), les images sont enregistrées avec une faible résolution de 100*100 pixels (chaque pixel représente un carré de 0.5×0.5 µm), un temps de comptage par pixel de 2ms et un pas en énergie de 0.2 eV, ce qui représente un temps total d'acquisition proche de 2 heures. Lors de l'acquisition de légers décalages de l'échantillon sont observés, les images sont empilées à l'aide d'un logarithme mathématique décrit par Jacobsen *et al.* (2000) qui permet également de corriger ces décalages.

Sur les images empilées, les zones sombres correspondent à une plus forte absorption, que ce soit de la matière organique et/ou argile, sans distinction (Figure IX. 7a). Le spectre d'absorption ($\ln[(I_0(E)/I(E)]=f(E)$) peut s'extraire après avoir

déterminé graphiquement la zone sans échantillon correspondant à I_0 et la zone à analyser (I) (Figure IX. 7b). La prise en compte de I_0 sur toutes les images et non sur une seule, permet de s'affranchir de la décroissance de l'intensité intrinsèque à la source synchrotron.

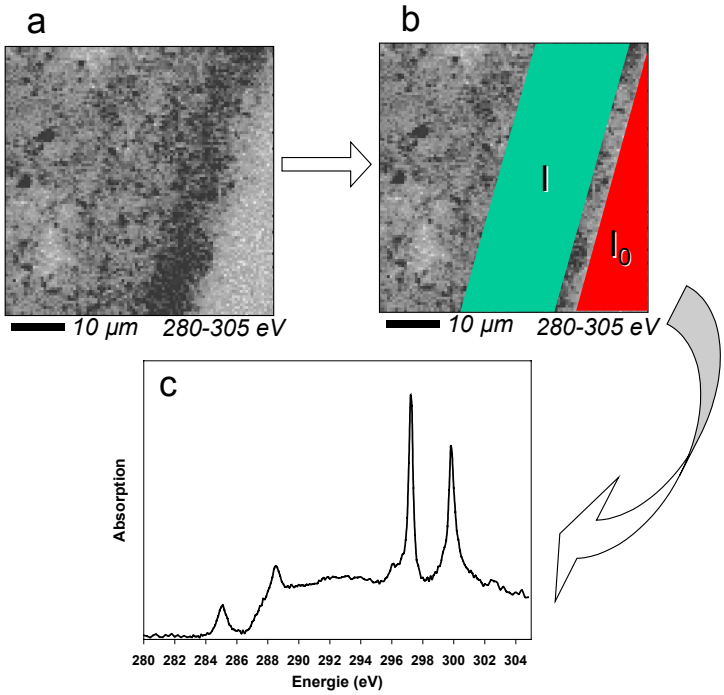

Figure IX. 7. *Exemple d'extraction du signal XANES. Empilement de toute les images entre 280 et 305eV (a), sélection des zones pour I et I_0 à traiter (b) et spectre XANES correspondant (c).*

La grande diversité de groupes fonctionnels contenant du carbone dans des colloïdes naturels est responsable de l'apparition d'une multitude de bandes sur le spectre NEXAFS (Figure IX. 7c). On retiendra les bandes correspondant aux groupements carbonés les plus courants (Table IX. 2).

Energie (eV)	*Type de transition*	*groupes fonctionnels*
285	*1s-π**	$C_{arom.}$-C, $C_{arom.}$-H[a]
287	*1s-π**	$C_{arom.}$-OH[a,b]
288	*1s-3p/σ_{C-H^*}*	CH_2, CH_3[c]
289	*1s-π**	C=O, COOH, COOR[c,d,e]
	*1s-2π**	$C_{arom.}$-H, $C_{arom.}$-C[b]
290	*1s-4p*	CH_2, CH_3[c]
291	*1s-2π**	$C_{arom.}$-OH[e]
297	L_{III}	K[f]
300	L_{II}	K[f]

Table IX. 2. *Attribution des bandes des principaux groupes fonctionnels du carbone ainsi que des bandes d'absorption du potassium. [a](Hitchcock et al., 1992); [b](Francis et Hitchcock, 1992); [c](Hitchcock et al., 1986); [d](Ishii et Hitchcock, 1987); [e](Robin et al., 1988); [f](Henke et al., 1993).*

IX.2.1.6. Réalisation des images haute résolution

Lorsque le spectre NEXAFS a permis de voir rapidement les principaux composants carbonés présents dans l'échantillon, il est possible de réaliser de l'imagerie en haute résolution (HR) pour observer leur arrangement spatial et tenter de caractériser leur association avec les particules d'argiles. Les images HR sont enregistrées, le plus souvent, avec un pas de 0.05µm, en 100*100 pixels et un temps de comptage par pixel de 2ms. Les images sont réalisées à une énergie fixe qui correspond au seuil d'absorption spécifique d'un groupe fonctionnel de la M.O. ; dans notre étude nous nous concentrerons sur les groupements aromatiques, phénols, carboxyles pour le carbone ainsi que sur le potassium de l'argile respectivement à 284.4, 287.6, 288.6 et 295.6 eV.

Des rapports d'images $-\log[Abs(E_a)/Abs(E_b)]$ peuvent être alors réalisés pour mettre en évidence les associations entre les divers groupements carbonés et l'argile (Figure IX. 8)

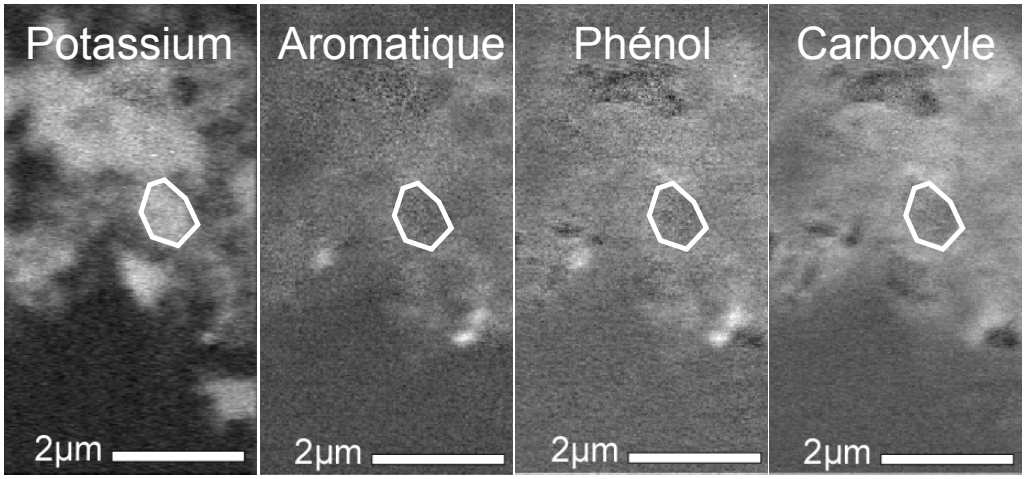

Figure IX. 8. *Exemple de rapports d'images haute résolution, montrant l'arrangement des différents groupements fonctionnels carbonés, par rapport à une particule d'argile. Les images enregistrées aux énergies E_a et E_b (en eV) sont utilisées dans le rapport $R=-\log[Abs(E_a)/Abs(E_b)]$. Les parties claires représentent des zones très absorbantes du groupement carboné considéré.*

Il est ainsi possible de caractériser l'association de la M.O. avec l'argile. Dans l'exemple de la Figure IX. 8, les différents groupements carbonés semblent concentrés sur les bords de la particule d'argile.

IX.2.2. Application de la technique STXM aux échantillons du site MHM

J. Phys. IV France **104** (2003)
© EDP Sciences, Les Ulis
DOI: 10.1051/jp4:20030111

Natural organic matter (NOM)-clay association and impact on Callovo-Oxfordian clay stability in high alkaline solution: Spectromicroscopic evidence

T. Schäfer[1], F. Claret[1,2], A. Bauer[1], L. Griffault[2], E. Ferrage[3] and B. Lanson[3]

[1] *Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Entsorgung, INE, P.O. Box 3640, 76021 Karlsruhe, Germany*
[2] *ANDRA, Parc de Croix Blanche, 1-7 rue Jean Monnet, 92298 Châtenay-Malabry cedex, France*
[3] *Environmental Geochemistry Group, LGIT, Maison des Géosciences, Université J. Fourier, CNRS, BP. 53, 38041 Grenoble cedex 9, France*

Abstract. The understanding of chemical association between natural organic matter (NOM) and clay minerals is of paramount importance to predict the long term stability of host rock formations for deep geological nuclear waste repositories. Synchrotron-based soft X-ray spectromicroscopy demonstrates a strong association between K-rich clay phases (illite) and NOM in the Callovo-Oxfordian argillite (Meuse-Haute Marne, or MHM site, France) and a weaker association in the Opalinus clay (Benken, Switzerland). C(1s) spectra show no significant depth dependent variation in the MHM site (447-516m). Alteration experiments under oxidizing conditions and high pH of the Callovo-Oxfordian clay indicate a passivation of chemically reactive sites by NOM that is responsible for the kinetic hindered clay dissolution/transformation. These experiments lead to a significant release of humic/fulvic acid colloids in the alkaline solution with time dependent variation in size and functional group content.

1. INTRODUCTION

Host rocks considered for deep geological storage of nuclear waste include clay-rich formations as (e.g.) the Callovo-Oxfordian argillite (MHM site, France) and the Opalinus shale (Zürcher Weinland, Switzerland). However, there are concerns that the mineralogical composition of these clay formations will not be stable under alkaline pore fluid conditions (pH > 12) typical for initial cement alteration. To assess this stability, the impact of the **S**olid **Y**oung **F**luid (SYF) [1] on the clay mineralogy of the Callovo-Oxfordian argillite has been studied experimentally under oxidizing conditions which are expected to occur in the excavation disturbed zone (EDZ) during the installation of the repository shafts and galleries. Indeed, in the alteration experiments performed by [2], the clay mineralogy is little affected as compared to analogue studies with pure smectite systems [3] even though the pH is still high after long reaction times. This low reactivity of clay minerals has been attributed to the presence of organic matter in the samples [2], and an important release of organic colloids has been observed. Because the marine/terrestrial deposition of argillite and shale generally occurs in the presence of organic material [4] and because the P/T evolution during burial diagenesis/catagenesis can change drastically the organic composition in these systems [5], reliable clay stability predictions can only be drawn if the NOM-clay association is precisely characterized. As a consequence, the present study focuses on (1) the C(1s) and K($L_{2,3}$) NEXAFS (**N**ear **E**dge **X**-ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure) spectromicroscopic characterization of the initial clay-NOM association in the Callovo-Oxfordian argillite and Opalinus shale, (2) investigation of the role of NOM on clay dissolution kinetics and (3) the critical evaluation of NOM as a potential source for humic & fulvic acid colloids in solution under oxidizing conditions.

2. EXPERIMENTAL

The clay fraction (< 2 µm) of four MHM samples (447, 490, 494, 516 m below surface - borehole EST 104) and one Opalinus shale sample (579.19-579.45m - borehole Benken) were selected as representative of the two mineralogical sequences. For details on clay fraction preparation, mineralogical characterization and batch experimental setup under alkaline conditions it is referred to [2, 6]. The TOC concentration in the Bure argillite is depth independent ~1.3 wt% and < 0.4 wt% in the Opalinus clay [2, 6]. Scanning transmission X-ray microscopy (STXM) investigations were performed at the beamline X1A (NSLS) op-

erated by the State University of New York at Stony Brook. The principle of the method and the sample preparation using a wet cell assembly is described in [7,8]. STXM images of clay suspensions were recorded at the carbon K-edge and potassium L-edge. In the NEXAFS spectra illitic clays are identified using the X-ray absorption double feature at 297.3 eV (L_3-edge) and 300 eV (L_2-edge) of interlayer potassium. STXM investigations on alkaline treated samples are limited to sample 447. For C(1s) NEXAFS spectra deconvolution ionization threshold (IP) was set to 290.5 eV and a single arctangent function was used to generate the continuum spectrum up to 295 eV. FWHM of Gaussian peaks was set to 0.4 eV and 7 Gaussian functions representing the main π^* transitions were used (Fig. 1A). Two additional σ^*-transitions were simulated by simplified Gaussian shape function with a FWHM of 0.6 eV and 0.8 eV, respectively.

3. RESULTS & DISCUSSION

3.1 Untreated clay

The simultaneous measurement of the C(1s) NEXAFS and the potassium L-edge in the same pixel area clearly indicates an association of NOM with K-rich clay phases (illite) in the Callovo-Oxfordian argillite (Fig. 1A). Furthermore no significant depth dependent C(1s) variations in the average spectra are noticeable after deconvolution of the spectra (Tab.1). The observed clay-NOM association can be interpreted as a so-called sorptive protection mechanism preventing diagenetic degradation of NOM via sorption on clays [9]. The microscopy of the clay-NOM associates (Fig. 1B) shows no homogeneous clay coverage in form of a monolayer coating as proposed by [10], but rather a blurred patchy distribution [11]. The noted association implies that NOM sequestration may be more closely related to patterns of continental weathering and clay mineralogy than to ocean water chemistry or marine productivity as already pointed out by Kennedy and co-workers [12]. Isolated organic areas with high aromatic content known as amorphous organic matter (AOM) typical for Type II kerogen [13] were also observed (Fig. 1B). This discrete AOM constitutes usually only a minor portion (<10%) of the total organic carbon [12] in which oxidized organic compounds (benzoquinone type groups) are detectable.

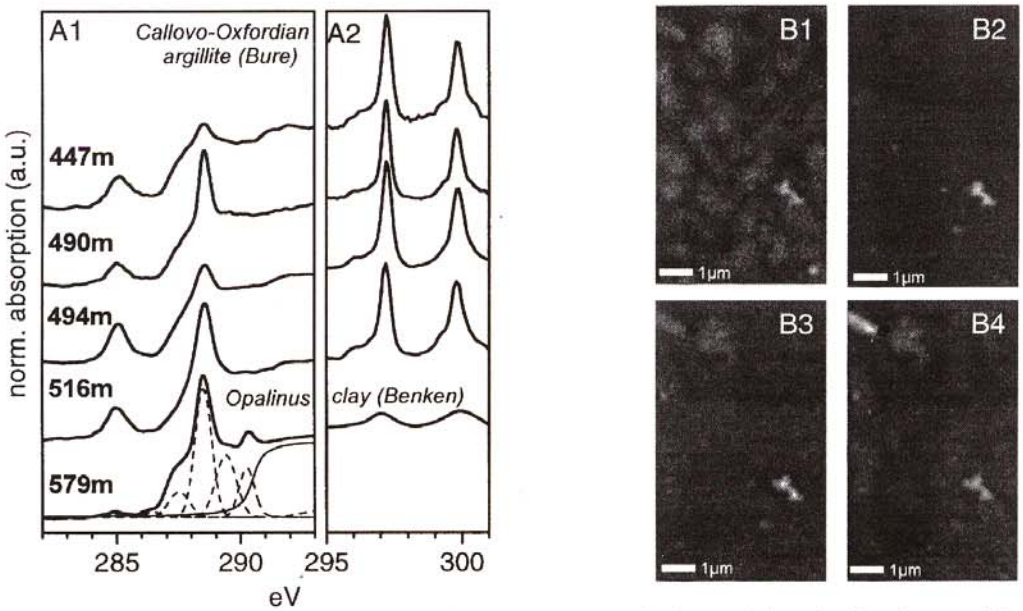

Figure 1: A1: C K-edge spectra of the Bure and Opalinus untreated clay fraction and Gaussian functions used for deconvolution. A2: Potassium $L_{2,3}$ edges of the samples. B: Ratio images (-log [I/I_0]; I_0= Σ(280-283eV)) of sample 490m. B1: Potassium distribution, I=297.2eV; B2: aromatics, I=285eV; B3: aliphatics, I=287.6eV; B4: carboxyl, I=288.4eV.

In addition, enrichment in carboxyl groups has been observed in the K-rich areas (thick illite platelets) in samples of the MHM site. In comparison, the untreated Opalinus clay (Fig. 1A) shows lower potassium L-edges absorption in the C-edge normalized spectra, therefore indicating a weaker association of NOM

with K-rich illite. This might point to a preferential association with other clay mineral phases (kaolinite, chlorite) as indicated by additional FT-IR measurements. Furthermore Opalinus clay is significantly depleted on aromatic functional groups in comparison with the samples from the MHM site. The ratio of the 1s-π* transition at 285eV and of aromatic carbon bonded to oxygen (286.6eV; phenol type groups) in Opalinus clay is similar to values reported for hydroquinone and implies an average degree of hydroxylation close to 2OH/ring and lower than reported values for phenol indicating an average hydroxylation ~1OH/ring in the Bure argillite [14, 15]. A possible explanation for the significant lower aromatic band intensities (285 eV) in the Opalinus shale might be the polycondensation associated relative increase of carboxyl and aliphatics according to the P/T history of the sediment. In addition, oxidation of the Callovo-Oxfordian argillite increases the content of triaromatic steroids (phenanthrene) in the total aromatic fraction [16].

Table 1: Semiquantitative analysis of the average Carbon K-edge by spectra de-convolution in the energy range 280-295eV. Values given are proportion in % of the sum of the seven π* Gaussian peaks used.

Sample	C_{arom}-C_{arom}, C_{arom}-H	phenol type	CH_2, CH_3	carboxyl	carbonyl	carbonate	$\Sigma(I_{fit}-I_{meas.})^2$
Opalinus	1.6	3.0	18.4	38.8	23.1	15.2	0.03297
Bure 447m	12.0	4.1	18.9	31.4	21.4	12.1	0.26007
Bure 490m	10.1	3.3	19.7	36.3	23.6	7.0	0.04825
Bure 494m	12.4	2.4	15.2	35.6	23.0	11.4	0.04678
Bure 516m	11.9	3.2	17.6	35.0	22.1	10.2	0.16874

3.2 High alkaline solution reaction of Callovo-Oxfordian argillite

After 2 years reaction in SYF the NOM is still partly associated with clay and covers clay particle edge Si, Al functional groups (Fig. 2C), whereas basal surfaces appear to be depleted of their initial organic coverage [2]. Spectra of the clay associated NOM after SYF reaction show features similar to that observed for the untreated clay material (Fig. 2A). After two years reaction time bonding of organic ligands to crystal edges is still effective, and the limited increase of carboxyl groups in released DOC (Fig. 2B)

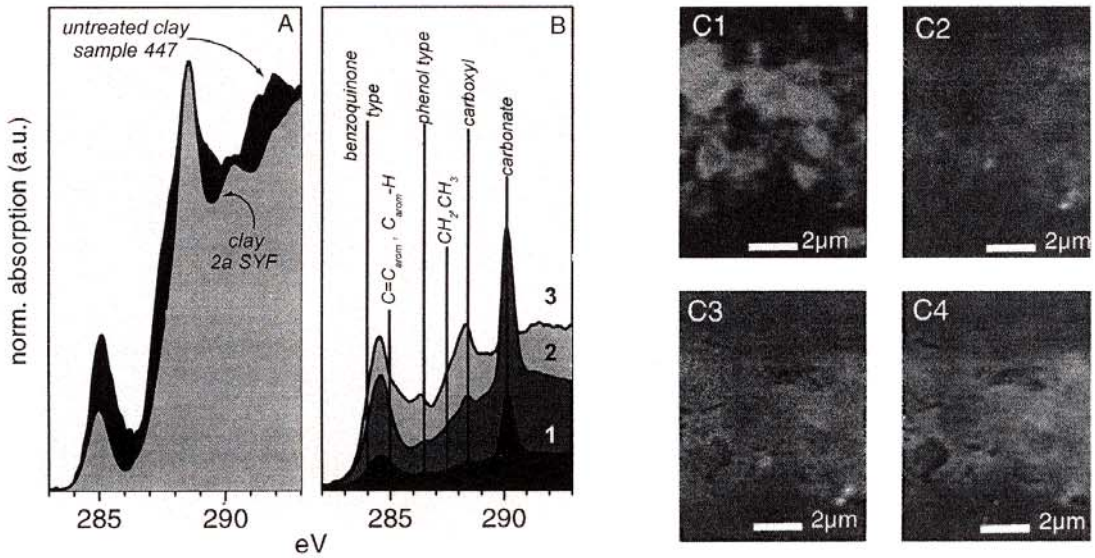

Figure 2: Clay sample 447 m (MHM site) after alkaline alteration. A: C K-edge spectra of the untreated clay fraction and after two years reaction time in SYF solution. B: Carbon functional group characterization in reaction solution (DOC), 1: 3d in SYF; 7.1% of TOC released. 2: 74d in SYF (25.8%) 3: 350d in SYF (40.9 %). All absorption spectra initially normalized to 1 at 295 eV and spectra in B are weighted on the relative amount of DOC released. C: Ratio images (-log [I/I_0]; I_0= Σ(280-283eV)) of sample 490m 2a treated in SYF. C1: Potassium distribution, I=297.2eV; C2: aromatics, I=285eV; C3: aliphatics, I=287.6eV; C4: carboxyl, I=288.4eV.

suggests a carboxyl mediated strong NOM surface complexation. The observed passivation of these reactive clay edge sites is likely responsible for the very limited mineralogical transformation in SYF as discussed by [2]. In addition, enrichment in carboxyl groups has been observed in the K-rich areas (thick illite platelets) in samples of the MHM site. The organic matter (DOC) released from clay after one year reaction in SYF represents ~40% of the total C_{org} content. Under high alkaline conditions expected in the near-field of a nuclear-waste repository with cement waste packages, such high concentrations of hydrophilic organic substances are generated by conversion of initially clay associated mainly hydrophobic natural organic matter. This DOC is quantitatively HA & FA and shows a continuous decrease in colloid size to 80% < 1kDa after one year reaction time [2]. The released HA/FA C(1s) spectra differ significantly from the clay associated NOM and shows benzoquinone type (284 eV) functional groups indicative for oxidative processes (photodegradation). Additional fluorescence spectroscopy studies reveal a significant red shift of the isolated HA to 520 nm in the emission spectra with a excitation wavelength of 260 nm [17]. This red shift can be related to a significant contribution of quinone type groups to the overall HA fluorescence as pointed out by [18]. These results together with the above mentioned observation of benzoquinone type groups on AOM support the sorptive protection mechanism of NOM via clay association proposed by [9]. Furthermore a pronounced increase of phenol type groups (286.6 eV) and, to a lesser extent, of carboxyl groups (288.6 eV) with time is observable. FT-IR investigations showed comparable spectra independent of sampling depth for the HA isolates after one year SYF reaction [17]. However, a decrease in released DOC concentration can be observed with sediment depth [2] leading to two possible explanations: (a) Diagenetic differences in the Callovo-Oxfordian formation resulting in a stronger polycondensation and insolubilization (humin) of HA/FA in the lower sediments or (b) considerable land derived organic matter in the upper part of the formation, where HA and FA can still amount from 5-70% after complete diagenetic insolubilization.

Acknowledgments

The results presented in the article were partly collected during the Ph.D. thesis of F. Claret granted by Andra (French National Agency for Nuclear Waste Disposal). Spectromicroscopic data was collected using the X1-A1 STXM developed by the group of Janos Kirz and Chris Jacobsen at SUNY Stony Brook.

References

[1] NAGRA, Technical report NTB 95-70 (1995).
[2] Claret, F., A. Bauer, T. Schäfer, L. Griffault, B. Lanson, *Clays Clay Minerals* **50** (2002) 632-645.
[3] Bauer, A., B. Velde, *Clay Minerals* **34** (1999) 259-265.
[4] Boussafir, M., F. Gelin, E. Lallier-Verges, S. Derenne, P. Bertrand, C. Largeau, *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**/18 (1995) 3731-3747.
[5] Tissot, B.P., D.H. Welte, *Petroleum Formation and Occurence*. (1984) Berlin: Springer-Verlag.
[6] Taubald, H., A. Bauer, T. Schäfer, H. Geckeis, M. Satir, J.I. Kim, *Clay Minerals*, **35** (2000) 515-524.
[7] Jacobsen, C., S. Williams, E. Anderson, M.T. Browne, C.J. Buckley, D. Kern, J. Kirz, M. Rivers, X. Zhang, *Optics Communications*, **86** (1991). 351-364.
[8] Neuhäusler, U., S. Abend, C. Jacobsen, G. Lagaly, *Colloid Polym. Sci.*, **277** (1999) 719-726.
[9] Salmon, V., S. Derenne, E. Lallier-Verges, C. Largeau, B. Beaudoin, *Org. Geochem.* **31** (2000) 463.
[10] Mayer, L.M., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58** (1994) 1271-1284.
[11] Ranson, B., R.H. Bennett, R. Baerwald, K. Shea, *Marine Geol.* **138** (1997) 1-9.
[12] Kennedy, M.J., D.R. Pevear, R.J. Hill, *Science* **295** (2002) 657-660.
[13] Stow, D.A.V., A.-Y. Huc, P. Bertrand, *Marine Petrol. Geol.* **18** (2001) 491-498.
[14] Francis, J.T., A.P. Hitchcock, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 6598-6603.
[15] Cody, G.D., R.E. Botto, H. Ade, S. Behal, M. Disko, S. Wirick, *Energy & Fuels*, **9** (1995) 525-533.
[16] Elie, M., P. Faure, R. Michels, P. Landais, and L. Griffault, *Energy & Fuels* **14** (2000) 854-861.
[17] Claret, F., T. Schäfer, A. Bauer, G. Buckau, *Sci. Total Environ.* (submitted).
[18] Klapper, L., D.M. McKnight, J.R. Fulton, E.L. Blunt-Harris, K.P. Nevin, D.R. Lovley, P.G. Hatcher, *Environ. Sci. Technol.* **36** (2002) 3170-3175.

IX.3. Détermination de la quantité de charge par la méthode n-alkylammonium

Afin de déterminer les variations de quantité de charge dans les smectites ayant subi une perturbation thermique, la méthode de saturation n-alkylammonium a été utilisée (Lagaly et Weiss, 1969; Lagaly, 1981, 1982, 1994). Les ions alkylammonium sont constitués d'une chaîne d'un nombre n variable de groupements méthyles se finissant par un groupement ammonium venant compenser la charge foliaire. En fonction de la longueur des chaînes, la configuration des molécules dans l'espace interfoliaire des n-alkyles sera différente. Ainsi on distingue les états monocouches (d(001)=13-4-13.6Å - Figure IX. 9a), bicouches (d=17.7Å - Figure IX. 9b), pseudotricouches (d=21.2Å - Figure IX. 9c) ou paraffines (d>22Å - Figure IX. 9d). Après saturation de l'échantillon avec différents n-alkylammonium (6<n<18), la distance basale est mesurée et reportée dans un diagramme distance basale en fonction de n (Figure IX. 9[e]).

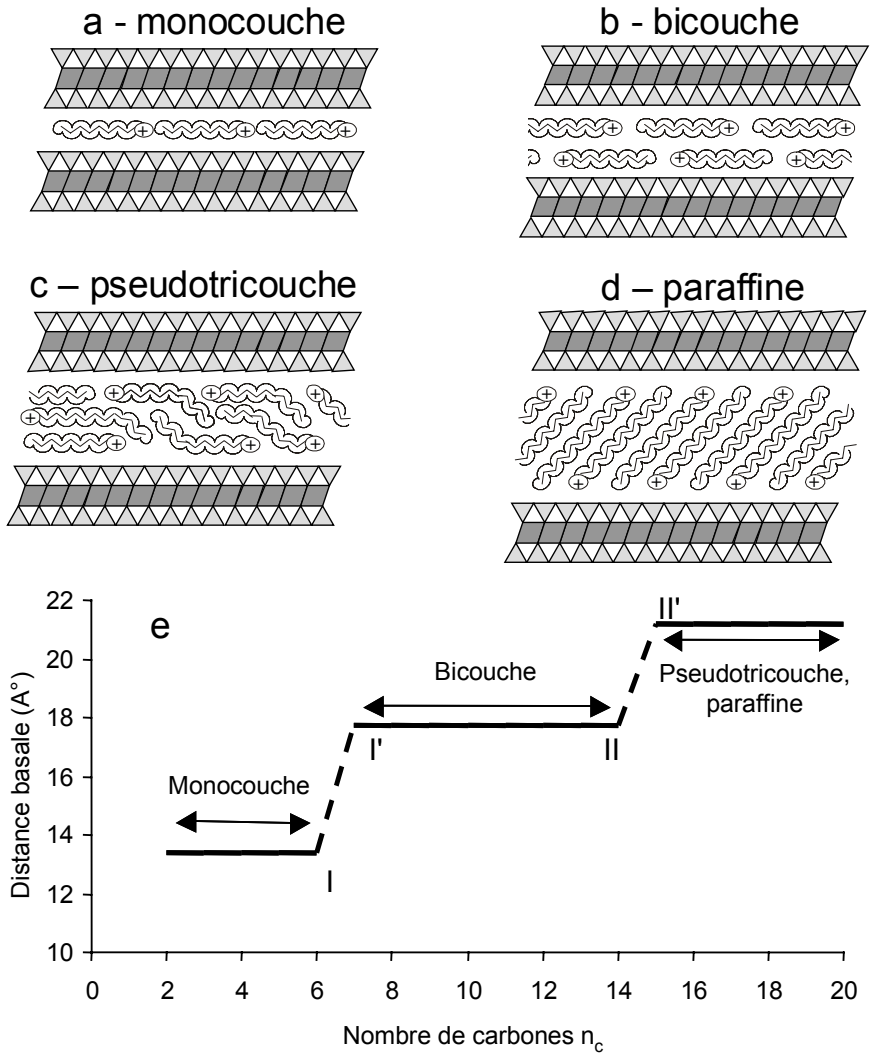

Figure IX. 9. *Configurations possibles des ions n-alkylammonium dans l'interfoliaire des smectites : monocouche (a), bicouche (b), pseudotricouche (c), paraffine (d) et évolution de la distance basale en fonction du nombre n de groupements méthyles dans la chaîne alkylammonium (e).*

La présence de ces différentes structures dépend du ratio A_c/A_e sachant que A_c ($A_c = 5.7 \times n+14$) correspond à l'aire occupée par un ion alkylammonium (en $Å^2$) et A_e correspond à l'aire équivalente disponible dans une configuration monocouche par ion alkyl (en $Å^2$). Ainsi $A_e = ab/2X$ avec a et b, les paramètres cristallins de l'argile (~46.5$Å^2$ pour une argile dioctaédrique) et X la charge du feuillet exprimée par $O_{10}(OH)_2$ (cf. § II.2.).
Au point I de la Figure IX. 9e, $A_e = A_c$ et l'interfoliaire est occupée au maximum par une organisation monocouche d'ions alkyles. Si $1<A_c/A_e<2$ l'arrangement devient bicouche puis pseudotricouche ou paraffine si $A_c/A_e>2$.

Ainsi, en determinant la position des points I ou II, il est possible de calculer la charge structurale X. Néanmoins, suivant que l'on se place sur l'un ou l'autre de ces deux points, la valeur calculée diffère. Pour Lagaly (1979) cette différence serait due à la fois à une hétérogénéité de charges entre les différents feuillets silicatés mais aussi à une distribution hétérogène des charges à l'intérieur d'un même feuillet. En utilisant le point II, la limite haute de la charge est mieux reflétée.
Le calcul de la distribution des densité de charge est décrit par Lagaly (1994). Pour notre étude, le calcul de la charge et de la distribution de charge par cette technique a été réalisé en utilisant le programme Xcharge de H. Hoffmann (Université d'Heidelberg, Allemagne) disponible à l'adresse : http://www.rzuser.uni-heidelberg.de/~hhofmann/xcharge/index.htm.

Bibliographie Générale

Alcover, J.F. and Gatineau, L. (1980a) Facteurs determinant la structure de la couche interlamellaire des vermiculites saturees par des cations divalents. *Clay Minerals*, **15**, 239-248.

Alcover, J.F. and Gatineau, L. (1980b) Structure de l'espace interlamellaire des vermiculites Ba monocouches. *Clay Minerals*, **15**, 193-203.

Alcover, J.F., Gatineau, L. and Méring, J. (1973) Exchangeable cation distribution in nickel- and magnesium-vermiculites. *Clays & Clay Minerals*, **21**, 131-136.

Allegra, G. (1961) A simplified formula for the calculation of the X-ray intensity diffracted by a monodimensionally disordered structure. *Acta Cryst.*, **14**, 535.

Appelo, C.A.J. and Postma, D. (2000) *Geochemistry, Groundwater and Pollution,* Rotterdam Press, 536pp.

ANDRA (1996) Recherches préliminaires à l'implantation des laboratoires de recherches souterrains ANDRA, Châtenay-Malabry.

Baeyens, B. and Bradbury, M.H. (1997) A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part I: Titration and sorption measurements. *Journal of Contaminant Hydrology*, **27**, 199-222.

Bailey, S.W. (1980) Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals. *Clay Minerals*, **15**, 85-93.

Bailey, S.W. (1982) Nomenclature for regular interstratifications. *American Mineralogist*, **67**, 394-398.

Bailey, S.W., Brindley, G.W., Johns, W.D., Martin, R.T. and Ross, M. (1971a) Clay Mineral Society report of nomenclature committee 1969-1970. *Clays & Clay Minerals*, **19**, 132-133.

Bailey, S.W., Brindley, G.W., Johns, W.D., Martin, R.T. and Ross, M. (1971b) Summary of national and international recommendations on clay mineral nomenclature. *Clays & Clay Minerals*, **19**, 129-132.

Bauer, A. and Berger, G. (1998) Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35°C and 80°C. *Applied Geochemistry*, **13**, 905-916.

Bauer, A. and Velde, B. (1999) Smectite transformation in high molar KOH solutions. *Clay Minerals*, **34**, 259-273.

Bauer, A., Velde, B. and Berger, G. (1998) Kaolinite transformation in high molar KOH solutions. *Applied Geochemistry*, **13**, 619-629.

Beaufort, D., Berger, G., Lacharpagne, J.C. and Meunier, A. (2001) An experimental alteration of montmorillonite to a di + trioctahedral smectite assemblage at 100 and 200°C. *Clay Minerals*, **36**, 211-225.

Ben Brahim, J., Armagan, N., Besson, G. and Tchoubar, C. (1983a) X-ray diffraction studies on the arrangement of water molecules in a smectite. I. Two-water-layer Na-beidellite. *Journal of Applied Crystallography*, **16**, 264-269.

Ben Brahim, J., Besson, G. and Tchoubar, C. (1983b) Layer succession and water molecules arrangement in a homogeneous two-water layer Na-smectite. Pp. 65-75 in: *Proceedings of the 5th Meeting of the European Clay Groups*, Prague.

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.

Bérend, 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 vapour by homoionic montmorillonites: 2. the Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ and Cs^+ exchanged forms. *Clays & Clay Minerals*, **43**, 324-336.

Besson, G., Misfud, A., Tchoubar, C. and Méring, J. (1974) Order and disorder relations in the distribution of the substitutions in smectites, illites and vermiculites. *Clays & Clay Minerals*, **22**, 379-384.

Besson, G., Glaeser, P.R. and Tchoubar, C. (1983) Le cesium, révélateur de structure des smectites. *Clay Minerals*, **18**, 11-19.

Bethke, C.G. and Altaner, S.P. (1986) Layer-by-layer mechanism of smectite illitization and application to a new rate law. *Clays & Clay Minerals*, **34**, 136-145.

Beyer, J. and Graf von Reichenbach, H. (2002) An extended revision of the interlayer structures of one- and two-layer hydrates of Na-vermiculites. *Clay Minerals*, **37**, 157-168.

Bishop, J., Murad, E. and Dyar, M.D. (2002) The influence of octahedral and tetrahedral cation substitution on the structure of smectites and serpentines as observed through infrared spectroscopy. *Clay Minerals*, **37**, 361-628.

Boeck, E.S., Coveney, P.V. and Skipper, N.T. (1995) Monte Carlo molecular modeling studies of hydrated Li-, Na-, and K-smectites: understanding the role of potassium as a clay swelling inhibitor. *Journal of American Chemical Society*, **117**, 12608-12617.

Boek, E.S., Coveney, P.V. and Skipper, N.T. (1995) Molecular modeling of clay hydration: a study of hysteresis loops in the swelling curves of sodium montmorillonites. *Langmuir*, **11**, 12608-12617.

Bouchet, A. and Rassineux, F. (1997) Echantillons d'argiles du forage EST 104 : Etude minéralogique approfondie. *Andra DRP0ERM98007A*.

Bradbury, M.H. and Baeyens, B. (1997) A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part II: modeling. *Journal of Contaminant Hydrology*, **27**, 223-248.

Bradley, W.F., Grim, R.E. and Clark, G.F. (1937) A study of the behavior of montmorillonite on wetting. *Zeitschrift Kristallographie*, **97**, 260-270.

Bradley, W.F. (1940) Structure of attapulgite. *American Mineralogist*, **25**, 405-410.

Bradley, W.F. and Serratosa, J.M. (1960) A discussion of the water content of vermiculite. Pp. 260-270 in: *Proceedings of the Clays & Clay Minerals, Proceeding 7th Clay conference*, Pergamon Press.

Burneau, A., Barrès, O., Gallas, J.P. and Lavalley, J.C. (1990) Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. 2. Characterization by infrared spectroscopy of the interaction with water. *Langmuir*, **6**, 1364-1372.

Burneau, A. and Carteret, C. (2000) Near infrared and ab initio study of the vibrational modes of isolated silanol on silica. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2**, 3217-3226.

Burst, J.F. (1969) Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **53**, 73-93.

Calarge, L., Lanson, B., Meunier, A. and Formoso, M.L. (2003) The smectitic minerals in a bentonite deposit from Melo (Uruguay). *Clay Minerals*, **38**, 25-34.

Calle, C. de la, Plançon, A., Pons, C.H., Dubernat, J., Suquet, H. and Pezerat, H. (1984) Mode d'empilement des feuillets dans la vermiculite sodique hydratée à une couche (phase à 11.85 A). *Clay Minerals*, **19**, 563-578.

Calle, C. de la, Pezerat, H. and Gasperin, M. (1977) Poblèmes d'ordre-désordre dans les vermiculites - Structure du minéral calcique hydraté à deux couches. *J. Phys.*, **38**, C7 128-133.

Calle, C. de la and Suquet, H. (1988) Vermiculites. *Bailey, S.W., editor, Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas)*, **19** in Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of america, Washington, D.C., 445-496.

Calle, C. de la, Suquet, H., Dubernat, J. and Pezerat, H. (1978) Mode d'empilement des feuillets dans les vermiculites hydratées à "deux couches". *Clay Minerals*, **13**, 275-197.

Cama, J., Ganor, J., Ayora, C. and Lasaga, C.A. (2000) Smectite dissolution kinetics at 80 degrees C and pH 8.8. *Geochimica & Cosmochimica Acta*, **64**, 2701-2717.

Carroll, S.A. and Walther, J.A. (1990) Kaolinite dissolution at 25°, 60° and 80°C. *American Journal of Science*, **290**, 797-810.

Carroll-Webb, S.A. and Walther, J.V. (1988) A surface complex reaction model for the pH-dependence of corundum and kaolinite dissolution. *Geochimica & Cosmochimica Acta*, 2609-2623.

Cases, J.M., Bérend, I., Besson, G., François, M., Uriot, J.P., Thomas, F. and Poirier, J.P. (1992) Mechanism of adsorption-desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. 1. The sodium exchanged form. *Langmuir*, **8**, 2730-2739.

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

Cesari, M., Morelli, G.L. and Favretto, L. (1965) The determination of the type of stacking in mixed-layer clay minerals. *Acta Cryst.*, **18**, 189-196.

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.

Chang, F.R.C., Skipper, N.T. and Sposito, G. (1997) Monte Carlo and molecular dynamics simulations of interfacial structure in lithium-montmorillonite hydrates. *Langmuir*, **13**, 2074-2082.

Chang, F.R.C., Skipper, N.T. and Sposito, G. (1998) Monte Carlo and molecular dynamics simulations of electrical double layer structure in potassium-montmorillonite hydrates. *Langmuir*, **14**, 1201-1207.

Charlet, L. and Tournassat, C. (2004) Fe(II)-Na(I)-Ca(II) cation exchange on montmorillonite in chloride medium; evidence for preferential clay adsorption of chloride – metal ion pairs in seawater. *Aquatic Geochemistry*, (Accepted).

Chermak, J.A. (1992) Low temperature experimental investigation of the effect of high pH NaOH solutions on the opalinus shale, switzerland. *Clays & Clay Minerals*, **40**, 650-658.

Chermak, J.A. (1993) Low temperature experimental investigation of the effect of high pH KOH solutions on the Opalinus shale, Switzerland. *Clays & Clay Minerals*, **41**, 365-372.

Chiou, C.T. and Rutherford, W. (1997) Effects of exchanged cation and layer charge on the sorption of water and egme vapors on montmorillonite clays. Clays & Clay Minerals, 45, 867-880.

Chipera, S.J. and Bish, D.L. (2001) Baseline studies of the clay minerals society source clays: Powder X-ray diffraction analyses. *Clays & Clay Minerals*, **49**, 398-409.

Christidis, G.E. and Eberl, D.D. (2003) Determination of layer-charge characteristics of smectites. *Clays & Clay Minerals*, **51**, 644-655.

Claret, F. (2001) *Caractérisation structurale des transitions minéralogiques dans les formations argileuses : contrôles et implications géochimiques des processus d'illitisation. Cas particulier d'une perturbation alacaline dans le Callovo-Oxfordien, Laboratoire souterrain Meuse-Haute-Marne*, University of Grenoble, pp. 160.

Claret, F., Bauer, A., Schafer, T., Griffault, L. and Lanson, B. (2002) Experimental Investigation of the interaction of clays with high-pH solutions: a case study from the Callovo-Oxfordian formation, Meuse-Haute Marne underground laboratory (France). *Clays & Clay Minerals*, **50**, 633-646.

Claret, F., Sakharov, B.A., Drits, V.A., B., V., Meunier, A., Griffault, L. and Lanson, B. (2004) Clay minerals in the Meuse-Heute Marne underground laboratory (France): does clay diagenetic evolution depend on organic matter? *Clays & Clay Minerals*, Sous presse.

Cuadros, J. and Linares, J. (1996) Experimental kinetic study of the smectite-to-illite transformation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 439-453.

Cuadros, J. (1997) Interlayer cation effects on the hydration state of smectite. *American Journal of Science*, **297**, 829-841.

Cuadros, J., Sainz Diaz, C.I., Ramirez, R. and Hernandez Laguna, A. (1999) Analysis of Fe segregation in the octahedral sheet of bentonitic illite-smectite by means of FT-IR, 27Al MAS NMR and reverse Monte Carlo simulations. *American Journal of Science*, **299**, 289-308.

Cuadros, J. (2002) Structural insights from the study of Cs-exchanged smectites submitted to wetting-and-drying cycles. *Clay Minerals*, **37**, 473-486.

Delville, A. (1991) Modeling the clay-water interface. *Langmuir*, **7**, 547-555.

Delville, A. (1992) Structure of liquids at a solid interface: An application to the swelling of clay by water. *Langmuir*, **8**, 1796-1805.

Di Leo, P. and O' Brien, P. (1999) Nuclear magnetic resonance (NMR) study of Cd^{2+} sorption on montmorillonite. *Clays & Clay Minerals*, **47**, 761-768.

Di Leo, P. and Cuadros, J. (2003) Cd-113, H-1 MAS NMR and FTIR analysis of Cd^{2+} adsorption on dioctahedral and trioctahedral smectite. *Clays & Clay Minerals*, **51**, 403-414.

Dickens, B. and Brown, W.E. (1972) The crystal structure of CaKAsO4.8H2O. *Acta Cryst.*, **B28**, 3056-3065.

Drits, V.A., Eberl, D.D. and Srodon, J. (1998) XRD measurement of mean thickness, thickness distribution and strain for illite and illite-smectite crystallites by the Bertaut-Warren-Averbach technique. *Clays and Clay Minerals*, **46**, 38-50.

Drits, V.A. and Sakharov, B.A. (1976) *X-Ray structure analysis of mixed-layer minerals*. Dokl. Akad. Nauk SSSR, Moscow, 256 pp.

Drits, V.A., Sakharov, B.A., Lindgreen, H. and Salyn, A. (1997a) Sequential structure transformation of illite-smectite-vermiculite during diagenesis of Upper Jurassic shales from the North Sea and Denmark. *Clay Minerals*, **32**, 351-371.

Drits, V.A., Sakharov, B.A., Dainyak, L.G., Salyn, A. and Lindgreen, H. (2002) Structural and chemical heterogeneity of illite-smectites from Upper Jurassic mudstones of East Greenland related to volcanic and weathered parent rocks. *American Mineralogist*, **87**, 1590-1607.

Drits, V.A., Srodon, J. and Eberl, D.D. (1997b) XRD measurement of mean crystallite thickness of illite and illite/smectite: reappraisal of the kubler index and the scherrer equation. *Clays & Clay Minerals*, **45**, 461-475.

Drits, V.A. and Tchoubar, C. (1990) *X-ray diffraction by disordered lamellar structures: Theory and applications to microdivided silicates and carbons*. Springer-Verlag, Berlin, 371 pp.

Drits, V.A., Varaxina, T.V., Sakharov, B.A. and Plançon, A. (1994) A simple technique for identification of one-dimensional powder X-Ray diffraction patterns for mixedlayer illite-smectites and other interstratified minerals. *Clays & Clay Minerals*, **42**, 382-390.

Drits, V.A., Sakharov, B.A., Salyn, A.L., and Lindgreen, H. (2005) Determination of the content and distribution of fixed ammonium in illite-smectite using a modified X-ray diffraction technique: Application to oil source rocks of western Greenland. American Mineralogist, 90, in press.

Eberl, D.D. (1977) The hydrothermal transformation of sodium and potassium smectite into mixed-layer clay. *Clays & Clay Minerals*, **25**, 215-227.

Eberl, D.D. (1978) The reaction of montmorillonite to mixed-layer clay: the effect of interlayer alkali and alkaline earth cations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 1-7.

Eberl, D.D., Velde, B. and Mc Cormick, T. (1993) Synthesis of illite-smectite from smectite at Earth surface temperatures and high pH. *Clay Minerals*, **28**, 49-60.

Elprince, A.M., Vanselow, A.P. and Sposito, G. (1980) Heterovalent, ternary cation exchange equilibria: NH^{4+}-Ba^{2+}-La^{3+} exchange on montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal*, **44**, 964-969.

Ergun, S. (1970) X-Ray Scattering by Very Defective Lattices. *Physical Review B*, **1**, 3371-3380.

Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A. and Drits, V.A. (2005a) Investigation of smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles. Part 1. Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist*, (In press Ms#1776).

Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., Jacquot, E., Geoffroy, N. and Drits, V.A. (2004b) Investigation of smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles. Part 2. Influence of layer charge and charge location. *American Mineralogist*, (In preparation).

Ferrage, E., Tournassat, C., Rinnert, E., Charlet, L. and Lanson, B. (2005c) Experimental evidence for calcium-chloride ion pairs in the interlayer of montmorillonite. A XRD profile modelling approach. *Clays & Clay Minerals*, (Accepted Ms#912).

Ferrage, E., Tournassat, C., Rinnert, E. and Lanson, B. (2005d) Influence of pH on interlayer cationic composition and hydration state of Ca-montmorillonite: a XRD profile modelling combined to an analytical and modelling chemical study. *Geochimica & Cosmochimica Acta*, (In press Ms#W2963).

Fletcher, P. and Sposito, G. (1989) The chemical modeling of clay/electrolyte interactions for montmorillonite. *Clay Minerals*, **24**, 375-391.

Fornés, V., Calle, C.d.l., Suquet, H. and Pezerat, H. (1980) Etude de la couche interfoliaire des hydrates à deux couches des vermiculites calcique et magnésienne. *Clay Minerals*, **15**, 399-411.

Francis, J.T. and Hitchcock, A.P. (1992) Inner-shell spectroscopy of p-benzoquinone, hydroquinone, and phenol: Distiguishing quinoid and benzenoid structures. *J. Chem. Phys.*, **96**, 6598.

Gauchet, E. (2002) *Simulation provisoire de la chimie des eaux du Callovo-Oxfordien*. BRGM EPI/EG 905, 8 pp.

Gilbert, M. and Laudelout, H. (1965) Exchange properties of hydrogen ions in clays. *Soil Science*, **100**, 157.

Glaeser, R., Mantine, I. and Méring, J. (1967) Observations sur la beidellite. *Bulletin du Groupe Français des Argiles*, **19**, 125-130.

Glaeser, R. and Méring, J. (1954) Isothermes d'hydratation des montmorillonites bi-ioniques (Ca, Na). *Clay Mineralogical Bulletin*, **2**, 188-193.

Glaeser, R. and Méring, J. (1968) Domaines d'hydratation des smectites. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, **267**, 463-466.

Greathouse, J., Refson, K. and Sposito, G. (2000) Molecular dynamics simulation of water mobility in magnesium-smectite hydrates. *Journal of American Chemical Society*, **122**, 11459-11464.

Guillaume, D. (2002) *Etude expérimentale du système fer-smectite en présence de solution à 80°C et 300°C*, University of Nancy, pp. 211.

Guinier, A. (1964) *Théorie et technique de la radiocristallographie*. Dunod, Paris, 740 pp.

Habert, B. (2000) *Réactivité du fer dans les gels et les argiles*, University of Paris, pp. 268.

Harward, M.E. and Brindley, G.W. (1965) Swelling properties of synthetic smectites in relation to lattice substitutions. *Clays & Clay Minerals*, **13**, 209-222.

Harward, M.E., Carstea, D.D. and Sayegh, A.H. (1969) Properties of vermiculites and smectites: expansion and collapse. *Clays & Clay Minerals*, **16**, 437-447.

HATCHES (1998) Harwell/Nirex thermodynamic database for chemical equilibrium studies.

Henke, B.L., Gullikson, E.M. and Davis, J.C. (1993) X-ray interactions: Photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30,000 eV, *Z*=1-92. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **54**, 181-342.

Hewish, N.A., Neilson, G.W. and Enderby, J. (1982) Environment of Ca^{2+} ions in aqueous solvent. *Nature*, **297**, 138-139.

Hitchcock, A.P., Newbury, D.C., Ishii, I., Stöhr, J., Horsley, J.A., Redwing, R.D., Johnson, A.L. and Sette, L. (1986) Carbon K-shell excitation of gaseous and condensed cyclic hydrocarbons: C_3H_6, C_4H_8, C_5H_8, C_5H_{10}, C_6H_{10}, C_6H_{12}, and C_8H_8. *J. Chem. Phys.*, **85**, 4849-4862.

Hitchcock, A.P., Urquart, S.G. and Rightor, E.G. (1992) Inner shell spectroscopy of benzaldehyde, terephthalaldehyde, ethyl benzoate, terephthaloyl chloride, and phosgene: Models for core excitation of poly (ethylene terephathalate). *J. Phys. Chem.*, **96**, 8736-8750.

Hoffmann, H., Bauer, A. and Warr, L.N. (2004) Behavior of smectite in strong salt brines under conditions relevant to the disposal of low- to medium-grade nuclear waste. *Clays & Clay Minerals*, **52**, 14-24.

Howard, J.J. and Roy, D.M. (1985) Development of layer charge and kinetics of experimental smectite alteration. *Clays & Clay Minerals*, **33**, 81-88.

Howard, S.A. and Preston, K.D. (1989) Profile fitting of powder diffraction patterns. Pp. 217-275 in: *Modern Powder Diffraction* (D.L. Bish and J.E. Post, editors). Reviews in Mineralogy **20**, Mineralogical Society of America, Wahington D.C.

Hower, J. and Mowatt, T.C. (1966) The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites. *American Mineralogist*, **51**, 825-854.

Hower, J., Eslinger, E.V., Hower, M.E. and Perry, E.A. (1976) Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments: 1. Mineralogical and chemical evidence. *Geological Society of America Bulletin*, **87**, 725-737.

Huang, W.L. (1993) The formation of illitic clays from kaolinite in KOH solution from 225°C to 350°C. *Clays & Clay Minerals*, **41**, 645-654.

Huang, W.L., Longo, J.M. and Pevear, D.R. (1993) An experimentally derived kinetic model for smectite-to-illite conversion and its use as geothermometer. *Clays & Clay Minerals*, **41**, 162-177.

Huertas, F.J., Caballero, E., de Cisneros, C.J., Huertas, F. and Linares, J. (2001) Kinetics of montmorillonite dissolution in granitic solutions. *Applied Geochemistry*, **16**, 397-407.

Hyun, S.P., Cho, Y.H., Kim, S.J. and Hahn, P.S. (2000) Cu(II) sorption mechanism on montmorillonite: an electron paramagnetic resonance study. *Journal of Colloid and Interface Science*, **222**, 254-261.

Inoue, A. (1983) Potassium fixation by clay minerals during hydrothermal treatment. *Clays & Clay Minerals*, **31**, 81-92.

Ishii, I. and Hitchcock, A.P. (1987) A quantitative experimental study of the core excited electronic states of foramide, formic acid, and formyl fluoride. *J. Chem. Phys.*, **87**, 830-839.

Iwasaki, T. and Watanabe, T. (1988) Distribution of Ca and Na ions in dioctahedral smectites and interstratified dioctahedral mica/smectites. *Clays & Clay Minerals*, **36**, 73-82.

Jackson, M.L. (1969) Soil Chemical Analysis-Advanced Course, 895pp.

Jacobsen, C. (1992) Resolution in soft X-ray microscopes. *Ultramicroscopy*, **47**, 55-79.

Jacobsen, C. and Rarback, H. (1985) Predictions on the performance of the soft X-ray undulator. Pp. 201-212 in: *Insertion Devices for Synchrotron Sources* (R.T.a.I.L. editors, editor). **582**, Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE). Bellingham, Washington.

Jacobsen, C., Zimba, C., Flynn, G. and Wirick, S. (2000) Soft x-ray microscopy from sub-100 nm regions. *Journal of Microscopy*, **197**, 173-184.

Jagodzinski, C. (1949a) Eindimensionale fehlordnung in kristallen und ihr Einfluβ auf die Röntgeninterferenzen. I. Berenchnung des fehlnungsgrades aus den Röntgenintensitäten. *Acta Cryst.*, **2**, 201-207.

Jagodzinski, C. (1949b) Eindimensionale fehlordnung in kristallen und ihr Einfluβ auf die Röntgeninterferenzen. II. Berechnung der fehlgeordneten dichtesten kugelpackungen mit wechselwirkungen der reichweite 3. *Acta Cryst.*, **2**.

Jagodzinski, C. (1949c) Eindimensionale fehlordnung in kristallen und ihr Einfluβ auf die Röntgeninterferenzen. III. Vergleich der berechnungen mit experimentellen ergebnissen. *Acta Cryst.*, **2**, 228-304.

Jaynes, W.F. and Bigham, J.M. (1987) Charge reduction, octahedral charge, and lithium retention in heated, Li-saturated smectites. Clays & Clay Minerals, 35, 440-448.

Kakinoki, J. and Komura, Y. (1952) Intensity of X-ray diffraction by one-dimensionally disordered crystal. I. General derivation in the case of the "Reichweite" S=0 and 1. *J. Phys. Soc. Jpn*, **7**, 30-35.

Kakinoki, J. and Komura, Y. (1954) Intensity of X-ray diffraction by one-dimensionally disordered crystal. II. General derivation in the case of the correlation range S>=2. *J. Phys. Soc. Jpn*, **9**, 169-176.

Kakinoki, J. and Komura, Y. (1962) Comments on the Allegra's paper: a simplified formula for the calculation of the X-ray intensity diffracted by a monodimensionally disordered structure. *Acta Cryst.*, **15**, 292.

Kittrick, J.A. (1969a) Interlayer forces in montmorillonite and vermiculite. *Soil Science Society of America Journal*, **33**, 217-222.

Kittrick, J.A. (1969b) Quantitative evaluation of the strong-force model for expansion and contraction of vermiculite. *Soil Science Society of America Journal*, **33**, 222-225.

Kodama, H., Gatineau, L. and Méring, J. (1971) An analysis of X-ray diffraction line profiles of microcrystalline muscovites. *Clays & Clay Minerals*, **19**, 405-413.

Lagaly, G. (1979) The "Layer Charge" of regular interstatified 2:1 Clay minerals. *Clays and Clays Minérals*, **27**, 1-10.

Lagaly, G. (1981) Characterization of clays by organic compounds. *Clays Minerals*, **16**, 1-21.

Lagaly, G. (1982) Layer charge heterogeneity in vermiculites. *Clays and Clays Minerals*, **30**, 215-222.

Lagaly, G. (1994) Layer charge determination by alkylammonium ions. Pp. 1-47 in: *Layer charge characteristics of 2: silicate clay minerals* (A.R. Mermut, editor). Clay Miner. Soc. workshop lectures **6**, Clay Minerals Society, Boulder Co.

Lagaly, G. and Weiss, A. (1969) Proc. int Clay conf, Tokyo, **1**, 61.

Lagaly, G., Fernandez Gonzalez, M. and Weiss, A. (1976) Problems in layer-charge determination of montmorillonites. *Clays Minerals*, **11**, 173-187.

Laird, D.A. (1996) Model for crystalline swelling of 2:1 phyllosilicates. *Clays & Clay Minerals*, **44**, 553-559.

Laird, D.A. (1999) Layer charge influences ont the hydratation of expandle 2:1 phyllosilicates. *Clays & Clay Minerals*, **47**, 630-636.

Lanson, B. and Champion, D. (1991) The I/S-to-illite reaction in the late stage diagenesis. *American Journal of Science*, **291**, 473-506.

Lanson, B. and Besson, G. (1992) Characterization of the end of smectite-to-illite transformation: decomposition of X-ray patterns. *Clays & Clay Minerals*, **40**, 40-52.

Lantenois, S. (2003) *Réactivité fer métal/smectites en milieu hydraté à 80°C*, University of Orléans, pp. 188.

Le Renard, J. and Mamy, J. (1971) Etude de la structure des phases hydratées des phlogopites altérées par des projections de fourier monodimensionnelles. *Bull. Gr. Fr. Arg.*, **23**, 119-127.

Levy, R. and Francis, C.W. (1975) Demixing of sodium and calcium ions in montmorillonite crystallites. *Clays & Clay Minerals*, **23**, 475-476.

Madejova, J., Bujdak, J., Petit, S. and Komadel, P. (2000a) Effects of chemical composition and temperature of heating on the infrared spectra of Li-saturated dioctahedral smectites. (I) Mid-infrared region. *Clay Minerals*, **35**, 739-751.

Madejova, J., Bujdak, J., Petit, S. and Komadel, P. (2000b) Effects of chemical composition and temperature of heating on the infrared spectra of Li-saturated dioctahedral smectites. (II) Near-infrared region. *Clay Minerals*, **35**, 753-761.

Malla, P.B. and Douglas, L.A. (1987) Problems in identification of montmorillonite and beidellite. *Clays & Clay Minerals*, **35**, 232-236.

Mamy, J. (1968) Recherches sur l'hydratation de la montmorillonite: propriétés diélectriques et structure du film d'eau. *Ann. Agron.*, **19**, 251-292.

Mamy, J. and Gaultier, J.P. (1979) Etude comparée de l'évolution des montmorillonites bioniques K-Ca de Camp-Berteaux et du Wyoming sous l'effet des cycles d'humectation et de dessication. *Clay Minerals*, **14**, 181-192.

Marry, V. (2002) *Modelisation Microscopique de la strucutre et de la dynamique de l'eau et des ions dans les argiles de stockage de type montmorillonite*, University of PAris, pp. 130pp.

Marry, V., Turq, P., Cartailler, T. and Levesque, D. (2002) Microscopic simulation of structure and dynamics of water and counterions in a monohydrated montmorillonite. *J. Chem. Phys.*, **117**, 3454-3463.

Martin, F., Micoud, P., Delmotte, L., Marechal, C., Le Dred, R., De Parseval, P., Mari, A., Fortuné, J.P., Salvi, S., Beziat, D., Grauby, O. and Ferret, J. (1999) The structural formula of talc from the Trimouns deposit, Pyrénées, France. *Canadian Mineralogist*, **37**, 975-984.

Mathieson, A.M. (1958) Mg-vermiculite: a refinement and reexamination of the crystal structure of the 14.36 A phase. *American Mineralogist*, **43**, 216-227.

Mathieson, A.M. and Walker, G.F. (1954) Crystal structure of magnesium vermiculite. *American Mineralogist*, **39**, 231-255.

Mazzarella, L., Kovacs, A.L., De Santis, P. and Liquori, A.M. (1967) Three-dimensional X-ray analysis of the complex CaBr2.10H2O.2(CH2)6N4. *Acta Cryst.*, **22**, 65-74.

Méring, J. (1949) L'interférence des rayons-X dans les systèmes à stratification désordonnée. *Acta Crystallographica*, **2**, 371-377.

Méring, J. and Glaeser, P.R. (1954) Sur le role de la valence des cations échangeables dans la montmorillonite. *Bulletin de la Société Francaise de Minéralogie et Cristallographie*, **77**, 519-530.

Mermut, A.R. and Lagaly, G. (2001) Baseline studies of the clay minerals society source clays: layer-charge determination and characteristics of those minerals containing 2:1 layers. *Clays & Clay Minerals*, **49**, 393-397.

Meunier, A., Lanson, B. and Velde, B. (2004) Composition variation of illite-vermiculite-smectite mixed-layer minerals in a bentonite bed from charente. *Clay Minerals*, **39**, 187-196.

Meunier, A. and Velde, B. (1989) Solid solution in I/S mixed-layer minerals and illite. *American Mineralogist*, **74**, 1106-1112.

Meunier, A., Velde, B. and Griffault, L. (1998) The reactivity of bentonites: a review. An application to clay barrier stability for nuclear waste storage. *Clay Minerals*, 187-196.

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.

Mohnot, S.M., Bae, J.H. and Foley, W.L. (1987) A study of alkali/mineral reactions. *SPE Reservoir Engineering*, **Nov. 1987**, 653-663.

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 American Chemical Society*, **74**, 1331-1374.

Moore, D.M. and Hower, J. (1986) Ordered interstratification of dehydrated and hydrated Na-smectite. *Clays & Clay Minerals*, **34**, 379-384.

Moore, D.M. and Reynolds, R.C., Jr (1997) *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, Oxford and New York, 322pp.

Mosser-Ruck, R., Cathelineau, M., Baronnet, A. and Trouiller, A. (1999) Hydrothermal reactivity of K-smectite at 300°C and 100 bar: dissolution-crystallization process and non-expandable dehydrated smectite formation. *Clay Minerals*, **34**, 275-290.

Mosser-Ruck, R., Pironon, J., Cathelineau, M. and Trouiller, A. (2001) Experimental illitization of smectite in K-rich solution. *European Journal of Mineralogy*, **13**, 829-840.

Mystkowski, K., Srodon, J. and Elsass, F. (2000) Mean thickness and thickness distribution of smectite crystallites. *Clays & Clay Minerals*, **35**, 545-557.

Nagelschmidt, G. (1936) The structure of montmorillonite. *Zeitschrift Kristallographie*, **93**, 481-487.

Norrish, K. (1954) The swelling of montmorillonite. *Discussions of the Faraday society*, **18**, 120-134.

Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. (1999) Phreeqc2 user's manual and program U.S. Geological Survey.

Pelletier, M., Michot, L.J., Humbert, B., Barres, O., D'espinose de la Callerie, J.B. and Robert, J.L. (2003) Influence of layer charge on the hydroxyl stretching of trioctaedral clay minerals: A vibrational study of synthetic Na- and K-saponites. *American Mineralogist*, **88**, 1801-1808.

Perry, E.A., Jr and Hower, J. (1972) Late-stage dehydration in deeply buried pelitic sediments. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **56**, 2013-2021.

Pezerat, H. (1967) Recherches sur la position des cations échangeables et de l'eau dans les montmorillonites. *C. R. Acad. Sci.*, **265**, 529-532.

Pezerat, H. and Méring, J. (1958) Détection des cations échangeable de la montmorillonite par l'emploi des séries différences. *Bull. Gr. Fr. Arg.*, **10**, 25-26.

Plançon, A. (2002) New modeling of X-ray diffraction by disordered lamellar structures, such as phyllosilicates. *American Mineralogist*, **87**, 1672-1677.

Plançon, A. (2003) Modelling X-ray diffraction by lamelar structures composed of electrically charged layers. *Applied Crystallography*, **36**, 146-153.

Plancon, A. and Tchoubar, C. (1975) Etude des fautes d'empilement dans les kaolinites partiellement désordonnées. I. Modèle d'empilement ne comportant que des fautes de translation. *Journal of Applied Crystallography*, **8**, 582-588.

Plançon, A. and Tchoubar, C. (1976) Etude des fautes d'empilement dans les kaolinites partiellement désordonnées. II. Modèles d'empilement comportant des fautes par rotation. *Journal of Applied Crystallography*, **9**, 279-285.

Plançon, A. and Tchoubar, C. (1977a) Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction - I. Principle of calculation of the diffraction phenomenon. *Clays & Clay Minerals*, **25**, 430-435.

Plançon, A. and Tchoubar, C. (1977b) Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction - II. Nature and proportion of defects in natural kaolinites. *Clays & Clay Minerals*, **25**, 436-450.

Pons, C.H., Pozzuoli, A., Rausel-Colom, J.A. and Calle, C.d.l. (1989) Mecanisme de passage de l'état hydrate à une couche à l'état "zero couche" d'une vermiculite-Li de Santa-Olalla. *Clay Minerals*, **24**, 479-493.

Post, J.L., Cupp, B.L., and Madsen, F.T. (1997) Beidellite and associated clays from the DeLamar mine and Florida Mountain area, Idaho. Clays & Clay Minerals, 45, 240-250.

Radoslovitch, E.W. (1961) Surface symmetry and cell dimensions of layer lattice silicates. *Nature*, **191**, 67-68.

Radoslovitch, E.W. (1962) The cell dimensions and symetry of layer lattice silicates. I. Some structural considerations. II. Regression relations. *American Mineralogist*, **47**, 599-636.

Rassineux, F., Griffault, L., Meunier, A., Berger, G., Petit, S., Viellard, P., Zellagui, R. and Munoz, M. (2001) Expandability-layer stacking relationship during experimental alteration of a Wyoming bentonite in pH 13.5 solutions at 35 and 60°C. *Clay Minerals*, **36**, 197-210.

Rausell-Colom, J.A., Fernandez, M., Serratosa, J.M., Alcover, J.F. and Gatineau, L. (1980) Organisation de l'espace interlamellaire dans les vermiculites monocouches et anhydres. *Clay Minerals*, **15**, 37-58.

Reynolds, R.C., Jr (1986) The Lorentz-polarization factor and preferred orientation in oriented clay aggregates. *Clays & Clay Minerals*, **34**, 359-367.

Reynolds, R.C., Jr and Hower, J. (1970) The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonites. *Clays & Clay Minerals*, **18**, 25-36.

Robin, M.B., Ishii, I., McLaren, R. and Hitchcock, A.P. (1988) Fluorination effects on the inner shell spectra of unsaturated molecules. *J. Electron. Spectroscopy Related Phenomena*, **47**, 53-92.

Rhue, R.D. and Reve, W.H. (1990) Exchange capacity and adsorbed-cation charge as affected by chloride and perchlorate. *Soil Science Society of America Journal*, **54**, 705-708.

Rinnert, E. (2004) *Analyse vibrationnelle des états moléculaires de l'eau dans les différents états d'hydratation de systèmes argileux : étude d'échantillons de saponite et de bentonite*, University of Nançy, pp. en préparation.

Sainz Diaz, C.I., Cuadros, J. and Hernandez Laguna, A. (2001) Analysis of cation distribution in the octahedral sheet of dioctahedral 2 : 1 phyllosilicates by using inverse Monte Carlo methods. *Physics and Chemistry of Minerals*, **28**, 445-454.

Sakharov, B.A. and Drits, V.A. (1973) Mixed-layer kaolinte-montmorillonite: a comparison observed and calculated diffraction patterns. *Clays & Clay Minerals*, **21**, 15-17.

Sakharov, B.A., Lindgreen, H., Salyn, A. and Drits, V.A. (1999) Determination of illite-smectite structures using multispecimen X-Ray diffraction profile fitting. *Clays & Clay Minerals*, **47**, 555-566.

Sato, T., Murakami, T. and Watanabe, T. (1996) Change in layer charge of smectites and smectite layers in illite/smectite during diagenetic alteration. *Clays & Clay Minerals*, **44**, 460-469.

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

Sato, H., Yamagishi, A. and Kawamura, K. (2001) Molecular simulation for flexibility of a single clay layer. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 7990-7997.

Schafer, T., Claret, F., Bauer, A., Griffault, L., Ferrage, E. and Lanson, B. (2003) Natural organic matter (NOM)-clay association and impact on Callovo-Oxfordian clay stability in high alkaline solution: Spectromicroscopic evidence. *Journal de physique IV*, **104**, 413-416.

Schlegel, M., Manceau, A., Charlet, L. and Hazemann, J.L. (2001) Adsorption mechanisms of Zn on hectorite as a function of time, pH, and ionic strength. *American Journal of Science*, **301**, 798-830.

Shainberg, I., Oster, J.D. and Wood, J.D. (1980) Sodium/calcium exchange in montmorillonite and Illite suspension. *Soil Science Society of America Journal*, **44**, 960-964.

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

Shirozu, H. and Bailey, S.W. (1966) Crystal structure of a two-layer Mg-vermiculite. *American Mineralogist*, **51**, 1124-1143.

Shutov, V.D., Drits, V.A., and Sakharov, B.A. (1969) On the mechanism of a postsedimentary transformation of montmorillonite into hydromica. In L. Heller, Ed. International Clay Conference, 1, p. 523-531. Israel University Press, Jerusalem, Tokyo, Japan.

Shu-Yuan, C. and Sposito, G. (1981) The thermodynamics of ternary cation exchange systems and the subregular model. *Soil Science Society of America Journal*, **45**, 1084-1089.

Skipper, N.T., Chou Chang, F.R. and Sposito, G. (1995a) Monte Carlo simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerals. 1. Methodology. *Clays & Clay Minerals*, **43**, 285-293.

Skipper, N.T., Refson, K. and McConnell, J.D.C. (1991) Computer simulation of interlayer water in 2-1 clays. *J. Chem. Phys.*, **94**, 7434-7445.

Skipper, N.T., Sposito, G. and Chang, F.R.C. (1995b) Monte Carlo simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerals. 2. Monolayer hydrates. *Clays & Clay Minerals*, **43**, 294-303.

Slade, P.G., Stone, P.A. and Radoslovitch, E.W. (1985) Interlayer structures of the two-layer hydrates of Na- and Ca-vermiculites. *Clays & Clay Minerals*, **33**, 51-61.

Spector, S., Jacobsen, C. and Tennant, D. (1997) Process optimization for production of sub-20 nm soft x-ray zone plates. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **15**, 2872--2876.

Spohr, E., Palinkas, G., Heinzinger, K., Bopp, P. and Probst, M.M. (1988) A molecular dynamics study of an aqueous $SrCl_2$ solution. *Journal of Physical Chemistry*, **92**, 6754.

Sposito, G. (1977) The Gapon and Vanselow selectivity coefficients. *Soil Science Society of America Journal*, **41**, 1205-1206.

Sposito, G. (1981) *The thermodynamics of soil solution*. Oxford University Press, New Yorkpp.

Sposito, G. (1984) *Surface chemistry of soils*. Oxford University press, New York, 223 pp.

Sposito, G. (1991) Effect of chloride on sodium-calcium and sodium-magnesium exchange on montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal*, **55**, 965-967.

Sposito, G., Holtzclaw, K.M., Charlet, L., Jouany, C. and Page, A.L. (1983a) Sodium-calcium and sodium-magnesium exchange on Wyoming bentonite in perchlorate and chloride background ionic media. *Soil Science Society of America Journal*, **47**, 51-56.

Sposito, G., Holtzclaw, K.M., Johnston, C.T. and Le Vesque, C.S. (1981) Thermodynamics of sodium-copper exchange on Wyoming bentonite at 298 K. *Soil Science Society of America Journal*, **45**, 1079-1084.

Sposito, G., Holtzclaw, K.M., Jouany, C. and Charlet, L. (1983b) Cation selectivity in sodium-calcium, sodium-magnesium, and calcium-magnesium exchange on Wyoming bentonite at 298 K. *Soil Science Society of America Journal*, **47**, 917-921.

Sposito, G. and Prost, R. (1982) Structure of water adsorbed on smectites. *Chemical Reviews*, **82**, 553-573.

Sposito, G., Skipper, N.T., Sutton, R., Park, S. and Soper, A.K. (1999) Surface geochemistry of the clay minerals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **96**, 3358-3364.

Srodon, J. (1980) Precise identification of illite/smectite interstratifications by X-Ray powder diffraction. *Clays & Clay Minerals*, **28**, 401-411.

Srodon, J. (1984) X-Ray powder diffraction of illitic materials. *Clays & Clay Minerals*, **32**, 337-349.

Srodon, J., Eberl, D.D. and Drits, V.A. (2000) Evolution of fundamental-Particle Size during illitization of smectite and implications for reachion mechanism. *Clays and Clays Minerals*, **48**, 446-458.

Srodon, J., Elsass, F., McHardy, W.J. and Morgan, D.J. (1992) Chemistry of illite-smectite inferred from TEM measurements of fundamental particles. *Clay Minerals*, **27**, 137-158.

Srodon, J., Morgan, D.J., Eslinger, E.V., Eberl, D.D. and Karlinger, M.R. (1986) Chemistry of illite/smectite and end-member illite. *Clays & Clay Minerals*, **34**, 368-378.

Stucki, J.W., Golden, D.C. and Roth, C.B. (1984) Effects of reduction and reoxidation of structural iron on the surface charge dissolution of dioctahedral smectites. *Clays & Clay Minerals*, **32**, 350-356.

Suarez, D.L. and Zahow, M.F. (1989) Calcium-magnesium exchange selectivity of Wyoming montmorillonite in chloride, sulfate and perchlorate solutions. *Soil Science Society of America Journal*, **53**, 52-57.

Suquet, H., Malard, C., Copin, E. and Pezerat, H. (1981) Variation du paramètre b et de la distance basale d001 dans une série de saponites à charges croissantes: II. Etats "zero couches". *Clay Minerals*, **16**, 181-193.

Suquet, H., Prost, R. and Pezerat, H. (1982) Etude par spectroscopie infrarouge et diffraction X des interactions eau-cation-feuillet dans les phases à 14.6, 12.2 et 10.1 A d'une saponite-Li de synthèse. *Clay Minerals*, **17**, 231-241.

Tamura, K., Yamada, H. and Nakazawa, H. (2000) Stepwise hydratation of high-quality synthetic smectite with various cations. *Clays & Clay Minerals*, **48**, 400-404.

Taubald, H., Bauer, A., Schafer, T., Geckeis, H., Satir, M. and Kim, J.I. (2000) Experimental investigation of the effect of high-pH solutions on the Opalinus Shale and the Hammerschmiede Smectite. *Clay Minerals*, **35**, 515-524.

Telleria, M.I., Slade, P.G. and Radoslovitch, E.W. (1977) X-ray study of the interlayer region of a barium-vermiculite. *Clays & Clay Minerals*, **25**, 119-125.

Tettenhorst, R. and Johns, W.D. (1964) Interstratification in Montmorillonite. *Clays & Clay Minerals*, **25**, 85-93.

Tournassat, C. (2003) *Interactions cations - argiles : le cas du Fe(II). Application au contexte de stockage profond des déchets radioactifs.*, University of Grenoble, pp. 200.

Tournassat, C., Neaman, A., Villiéras, F., Bosbach, D. and Charlet, L. (2003) Nanomorphology of montmorillonite particles: Estimation of the clay edge sorption site density by low-pressure gas adsorption and AFM observations. *American Mineralogist*, **88**, 1989-1995.

Tournassat, C., Greneche, J.M., Tisserand, D. and Charlet, L. (2004a) The titration of clay minerals. Part I. Discontinuous backtitration technique combined to CEC measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, **273**, 224-233.

Tournassat, C., Ferrage, E., Poinsignon, C. and Charlet, L. (2004b) The titration of clay minerals. Part II. Structural-based model and implications for clay reactivity. *Journal of Colloid and Interface Science*, **273**, 234-246.

Van Olphen, H. (1965) Thermodynamics of interlayer adsorption of water in clays. *Journal of Colloid Science*, **20**, 822-837.

Vanselow, A.P. (1932a) Equilibria of the base-exchange reaction of bentonites, permutites, Soil colloids and zeolites. *Soil Science*, **33**, 95-113.

Vanselow, A.P. (1932b) The utilization of the base-exchange reaction for the determination of activity coefficients in mixed electrolytes. *Journal of American Chemical Society*, **54**, 1307-1311.

Vantelon, D., Pelletier, M., Michot, L.J., Barres, O. and Thomas, F. (2001) Fe, Mg and Al distribution in, the octahedral sheet of montmorillonites. An infrared study in the OH-bending region. *Clay Minerals*, **36**, 369-379.

Vantelon, D., Montarges-Pelletier, E., Michot, L.J., Brioris, V. and Thomas, F. (2003) Iron distribution in the octahedral sheet of dioctahedral smectites. A Fe K-edge X-ray absorption spectroscopy study. *Physics and Chemistry of Minerals*, **30**, 44-53.

Velde, B. and Vasseur, G. (1992) Estimation of the diagenetic smectite top illite transformation in time-temperature space. *American Mineralogist*, **77**, 967-976.

Walker, G.F. (1956) The mechanism of dehydration of Mg-vermiculite. *Clays & Clay Minerals*, **4**, 101-115.

Walker, G.F. (1958) Reactions of expanding-lattice clay minerals with glycerol and ethylene glycol. *Clay mineral bulletin*, **3**, 302-313.

Watanabe, T. and Sato, T. (1988) Expansion characteristics of montmorillonite and saponite under various relative humidity conditions. *Clay Science*, **7**, 129-138.

Weaver, C.E. (1960) Possible uses of clay minerals in search for oil. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **44**, 1505-1518.

Winn, B., Ade, H., Buckley, C., Feser, M., Howells, M., Hulbert, S., Jacobsen, C., Kaznacheyev, K., Kirz, J., Osanna, A., Maser, J., McNulty, I., Miao, J., Oversluizen, T., Spector, S., Sullivan, B., Wang, Y., Wirick, S. and Zhang, H. (2000) Illumination for coherent soft X-ray applications: the new X1A beamline at the NSLS. *Journal of Synchrotron Radiation*, **7**, 395-404.

Winn, B., Ade, H., Buckley, C., Howells, M., Hulbert, S., Jacobsen, C., Kirz, J., McNulty, I., Miao, J., Oversluizen, T., Pogorelsky, I. and Wirick, S. (1996) X1A: second generation undulator beamlines serving soft x-ray spectromicroscopy experiments at the NSLS. *Reviews of Scientific Instruments*, **67**, 1-4.

Whitney, G. (1990) Role of water in the smectite-to-illite reaction. *Clays & Clay Minerals*, **38**, 343-350.

Whitney, G. and Northrop, H.R. (1988) Experimental investigation of the smectite to illite reaction: Dual reaction mechanisms and oxygen-isotope systematics. *American Mineralogist*, **73**, 77-90

Yamada, H., Nakazawa, H., Hashizume, H., Shimomura, S. and Watanabe, T. (1994) Hydration behavior of Na-smectite crystals synthetised at high pressure and high temperature. *Clays & Clay Minerals*, **42**, 77-80.

RESUME

Suite à la perturbation thermique induite par le stockage de déchets radioactifs, les modifications structurales risquant d'affecter les constituants minéraux réactifs (smectite) de la barrière argileuse concernent principalement la quantité et la localisation de la charge foliaire et modifient potentiellement les propriétés d'hydratation de ces minéraux. Une méthodologie a donc été développée afin de décrire, par simulation des diffractogrammes de rayons X (raies 00ℓ), ces propriétés d'hydratation et en particulier l'hétérogénéité résultant de l'interstratification de feuillets présentant différents états d'hydratation.
L'étude des propriétés d'hydratation d'une montmorillonite (charge octaédrique) basse-charge a montré que l'affinité du cation interfoliaire pour l'eau gouverne l'état d'hydratation et l'épaisseur des feuillets hydratés. L'augmentation de la quantité de charge induit, en désorption d'eau, un décalage vers les plus basses humidités relatives des transitions entre les différents états d'hydratation. D'autre part, les beidellites étudiées (charge tétraédrique) présentent des états d'hydratation plus hétérogènes que les montmorillonites. L'approche développée a également permis de décrire les modifications structurales induites par une perturbation chimique (influence du fond chloré, pH). Enfin, nous avons pu mettre en évidence le lien structural entre l'épaisseur des feuillets élémentaires et la quantité d'eau interfoliaire, pour laquelle un nouveau modèle structural, permettant de mieux décrire leur distribution de position, a été établi pour les feuillets bi-hydratés.

Mots clefs : Smectite, phyllosilicates, argiles, diffraction des rayons X, hydratation, interstratification, stockage de déchets, perturbation thermique.

ABSTRACT

The structural modifications affecting the reactive mineral constituents of the clay barriers (smectite) and possibly resulting from the thermal pulse related to nuclear waste storage are essentially limited to the amount and location of the layer charge deficit. These modifications likely impact the hydration properties of these minerals, and a specific methodology has thus been developed to describe, using simulation of X-ray diffraction profiles (00ℓ reflections), these hydration properties and specifically the heterogeneity resulting from the interstratification of different layer types, each exhibiting a specific hydration state.
The detailed study of the hydration properties of a low-charge montmorillonite (octahedral charge) has shown that the affinity of the interlayer cation for water rules the hydration state and the thickness of hydrated smectite layers. If the layer charge is increased, the transition between the different hydration states is shifted, following a water desorption isotherm, towards lower relative humidities. In addition, the hydration of studied beidellites (tetrahedral charge) was shown to be more heterogeneous than that of montmorillonites. The developed methodology also allowed describing the structural modifications resulting from a chemical perturbation (chlorinated anionic background, pH). Finally, the link between the thickness of elementary layers and the amount of interlayer water molecules has been evidenced. A new structure model has also been determined for these interlayer species allowing an improved description of their positional distribution in bi-hydrated interlayers.