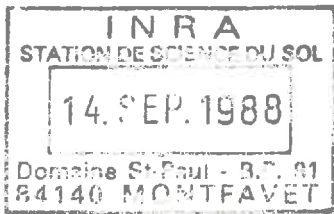


TH-KA 8

Avec tous mes sentiments

Olivier

FB16



ulp

U.E.R. DES SCIENCES DE LA VIE ET DE LA TERRE
INSTITUT DE GÉOLOGIE
STRASBOURG

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG
MENTION : GÉOLOGIE

par

Olivier TOURET

STRUCTURE DES ARGILES HYDRATÉES THERMODYNAMIQUE DE LA DÉSHYDRATATION ET DE LA COMPACTION DES SMECTITES

Soutenu publiquement le 29 janvier 1988 devant la Commission d'examen :

MM. Y. TARDY, Président
B. FRITZ, Rapporteur interne
J.C. PETIT, Rapporteur externe
C.H. PONS
R. PUSCH

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	3
CHAPITRE I - Caractérisation des matériaux argileux.....	5
CHAPITRE II - Isothermes de déshydratation	21
CHAPITRE III - Répartition de l'eau dans les argiles à saturation..	51
CHAPITRE IV - Energies d'hydratation - Variations de la sélectivité cationique des minéraux argileux en fonction de l'acti- vité de l'eau.....	89
CHAPITRE V - Etude du liquide interstitiel extrait par presse hydraulique d'un échantillon argileux.....	117
CHAPITRE VI - Energie libre de formation des minéraux hydratés et déshydratés.....	131
CONCLUSIONS GENERALES	141
BIBLIOGRAPHIE	155
Table des matières	161
Liste des tableaux	165
Liste des figures	169
Planches photographiques	173
ANNEXES	187

AVANT-PROPOS

Au moment de clore ces trois années consacrées à la préparation de cette thèse, j'aimerais remercier tous ceux qui, par leur amitié, leur collaboration et leurs encouragements, m'ont permis de mener à bien ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à Mr Yves TARDY, directeur du Centre de Sédimentologie et de Géochimie de la Surface, qui m'a initié à la recherche en géochimie et qui a toujours été pour moi un directeur de travail extrêmement attentif.

Je remercie aussi particulièrement Mr Bertrand FRITZ qui, malgré son emploi du temps chargé, a toujours été disponible pour de bénéfiques explications et discussions.

Messieurs C.H PONS et D. TESSIER m'ont apporté tout leur soutien dans l'utilisation de techniques d'observation sophistiquées (DAPX, MEB et MET) que je ne connaissais pas. Ils resteront toujours pour moi des interlocuteurs de confiance.

Je remercie Messieurs R. PUSCH et J.C. PETIT d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et de m'avoir montré quels étaient les impératifs d'un travail de recherche appliquée.

J'ai aussi une pensée particulière pour Monsieur Alain CLEMENT qui n'a jamais compté son temps pour faire de l'ignare en informatique que j'étais un utilisateur un tant soit peu averti. De la même façon, Mme Gabrièle EHRET et M Gérard KREMPP ont toujours été pour moi des compagnons de travail fort agréables, alliant gentillesse et compétence.

Je tiens à remercier également l'ensemble du personnel du Centre de Sédimentologie et de l'Institut de Géologie qui a toujours été disponible pour me faciliter la tâche.

Enfin, le plus grand merci je le dois à Brigitte et Caroline qui savent être un réconfort précieux dans les moments difficiles. J'espère ne pas leur avoir fait endurer une épreuve trop pénible.

INTRODUCTION

La principale caractéristique physicochimique des phases minérales argileuses par rapport aux autres phases minérales réside dans leur aptitude à fixer de l'eau en quantité importante. Cette hydratation provient:

- de l'hydratation des cations compensateurs du déficit de charge interfoliaire;

- de la rétention d'eau par les feuillets eux-mêmes ainsi que par l'arrangement des feuillets entre-eux.

Il en résulte les propriétés bien connues de gonflement des argiles qui sont ainsi des minéraux à géométrie variable et à composition variable. Bien que les systèmes argile-eau aient déjà fait l'objet d'un grand nombre d'études, on connaît mal les énergies mises en jeu par ces phénomènes. Il est alors très difficile de comprendre la mise en place de ces structures complexes et donc de prévoir leur comportement.

Une modélisation précise de la stabilité et du comportement des minéraux argileux serait pourtant un outil important, qui permettrait d'utiliser les argiles comme géothermomètre, et dont l'application serait directe tant en géologie (diagénèse des réservoirs pétroliers, géothermie, stockage profond) qu'en science du sol (stabilité structurale, fertilité, épendage et pollution de surface).

L'étude entreprise ici vise, à partir d'observations fines de la structure et de la microtexture des échantillons ainsi que de leur comportement au cours de la déshydratation, à acquérir les données thermodynamiques indispensables à la compréhension de la stabilité des minéraux argileux.

La première étape de ce travail, mené sur des matériaux argileux bruts, a consisté à déterminer précisément la composition chimique et minéralogique de chaque échantillon, afin d'établir la formule structurale de chaque phase minérale argileuse caractéristique d'un matériau.

Ensuite, en faisant varier l'activité de l'eau au sein de l'échantillon, on observe les différences de comportement des minéraux argileux au cours de la déshydratation. Ceci permet de montrer toute l'importance de la composition chimique du feuillet, de l'intensité et la localisation du déficit de charge du feuillet ainsi que de la nature du cation compensateur de ce déficit de charge.

L'exploitation des isothermes de déshydratation montre que, lorsque l'activité de l'eau diminue, l'eau n'est pas retenue uniquement dans les espaces interfoliaires. Il s'avère alors important, pour comprendre les mécanismes régissant la rétention de l'eau par l'échantillon au cours de la déshydratation, de bien connaître la structure et la microtexture des échantillons à saturation, c'est-à-dire, en équilibre avec une eau d'activité égale à l'unité. C'est l'objet du chapitre III dans lequel, en utilisant des méthodes d'observation fines telles la microscopie électronique à balayage et à transmission ainsi que la diffusion des rayons X aux petits angles, on s'attache à mettre en évidence, lorsqu'elles existent, trois types d'unités structurales définies par PONS (1980) et TESSIER (1984). Ce sont:

- le feuillet;
- la particule, qui est constituée par un empilement de feuillets;
- l'agrégat, qui est un assemblage de particules.

Dans le cas des échantillons dont le déficit de charge est compensé par le magnésium ou le calcium, il est en outre possible de préciser la répartition de l'eau entre les différents types de pores (intraparticulaire, interparticulaire et interagrégats).

La seconde partie est ensuite consacrée à la traduction, en termes de données thermodynamiques des observations faites précédemment. Ainsi, dans le chapitre IV, l'intégration des isothermes de déshydratation permet d'acquérir, pour chaque échantillon, l'énergie d'hydratation en fonction de l'activité de l'eau. On montre alors que ce ne sont pas les minéraux les plus hydratés à saturation qui présentent les énergies d'hydratation les plus fortes.

La connaissance de l'énergie d'hydratation de chacune des argiles étudiées permet d'une part, de montrer l'influence de l'hydratation sur le produit de solubilité d'un phyllosilicate, et d'autre part, de proposer un modèle de prévision des variations de sélectivité du feuillet vis-à-vis des cations de la solution lorsque l'activité de l'eau diminue. Ce modèle démontre l'augmentation de stabilité des feuillets et des cations déshydratés lorsque l'activité de l'eau diminue.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à l'estimation de l'énergie d'hydratation des feuillets argileux en fonction de leur charge. On montre ainsi que, selon le type de phases minérales considéré, l'énergie d'hydratation peut augmenter ou diminuer avec la charge du feuillet. Certains micas présentant alors une énergie d'hydratation positive seraient hydrophobes et ne seraient donc pas stables dans l'eau.

CHAPITRE I

CARACTERISATION DES MATERIAUX ARGILEUX.

Dans ce travail, neuf matériaux argileux, choisis pour leurs différences de nature minéralogique ou de composition chimique, sont utilisés. La plupart de ces matériaux a déjà fait l'objet d'une série de travaux présentés par KAMEL (1980), JOUANY (1981), VALLES (1981), KEHRES (1983), RICO (1984), TURKI (1983,1987) et TARDY et TOURET (1987).

La phase phylliteuse de chaque échantillon est constituée soit de smectites, soit de vermiculite, d'illite ou de kaolinite. Cependant, l'origine commerciale ou industrielle des matériaux laisse prévoir la présence d'une quantité non négligeable d'impuretés. Par commodité, on a conservé la nomenclature commerciale, même si elle ne rend pas exactement compte de la composition du matériau.

Il s'agit des neuf échantillons suivants:

- Hectorite d'Hector, Californie (USA)
- Montmorillonite du Wyoming, Upton (USA)
- Montmorillonite de Camp-Berteaux (Maroc)
- Nontronite d'Allentown, Pennsylvanie (USA)
- Argile d'Esperce, région de Toulouse (France)
- Smectite d'Aix, Aix-en-Provence (France)
- Vermiculite de Santa Ollala (Espagne)
- Illite du Buntsandstein des Vosges (France)
- Kaolinite de Géorgie (USA)

I- PREPARATION DES ECHANTILLONS

Pour réaliser les expériences, on a utilisé les matériaux bruts, après séchage à 110°C pendant 48 heures, broyage au broyeur vibreur durant 2 minutes et tamisage à 125 μm .

La température de 110°C choisie pour le séchage peut paraître élevée, mais elle permet de niveler les différences de comportement qui pourraient provenir des histoires hydriques des échantillons. En effet, l'application d'une contrainte hydrique importante telle que le séchage à 110°C permet d'obtenir un état de référence commun pour tous les échantillons. Cependant, TESSIER (1984) a montré que ce séchage affectait les propriétés de gonflement ultérieur des matériaux.

Une procédure différente a été suivie pour l'argile d'Esperce et pour l'illite des Vosges. L'argile d'Esperce a été extraite à partir du sol total, traité à l'eau oxygénée pour extraire la matière organique et à l'acide

Tableau I - Analyses chimiques des matériaux bruts
(1) d'après Turki (1983) et (2) Kamel (1980).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	FeO	Mn ₃ O ₄	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	Perte à 1000°C	Somme
Hectorite d'Hector	1	22,30	17,90	25,00	0,30	---	0,01	0,07	0,15	0,05	---	32,99	99,70
	2	56,60	25,60	2,60	0,30	0,00	0,00	0,05	0,17	0,23	1,25	11,11	99,11
Montmorillonite du Wyoming	1	60,80	2,28	2,30	4,10	---	0,05	0,16	0,49	0,60	---	9,77	99,05
	2	63,50	2,21	2,60	3,72	0,16	0,00	0,14	0,40	0,47	---	2,33	95,83
Montmorillonite de Camp-Berteaux	1	57,40	4,30	2,60	3,60	---	0,03	0,48	0,15	0,82	---	11,62	100,50
	2	60,70	3,79	4,00	3,24	0,14	0,00	0,42	0,11	0,41	---	7,85	99,76
Nontronite de Pennsylvanie	1	55,30	0,69	2,60	26,40	---	0,06	0,31	0,06	0,29	---	10,07	100,68
	2	48,20	0,10	2,40	34,89	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	---	6,98	101,07
Argile d'Esperce	1	47,80	2,37	2,00	8,10	---	0,05	0,67	0,17	2,78	---	11,45	99,79
	2	47,70	2,00	1,90	9,00	0,00	0,00	0,55	0,23	2,72	---	8,95	98,35
Vermiculite de Santa Ollala	1	35,50	23,40	4,00	4,27	0,33	0,13	0,30	0,05	2,18	---	13,92	100,68
	2	37,50	22,80	5,40	4,62	0,34	0,00	0,29	0,00	0,00	---	11,80	99,45
Illite des Vosges	1	50,40	3,00	0,60	3,54	1,06	0,02	0,44	0,18	6,95	---	7,44	100,43
	2	46,30	0,15	0,40	0,93	0,07	0,01	2,14	0,05	0,13	---	13,23	100,41
Kaolinite de Géorgie	1	48,70	0,12	0,22	1,10	0,00	0,00	2,20	0,00	0,13	---	13,30	99,88
	2	46,30	0,12	0,22	1,10	0,00	0,00	2,20	0,00	0,13	---	13,30	99,88

% pourcentage pondéral.

--- non dosé. Lorsque FeO n'est pas dosé, le fer total est rapporté à Fe₂O₃.

* L'hectorite est utilisée dans deux états différents:

(1) sans décarbonatation

(2) après décarbonatation

chlorhydrique (HCl N/10) pour éliminer le calcaire. Le sol est ensuite traité avec une solution d'hexamétaphosphate de sodium à 4%. Le matériel est ensuite mis en suspension dans l'eau et la fraction fine est extraite par siphonnage.

L'illite des Vosges a été extraite sans traitement particulier à partir de la roche par mise en suspension et siphonnage de la fraction fine.

Après ces premiers traitements, chaque matériau est divisé en six parts aussi homogènes que possible. L'une de ces parts est conservée comme témoin de référence alors que les cinq autres sont saturées respectivement par Li, Na, K, Mg, Ca.

La saturation d'un échantillon par un cation est menée selon le protocole suivant.

(a) Le matériau, mis en suspension dans une solution normale du cation choisi, est agité mécaniquement pendant une heure puis il est centrifugé. Le culot de centrifugation est remis en suspension et agité pendant une heure. Cette opération est répétée cinq fois.

(b) L'échantillon est ensuite lavé à l'eau distillée jusqu'à disparition des chlorures (test au nitrate d'argent négatif). La séparation entre phase solide et phase liquide est faite par centrifugation (pour les cations Mg et Ca) ou par dialyse pour les autres cations.

(c) Les échantillons sont ensuite séchés à 110°C à l'étuve, broyés puis tamisés à nouveau à 125 μm .

II- COMPOSITION DES DIFFERENTS MATERIAUX BRUTS.

Les résultats des analyses chimiques effectuées sur les matériaux bruts sont reportés dans le tableau I. Les analyses montrent une bonne reproductibilité sauf dans le cas de la nontronite et de l'hectorite. Les pourcentages en Al_2O_3 et Fe_2O_3 contenus dans la nontronite, diffèrent sensiblement d'une analyse à l'autre. Ceci peut provenir de l'hétérogénéité des échantillons qui ne sont pas constitués d'une seule phase.

Dans le cas de l'hectorite, les analyses chimiques données par KAMEL (1980) et TURKI (1983) montrent que ce matériau a été utilisé dans deux états différents:

- soit après décarbonatation partielle, ce qui correspond à un pourcentage de CaO de 2,6 % (analyse de KAMEL, 1980).
- soit à l'état brut, ce qui correspond à un pourcentage de CaO de 25 % (analyse de TURKI, 1983);

La composition minéralogique des matériaux bruts est donnée dans le tableau II. Ce tableau est obtenu tout d'abord par estimation semi-quantitative à partir des diagrammes de rayons X sur poudre (par intégration puis normalisation de la surface des pics), puis affiné à partir des résultats des analyses chimiques. Cette estimation montre qu'on ne peut pas atteindre directement les formules structurales des phases argileuses à partir des analyses du tableau I.

En effet, presque tous les échantillons contiennent du quartz dans des proportions allant de quelques fractions de % (hectorite) à environ 20% (argile d'Esperce). L'hectorite contient aussi une grande quantité d'impuretés carbonatées (calcite et dolomite) alors que l'argile d'Esperce

Tableau II - Composition minéralogique des matériaux bruts.

	Argile	Quartz	Calcite	Dolomite	Illite	Feldspath	Cristobalite	Kaolinite
Hectorite d'Hector non décarbonatée	50%	Traces	20-25%	20-25%	----	Traces	----	----
Hectorite d'Hector décarbonatée	80%	Traces	5-10%	5-10%	----	Traces	----	----
Montmorillonite du Wyoming	85%	5-10%	----	----	----	5%	----	----
Montmorillonite de Camp-Berteaux	82%	10%	----	----	----	10%	----	----
Nontronite de Pennsylvanie	85%	5%	----	----	----	2%	8%	----
Argile d'Esperce matériau brut	50%	5-10%	----	----	30-35%	5%	----	5%
Argile d'Esperce fraction < 2 μ m	80%	Traces	----	----	15%	Traces	----	<5%
Vermiculite de Santa Ollala	99%	1%	----	----	----	----	----	----
Smectite d'Aix	90%	10%	----	----	----	----	----	----
Illite des Vosges	#100%	Traces	----	----	----	----	----	----
Kaolinite de Géorgie	95%	5%	----	----	----	----	----	----

% pourcentage pondéral

comprend une quantité importante d'illite. Les feldspaths sont présents à l'état de trace dans l'hectorite et la nontronite tandis qu'on les trouve en quantité plus importante dans la montmorillonite du Wyoming, la montmorillonite de Camp-Berteaux et l'argile d'Esperce.

Il a donc paru nécessaire d'affiner les analyses de façon à prendre en compte les impuretés lorsqu'elles sont présentes en quantités non négligeables. Pour ce faire, on procède tout d'abord à une séparation de la fraction inférieure à 2 μ m par sédimentation. La composition ainsi que la quantité de la fraction inférieure à 2 μ m contenue dans chaque matériau sont données dans le tableau III. Ce tableau donne aussi la composition de la fraction supérieure à 2 μ m recueillie lors de l'extraction.

Le tableau III montre que, s'il reste en général très peu d'argile dans la fraction supérieure à 2 μ m, il reste encore des impuretés dans la fraction inférieure à 2 μ m.

Ce type de séparation n'a pas de sens pour la vermiculite de Santa Ollala et l'illite des Vosges dont les particules sont de grande taille, souvent supérieure à 2 μ m.

En fait, on peut classer les matériaux en deux catégories:

- (a) ceux qui sont constitués essentiellement par une phase phyllosilicatée (montmorillonite du Wyoming, montmorillonite de Camp-Berteaux, nontronite, vermiculite, smectite d'Aix, illite et kaolinite);
- (b) ceux qui contiennent une grande quantité d'impuretés (hectorite et argile d'Esperce).

Tableau IIIa - Composition minéralogique de la fraction < 2 μm (en pourcentage pondéral).

	% < 2 μm	Argile	Quartz	Calcite	Dolomite	Illite	Feldspath	Kaolinite
Hectorite d'Hector	62	80%	----	10%	10%	----	----	----
Montmorillonite du Wyoming	85	95%	5%	----	----	----	Traces	----
Montmorillonite de Camp-Berteaux	82	95%	5%	----	----	----	Traces	----
Nontronite de Pennsylvanie	94	90-95%	5%	----	----	----	Traces	----
Argile d'Esperce	65	80%	----	----	----	15%	Traces	5%

Tableau IIIb - Composition minéralogique de la fraction > 2 μm (en pourcentage pondéral).

	% > 2 μm	Argile	Quartz	Calcite	Dolomite	Illite	Feldspath	Kaolinite
Hectorite d'Hector	38	----	----	49%	49%	----	2%	----
Montmorillonite du Wyoming	15	5-10%	50%	----	----	----	40%	----
Montmorillonite de Camp-Berteaux	18	5%	95%	----	----	----	----	----
Nontronite de Pennsylvanie	6	----	80%	----	----	----	20%	----

III- CARACTERISATION DE LA PHASE ARGILEUSE DES MATERIAUX ETUDIES.

A. FORMULES STRUCTURALES

1. Signification d'une formule structurale.

Une formule structurale est la traduction d'une analyse chimique en termes de répartition des ions entre les différents sites de la maille. Il est alors évident qu'on ne peut donner avec certitude la composition d'un feuillet que si l'on est capable d'obtenir une analyse chimique qui ne corresponde qu'à la phase phylliteuse. Comme c'est très rarement le cas lorsqu'on travaille avec des matériaux bruts, il faut vérifier que la formule structurale établie est compatible avec d'autres paramètres, tels que la capacité d'échange et le paramètre b, qui lui sont liés et que l'on peut mesurer.

Tableau IV - Analyses chimiques des fractions inférieures à 2 µm en pourcentage pondéral.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	FeO	Mn ₃ O ₄	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	Perte à 1000°C	Somme
Hectorite d'Hector	41,50	1,30	23,50	12,60	0,30	0,04	0,00	0,06	1,35	0,14	0,71	19,69	101,15
Montmorillonite du Wyoming	59,99	19,75	2,23	0,00	3,82	0,20	0,03	0,40	2,96	0,00	0,20	7,34	96,82
Montmorillonite de Camp-Berteaux	59,60	18,00	3,64	0,50	3,10	0,40	0,03	0,50	2,82	0,68	-----	9,04	98,31
Nontronite de Pennsylvanie	56,20	4,70	0,65	0,00	27,96	0,04	0,05	0,26	3,61	0,13	0,003	6,20	99,80
Argile d'Esperce	56,32	21,70	3,38	0,00	2,90	-----	0,02	0,13	2,69	1,26	-----	11,66	99,99
Smectite d'Aix	57,20	22,50	1,17	2,00	8,20	0,072	0,00	0,00	0,05	0,50	-----	7,23	99,93

----- non dosé

Tableau V - Capacité d'échange cationique (C.E.C, meq/100g) des échantillons étudiés.

	Matériau brut	100% d'argile	Théorique
Hectorite d'Hector	35	70	71
Montmorillonite du Wyoming	88	103	104
Montmorillonite de Camp-Berteaux	102	124	135
Nontronite de Pennsylvanie	80	95	95
Argile d'Esperce	72	120	118
Vermiculite de Santa Ollala	201	201	200
Smectite d'Aix	75	83	87

2. Détermination des formules structurales des matériaux utilisés.

a) Matériaux majoritairement argileux.

Pour les matériaux ne contenant qu'une faible quantité d'impuretés, l'établissement de la formule structurale est immédiate à partir de l'analyse chimique de la fraction inférieure à $2 \mu\text{m}$ (Tableau IV). Les comparaisons des capacités d'échange calculées et mesurées (Tableau V) sont satisfaisantes, sauf dans deux cas.

α) Montmorillonite de Camp-Berteaux.

La capacité d'échange calculée (135 meq / 100g) est supérieure à celle qui est mesurée (124 meq / 100g).

TESSIER et PEDRO (1986) ont constaté que, lorsque la charge interfoliaire d'une smectite est supérieure à 0,45 équivalents par demi-maille, une part de la capacité d'échange est systématiquement saturée par du potassium non échangeable. En appliquant ce raisonnement ici, il faut soustraire de la capacité d'échange théorique les 16 meq / 100g qui correspondent au potassium. Les deux valeurs de capacité d'échange théorique (119 meq / 100g) et mesurée (124 meq / 100g) sont alors compatibles.

β) Nontronite de Pennsylvanie.

Dans ce cas, la formule structurale déduite de l'analyse chimique corrigée conduit à une capacité d'échange calculée (130 meq / 100g)

Tableau VI - Composition en oxydes correspondant aux formules structurales (en pourcentage pondéral).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	FeO	Mn ₃ O ₄	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	Perte à 1000°C	Somme
Hectorite d'Hector	64,74	2,03	28,31	0,00	0,47	0,05	0,00	0,09	2,10	0,22	1,10	2,72	101,78
Montmorillonite du Wyoming	59,99	19,75	2,23	0,00	3,82	0,20	0,03	0,40	2,96	0,00	0,20	7,34	96,82
Montmorillonite de Camp-Berteaux	59,60	18,00	3,64	0,50	3,10	0,40	0,03	0,50	2,82	0,68	---	9,04	98,31
Nontronite de Pennsylvanie	52,92	5,82	0,77	---	32,50	---	---	---	2,95	---	---	6,88	101,84
Argile d'Espere	57,50	21,22	3,52	---	3,03	---	---	0,14	3,40	---	---	10,00	98,81
Vermiculite de Santa Ollala	36,75	16,65	23,10	4,00	4,44	0,30	0,07	0,29	0,05	2,18	---	12,86	100,69
Smectite d'Aix	57,20	22,50	1,17	2,00	8,20	0,072	0,00	0,00	0,05	0,50	---	7,23	99,93
Illite des Vosges	49,90	24,23	2,62	0,20	4,00	---	0,03	0,66	0,53	7,14	---	10,02	99,42
Kaolinite de Géorgie	47,50	35,55	0,13	0,30	1,01	---	0,00	2,17	0,00	0,13	---	13,27	100,06

incompatible avec celle mesurée sur le matériau (95 meq / 100 g). Il est donc nécessaire d'apporter de nouvelles corrections.

Comme les analyses faites par KAMEL (1980) et DUPLAY (1982) sur le même matériau semblent indiquer une présence plus importante de fer et d'aluminium dans l'échantillon ainsi qu'une tendance à l'excès de charge octaédrique, on a choisi arbitrairement d'ajuster la capacité d'échange théorique à la capacité d'échange mesurée en ajoutant de l'aluminium et du fer dans l'octaédre. La composition en oxydes correspondant à cet ajustement est donnée dans le tableau VI.

On verra par la suite que le paramètre *b* mesuré sur la nontronite correspond de façon satisfaisante à ceux qui sont calculés à partir de la formule structurale.

b) Matériaux contenant une grande quantité d'impuretés.

Dans ce cas, on ne peut calculer la formule structurale qu'après avoir corrigé les analyses chimiques des matériaux (hectorite et argile d'Esperce), ce qui rend la précision de la formule structurale établie beaucoup moins sure.

α) Pour l'hectorite d'Hector, les corrections portent uniquement sur l'élimination des carbonates présents dans les différentes fractions.

β) Dans le cas de l'argile d'Esperce, les formules structurales découlant des analyses chimiques de fractions inférieures à 2 μm montrent que le déficit de charge interfoliaire serait compensé en partie par du potassium non échangeable.

Ceci serait tout à fait compatible avec les observations de TESSIER et PEDRO (1986) déjà mentionnées dans le cas de la montmorillonite de Camp-Berteaux.

Cependant, dans le cas de l'argile d'Esperce, l'analyse des diagrammes de rayons X sur poudre montre la présence d'illite dans tous les échantillons, ce qui laisse supposer que le potassium non échangeable appartient plutôt à de l'illite mélangée à la smectite.

On corrige alors l'analyse chimique en supposant que cette illite a la même composition octaédrique que la smectite et qu'elle a un déficit de charge de 0,8 équivalent entièrement compensé par du potassium.

Les compositions en oxydes après corrections sont données dans le tableau VI et les formules structurales correspondantes dans le tableau VII.

On obtient ainsi différents types de feuillets:

- à forte substitution tétraédrique (vermiculite, illite, nontronite et smectite d'Aix);
- à faible substitution tétraédrique (montmorillonites du Wyoming et de Camp-Berteaux, hectorite et argile d'Esperce);
- dioctaédriques alumineux (montmorillonites du Wyoming et de Camp-Berteaux, argile d'Esperce, smectite d'Aix et illite);
- dioctaédriques ferriques (nontronite);
- trioctaédriques magnésiens (hectorite et vermiculite).

Ces paramètres cristallographiques sont résumés dans le tableau VIII.

Pour la suite du travail, on supposera que l'échange cationique interfoliaire est total (sauf dans le cas de l'illite), même s'il ne s'agit que d'une approximation.

Tableau VII - Formules structurales.

Hectorite d'Hector
 $(Si_{3,95} Al_{0,05})(Al_{0,10} Fe^{3+}_{0,02} Li_{0,27} Mg_{2,57}) O_{10}(OH)_2 Na_{0,26} K_{0,02}$

Montmorillonite du Wyoming
 $(Si_{3,97} Al_{0,03})(Al_{1,51} Fe^{3+}_{0,19} Fe^{2+}_{0,01} Ti_{0,02} Mg_{0,22}) O_{10}(OH)_2 Na_{0,39}$

Montmorillonite de Camp-Berteaux
 $(Si_{3,98} Al_{0,02})(Al_{1,39} Fe^{3+}_{0,16} Fe^{2+}_{0,02} Ti_{0,02} Mg_{0,37}) O_{10}(OH)_2 Na_{0,36} Ca_{0,04} K_{0,06}$

Nontronite de Pennsylvanie
 $(Si_{3,71} Al_{0,29})(Al_{0,18} Fe^{3+}_{1,71} Ti_{0,015} Mg_{0,08}) O_{10}(OH)_2 Na_{0,40}$

Argile d'Esperce
 $(Si_{3,84} Al_{0,16})(Al_{1,51} Fe^{3+}_{0,15} Ti_{0,007} Mg_{0,35}) O_{10}(OH)_2 Na_{0,44}$

Vermiculite de Santa Ollala
 $(Si_{2,70} Al_{1,30})(Al_{0,16} Fe^{3+}_{0,25} Fe^{2+}_{0,02} Ti_{0,01} Mg_{2,59}) O_{10}(OH)_2 Na_{0,01} Ca_{0,30} K_{0,20}$

Smectite d'Aix
 $(Si_{3,75} Al_{0,25})(Al_{1,49} Fe^{3+}_{0,41} Mg_{0,11}) O_{10}(OH)_2 Ca_{0,14} Na_{0,006} K_{0,042}$

Illite des Vosges
 $(Si_{3,48} Al_{0,52})(Al_{1,49} Fe^{3+}_{0,18} Fe^{2+}_{0,06} Ti_{0,03} Mg_{0,26}) O_{10}(OH)_2 Na_{0,22} K_{0,53}$

Kaolinite de Georgie
 $(Si_{2,00})(Al_{1,86} Fe^{3+}_{0,04} Ti_{0,06} Mg_{0,01}) O_5(OH)_4 Na_{0,04}$

Tableau VIII - Paramètres cristallographiques.

	charge tétraédrique	charge octaédrique	charge du feuillet	nbre d'atome dans l'octaèdre	P.M.(g) demi-maille	C.E.C meq/100g
Hectorite d'Hector	-0,05	-0,23	+0,28	2,96	381	71
Montmorillonite du Wyoming	-0,03	-0,36	+0,39	1,95	373	104
Montmorillonite de Camp-Berteaux	-0,02	-0,49	+0,51	1,96	376	135
Nontronite de Pennsylvanie	-0,29	-0,11	+0,40	1,99	418	95
Argile d'Esperce	-0,16	-0,29	+0,44	2,01	374	118
Vermiculite de Santa Ollala	-1,30	+0,49	+0,81	3,03	408	200
Smectite d'Aix	-0,25	-0,08	+0,33	2,01	379	87
Illite des Vosges	-0,52	-0,23	+0,75	2,02	393	55
Kaolinite de Géorgie	0,00	-0,04	+0,04	1,97	261	0,015

B. PARAMETRES DE MAILLE.

1. Calcul du paramètre b.

Plusieurs auteurs proposent des formules permettant d'estimer le paramètre b de la maille d'une argile à partir de sa formule structurale. Les formules retenues ici sont celles de:

- BRINDLEY et MAC EWAN (1953):

$$b(\text{Å}) \text{ smectite dioctaédrique} = 8,92 + 0,06\text{Al}^{\text{IV}} + 0,09\text{Fe}^{3+\text{VI}} + 0,18\text{Mg}^{\text{VI}} + 0,27\text{Fe}^{2+\text{VI}}$$

$$b(\text{Å}) \text{ smectite trioctaédrique} = 9,19 + 0,06\text{Al}^{\text{IV}} - 0,12\text{Al}^{\text{VI}} - 0,06\text{Fe}^{3+\text{VI}} + 0,06\text{Fe}^{2+\text{VI}}$$

- RADOSLOVICH (1962):

$$b(\text{Å}) \text{ montmorillonite} = 8,944 + 0,096\text{Mg}^{\text{VI}} + 0,096\text{Fe}^{3+\text{VI}} + 0,037\text{Al}^{\text{IV}}$$

$$b(\text{Å}) \text{ kaolin} = 8,923 + 0,125\text{Mg}^{\text{VI}} + 0,079\text{Fe}^{3+\text{VI}} + 0,229\text{Fe}^{2+\text{VI}} + 0,28\text{Mn}^{\text{VI}} + 0,17\text{Ti}^{\text{VI}}$$

- VIEILLARD et TARDY (1980):

$$b(\text{Å}) = 8,957 + 0,083\text{Mg}^{\text{VI}} + 0,088\text{Fe}^{3+\text{VI}} + 0,126\text{Fe}^{2+\text{VI}} + 0,037\text{Al}^{\text{IV}}$$

Les résultats des calculs correspondant à ces formules sont reportés dans le tableau IX.

2. Mesure du paramètre b.

La position de la raie 060 sur le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre (effectué à l'humidité relative du laboratoire) permet d'estimer la valeur du paramètre b grâce à la formule:

$$b(\text{Å}) = 6 \times (\text{position raie 060 en Å})$$

Dans la pratique, on effectue pour chaque argile au moins une mesure pour chaque cation compensateur du déficit de charge interfoliaire. Bien qu'il ait déjà été établi que le paramètre b variait en fonction du cation compensateur (SUQUET, 1978), la précision de nos mesures n'est pas suffisante pour quantifier ces variations. Pour chaque type d'argile, on effectue alors la moyenne des mesures effectuées, ce qui conduit aux paramètres b expérimentaux reportés dans le tableau IX.

3. Comparaison des b calculés et mesurés.

L'observation du tableau IX montre une bonne adéquation entre les paramètres b calculés et mesurés pour les minéraux dioctaédriques. En revanche, cette adéquation est beaucoup moins bonne lorsqu'il s'agit de minéraux trioctaédriques.

RADOSLOVICH (1962) donne une explication de ce phénomène. Pour établir statistiquement une formule de calcul de b, il est nécessaire de fixer des conditions d'expérience strictes, qui sont rarement remplies dans le cas des

minéraux trioctaédriques. La formule donnée est alors moins précise et surestime souvent la valeur de b.

On peut aussi noter que le paramètre b mesuré pour l'hectorite d'Hector est le même que celui mesuré par KERR *et al.* (1950) pour une hectorite de composition comparable.

Tableau IX - Comparaison entre b mesuré et b calculé pour les argiles étudiées.

	b(Å) mesuré	(1)	b(Å) calculé (2)	(3)
	Hectorite d'Hector	9,12	9,180	9,194
Montmorillonite du Wyoming	8,97	8,981	8,985	8,994
Montmorillonite de Camp-Berteaux	8,97	9,008	8,996	9,005
Nontronite de Pennsylvanie	9,11	9,106	9,127	9,125
Argile d'Esperce	9,00	9,006	8,998	9,005
Vermiculite de Santa Ollala	9,21	9,231	9,263	9,242
Smectite d'Aix	9,00	8,992	9,003	9,011
Kaolinite de Géorgie	8,97	8,925	8,938	8,961

(1) BRINDLEY et MAC EWAN (1953)

(2) RADOSLOVICH (1962)

(3) VIEILLARD et TARDY (1980)

D'autre part, bien que la nontronite soit un minéral dioctaédrique, le paramètre b mesuré ou calculé se rapproche fortement de celui des minéraux trioctaédriques. Cette anomalie a déjà été mentionnée par plusieurs auteurs MAC EWAN (1961), RUSSELL et CLARK (1978) et DESPRAIRIES (1983). Ce dernier propose aussi d'affiner la frontière fixée habituellement à 1,51 Å pour la raie d060 entre les smectites dioctaédriques (<1,51 Å) et trioctaédriques (>1,51 Å). Ainsi une raie d060 comprise entre:

1,50 et 1,51 Å indiquerait la présence d'une smectite alumineuse;
1,51 et 1,52 Å indiquerait la présence d'une smectite ferrifère;
1,52 et 1,53 Å indiquerait la présence d'une smectite magnésienne.
Les valeurs de b du tableau IX confirment ses observations.

Il semble possible de donner une explication à cette évolution du paramètre b. Lorsqu'il y a substitution de Si par Al ou Fe dans le tétraèdre, ceci entraîne une déformation qui tend à augmenter la taille du cristal. RADOSLOVICH (1961), BRINDLEY et BROWN (1980) montrent que cette augmentation de taille est généralement compensée par une rotation, en direction opposée, dans le plan 001 de deux tétraèdres adjacents.

D'autre part, la présence de Fe³⁺ dans l'octaèdre produit aussi une déformation qui tend à augmenter la valeur du paramètre b.

Lorsque ces deux effets se conjuguent, la distorsion devient importante. Ainsi, RUSSELL et CLARK (1978) soulignent le cas de nontronites pour lesquelles b est de 9,20 et 9,21 Å, ce qui est très supérieur aux valeurs habituellement admises pour les minéraux dioctaédriques.

L'étude en spectroscopie mossbauer de ces échantillons (GOODMANN *et al.*, 1976) montre qu'il y a alors substitution de Si par Fe dans le tétraèdre. En revanche, dans le cas d'une nontronite de composition très proche de celle de la nontronite de Pennsylvanie, cette même étude montre qu'il n'y a pas de substitution ferrique dans le tétraèdre.

Pour rendre compte de cet effet sur le paramètre b, DESPRAIRIES (1983) propose comme formule de calcul:

$$b(\text{Å}) = 8,953 + 0,087(\Sigma \text{Fe} + \text{Mg})$$

Appliquée à la nontronite de Pennsylvanie, cette formule donne une valeur du paramètre b de 9,109 Å très proche de la valeur mesurée (9,11 Å).

Dans la suite des calculs, on choisit d'utiliser systématiquement les valeurs mesurées.

Le paramètre a est ensuite déterminé à partir de b à l'aide de la relation:
$$a = b / \sqrt{3}$$

C. CHOIX DE LA TEMPERATURE CORRESPONDANT A L'ETAT DESHYDRATE.

L'état sec est défini comme étant celui où le feuillet est anhydre, ce qui signifie qu'il n'y a pas de molécule d'eau adsorbée, mais qu'il n'y a pas non plus déshydroxylation.

TESSIER (1984) montre par calcul que la température optimale pour atteindre cet état se situe à 490°C. L'argile est alors très proche de la déshydroxylation.

D'autre part, les courbes A.T.D données par TURKI (1987) montrent qu'entre 150 et 500°C la déshydratation est très progressive. Il est donc préférable de choisir une température sur ce plateau qui évite la déshydroxylation, l'erreur commise étant alors négligeable. Pour minimiser au maximum cette erreur, on choisit trois températures de chauffage (110, 350 et 500°C) et on suit la déshydratation des échantillons entre ces trois paliers.

Tableau X - Caractéristiques des argiles séchées à 110°C

		(1) d001	(2) V.M	(3) P.M	(4) d	(5) mH ₂ O	(6) mH ₂ O/Eq
Hectorite d'Hector	Mg	14,00	202,64	392	1,93	0,80	2,86
	Ca	14,50	209,87	394	1,88	0,75	2,68
	Li	13,20	191,06	405	2,12	1,60	5,71
	Na	11,90	172,24	391	2,27	0,60	2,14
	K	14,00	202,64	400	1,97	0,85	3,04
Montmorillonite du Wyoming	Mg	14,10	197,30	386	1,96	0,95	2,43
	Ca	13,50	188,90	387	2,05	0,80	2,05
	Li	11,20	156,72	384	2,45	0,95	2,43
	Na	9,80	137,13	385	2,81	0,65	1,67
	K	10,20	142,73	387	2,71	0,40	1,02
Montmorillonite de Camp-Berteaux	Mg	14,40	201,50	400	1,99	1,65	3,23
	Ca	14,40	201,50	400	1,99	1,45	2,84
	Li	10,10	141,33	394	2,79	1,50	2,94
	Na	10,20	142,73	396	2,78	1,15	2,25
	K	10,70	149,73	395	2,64	0,65	1,27
Nontronite de Pennsylvanie	Mg	14,40	207,80	452	2,18	2,10	5,25
	Ca	14,70	212,03	448	2,11	1,75	4,38
	Li	12,30	177,50	464	2,61	2,90	7,25
	Na	12,20	176,05	450	2,56	1,75	4,38
	K	10,80	155,85	447	2,87	1,20	3,00
Argile d'Esperce	Mg	14,50	204,36	401	1,96	1,75	3,98
	Ca	14,90	210,00	399	1,90	1,50	3,41
	Li	14,40	202,95	398	1,96	1,70	3,86
	Na	12,70	179,00	394	2,20	1,10	2,50
	K	12,20	171,95	404	2,35	1,30	2,96
Vermiculite de Santa Ollala	Mg	14,40	212,48	427	2,01	1,60	1,98
	Ca	12,80	188,87	436	2,31	1,80	2,22
	Li	12,00	177,07	424	2,40	1,70	2,10
	Na	12,00	177,07	413	2,33	0,40	0,49
	K	10,20	150,51	432	2,87	0,70	0,86
Illite des Vosges	Mg	10,00	141,10	402	2,85	0,59	0,79
	Ca	10,00	141,10	403	2,86	0,62	0,83
	Li	10,00	141,10	406	2,88	0,94	1,25
	Na	10,00	141,10	405	2,87	0,67	0,89
	K	10,00	141,10	408	2,89	0,66	0,88
Kaolinite de Géorgie	Mg	7,10	99,35	264	2,65	0,20	5,00
	Ca	7,10	99,35	262	2,64	0,10	2,50
	Li	7,10	99,35	265	2,67	0,30	7,50
	Na	7,10	99,35	264	2,66	0,20	5,00
	K	7,10	99,35	265	2,67	0,20	5,00

(1) d001 en Å

(2) Volume molaire en cm³ (12 oxygènes par maille, O₁₀(OH)₂)(3) Poids moléculaire en g (12 oxygènes par maille, O₁₀(OH)₂)(4) Masse volumique du feuillet hydraté (g/cm³) à 110°C(5) Nombre de moles d'eau (12 oxygènes par maille, O₁₀(OH)₂)

(6) Nombre de moles d'eau pour un équivalent cationique

Tableau XI - Caractéristiques des argiles à l'état déshydraté (350 ou 500°C).

		b(Å)	a(Å)	d001(Å)	V(cm ³)	P.M(g)	d
Hectorite d'Hector	Mg	9,12	5,27	9,70	140,40	378	2,69
	Ca			9,70	140,40	380	2,71
	Li			9,70	140,40	376	2,68
	Na			9,70	140,40	381	2,71
	K			10,00	144,74	385	2,66
Montmorillonite du Wyoming	Mg	8,97	5,18	9,50	132,93	369	2,78
	Ca			9,60	134,33	372	2,77
	Li			9,50	132,93	367	2,76
	Na			9,70	135,73	373	2,75
	K			9,80	137,13	380	2,77
Montmorillonite de Camp-Berteaux	Mg	8,97	5,18	9,60	134,33	370	2,75
	Ca			9,70	135,73	374	2,76
	Li			9,50	132,93	367	2,76
	Na			9,80	137,13	376	2,74
	K			9,90	138,53	384	2,77
Nontronite de Pennsylvanie	Mg	9,11	5,26	9,60	138,54	414	2,99
	Ca			9,60	138,54	417	3,01
	Li			9,50	137,09	412	3,00
	Na			9,70	139,98	418	2,99
	K			10,00	144,31	425	2,94
Argile d'Esperce	Mg	9,00	5,20	9,60	135,30	369	2,73
	Ca			9,70	136,71	373	2,73
	Li			9,40	132,48	367	2,77
	Na			9,80	138,12	374	2,71
	K			10,00	140,94	381	2,71
Vermiculite de Santa Ollala	Mg	9,21	5,32	10,00	147,56	398	2,69
	Ca			10,00	147,56	404	2,74
	Li			9,80	144,60	393	2,72
	Na			9,80	144,60	406	2,81
	K			10,20	150,51	419	2,79
Illite des Vosges	Mg	9,01	5,20	10,00	141,10	391	2,77
	Ca					392	2,78
	Li					389	2,76
	Na					393	2,78
	K					396	2,81
Kaolinite de Géorgie	Mg	8,97	5,18	7,10	99,35	260	2,62
	Ca					260	2,62
	Li					260	2,62
	Na					261	2,62
	K					261	2,63

$$a = b/\sqrt{3}$$

V(cm³) Volume molaire de l'argile (12 oxygènes par maille, O₁₀(OH)₂)

P.M Poids moléculaire en grammes (12 oxygènes par maille O₁₀(OH)₂)

d Densité du feuillet déshydraté

Si la déshydratation est progressive et continue entre 110 et 500°C, on considère qu'il n'y a pas eu déshydroxylation. Le poids sec est alors le poids après séchage à 500°C. C'est le cas de la montmorillonite du Wyoming, de la montmorillonite de Camp-Bertaux, de la nontronite de Pennsylvanie et de la vermiculite de Santa Ollala. En revanche, si la déshydratation est plus forte entre 350 et 500°C qu'entre 110 et 350°C, c'est-à-dire s'il y a un changement de pente entre les deux droites liant ces trois points, on considère que la déshydroxylation peut avoir eu lieu avant 500°C: le poids sec est alors pris comme étant le poids après séchage à 350°C. C'est ce qui se passe pour l'hectorite d'Hector, l'argile d'Esperce et la kaolinite de Géorgie.

Il est intéressant de noter que, dans le cas de la montmorillonite de Camp-Bertaux par exemple, cette méthode est suffisamment précise pour mettre en évidence une anomalie dans la déshydratation entre 110 et 350°C qui est visible à 200°C sur la courbe A.T.D présentée par TURKI (1987).

D. CARACTERISTIQUES DES ARGILES A L'ETAT DESHYDRATE ET A 110°C

En conclusion de ce chapitre, les tableaux X et XI donnent, pour chaque échantillon monosaturé par différents cations selon le protocole décrit au paragraphe I, les valeurs du volume molaire, du poids moléculaire et de la masse volumique après séchage à 110°C ainsi qu'à l'état déshydraté (350 ou 500°C).

Le volume molaire pour 12 oxygènes par maille est calculé selon la relation:

$$V(\text{Å}) = 1/2 (a.b.d001).Av$$

- avec:
- a, b paramètres de maille précédemment déterminés
 - d001 mesuré expérimentalement
 - Av: nombre d'Avogadro.

Les diagrammes de diffraction des rayons X qui permettent de déterminer b et d001 sont effectués à l'humidité relative du laboratoire (environ 60 %).

Le tableau XI donne en outre le nombre de moles d'eau qui restent adsorbées sur chaque échantillon après séchage à 110°C.

Dans la suite du travail, les teneurs en eau seront toujours exprimées par rapport à l'état déshydraté.

Chapitre II

ISOTHERMES DE DESHYDRATATION.

Dans cette partie du travail, les expériences de déshydratation précédemment effectuées par KEHRES (1983) ont été refaites et complétées.

Les isothermes de déshydratation de sept argiles, respectivement saturées par Mg, Ca, Li, Na, K, sont tracées en suivant la déshydratation d'un échantillon de matériau brut dans une atmosphère dont la pression partielle de vapeur d'eau est contrôlée par une solution d'eau et d'acide sulfurique.

Lors de l'interprétation des résultats des expériences, la teneur en eau du matériau est ramenée par calcul à la seule phase argileuse. Toutes les teneurs en eau sont exprimées par rapport à l'état déshydraté défini au chapitre I.

I- EXPERIENCE DE DESHYDRATATION

A. MATERIEL EXPERIMENTAL.

L'argile saturée d'eau est contenue dans une capsule de verre, qui est elle-même placée dans une enceinte hermétique où la pression partielle de vapeur d'eau est fixée très précisément par un mélange d'eau et d'acide sulfurique. L'ensemble de ce dispositif est schématisé sur la figure 1.

Le potentiel chimique, et donc l'activité, de l'eau est le même dans toutes les phases en équilibre. Ainsi, fixer l'activité de l'eau dans la phase vapeur, revient à fixer l'activité de l'eau dans l'échantillon à déshydrater.

Un barreau magnétique permet d'homogénéiser régulièrement la solution afin d'éviter la condensation d'une pellicule d'eau en surface ce qui modifierait la pression partielle de vapeur d'eau dans l'enceinte.

Le volume de solution eau-acide sulfurique dans la boîte est fixé à 125 cm³. Comme d'autre part, toutes les boîtes utilisées ont le même volume, le volume gazeux offert à la déshydratation de l'argile est le même pour tous les échantillons. De plus, ce volume est très grand par rapport à celui de l'argile, ce qui rend négligeable les apports d'eau provenant de la déshydratation. A condition de suivre précisément le protocole d'expérience, on peut aussi considérer que l'apport d'eau provenant de l'atmosphère lors

des pesées est négligeable.

Ce mode opératoire permet de déshydrater les échantillons indépendamment les uns des autres.

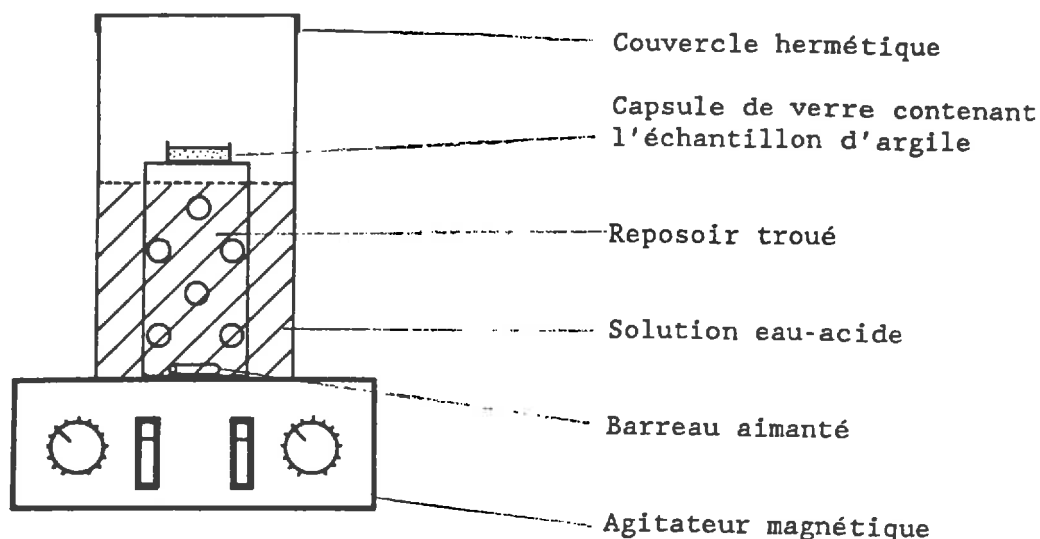


Figure 1 - Schéma du dispositif expérimental utilisé pour établir les isothermes de déshydratation.

B. PREPARATION DES SOLUTIONS.

Le mélange d'acide sulfurique et d'eau diminue la pression partielle de la vapeur d'eau au-dessus de la solution. L'activité de l'eau dans la phase vapeur étant définie comme le rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau au dessus de la solution et de la pression de vapeur d'eau saturante au dessus de l'eau pure ($A_w = p/p_0$), la connaissance de l'activité de l'eau en fonction de la composition de la solution permet ainsi de choisir l'état hydrique avec lequel on veut mettre l'échantillon en équilibre.

Plusieurs auteurs ont étudié la variation de l'activité de l'eau en fonction de la quantité d'acide sulfurique présente dans la solution (GREENEWALT, 1954; COLLINS, 1933; REGG, 1980; WEAST, 1981). Leurs résultats sont résumés dans le tableau XII.

Pour préparer les solutions, on a choisi d'utiliser les résultats de RUEGG (1980) qui sont récents et cohérents avec ceux de GREENEWALT (1954) et COLLINS (1933). La figure 2 donne l'évolution de l'activité de l'eau en fonction de la densité de la solution à 20°C. C'est cette courbe qui est utilisée pour déterminer graphiquement la densité des solutions à préparer. Les densités des solutions utilisées pour chaque point de mesure ainsi que l'activité de l'eau correspondante sont données dans le tableau XIII.

Tableau XII - Variations de l'activité de l'eau en fonction de la composition de la solution H₂O-H₂SO₄ à 20 °C d'après différents auteurs.

H ₂ SO ₄ % pondéral	GREENEWALT (1924)	COLLINS (1933)	RUEGG (1980)	WEAST (1981)
0	1,000	1,000	1,000	1,000
5			0,981	0,990
10	0,961	0,956	0,956	0,975
15			0,924	0,935
20	0,889	0,880	0,880	0,900
25		0,824	0,820	0,845
30	0,760	0,750	0,749	0,770
35	0,689	0,660	0,661	0,680
40	0,582	0,561	0,560	0,560
45	0,448	0,456	0,452	0,490
50	0,359	0,352	0,344	0,395
55	0,254	0,253	0,244	0,293
60	0,166	0,161	0,157	0,203
65	0,095	0,092	0,090	0,135
70	0,042	0,034	0,042	0,090
75	0,016		0,017	0,052
80	0,005		0,005	0,020
85	0,002			
90	0,0003			

Tableau XIII - Activités de l'eau au dessus des mélanges eau-acide sulfurique utilisés.

Aw	d _{estimée}	d _{réelle}	% H ₂ SO ₄ pondéral
1,00	1,00	1,00	0,00
0,99	1,017	1,015	2,00
0,98	1,033	1,032	4,50
0,97	1,047	1,051	7,60
0,95	1,073	1,075	11,20
0,90	1,123	1,120	18,00
0,80	1,191	1,190	26,80
0,70	1,243	1,240	32,80
0,60	1,286	1,286	38,00
0,40	1,370	1,370	47,60
0,25	1,453	1,443	55,50
0,10	1,542	1,540	64,40
0,03	1,625	1,622	72,00
0,002	1,83	1,83	100

d_{estimée}: densité estimée à partir de la courbe de la figure 2.
d_{réelle} : densité mesurée après le mélange.

La courbe de la figure 3 décrit, pour une densité à 20°C donnée, l'évolution de l'activité de l'eau en fonction de la température. Cette courbe montre bien que les valeurs de l'activité de l'eau en fonction de la densité données dans le tableau XIII ne sont valables qu'à condition de travailler effectivement à température constante.

figure 2 - Activité de l'eau en fonction de la densité de la solution.

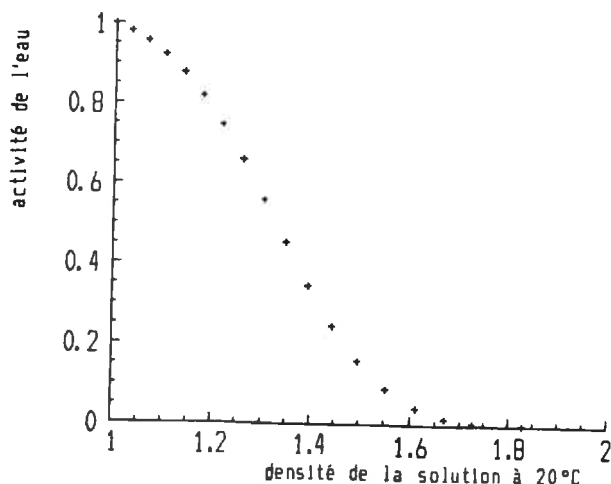
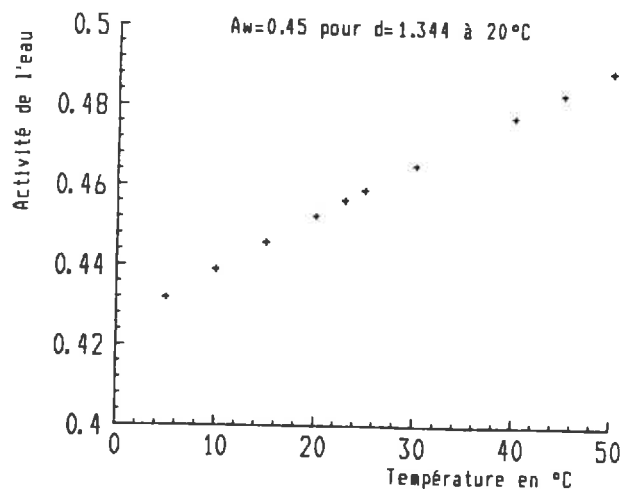


figure 3 - Evolution de l'activité de l'eau, à une densité donnée, en fonction de la température.



C. PROTOCOLE EXPERIMENTAL.

Le protocole décrit ici est simple mais a du être suivi scrupuleusement de façon à standardiser la déshydratation des soixante dix échantillons. Le procédé est le suivant:

- on verse dans l'enceinte, 125 cm³ du mélange eau-acide sulfurique, correspondant à l'activité de l'eau avec laquelle l'échantillon doit s'équilibrer;

- lorsqu'il s'agit d'une activité de l'eau proche de l'unité, on ajoute une goutte de phényl-acétate de mercure (1 mg/l) qui est un poison violent destiner à prévenir la prolifération de champignons;

- la capsule contenant l'argile est alors posée délicatement sur son support et le couvercle de la boîte est scellé par un ruban adhésif pour garantir l'étanchéité;

- la solution est alors agitée pendant 1 minute puis laissée pendant 10 jours au repos;

- après ces 10 jours, la capsule est pesée. Lors de cette opération, il est très important d'ouvrir la boîte le moins longtemps possible et d'agiter de nouveau 1 minute après la remise en place de la capsule.

Le choix d'un intervalle de 10 jours entre les pesées permet un bon compromis entre le suivi précis de la déshydratation et la non perturbation de l'atmosphère au-dessus de l'échantillon.

Lorsque, entre deux pesées successives, le poids de l'échantillon reste constant, l'équilibre est atteint et on passe au point de mesure suivant.

D. DETERMINATION DE LA TENEUR EN EAU A SATURATION.

Les résultats des expériences de deshydratation montrent qu'il n'y a pas une bonne répétition du point correspondant à la saturation de l'argile par l'eau. Pour définir ce point, on utilise les résultats de KAMEL (1981) et TURKI (1987) qui ont déterminé, à partir de mesures d'imbibition, la teneur en eau à saturation des échantillons utilisés pour les isothermes de déshydratation.

1. Dispositif expérimental.

Le dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'imbibition est schématisé sur la figure 4.

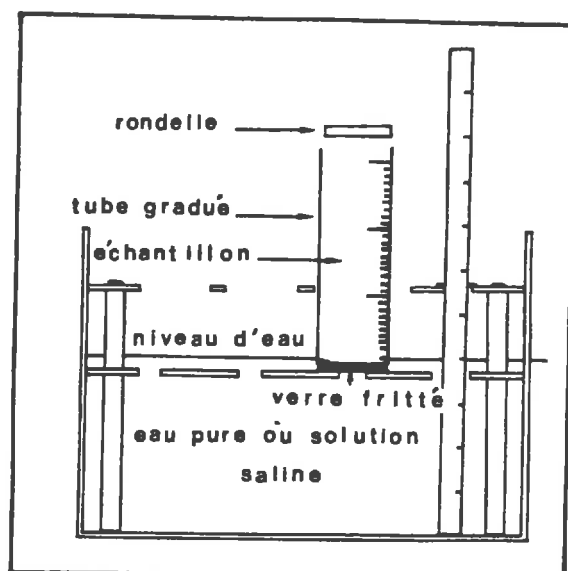


figure 4 - Schéma du dispositif expérimental utilisé pour étudier l'imbibition des argiles (d'après KAMEL, 1981).

Cinq grammes de l'échantillon séché pendant 24 heures à 110°C sont introduits dans un tube de verre gradué dont le fond poreux est protégé par une rondelle de papier filtre. Pour éviter la perte d'eau par évaporation, l'échantillon est recouvert par une rondelle de verre d'un diamètre légèrement inférieur à celui du tube. Ce dernier est alors disposé sur un récipient où le niveau de l'eau est constamment maintenu à 1 mm au-dessus de la base du tube. Régulièrement, le tube est pesé. Lorsqu'il n'y a plus de prise de poids entre plusieurs pesées, l'échantillon est supposé saturé.

2. Résultats.

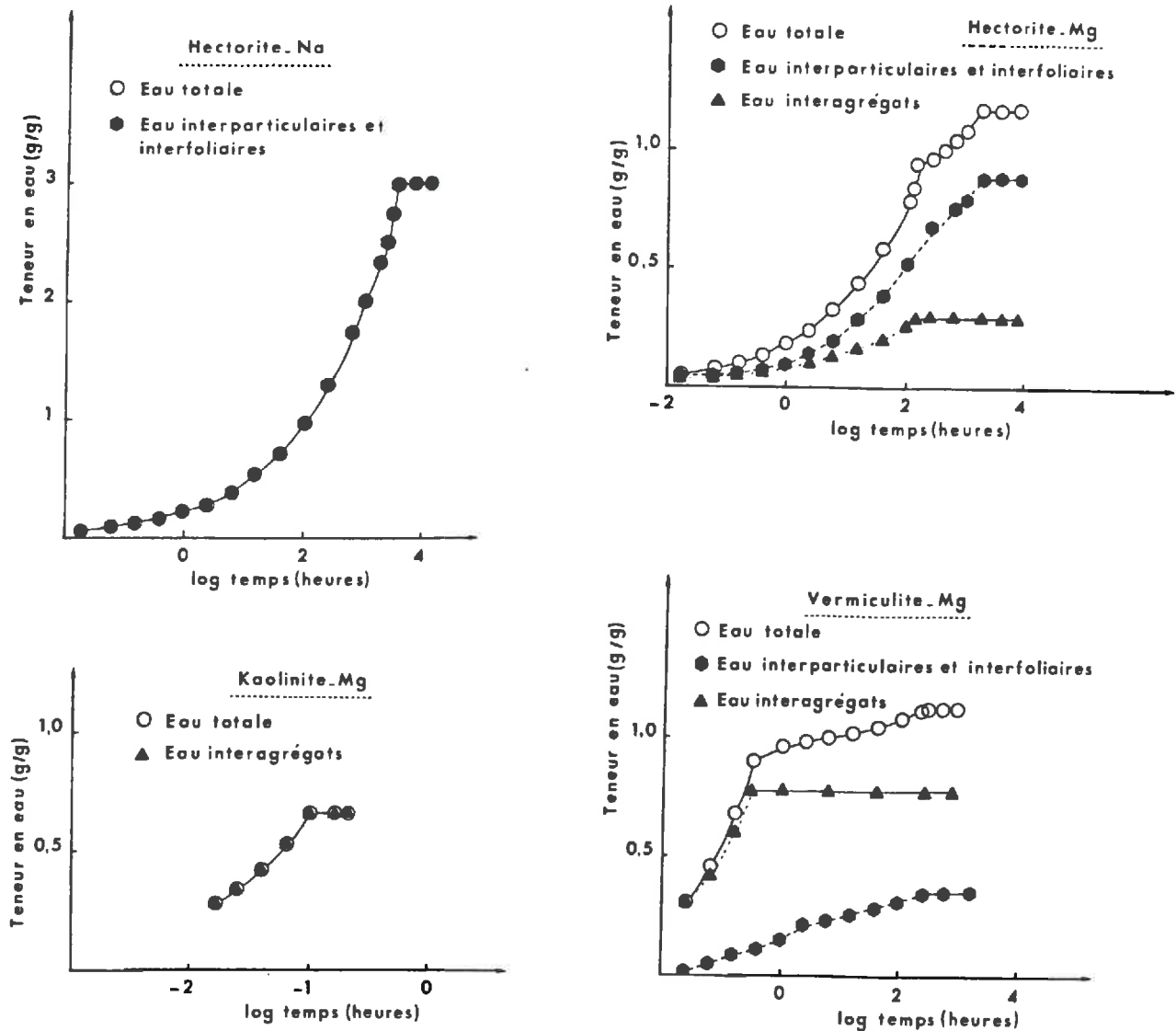


figure 5 - Exemples de courbes d'imbibition d'échantillons argileux présentant un seul régime (kaolinite Mg, hectorite Na) ou deux régimes distincts (vermiculite Mg, hectorite Mg) d'après TURKI (1987).

Cette méthode permet de mettre en évidence deux types de courbe

d'imbibition (figure 5):

- un premier type où la prise d'eau se fait en suivant deux régimes successifs. C'est, par exemple, le cas de l'hectorite magnésienne et de la vermiculite magnésienne;
- un second type où il n'y a qu'un seul régime de prise d'eau, comme dans l'exemple de l'hectorite sodique et de la kaolinite magnésienne.

3. Interprétation.

Lorsqu'il existe deux régimes d'imbibition, il est possible, comme l'ont fait KAMEL (1981) et TURKI (1987), d'interpréter la première phase d'imbibition comme étant la superposition de trois phénomènes.

- (a) Une phase très rapide (moins d'une minute) d'ascension capillaire de l'eau entre les agrégats secs.
- (b) Le réarrangement des agrégats entre eux pour former la porosité interagrégats de plusieurs microns.
- (c) Le début de l'hydratation et de la réorganisation des particules et des espaces interfoliaires. C'est ce phénomène qui se poursuit ensuite pendant le second régime.

Dans le cas où il n'existe qu'un seul régime d'imbibition, ce dernier peut correspondre à deux phénomènes différents.

- Soit, comme dans le cas de la kaolinite Mg, la montée d'eau est très brève. Il s'agit alors uniquement d'une ascension capillaire de l'eau entre les agrégats, ceux-ci ne se réarrangeant quasiment pas entre eux. Les observations en microscopie électronique à balayage confirmeront, dans le chapitre suivant, qu'il n'y a que très peu de différences de structure entre la kaolinite à saturation et la kaolinite séchée à 110°C;

- Soit, comme dans l'exemple de l'hectorite Na, il s'agit d'une prise d'eau lente et régulière. Dans ce cas, les observations microscopiques montrent que les pores interagrégats ne s'individualisent pratiquement pas. La prise d'eau se fait uniquement par hydratation des feuillets et réorganisation des particules.

4. Détermination de la teneur en eau interagrégats à saturation.

Pour déterminer la teneur en eau interagrégats à saturation, il est nécessaire de faire, la part dans le premier régime, de l'hydratation interagrégats et de la réorganisation des particules ainsi que des espaces interfoliaires à l'intérieur des agrégats.

Pour ce faire, KAMEL (1981) et TURKI (1987) ont imaginé de modéliser la deshydratation lors du second régime par une loi du type :

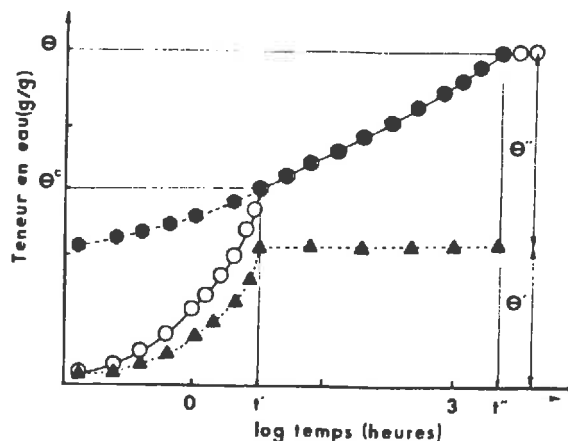
$$\theta \text{ (g/g)} = A.t^B$$

A et B sont deux coefficients déterminés expérimentalement pour chaque argile. A dépend de la prise d'eau de l'échantillon après une heure d'imbibition, et B représente la pente de la droite liant le logarithme de la

teneur en eau au logarithme du temps.

Par extrapolation de cette loi, il est alors possible d'estimer la quantité d'eau contenue dans les pores interagégats à saturation. La figure 6 illustre cette méthode d'extrapolation, et le tableau XIV donne les teneurs en eau à saturation ainsi que les résultats des calculs effectués à partir des données de TURKI (1987) sur les échantillons, présentant deux régimes d'imbibition, qui seront utilisés dans le chapitre III.

figure 6 - Schéma de la méthode d'estimation de la teneur en eau interagrégats à saturation. (d'après TURKI, 1987)



Tab. XIV - Teneur en eau totale (1) et répartition entre eau interagrégats (2) et intraagégats (3) des argiles à saturation (recalculées à partir des données de TURKI (1987), en ramenant les valeurs à 100% d'argile déshydratée).

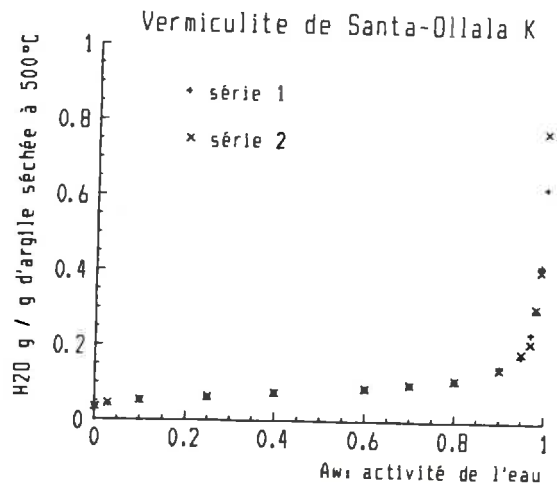
Argile		Teneur en eau en g/g d'argile déshydratée		
		(1) totale	(2) interagégats	(3) intraagégats
Hectorite d'Hector	Mg	1,50	0,38	1,12
	Ca	1,84	0,57	1,27
Montmorillonite Wyoming	Mg	1,84	0,62	1,22
	Ca	1,77	0,97	0,80
Montmorillonite Camp-Berteaux	Mg	2,15	1,26	0,89
	Ca	2,28	1,27	1,01
Nontronite Pennsylvanie	Mg	1,81	0,95	0,86
	Ca	2,07	1,22	0,85
Vermiculite Santa-Ollala	Mg	1,19	0,82	0,37
	Ca	1,27	0,97	0,30

E. VALIDATION ET RESULTATS BRUTS.

Ce type de mesures étant très sensible aux perturbations, les isothermes de deshydratation de chaque échantillon sont doublées. A la fin de la manipulation, ceci permet de s'assurer de la cohérence des résultats correspondant à un même échantillon.

La figure 7 donne un exemple de bonne reproductibilité expérimentale. Dans ce cas, ce sont les valeurs moyennes qui sont utilisées pour les calculs ultérieurs. Toutes les figures qui ont servi pour les tests de reproductibilité sont données en annexe ainsi que les résultats complets de chaque expériences.

figure 7 - Exemple de reproductibilité expérimentale .



Lorsqu'il y a une mauvaise reproductibilité entre les deux courbes, il a toujours été possible d'en trouver la cause dans le déroulement de l'expérience, sauf dans le cas de la vermiculite magnésienne. Lorsque l'anomalie expérimentale est détectée, le jeu de données correspondant est éliminé de la suite des calculs. Dans le cas de la vermiculite magnésienne, c'est la moyenne des deux expériences qui est utilisée.

Le tableau XV donne les résultats obtenus sur les matériaux bruts.

II- ISOTHERMES DE DESHYDRATATION DES PHASES ARGILEUSES.

A. PRESENTATION DES RESULTATS.

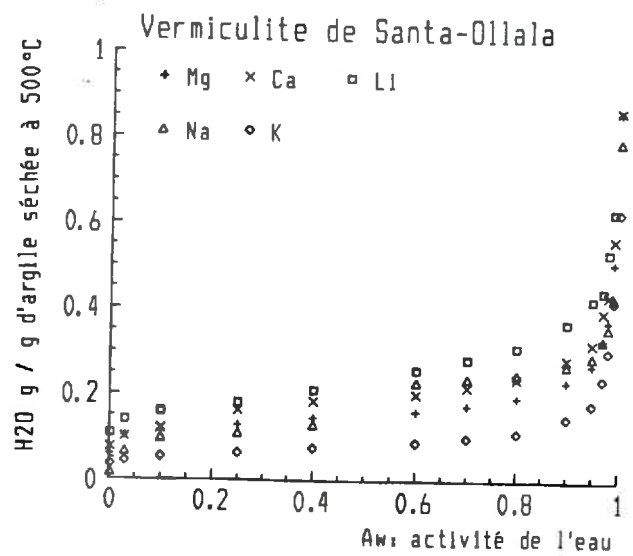
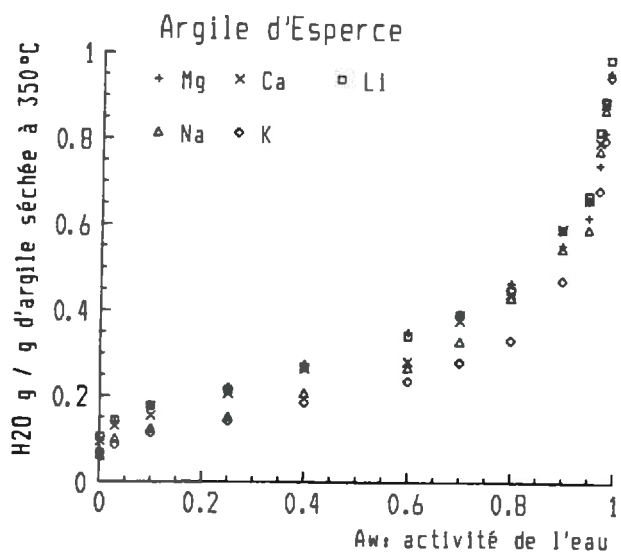
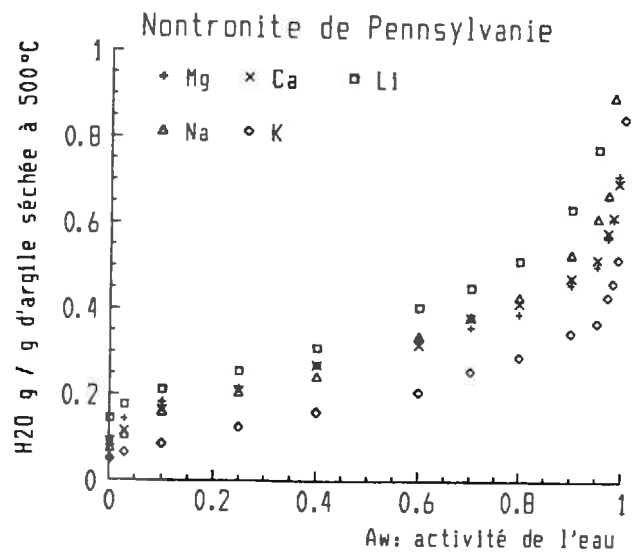
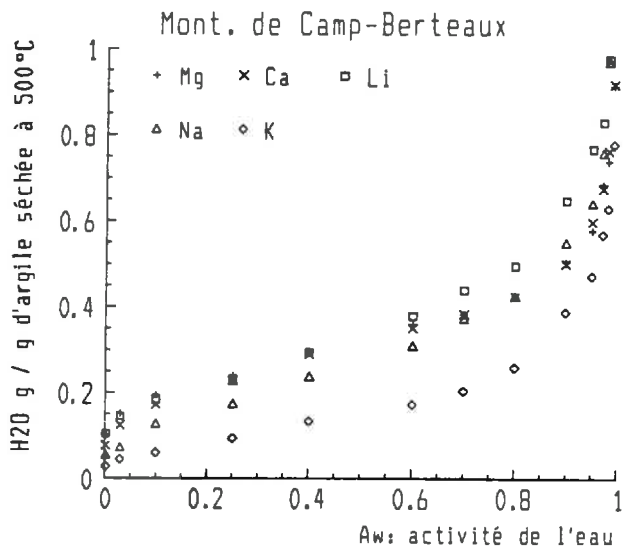
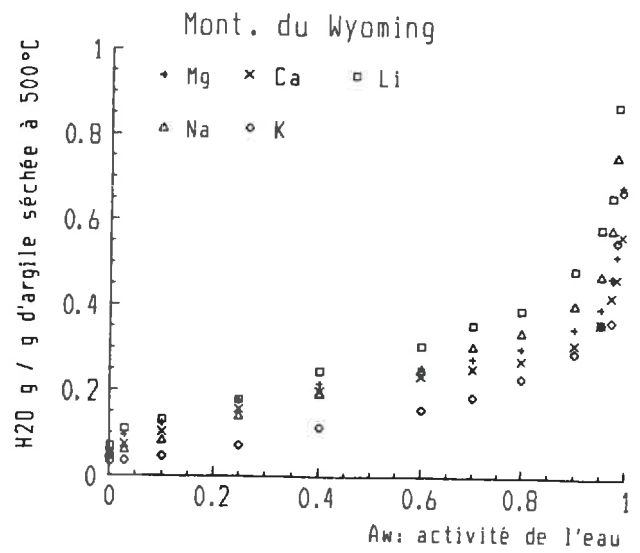
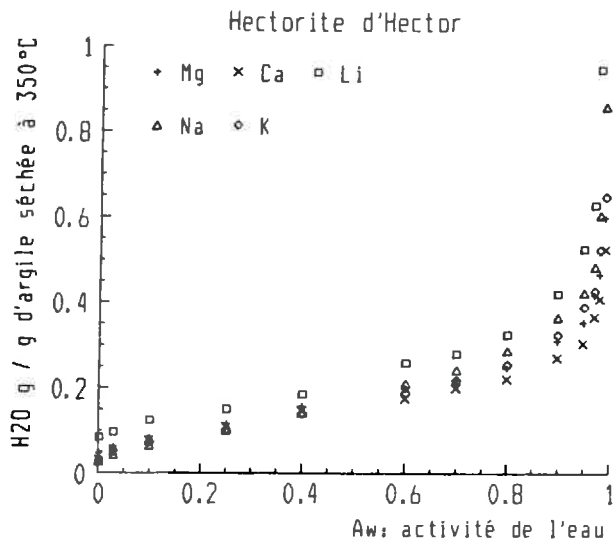
Pour tracer ces isothermes, on utilise les résultats obtenus sur les matériaux bruts en faisant l'hypothèse que l'hydratation des impuretés est négligeable devant celle de l'argile. Les pourcentages d'argile contenue dans chaque matériau, donnés au chapitre I (Tab. II), permettent alors par une simple règle de trois de ramener toute l'hydratation à l'argile. Ces résultats sont présentés dans le tableau XVI.

Tableau XV - Teneurs en eau des matériaux bruts
(en g/g de matériau à l'état déshydraté)

Aw		1,00	0,99	0,98	0,97	0,95	0,90	0,80	0,60	0,40	0,25	0,10	0,03	0,001
Hectorite d'Hector	Mg	1,19	0,30	0,23	0,21	0,18	0,16	0,12	0,10	0,08	0,06	0,04	0,03	0,02
	Ca	1,50	0,27	0,21	0,18	0,15	0,13	0,11	0,09	0,07	0,05	0,04	0,03	0,02
	Li	5,11	0,66	0,47	0,31	0,26	0,21	0,16	0,13	0,09	0,07	0,06	0,05	0,04
	Na	3,86	0,43	0,32	0,24	0,22	0,18	0,14	0,11	0,07	0,05	0,03	0,02	0,02
	K	3,35	0,31	0,26	0,22	0,19	0,16	0,13	0,10	0,07	0,05	0,04	0,03	0,02
Montmorillonite du Wyoming	Mg	1,91	0,57	0,46	0,41	0,34	0,30	0,26	0,22	0,18	0,15	0,11	0,08	0,05
	Ca	1,47	0,48	0,40	0,36	0,31	0,27	0,23	0,20	0,17	0,13	0,09	0,06	0,04
	Li	7,15	0,92	0,68	0,57	0,49	0,41	0,33	0,26	0,20	0,15	0,11	0,09	0,06
	Na	9,28	0,94	0,59	0,50	0,41	0,34	0,29	0,21	0,16	0,11	0,07	0,05	0,04
	K	5,06	0,57	0,47	0,31	0,31	0,25	0,20	0,13	0,10	0,06	0,04	0,03	0,03
Montmorillonite de Camp-Berteaux	Mg	1,90	0,76	0,61	0,52	0,48	0,41	0,35	0,29	0,24	0,22	0,16	0,12	0,08
	Ca	2,03	0,77	0,62	0,55	0,48	0,42	0,35	0,29	0,24	0,19	0,14	0,11	0,08
	Li	1,60	0,95	0,80	0,68	0,63	0,53	0,41	0,31	0,24	0,19	0,15	0,12	0,09
	Na	4,48	0,99	0,78	0,62	0,55	0,45	0,35	0,26	0,19	0,14	0,11	0,07	0,05
	K	1,16	0,63	0,52	0,47	0,38	0,32	0,22	0,15	0,11	0,08	0,06	0,04	0,03
Nontronite de Pennsylvanie	Mg	1,18	0,61	0,52	0,48	0,43	0,39	0,33	0,28	0,23	0,18	0,16	0,12	0,08
	Ca	1,48	0,58	0,52	0,48	0,43	0,40	0,34	0,27	0,23	0,18	0,14	0,10	0,07
	Li	14,75	1,75	1,04	0,87	0,66	0,54	0,44	0,34	0,26	0,22	0,18	0,15	0,12
	Na	13,43	1,00	0,76	0,57	0,52	0,45	0,37	0,29	0,21	0,17	0,14	0,09	0,06
	K	0,85	0,48	0,42	0,39	0,34	0,31	0,27	0,18	0,14	0,10	0,07	0,05	0,04
Beidellite d'Esperce	Mg	0,95	0,48	0,41	0,37	0,31	0,28	0,23	0,17	0,14	0,11	0,09	0,07	0,04
	Ca	1,24	0,51	0,44	0,40	0,33	0,30	0,22	0,14	0,13	0,10	0,08	0,07	0,05
	Li	0,63	0,49	0,45	0,41	0,34	0,30	0,22	0,17	0,13	0,11	0,09	0,07	0,05
	Na	2,06	0,55	0,44	0,39	0,30	0,27	0,28	0,14	0,10	0,08	0,06	0,05	0,03
	K	0,85	0,47	0,40	0,34	0,33	0,24	0,17	0,12	0,09	0,07	0,06	0,04	0,03
Vermiculite de Santa-Ollala	Mg	0,82	0,45	0,34	0,29	0,25	0,21	0,18	0,15	0,13	0,12	0,10	0,09	0,05
	Ca	0,86	0,56	0,43	0,39	0,32	0,28	0,24	0,20	0,18	0,16	0,12	0,10	0,08
	Li	1,11	0,63	0,53	0,44	0,42	0,37	0,31	0,26	0,21	0,18	0,16	0,14	0,11
	Na	0,81	0,42	0,24	0,32	0,28	0,26	0,24	0,23	0,12	0,10	0,09	0,06	0,01
	K	0,70	0,41	0,30	0,23	0,18	0,15	0,11	0,09	0,08	0,06	0,05	0,04	0,04
Kaolinite de Géorgie	Mg	0,41	0,31	0,18	0,12	0,08	0,05	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01
	Ca	0,46	0,31	0,20	0,11	0,06	0,05	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
	Li	0,42	0,22	0,16	0,14	0,11	0,09	0,07	0,06	0,05	0,04	0,03	0,03	0,02
	Na	0,48	0,23	0,15	0,12	0,09	0,06	0,05	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01
	K	0,42	0,25	0,18	0,12	0,08	0,06	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01

Tableau XVI - Teneurs en eau ramenées aux phases argiles
(en g / g d'argile à l'état déshydraté).

Aw		1,00	0,99	0,98	0,97	0,95	0,90	0,80	0,60	0,40	0,25	0,10	0,03	0,002
Hectorite d' Hector	Mg	2,38	0,60	0,46	0,42	0,35	0,31	0,25	0,20	0,16	0,12	0,08	0,06	0,05
	Ca	3,01	0,54	0,41	0,36	0,31	0,26	0,21	0,17	0,14	0,10	0,07	0,05	0,03
	Li	10,21	1,33	0,94	0,62	0,52	0,42	0,32	0,26	0,18	0,15	0,12	0,09	0,08
	Na	7,72	0,86	0,65	0,48	0,43	0,36	0,28	0,21	0,14	0,10	0,06	0,04	0,03
	K	6,69	0,62	0,52	0,43	0,39	0,32	0,25	0,19	0,14	0,11	0,08	0,05	0,03
Montmorillonite du Wyoming	Mg	2,25	0,67	0,54	0,48	0,40	0,35	0,31	0,26	0,21	0,18	0,13	0,09	0,06
	Ca	1,73	0,56	0,47	0,42	0,36	0,32	0,27	0,24	0,20	0,15	0,11	0,07	0,05
	Li	8,41	1,08	0,80	0,67	0,58	0,48	0,39	0,31	0,24	0,18	0,13	0,11	0,07
	Na	10,91	1,11	0,69	0,59	0,48	0,40	0,34	0,25	0,19	0,13	0,08	0,06	0,49
	K	5,95	0,67	0,55	0,36	0,36	0,29	0,24	0,15	0,12	0,07	0,05	0,04	0,04
Montmorillonite de Camp-Berteaux	Mg	2,32	0,93	0,74	0,63	0,59	0,50	0,43	0,35	0,29	0,27	0,20	0,15	0,10
	Ca	2,48	0,84	0,76	0,67	0,59	0,51	0,43	0,35	0,29	0,23	0,17	0,13	0,10
	Li	1,95	1,16	0,98	0,83	0,77	0,65	0,50	0,38	0,29	0,23	0,18	0,15	0,11
	Na	5,47	1,21	0,95	0,76	0,67	0,55	0,43	0,32	0,23	0,17	0,13	0,09	0,06
	K	1,42	0,77	0,63	0,57	0,46	0,39	0,27	0,18	0,13	0,10	0,07	0,05	0,04
Nontronite de Pennsylvanie	Mg	1,38	0,71	0,61	0,57	0,50	0,46	0,39	0,33	0,27	0,21	0,18	0,14	0,09
	Ca	1,75	0,69	0,61	0,57	0,51	0,47	0,40	0,32	0,27	0,21	0,16	0,12	0,09
	Li	17,36	2,06	1,22	1,02	0,78	0,64	0,51	0,40	0,31	0,25	0,21	0,18	0,14
	Na	15,80	1,17	0,90	0,67	0,61	0,53	0,43	0,34	0,24	0,20	0,16	0,10	0,07
	K	1,00	0,56	0,50	0,46	0,40	0,37	0,31	0,21	0,16	0,12	0,08	0,06	0,05
Argile d'Esperce	Mg	1,90	0,96	0,82	0,74	0,62	0,55	0,46	0,35	0,28	0,22	0,18	0,14	0,07
	Ca	2,49	1,02	0,89	0,79	0,66	0,59	0,44	0,28	0,27	0,21	0,15	0,13	0,09
	Li	1,27	0,99	0,89	0,82	0,67	0,59	0,45	0,34	0,27	0,21	0,18	0,14	0,10
	Na	4,13	1,10	0,88	0,78	0,61	0,55	0,56	0,28	0,21	0,16	0,12	0,10	0,06
	K	1,69	0,95	0,80	0,68	0,66	0,47	0,33	0,24	0,19	0,14	0,11	0,08	0,07
Vermiculite de Santa-Ollala	Mg	0,82	0,45	0,34	0,29	0,25	0,21	0,18	0,15	0,13	0,12	0,10	0,09	0,05
	Ca	0,86	0,56	0,43	0,39	0,32	0,28	0,24	0,20	0,18	0,16	0,12	0,10	0,08
	Li	1,11	0,63	0,53	0,44	0,42	0,37	0,31	0,26	0,21	0,18	0,16	0,14	0,11
	Na	0,81	0,42	0,24	0,32	0,28	0,26	0,24	0,23	0,12	0,10	0,09	0,06	0,01
	K	0,70	0,41	0,30	0,23	0,18	0,15	0,11	0,09	0,08	0,06	0,05	0,04	0,04
Kaolinite de Géorgie	Mg	0,41	0,31	0,18	0,12	0,08	0,05	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01
	Ca	0,46	0,31	0,20	0,11	0,06	0,05	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
	Li	0,42	0,22	0,16	0,14	0,11	0,09	0,07	0,06	0,05	0,04	0,03	0,03	0,02
	Na	0,48	0,23	0,15	0,12	0,09	0,06	0,05	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01
	K	0,42	0,25	0,18	0,12	0,08	0,06	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01



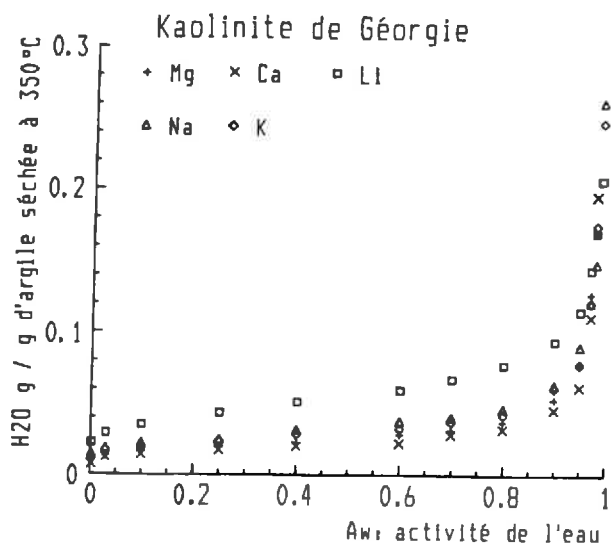


figure 8 - Isothermes de déshydratation par type d'argile étudiée.

Le tableau XVI permet de tracer deux types de courbe:

- soit l'hydratation d'un feuillet, à chaque activité de l'eau, en fonction des différents cations compensateurs de son déficit de charge interfoliaire (fig. 8);
- soit l'hydratation, à chaque activité de l'eau, des différents échantillons argileux lorsque leurs déficits de charge sont compensés par un même cation (fig.10).

Afin de permettre une comparaison aisée entre les différents échantillons, toutes les isothermes sont dessinées à la même échelle. Ceci implique souvent la disparition du point correspondant à la teneur en eau lors de l'équilibre avec l'eau libre (activité de l'eau égale à l'unité). La kaolinite fait exception à cette règle car, comme il s'agit d'une argile dont l'hydratation est très faible, il est nécessaire d'agrandir l'échelle pour mettre en évidence des différences lors de la déshydratation.

B. DESCRIPTION DES ISOTHERMES.

La figure 8 montre que toutes les isothermes ont une forme sigmoïde. Il se produit en premier lieu, une déshydratation très importante entre la saturation et l'équilibre avec une activité de l'eau de 0,99. Ceci se traduit au niveau de l'isotherme par une branche quasi verticale. La déshydratation se poursuit ensuite progressivement (avec parfois la présence de palier) jusqu'à l'équilibre avec une activité de l'eau très faible ($A_w = 0,03$). En fin de déshydratation, on trouve une nouvelle partie abrupte.

En revanche, une observation rapide montre que, si la forme générale des courbes est la même, toutes les argiles n'ont pas le même comportement au cours de la déshydratation. Ainsi, l'étalement des courbes, à une activité de l'eau donnée, en fonction du cation compensateur du déficit de charge est différent. Par exemple, pour une activité de l'eau de 0,4 les isothermes correspondant à l'hectorite ou à l'argile d'Esperce sont très groupées alors que celles correspondant à la montmorillonite du Wyoming sont bien séparées.

De manière générale, l'hydratation d'un échantillon est la plus faible lorsque le cation compensateur du déficit de charge est le potassium, sauf

dans le cas de l'hectorite et de la kaolinite. En revanche, lorsque le lithium compense le déficit de charge interfoliaire, le feuillet est toujours plus hydraté que pour les autres cations.

Ces différences de comportement vont être décrites en détail dans les paragraphes qui suivent.

1. déshydratation en fonction du type d'argile.

Comme il n'est matériellement pas possible de présenter toutes les courbes qui ont été tracées pour comparer les échantillons deux à deux, seul l'exemple de la nontronite de Pennsylvanie est explicité entièrement. Cette comparaison sert ensuite de référence pour décrire les autres échantillons sous forme d'un tableau synthétique.

a) Exemple de la nontronite de Pennsylvanie.

Les figures 9a, 9b, 9c et 9d présentent les différents tracés utilisés pour comparer les échantillons de nontronite entre eux. Comme les isothermes sont tronquées, les valeurs des teneurs en eau obtenues, à saturation, par imbibition sont portées sur chaque courbe.

α) Nontronite-Mg - Nontronite-Ca (fig. 9a).

Les isothermes sont très proches l'une de l'autre mais le comportement des deux échantillons n'est pas rigoureusement identique. La nontronite Ca présente une teneur en eau à saturation légèrement supérieure à celle de la nontronite Mg. La nontronite Ca reste un peu plus hydratée jusqu'à l'équilibre avec une activité de l'eau de 0,7. Les deux isothermes sont ensuite confondues entre $A_w = 0,7$ et $A_w = 0,4$. On observe alors un croisement des deux courbes, la nontronite Mg étant plus hydratée surtout pour les points correspondant à l'équilibre avec des activités de l'eau de 0,10 et 0,03. En fin d'expérience, les deux points marquant l'équilibre avec l'acide sulfurique pur sont superposés.

Il semble que le croisement des deux isothermes se produise au niveau d'un palier peu marqué dans la déshydratation de la nontronite Ca. Il n'y a par contre aucune amorce de palier dans l'isotherme de la nontronite Mg.

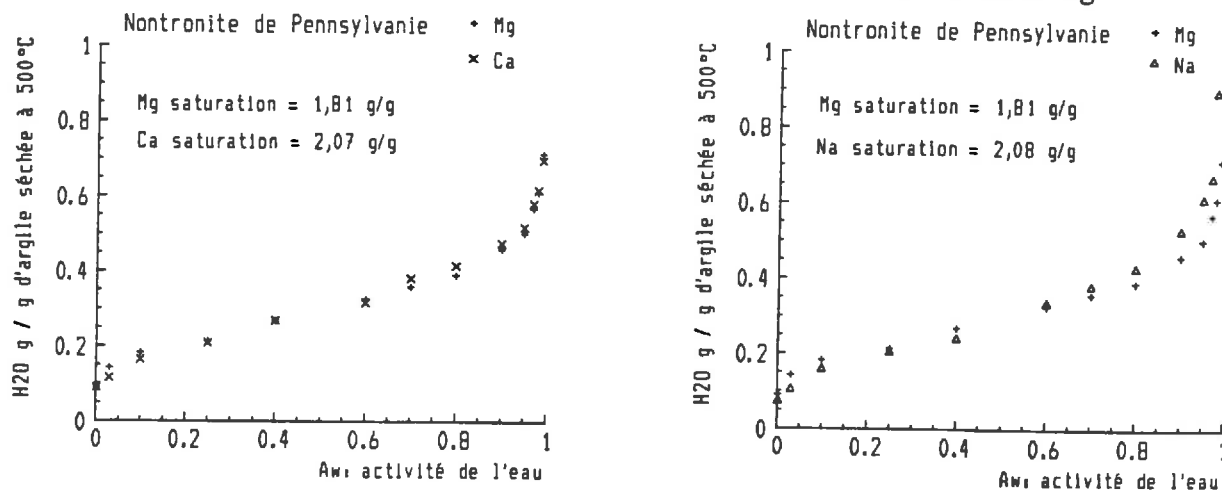


figure 9a - Isothermes de déshydratation de la nontronite de Pennsylvanie.

β) Nontronite-Mg - Nontronite-Na (fig. 9a).

Les deux isothermes sont cette fois bien distinctes, elles se croisent à une activité de l'eau légèrement inférieure à 0,6. La nontronite Na est nettement plus hydratée que la nontronite Mg dans le domaine des activités de l'eau supérieures à 0,6. Ensuite, la déshydratation de la nontronite Na est plus rapide lorsque l'activité de l'eau diminue. En d'autres termes, la pente du palier de l'isotherme de la nontronite Na est supérieure à celle de la nontronite Mg.

γ) Nontronite-Mg - Nontronite-Li (fig. 9b).

La nontronite Li est nettement plus hydratée que la nontronite Mg à saturation. Il n'y a lors de la déshydratation aucun croisement des isothermes, la nontronite Li restant toujours la plus hydratée. La différence d'hydratation est telle qu'il faut attendre l'équilibre avec une activité de l'eau de 0,95 pour que le tracer de la courbe soit compatible avec l'échelle choisie.

Il est cependant possible de distinguer deux zones:

- pour le domaine des activités de l'eau inférieure à 0,5 les deux isothermes sont parallèles;
- pour le domaine des activités de l'eau supérieure à 0,5 la pente de l'isotherme de la nontronite Li est plus importante que celle de l'isotherme de la nontronite Mg.

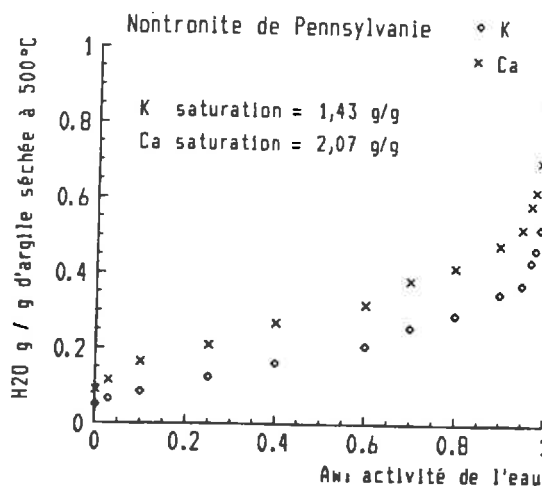
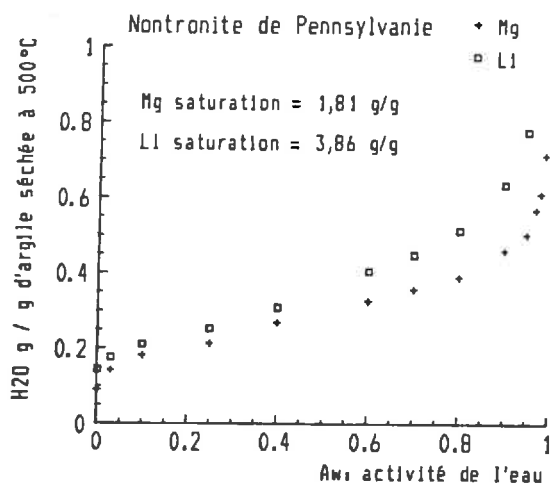


figure 9b - Isothermes de déshydratation de la nontronite de Pennsylvanie.

δ) Nontronite-K - Nontronite-Ca (fig. 9b).

La nontronite Ca est beaucoup plus hydratée à saturation que la nontronite K cependant, dès l'équilibre avec l'activité de l'eau de 0,99 cet écart se réduit considérablement et reste ensuite quasi stable pour le domaine des activités de l'eau inférieure à 0,98. Le trajet des isothermes est alors parallèle pour des activités de l'eau comprises entre 0,90 et 0,10. En fin de déshydratation, l'isotherme de la nontronite Ca se rapproche de celle de la nontronite K mais l'échantillon calcique reste toujours plus hydraté que le potassique.

ε) Nontronite-K - Nontronite-Na (fig. 9c).

Les isothermes sont bien individualisées et il est possible de distinguer plusieurs zones de comportement spécifique. Tout d'abord, à saturation la nontronite Na est beaucoup plus hydratée que la nontronite K. Il faut d'ailleurs noter que la valeur fournie par les mesures d'imbibition pour la teneur en eau à saturation de la nontronite semble sous estimée.

Cette différence dans les teneurs en eau à saturation se répercute jusqu'à l'équilibre avec une activité de l'eau de 0,8; l'écart entre l'hydratation de la nontronite Na et de la nontronite K restant important dans cette zone.

Ensuite, pour des activités de l'eau s'échelonnant de 0,8 à 0,1 les deux isothermes sont presque parallèles. Il est possible de déceler un pallier sur les deux courbes, mais pas tout à fait au même endroit. A la fin de la déshydratation, la nontronite Na reste plus hydratée mais se rapproche fortement de la nontronite K.

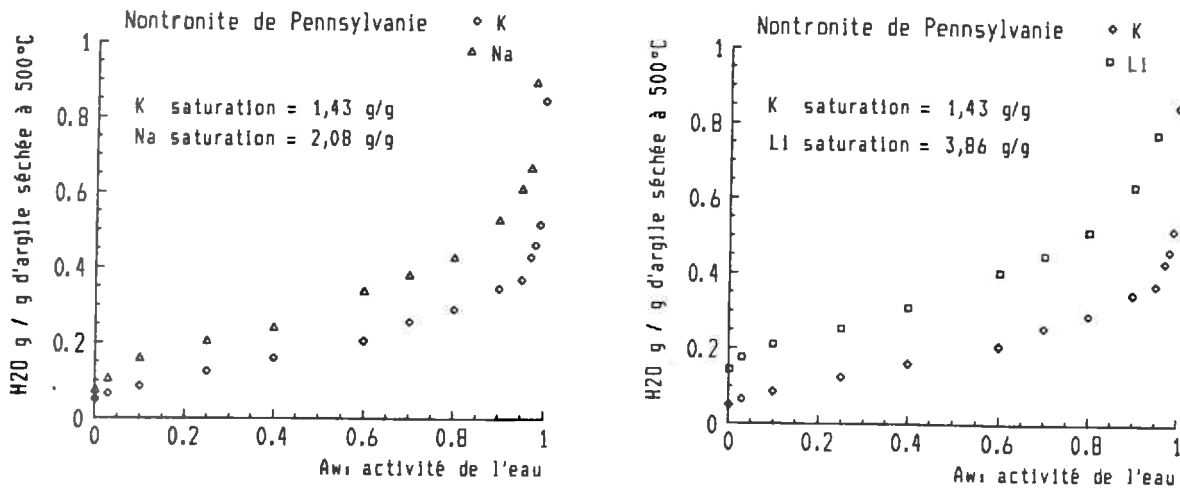


figure 9c - Isothermes de déshydratation de la nontronite de Pennsylvanie.

ζ) Nontronite-K - Nontronite-Li (fig. 9c).

Ces deux courbes représentent les deux extrêmes de l'hydratation de la nontronite. Il est intéressant de noter, qu'après le changement de pente qui se produit dans la déshydratation de la nontronite Li pour une activité de l'eau de 0,5 les deux isothermes sont parallèles jusqu'à l'avant dernier point de mesure ($A_w=0,03$). Ensuite, lors de l'équilibre avec l'acide sulfurique pur, la nontronite Li se deshydrate nettement plus que la nontronite K.

η) Nontronite-Na - Nontronite-Li (fig. 9d).

Au début de la déshydratation, la nontronite Li est nettement plus hydratée que la nontronite Na, cette dernière ayant déjà perdu plus de la moitié de sa teneur en eau dès l'équilibre avec une activité de l'eau de 0,99.

Ensuite, à partir d'une activité de l'eau de 0,95 les deux isothermes sont parallèles, la nontronite Li restant toujours plus hydratée que la nontronite Na.

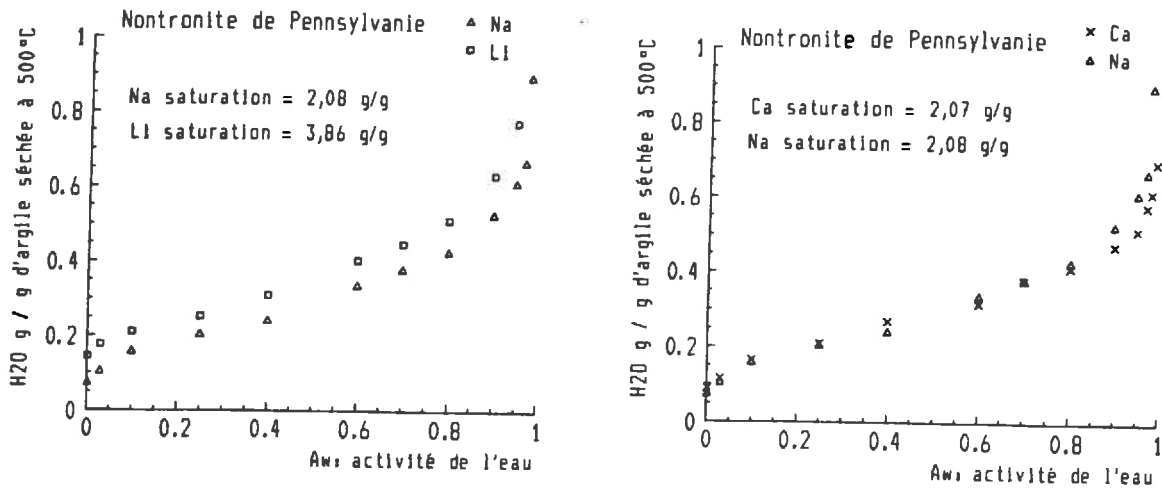


figure 9d - Isothermes de déshydratation de la nontronite de Pennsylvanie.

θ) Nontronite-Na - Nontronite-Ca (fig. 9d).

A nouveau, il faut noter que la teneur en eau à saturation de la nontronite Na fournie par les mesures d'imbibition semble sous estimée et ne correspond pas avec les mesures effectuées lors des expériences de déshydratation. En effet, si l'on considère les points correspondants aux états d'hydratation les plus élevés de la nontronite Na et de la nontronite Ca, on remarque que, jusqu'à une activité de l'eau de 0,97 la nontronite Na est encore beaucoup plus hydratée que la nontronite Ca.

Ensuite, les deux isothermes sont très proches l'une de l'autre, la nontronite Na étant, en fin de déshydratation, légèrement moins hydratée que la nontronite Ca. Le croisement des courbes s'effectue au niveau du palier mis en évidence dans la déshydratation de la nontronite Na entre les activités de l'eau de 0,6 et 0,4.

Cette figure permet aussi de mettre en évidence deux zones où la déshydratation semble se faire plus brutalement dans l'isotherme de la nontronite Ca, une première entre les activités de l'eau de 0,7 et 0,6 et une seconde entre 0,4 et 0,25.

b) Tableau synthétique.

Le tableau XVII donne une synthèse des différences observables lors de la déshydratation des échantillons. Les quatre premières colonnes donnent un classement par ordre d'hydratation croissante des isothermes. La cinquième colonne indique les points d'hydratation équivalentes des échantillons correspondant aux croisements des isothermes. La sixième colonne permet d'indiquer la présence de paliers lors de la déshydratation d'un échantillon. Dans la septième colonne, c'est l'individualisation des isothermes qui est étudiée. L'individualisation d'une isotherme marque un état d'hydratation nettement différent de celui correspondant aux autres cations compensateurs sur une plage d'activité de l'eau significative. A contrario, la neuvième colonne indique les isothermes qui sont superposées pendant une partie de la déshydratation. La huitième colonne enfin, décrit les isothermes dont les trajets sont parallèles, ce qui correspond à des échantillons qui conservent le même écart de teneur en eau pendant une partie de la déshydratation.

Tableau XVII - Synthèse de la description des isothermes.

Argile	Disposition des courbes pour différents plages d'activité de l'eau. Les isothermes sont classées par ordre d'hydratation croissant.				Points d'hydratation équivalente
	de 1 à 0,97	de 0,97 à 0,70	de 0,70 à 0,50	de 0,50 à 0,002	
Hectorite d'Hector	Ca<Mg<K<<Na<Li	Ca<Mg<K<Na<Li	Ca<K<Mg<Na<Li	Na-K-Ca-Mg<Li	Mg-Na pour Aw=0,6 Ca-K pour 0,4<Aw<0,6 Na-K pour Aw=0,4
Montmorillonite du Wyoming	Ca<Mg<K<Na<Li	K<Ca<Mg<Na<Li	K<Ca<Na<Mg<Li	K<Na<Ca<Mg<Li	Mg-Na pour Aw=0,6 Ca-Na pour Aw=0,5 K-Ca pour Aw=0,95
Montmorillonite de Camp-Berteaux	K<Mg-Ca<Na<Li	K<<Mg=Ca=Na<Li	K<Na<Ca<Mg<Li	K<Na<Mg=Ca=Li	Mg-Ca pour Aw=0,7 Mg-Na pour Aw=0,8 Ca-Na pour Aw=0,8
Nontronite de Pennsylvanie	K<Mg<Ca<Na<Li	K<Mg<Ca<Na<Li	K<Mg<Ca<Na<Li	K<Na<Ca<Mg<Li	Mg-Na pour 0,4<Aw<0,6 Mg-Ca pour 0,6<Aw<0,7 Ca-Na pour 0,4<Aw<0,6
Argile d'Esperce	K<Mg<Na<Ca<Li	K<<Na-Mg<Ca<Li	K<Na<Ca<Mg=Li	K-Na<Mg<Ca<Li	Mg-Na pour Aw=0,9 Mg-Ca pour 0,8<Aw<0,9
Vermiculite de Santa-Ollala	K<Na<Mg<<Ca<<Li	K<<Mg<Na<<Ca<<Li	K<Mg<Ca<Na<Li	K<Na<<Mg<Ca<Li	Mg-Na pour Aw=0,95 et 0,4<Aw<0,5 Ca-Na pour 0,8<Aw<0,9 et 0,5<Aw<0,6
Kaolinite de Géorgie	indéfinissable sur cette plage	Ca<Mg<Na<K<Li	Ca<Mg<K<Na<Li	Ca<Mg<Na=K<Li	Mg-Ca pour 0,97<Aw<0,98 Mg-Na pour 0,95<Aw<0,97 (mais Mg<Na) Na-Li pour 0,98<Aw<0,99 K-Li pour Aw=0,98 K-Ca pour 0,97<Aw<0,98 Mg-Li pour Aw=0,98

Note: Dans ce tableau, le nom de l'élément chimique est utilisé pour désigner l'isotherme de l'argile dont le déficit de charge est entièrement compensé par le cation correspondant.

Tableau XVII (suite)

Rappel argile	Existence de palier	Individualisation d'isothermes	Courbes parallèles	Courbes superposées
Hectorite d'Hector	-----	Li toujours plus hydratée Na, K, Ca, Mg très proches quand $A_w < 0,5$	-----	K-Na pour $0,10 < A_w < 0,4$ K-Ca pour $A_w < 0,25$
Montmorillonite Wyoming	Isotherme K pour $A_w < 0,25$	Fortes teneurs en eau Li individualisée Faibles teneurs en eau K individualisée	Na - Li Mg - Ca sauf pour $A_w = 0,002$ (points superposés)	Mg-Li pour $A_w < 0,25$
Montmorillonite Camp-Berteaux	-----	K pour tout A_w Na pour $A_w < 0,6$ Li pour $A_w > 0,6$	Na-Li pour $A_w < 0,9$	Mg-Li pour $A_w < 0,4$ Ca-Li pour $0,25 < A_w < 0,4$
Nontronite Pennsylvanie	Faibles pour K, Na, Ca	Li et K pour tout A_w	Ca-K pour $0,1 < A_w < 0,8$ K-Li pour $0,03 < A_w < 0,5$ Li-Na pour $A_w < 0,95$	-----
Argile d'Esperce	Ca pour $0,4 < A_w < 0,6$	K moins hydratée pour $0,7 < A_w < 0,95$	Na-Li pour $A_w < 0,7$	K-Na pour $A_w < 0,4$ Mg-Li pour $A_w < 0,8$
Vermiculite Santa Ollala	Net pour Na K: quasi-stable pour $A_w < 0,8$	les 5 isothermes sont distinctes	-----	-----
Kaolinite Géorgie	-----	Li s'individualise Na, K, Ca, Mg très groupées bien que l'échelle soit dilatée	Mg-Ca pour $A_w < 0,8$	K-Na sauf aux fortes teneurs en eau

2. Déshydratation en fonction du cation compensateur du déficit de charge interfoliaire.

On compare cette fois la manière dont les différents types d'argile se déshydratent lorsque le cation qui compense leur déficit de charge est le même. Les courbes correspondantes sont tracées sur la figure 10.

Ce type de représentation montre, qu'à une activité de l'eau donnée, il existe des écarts importants dans l'hydratation des différents feuillets. De plus, il est à nouveau possible d'observer des croisements entre les isothermes. Ces phénomènes traduisent les variations de structure d'un échantillon à l'autre, ainsi que les différences de liaison entre le cation et le feuillet.

On remarque aussi sur la figure 10, où l'échelle employée est la même pour toutes les argiles, que l'hydratation de la kaolinite n'est plus visible lorsque l'activité de l'eau est inférieure à 0,8.

a) Cation Mg.

Deux comportements s'individualisent.

- D'une part, l'argile d'Esperce, la montmorillonite de Camp-Berteaux et la nontronite de Pennsylvanie se déshydratent assez progressivement lorsque l'activité de l'eau diminue;
- D'autre part, la montmorillonite du Wyoming, l'hectorite d'Hector et la vermiculite de Santa-Ollala dont les isothermes, après une déshydratation rapide pour $A_w > 0,9$, marquent un pallier relativement net jusqu'à une activité de l'eau de 0,10.

Les échantillons qui montrent une déshydratation progressive, voient leurs isothermes se superposer pour des activités de l'eau inférieures à 0,7. Pour les activités de l'eau supérieures à 0,7 l'argile d'Esperce est plus hydratée que la montmorillonite de Camp-Berteaux qui est elle-même plus hydratée que la nontronite.

Les expériences d'imbibition ont montré que la montmorillonite du Wyoming Mg présente une teneur en eau à saturation qui est proche de celle de la nontronite Mg.

Ceci n'est plus vrai dès que l'activité de l'eau est inférieure à 0,97 car la perte d'eau est plus importante dans le cas de la montmorillonite que dans celui de la nontronite en début de déshydratation. Ensuite, la montmorillonite ne se deshydrate que très peu jusqu'à $A_w = 0,25$. En fin de déshydratation, les isothermes de la montmorillonite et de la vermiculite sont confondues.

L'hectorite a un comportement analogue. Partant d'une teneur en eau à saturation proche de celle de la nontronite et de la montmorillonite du Wyoming, son isotherme de déshydratation se rapproche rapidement de celle de la vermiculite. Les isothermes sont confondues de $A_w = 0,4$ à $A_w = 0,25$ et, en fin de déshydratation, l'hectorite est moins hydratée que la vermiculite.

b) Cation Ca

Le même type de comportement se manifeste de façon encore plus nette. La montmorillonite du Wyoming Ca est légèrement plus hydratée que la vermiculite

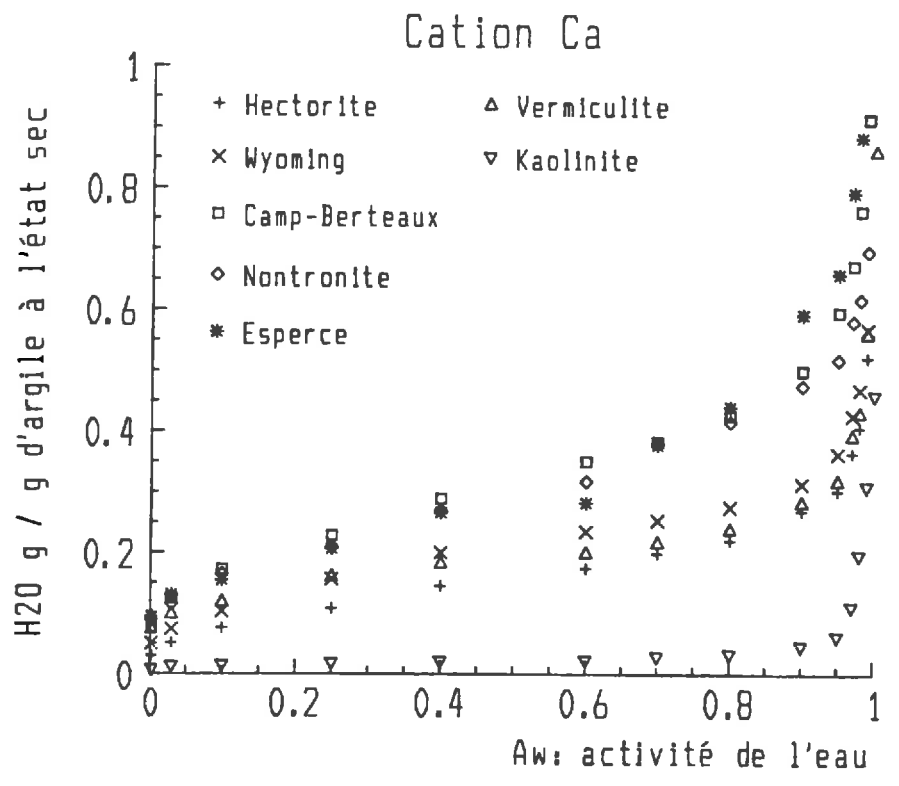
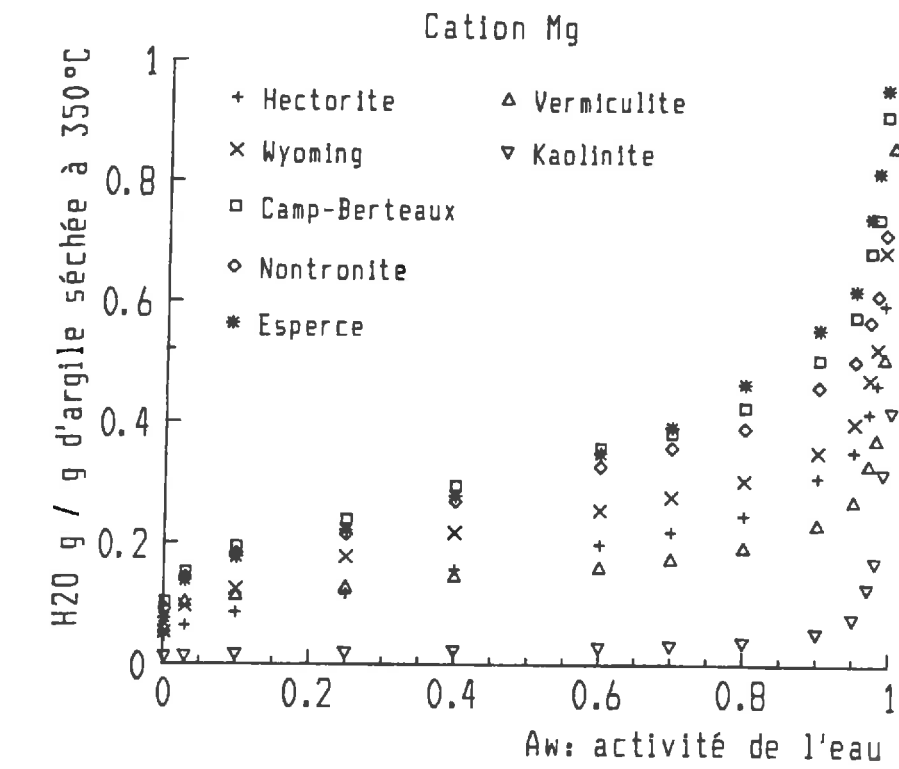


Figure 10 - Isothermes de déshydratation regroupées par cation compensateur du déficit de charge du feuillet.

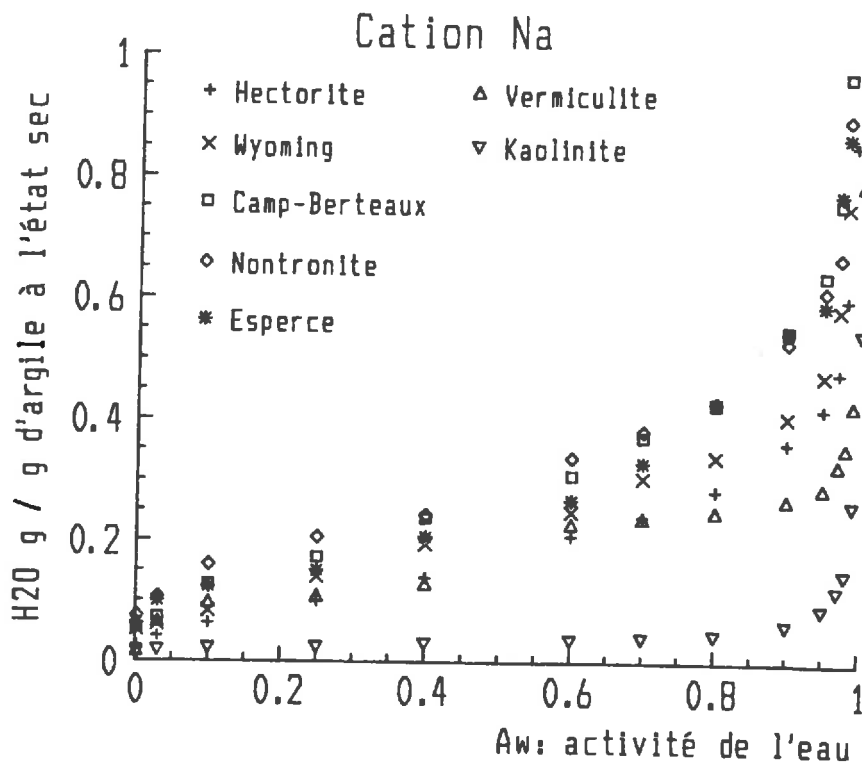
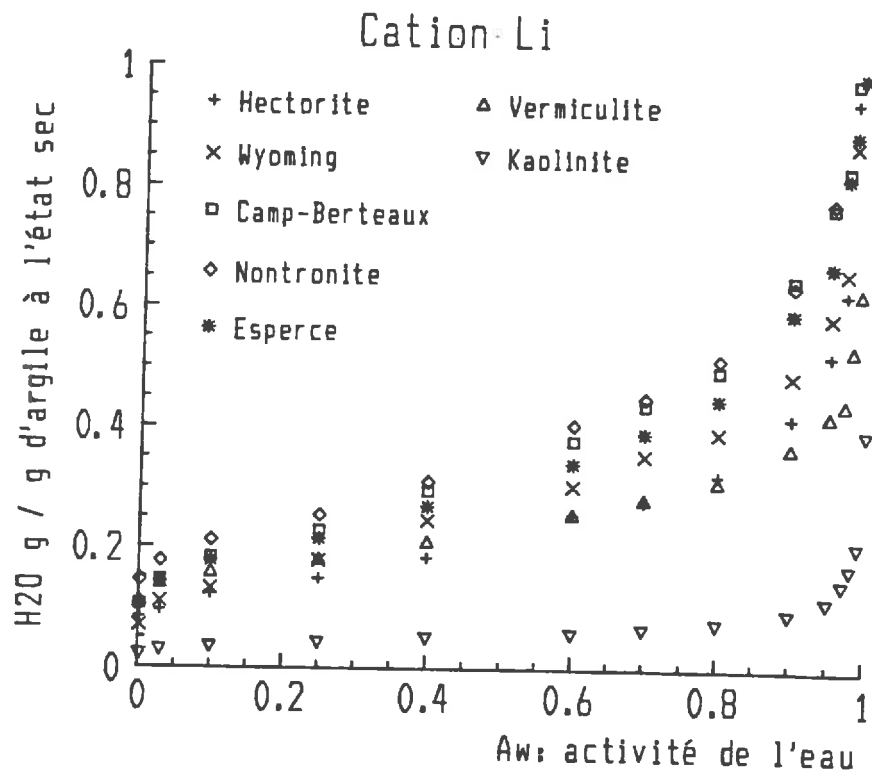


Figure 10 (suite) - Isothermes de déshydratation regroupées par cation compensateur du déficit de charge du feuillet.

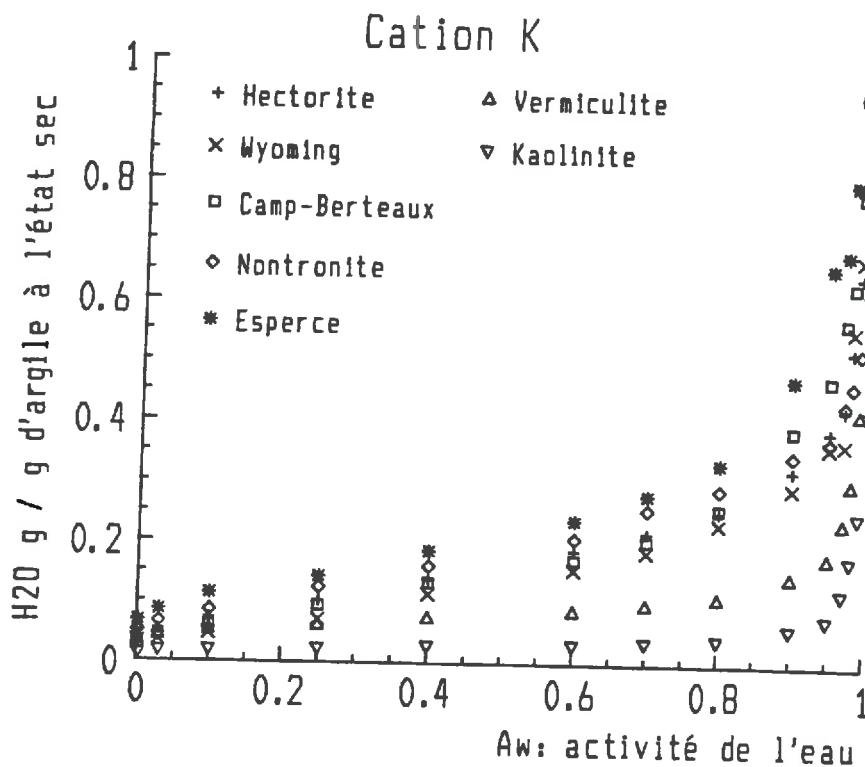


Figure 10 (suite et fin) - Isothermes de déshydratation regroupées par cation compensateur du déficit de charge du feuillet.

Ca jusqu'à $A_w = 0,4$; et est finalement moins hydratée lorsque $A_w < 0,20$. L'hectorite Ca, qui est nettement plus hydratée que la vermiculite Ca à saturation devient moins hydratée dès que l'activité de l'eau est inférieure à 0,97. L'écart entre les deux isothermes s'accroît en fin de déshydratation lorsque $A_w < 0,4$.

c) Cation Li

Il n'est cette fois plus possible d'individualiser deux familles d'isothermes. En revanche, toutes les isothermes sont bien individualisées et ne se recouvrent que sur de petites plages de déshydratation.

Dès que l'activité de l'eau diminue, l'hectorite Li qui atteint la teneur en eau la plus forte à saturation, se déshydrate fortement et son isotherme se rapproche de celle de la vermiculite Li. En fin de déshydratation ($A_w < 0,4$), l'hectorite est même moins hydratée que la vermiculite.

La nontronite Li, qui avait à saturation une teneur en eau proche de celle de l'hectorite Li, reste constamment plus hydratée que les autres échantillons pendant toute la déshydratation.

Lorsque l'on classe les échantillons par ordre d'hydratation décroissante (à une activité de l'eau donnée), il est possible de mettre en évidence plusieurs inversions:

- à saturation, hectorite Li > montmorillonite Camp-Berteaux Li > montmorillonite Wyoming Li > Esperce Li > vermiculite Li (TURKI, 1987)
- pour $A_w > 0,6$ on obtient, nontronite > Camp-Berteaux > Esperce > Wyoming > hectorite > vermiculite;
- ensuite, jusqu'à $A_w = 0,25$, on a nontronite > Camp-Berteaux > Esperce > Wyoming > vermiculite > hectorite;
- en fin de déshydratation ($A_w < 0,25$), nontronite > Camp-Berteaux > Esperce > vermiculite > Wyoming > hectorite.

d) Cation Na

Les observations qui viennent d'être faites sur les échantillons Li restent valables pour les échantillons Na. La seule différence provient des paliers très marqués de l'isotherme de déshydratation de la vermiculite Na.

e) Cation K

Ce type de présentation met bien en évidence la faible hydratation de la vermiculite K. En effet, l'isotherme de la vermiculite reste toujours très proche de celle de la kaolinite, ce qui ne se produit pas avec les autres cations compensateurs.

Dès le début de la déshydratation ($A_w < 0,99$), l'argile d'Esperce s'individualise et reste constamment plus hydratée que les autres échantillons.

Contrairement à ce qui se passe avec les autres cations, l'hectorite K est plus hydratée que les montmorillonites du Wyoming et de Camp-Berteaux ainsi que la vermiculite pendant une grande partie de la déshydratation.

La nontronite K, qui est peu hydratée à saturation, se deshydrate moins rapidement que les autres échantillons.

En fonction de l'activité de l'eau, il est alors possible de classer les échantillons par état d'hydratation décroissant:

- à saturation, hectorite K > montmor. Wyoming K > Esperce K > montmor. Camp-Berteaux K > nontronite K > vermiculite K;
- $A_w = 0,99$; Esperce > montmor. Camp-Berteaux > montmor. Wyoming > hectorite > nontronite > vermiculite;
- $A_w = 0,95$; Esperce > montmor. Camp-Berteaux > hectorite > nontronite > montmor. Wyoming > vermiculite;
- $A_w = 0,90$; Esperce > montmor. Camp-Berteaux > nontronite > hectorite > montmor. Wyoming > vermiculite;
- $A_w < 0,90$; Esperce > nontronite > hectorite > montmor. Camp-Berteaux > montmor. Wyoming > vermiculite.

C. INTERPRETATION

1. Rayon des ions secs et hydratés.

Pour comprendre la localisation des ions au sein de l'espace interfoliaire des argiles hydratées, il est nécessaire de connaître l'ordre de grandeur de

la taille de la sphère d'hydratation des ions. Les estimations de plusieurs auteurs sont reportées dans le tableau XVIII.

Tableau XVIII - Taille des ions secs et hydratés.

Ions	Nombre de couches électroniques	Rayon en liaison covalente dans un cristal (Å) (1)	Debye-Hückel $10^8 a_i$ (Å) (2)	Helgeson $r_{i,j}$ (Å) (3)
Li ⁺	2	0,60	6	1,64
Na ⁺	3	0,95	4,5	1,91
K ⁺	4	1,33	3	2,27
Mg ²⁺	3	0,65	8	2,54
Ca ²⁺	4	0,99	6	2,87
Sr ²⁺	5	1,13	5	3,00
Al ³⁺	3	0,50	9	3,33
Si ⁴⁺	3	0,41		
Fe ²⁺	4	0,74 *	6	2,62
Fe ³⁺	4	0,64 *	9	3,46

(1) Source: GORDON M. BARROW (1979) p 526; * AHRENS (1952).

(2) R.M. PYTKOWICZ (1979), vol I p100. Ce paramètre est une estimation du diamètre effectif des ions en solution aqueuse.

(3) H. C. HELGESON *et al.* (1981). Ce paramètre est une estimation expérimentale de l'encombrement électrostatique de l'ion en solution.

D'autre part, KOSTER van GROOS et GUGGENHEIM (1987) donnent une estimation en nombre de molécules d'eau, des sphères d'hydratation du magnésium, du calcium, du sodium et du potassium.

Ainsi, le magnésium aurait une sphère d'hydratation composée de 14 molécules d'eau, dont 2 sont liées très fortement au cation. Les 12 autres molécules seraient organisées en deux couches successives de 6 molécules, assez facilement expulsées lors de la déshydratation. La petite taille de l'ion magnésium permettrait alors aux deux molécules d'eau restantes de se loger partiellement, en même temps que l'ion, dans une cavité octaédrique du feuillet. Ce phénomène est fortement favorisé lorsqu'il existe un déficit de charge tétraédrique. En effet, dans ce cas, la stabilité de l'arrangement est augmenté car le dipôle que constitue la molécule d'eau trouve son complément d'un côté par le cation et de l'autre par la sous-saturation en charge d'un oxygène basal associé à l'aluminium qui subsitue l'atome de silicium dans le tétraèdre.

Dans le cas du potassium, la sphère d'hydratation n'est constituée que par 3 ou 4 molécules d'eau qui présentent une cohésion équivalente avec l'ion. Dès que les conditions de déshydratation deviennent favorables, les molécules d'eau s'échappent presque toutes. De plus, la grande taille de l'ion potassium rend impossible toute association des dipôles d'eau avec la charpente silicatée de l'argile. C'est ce qui explique que les échantillons potassiques soient moins hydratés que les échantillons magnésiens, calciques, sodiques ou lithiques lorsque l'activité de l'eau est faible.

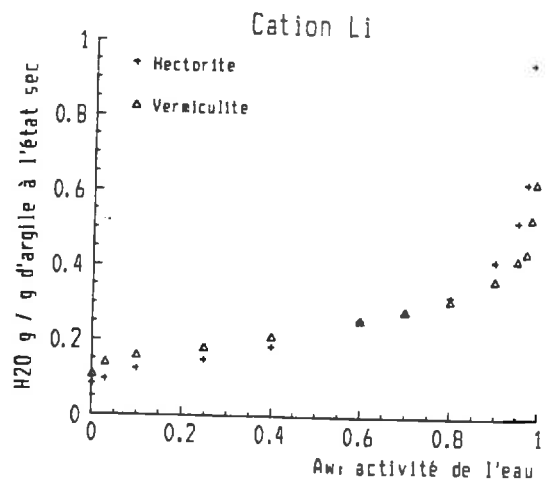
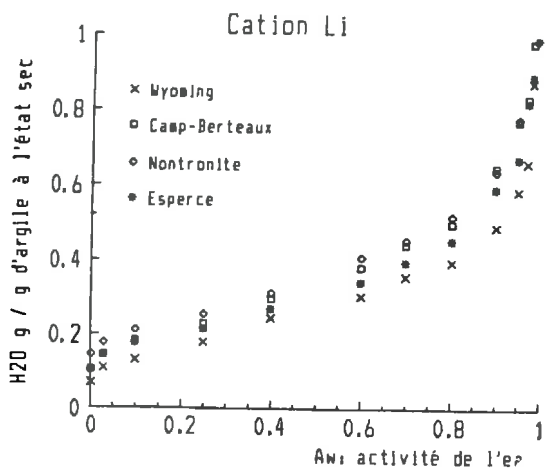
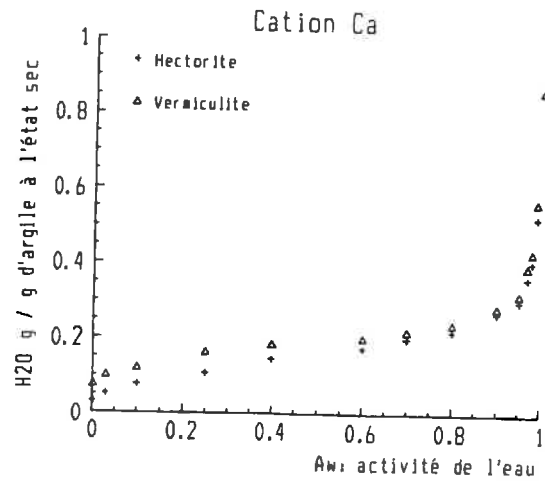
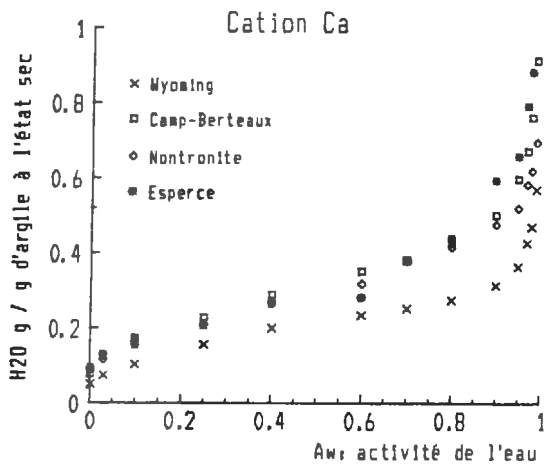
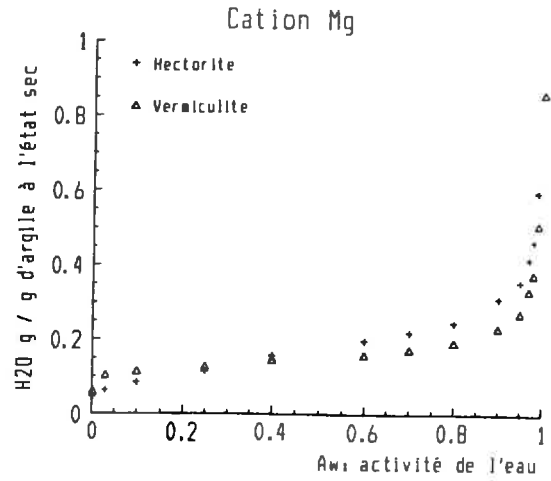
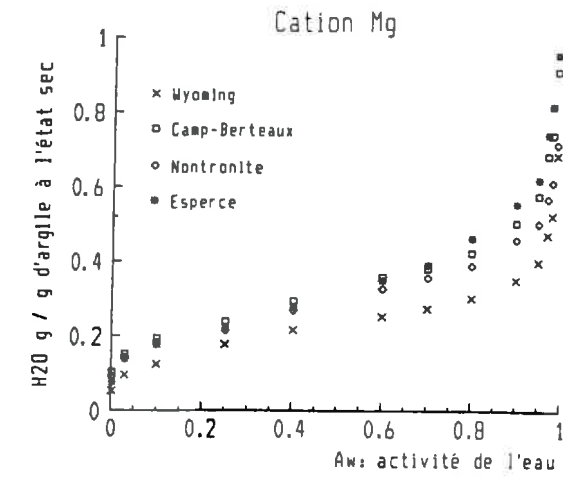


Figure 11 - Isothermes de déshydratation des échantillons dioctaédriques d'une part et trioctaédriques de l'autre.

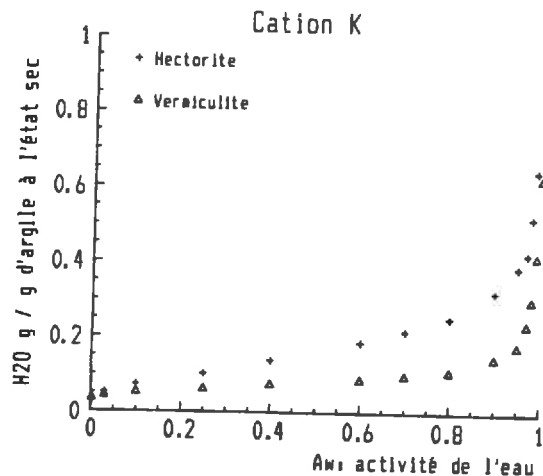
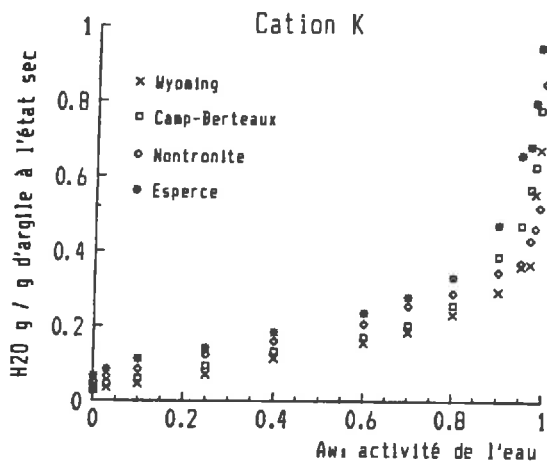
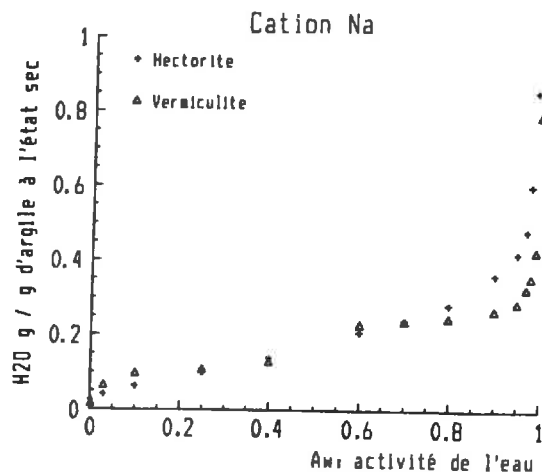
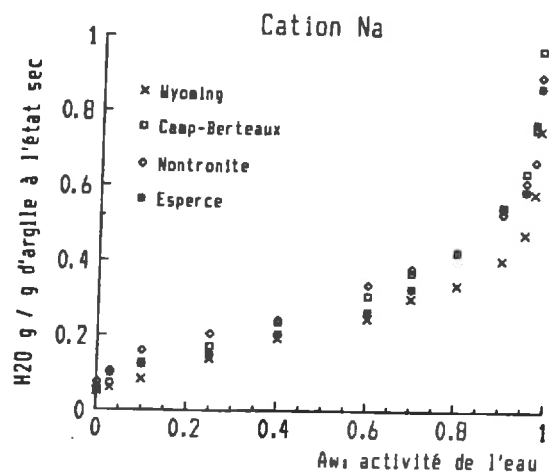


Figure 11 (suite et fin) - Isothermes de déshydratation des échantillons dioctaédriques d'une part et trioctaédriques de l'autre.

Le calcium possède une sphère d'hydratation de 13 molécules d'eau dont une est liée fortement au cation. Le sodium possède une sphère de 4 ou 5 molécules d'eau. A nouveau, une de ces molécules est liée fortement au cation. La taille de ces ions les place dans une situation intermédiaire par rapport à celle du magnésium ou du potassium. Dans les deux cas, il est possible d'envisager des liaisons entre les molécules d'eau et la charpente silicatée de l'argile, mais dans des proportions moins importantes que pour le magnésium.

Ce type de structure où le sodium se trouve inséré dans une cavité hexagonale du feuillet tout en restant en liaison avec des molécules d'eau qui

s'organisent en regard des atomes d'oxygènes du feuillet, a déjà été rapporté par PEZERAT et MERING (1967), MAMY (1968) et PROST (1975).

Cette explication recoupe les observations faites lors de la description des isothermes de déshydratation des différentes argiles en fonction du cation compensateur du déficit de charge du feuillet. Il faut cependant garder à l'esprit que ces isothermes rendent non seulement compte de la déshydratation des espaces interfoliaires, mais aussi de l'évolution des autres types de pores. Il serait donc hâtif de calquer l'explication présentée par KOSTER van GROOS et GUGGENHEIM (1987) à une description macroscopique de la déshydratation.

Il paraît cependant probable, comme l'avait déjà noté KEHRES (1983), que c'est ce type de phénomène qui influe sur la forme générale des isothermes (figure 10). La présence d'un déficit de charge tétraédrique provoquant une déshydratation plus rapide, suivie par un pallier (ou deux dans le cas de la vermiculite Na) qui marque une relative stabilité de l'échantillon pendant la suite de la déshydratation.

En revanche, lorsque le déficit de charge est octaédrique, la déshydratation est moins marquée pour des activités de l'eau comprises entre 0,95 et 0,5, mais elle se poursuit régulièrement pendant la majeure partie de l'expérience.

Cependant, l'hectorite, la nontronite ou la montmorillonite du Wyoming montrent que cette explication par la localisation du déficit de charge n'est pas suffisante.

2. Influence de la composition du feuillet.

a) Cas de l'hectorite et de la vermiculite

La figure 11 montre que, alors que l'hectorite présente un faible déficit de charge uniquement octaédrique et diffus sur toute la surface du feuillet, lorsque le cation compensateur de ce déficit de charge est le magnésium, le calcium, le lithium ou le sodium, l'isotherme de déshydratation correspondante est très proche de celle de la vermiculite qui présente elle un déficit de charge tétraédrique important, et bien localisé à la surface du feuillet.

Dans le chapitre III, on verra qu'il existe bien une différence dans l'hydratation interfoliaire de ces deux échantillons, mais elle ne se traduit pas directement sur l'hydratation totale de l'argile. A nouveau, ceci montre combien il est nécessaire de considérer simultanément l'évolution des différentes porosités d'un échantillon pour expliquer sa déshydratation.

Lorsque les échantillons sont potassiques, la vermiculite s'hydratant très peu, la différence de comportement entre les deux argiles est bien visible.

b) Cas de la nontronite

La figure 11 permet de constater que, quelque soit le cation compensateur du déficit de charge interfoliaire, l'isotherme de déshydratation de la nontronite est toujours proche de celles de la montmorillonite de Camp-Berteaux et de l'argile d'Esperce.

Ce comportement singulier a déjà été relevé par BONIN (1981) dans le cas de la nontronite de Gardfield sodique.

H. SUQUET *et al.* (1987) en ont proposé une explication qui est résumée succinctement ici.

La charge négative résultant d'une substitution tétraédrique ou octaédrique est portée, à la surface du feuillet, par des sites actifs, à caractère donneur d'électrons, qui vont piéger à leur proximité les cations hydratés. Deux cas peuvent se présenter:

- soit ce site est constitué par un OH en fond de cavité hexagonale lorsque la substitution est octaédrique (PEZERAT et MERING, 1967; BEN BRAHIM, 1985);
- soit ce site est constitué par un atome d'oxygène à la base d'un tétraèdre substitué (de la CALLE *et al.*, 1978, 1985).

Dans le cas de la nontronite, le caractère très électroaccepteur de l'ion Fe^{3+} favoriserait le transfert électronique des tétraèdres substitués vers l'octaèdre voisin contenant Fe^{3+} . Il en résulte un transfert du site actif vers un groupe OH en fond de cavité comme dans le cas des montmorillonites.

3. Cas de la Kaolinite.

FRUPIAT *et al.* (1971) ont montré que l'espace interfoliaire de la kaolinite n'est pas hydraté. Si l'on excepte les charges qui peuvent exister en bordure des particules, lors de la déshydratation, l'eau ne peut donc être retenue qu'entre les particules. Or, bien que ces particules soient peu déformables, il reste un peu d'eau dans les échantillons jusqu'à une activité de l'eau égale à 0,8.

Il semble donc raisonnable de penser que, dans les autres échantillons où les particules sont en plus déformables, ce phénomène joue aussi un rôle non négligeable. Ainsi, même lorsque l'activité de l'eau est faible, une partie de l'eau reste contenue entre les particules.

CONCLUSION

La comparaison des isothermes de déshydratation des argiles étudiées a permis de montrer que la déshydratation d'un échantillon phylliteux est contrôlée non seulement par l'intensité et la localisation du déficit de charge, mais aussi par la composition chimique du feuillet et la structure de l'échantillon. En particulier, le fait que le feuillet soit dioctaédrique ou trioctaédrique semble avoir une grande importance.

L'évolution de la structure d'un échantillon argileux au cours de la déshydratation dépend fortement de la structure qu'avait ce même échantillon lorsqu'il avait atteint son état de gonflement maximum. Il est donc important de connaître l'arrangement des feuillets entre eux à ce point. Le chapitre suivant est consacré à l'étude d'échantillons saturés d'eau par des méthodes d'investigation fines.

CHAPITRE III.

REPARTITION DE L'EAU DANS LES ARGILES A SATURATION.

Une description fine de la structure des argiles à saturation ainsi que de la répartition de l'eau nécessite l'utilisation de plusieurs méthodes d'observation. En effet, il est nécessaire de pouvoir coupler plusieurs échelles d'observations (de quelques angströms à plusieurs micromètres), de façon à relier les propriétés macroscopiques et microscopiques des échantillons.

Dans le cadre de ce travail, sont employées:

- des mesures d'imbibition de poudre (décrite dans le chapitre précédent) qui permettent une description indirecte de la porosité interagrégats (TURKI, 1987);

- des observations en microscopie électronique à balayage et en transmission après préparation adéquate des échantillons (TESSIER, 1984);

- des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles qui sont effectuées sur les échantillons non remaniés, et dont l'interprétation sera faite par comparaison entre la courbe expérimentale et une courbe calculée à partir d'un modèle (PONS, 1980).

I- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DES ARGILES HYDRATEES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE.

L'utilisation de la microscopie électronique permet une investigation fine, soit à l'échelle des agrégats argileux par microscopie électronique à balayage, soit à l'échelle des particules et des feuillets par microscopie électronique à transmission.

Cependant, pour observer un échantillon hydraté en microscopie électronique, il est nécessaire de placer la préparation dans un vide poussé, ce qui est incompatible avec la présence d'eau dans l'échantillon et donc, avec la conservation de la structure d'une argile hydratée.

En préalable à toute observation en microscopie électronique de matériaux argileux hydratés, il faut donc éliminer toute l'eau contenue dans l'argile en préservant autant que possible sa structure.

A- TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. Préparation des échantillons avant observation au microscope électronique à balayage (MEB).

a) Principe de préparation

Pour éliminer l'eau contenue dans un échantillon sans modification de sa structure, il faut éviter qu'il y ait vaporisation car les tensions superficielles engendrées aux interfaces solide-liquide-gaz bouleversent totalement la structure de l'échantillon.

La figure 12 montre qu'il existe deux chemins, ne coupant pas la courbe de vaporisation, pour passer du point A (échantillon hydraté) au point B (échantillon déshydraté).

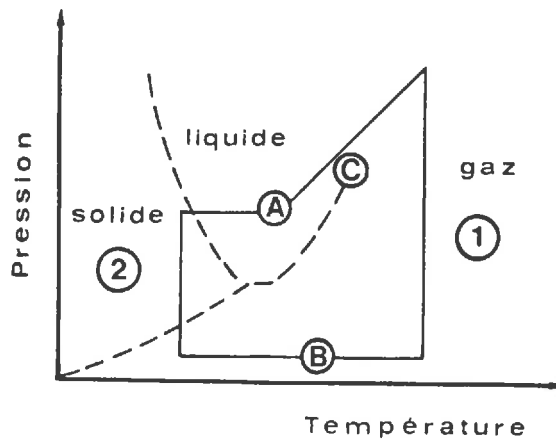


Figure 12. Diagramme des phases de l'eau.

α) Trajet 1

C'est la méthode dite du point critique. Le liquide remplissant les pores de l'échantillon est amené à une température et une pression supérieures à celles du point critique C. Dans ces conditions, les propriétés du liquide et du gaz étant les mêmes, il ne reste plus qu'à éliminer le gaz dans l'atmosphère.

La mise en pratique de cette méthode est développée par BOURLET et FIES (1981) et TESSIER (1984).

β) Trajet 2

Il s'agit alors d'une lyophilisation, c'est-à-dire d'une congélation de l'échantillon suivie d'une sublimation de la glace formée.

TESSIER (1984) a montré que, pour la plupart des smectites, ces deux méthodes conduisaient à des résultats similaires. On verra ultérieurement que la méthode par congélation-lyophilisation permet de s'affranchir des discontinuités internes à l'échantillon. Comme de plus, elle est d'un maniement facile, c'est cette méthode qui est utilisée dans ce travail et qui est présentée au paragraphe suivant.

b) Méthode de lyophilisation

C'est un procédé dont l'utilisation est courante dans le domaine de l'agroalimentaire ainsi qu'en microbiologie. TESSIER et BERRIER (1979) ont proposé un protocole d'utilisation de cette méthode adapté aux problèmes spécifiques posés par les argiles hydratées. Deux points délicats sont mis en exergue.

α) Lors de la congélation, il faut éviter la formation de cristaux de glace de taille micrométrique qui perturbent l'organisation de l'échantillon, ainsi que la migration de l'eau des micropores vers des pores plus gros, ce qui se produit lorsque l'abaissement de température est trop lent. En effet, plus le pore est de petite dimension, plus la température de cristallisation de l'eau dans ce pore sera basse.

β) Lors de la sublimation, il faut s'assurer que l'eau des micropores reste sous forme solide, pour éviter toute migration d'eau liquide qui diminuerait encore la taille de ces micropores pour augmenter celles des pores de plus grande taille.

Pour répondre à ces impératifs, TESSIER et BERRIER (1979) proposent:

- l'utilisation d'échantillon de petite taille (1 à 2 mm environ);
- un refroidissement rapide dans un liquide cryogénique tel que le fréon 22 refroidi par de l'azote liquide;
- une température de sublimation qui reste toujours inférieure à -40°C comme le préconisent HOMSHAW et CHAUSSIDON (1978).

Ceci permet d'avoir une prise quasi-instantanée de l'eau en microcristaux de glace qui resteront solides pendant toute la sublimation.

En pratique, le dispositif "cryoscan" qui équipe le microscope JSM35 sur lequel les observations ont été effectuées (Station de Science du Sol de l'I.N.R.A Versailles), facilite la préparation des échantillons. Après congélation dans les conditions précédentes, l'échantillon est introduit dans un sas refroidi à -40°C . Il est ensuite fracturé, lyophilisé superficiellement et métallisé avec de l'or. Enfin, il est placé dans la colonne du microscope où il est refroidi à -100°C et observé directement.

La figure 13 montre l'intérêt de la fracturation d'un échantillon congelé. En effet, le plan de fracture obtenu est indépendant des discontinuités internes de l'échantillon.

En conclusion, la méthode de préparation des échantillons par lyophilisation est une méthode fiable lorsque l'on suit un protocole de préparation très précis. Sinon, les risques de modification de la structure sont importants. Les observations effectuées montrent d'ailleurs que les artefacts liés à la préparation sont inévitables lorsque l'on veut fixer l'organisation d'un gel. Cette remarque sera développée ultérieurement.

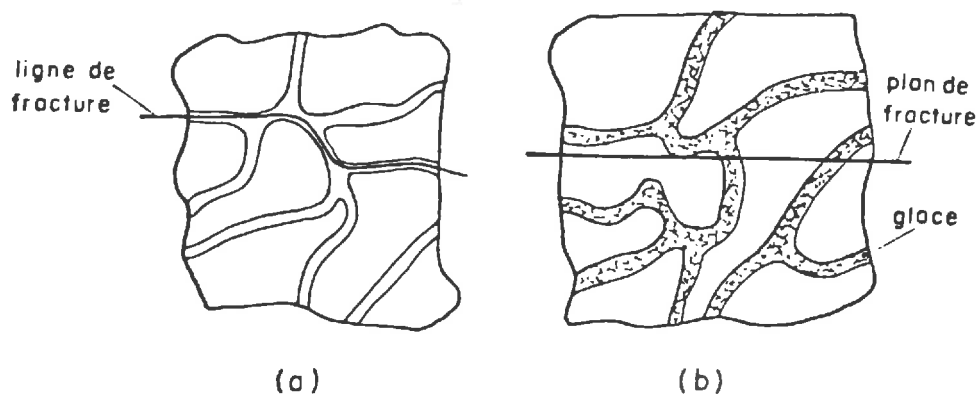


Figure 13 - Fracturation d'une motte d'après TESSIER (1978)

- (a) après élimination de l'eau, la ligne de fracture suit les discontinuités les plus importantes;
- (b) sur un échantillon congelé, la fracture se fait selon un plan indépendant des discontinuités.

2. Préparation des échantillons avant observation au microscope électronique à transmission (MET).

En plus de l'élimination de l'eau, il se pose cette fois un problème d'inclusion de l'échantillon dans un support solide qui permette de réaliser des coupes minces à l'ultramicrotome.

La méthode choisie, qui s'inspire des méthodes utilisées par les biologistes pour inclure les végétaux, a été adaptée à l'inclusion des échantillons argileux par TESSIER (1984).

Le principe de l'inclusion est d'échanger l'eau de l'échantillon par un solvant puis de remplacer ce solvant par une résine époxy. La résine de SPURR (1969) utilisée est très fluide et peut pénétrer dans les pores de l'échantillon par simple échange en milieu liquide.

En fait, il faut employer deux solvants intermédiaires car l'acétone (ou l'éthanol), utilisée comme premier solvant pour remplacer l'eau, est difficile à éliminer et sa présence résiduelle empêche la polymérisation de la résine. On utilise donc un deuxième solvant pour remplacer l'acétone. Il s'agit d'oxyde de propylène, très volatile, qui s'élimine facilement et permet la pénétration et la concentration de la résine au sein du système poreux.

En pratique, l'échantillon d'environ 1 cm³ est placé dans un récipient poreux qui est immergé dans le mélange eau-acétone. Le taux d'acétone dans la solution est augmenté très progressivement (1%, 2%, 3%, 5%, 10%, 20%, 30%, 50%, 75%, 100%). On procède ensuite de la même façon pour remplacer l'acétone par l'oxyde de propylène, puis l'oxyde de propylène par la résine.

L'échantillon ainsi préparé étant trop gros pour être coupé à l'ultramicrotome, on prélève avec un scalpel un fragment d'1 ou 2 mm que l'on dispose dans un moule contenant de la résine. On provoque ensuite la polymérisation de la résine en plaçant le moule dans une étuve à 60°C pendant 48h.

Les échantillons sont ensuite taillés pour être coupés à l'ultramicrotome. Les coupes, d'une épaisseur moyenne de 500 Å, sont ensuite récupérées directement sur les grilles d'observation.

3. Discussion sur la conservation de la structure des argiles.

En l'état actuel des connaissances, les deux méthodes de fixation des échantillons qui viennent d'être développées semblent donner de bons résultats tant que les distances interfoliaires à saturation restent de l'ordre de 20 Å.

Dans le cas de l'hectorite ou de la montmorillonite sodique, PONS (1981) montre que les distances interfoliaires peuvent atteindre la centaine d'angströms et que certains feuillets sont isolés. Or, ce type de structure n'est jamais observé en microscopie électronique.

On doit donc conclure que, dans ce cas, même si le volume apparent de l'échantillon reste constant, la méthode de préparation ne respecte pas les volumes réels des différents types de pores (interagrégat, interparticulaire et interfoliaire).

NORRISH et COLLOM (1962) et PONS (1980) ont déjà montré que la congélation provoquait un rapprochement des feuillets lorsque ceux-ci étaient séparés par une distance interfoliaire qui permet le développement d'un double couche diffuse.

D'autre part, le fait de plonger les échantillons dans un solvant du type acétone ou alcool induit un abaissement de l'activité de l'eau qui ne semble pas compatible avec la présence d'une double couche diffuse. A l'observation, les distances interfoliaires sont d'environ 15 Å (TESSIER, 1984), ce qui ne rend pas compte de la réalité.

En première hypothèse, ce phénomène pourrait s'expliquer par:

-un départ quasi-immédiat de l'eau non liée qui se situe en position interfoliaire, lorsque l'activité de l'eau diminue légèrement. FRIPIAT (1982) a montré que l'influence du feuillet ne dépassait pas 2 à 4 couches d'eau ce qui explique que les distances interfoliaires soient rapidement ramenées à une vingtaine d'angströms.

-une organisation de l'espace interfoliaire dans l'alcool pur très différente de ce qu'elle est dans l'eau. ANNABI-BERGAYA *et al.* (1979, 1980a, 1980b, 1981) ont montré que l'organisation des molécules d'éthanol dans l'interfoliaire des smectites dépendait fortement de la nature du cation compensateur (figure 14) et que ceci avait une influence directe sur les distances interfoliaires observées.

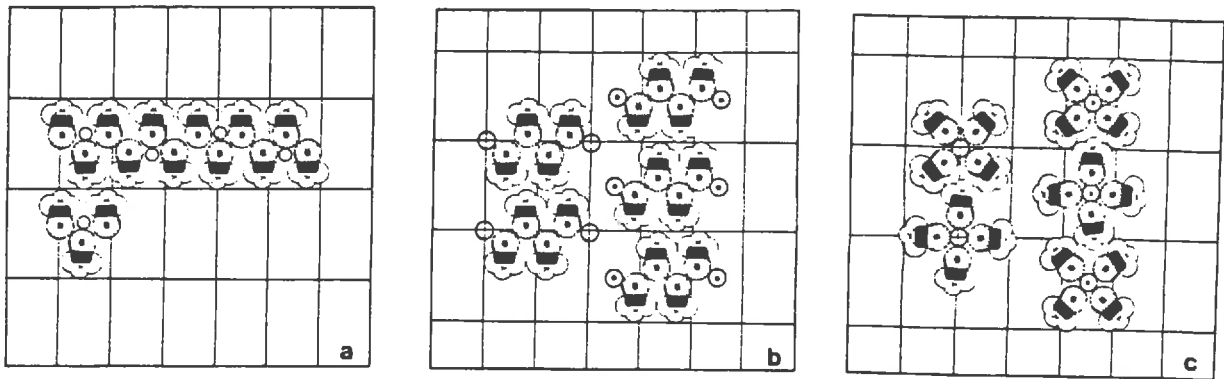


Figure 14 - Représentation schématique de l'organisation du méthanol dans l'espace interfoliaire (d'après ANNABI-BERGAYA *et al.* 1981):
 (a) Li-montmorillonite (b) Na-montmorillonite (c) Ca-montmorillonite

Il paraît alors raisonnable de supposer que la forte coordinance du calcium et du magnésium vis-à-vis du solvant permette de créer des édifices qui préservent un espacement interfoliaire comparable à celui atteint dans l'eau. Ce n'est pas le cas du sodium ou du lithium pour lesquels la figure 15 montre d'un côté ce que l'on observe au MET et de l'autre ce que doit être la réalité.

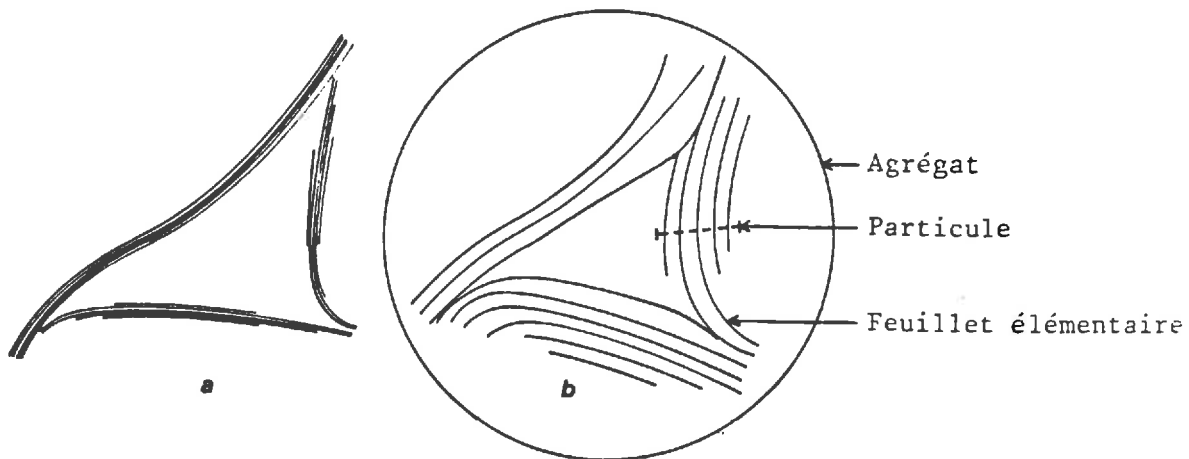


Figure 15 - Représentation schématique de la modification de structure induite par la préparation d'un échantillon sodique ou lithique (d'après TESSIER, 1984; PONS *et al.*, 1987):
 (a) réseau observé au MET (b) organisation réelle

Ces modifications, si elles sont importantes quant à la description de la porosité réelle d'un échantillon, n'affectent pas le motif structural (nombre de feuillets par particule, taille des particules) de cet échantillon (BEN RAHEIM, 1983; TESSIER, 1984; PONS *et al.*, 1987). Il est donc possible de

comparer les différentes argiles entre elles.

B- RESULTATS

Les photographies présentées dans ce travail ne donnent pas un aperçu exhaustif de toutes les observations effectuées sur les échantillons. Ce type de présentation existe dans le travail de TURKI (1987) qui a déjà exploité une partie des résultats. Les planches sélectionnées ici illustrent les différences structurales les plus caractéristiques que l'on peut mettre en évidence:

- en fonction de l'état d'hydratation, en comparant les observations faites sur poudres séchées à 110°C et celles faites sur les argiles saturées d'eau;
- en fonction de la nature de l'argile. C'est alors l'opposition entre les argiles gonflantes et celles qui ne le sont pas, puis la recherche de différences structurales entre les différentes argiles gonflantes;
- en fonction du cation compensateur du déficit de charge interfoliaire, tout en prenant soin de ne pas interpréter comme des différences structurales les artefacts de préparation déjà évoqués. C'est pour cette raison que la majorité des échantillons présentés sont calciques ou magnésiens.

Les observations sont menées à différentes échelles. Le MEB permet la mise en évidence, lorsqu'ils existent, des agrégats et de leur assemblage. Le MET permet ensuite des observations à l'échelle de la particule. On s'attache alors à décrire son épaisseur, l'agencement des feuilletts, l'allongement dans le plan ab, ainsi que l'arrangement des particules entre elles pour former des agrégats.

Ces observations seront, dans la suite du travail, reliées aux propriétés énergétiques de l'eau dans les argiles (chapitre IV).

1. Présentation des planches.

a) *Planche I - kaolinite Ca et vermiculite Mg*

Cette planche représente deux photographies au MEB de la kaolinite de Géorgie calcique, observée à l'état de poudre après séchage à 110°C ainsi que saturée d'eau. Elle montre également une vue au MET, à un fort grossissement ($\times 680\ 000$), du même échantillon à saturation.

La même série d'observations est appliquée à la vermiculite de Santa-Ollala magnésienne.

b) *Planche II - montmorillonite du Wyoming Mg*

Il s'agit de la montmorillonite du Wyoming magnésienne observée, comme précédemment, au MEB à l'état de poudre séchée à 110°C et à saturation, ainsi qu'au MET à différents grossissements ($\times 56\ 000$, $\times 200\ 000$, $\times 400\ 000$ et $\times 680\ 000$).

Cette planche permet de sélectionner deux grossissements pour la suite des observations. Le grandissement 56 000 qui permet de garder une vue d'ensemble de l'organisation des particules et le grandissement 400 000 qui montre

l'arrangement des feuillets.

d) *Planche III - hectorite Mg et Ca*

L'hectorite d'Hector, magnésienne et calcique, est présentée saturée d'eau au MEB, et au MET à faible (x56 000) et fort grossissement (x400 000).

e) *Planche IV - nontronite Ca et montmorillonite du Wyoming Na*

Les photographies sont prises dans les mêmes conditions que pour celles de la planche III, mais sur des échantillons de nontronite de Pennsylvanie calcique et de montmorillonite du Wyoming sodique.

f) *Planche V - nontronite K et montmorillonite du Wyoming K*

Les observations effectuées pour les planches III et IV sont appliquées cette fois à la nontronite de Pennsylvanie potassique ainsi qu'à la montmorillonite du Wyoming potassique.

g) *Planche VI - montmorillonite du Wyoming Mg*

Cette planche montre le détail d'un arrangement de particules dans un échantillon de montmorillonite du Wyoming magnésienne saturée d'eau et observée en transmission à fort grossissement.

2. Discussion.

a) *Différence entre argiles gonflantes et non gonflantes.*

Les planches I, II et VI permettent d'illustrer les différences d'évolution structurale entre l'état sec et la saturation pour ces deux types d'argile.

Avant de comparer les photos des différentes planches, il faut noter que les observations au MEB à l'état sec sont effectuées sur des poudres. L'échantillon est, en effet, séché à 110°C puis broyé et tamisé. Il n'y a donc pas de continuité structurale directe entre l'état humide et l'état sec, comme cela aurait pu être le cas s'il s'agissait de mottes séchées, puis fracturées. Cependant, à l'échelle de l'agrégat, des différences d'arrangement restent visibles.

α) La kaolinite (planche I), retenue comme exemple d'argile non gonflante, montre que:

- à l'échelle du MEB (plusieurs μm), il n'y a pas de différences marquantes entre les observations à l'état sec (photo 1) et celles faites à saturation (photo 2). L'empilement des particules est simplement plus lâche à saturation, ce qui se traduit par une porosité plus importante dans l'échantillon;

- à l'échelle du MET (10 Å à 1 μm), les échantillons saturés d'eau ne développent aucune porosité au sein des particules et il n'y a pas non plus d'hydratation interfoliaire (photo 3).

Ceci indique que l'eau contenue dans la kaolinite à saturation n'est retenue que par capillarité et n'induit pas un arrangement spécifique des particules.

β) La montmorillonite du Wyoming magnésienne (planche II et VI) est un exemple classique d'argile gonflante. Elle montre une évolution marquée

entre la structure observée au MEB après séchage à 110°C (photo 7) et celle observée à saturation (photo 8).

Après séchage, les agrégats apparaissent accolés les uns aux autres pour former des ensembles, très compacts, de plus grande taille. La porosité de l'échantillon est alors très faible. On retrouve ce type de structure pour toutes les smectites dont le déficit de charge est compensé par un cation divalent. Les différences entre les échantillons portent sur la taille des agrégats élémentaires et des ensembles qu'ils forment.

A saturation, la photographie au MEB fait découvrir un réseau poral isotrope, avec des pores de grande taille (plusieurs μm). Ce type de structure rappelle celui d'une éponge gorgée d'eau, dans laquelle les pores de grande taille contiennent la majorité de l'eau. Les parois de ces pores sont constituées par les agrégats qui étaient empilés les uns contre les autres à l'état sec. La photo 9 montre que ces agrégats sont eux-mêmes constitués par un ensemble de particules. Ces particules ne sont pas accolées face contre face, mais développent entre elles un réseau de pores, dont la taille est de l'ordre de 500 Å à 1 μm , et dont la forme est lenticulaire. Cette porosité, interne à l'agrégat, est celle que nous avons appelée la porosité interparticulaire. De plus, les photos 10, 11 et 12 ainsi que la planche VI montrent que ces particules sont constituées par un ensemble de feuillets dont l'écartement est variable, ce qui traduit la présence d'une quantité plus ou moins importante d'eau dans l'espace interfoliaire. La planche VI permet aussi de mettre en évidence des micropores entre certains feuillets (de l'ordre de 30 à 40 Å). Cette remarque prendra toute son importance lors du dépouillement des spectres de diffusion des rayons X aux petits angles.

Ces observations permettent de visualiser les trois types de porosité qui seront discutés tout au long de ce travail:

- la porosité interagrégats, qui correspond aux pores (de plusieurs $\text{O}\mu\text{m}$) observables au MEB;
- la porosité intraagrégat, observable au MET, et qui se subdivise elle-même en:
 - + une porosité interparticulaire (de l'ordre du μm), se traduisant par une organisation généralement lenticulaire;
 - + une porosité interne aux particules, comprenant les espacements interfoliaires proprement dits ainsi que des micropores qui peuvent atteindre 40 Å.

γ) La vermiculite magnésienne (planche I) peut être considérée comme un intermédiaire entre la kaolinite et les smectites.

Les observations au MEB (photo 5) ne montrent pas de réseau isotrope mais, à saturation, les agrégats sont beaucoup moins agglomérés et semblent s'organiser pour développer une porosité de plus grande taille. La photo 6 (prise au MET), montre qu'il existe une hydratation interfoliaire. Cependant, cette dernière reste faible, lorsqu'on la compare avec l'hydratation interfoliaire de la montmorillonite du Wyoming Mg (photo 12).

b) Argiles magnésiennes et argiles calciques.

La planche III, permet de retrouver un résultat déjà largement connu: le calcium et le magnésium, qui sont tous les deux des cations divalents, induisent, pour une argile donnée, un type d'organisation comparable. Ceci est vrai aussi bien au niveau de l'agrégat que de la particule.

Il sera donc possible, pour la suite des comparaisons entre les différentes espèces argileuses, d'utiliser indifféremment les échantillons calciques ou magnésiens.

Néanmoins, lors de l'étude en diffusion des rayons X aux petits angles, on verra qu'il existe de petites différences dans l'organisation des échantillons lorsque le cation compensateur est le magnésium ou le calcium, mais elles ne sont pas perceptibles en microscopie électronique.

c) Différences de structure à saturation parmi les smectites dont le déficit de charge est compensé par un cation divalent.

Ces argiles développent, à saturation, une structure dont l'allure générale est du même type que celle de la montmorillonite du Wyoming Mg. Cependant, les détails de cette structure sont différents. Pour illustrer ceci, on compare la montmorillonite du Wyoming Mg à l'hectorite d'Hector Mg et Ca ainsi qu'à la nontronite de Pennsylvanie Ca, en s'appuyant sur les planches II, III et IV.

La comparaison de la montmorillonite du Wyoming et de l'hectorite d'Hector montre plusieurs différences.

- Au MEB (photo 10, 13 et 16), l'hectorite développe un réseau où les pores sont plus nombreux, de taille légèrement inférieure et dont les parois sont plus fines.

- Au MET, les particules sont moins épaisses, moins étendues dans le plan a b et les pores interparticulaires sont de plus petite taille. L'arrangement des feuilletts semble beaucoup plus aéré dans les échantillons d'hectorite Mg ou Ca (photo 15 et 18) que dans le cas de la montmorillonite du Wyoming Mg (photo 9 et 11).

La nontronite de Pennsylvanie Ca, comparée à la montmorillonite du Wyoming Mg ainsi qu'à l'hectorite d'Hector Mg et Ca, montre:

- au MEB (photo 19), des parois de pores, et donc des agrégats, plus massifs, semblant regrouper un nombre important de particules;

- au MET (photo 20 et 21), des particules qui ont un aspect caractéristique. Leur extension dans le plan a b est très faible par rapport à celles rencontrées dans le cas de l'hectorite ou de la montmorillonite du Wyoming. De plus, les pores interparticulaires n'ont pas la forme lenticulaire qui est commune à tous les autres échantillons. En fait, ces deux paramètres semblent liés, la faible extension des feuilletts dans le plan a b ne permet pas d'avoir des particules de taille suffisante (toujours dans le plan a b) pour induire des pores interparticulaires de forme lenticulaire. C'est aussi ce qui explique l'aspect très désordonné observé au MET à faible grossissement (photo 20) ainsi que la grande diversité existant dans les tailles de pores.

d) Argiles sodiques.

Lorsque l'on compare un échantillon dont le déficit de charge est compensé par le sodium à un échantillon où le magnésium (ou le calcium) est le cation compensateur, il faut avoir à l'esprit les remarques faites, dans la première partie de ce chapitre, lors de la présentation de la méthode sur la conservation de la structure des argiles sodiques à saturation pendant l'inclusion ou la congélation (paragraphe 3). Il est en effet probable que l'on n'observe pas la structure réelle de l'argile, aussi bien au MEB qu'au MET. Il est néanmoins possible de faire des observations utiles à partir de la planche IV.

- Au MEB, la photo 22 montre que les agrégats de la montmorillonite du Wyoming sodique sont beaucoup plus fins, de plus petite taille et plus enchevêtrés que ceux de la montmorillonite du Wyoming magnésienne (photo 10) ou de la nontronite calcique (photo 19). La porosité de l'échantillon sodique est alors caractérisée par des pores très nombreux et de très petite taille, dont les parois sont minces.

- Au MET, les particules qui composent les parois des pores (photo 23 et 24) ont une structure très lâche. Elles sont composées par un petit nombre de feuillets et la porosité interparticulaire est peu individualisée. Dans ce cas, BEN RAHEIM (1983) montre qu'il n'y a presque plus de différence entre eau interne aux particules et eau externe.

e) Cas du potassium.

Lorsque leur déficit de charge est compensé par le potassium, les argiles peuvent présenter une structure:

- soit du type montmorillonite du Wyoming Na: c'est le cas de la montmorillonite du Wyoming K ou de l'hectorite K;
- soit du type montmorillonite du Wyoming Mg: c'est le cas de tous les autres échantillons.

Pour illustrer ceci, on compare à l'aide de la planche V, les photos prises au MEB et au MET sur la montmorillonite du Wyoming K et sur la nontronite K. Il faut noter que les charges interfoliaires de ces deux échantillons sont équivalentes, et que seules changent la localisation de cette charge ainsi que la composition du feuillet.

A l'échelle du MEB (photo 25 et 28), la différence est évidente. La nontronite K présente bien des agrégats massifs comme dans le cas de la nontronite Ca (photo 19) alors que la structure de la montmorillonite K est très proche de celle observée dans le cas de la montmorillonite Na (photo 22).

A l'échelle du MET, les photo 26, 27, 29 et 30 montrent bien que l'on n'est pas en présence du même type de structure. Si pour la montmorillonite du Wyoming K (photo 29 et 30), les feuillets sont un peu plus agglomérés que dans le cas de l'échantillon sodique (photo 23 et 24), la densité de solide n'est pas comparable à celle observable dans le cas de la nontronite K (photo 26 et 27), beaucoup plus compacte.

f) Conclusion

En conclusion de cette étude au MEB et au MET, il est possible de relier teneur en eau à saturation et structure de l'échantillon. Deux classes d'échantillons apparaissent.

- D'une part, les échantillons calciques et magnésiens, montrent trois classes de porosité (interne aux particules, interparticulaire et interagrégats) bien distinctes. BEN RAHEIM *et al.* (1986) ont montré qu'il n'y a pas d'artefact lors de la préparation de ces échantillons. Les pores observés correspondent donc bien à ceux qui existent dans l'argile non remaniée. Ces échantillons présentent deux régimes distincts de prises d'eau lors de l'imbibition mais leur teneur en eau à saturation est plus faible (TURKI, 1987).

- D'autre part, les échantillons lithiques, sodiques et parfois potassiques, où les différents types de pores sont souvent difficilement identifiables. TESSIER (1984) et PONS *et al.* (1987) ont montré que, dans ce cas, la préparation des échantillons provoquait un rapprochement des feuillets, la structure observée n'est donc pas celle de l'argile non remaniée. On peut simplement noter qu'il n'y a pas de pores de formes lenticulaires et que l'épaisseur des parois des pores est toujours faible. Lors de l'imbibition, ces échantillons présentent un seul régime, lent, de prise d'eau (TURKI, 1987), mais atteignent les teneurs en eau les plus fortes.

II- ETUDE PAR DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES DES ARGILES SATURÉES CALCIQUES ET MAGNÉSIENNES.

La diffraction des rayons X est utilisée depuis longtemps pour caractériser les minéraux argileux et étudier les variations de la distance interfoliaire en fonction de l'état hydrique. Cependant, les études que l'on trouve habituellement dans la littérature sont souvent menées pour de faibles états d'hydratation.

La diffusion des rayons X aux petits angles permet d'obtenir, non seulement des renseignements sur les distances interfoliaires, mais aussi sur l'organisation à plus grande distance des particules argileuses, à saturation ou dans des conditions voisines de la saturation. Appliquée à des argiles saturées d'eau, cette méthode permet d'évaluer la taille et l'état d'organisation des particules et, ensuite, d'estimer la quantité d'eau piégée entre les feuillets et dans les pores des particules.

Les expériences de diffusion des rayons X aux petits angles effectuées dans ce travail ont été réalisées, en collaboration avec le laboratoire de cristallographie de l'Université d'Orléans, grâce à la source de rayons X synchrotron du L.U.R.E (Laboratoire de l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique d'Orsay).

L'exposé qui suit s'appuie sur les descriptions la méthode, déjà exposée en détail par PONS (1980), PONS *et al.* (1981, 1982) et BEN RAHEIM (1983).

A- PRINCIPE DE LA METHODE

1. Dispositif expérimental.

a) Préparation des échantillons

L'enregistrement d'un diagramme est possible, quel que soit l'état hydrique de l'échantillon. Il suffit de s'assurer de la constance de cet état pendant l'expérience.

Les échantillons, amenés à saturation par la méthode de TURKI (1983), sont introduits dans une cellule étanche dont les fenêtres sont transparentes aux rayons X. La très forte intensité du rayonnement X synchrotron permet l'enregistrement d'un diagramme en moins de 30 minutes alors qu'avec une source classique, 20 heures seraient nécessaires.

b) Caractéristiques du montage

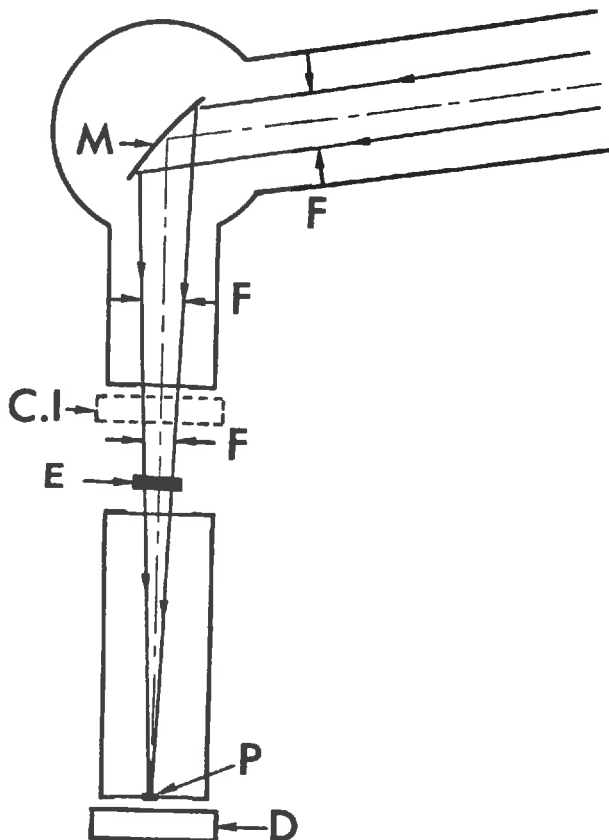


Figure 16 - Schéma, en vue de dessus, du montage de diffusion aux petits angles à LURE. M= monochromateur, F= fentes antidiffusantes, CI= chambre à ionisation, E= porte échantillon, P= piège, D= détecteur.

Le montage de diffusion aux petits angles, schématisé sur la figure 16, comprend:

- un monochromateur à courbure variable qui produit un faisceau convergent dans le plan horizontal;
- un banc optique supportant tous les éléments et pouvant pivoter autour de l'axe du monochromateur;
- deux chambres à vide et un jeu de fentes antidiffusantes, placées sur le trajet du faisceau, qui permettent de rendre négligeable les diffusions parasites par rapport à la diffusion propre de l'échantillon;
- une chambre à ionisation qui permet de mesurer à tout instant l'intensité du faisceau incident;
- un porte échantillon;
- un système de détection du faisceau diffusé.

2. Utilisation d'un modèle d'interprétation des résultats.

Pour interpréter les diagrammes de diffusion, on utilise une méthode indirecte qui consiste à comparer les courbes expérimentales d'intensité mesurée à des courbes théoriques, calculées à partir d'un modèle structural proposé par PONS (1980). Cette méthode d'interprétation permet une description quantitative de la courbe de diffusion.

Ce modèle, pour être applicable, doit rendre compte de l'intégralité de la courbe de diffusion. Il est basé sur la notion de particule et de structure interne des particules. La définition du terme particule est, bien évidemment, en accord avec les résultats des observations microscopiques. Dans ce modèle, une particule est définie comme étant un empilement de M feuillets identiques et parallèles, quelque soit le degré d'ordre dans la succession des feuillets au sein de cette particule. M peut varier de 1 à l'infini.

La structure interne de la particule rend compte du degré d'ordre dans la succession des feuillets à l'intérieur de l'empilement. Cette structure peut être ordonnée, c'est-à-dire que le passage d'un feuillet à son voisin immédiat est défini par une translation unique d , dirigée perpendiculairement au plan du feuillet. La structure peut aussi être désordonnée. Dans ce cas, le passage d'un feuillet à son voisin immédiat est défini par une distance d_i prise dans un ensemble $\{d_1, d_2, \dots, d_r\}$, où chaque distance d_i est affectée d'une probabilité p_i prise dans un ensemble $\{p_1, p_2, \dots, p_r\}$ qui décrit une répartition statistique des espacements interfoliaires. En pratique, ceci signifie qu'au sein de la particule, chaque feuillet est séparé de son premier voisin par une distance qui peut être différente selon la paire de feuillets choisie. Dans le cas des smectites hydratées, ces distances peuvent prendre des valeurs correspondant à l'insertion d'une, deux, trois ou quatre couches d'eau entre feuillets adjacents (MERING, 1946; PONS *et al.*, 1981) et même, comme on le verra dans la suite du chapitre, à un nombre plus important de molécules d'eau pouvant entraîner des distances entre feuillets adjacents égales ou supérieures à 30 Å (BEN RAHEIM *et al.*, 1986).

a) Rappel des expressions théoriques.

Pour les smectites, PONS et al.(1981) donnent comme expression de l'intensité diffusée aux petits angles:

$$I_{00}(s) = 1/2\Pi\Omega * F^2_{00}(s)/s^2 * \Sigma\alpha(M)G(s,M,p_1,d_1)$$

avec s : vecteur de diffusion défini par $s=(2\sin\theta)/\lambda$

Ω : aire de la maille plane élémentaire

$F^2_{00}(s)$: carré du facteur de structure du feuillet, mesuré dans la direction perpendiculaire au plan des feuillets

M : nombre de feuillets constituant une particule

$\alpha(M)$: distribution pondérée en épaisseur des particules

$G(s,M,p_1,d_1)$: fonction de modulation pour un empilement de M feuillets.

L'expression générale de la fonction de modulation est donnée par MERING (1949).

Dans l'expression de $I_{00}(s)$, le terme $1/2\Pi\Omega * F^2_{00}(s)/s^2$ ne dépend que du feuillet et non de la structure de la particule. En revanche, le terme $\Sigma\alpha(M)G(s,M,p_1,d_1)$ dépend entièrement de la structure de la particule. L'étude de l'intensité diffusée $I_{00}(s)$ se ramène donc à l'étude de la fonction $\Sigma\alpha(M)G(s,M,p_1,d_1)$

b) Rôle des différents paramètres.

Pour mettre en exergue le rôle de chaque paramètre, cinq exemples théoriques sont définis.

- L'exemple 1 correspond à une particule ordonnée de 10 feuillets dont l'espacement interfoliaire est constant ($d= 18,6 \text{ \AA}$);
- L'exemple 2 correspond toujours à une particule de 10 feuillets mais qui n'est plus ordonnée. L'espacement interfoliaire n'est plus constant, il peut correspondre à la présence de deux, trois ou quatre couches d'eau ($d_1= 15,6 \text{ \AA}$, $d_2= 18,6 \text{ \AA}$, $d_3= 21,6 \text{ \AA}$);
- Les exemples 3 et 4 reprennent les conditions de l'exemple 2 en y ajoutant des distances interfoliaires de 30 ou 40 \AA qui rendent compte des pores de petites tailles mis en évidence à l'intérieur des particules lors des observations microscopiques;
- L'exemple 5 enfin, où les paramètres structuraux sont les mêmes que dans l'exemple 3, mais pour un particule d'une épaisseur de 100 feuillets.

Les courbes d'intensité diffusée obtenues par modélisation pour chaque exemple, ensuite comparées deux à deux.

La distribution pondérale $\alpha(M)$ est choisie de forme gaussienne, centrée sur le nombre moyen de feuillets par particules.

α) Influence de la structure de la particule.

Pour illustrer l'influence de la structure de la particule sur la forme de la fonction d'intensité diffusée théorique $I_{00}(s)$, on introduit un certain désordre dans la particule en deux étapes.

Tout d'abord, la figure 17 montre l'influence du passage d'une structure où les distances interfoliaires sont constantes (exemple 1, $d = 18,6 \text{ \AA}$) à une structure où les distances interfoliaires ne sont plus égales mais peuvent prendre trois valeurs distinctes d_1, d_2, d_3 (15,6; 18,6 et 21,6 \AA), correspondant à trois états d'hydratation discrets. Ces trois distances sont affectées respectivement d'une probabilité P_1, P_2, P_3 (0,20; 0,60 et 0,20) dans l'exemple 2.

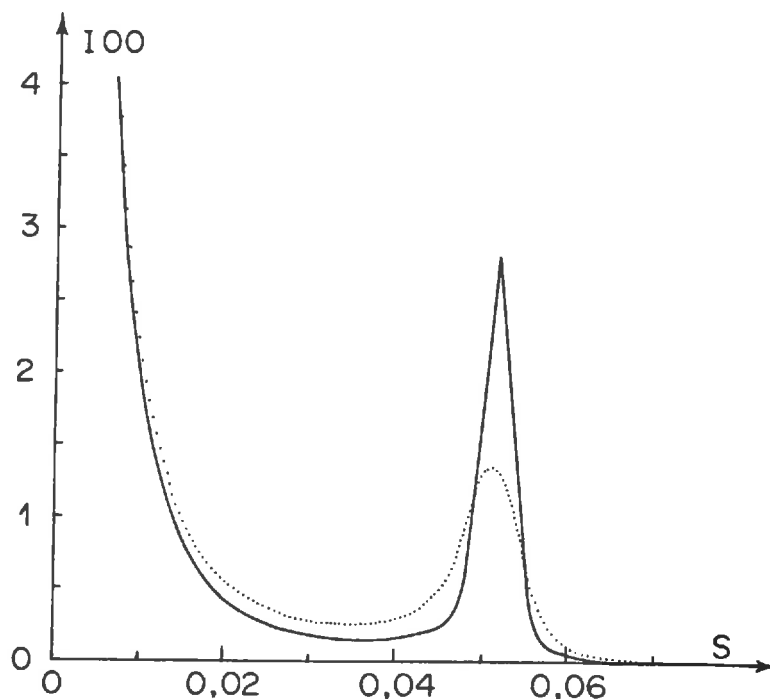


Figure 17 - Intensité électronique, en unité arbitraire, correspondant à l'exemple 1 (—) et à l'exemple 2 (....).

Les deux fonctions d'intensité théoriques $I_{00}(s)$ calculées à partir des exemples 1 et 2 montrent que:

- la forme du pic central 000 est indépendante de la structure et ne dépend donc que de la taille des particules;
- le pic 001 est en revanche fortement modifié en fonction de la structure interne des particules. Pour la structure désordonnée, il est beaucoup plus diffus, légèrement décalé et son intensité est beaucoup plus faible.

Dans l'exemple 2, les distances interfoliaires utilisées correspondent à la présence de 2, 3 ou 4 couches d'eau. Cependant, ce type de répartition ne permet pas de reproduire toutes les courbes expérimentales. Or, les

observations microscopiques montrent que, par endroit, l'espacement interfoliaire à l'intérieur d'une particule est plus important. Ceci conduit à introduire, au sein même de la particule, des pores de petite taille (30 ou 40 Å) qui ne correspondent plus à un nombre entier de couches d'eau. Ces distances correspondent à une porosité interne à l'empilement des M feuillets et par conséquent à la particule vue en diffusion des rayons X aux petits angles. En d'autres termes, elles ne rompent pas la cohérence au sein de l'empilement de M feuillets et participent à la taille de la particule. C'est ce que reproduisent les exemples 3 et 4 dont les courbes d'intensité diffusée théoriques sont comparées à celle issue de l'exemple 2 sur la figure 18.

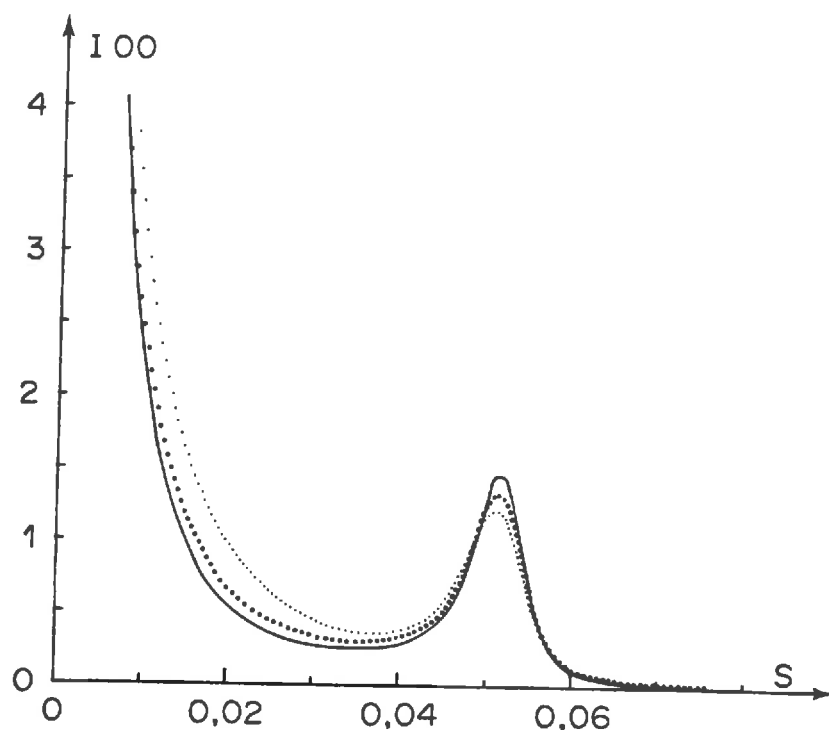


Figure 18 - Intensité électronique, en unité arbitraire, correspondant à l'exemple 2 (—), à l'exemple 3 (.....) et à l'exemple 4 (.....).

Les trois fonctions d'intensités théorique représentées sur la figure 7 attirent plusieurs remarques.

- L'influence des distances interfoliaires les plus importantes est très localisée. C'est surtout la base du pic central qui est affectée.
- La fonction d'intensité théorique est très sensible à ce type de distances interfoliaires. Même dans l'exemple 3 qui ne présente que 3 % de ce type de porosité, la modification de la base du pic 001 est déjà nettement visible.
- L'intensité du pic 001 diminue légèrement.

β) Influence du nombre de feuillets M.

En conservant le modèle correspondant à la structure de l'exemple 3, on représente les intensités théoriques diffusées par des particules d'un nombre moyen de feuillets égal soit à 10, soit à 100 (figure 19).

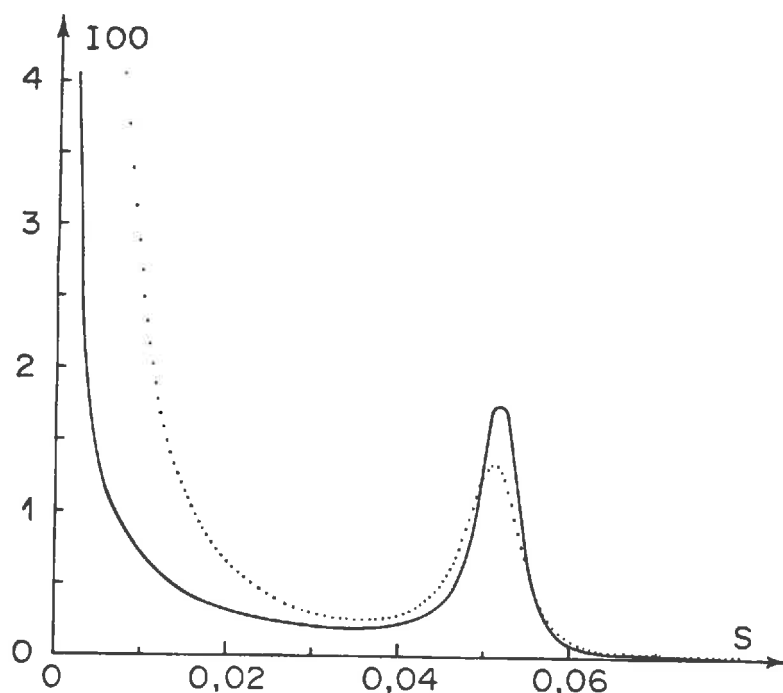


Figure 19 - Courbes d'intensité électronique, en unité arbitraire, correspondant aux exemples 5 (—) et 3 (....).

On note cette fois que c'est la forme du pic central qui est affectée de façon prépondérante, même si la taille de la particule influe aussi sur la forme du pic 001.

c) Méthode d'interprétation des résultats expérimentaux

L'accord entre la courbe expérimentale et la courbe théorique est obtenue par une méthode d'essais et d'erreurs.

Il est cependant nécessaire de rester vigilant quant à la signification physique de la solution mathématique obtenue. Ainsi, les valeurs affectées aux distances d_1 doivent représenter des états d'hydratation dans l'espace interfoliaire des argiles. De même, il est important d'avoir une idée préalable de l'ordre de grandeur du nombre moyen de feuillets par particule M, de façon à pouvoir affiner suffisamment l'évaluation du pic 001 avant de faire varier M.

En pratique, on procède en 3 étapes.

- En fonction de l'intensité relative de la réflexion 001 et de la diffusion aux très petits angles, on fixe un nombre moyen de feuillets par

particules et une distribution pondérale gaussienne en taille de ces particules, centrée sur la valeur moyenne.

- En fonction de la position de la réflexion 001, des distances possibles correspondant aux états d'hydratation connus et de la largeur à mi-hauteur du pic 001, on choisit une série de distances d_i auxquelles on affecte des probabilités p_i .

- Par une série d'essais successifs, on affine simultanément la série de distances d_i ainsi que leurs probabilités p_i , le nombre moyen de feuillets par particule ainsi que la distribution pondérale en taille de ces particules.

d) Paramètres caractérisant l'échantillon

Cette méthode d'interprétation des diagrammes permet, en plus du nombre moyen de feuillets par particules et des couples (p_i, d_i) caractérisant les particules, d'obtenir deux paramètres.

α) Le paramètre d , correspondant à la distance moyenne interfoliaire dans l'échantillon, caractérise l'intensité moyenne du gonflement. C'est celui qui intervient dans le calcul du volume interfoliaire de l'échantillon. Il est important de noter que les pores de 30 et 40 Å mis en évidence dans les échantillons interviennent dans le calcul de d . L'eau contenue dans ces pores est donc de l'eau interne à la particule.

β) Le paramètre, noté δ^2/d^2 caractérise le désordre dans l'échantillon (PONS, 1974). Plus la valeur de δ^2/d^2 est élevée, plus le désordre au sein des empilements est important.

e) Intérêt de la méthode

La diffusion des rayons X aux petits angles permet d'observer les échantillons argileux hydratés sans éliminer l'eau qu'ils contiennent. Ceci permet d'accéder à des informations précises sur la structure des échantillons et de mettre en évidence d'éventuels artefacts de préparation lors de l'observation par des méthodes telles que la microscopie électronique.

En revanche, cette méthode n'est applicable que si l'on connaît de manière très précise le protocole de préparation et d'hydratation de l'échantillon. En effet, PONS (1980) a montré que le protocole de saturation de l'argile par un seul cation pouvait avoir une influence sur la forme de la courbe expérimentale et donc sur son interprétation quantitative.

B- RESULTATS

1. Diagrammes expérimentaux et courbes modélisées.

Les échantillons étudiés sont amenés à saturation par la méthode de TURKI

(1983). En utilisant la méthode décrite au paragraphe A, on obtient pour chaque échantillon une courbe théorique reproduisant la courbe expérimentale (figure 20). Le modèle de calcul utilisé permet alors de connaître la distance moyenne interfoliaire, le nombre moyen de feuillets par particule, ainsi que la répartition des distances interfoliaires dans la particule et enfin, le paramètre de désordre. Ces différents paramètres sont reportés dans le tableau XIX.

Tableau XIX - Paramètres d'ajustement des courbes d'intensité diffusée aux rayons X aux petits angles des échantillons étudiés.

		M	\bar{d}	δ^2/\bar{d}^2	répartition				
Hectorite d'Hector	Mg	4	22.96	0.058	0.02	0.28	0.49	0.16	0.05
					15.6	18.6	21.6	30.0	40.0
	Ca	5	23.57	0.070	0.03	0.31	0.40	0.17	0.09
					15.6	18.6	21.6	30.0	40.0
Mont. du Wyoming	Mg	19	21.39	0.062	0.03	0.54	0.30	0.08	0.05
					15.6	18.6	21.6	30.0	40.0
	Ca	15	19.76	0.024	0.09	0.60	0.25	0.06	0.00
					15.6	18.6	21.6	30.0	40.0
Mont. de Camp-Berteaux	Mg	10	21.73	0.074	0.10	0.47	0.24	0.14	0.05
					15.6	18.6	21.6	30.0	40.0
	Ca	8	22.38	0.088	0.06	0.53	0.18	0.15	0.08
					15.6	18.6	21.6	30.0	40.0
Nontronite Pennsylvanie	Mg	7	21.51	0.082	0.08	0.55	0.21	0.09	0.07
					15.6	18.6	21.6	30.0	40.0
	Ca	6	20.00	0.065	0.14	0.67	0.08	0.07	0.04
					15.6	18.6	21.6	30.0	40.0
Vermiculite Santa-Ollala	Mg	30	15.78	0.083	0.23	0.67	0.01	0.01	0.08
					12.2	15.1	18.6	21.6	30.0
	Ca	20	16.33	0.056	0.05	0.80	0.05	0.04	0.06
					12.2	15.1	18.6	21.6	30.0

M : nombre moyen de feuillets.
 \bar{d} : distance moyenne interfoliaire.
 δ^2/\bar{d}^2 : paramètre de désordre
répartition : couple (p_i, d_i)

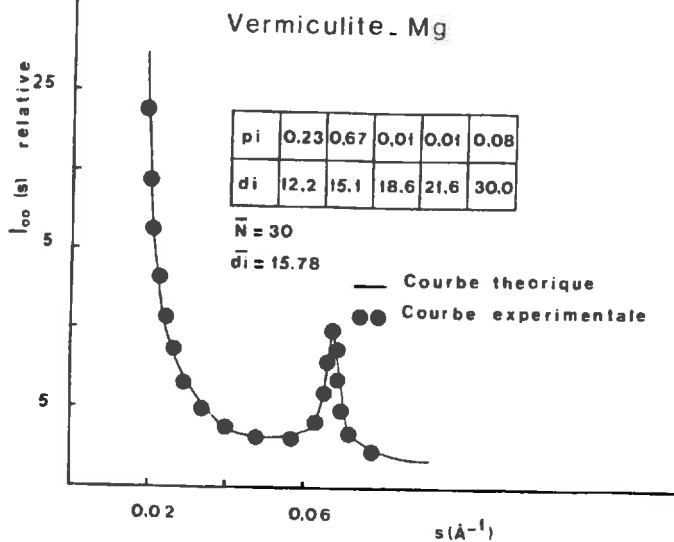
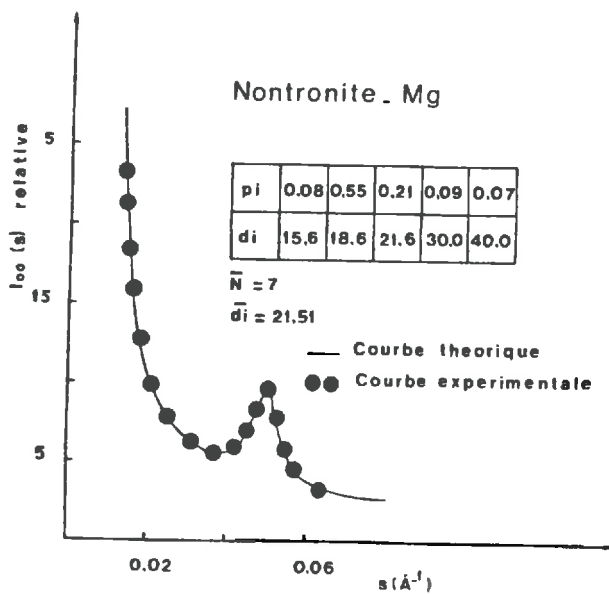
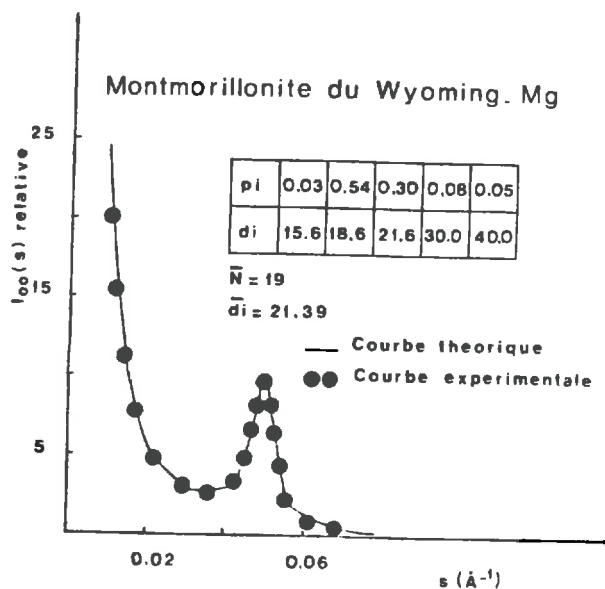
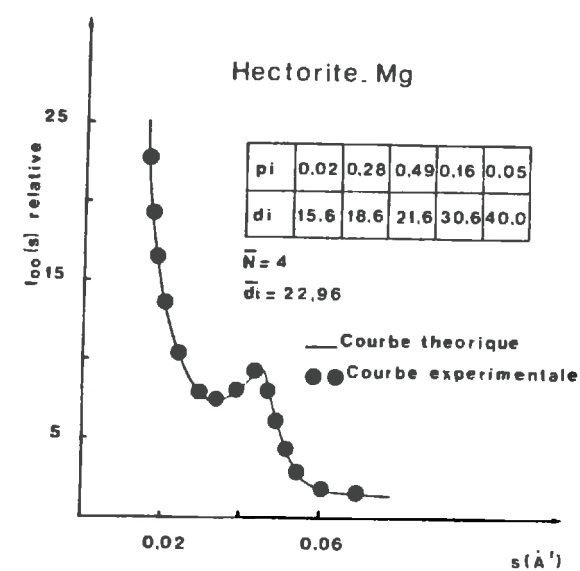


figure 20 - Courbes de diffusion des rayons X aux petits angles expérimentales (—) et modélisées (...), obtenues sur les échantillons magnésiens.

2. Discussion.

L'observation des diagrammes de diffusion permet de distinguer trois types de courbes.

- L'hectorite représente un premier type, dans lequel le pic 001 est visible mais peu marqué.

- Les montmorillonites du Wyoming et de Camp-Berteaux ainsi que la nontronite forment une deuxième famille où le pic 001 est bien marqué et possède une largeur à mi-hauteur importante.

- La vermiculite enfin donne un troisième type de courbes, dont le pic 001, très marqué, est très étroit.

Cette classification semble mettre en exergue le rôle de la composition du feuillet pour caractériser le gonflement interfoliaire à saturation des différentes argiles. Cependant, la nature du cation compensateur du déficit de charge du feuillet joue aussi un rôle qui sera discuté dans un second paragraphe.

a) Influence de la nature du feuillet.

Le facteur prépondérant semble être la charge du feuillet comme le montre la figure 21 où est reportée la distance moyenne en fonction du déficit de charge. Plus la charge du feuillet est importante, moins l'écartement interfoliaire moyen est grand.

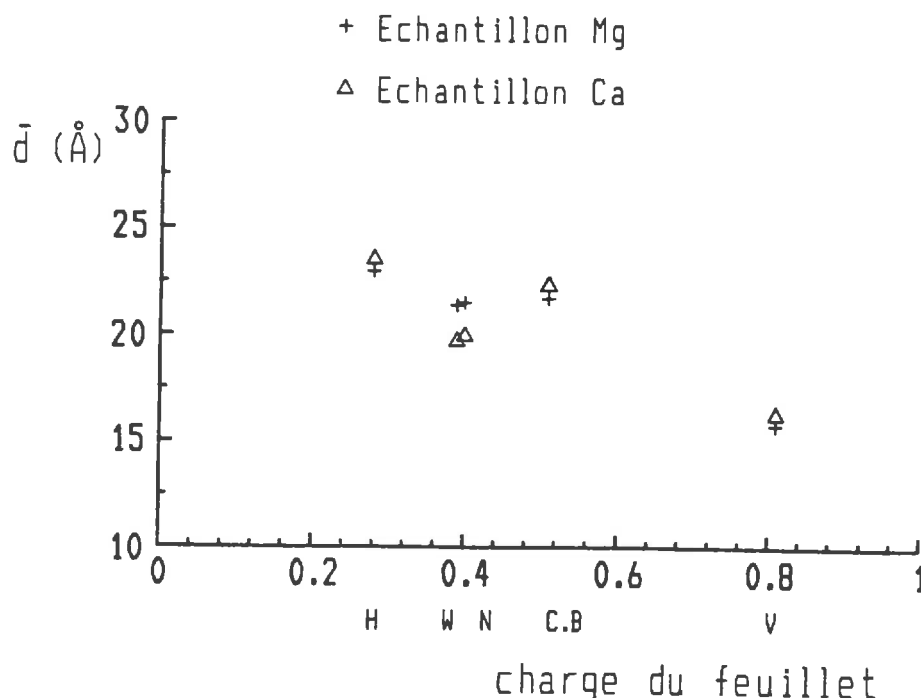
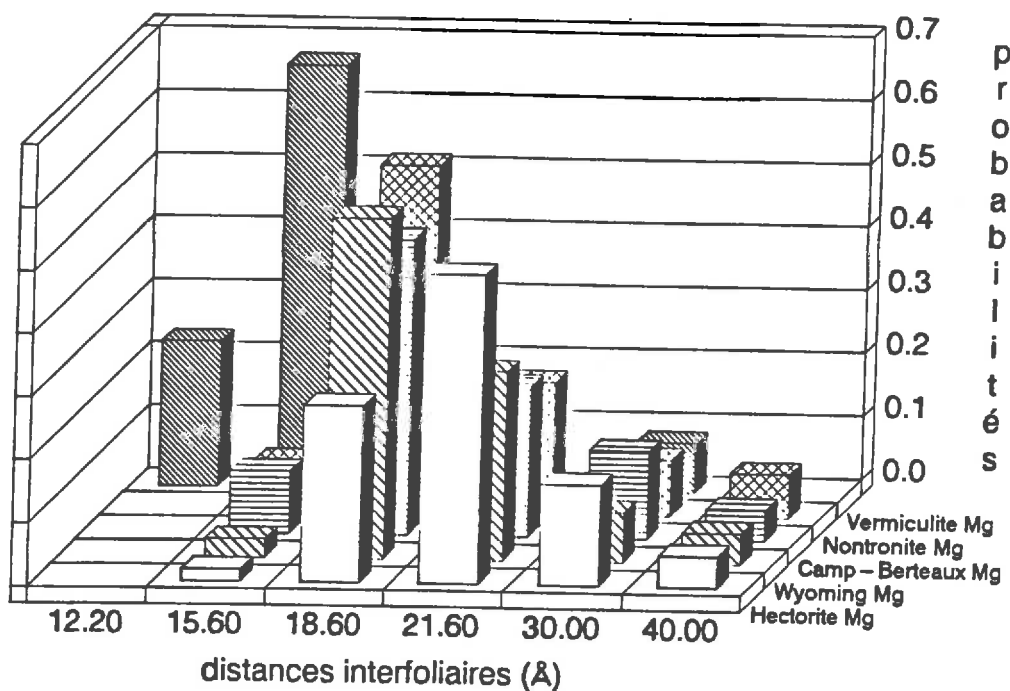


Figure 21 - Distance interfoliaire moyenne en fonction du déficit de charge du feuillet (H=hectorite, W=montmorillonite du Wyoming, N=nontronite; C.B= montmorillonite de Camp-Berteaux et V=vermiculite).

Echantillons magnésiens



Echantillons calciques

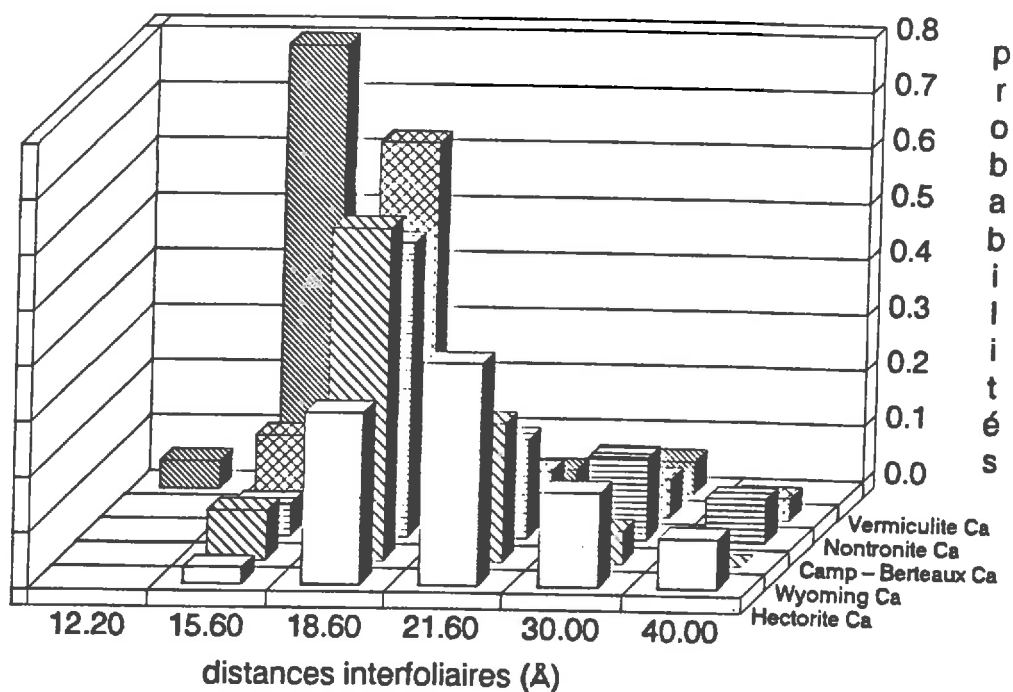


Figure 22 - Représentation de la répartition des distances interfoliaires dans les échantillons étudiés en diffusion des rayons X aux petits angles, sous forme calcique ou magnésienne.

La forme des courbes de diffusion permet de retrouver cette influence de la charge du feuillet. En effet, l'hectorite calcique ou magnésienne donne une courbe où le pic 001 est atténué. Ceci traduit une structure assez lâche, faite de petites particules (4 ou 5 feuillets en moyenne) qui sont les seules à présenter un maximum dans la répartition des distances interfoliaires à 21,6 Å, c'est-à-dire pour 4 couches d'eau (fig. 22).

Cette structure peut s'expliquer par le fait que l'hectorite possède un déficit de charge faible, situé dans l'octaèdre. Au niveau de l'espace interfoliaire, il n'y a donc pas de zone où la densité de charge est élevée, mais une charge diffuse sur l'ensemble de la surface du feuillet (CONARD, 1975).

En revanche, la nontronite qui présente des particules de taille semblable (6 ou 7 feuillets en moyenne) donne une courbe dont le pic 001 est beaucoup plus marqué. Ce type de courbe caractérise aussi les montmorillonites saturées par un cation divalent, et correspond à un maximum dans la répartition des distances interfoliaires à 18,6 Å c'est-à-dire à trois couches d'eau.

La vermiculite correspond à l'aboutissement de cette évolution pour les échantillons étudiés. La courbe de diffusion, bien contrastée, montre l'existence de particules beaucoup plus épaisses (20 ou 30 feuillets) dont l'espace interfoliaire n'est hydraté que par deux couches d'eau (maximum de répartition des distances autour de 15,1 Å).

Comme dans le cas de l'hectorite, il est possible de relier la répartition des charges dans le feuillet et la structure de la vermiculite. Il s'agit cette fois d'un feuillet fortement chargé où le déficit de charge est situé uniquement dans le tétraèdre. Dans l'espace interfoliaire, ceci induit des zones où la densité de charge est élevée (GLASSER et MERING, 1975), ce qui limite le gonflement interfoliaire et structure fortement l'eau qui s'y trouve.

Cette classification recoupe les observations faites en microscopie électronique qui ont déjà permis de mettre en évidence ces différences structurales entre les échantillons, mais sans pouvoir les quantifier.

Cette évolution est aussi visible lorsque l'on reporte le nombre moyen de feuillets par particule en fonction de la charge interfoliaire (fig. 23). Plus la charge interfoliaire est élevée, plus nombreux sont les feuillets qui composent la particule.

La localisation de la charge (tétraédrique ou octaédrique) joue aussi un rôle dans la répartition des espacements interfoliaires. Ainsi, sur la figure 24, qui montrent l'évolution des deux distances interfoliaires les plus représentées en fonction de la charge du feuillet et du cation présent dans l'espace interfoliaire, la nontronite de Pennsylvanie présente plus d'espacements interfoliaires correspondant à trois couches d'eau que ce que l'on pourrait théoriquement attendre si seule la charge totale du feuillet intervenait. On peut alors supposer que la localisation de la charge dans le tétraèdre entraîne une cohésion plus forte entre le feuillet et le cation hydraté, ce qui restreint le gonflement interfoliaire.

En conclusion, il semble donc que ce soit la charge totale du feuillet qui

soit prépondérante pour déterminer le nombre de feuillets par particule, la localisation de cette charge n'ayant alors que peu d'importance. En revanche, la présence d'une charge tétraédrique est un facteur limitant du gonflement interfoliaire.

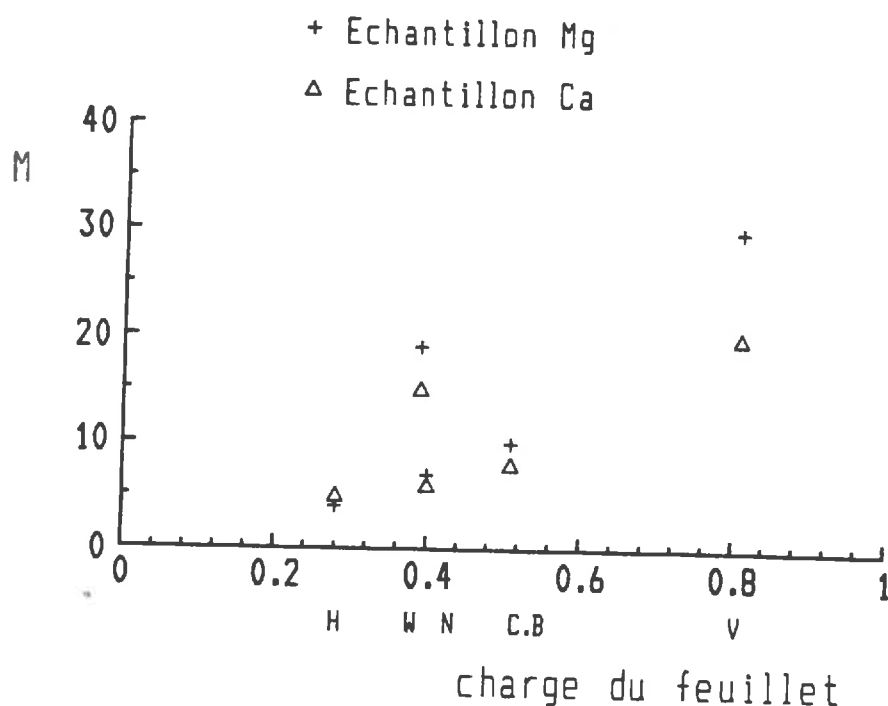


Figure 23 - Nombre moyen de feuillets par particule en fonction du déficit de charge du feuillet (H=hectorite, W=montmorillonite du Wyoming, N=nontronite; C.B= montmorillonite de Camp-Berteaux et V=vermiculite).

b) Influence de la nature du cation compensateur (Ca ou Mg).

Au premier abord, l'influence de la nature du cation compensateur est faible par rapport à celle du feuillet. Elle n'est d'ailleurs pas décelable en microscopie électronique. Cependant, une observation fine des diagrammes montre qu'il existe des différences de comportement.

En effet, la répartition des deux distances interfoliaires les plus représentées au sein de chaque particule en fonction du cation compensateur (fig. 24) montre que l'hydratation à trois couches d'eau est prépondérante lorsque les smectites sont saturées par le calcium.

Dans le cas de l'hectorite qui s'hydrate principalement à quatre couches d'eau, ceci se traduit par une augmentation du nombre d'espaces à trois couches lorsque l'argile est saturée par le calcium. Pour les autres smectites où cet état d'hydratation est déjà prépondérant, ce phénomène se traduit par un moindre étalement de la répartition des termes π, δ .

Ceci n'est pas vrai pour la vermiculite qui ne s'hydrate qu'à deux couches, mais, dans ce cas aussi, la répartition est moins étalée puisqu'il y a 80% d'espacement interfoliaire à 15,1 Å lorsque la vermiculite est

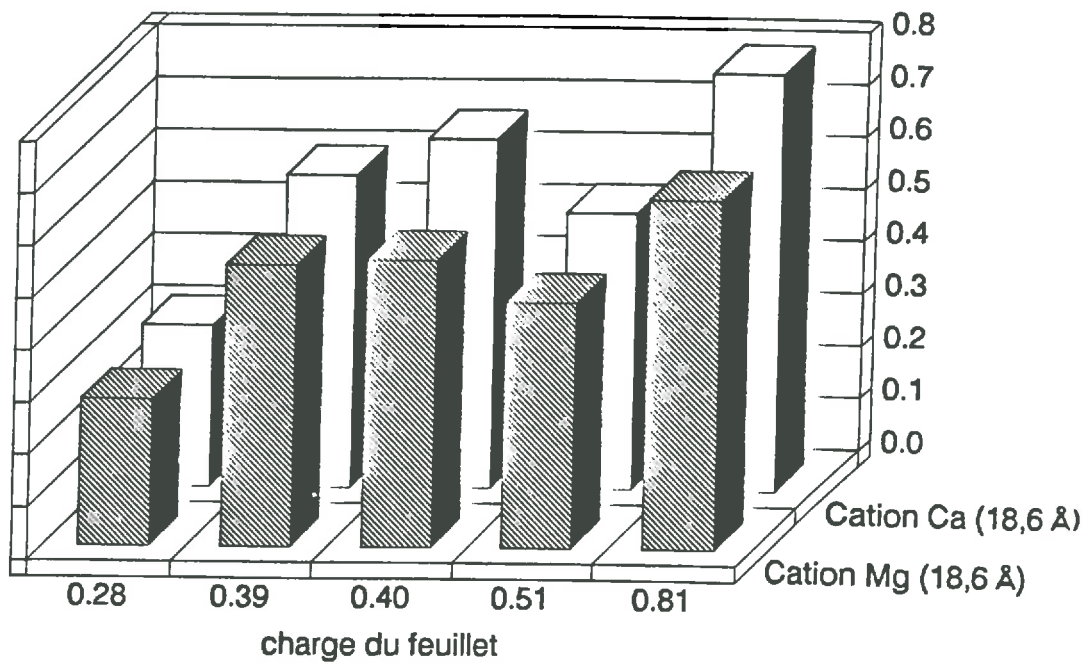


Figure 24a - Pourcentage d'espaces interfoliaires garnis par trois couches d'eau (deux pour la vermiculite) dans les échantillons magnésiens et calciques étudiés en diffusion des rayons X aux petits angles.

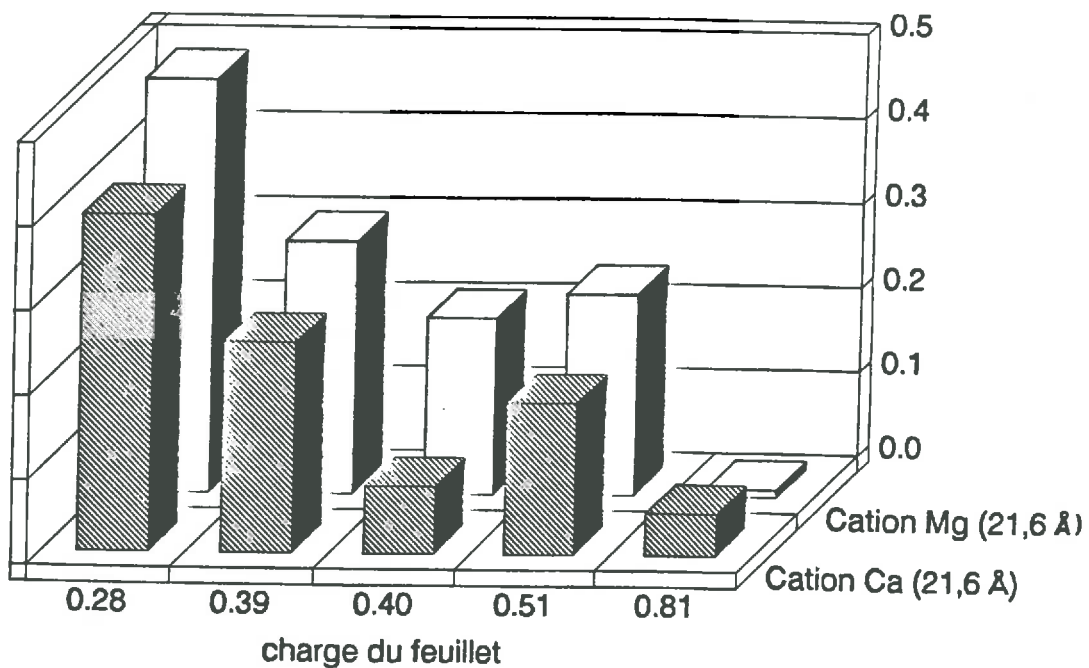


Figure 24b - Pourcentage d'espaces interfoliaires garnis par quatre couches d'eau (trois pour la vermiculite) dans les échantillons magnésiens et calciques étudiés en diffusion des rayons X aux petits angles.

saturée par Ca contre seulement 67% lorsque cette dernière est saturée par Mg.

Cependant, ce moindre étalement de la répartition des distances interfoliaires lorsque le cation compensateur est le calcium n'est pas directement corrélable avec l'ordre au sein des empilements.

En effet, la figure 25, où sont portés les paramètres de désordre δ^2/d^2 en fonction du déficit de charge du feuillet, montre que dans les échantillons d'hectorite et de montmorillonite de Camp-Berteaux, l'augmentation de la proportion d'espacements correspondant à trois couches d'eau se traduit en fait par un désordre plus important dans l'échantillon.

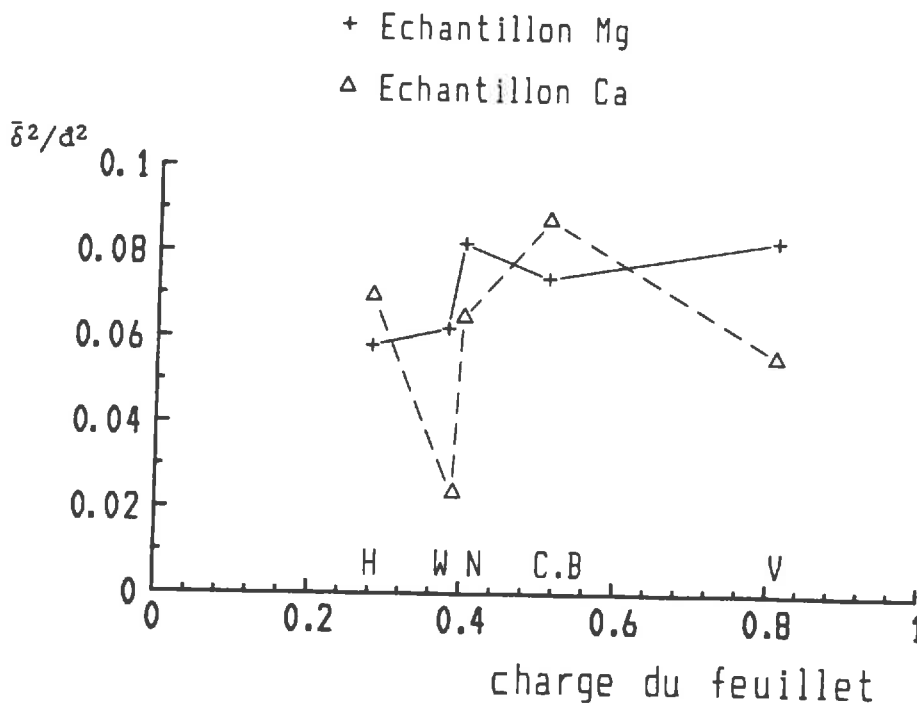


Figure 25 - Paramètre de désordre en fonction du déficit de charge du feuillet (H=hectorite, W=montmorillonite du Wyoming, N=nontronite; C.B=montmorillonite de Camp-Berteaux et V=vermiculite).

En revanche, lorsqu'il s'agit de la vermiculite, de la nontronite et surtout de la montmorillonite du Wyoming, les échantillons calciques présentent un paramètre de désordre nettement moins élevé que les échantillons magnésiens. L'augmentation du nombre d'espaces interfoliaires correspondant à trois couches d'eau se traduit alors par une structuration des échantillons.

Comme les échantillons utilisés pour établir les spectres de diffusion des rayons X aux petits angles ne sont pas des échantillons purifiés, il n'est pas possible d'exploiter plus finement le paramètre de désordre. En particulier, il n'est pas possible d'établir de corrélation entre le désordre au sein de l'échantillon et la charge du feuillet.

C - TENEUR EN EAU INTERNE A LA PARTICULE A SATURATION

Pour connaître la quantité d'eau contenue dans les particules à saturation, on utilise la distance moyenne d obtenue précédemment (Tableau XIX), ainsi que les valeurs de d_{001} obtenues à l'état déshydraté sur chaque échantillon. Le volume interne aux particules à saturation se calcule alors par la formule:

$$V_{IS}(cm^3) = 1/2 (a.b. \Delta d_{001}) \cdot 10^{-24} \cdot Av \quad (1)$$

avec $\Delta d_{001} = d_{saturation} - d_{001}^{déshydraté}$

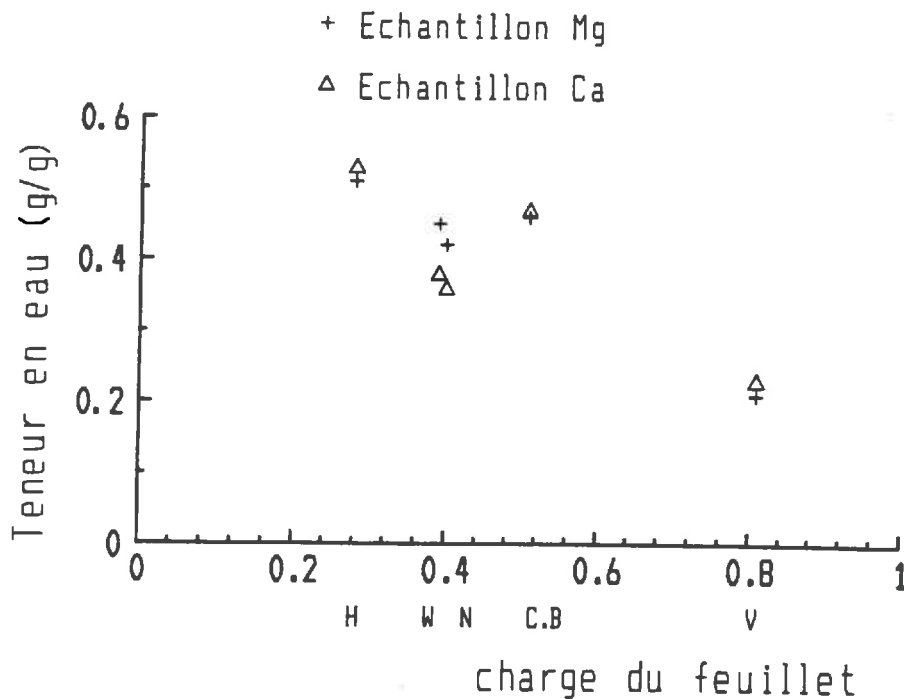


Figure 26 - Teneur en eau interne aux particules en fonction du déficit de charge du feuillet (H=hectorite, W=montmor. du Wyoming, N=nontronite; C.B=montmor. de Camp-Berteaux et V=vermiculite).

Le volume V_{IS} correspond à l'augmentation de volume interfoliaire ainsi qu'à l'individualisation de micropores provoqués par le gonflement de l'argile entre l'état sec et la saturation, ainsi qu'à la création de micropores à l'intérieur des particules. On a aussi:

$$VM_{saturation} = VM_{sec} + V_{IS}$$

avec $VM_{saturation}$: volume molaire à saturation

VM_{sec} : volume molaire à l'état déshydraté

Les travaux de FRIPIAT (1975) ont montré qu'il était raisonnable de supposer que la densité de l'eau interfoliaire d'une argile à saturation restait égale à l'unité. En divisant V_{IS} par le poids moléculaire de l'échantillon à l'état déshydraté, on obtient la teneur en eau interne aux particules en g/g d'argile à l'état déshydraté.

Ces résultats sont présentés dans le tableau XX. Comme les résultats du paragraphe A le laissaient prévoir, il y a une corrélation négative entre la charge du feuillet et la teneur en eau interne aux particules (fig. 26).

De même, les argiles à charge tétraédrique ayant un gonflement interfoliaire limité, ce sont elles qui ont les teneurs en eau interfoliaire à saturation les plus faibles.

Tableau XX - Caractéristiques des argiles étudiées et teneur en eau interne aux particules à saturation.

		(1)	(2)	(3)	(4)
		Ad001	VM _{sat.}	V _{IS}	eau int.
Hectorite d'Hector	Mg	13,26	332,32	191,93	0,51
	Ca	13,87	341,15	200,75	0,53
Montmorillonite du Wyoming	Mg	11,89	299,31	166,38	0,45
	Ca	10,16	276,50	141,33	0,38
Montmorillonite de Camp-Berteaux	Mg	12,13	304,06	169,73	0,46
	Ca	12,68	313,16	177,43	0,47
Nontronite de Pennsylvanie	Mg	11,91	310,40	171,87	0,42
	Ca	10,40	288,61	150,08	0,36
Vermiculite de Santa-Ollala	Mg	5,78	232,84	85,29	0,21
	Ca	6,33	240,96	93,40	0,23

(1) Ad001 - $d_{\text{saturation}} - d_{001 \text{ état déshydraté}}$ en Å (2) volume molaire à saturation (cm³, 12 oxygènes par maille O₁₀(OH)₂) (3) volume interfoliaire à saturation (cm³, 12 oxygènes par maille O₁₀(OH)₂) (4) teneur en eau interne aux particules en g/g d'argile à l'état déshydraté.

D - REPARTITION DE L'EAU DANS LES ECHANTILLONS Ca ET Mg A SATURATION.

Les mesures d'imbibition de poudres, faites par TURKI (1987) et présentées au chapitre II, ont permis d'atteindre la teneur en eau totale à saturation ainsi que la teneur en eau interagrégats lorsque les courbes présentent deux régimes d'imbibition.

Comme maintenant, la teneur en eau interne aux particules des échantillons calciques et magnésiens est connue, il est possible, par différence, de connaître la quantité d'eau contenue dans les pores interparticulaires. Le tableau XXI récapitule les quatre teneurs en eau disponibles pour les

échantillons étudiés.

Tableau XXI - Répartition de l'eau dans les échantillons à saturation en g/g d'argile à l'état déshydraté.

Argile\eau		(1) totale	(2) interagr.	(3) interpart.	(4) interne
Hectorite d'Hector	Mg	1,50	0,38	0,61	0,51
	Ca	1,84	0,57	0,74	0,53
Montmorillonite du Wyoming	Mg	1,84	0,62	0,77	0,45
	Ca	1,77	0,97	0,42	0,38
Montmorillonite de Camp-Berteaux	Mg	2,15	1,26	0,43	0,46
	Ca	2,28	1,27	0,54	0,47
Nontronite de Pennsylvanie	Mg	1,81	0,95	0,45	0,42
	Ca	2,07	1,22	0,49	0,36
Vermiculite de Santa-Ollala	Mg	1,19	0,82	0,16	0,21
	Ca	1,27	0,97	0,07	0,23

Teneur en eau, exprimée en g/g d'argile à l'état déshydraté : (1) totale à saturation, (2) interagrégats, (3) interparticulaire, (4) interne à la particule (g/g).

Il est aussi intéressant de présenter ces résultats en terme de porosité. On distinguera:

- la porosité interne à la particule;
- la porosité interparticulaire;
- la porosité interagrégats;
- le volume occupé par l'argile hydratée, c'est-à-dire, le volume de la phase solide auquel s'ajoute le volume des pores internes aux particules.

Les résultats correspondant à cette interprétation sont consignés dans le tableau XXII.

Dans les deux cas, les échantillons se classent logiquement en fonction de la charge du feuillet.

La figure 27 montre que, dans les échantillons de montmorillonite du Wyoming, de montmorillonite de Camp-Berteaux, de nontronite et de vermiculite, les pourcentages de volume occupé par l'argile hydratée sont très proches (environ 35 % du volume total). En revanche, dans le cas de l'hectorite, ce pourcentage est nettement plus important puisque c'est plus de 40 % du volume qui est occupé par l'argile hydratée.

Sur cette figure, deux tendances se dessinent.

- Plus la charge du feuillet augmente, moins la porosité interparticulaire est importante.

- Plus la charge du feuillet augmente, plus la porosité interagrégats devient prépondérante.

Tableau XXII - Répartition en pourcentage des différentes porosités dans les échantillons saturés d'eau.

Echantillons		porosité interne (%)	porosité interp. (%)	porosité externe (%)	solide (%)	argile hydratée (%)
Hectorite d'Hector	Mg	27,3	32,6	20,3	19,8	47,1
	Ca	24,0	33,5	25,8	16,7	40,7
Montmorillonite du Wyoming	Mg	20,5	35,0	28,2	16,4	36,9
	Ca	17,8	19,7	45,5	16,9	34,7
Montmorillonite de Camp-Berteaux	Mg	18,3	17,1	50,2	14,3	32,6
	Ca	17,8	20,5	48,1	13,6	31,4
Nontronite de Pennsylvanie	Mg	19,6	21,0	44,4	15,4	35,0
	Ca	15,0	20,4	50,8	13,8	28,8
Vermiculite de Santa Ollala	Mg	13,5	10,3	52,6	23,7	37,2
	Ca	14,0	4,3	59,1	22,6	36,6

porosité interne : porosité interne aux particules
porosité interp. : porosité interparticulaire
porosité externe : porosité interagrégat
solide : pourcentage du volume occupé par la phase minérale
argile hydratée : pourcentage du volume occupé par la phase minérale et la porosité interne aux particules

D'autre part, l'hectorite Mg ou Ca ainsi que la montmorillonite du Wyoming Mg, présentent une répartition des porosités particulière. En effet, la porosité interagrégats est plus faible que la porosité interparticulaire, qui occupe elle-même moins de volume que l'argile hydratée. Pour les autres échantillons, c'est la porosité interparticulaires qui occupent le moins de volume alors que la porosité interagrégats est la plus importante.

Cette répartition corrobore les données obtenues par la diffusion des rayons X aux petits angles et l'observation en microscopie électronique, comme l'illustrent les exemples suivants.

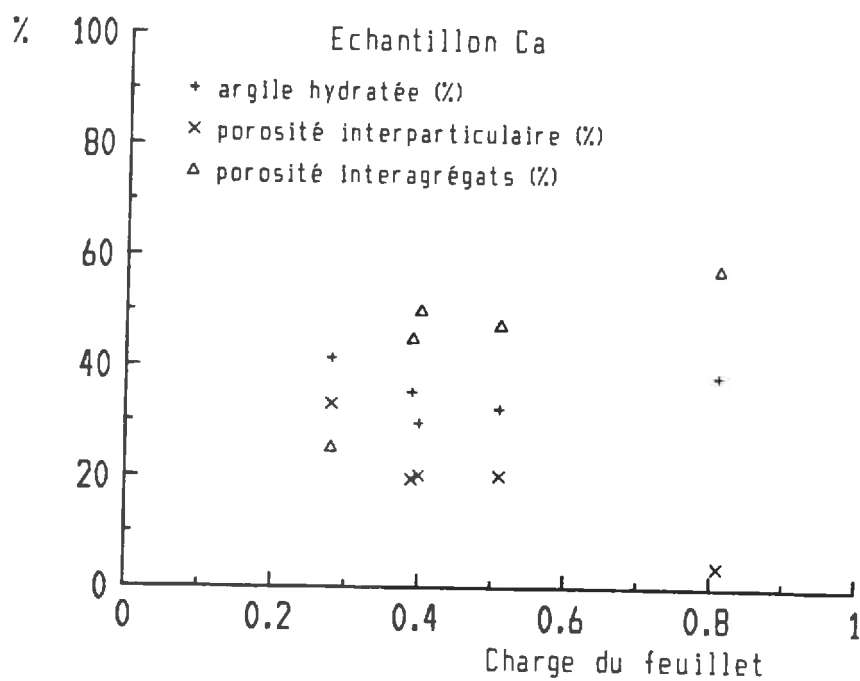
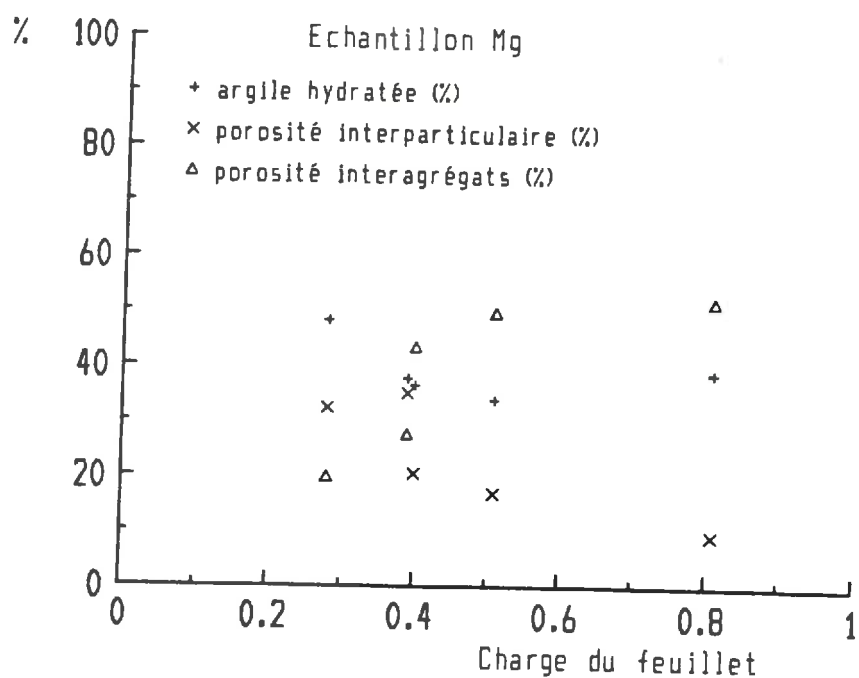


Figure 27 - Répartition des porosités au sein des échantillons saturés d'eau étudiés en diffusion des rayons X aux petits angles.

α) Exemple de l'hectorite Mg ou Ca:

La diffusion des rayons X a montré que l'hectorite Ca ou Mg est constituée par des particules de faible épaisseur dans lesquelles les espaces interfoliaires sont majoritairement occupés par quatre couches d'eau. C'est ce que l'on retrouve dans la répartition des porosités avec une porosité interne aux particules élevée et plus de 40 % du volume total occupé par l'argile hydratée.

D'autre part, les observations microscopiques montrent que les pores interagrégats sont d'assez petite dimension et que les pores interparticulaires sont très nombreux. C'est bien ce qui est mis en évidence dans la distribution des porosités au sein de l'hectorite Ca ou Mg.

β) Exemple de la vermiculite Ca ou Mg.

Dans ce cas, les données de la diffusion des rayons X aux petits angles indiquent que les espaces interfoliaires ne s'hydratent qu'à une ou deux couches d'eau et qu'il n'y a presque pas de micropores à l'intérieur des particules. Ceci implique une faible porosité interne à la particule. Cependant, la vermiculite s'hydratant relativement peu par rapport aux autres argiles étudiées, la phase solide représente une part importante du volume total de l'échantillon hydraté. Ceci explique que la part du volume occupé par l'argile hydratée soit légèrement supérieure à celle que l'on trouve dans le cas des montmorillonites ou de la nontronite.

La faible valeur de la porosité interparticulaire coïncide bien avec les observations MET où les particules apparaissent très proches les unes des autres, et ne forment pas entre elles de pores lenticulaires.

Au MEB, les agrégats présentent un assemblage beaucoup plus lâche à saturation qu'après séchage à 110°C, ce qui se traduit par une porosité interagrégats représentant plus de 50 % du volume de l'échantillon hydraté.

γ) Exemple de la nontronite.

Dans ce cas, nous avons déjà vu que la présence d'une charge tétraédrique est perceptible dans la distribution des espacements interfoliaires lors de l'étude par diffusion des rayons X aux petits angles. En terme de porosités, ceci se traduit par un volume d'argile hydratée plus faible que celui correspondant à la montmorillonite du Wyoming.

D'autre part, la porosité interagrégats de la nontronite est toujours supérieure à celle de la montmorillonite du Wyoming, alors que les charges totales des feuilletés ainsi que les teneurs en eau à saturation sont presque identiques. Ceci recoupe bien les observations MEB qui ont permis de mettre en évidence des agrégats plus massifs ainsi que des pores interagrégats de grande taille dans le cas de la nontronite.

III - DESHYDRATATION INTERFOLIAIRE .

De façon à estimer l'évolution, lors de la déshydratation, de la teneur en eau interfoliaire des échantillons dont on connaît, grâce aux mesures de diffusion des rayons X aux petits angles, la teneur en eau interne aux particules à saturation, on utilise les données de KAMEL (1981) qui a mesuré

la distance basale d_{001} des échantillons à différents états d'hydratation.

A. PRINCIPE EXPERIMENTAL.

1. Méthode (KAMEL, 1981).

Après échange du cation compensateur du déficit de charge interfoliaire selon le protocole décrit au chapitre I, l'échantillon dont on veut suivre la déshydratation est déposé sur une lame de verre. Lorsqu'il a acquis une certaine cohésion sur la lame, la distance basale d_{001} est mesurée par diffraction des rayons X. La lame est ensuite pesée. Cette opération se répète tout au long de la déshydratation. Les faibles teneurs en eau sont obtenues par chauffage progressif de l'échantillon.

2. Calcul.

Le procédé employé est exactement le même que celui utilisé lors du calcul de la teneur en eau interne aux particules à saturation. Simplement, dans la formule (1), c'est le d_{001} mesuré par KAMEL (1981) sur lame orientée qui intervient dans le calcul de Δ_{001} et non la distance moyenne d .

3. Remarques sur la précision des courbes de déshydratation obtenues.

- La mesure de la distance basale d_{001} s'effectuant à l'humidité relative du laboratoire, il est probable que, lors des mesures correspondant aux faibles teneurs en eau, la distance basale d_{001} soit surestimée car l'échantillon se rehydrate très rapidement.

- Il y a une incertitude assez forte sur la détermination de l'activité de l'eau correspondant à un état hydrique donné. Le poids de la lame permet de connaître la teneur en eau en gramme par gramme déshydraté du matériau argileux. Grâce à une correction qui prend en compte du pourcentage de phyllites présent dans le matériau, on se ramène à la teneur en eau de la phase phylliteuse. Une estimation graphique effectuée à l'aide des isothermes de déshydratation présentées dans le chapitre II permet alors de connaître l'activité de l'eau correspondante. Il est évident que ce mode d'estimation ne peut être précis puisque ni le mode de déshydratation, ni l'état structurale de départ des échantillons ne sont équivalents.

Ces deux remarques montrent que les résultats obtenus par cette méthode doivent être utilisés avec beaucoup de précautions.

B. RESULTATS

1. Présentation

Les courbes correspondantes sont présentées sur la figure 28. Pour chaque échantillon étudié précédemment en diffusion des rayons X aux petits angles, on porte d'une part l'isotherme de déshydratation en eau totale de l'échantillon (symbole +) et d'autre part, la courbe de déshydratation interfoliaire obtenue à partir des données de KAMEL (1981) à laquelle le point correspondant à la teneur en eau interne aux particules à saturation

est ajouté (symbole Δ). Les données de KAMEL (1981), ainsi que les courbes des échantillons Na et K dont on ne connaît la teneur en eau interne à saturation, sont présentées en annexe.

De façon à respecter l'homogénéité des présentations, l'échelle utilisée est la même que celle employée au chapitre II. Ceci implique de nouveau la disparition du point correspondant à la teneur en eau totale de l'échantillon à saturation qui est, pour toutes les argiles étudiées, supérieure à 1 g/g.

2. Interprétations

a) *Forme générale des courbes*

Lors de la description des isothermes de déshydratation en eau totale (chapitre II), nous avons vu que les argiles de type montmorillonite présentaient une décroissance très rapide entre les points correspondants aux activités de l'eau de 1 et 0,95. Ensuite, la perte d'eau est lente et régulière jusqu'à une activité de l'eau de 0,03.

La forme des courbes de déshydratation en eau interne à la particule se présente différemment. S'il y a aussi une décroissance assez rapide en début de déshydratation, après le point correspondant à une activité de l'eau de 0,95, la teneur en eau interne à la particule semble relativement stable.

Ce sont les échantillons d'hectorite, tant magnésienne que calcique, qui perdent le plus d'eau interne aux particules en début de déshydratation. Or, les mesures de diffusion des rayons X aux petits angles ont montré que ces deux échantillons sont aussi ceux qui présentent le plus de pores à 30 et 40 Å à l'intérieur des particules. Comme TESSIER (1984) ainsi que BEN RHAÏEM et al. (1987) ont montré que, jusqu'à une contrainte correspondant à une activité de l'eau proche de 0,97, il n'y avait pas de déshydratation interfoliaire, il semble plausible d'expliquer cette perte en eau internes aux particules par la fermeture des pores à 30 et 40 Å. Ceci corrobore aussi les conclusions de BEN RHAÏEM (1983) qui indique que les pores où l'eau forme une double couche diffuse se déshydratent avant ceux qui correspondent à un état d'hydratation défini (3 ou 4 couches d'eau par exemple).

b) *Répartition de l'eau au cours de la déshydratation*

Si, dans les smectites à saturation, la majorité de l'eau est retenue à l'extérieur des particules, c'est l'eau interne aux particules qui devient prépondérante dès que l'activité de l'eau diminue ($A_w < 0,95$).

Ceci confirme le mécanisme de déshydratation des smectites, magnésiennes ou calciques, proposé par TESSIER (1978). En début de déshydratation, c'est-à-dire pour des activités de l'eau s'étageant entre 1 et 0,97, l'eau est extraite majoritairement des pores de grande taille (interagrégats et interparticulaire dans les échantillons étudiés ici). Pendant cette phase, les particules se réarrangent pour s'accoler au maximum face contre face. Ensuite, c'est la déshydratation interfoliaire qui devient prépondérante. Cette description correspond bien à la déshydratation de l'hectorite magnésienne ainsi qu'à celle des montmorillonites du Wyoming et de Camp-Berteaux magnésiennes. En revanche, les mêmes échantillons se comportent différemment lorsqu'ils sont calciques, sans qu'il soit possible de donner une explication satisfaisante à ce phénomène.

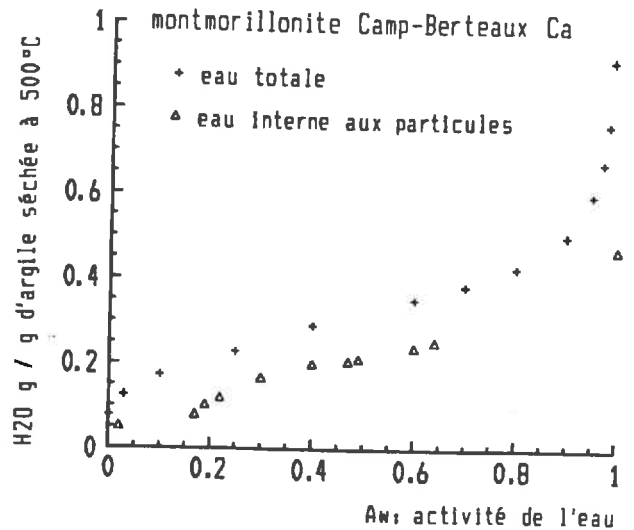
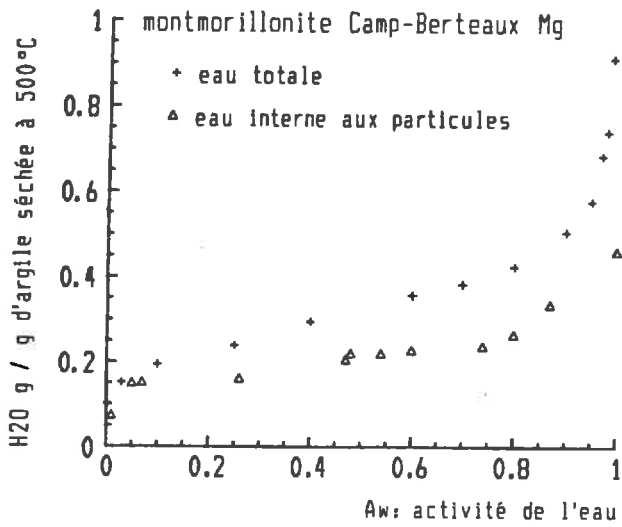
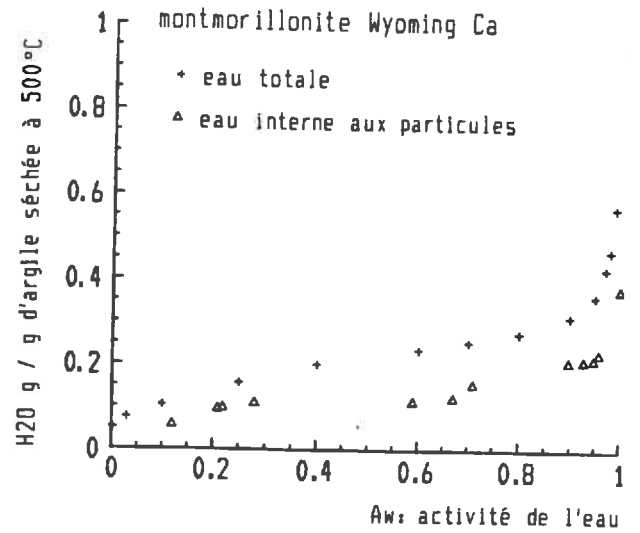
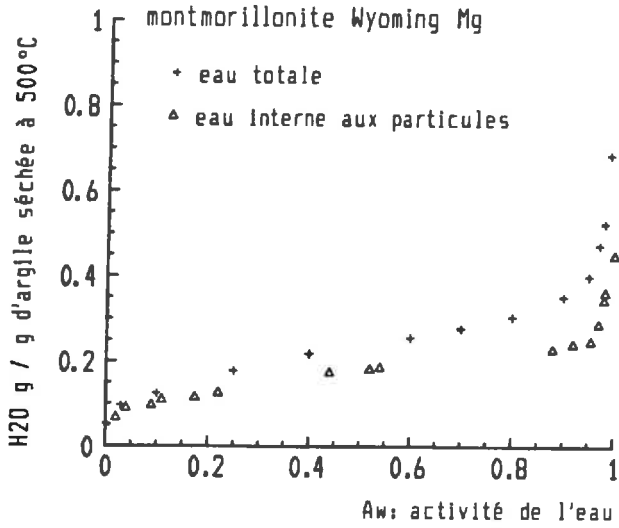
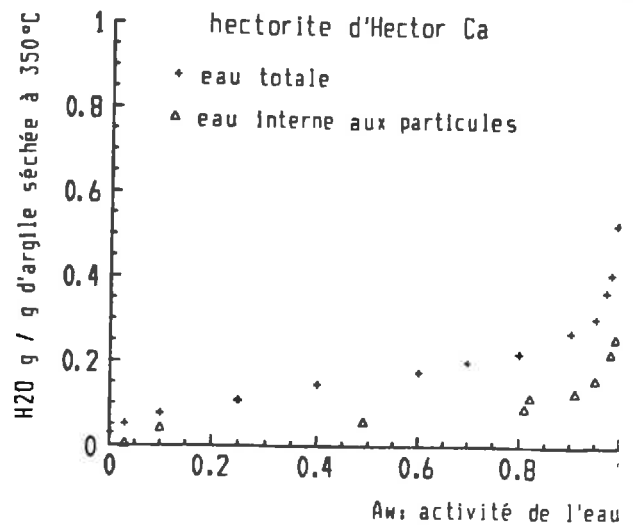
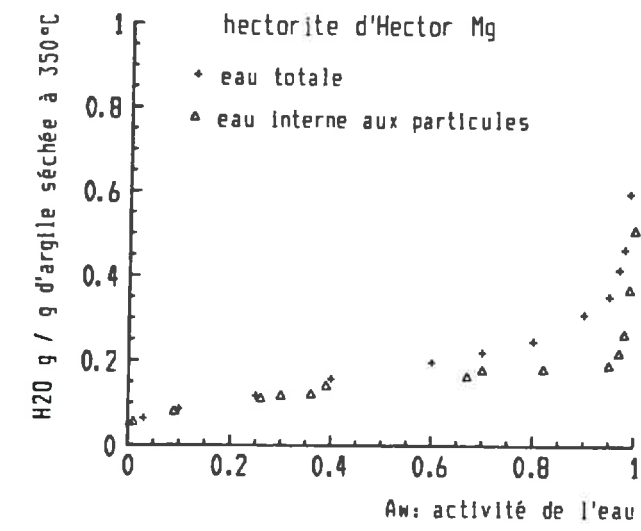


Figure 28 - Isothermes de déshydratation en eau totale (+) et en eau interne aux particules (Δ) des échantillons magnésiens et calciques étudiés en diffusion des rayons X aux petits angles.

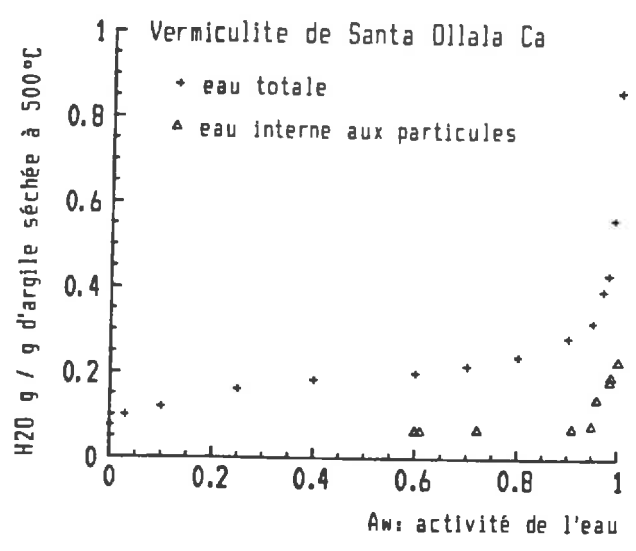
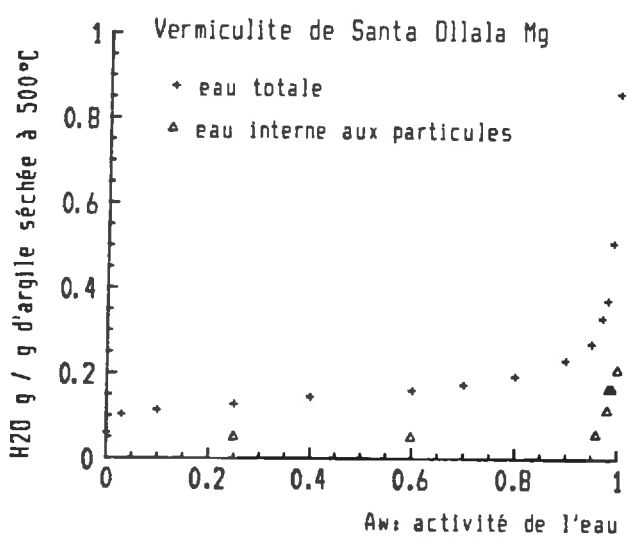
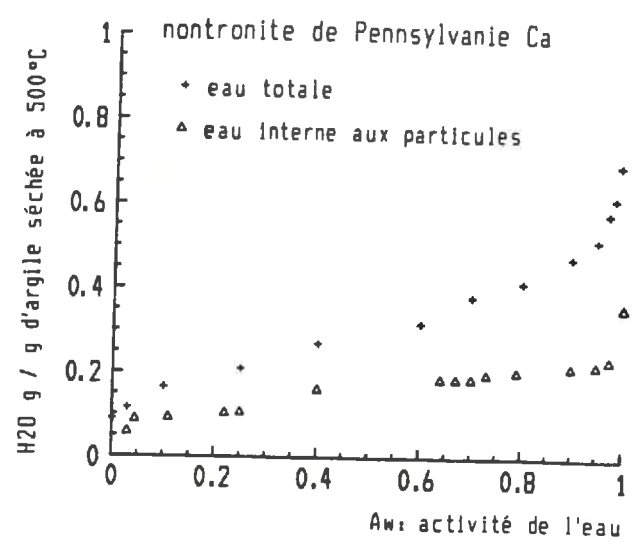
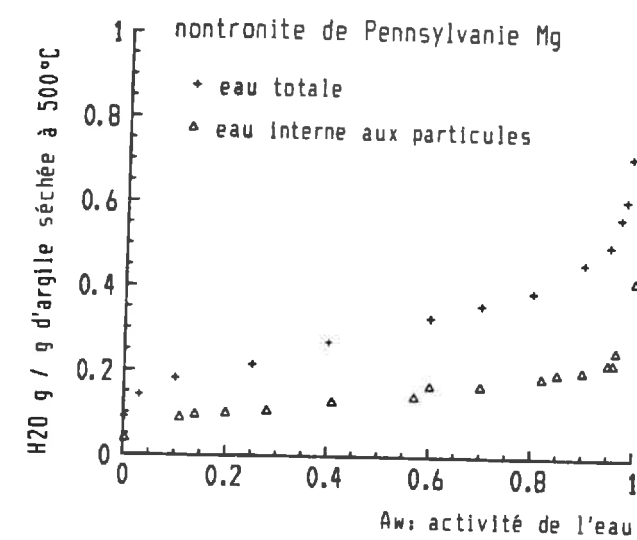


Figure 28 (suite et fin) - Id -

En revanche, la texture particulière de la nontronite permet d'expliquer qu'une quantité relativement importante d'eau soit retenue à l'extérieur des particules tout au long de la déshydratation. En effet, les observations microscopiques ont montré que la nontronite calcique ou magnésienne, est

constituée de particules de faible épaisseur, dont l'extension dans le plan est réduite et qui ne développent pas entre-elles de pores de forme lenticulaire. Il est alors possible d'imaginer que le réarrangement de ces particules au cours de la déshydratation ménage de nombreux micropores où l'eau peut être retenue.

c) Comparaison Hectorite Mg - Vermiculite Mg

L'étude de la déshydratation de l'hectorite et de la vermiculite magnésienne (chapitre II) a montré que les isothermes de déshydratation en eau totale de ces deux échantillons sont très proches.

En revanche, l'évolution de la distance basale d_{001} en fonction de l'activité de l'eau semble indiquer que le mécanisme de rétention de l'eau à l'intérieur de ces deux échantillons est différent. En effet, dans le cas de l'hectorite Mg, dès que l'activité de l'eau est inférieure à 0,8, l'eau est presque entièrement retenue entre les feuillets alors que dans les mêmes conditions, la vermiculite Mg n'a qu'une faible hydratation interfoliaire.

CONCLUSION

Cette dernière partie montre que, même lorsque l'activité de l'eau diminue fortement, il n'est pas possible de considérer que toute l'eau d'hydratation est retenue dans les espaces interfoliaires. Il faut aussi prendre en compte l'ensemble de la structure de l'échantillon, ce qui augmente les difficultés de prévention du comportement des échantillons car on introduit alors des termes qui sont beaucoup plus difficilement quantifiables tels que la dimension des particules tant dans le plan qu'en épaisseur ou la possibilité qu'ont ces mêmes particules de se réarranger entre elles.

CHAPITRE IV

ENERGIES D'HYDRATATION - VARIATIONS DE LA SELECTIVITE CATIONIQUE DES MINERAUX ARGILEUX EN FONCTION DE L'ACTIVITE DE L'EAU.

La connaissance de l'énergie d'hydratation d'un minéral susceptible de retenir une quantité variable d'eau est une donnée thermodynamique importante pour l'élaboration de modèles de prévision du comportement de ce minéral en fonction des conditions de milieu.

Dans un premier temps, la méthode de calcul des énergies d'hydratation par intégration des isothermes de déshydratation est testée sur l'exemple simple de deux chlorures d'alcalino-terreux dont les données thermodynamiques sont connues à différents stades d'hydratation. Cette méthode est ensuite appliquée aux échantillons dont les isothermes sont décrites dans le chapitre précédent.

La seconde partie du chapitre est consacrée à la définition d'un modèle d'estimation de la variation des constantes d'échange apparentes, en fonction de l'activité de l'eau. Comme dans le cas des énergies d'hydratation, l'exemple théorique de l'échange entre deux hydrates permet de justifier le mode de calcul employé.

Cette étude de l'équilibre entre les hydrates des deux chlorures de différents cations doit être considérée comme un test de la validité des calculs d'énergies d'hydratation et de constantes d'échanges apparentes à partir des isothermes de déshydratation.

I- CALCUL DES ENERGIES D'HYDRATATION DES ARGILES A PARTIR DES ISOTHERMES DE DESHYDRATATION.

A. EXEMPLE DE DEUX HYDRATES.

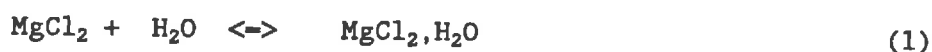
Pour démontrer la validité du calcul des énergies d'hydratation par intégration des isothermes, cette méthode est appliquée aux hydrates du chlorure de magnésium et du chlorure de strontium dont les enthalpies libres de formation en conditions standards sont connues pour les différents stades d'hydratation (Tableau XXIII). Ceci permet d'atteindre ces mêmes énergies d'hydratation par un calcul purement analytique.

Tableau XXIII - Enthalpies libres de formation (ΔG°_f , kJ/mol) à 25°C et 1 bar de $Mg^{2+}_{(aq)}$, $Sr^{2+}_{(aq)}$, $H_2O_{(l)}$ et des chlorures de magnésium et de strontium à différents états d'hydratation (d'après Wagman et al., 1982).

Espèce	ΔG°_f	Espèce	ΔG°_f
$Cl^-_{(aq)}$	-131,228	$H_2O_{(l)}$	-237,129
$Mg^{2+}_{(aq)}$	-454,800	$Sr^{2+}_{(aq)}$	-559,480
$MgCl_2$	-591,790	$SrCl_2$	-781,100
$MgCl_2, H_2O$	-861,740	$SrCl_2, H_2O$	-1036,300
$MgCl_2, 2H_2O$	-1118,000	$SrCl_2, 2H_2O$	-1281,800
$MgCl_2, 4H_2O$	-1623,290	-----	-----
$MgCl_2, 6H_2O$	-2114,640	$SrCl_2, 6H_2O$	-2240,920

1. Calcul des énergies d'hydratation à partir des données thermodynamiques.

Les données du tableau XXIII permettent, par exemple, de calculer l'énergie d'hydratation de $MgCl_2, H_2O$ à partir de la réaction:



avec:

$$\Delta G^\circ_R = \Delta G^\circ_f MgCl_2, H_2O - \Delta G^\circ_f MgCl_2 - \Delta G^\circ_f H_2O \quad (2)$$

L'énergie libre de cette réaction (notée ΔG°_R) correspond à l'énergie libre nécessaire pour hydrater le chlorure de magnésium anhydre et former l'hydrate à une molécule d'eau. L'écriture de réactions du type (1) pour chaque hydrate permet de déterminer les énergies d'hydratation qui sont données à la première colonne du tableau XXIV.

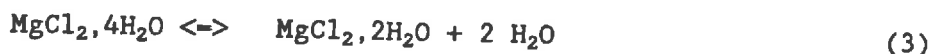
Tableau XXIV - Valeurs des énergies d'hydratation calculées à partir des données thermodynamiques ainsi que par intégration des isothermes.

Sels	Thermodynamique	Intégration des isothermes
$MgCl_2, H_2O$	-32,821	-32,821
$MgCl_2, 2H_2O$	-51,952	-51,954
$MgCl_2, 4H_2O$	-83,984	-82,983
$MgCl_2, 6H_2O$	-100,076	-100,073
$SrCl_2, H_2O$	-18,071	-18,071
$SrCl_2, 2H_2O$	-26,442	-26,442
$SrCl_2, 6H_2O$	-37,046	-37,046

2. Domaines d'équilibre des hydrates.

Pour définir les domaines d'existence respectifs des différentes espèces,

il est nécessaire de connaître les activités de l'eau auxquelles se font les transitions d'un hydrate à l'autre. L'équilibre entre deux états d'hydratation successifs s'écrit par exemple:



avec $K_R = ([\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2) / ([\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}])$

où la notation $[\]$ indique qu'il s'agit de l'activité de l'espèce considérée. Si les deux hydrates sont supposés à l'équilibre, et si ce sont des corps purs cristallisés ($[\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = [\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 1$). L'expression de la constante de réaction se résume alors à:

$$K_R = [\text{H}_2\text{O}]^2 \quad \text{soit,} \quad \log [\text{H}_2\text{O}] = 1/2 \log K_R$$

La relation de base $\Delta G^\circ_R = -RT \ln K_R$ permet alors le calcul de l'activité de l'eau à l'équilibre entre les deux hydrates purs.

Les enthalpies libres de réaction ainsi que les activités de l'eau correspondant au passage d'un hydrate à l'autre sont reportées dans le tableau XXV. Ceci permet de tracer la figure 29 où sont portés les domaines d'existence des hydrates du chlorure de magnésium et de strontium. Ce type de courbe peut être considéré comme une isotherme de déshydratation en palier où les différents domaines d'hydratation sont discrets. Ces courbes sont analogues à celles obtenues pour des zéolithes où la taille des pores est calibrée (SIMONOT GRANGE, 1970, 1979) ou pour certaines vermiculites (Van OLPHEN, 1925; De La CALLE, 1977) qui présentent des stades discrets d'hydratation des cations situés en position interfoliaire.

Tableau XXV- Valeurs des enthalpies libres de réaction (ΔG°_R , kJ/mol) correspondant à une hydratation progressive des chlorures de magnésium et de strontium et de l'activité de l'eau à l'équilibre entre deux hydrates.

Réaction	$n\text{H}_2\text{O}$	ΔG°_R	$\log [\text{H}_2\text{O}]$
$\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{MgCl}_2$	1	-32,821	-5,750
$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{MgCl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	1	-19,131	-3,352
$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2	-31,032	-2,718
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2	-17,092	-1,497
$\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrCl}_2$	1	-18,071	-3,166
$\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1	-8,371	-1,467
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4	-10,604	-0,464

D'autre part, la figure 29 montre que, pour une activité de l'eau donnée, le chlorure de magnésium est toujours plus hydraté que le chlorure de strontium. L'eau est donc plus liée au solide dans les hydrates du chlorure de magnésium qu'elle ne l'est dans les hydrates du chlorure de strontium.

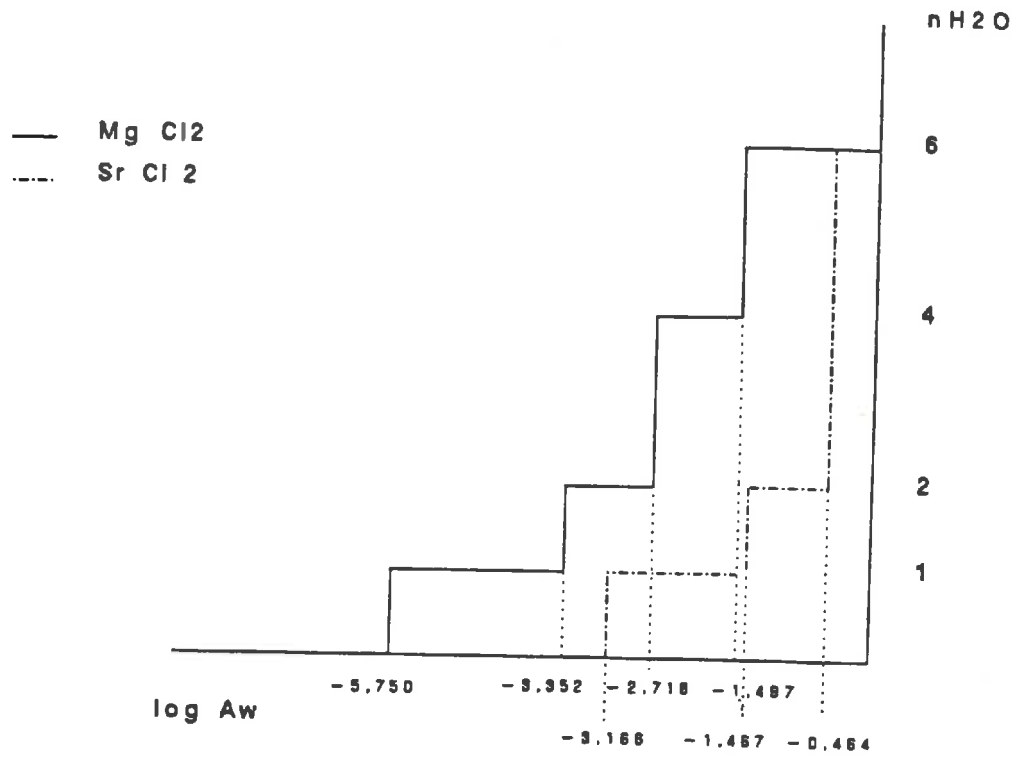


Figure 29 - Domaines d'existence des hydrates des chlorures de magnésium et de strontium.

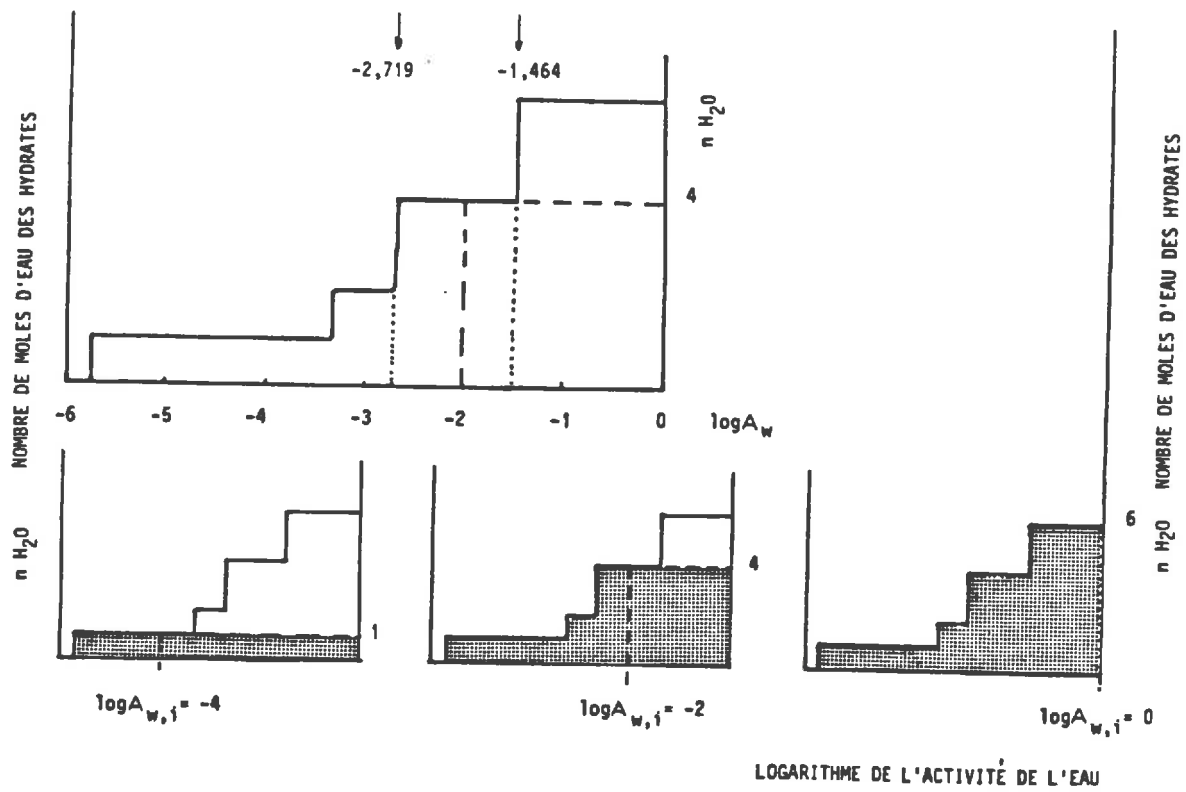


Figure 30 - Intégration graphique de l'isotherme d'hydratation de MgCl₂ pour le calcul de l'enthalpie libre d'hydratation.

3. Traitement graphique.

Plusieurs auteurs (BARSHAD, 1955; TARDY et *al.*, 1980; TARDY et GARRELS, 1980) ont proposé pour calculer l'énergie d'hydratation (notée ΔG_{hyd}) pour une activité de l'eau donnée, l'expression:

$$\Delta G_{\text{hyd}} = -RT \int_0^{n_1} \ln [H_2O] \, dn \quad (4)$$

où n est le nombre de moles d'eau et n_1 le nombre de moles d'eau retenue pour une activité de l'eau donnée $[H_2O]_1$ (encore notée $A_{w,1}$).

L'intégration est conduite très aisément par la mesure des aires comprises entre la courbe et l'axe des ordonnées comme le montre le schéma de la figure 30.

4. Comparaison - Discussion.

Les résultats sont reportés dans le tableau XXIV (deuxième colonne). La comparaison des deux colonnes de ce tableau montre que les deux méthodes conduisent aux mêmes résultats. Les très petits écarts que l'on peut constater proviennent d'erreurs d'arrondis inévitables dans ce genre de calcul.

D'autre part, le long de chaque palier correspondant à un état d'hydratation donné, l'énergie d'hydratation reste bien constante, puisque toute l'aire sous la courbe est prise en compte dès que ce palier d'hydratation est atteint (Fig. 30).

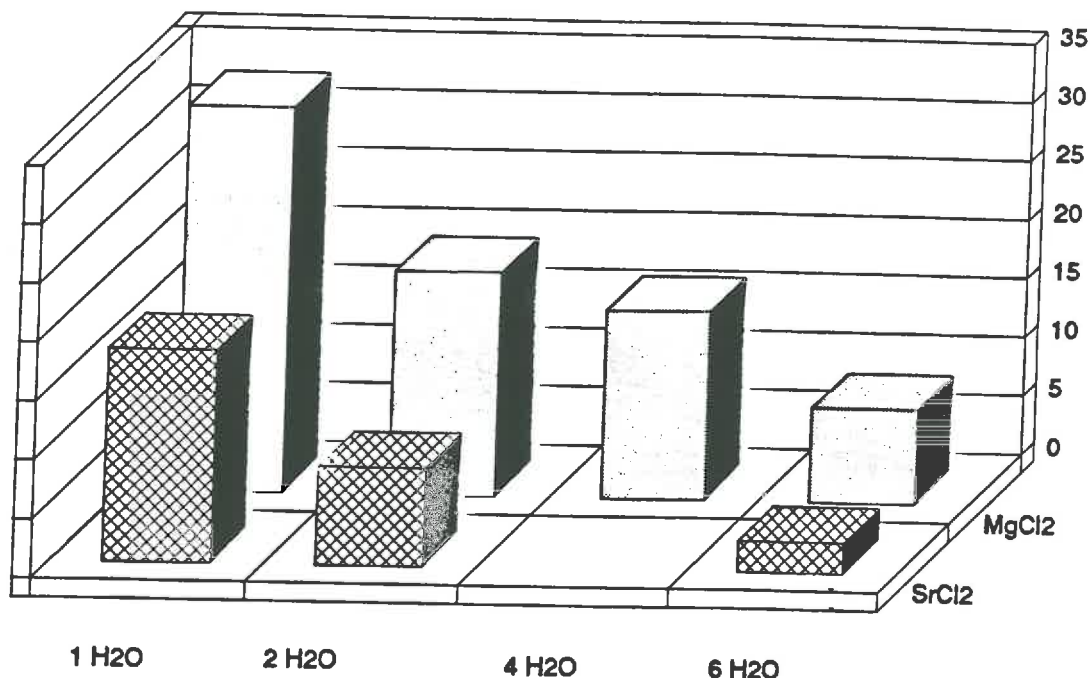
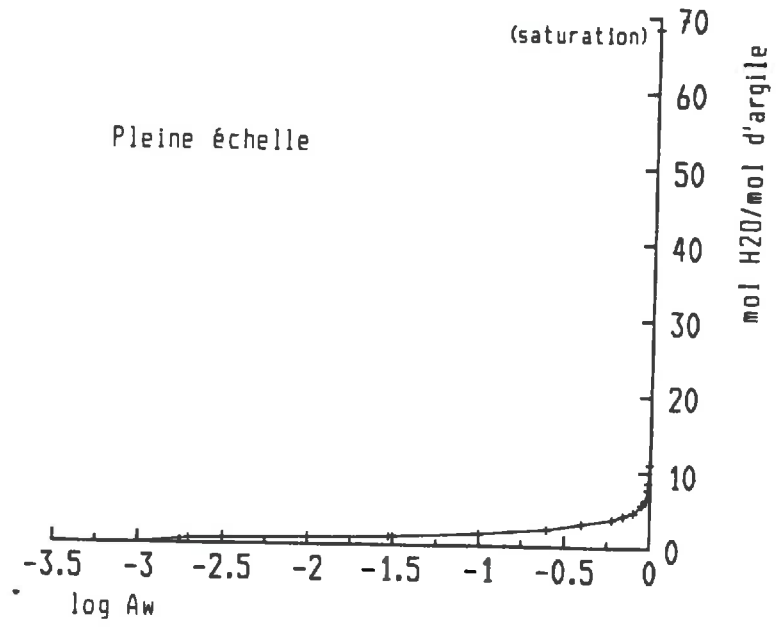
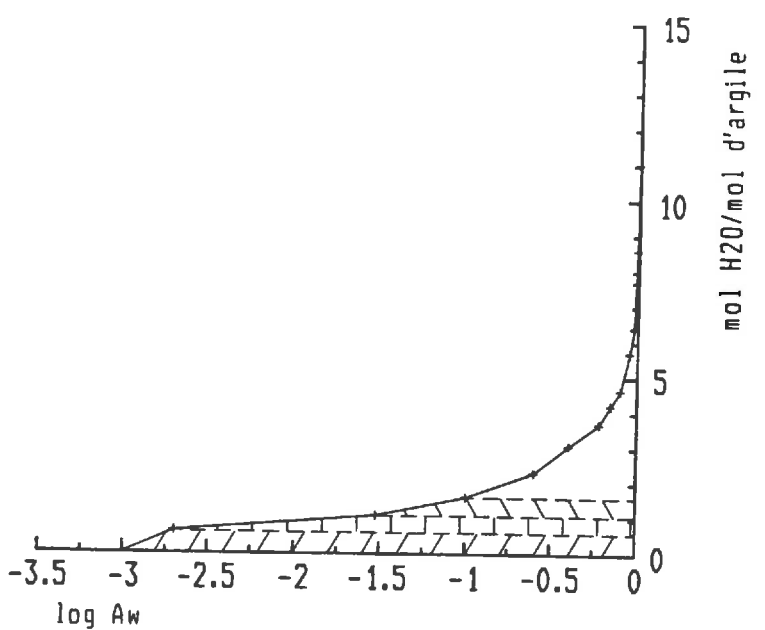


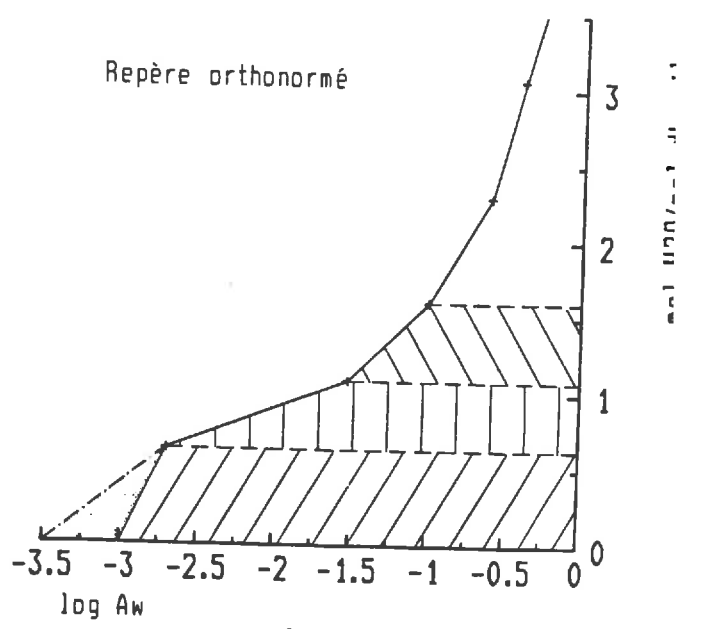
Figure 31 - Energie nécessaire à l'adsorption de chaque molécule d'eau dans le cas des chlorures de magnésium et de strontium.



a



b



c

Figure 32 - Calcul de l'énergie d'hydratation par intégration des isothermes selon la méthode des trapèzes. Exemple de l'hectorite Ca (a) représentation en pleine échelle, (b) échelle restreinte, (c) repère orthonormé. La zone grisée représente l'erreur commise si l'état déshydraté est atteint pour $\log A_w = -3,5$ et non $\log A_w = -3$.

La figure 31 montre l'énergie nécessaire à l'adsorption de chaque molécule d'eau, tant dans le cas du chlorure de magnésium que dans celui du chlorure de strontium. C'est toujours l'adsorption de la première molécule d'eau qui présente le coût énergétique le plus important. L'énergie nécessaire à la fixation des autres molécules d'eau devient ensuite rapidement beaucoup plus faible.

De plus, lorsque l'on compare les hauteurs relatives des histogrammes représentant les énergies nécessaires à l'hydratation du chlorure de magnésium et de strontium, on remarque qu'il faut toujours beaucoup moins d'énergie pour hydrater le chlorure de strontium que pour hydrater le chlorure de magnésium. L'eau est donc toujours moins liée au strontium qu'au magnésium, ce qui explique que le chlorure de magnésium reste plus longtemps sous une forme plus hydratée, lorsque l'activité de l'eau diminue.

B. ENERGIES D'HYDRATATION DES ARGILES.

1. Méthode d'intégration

a) Présentation des données.

Pour que la formule (4) soit applicable directement, il est nécessaire de tracer les isothermes en portant le nombre de moles d'eau adsorbées par mole d'argile (Tab. XXVI) en fonction du logarithme décimal de l'activité de l'eau. Toutes les courbes ont alors une forme semblable à celle de l'hectorite calcique représentée sur la figure 32.

b) Représentation schématique de l'intégration.

La méthode utilisée est celle des trapèzes. A titre d'exemple, la figure 32b donne la valeur de l'intégrale calculée pour trois activités de l'eau différentes.

c) Précision aux bornes.

Sur la figure 33 est reporté le gain relatif en énergie d'hydratation lors des premières étapes de l'intégration. De façon encore plus marquée que dans le cas des chlorures, on note l'importance prépondérante du premier pas d'intégration. A contrario, la valeur de l'intégrale entre $A_w = 0,99$ ($\log A_w = -0,004$) et $A_w = 1$ ($\log A_w = 0$) apparaît négligeable devant la valeur totale de l'intégrale. Ceci explique le peu d'importance attaché au point correspondant à la saturation. Le calcul est effectué directement à partir des valeurs expérimentales sans prendre en compte les teneurs en eau à saturation mesurées par imbibition (TURKI, 1987).

A l'autre borne, l'état sec est fixé arbitrairement à $A_w = 0,001$ ($\log A_w = -3$), car les échantillons ne sont pas encore totalement deshydratés au dernier point expérimental ($A_w = 0,002$; $\log A_w = -2,70$). Sur la figure 32c (tracée en repère orthonormé), on a représenté en pointillé l'aire qui n'est pas prise en compte si l'état sec n'est atteint que pour $A_w = 0,0003$ ($\log A_w = -3,5$). L'erreur introduite à cet endroit reste toujours très faible devant la valeur totale de l'intégrale. Mais ceci montre qu'il serait illusoire de présenter

Tableau XXVI - Nombre de moles d'eau adsorbées par mole d'argile à l'état déshydraté.

Aw		1,00	0,97	0,95	0,90	0,80	0,60	0,25	0,10	0,03	0,002
Hectorite d'Hector	Mg	50,00	8,80	7,40	6,50	5,20	4,20	2,40	1,80	1,30	1,00
	Ca	63,50	7,60	6,50	5,60	4,50	3,60	2,20	1,50	1,10	0,60
	Li	213,50	13,10	10,90	8,80	6,70	5,40	3,10	2,60	2,00	1,70
	Na	163,40	10,10	9,10	7,50	6,00	4,40	2,20	1,30	0,90	0,60
	K	143,30	9,30	8,30	6,80	5,40	4,10	2,30	1,70	1,10	0,70
Montmorillonite du Wyoming	Mg	46,20	9,90	8,20	7,20	6,30	5,30	3,60	2,60	2,00	1,10
	Ca	35,70	8,80	7,50	6,50	5,70	4,90	3,20	2,10	1,50	1,00
	Li	171,60	13,70	11,90	9,80	8,00	6,20	3,50	2,70	2,20	1,50
	Na	226,50	12,20	9,90	8,40	7,00	5,00	2,80	1,80	1,20	1,00
	K	125,60	7,80	7,70	6,20	4,80	3,30	1,50	1,00	0,70	0,70
Montmorillonite de Camp-Berteaux	Mg	47,50	13,00	11,90	10,30	8,70	7,30	5,40	3,90	3,10	2,00
	Ca	51,60	14,10	12,20	10,60	8,90	7,30	4,70	3,60	2,70	1,90
	Li	39,80	17,00	15,70	13,20	10,10	7,70	4,70	3,70	3,00	2,10
	Na	113,90	15,90	13,90	11,50	9,00	6,50	3,70	2,80	1,70	1,20
	K	30,20	12,10	10,00	8,40	5,60	3,80	2,10	1,50	1,10	0,80
Nontronite de Pennsylvanie	Mg	33,60	12,90	11,40	10,30	8,80	7,30	4,80	4,00	3,20	2,00
	Ca	40,40	13,20	11,70	10,70	8,40	7,40	4,80	3,80	2,80	2,00
	Li	397,30	23,30	17,80	14,60	11,80	9,30	5,80	4,80	4,00	3,30
	Na	366,90	15,60	14,30	12,30	10,00	7,80	4,80	3,70	2,40	1,70
	K	23,70	10,90	9,40	8,70	7,40	4,90	2,90	1,90	1,50	1,10
Argile d'Esperce	Mg	39,00	15,20	12,70	11,40	9,50	7,20	4,50	3,60	2,80	1,50
	Ca	51,60	16,40	13,70	12,30	9,10	5,90	4,30	3,20	2,70	1,90
	Li	25,80	16,70	13,70	12,00	9,10	6,80	4,40	3,60	2,90	2,10
	Na	85,70	16,20	12,60	11,40	8,70	5,70	3,30	2,40	2,00	1,30
	K	35,80	14,40	13,90	10,00	7,10	5,00	3,00	2,40	1,80	1,40
Vermiculite de Santa-Ollala	Mg	18,00	6,40	5,50	4,60	3,90	3,20	2,50	2,30	2,00	1,20
	Ca	19,40	8,80	7,20	6,40	5,40	4,50	3,60	2,70	2,20	1,70
	Li	24,30	9,70	9,20	8,10	6,80	5,60	3,90	3,50	3,00	2,30
	Na	18,40	7,10	6,40	6,00	5,50	5,10	2,40	2,10	1,30	0,30
	K	16,30	5,20	4,20	3,40	2,60	2,10	1,50	1,20	1,00	0,80
Kaolinite de Géorgie	Mg	5,90	1,70	1,20	0,80	0,60	0,40	0,30	0,30	0,20	0,20
	Ca	6,60	1,60	0,90	0,70	0,50	0,30	0,30	0,20	0,20	0,10
	Li	6,10	2,00	1,60	1,30	1,00	0,80	0,60	0,50	0,40	0,40
	Na	6,90	1,80	1,30	0,90	0,70	0,50	0,40	0,30	0,30	0,20
	K	6,00	1,70	1,10	0,90	0,60	0,50	0,30	0,30	0,20	0,20

les valeurs des énergies d'hydratation avec des décimales, ces dernières n'étant pas significatives.

Ces remarques sur la précision de la méthode obligent à considérer qu'il faut au moins une différence d'un kilojoule entre deux énergies d'hydratation pour que cet écart puisse être pris en considération.

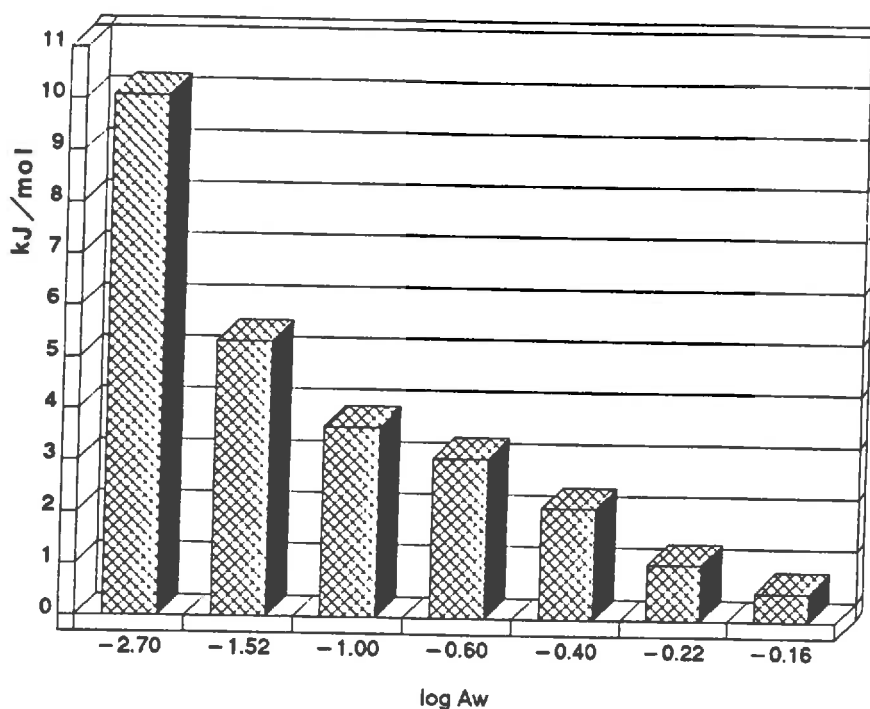


Figure 33 - Valeur des premières étapes d'intégration dans l'exemple de l'hectorite d'Hector calcique.

2. Présentation des résultats.

Les résultats peuvent être présentés de deux manières, soit en se référant au feuillet argileux et dans ce cas les valeurs sont données en kJ/mol, soit en se référant au site interfoliaire et les résultats sont alors exprimés en kJ/ équivalent de charge.

Le tableau XXVII correspond à la première présentation et le tableau XXVIII à la deuxième.

3. Discussion

a) Teneurs en eau à saturation et énergies d'hydratation

La comparaison des tableaux XVII et XXVII montre que ce ne sont pas toujours les échantillons qui fixent le plus d'eau à saturation, qui présentent les énergies d'hydratation les plus élevées. En particulier, les argiles magnésiennes ou calciques présentent généralement une énergie d'hydratation plus importante que lorsqu'elles sont sodiques ou potassiques.

Tableau XXVII - Energies d'hydratation des argiles étudiées
en kJ/mol.

Aw		1,00	0,97	0,95	0,90	0,80	0,60	0,25	0,10	0,03	0,002
Hectorite d'Hector	Mg	-32	-31	-31	-31	-31	-30	-26	-23	-20	-15
	Ca	-27	-26	-26	-26	-26	-25	-22	-19	-16	-10
	Li	-47	-44	-44	-44	-43	-42	-37	-35	-31	-28
	Na	-29	-27	-27	-27	-26	-25	-20	-16	-13	-10
	K	-31	-30	-29	-29	-29	-28	-23	-21	-16	-11
Montmorillonite du Wyoming	Mg	-43	-42	-43	-42	-42	-41	-37	-32	-28	-18
	Ca	-37	-37	-37	-37	-36	-35	-32	-27	-23	-16
	Li	-50	-48	-48	-48	-47	-45	-39	-36	-32	-23
	Na	-38	-35	-35	-35	-34	-32	-27	-23	-19	-17
	K	-23	-22	-22	-22	-21	-20	-16	-13	-12	-11
Montmorillonite de Camp - Berteaux	Mg	-64	-64	-63	-63	-62	-61	-58	-51	-44	-32
	Ca	-61	-60	-60	-60	-59	-58	-52	-47	-38	-31
	Li	-65	-64	-64	-64	-62	-60	-54	-49	-44	-34
	Na	-48	-47	-46	-46	-45	-43	-37	-33	-25	-19
	K	-29	-29	-29	-28	-27	-26	-22	-19	-16	-13
Nontronite de Pennsylvanie	Mg	-64	-63	-63	-63	-62	-61	-55	-52	-46	-32
	Ca	-62	-62	-62	-62	-61	-59	-53	-49	-41	-32
	Li	-88	-83	-83	-82	-81	-79	-71	-67	-61	-53
	Na	-64	-59	-59	-59	-58	-56	-50	-45	-38	-28
	K	-37	-37	-37	-37	-36	-34	-30	-25	-22	-18
Argile d'Esperce	Mg	-59	-58	-58	-58	-57	-55	-49	-45	-40	-24
	Ca	-58	-57	-57	-57	-55	-52	-48	-43	-40	-31
	Li	-61	-61	-61	-60	-59	-57	-51	-48	-43	-34
	Na	-46	-45	-45	-45	-44	-41	-36	-32	-29	-21
	K	-43	-42	-42	-42	-40	-39	-34	-31	-27	-23
Vermiculite de Santa Ollala	Mg	-35	-35	-34	-34	-34	-34	-32	-31	-29	-19
	Ca	-44	-44	-44	-44	-43	-43	-41	-36	-33	-27
	Li	-56	-56	-56	-56	-55	-54	-51	-49	-46	-37
	Na	-29	-29	-29	-29	-29	-29	-23	-22	-16	-5
	K	-21	-20	-20	-20	-20	-19	-18	-17	-16	-13
Kaolinite de Géorgie	Mg	-4,6	-4,5	-4,4	-4,3	-4,2	-4,1	-3,8	-3,7	-3,4	-3,0
	Ca	-3,6	-3,4	-3,3	-3,3	-3,2	-3,1	-2,9	-2,7	-2,5	-1,8
	Li	-8,3	-8,2	-8,2	-8,1	-8,0	-7,9	-7,3	-6,7	-6,4	-5,6
	Na	-5,4	-5,3	-5,3	-5,2	-5,1	-5,0	-4,6	-4,4	-4,0	-3,4
	K	-4,9	-4,8	-4,7	-4,7	-4,6	-4,4	-4,1	-3,9	-3,6	-2,9

Tableau XXVIII - Energies d'hydratation des argiles étudiées
en kJ/Equivalent de charge interfoliaire.

Aw		1.00	0.97	0.85	0.80	0.80	0.60	0.25	0.10	0.03	0.002
	Mg	-114	-111	-111	-111	-111	-107	-93	-82	-71	-54
	Ca	-96	-93	-93	-93	-93	-89	-79	-68	-57	-36
Hectorite	Li	-168	-157	-157	-157	-154	-150	-132	-125	-111	-100
d'Hector	Na	-104	-96	-96	-96	-93	-89	-71	-57	-46	-36
	K	-111	-107	-104	-104	-104	-100	-82	-75	-57	-39
	Mg	-110	-108	-110	-108	-108	-105	-95	-82	-72	-46
Montmorillonite	Ca	-95	-95	-95	-95	-92	-80	-82	-69	-59	-41
du	Li	-128	-123	-123	-123	-121	-115	-100	-92	-82	-59
Wyoming	Na	-97	-90	-90	-90	-87	-82	-69	-59	-49	-44
	K	-59	-56	-56	-56	-54	-51	-41	-33	-31	-28
	Mg	-128	-128	-126	-126	-124	-122	-116	-102	-88	-64
Montmorillonite	Ca	-122	-120	-120	-120	-118	-116	-104	-94	-76	-62
de	Li	-130	-128	-128	-128	-124	-120	-108	-98	-88	-68
Camp-Berteaux	Na	-96	-94	-92	-92	-90	-86	-74	-66	-50	-38
	K	-58	-58	-58	-56	-54	-52	-44	-38	-32	-26
	Mg	-160	-158	-158	-158	-155	-153	-138	-130	-115	-80
Nontronite	Ca	-155	-155	-155	-155	-153	-148	-133	-123	-103	-80
de	Li	-220	-208	-208	-205	-203	-198	-178	-168	-153	-133
Pennsylvanie	Na	-160	-148	-148	148	-145	-140	-125	-113	-90	-70
	K	-93	-93	-93	-93	-90	-85	-75	-63	-55	-45
	Mg	-134	-132	-132	-132	-130	-125	-111	-102	-91	-55
Argile	Ca	-132	-130	-130	-130	-125	-118	-109	-98	-91	-70
d'Esperce	Li	-139	-139	-139	-136	-134	-130	-116	-109	-98	-77
	Na	-105	-102	-102	-102	-100	-93	-82	-73	-66	-48
	K	-89	-89	-89	-86	-84	-80	-70	-66	-57	-48
	Mg	-43	-43	-42	-42	-42	-42	-40	-38	-36	-23
Vermiculite	Ca	-54	-54	-54	-54	-53	-53	-51	-44	-41	-33
de	Li	-69	-69	-69	-69	-68	-67	-63	-61	-57	-46
Santa-Ollala	Na	-36	-36	-36	-36	-36	-36	-28	-27	-20	-6
	K	-26	-25	-25	-25	-25	-23	-22	-21	-20	-16
	Mg	-115	-113	-110	-108	-105	-103	-95	-93	-85	-75
Kaolinite	Ca	-90	-85	-83	-83	-80	-78	-73	-68	-63	-45
de	Li	-208	-205	-205	-203	-200	-198	-183	-168	-160	-140
Géorgie	Na	-135	-133	-133	-130	-128	-125	-115	-110	-100	-85
	K	-123	-120	-117	-117	-115	-110	-103	-98	-90	-73

En fait, comme l'illustre la figure 33, c'est l'eau retenue aux faibles activités de l'eau qui a le plus d'importance en terme d'énergie d'hydratation. Or, l'étude de la déshydratation (chapitre II) a permis de montrer que l'hydratation de l'échantillon dans ces domaines d'activité de l'eau dépend de plusieurs facteurs:

- de la nature du cation compensateur du déficit de charge interfoliaire et plus particulièrement de la sphère d'hydratation que l'ion est susceptible de retenir;

- des effets de synergie qui peuvent résulter de la liaison cation-feuillet (en particulier lorsque celle-ci s'effectue par l'intermédiaire de molécules d'eau) sur la rétention de l'eau par le cation;

- de la structure de l'échantillon, ce qui est beaucoup plus difficilement quantifiable.

On peut ainsi supposer que c'est l'hydratation par trois molécules d'eau du lithium, même lorsque les conditions de déshydratation sont très fortes (POINSIGNON *et al.*, 1987), qui expliquent que ce soit toujours les échantillons lithiques qui aient la plus forte énergie d'hydratation.

De même, KOSTER van GROOS et GUGGENHEIM (1987) ont montré que les molécules d'eau étaient moins liées au calcium qu'au magnésium. Ceci semble se retrouver dans les argiles étudiées ici puisque la forme magnésienne des échantillons a toujours une énergie d'hydratation supérieure à la forme calcique.

b) Influence de la structure de l'échantillon

Les observations en microscopie électronique des échantillons saturés d'eau (chapitre III) ont montré que la montmorillonite du Wyoming potassique et la nontronite de Pennsylvanie potassique développaient deux structures très différentes.

Cette différence de structure se reflète sur le comportement de ces deux argiles au cours de la déshydratation et par conséquent sur leurs énergies d'hydratation. Ceci illustre bien le fait que l'énergie d'hydratation d'un minéral argileux dépend aussi de sa structure.

II- VARIATIONS DES CONSTANTES D'ECHANGE APPARENTES EN FONCTION DE L'ACTIVITE DE L'EAU.

Il s'agit maintenant, pour un type d'argile donné, d'exprimer la variation de l'affinité d'un feuillet pour un cation donné, lorsque l'activité de l'eau varie. Ces différences de sélectivité en fonction de l'activité de l'eau ne sont pas prises en compte par les constantes d'échange thermodynamiques classiques qui ne dépendent que de la température et de la pression. Or, dans les solutions salées, les capillaires fins ou les pores de petites tailles des sols en domaine non saturé, l'activité de l'eau est toujours inférieure à l'unité. Il est donc indispensable de tenir compte de ce paramètre, lorsqu'on s'intéresse aux conditions d'équilibre entre minéraux et aux domaines de stabilité des sels qui présentent plusieurs états d'hydratation. C'est aussi le cas des hydroxydes, des argiles et finalement de nombreux minéraux

naturels.

Dans toute cette partie, la notation X représente un feuillet argileux caractérisé par une charge interfoliaire de un équivalent.

A. ECRITURE DE L'ECHANGE ET DEFINITION DE LA CONSTANTE D'ECHANGE APPARENTE.

L'échange sodium-potassium dans une argile s'écrit habituellement:



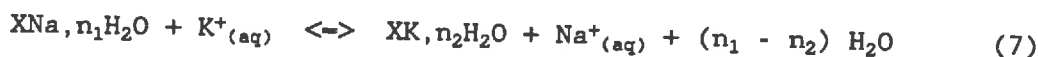
$\text{K}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ représentent les cations aqueux, XNa et XK les feuillets argileux saturés respectivement par le sodium et le potassium.

La constante d'échange K_{ex} de la réaction est définie par l'expression:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{XK}] [\text{Na}^+_{(\text{aq})}]}{[\text{XNa}] [\text{K}^+_{(\text{aq})}]} \quad (6)$$

En fait, les cations échangeables qui garnissent les sites interfoliaires sont hydratés. Ainsi, le processus d'échange concerne non seulement les ions mais aussi leur sphère d'hydratation. Il y a donc certainement des transferts d'eau des minéraux vers la solution; ce que plusieurs auteurs (LAUDELOUT et THOMAS, 1965; LAUDELOUT et al., 1968, 1972; DUFEY et LAUDELOUT, 1976; LAUDELOUT, 1980) ont tenté de prendre en compte en faisant intervenir l'activité de l'eau dans le calcul des constantes d'échange cationiques.

Lorsque l'on considère ces transferts d'eau, la réaction d'échange (5) s'écrit:



où n_1 et n_2 représentent le nombre de moles d'eau impliquées dans la réaction.

La formulation complète de la constante d'échange cationique doit aussi faire intervenir l'activité des solides hydratés ($[\text{XNa}, n_1\text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{XK}, n_2\text{H}_2\text{O}]$), l'activité des ions aqueux ($[\text{Na}^+_{(\text{aq})}]$ et $[\text{K}^+_{(\text{aq})}]$) ainsi que l'activité de l'eau ($[\text{H}_2\text{O}]$):

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{XK}, n_2\text{H}_2\text{O}] [\text{Na}^+_{(\text{aq})}] [\text{H}_2\text{O}]^{(n_1-n_2)}}{([\text{XNa}, n_1\text{H}_2\text{O}] [\text{K}^+_{(\text{aq})}])} \quad (8)$$

Par définition, cette constante K_{ex} ne dépend que de la température et de la pression. Elle est mesurable pour des solutions très diluées, lorsque chaque espèce est à son degré d'hydratation maximum. Pour rendre compte des variations de sélectivité lorsque l'activité de l'eau diminue, on définit alors une constante d'échange apparente, notée K'_{ex} , dont la valeur dépendra de l'activité de l'eau:

$$K'_{\text{ex}} = \frac{([\text{XK}, n_2\text{H}_2\text{O}] [\text{Na}^+_{(\text{aq})}])}{([\text{XNa}, n_1\text{H}_2\text{O}] [\text{K}^+_{(\text{aq})}])} \quad (9)$$

bien évidemment, $K_{\text{ex}} = K'_{\text{ex}}$ dans les milieux très dilués, lorsque $[\text{H}_2\text{O}] = 1$.

Dans le cas des argiles, K'_{ex} n'est pas calculable directement, car on ne connaît pas les variations de $[\text{XNa}, n_1\text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{XK}, n_2\text{H}_2\text{O}]$ en fonction de l'activité de l'eau. Dans le paragraphe qui suit, on montre qu'il est

cependant possible d'atteindre K'_{ex} en connaissant K_{ex} , ainsi que l'énergie d'hydratation de chaque feuillet en fonction de l'activité de l'eau.

B. CALCUL DE LA CONSTANTE D'ÉCHANGE APPARENTE DANS LES ARGILES.

L'énergie libre de la réaction (7) s'écrit, pour une activité de l'eau inférieure à l'unité (notée $A_{w,i} < 1$):

$$\begin{aligned} \Delta G_{A_{w,i}} &= \Delta G_{A_{w,i}} \times K, n_2 H_2O + \Delta G_{A_{w,i}} Na^+ (aq) + (n_1 - n_2) \Delta G_{A_{w,i}} H_2O \\ &- \Delta G_{A_{w,i}} \times Na, n_1 H_2O - \Delta G_{A_{w,i}} K^+ (aq) \end{aligned} \quad (10)$$

$\Delta G_{A_{w,i}}$ représente l'enthalpie de formation d'un composant dans ce milieu. En fait, on se ramène aux énergies libres de formation en conditions standards en faisant apparaître les activités des différents composants à l'aide d'expressions du type:

$$\Delta G_{A_{w,i}} H_2O = \Delta G_f^\circ H_2O + RT \ln A_{w,i} \quad (11)$$

Ce qui conduit à exprimer l'énergie libre de la réaction (7) sous la forme:

$$\begin{aligned} \Delta G_{A_{w,i}} &= \Delta G_f^\circ \times K, n_2 H_2O + RT \ln [X K, n_2 H_2O]_{A_{w,i}} \\ &+ \Delta G_f^\circ Na^+ (aq) + RT \ln [Na^+ (aq)]_{A_{w,i}} \\ &+ (n_1 - n_2) \Delta G_f^\circ H_2O + (n_1 - n_2) RT \ln A_{w,i} \\ &- \Delta G_f^\circ \times Na, n_1 H_2O + RT \ln [X Na, n_1 H_2O]_{A_{w,i}} \\ &- \Delta G_f^\circ K^+ (aq) + RT \ln [K^+ (aq)]_{A_{w,i}} \end{aligned} \quad (12)$$

Comme dans le cas des sels, (paragraphe 1, équation 1), il est possible d'exprimer l'énergie libre de formation d'un composant pris à un état d'hydratation donné, en utilisant l'énergie de formation du pôle sec, l'énergie de formation de l'eau et l'énergie d'hydratation. Ainsi:

$$\Delta G_f^\circ \times Na, n_1 H_2O = \Delta G_f^\circ \times Na_{(sec)} + [\Delta G_{hyd}]_{A_{w,i}}^{Na} + n_1 \Delta G_f^\circ H_2O \quad (13)$$

De même:

$$\Delta G_f^\circ \times K, n_2 H_2O = \Delta G_f^\circ \times K_{(sec)} + [\Delta G_{hyd}]_{A_{w,i}}^K + n_2 \Delta G_f^\circ H_2O \quad (14)$$

En explicitant les énergies de formations des argiles hydratées, l'énergie libre de la réaction (7) devient:

$$\Delta Gr_{A_w,i} = \Delta G_f^\circ \times K_{(sec)} + \Delta G_f^\circ Na_{(aq)}^+ - \Delta G_f^\circ \times Na_{(sec)} - \Delta G_f^\circ K_{(aq)}^+ \quad (15)$$

$$+ [\Delta Ghyd]_{A_w,i}^K - [\Delta Ghyd]_{A_w,i}^{Na} + (n_1 - n_2)RT \ln A_{w,i} + RT \ln K'_{ex}$$

avec K'_{ex} :

$$K'_{ex} = \frac{[X K, n_2 H_2 O]_{A_w,i} [Na_{(aq)}^+]_{A_w,i}}{[X Na, n_1 H_2 O]_{A_w,i} [K_{(aq)}^+]_{A_w,i}} \quad (16)$$

K'_{ex} correspond bien à la constante d'échange apparente définie par l'expression (9).

Dans l'eau pure ($A_w=1$), un développement semblable conduit à exprimer l'énergie libre de la réaction par:

$$\Delta G_{A_w=1} = \Delta G_f^\circ \times K, n'_2 H_2 O + RT \ln [X K, n'_2 H_2 O]_{A_w=1} + \Delta G_f^\circ Na_{(aq)}^+$$

$$+ RT \ln [Na_{(aq)}^+]_{A_w=1} + (n'_1 - n'_2) \Delta G_f^\circ H_2 O \quad (17)$$

$$- \Delta G_f^\circ \times Na, n'_1 H_2 O + RT \ln [X Na, n'_1 H_2 O]_{A_w=1}$$

$$- \Delta G_f^\circ K_{(aq)}^+ + RT \ln [K_{(aq)}^+]_{A_w=1}$$

En se ramenant aux énergies libres de formation des échantillons secs:

$$\Delta Gr_{A_w=1} = \Delta G_f^\circ \times K_{(sec)} + \Delta G_f^\circ Na_{(aq)}^+ - \Delta G_f^\circ \times Na_{(sec)} - \Delta G_f^\circ K_{(aq)}^+$$

$$+ [\Delta Ghyd]_{A_w=1}^K - [\Delta Ghyd]_{A_w=1}^{Na} + RT \ln K_{ex} \quad (18)$$

K_{ex} est cette fois la constante d'échange vraie définie en (8), lorsque l'activité de l'eau est égale à l'unité.

Lorsque l'équilibre est atteint dans l'eau pure ou dans un milieu où l'activité de l'eau est inférieure à l'unité on a :

$$\Delta Gr_{A_w=1} = 0 \quad \text{ou} \quad \Delta Gr_{A_w,i} = 0$$

L'équation (18) devient alors:

$$\begin{aligned} & \Delta G_f^\circ \times K_{(sec)} + \Delta G_f^\circ Na_{(aq)}^+ - \Delta G_f^\circ \times Na_{(sec)} - \Delta G_f^\circ K_{(aq)}^+ \\ & - [\Delta Ghyd]_{A_w=1}^{Na} - [\Delta Ghyd]_{A_w=1}^K - RT \ln K_{ex} \end{aligned} \quad (19)$$

et l'équation (15):

$$\begin{aligned} & \Delta G_f^\circ \times K_{(sec)} + \Delta G_f^\circ Na_{(aq)}^+ - \Delta G_f^\circ \times Na_{(sec)} - \Delta G_f^\circ K_{(aq)}^+ \\ & - [\Delta Ghyd]_{A_w,i}^{Na} - [\Delta Ghyd]_{A_w,i}^K - (n_1 - n_2)RT \ln A_{w,i} - RT \ln K'_{ex} \end{aligned} \quad (20)$$

En combinant les équations (19) et (20), on obtient la relation qui permet de calculer la constante d'échange apparente pour des activités de l'eau inférieures à l'unité:

$$\begin{aligned} \log K'_{ex} = \log K_{ex} - (n_1 - n_2) \log A_{w,i} \\ + \frac{1}{RT \ln 10} \left\{ \left[[\Delta Ghyd]_{A_w=1}^K - [\Delta Ghyd]_{A_w,i}^K \right] \right. \\ \left. - \left[[\Delta Ghyd]_{A_w=1}^{Na} - [\Delta Ghyd]_{A_w,i}^{Na} \right] \right\} \end{aligned} \quad (21)$$

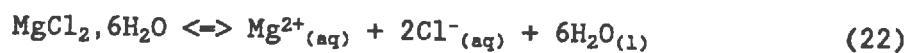
Avant d'utiliser cette expression pour le calcul des variations des constantes d'échange apparentes dans le cas des argiles, nous allons vérifier sa validité en l'appliquant à un exemple qui permet une vérification analytique du résultat.

C. VERIFICATION DE LA FORMULE DE CALCUL DES CONSTANTES D'ÉCHANGE APPARENTES PAR L'EXEMPLE DE L'ÉQUILIBRE ENTRE DEUX SELS

Dans cette partie, on étudie l'équilibre entre les chlorures de magnésium et de strontium à différents états d'hydratation. Cet exemple est traité d'une manière purement théorique comme un échange magnésium-strontium. Comme dans le paragraphe I, on choisit ces deux chlorures, car leurs enthalpies de formation à différents degrés d'hydratation sont disponibles (Tab XXIII).

1. Produit de solubilité vrai et produit de solubilité apparent.

Dès qu'un sel ou un minéral est hydraté, l'équation qui décrit son produit de solubilité fait intervenir l'activité de l'eau. Prenons par exemple $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; dont l'équation de dissolution s'écrit:



La constante d'équilibre de cette réaction, qui est aussi appelée produit de solubilité (noté K_{ps}), s'exprime par:

$$K_{ps} = ([Mg^{2+}] [Cl^-]^2 [H_2O]^6) / [MgCl_2, 6H_2O] \quad (23)$$

Comme dans l'expression des constantes d'échanges (équation 8), l'activité des ions est celle des ions aqueux et l'activité du solide est égale à l'unité, car il s'agit d'un corps pur cristallisé. Sous forme logarithmique, le produit de solubilité s'écrit alors:

$$\log K_{ps} = \log [Mg^{2+}] + 2 \log [Cl^-] + 6 \log [H_2O] \quad (24)$$

Comme d'autre part, les données du tableau XXIII permettent de calculer l'enthalpie libre de la réaction (22) en conditions standards, il est facile de calculer le produit de solubilité de chacun des hydrates des chlorures de magnésium et de strontium. Ces données sont répertoriées dans le tableau XXIX.

Tableau XXIX - Produits de solubilité des chlorures de magnésium et de strontium hydratés, à 25°C et 1 bar de pression totale.

Sel	Expression de $\log K_{ps}$	$\log K_{ps}$
MgCl ₂	$\log [Mg^{2+}] + 2 \log [Cl^-]$	21,981
MgCl ₂ ,H ₂ O	$\log [Mg^{2+}] + 2 \log [Cl^-] + \log [H_2O]$	16,231
MgCl ₂ ,2H ₂ O	$\log [Mg^{2+}] + 2 \log [Cl^-] + 2\log [H_2O]$	12,879
MgCl ₂ ,4H ₂ O	$\log [Mg^{2+}] + 2 \log [Cl^-] + 4\log [H_2O]$	7,443
MgCl ₂ ,6H ₂ O	$\log [Mg^{2+}] + 2 \log [Cl^-] + 6\log [H_2O]$	4,448
SrCl ₂	$\log [Sr^{2+}] + 2 \log [Cl^-]$	7,154
SrCl ₂ ,H ₂ O	$\log [Sr^{2+}] + 2 \log [Cl^-] + \log [H_2O]$	3,988
SrCl ₂ ,2H ₂ O	$\log [Sr^{2+}] + 2 \log [Cl^-] + 2\log [H_2O]$	2,522
SrCl ₂ ,6H ₂ O	$\log [Sr^{2+}] + 2 \log [Cl^-] + 6\log [H_2O]$	0,664

Comme dans le cas des constantes d'échange cationique des argiles, le produit de solubilité fait intervenir l'activité de l'eau. Il est alors naturel de définir un produit de solubilité apparent qui rende compte de la variation de la solubilité d'un minéral lorsque l'activité de l'eau varie. Dans l'exemple précédent, ce produit de solubilité apparent (noté K'_{ps}) s'écrit:

$$K'_{ps} = [Mg^{2+}] [Cl^-]^2 \quad (25)$$

Alors que, lorsque l'on balaye les domaines d'activité de l'eau correspondant à la stabilité des différents hydrates, les produits de solubilité montrent des variations discrètes, les produits de solubilité apparents varient eux de façon continue. C'est ce que montre la figure 34 où sont portés d'une part les produits de solubilité vrais de chaque espèce et d'autre part, les produits de solubilité apparents à chaque borne des domaines de stabilité respectifs des hydrates.

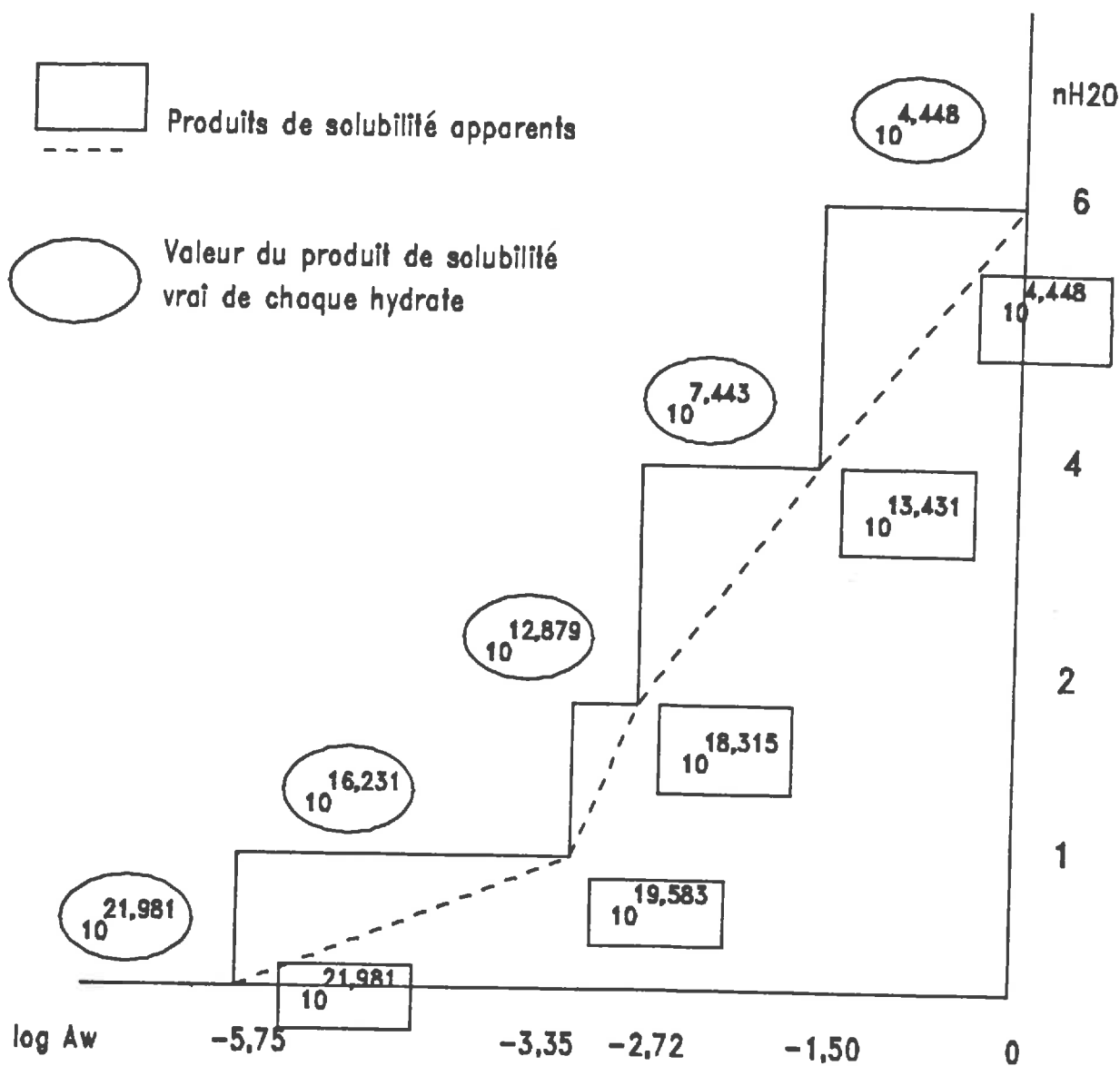


Figure 34 - Produits de solubilité vrais et produits de solubilité apparents des hydrates du chlorure de magnésium. La courbe en palier (—) représente les domaines de stabilité des hydrates. La courbe en pointillé (- - -) illustre la variation continue du produit de solubilité apparent d'un hydrate à l'autre.

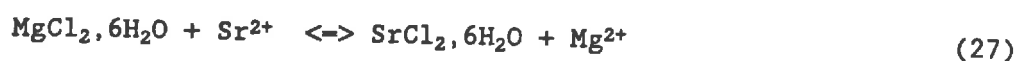
D'après la définition du produit de solubilité apparent :

$$K_{ps} = K'_{ps} \cdot [H_2O]^n \quad (26)$$

où n représente le nombre de moles d'eau impliquées dans la réaction. Comme K_{ps} est, par définition, une constante sur le domaine d'existence d'une espèce donnée (à T et P constantes), il est évident que quand l'activité de l'eau diminue, le produit de solubilité apparent augmente.

2. Equilibres entre les chlorures.

Lorsque l'on considère la coexistence de deux espèces, la constante d'équilibre qui en rend compte (notée ici K_{ex} et qui est assimilée à une constante d'échange) recouvre en fait la combinaison de deux produits de solubilité. Si on prend l'exemple de l'équilibre entre $MgCl_2, 6H_2O$ et $SrCl_2, 6H_2O$, l'écriture de la réaction:



avec

$$K_{ex} = \frac{[SrCl_2, 6H_2O] \cdot [Mg^{2+}]}{[MgCl_2, 6H_2O] \cdot [Sr^{2+}]} = \frac{[Mg^{2+}]}{[Sr^{2+}]} \quad (28)$$

rend en fait compte de la dissociation simultanée de $MgCl_2, 6H_2O$ et de $SrCl_2, 6H_2O$. Ce qui permet de calculer K_{ex} par:

$$\log K_{ex} = \log K_{ps}(MgCl_2, 6H_2O) - \log K_{ps}(SrCl_2, 6H_2O) \quad (29)$$

Deux cas peuvent se produire.

a) Comme dans l'exemple qui vient d'être traité, les deux sels présentent le même degré d'hydratation et l'activité de l'eau n'intervient pas dans l'expression de la constante d'équilibre. Il n'y a alors pas lieu de faire de distinction entre constante d'échange et constante d'échange apparente. La figure 1 montre que seuls $MgCl_2$ et $SrCl_2$ d'une part, $MgCl_2, 6H_2O$ et $SrCl_2, 6H_2O$ d'autre part, ont des domaines d'existence communs.

b) Les états d'hydratation sont différents et l'écriture de la constante d'équilibre fait intervenir l'activité de l'eau. On fait alors intervenir une constante d'échange apparente qui se définit par:

$$\log K'_{ex} = \log K'_{ps}(1) - \log K'_{ps}(2) \quad (30)$$

où:

- K'_{ex} représente la constante d'échange apparente entre les espèces (1) et (2) à l'activité de l'eau considérée, notée $[H_2O]_i$.
- $K'_{ps}(1)$ et $K'_{ps}(2)$ sont les produits de solubilité apparents des espèces (1) et (2) à l'activité de l'eau $[H_2O]_i$.

En utilisant la définition du produit de solubilité apparent (équation 26), il est aussi possible d'écrire:

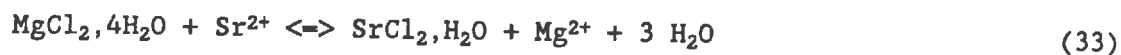
$$\log K'_{ex} = \log K_{ps}(1) - \log K_{ps}(2) - (n_1 - n_2) \log [H_2O]_i \quad (31)$$

ce qui est équivalent à:

$$\log K'_{ex} = \log K_{ex} - (n_1 - n_2) \log [H_2O]_i \quad (32)$$

Cette définition est tout à fait analogue à celle donnée pour la constante d'échange apparente des argiles définie en (9).

A titre d'illustration, prenons l'exemple de l'équilibre entre $MgCl_2, 4H_2O$ et $SrCl_2, H_2O$. Ces deux hydrates existent simultanément pour des activités de l'eau variant de $[H_2O]=10^{-2,718}$ à $[H_2O]=10^{-1,497}$. L'équilibre s'écrit:



avec:

$$\log K_{ex} = \log [Mg^{2+}] - \log [Sr^{2+}] + 3 \log [H_2O] \quad (34)$$

Les données du tableau XXIX et la relation (29) permettent une application numérique simple; $\log K_{ex} = 3,455$. Le tableau XXX donne les valeurs des constantes d'équilibre (K_{ex}) ainsi calculées.

De part sa définition (équation 26), la constante d'échange apparente se déduit de la constante d'échange en éliminant le terme en $[H_2O]$. Exprimée en log, l'application de (26) pour l'exemple considéré conduit à:

$$\log K'_{ex} = \log K_{ex} - 3 \log [H_2O]$$

Ainsi, pour une activité de l'eau de $10^{-2,719}$, $\log K'_{ex} = 11,612$

En appliquant cette démarche à toutes les espèces ayant un domaine d'existence commun, on trace la figure 35 qui montre l'évolution des logarithmes des constantes d'échange apparentes ($\log [Mg^{2+}]/[Sr^{2+}]$) entre les hydrates des chlorures de magnésium et de strontium.

Tableau XXX - Valeurs des constantes d'équilibre entre chlorures de magnésium et chlorures de strontium hydratés en conditions standards.

Sels	Expression de $\log K_{ex}$	$\log K_{ex}$
$MgCl_2 \rightleftharpoons SrCl_2$	$\log [Mg^{2+}]/[Sr^{2+}]$	14,827
$MgCl_2, H_2O \rightleftharpoons SrCl_2$	$\log [Mg^{2+}]/[Sr^{2+}] + \log [H_2O]$	9,077
$MgCl_2, 2H_2O \rightleftharpoons SrCl_2$	$\log [Mg^{2+}]/[Sr^{2+}] + 2\log [H_2O]$	5,725
$MgCl_2, 2H_2O \rightleftharpoons SrCl_2, H_2O$	$\log [Mg^{2+}]/[Sr^{2+}] + \log [H_2O]$	8,891
$MgCl_2, 4H_2O \rightleftharpoons SrCl_2, H_2O$	$\log [Mg^{2+}]/[Sr^{2+}] + 3\log [H_2O]$	3,455
$MgCl_2, 6H_2O \rightleftharpoons SrCl_2, H_2O$	$\log [Mg^{2+}]/[Sr^{2+}] + 5\log [H_2O]$	0,460
$MgCl_2, 6H_2O \rightleftharpoons SrCl_2, 2H_2O$	$\log [Mg^{2+}]/[Sr^{2+}] + 4\log [H_2O]$	1,926
$MgCl_2, 6H_2O \rightleftharpoons SrCl_2, 6H_2O$	$\log [Mg^{2+}]/[Sr^{2+}]$	3,784

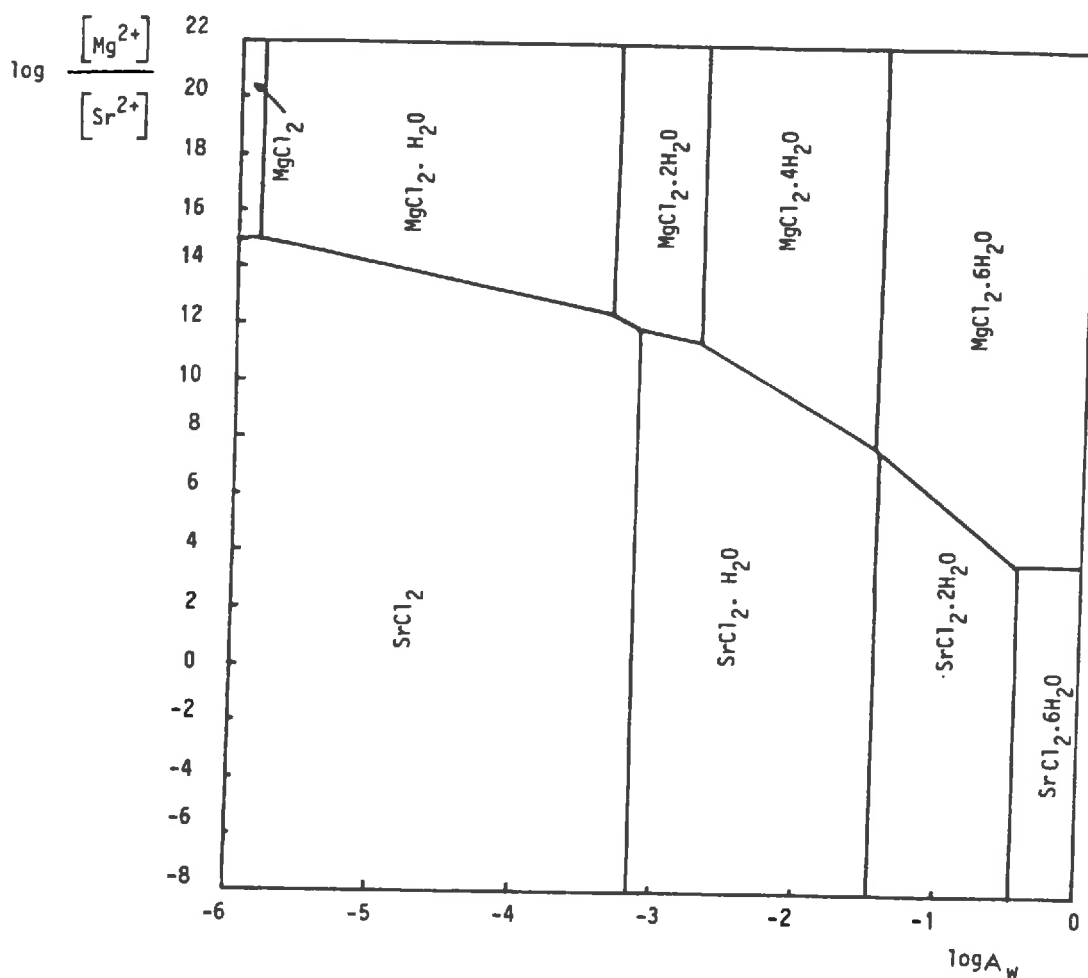


Figure 35 - Variations du rapport $[Mg^{2+}]/[Sr^{2+}]$ dans la solution à l'équilibre avec la série des deux hydrates, en fonction de l'activité de l'eau.

3. Constantes d'échange apparentes calculées à partir des énergies d'hydratation.

Après avoir tracé la figure 35 à partir des enthalpies de formation de chaque espèce, on vérifie qu'il est possible de retrouver les limites des domaines de stabilité, lorsqu'on ne connaît que les produits de solubilité des phases présentant un degré d'hydratation maximum ainsi que leurs énergies d'hydratation en fonction de l'activité de l'eau.

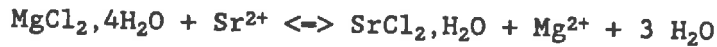
C'est le cas général des minéraux argileux pour lesquels nous avons démontré la formule (21) au paragraphe B.

Les données du tableau XXXI permettent d'appliquer facilement cette formule et on vérifiera que cela permet bien de retrouver les limites de la figure 35.

Tableau XXXI - Energies d'hydratation (ΔG kJ/mol) de $MgCl_2, n_1 H_2O$ (1) et de $SrCl_2, n_2 H_2O$ (2) pour différentes valeurs de l'activité de l'eau ($A_{w,i}$). n_1 et n_2 sont les nombres de moles d'eau impliquées et $\log K_{A,i}$ est le logarithme de la constante apparente d'équilibre calculée par l'équation (32).

$\log A_w$	G hyd (1)	n_1	G hyd (2)	n_2	$(n_1 - n_2)$	$\log K_{A,i}$
-6.000	0	0	0	0	0	14.830
-5.750	-32.821	1	0	0	1	14.830
-3.352	-51.952	2	0	0	2	12.431
-3.166	-51.952	2	-18.071	1	1	12.059
-2.718	-82.984	4	-18.071	1	3	11.612
-1.497	-100.076	6	-18.071	1	5	7.944
-1.467	-100.076	6	-26.442	2	4	7.809
-0.464	-100.076	6	-37.046	6	0	3.785
-0.000	-100.076	6	-37.046	6	0	3.785

A titre d'exemple, le calcul est mené pour l'équilibre entre $MgCl_2, 4H_2O$ et $SrCl_2, H_2O$ à une activité de l'eau de $10^{-2,719}$. Cet exemple est le même que celui traité au paragraphe (2):



La notation (1) se rapporte au chlorure de magnésium et (2) au chlorure de strontium. Appliquée à cet exemple l'équation (21) devient:

$$\begin{aligned} \log K_{A,i} = & \log K_{ex} + (n_1 - n_2) \log A_{w,i} \\ & + (1/RT \ln 10) \cdot (([\Delta G_{hyd} (2)]_{A_{w,i}} - [\Delta G_{hyd}(2)]_{A_{w,i}}] \\ & - ([\Delta G_{hyd} (1)]_{A_{w,i}} - [\Delta G_{hyd}(1)]_{A_{w,i}})) \end{aligned}$$

Dans cette expression, K_{ex} représente la constante d'équilibre entre les deux chlorures hexahydratés et les deux termes en énergies d'hydratation représentent la différence entre l'énergie d'hydratation du chlorure à son état d'hydratation maximum et celle qui correspond à l'état d'hydratation atteint pour l'activité de l'eau de $10^{-2,719}$.

L'application numérique conduit à $\log K'_{ex} = 11,612$ qui est bien la valeur trouvée pour le même exemple au paragraphe (2).

D. APPLICATION AUX ARGILES ETUDIÉES ET DISCUSSION.

Les résultats correspondants sont reportés dans le tableau XXXII et illustrés par les figures 36, 37, 38 et 39. Les constantes d'échange cationique en milieu dilué (K_{ex}) utilisées sont celles qu'ont proposées TARDY et GARRELS (1974) pour les échanges Na-K et Mg-Ca. Les constantes d'échanges Na-Li et K-Li, en milieu dilué, sont calculées en utilisant la même méthode d'estimation :

$$\begin{aligned} \log K_{ex} (X Na \rightarrow X K) &= 0,80 \\ \log K_{ex} (X Mg \rightarrow X Ca) &= 0,00 \\ \log K_{ex} (X Na \rightarrow X Li) &= -1,06 \\ \log K_{ex} (X K \rightarrow X Li) &= -1,87 \end{aligned}$$

Le tableau XXXII montre clairement que, lorsque le feuillet présente des sites d'échange, les constantes d'échange apparentes varient fortement quand l'activité de l'eau diminue. En revanche, dans le cas de la kaolinite qui peut être assimilée à un feuillet non chargé et non hydraté, les constantes d'échanges ne sont que très peu affectées.

1. Echange Na-K

Les données du tableau XXXII sont reportés sur la figure 36, ce qui permet une comparaison aisée des variations de sélectivité des différents feuillets envers ces deux cations.

log K' échange Na K

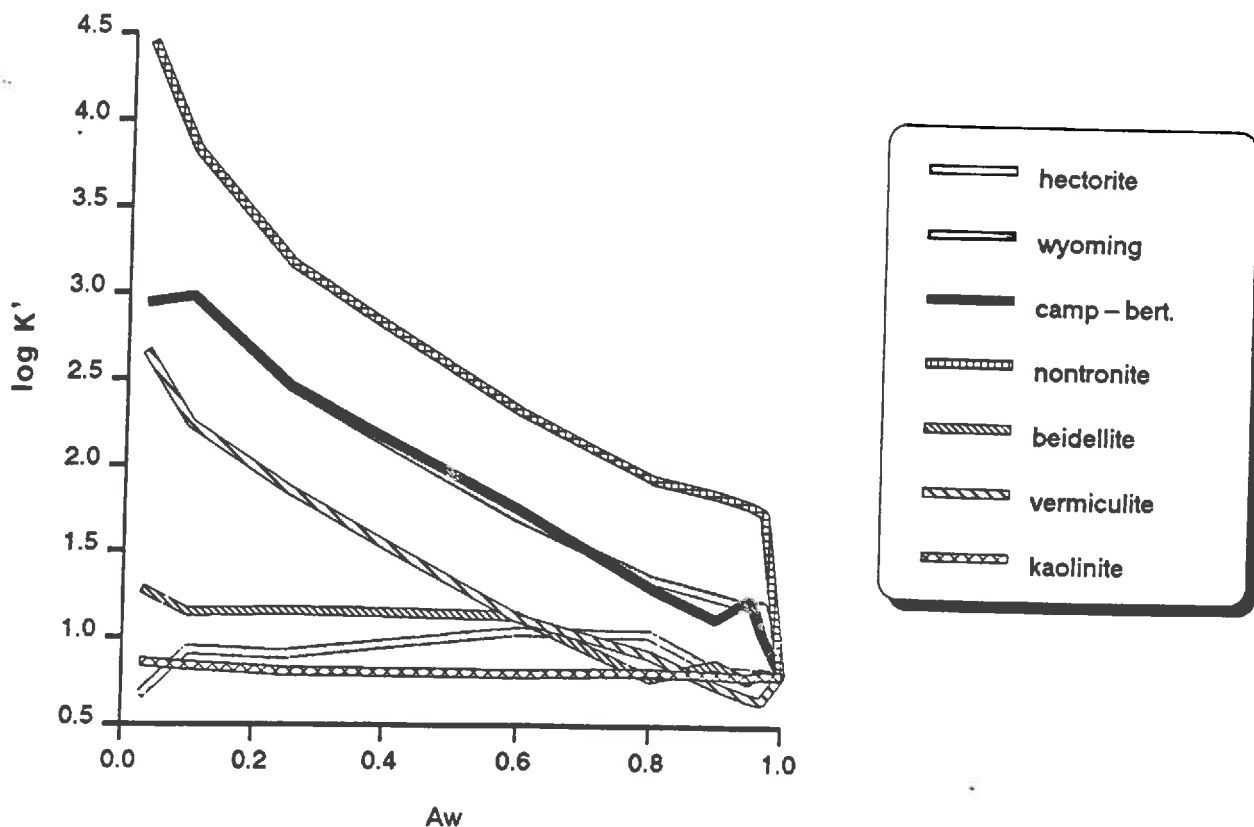


Figure 36 - Variations des constantes apparentes d'échange Na-K des argiles étudiées.

Tableau XXXII - Variations des constantes d'échange apparentes en fonction de l'activité de l'eau (kJ/mol).

Aw	1.00	0.97	0.95	0.90	0.80	0.60	0.25	0.10	0.03	0.002
$X-Na, n_1H_2O + K^+(aq) \rightleftharpoons X-K, n_2H_2O + Na^+(aq)$										
Hectorite d'Hector	0.80	0.81	0.82	0.83	1.03	1.04	0.91	0.93	0.67	0.36
Mont. Wyoming	0.80	1.21	1.20	1.25	1.35	1.70	2.28	2.48	2.96	3.18
Mont. Camp-Berteaux	0.80	1.03	1.24	1.12	1.30	1.75	2.46	2.98	2.94	4.15
Nontronite Penn.	0.80	1.74	1.78	1.84	1.93	2.32	3.17	3.83	4.45	5.39
Argile d'Esperce	0.80	0.82	0.77	0.86	0.78	1.13	1.16	1.15	1.28	1.41
Vermiculite S.O.	0.80	0.65	0.67	0.74	0.91	1.12	1.86	2.24	2.66	2.20
Kaolinite de Géorgie	0.80	0.80	0.79	0.80	0.81	0.80	0.81	0.84	0.86	0.88
$X-Mg, n_1H_2O + Ca^{2+}(aq) \rightleftharpoons X-Ca, n_2H_2O + Mg^{2+}(aq)$										
Hectorite d'Hector	0.00	0.01	0.02	0.04	0.06	0.12	0.31	0.45	0.53	0.86
Mont. Wyoming	0.00	0.19	0.19	0.21	0.06	0.09	0.42	0.67	0.94	0.97
Mont. Camp-Berteaux	0.00	-0.19	-0.01	-0.01	-0.02	0.00	-0.10	0.12	0.08	0.62
Nontronite Penn.	0.00	0.18	0.17	0.17	0.15	0.03	0.05	0.13	0.16	0.59
Argile d'Esperce	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.06	0.06	0.38	0.53	0.65	0.67
Vermiculite S.O.	0.00	-0.03	0.14	0.09	-0.14	-0.28	-0.64	-1.10	-1.18	-1.58
Kaolinite de Géorgie	0.00	-0.02	-0.01	0.01	0.01	0.03	0.05	0.06	0.09	0.18
$X-Na, n_1H_2O + Li^+(aq) \rightleftharpoons X-Li, n_2H_2O + Na^+(aq)$										
Hectorite d'Hector	-1.06	-1.45	-1.28	-1.30	-1.31	-1.46	-1.78	-2.19	-2.74	-4.03
Mont. Wyoming	-1.06	-0.91	-0.93	-0.95	-0.98	-1.15	-1.48	-1.79	-2.41	-3.46
Mont. Camp-Berteaux	-1.06	-1.08	-0.93	-0.97	-1.17	-1.33	-1.67	-2.14	-2.69	-3.84
Nontronite Penn.	-1.06	-1.16	-1.14	-1.34	-1.41	-1.57	-2.19	-2.51	-3.32	-5.21
Argile d'Esperce	-1.06	-1.07	-1.09	-1.27	-1.28	-1.33	-1.90	-2.26	-2.78	-3.75
Vermiculite S.O.	-1.06	-1.10	-1.13	-1.16	-1.36	-1.53	-1.82	-2.42	-3.13	-5.59
Kaolinite de Géorgie	-1.06	-1.07	-1.07	-1.08	-1.09	-1.12	-1.24	-1.35	-1.30	-1.70
$X-K, n_1H_2O + Li^+(aq) \rightleftharpoons X-Li, n_2H_2O + K^+(aq)$										
Hectorite d'Hector	-1.87	-2.27	-2.10	-2.14	-2.34	-2.51	-2.70	-3.12	-3.41	-4.39
Mont. Wyoming	-1.87	-2.12	-2.14	-2.21	-2.34	-2.86	-3.77	-4.27	-5.38	-6.65
Mont. Camp-Berteaux	-1.87	-2.11	-2.17	-2.09	-2.48	-3.08	-4.13	-5.12	-5.64	-8.00
Nontronite Penn.	-1.87	-2.91	-2.93	-3.19	-3.35	-3.90	-5.36	-6.34	-7.78	-10.61
Argile d'Esperce	-1.87	-1.90	-1.86	-2.14	-2.06	-2.47	-3.06	-3.42	-4.07	-5.16
Vermiculite S.O.	-1.87	-1.75	-1.80	-1.91	-2.28	-2.65	-3.68	-4.66	-5.79	-7.79
Kaolinite de Géorgie	-1.87	-1.87	-1.86	-1.89	-1.91	-1.92	-2.06	-2.19	-2.17	-2.59

La figure 36 montre clairement que, lorsque l'activité de l'eau diminue, il existe une très forte affinité des feuillets dont l'octaèdre contient du fer pour le potassium. La nontronite tend donc à former préférentiellement des feuillets potassiques lorsqu'elle se trouve dans un milieu où l'activité de l'eau est faible.

En revanche, le fait que les montmorillonites du Wyoming et de Camp-Berteaux montrent des variations de sélectivité tout à fait identiques, semble indiquer que la valeur du déficit de charge du feuillet n'a qu'une très faible influence sur le comportement des feuillets à octaèdre alumineux vis-à-vis de l'échange Na-K lorsque l'activité de l'eau diminue.

Le comportement des argiles trioctaédriques (hectorite et vermiculite) est différent. Tout d'abord, lorsque l'activité de l'eau reste supérieure à 0,6 il n'y a pas de modification de la sélectivité des feuillets vis-à-vis du sodium ou du potassium. Ensuite, lorsque l'activité de l'eau diminue encore, la vermiculite tend à former des feuillets potassiques alors que, pour de très faibles activités de l'eau, l'hectorite forme des feuillets sodiques. Le comportement de ces deux argiles semble indiquer que l'on se trouve en

log K' échange Mg Ca

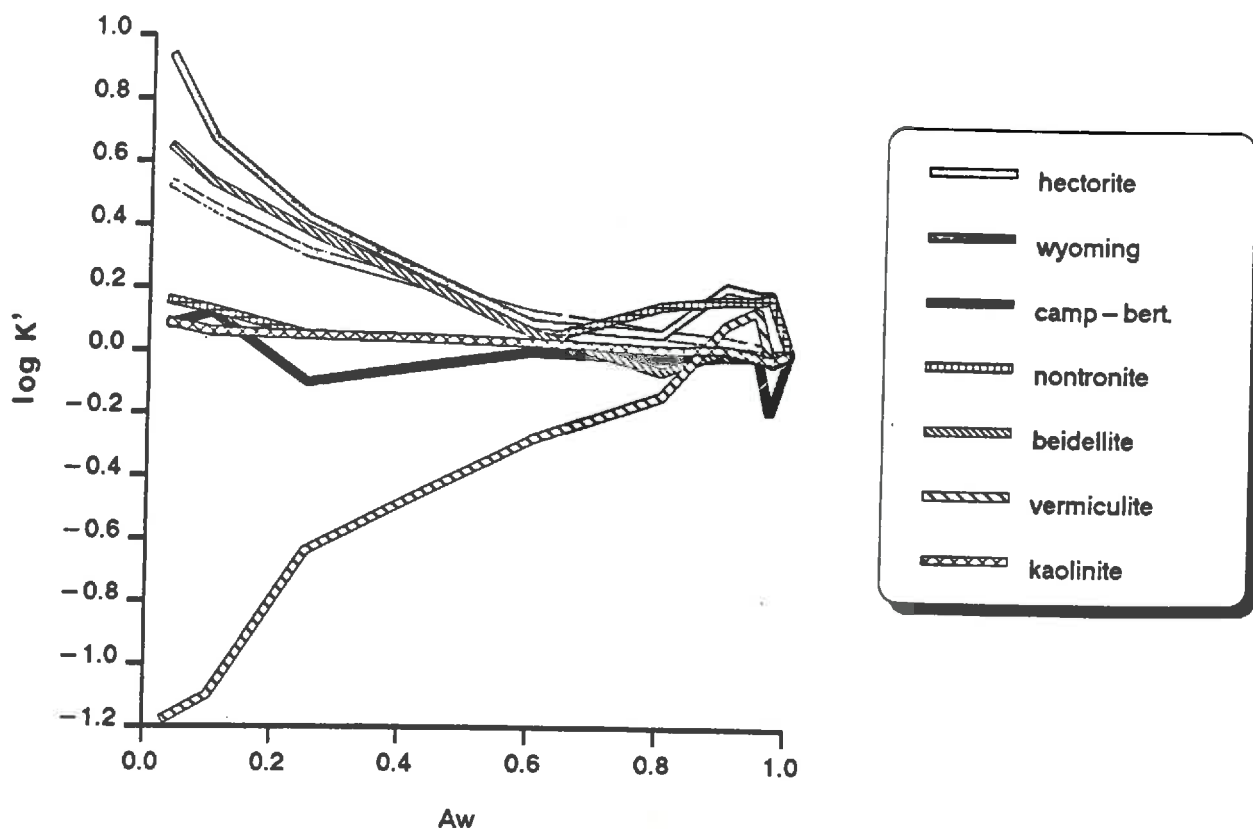


Figure 37 - Variations des constantes apparentes d'échange Mg-Ca des argiles étudiées.

présence d'une compétition entre deux effets:

- un effet de charge qui favorise la fixation de potassium lorsque le déficit de charge est important et que l'activité de l'eau diminue;
- un effet stérique qui favorise la fixation du sodium par les feuillets dont l'octaèdre est magnésien.

2. Echange Mg-Ca

Sur la figure 37, on remarque cette fois une individualisation très nette du comportement de la vermiculite qui forme préférentiellement des feuillets magnésiens lorsque l'activité de l'eau diminue. En revanche, la montmorillonite du Wyoming, l'hectorite et l'argile d'Esperce forment des feuillets calciques dès que l'activité de l'eau est inférieure à 0,6. Cependant, cette tendance à la formation de feuillets calciques est moins marquée dans le cas de l'hectorite, ce qui peut être interprété comme une influence de la composition trioctédrique des feuillets.

Dans le cas de la montmorillonite de Camp-Berteaux et de la nontronite, l'activité de l'eau ne semble pas avoir d'influence sur l'échange Mg-Ca. Il n'y a qu'aux très faibles activités de l'eau qu'une tendance à la formation de feuillets calciques apparaît.

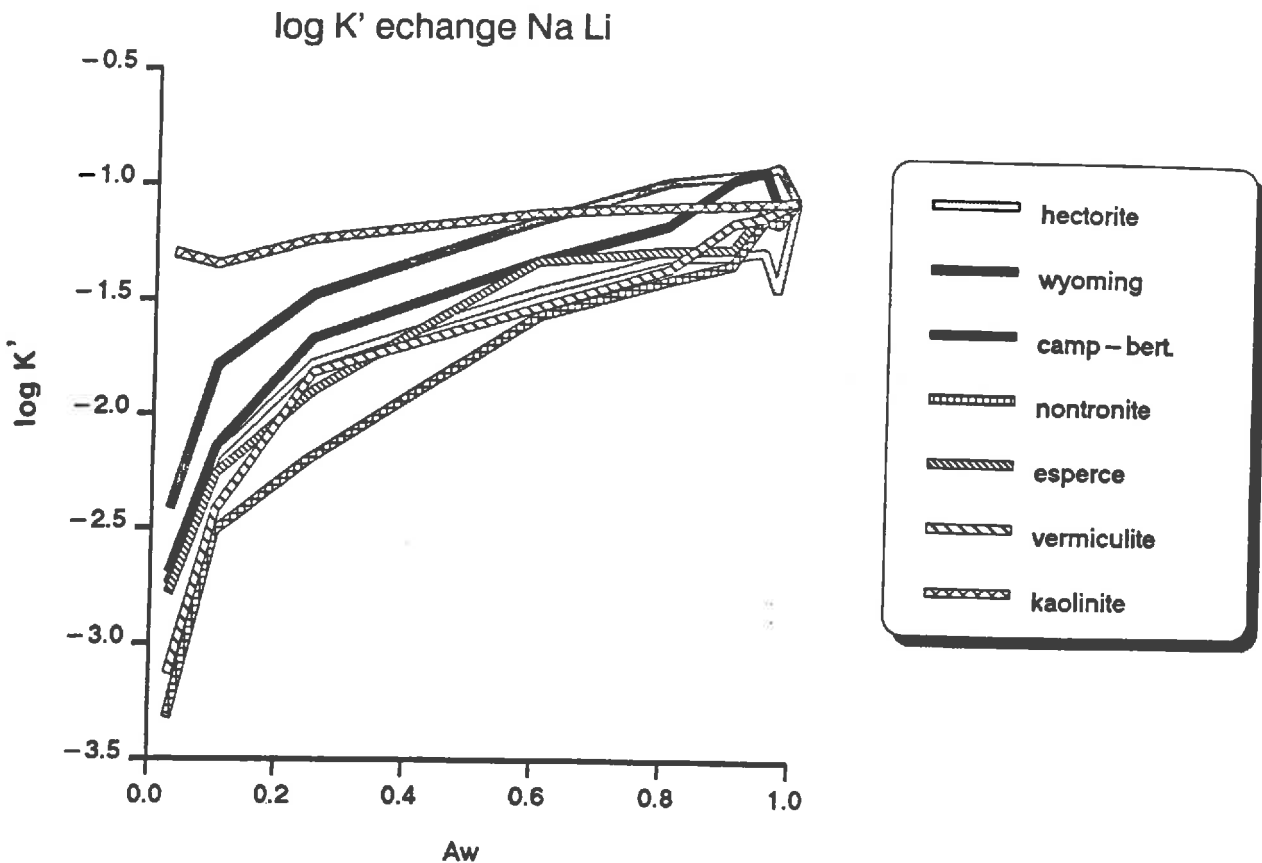


Figure 38 - Variations des constantes apparentes d'échange Na-Li des argiles étudiées.

3. Echange Na-Li

Tant que l'activité de l'eau reste supérieure à 0,4, la figure 38 montre qu'elle n'a que peu d'influence sur l'échange Na-Li. Seules la nontronite et la vermiculite forment des feuillets Na à ce moment. Cette tendance se confirme ensuite pour des activités de l'eau inférieures à 0,4.

4. Echange K-Li

La figure 39 permet de retrouver la très forte tendance des feuillets ferriques à capter le potassium lorsque l'activité de l'eau diminue. Cette tendance est encore accentuée par rapport à l'échange Na-K. De la même façon, une diminution de l'activité de l'eau favorise la formation de feuillets potassiques dans le cas des montmorillonites du Wyoming et de Camp-Berteaux et de la vermiculite.

log K' échange K Li

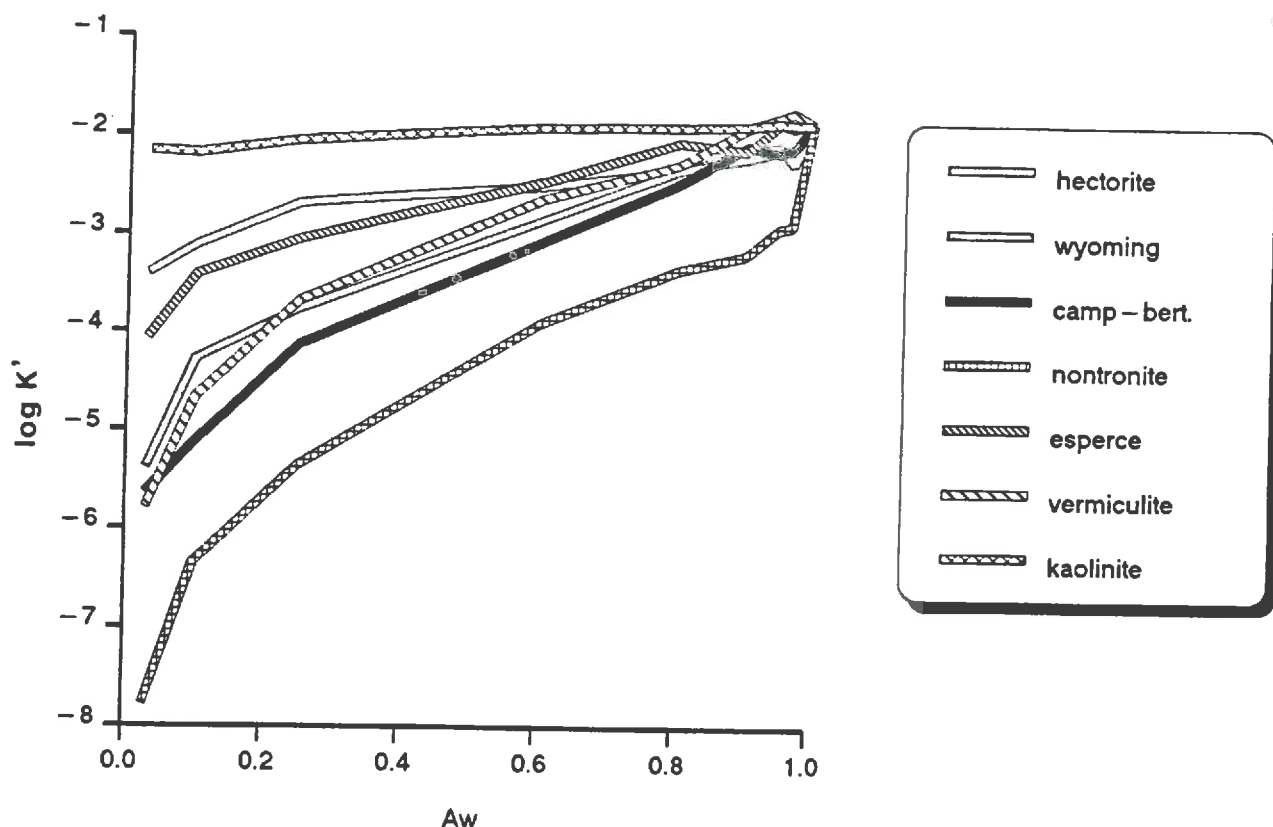


Figure 39 - Variations des constantes apparentes d'échange K-Li des argiles étudiées.

Ce chapitre nous a permis de montrer qu'il était possible de prévoir une modification de la sélectivité des feuillets vis-à-vis des ions de la solution lorsque l'activité de l'eau au sein d'un échantillon argileux diminue. L'expérience décrite dans le chapitre suivant permet de confirmer ce postulat.

CHAPITRE V

ETUDE DU LIQUIDE INTERSTITIEL EXTRAIT PAR PRESSE HYDRAULIQUE D'UN ECHANTILLON ARGILEUX.

L'objectif de cette expérimentation est de vérifier les prévisions du modèle décrit au chapitre précédent pour estimer les variations de sélectivité des feuillets d'argiles vis-à-vis des cations de la solution, lorsque l'activité de l'eau diminue.

Pour ce faire, on utilise un dispositif expérimental composé d'une cellule d'extraction, contenant l'échantillon, sur laquelle une pression est exercée à l'aide d'une presse hydraulique. Comme l'activité de l'eau dans un pore dépend de la taille de ce dernier (HILLEL, 1971; BOURRIE et PEDRO, 1979) on peut supposer que, plus la pression exercée est forte, plus les pores sollicités à l'intérieur de l'échantillon sont de petite taille et plus l'activité de l'eau au contact des feuillets est faible. Ainsi, en recueillant et en analysant le liquide expulsé entre deux paliers de pression, il est possible de suivre la variation de la composition du liquide interstitiel de l'échantillon.

C'est dans le cadre de ce travail que l'appareillage et le protocole expérimental ont été mis au point et testés, ce qui n'a permis de réaliser qu'une seule série d'expériences, dont les résultats sont présentés dans ce chapitre.

I- DISPOSITIF EXPERIMENTAL

A. DESCRIPTION

La cellule d'extraction utilisée est présentée en coupe sur la figure 40. Elle est réalisée en acier inoxydable et correspond au dispositif préconisé par KRIUKOV (1947), KRIUKOV et KOMAROVA (1954) ainsi que MANHEIM (1966).

D'autres dispositifs d'extraction sont décrits dans la littérature, mais ils ne sont pas susceptibles de supporter les pressions envisagées ici. Par exemple, PRESLEY et al. (1967) proposent une cellule en téflon qui ne supporte qu'une pression de 70 kg/cm² alors qu'on prévoit d'appliquer des pressions dépassant 500 kg/cm². KINNLBURG et MILES (1983) décrivent un procédé d'extraction par centrifugation qui lui ne permet pas de dépasser 30 kg/cm².

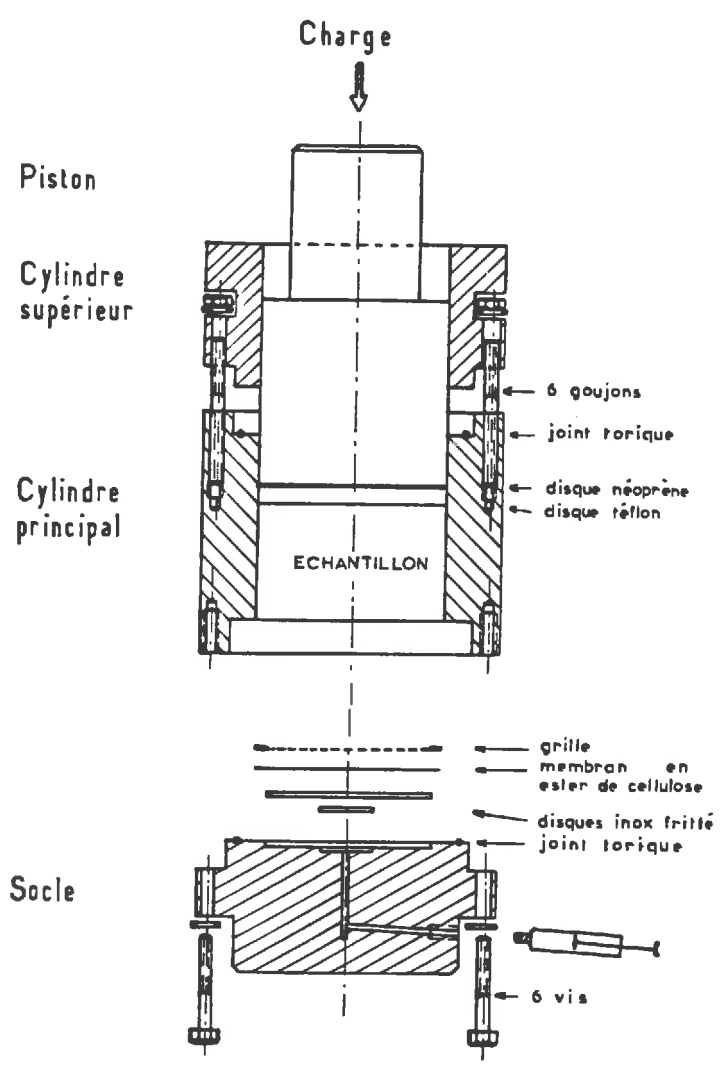


Figure 40 - Représentation schématique, en coupe longitudinale, de la cellule d'extraction.

Le problème de résistance mécanique de la cellule d'extraction se résout facilement en utilisant une épaisseur suffisante d'acier inoxydable. Ensuite, la mise au point de l'appareil oblige à résoudre trois types de difficultés.

1. Etanchéité de la cellule d'extraction.

Lorsqu'on applique une pression sur un matériau argileux saturé d'eau, qui est par nature très pâteux, il faut s'assurer de l'étanchéité de la cellule d'extraction sous peine de voir l'échantillon fluer vers l'extérieur. Pour prévenir cette perte d'échantillon, deux dispositifs sont utilisés:

- Un joint torique est placé à chaque raccordement entre les différentes pièces constituant le cylindre. Ces joints, qui sont comprimés grâce aux vis et goujons d'assemblages, assurent une très bonne étanchéité.

- Deux disques, l'un en néoprène et l'autre en téflon, sont placés à la base du piston et évitent la remontée de l'argile entre le piston et la paroi interne de la cellule lors de l'application de la pression. Bien que l'ordre dans lequel ces deux disques sont disposés n'ait pas d'influence sur la rétention de l'échantillon dans la cellule, il est préférable de placer le disque de téflon au contact de l'argile car le néoprène salit l'échantillon.

2. Filtration de l'effluent.

Pour obtenir un liquide exempt de toute particule, on utilise une membrane microporeuse (diamètre des pores de 0,45 microns) en ester de cellulose. Cette membrane n'ayant qu'une très faible résistance, c'est le support de filtre en inox fritté qui assure la résistance mécanique de l'ensemble.

D'autre part, une grille, placée entre l'échantillon et le filtre, maintient la membrane de filtration en place, de façon à éviter l'infiltration d'argile entre le filtre et le disque d'inox fritté, lors des phases de relaxation de la pression.

3. Evaporation du liquide recueilli.

Le liquide interstitiel de l'argile ne peut être collecté que très lentement. Or MANNHEIM (1966) a montré que la cause principale d'incertitude sur la composition de la solution recueillie est l'évaporation qui peut avoir lieu pendant l'expérience. Pour éviter cette concentration artificielle de l'effluent, ce dernier est recueilli dans un corps de seringue recouvert par une feuille de plastique percée d'un trou d'épingle. Ce dispositif permet en outre de connaître le volume recueilli à chaque prélèvement.

B. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Précisons tout d'abord qu'il est nécessaire d'utiliser un grand volume initial d'échantillon, afin de recueillir, en fin d'extraction, une quantité de liquide qui soit analysable.

L'expérience est menée en utilisant la Smectite d'Aix, préparée selon le protocole décrit au chapitre I. La phase solide de l'échantillon est constituée par 50 grammes de Smectite d'Aix sodique séchée à 110°C et de 50

grammes de Smectite d'Aix potassique séchée à 110°C.

Pour faciliter les échanges feuillelet-solution, cette phase solide est immergée dans une solution contenant 86 milliéquivalents de Na⁺ et 14 milliéquivalents de K⁺. Ces quantités sont choisies de façon à ce que le rapport [Na⁺]/[K⁺] dans la solution corresponde à l'équilibre si l'on retient la constante d'échange Na-K proposée par TARDY et GARRELS (1974).

Pour réaliser la solution, on mélange 0,86 litre de solution NaCl 0,1 M et 0,14 litre de solution KCl 0,1 M.

Le mélange argile-solution, contenu dans un flacon en plastique, est agité quotidiennement pendant 1 mois à l'aide d'un barreau magnétique de grande taille, de façon à obtenir un échantillon aussi homogène que possible. A la fin de cette phase, environ 150 ml de solution qui correspondent au surnageant, sont éliminés.

Après pesée, l'échantillon est introduit dans la cellule qui est elle-même placée dans une presse hydraulique. L'extraction peut alors commencer.

C. PROTOCOLE D'APPLICATION DES PRESSIONS

Le tableau XXXIII donne les valeurs des pressions avec lesquelles l'échantillon est mis successivement en équilibre au cours de l'expérience. La première ligne correspond à la charge appliquée par la presse sur le piston (en tonnes) et la seconde à la pression appliquée sur l'échantillon, sachant que le diamètre du piston est de 10 cm.

Tableau XXXIII - Valeurs des pressions utilisées pour extraire le liquide interstitiel de l'échantillon.

Charge appliquée sur la cellule d'extraction (en tonnes)	1	5	10	14	30	40
Pression exercée sur l'échantillon (en kg/cm ² ou bar)	13	64	130	180	380	510
Aw: activité de l'eau correspondante (estimée)	0,99	0,95	0,91	0,88	0,76	0,69

La charge doit être appliquée très progressivement, afin de s'affranchir des deux contraintes suivantes:

- L'écoulement au travers de la membrane microporeuse est très lent. Une augmentation de pression trop brutale risque alors d'endommager le filtre ou de compromettre l'étanchéité de la liaison piston-cellule.

- L'application brutale d'une pression sur un échantillon très humide entraîne la formation d'un niveau dense près du filtre (MANHEIM, 1966), ce qui risque de fausser les mesures.

En plus de cette progressivité dans l'application de la pression, il est nécessaire de faire suivre chaque phase de compression d'une phase de relaxation afin de permettre aux particules de se réarranger.

Lorsqu'il n'y a plus de liquide expulsé, on considère que l'échantillon

est en équilibre avec la pression choisie. La même opération est répétée pour équilibrer l'échantillon avec la pression suivante.

L'interprétation de l'expérience suppose deux hypothèses importantes:

- Lorsque l'échantillon est en équilibre avec une pression donnée, on considère que, grâce aux phases de relaxation, il n'existe pas de pores piégés dont la taille serait plus importante que celle correspondant à l'équilibre avec la pression qui vient d'être appliquée.

- Lors de la mise en équilibre avec une pression donnée, on suppose que tout le liquide recueilli provient des pores qui étaient en équilibre avec le palier de pression précédent et qui se ferment pour s'équilibrer avec cette nouvelle pression. La composition du liquide recueilli reflète alors celle du liquide contenu dans ces pores où l'activité de l'eau est de plus en plus faible.

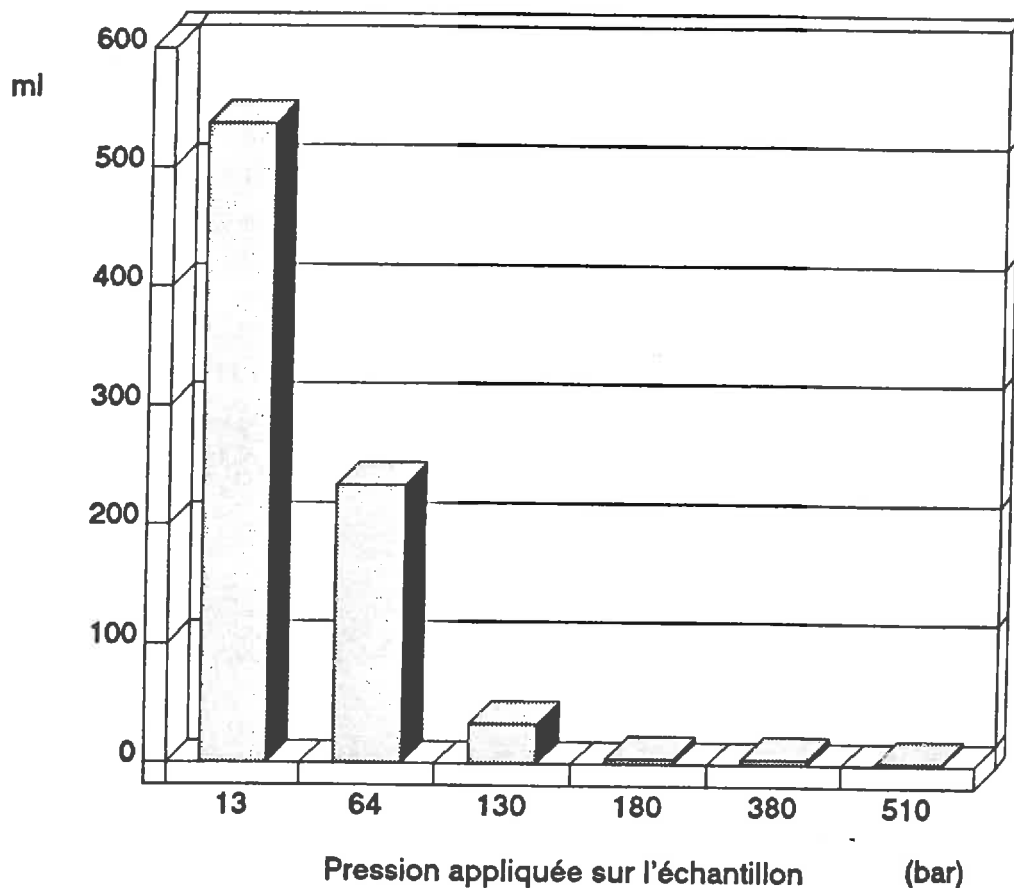


Figure 41 - Volume de liquide interstitiel extrait de l'échantillon lors de la mise en équilibre avec les pressions sélectionnées.

II - RESULTATS ET INTERPRETATIONS

A. VOLUMES RECUEILLIS

Les volumes de liquide recueillis, lors de la mise en équilibre avec chacune des pressions choisies, sont portés sur la figure 41. Cette répartition des volumes corrobore le mécanisme de déshydratation proposé au chapitre III. La majorité de l'eau n'est pas liée au solide et peut ainsi être expulsée sous une très faible pression. Ensuite, il est nécessaire d'appliquer des pressions de plus en plus importantes pour extraire des volumes très faibles.

A la fin de l'expérience, la teneur en eau de l'échantillon est de 0,18 g/g de matériau déshydraté.

B. COMPOSITION DE LA SOLUTION EXTRAITE.

Le pH, la concentration en silice, en sodium et en potassium sont présentés successivement sous forme de courbes sans qu'il soit toujours possible d'expliquer les variations constatées. Dans tous les cas, l'ordonnée est la pression appliquée sur l'échantillon.

1. pH

La figure 42 présente la variation du pH au cours de l'expérience.

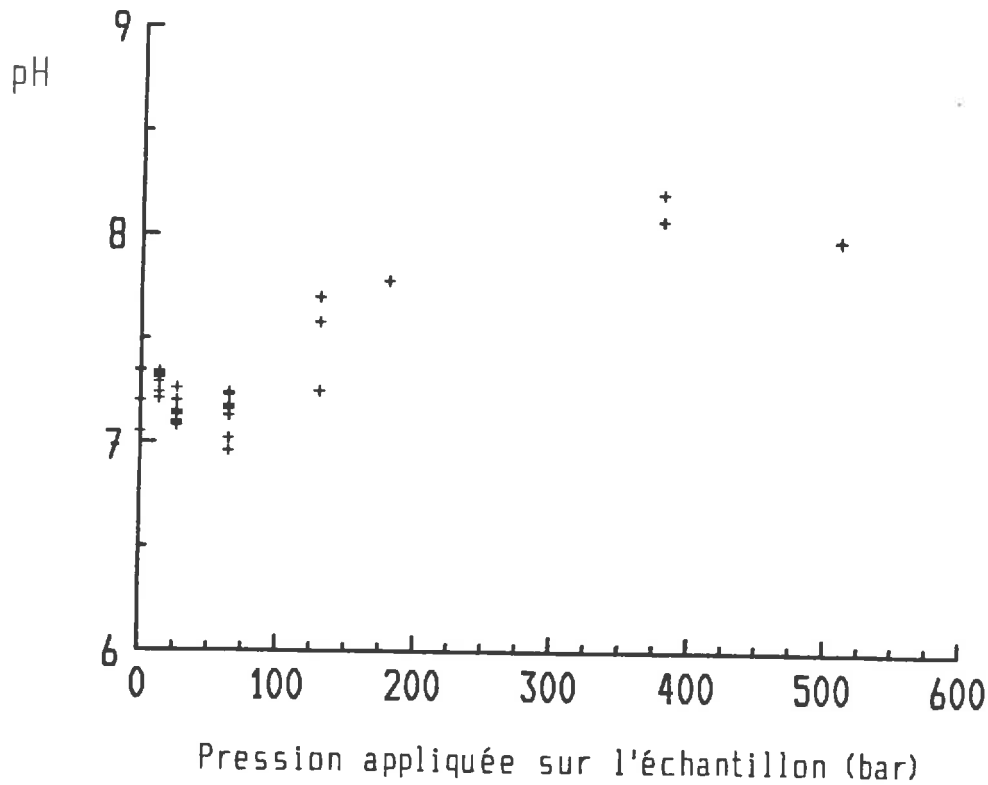


Figure 42 - Variation du pH de la solution recueillie au cours de l'extraction.

Au début de l'expérience, le pH est proche de la neutralité, pour augmenter ensuite légèrement.

2. Teneur en silice

La figure 43 montre cette fois que la teneur en silice, mesurée dans le liquide recueilli au cours de l'extraction, semble plutôt diminuer lorsque l'activité de l'eau diminue au sein de l'échantillon.

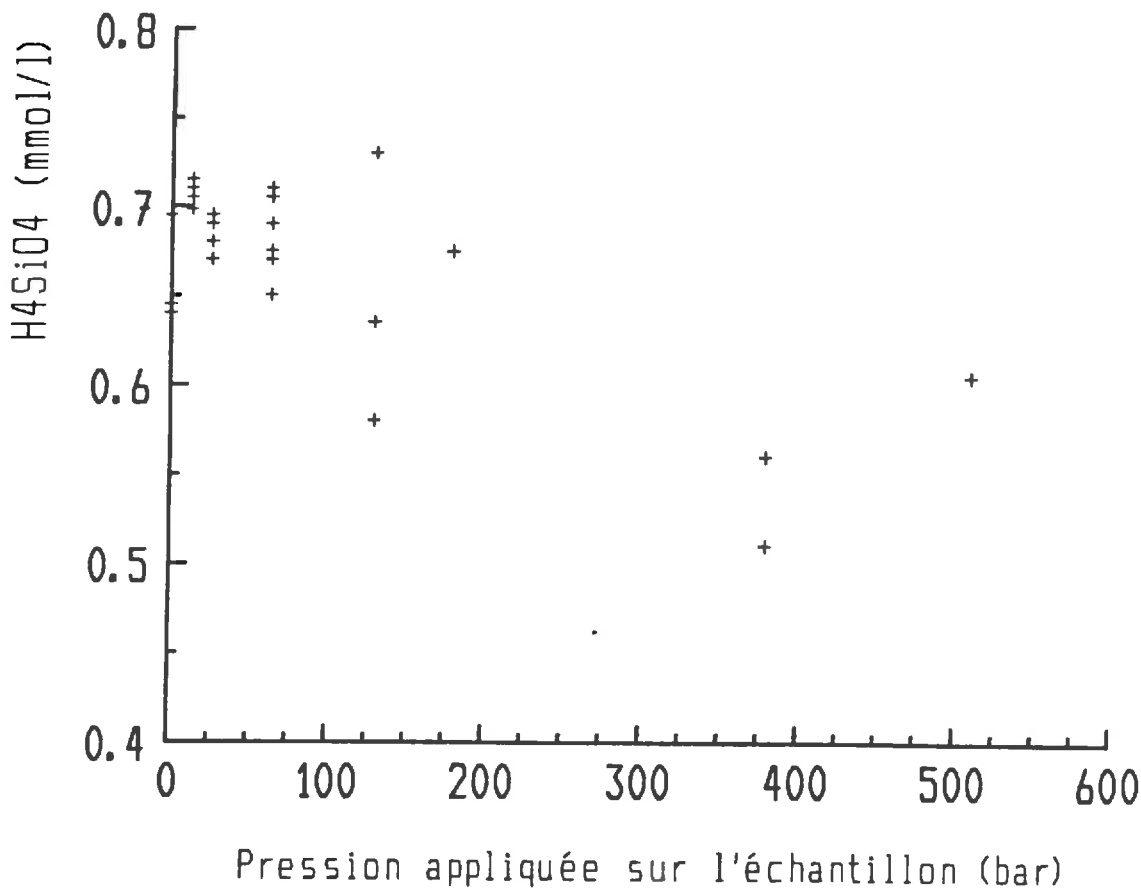


Figure 43 - Concentration en silice de la solution recueillie au cours de l'extraction, en fonction de la pression appliquée sur l'échantillon.

3. Concentrations en cations

a) Teneurs en calcium et magnésium

Avant d'étudier l'évolution des concentrations des ions Na^+ et K^+ au cours de l'extraction une remarque s'impose. Sur chaque volume de liquide recueilli, le potassium, le sodium, ainsi que le calcium et le magnésium sont

dosés. Comme l'échantillon de départ est constitué par 50 % de smectite d'Aix potassique et 50 % de smectite d'Aix sodique, on aurait pu s'attendre à ne pas trouver de calcium ou de magnésium dans la solution extraite. Or, la figure 44, qui représente la part relative des quatre cations dans un dosage pris au hasard, montre qu'on trouve aussi un peu de magnésium et de calcium. Les analyses chimiques effectuées sur les différentes argiles ont déjà montrées que l'échange n'est jamais total. On peut alors supposer que les ions qui n'avaient pas été déplacés lors de l'échange par le sodium ou le potassium, sont mobilisés soit lors de la phase d'homogénéisation initiale de l'échantillon, soit lors de l'application des pressions.

Cependant, comme les proportions de calcium et de magnésium sont toujours négligeables devant celles de sodium ou de potassium, il n'est pas possible de leurs donner une signification.

(mmol/l)

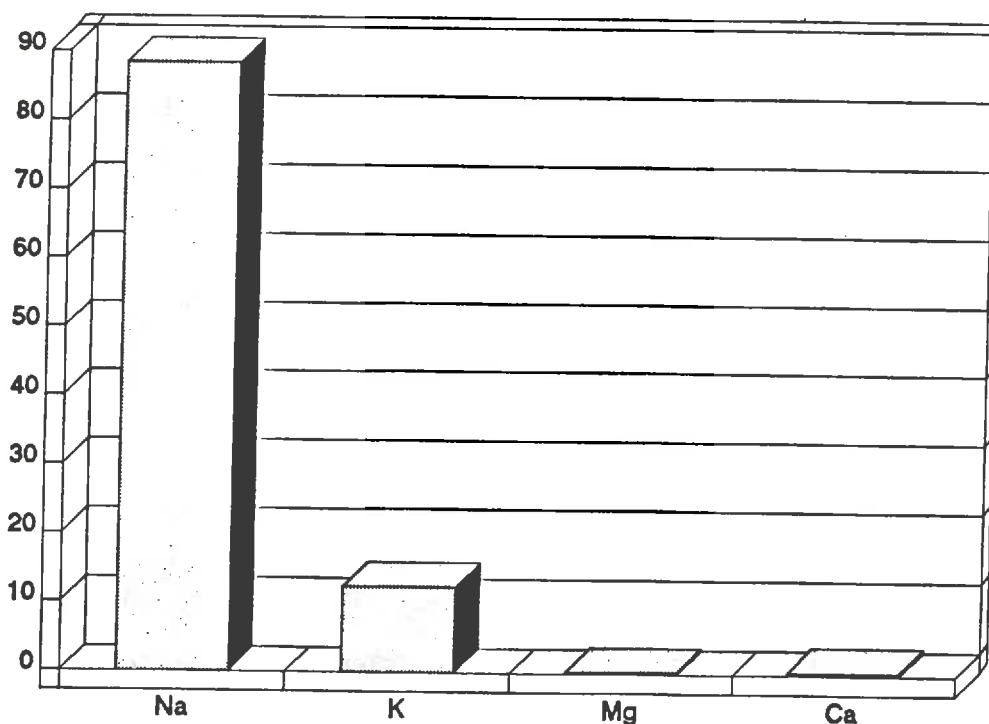


Figure 44 - Concentrations en sodium, potassium, magnésium et calcium dans un volume, pris au hasard, de liquide interstitiel.

b) Teneurs en sodium et potassium

L'évolution des concentrations en sodium ainsi qu'en potassium est donnée par les courbes de la figure 45.

Dans les deux cas, la concentration de l'ion dans la solution extraite diminue lorsque la pression d'extraction augmente.

Au début de l'expérience, lorsque l'argile est à son maximum d'hydratation, les espaces interfoliaires contiennent des ions ainsi qu'une

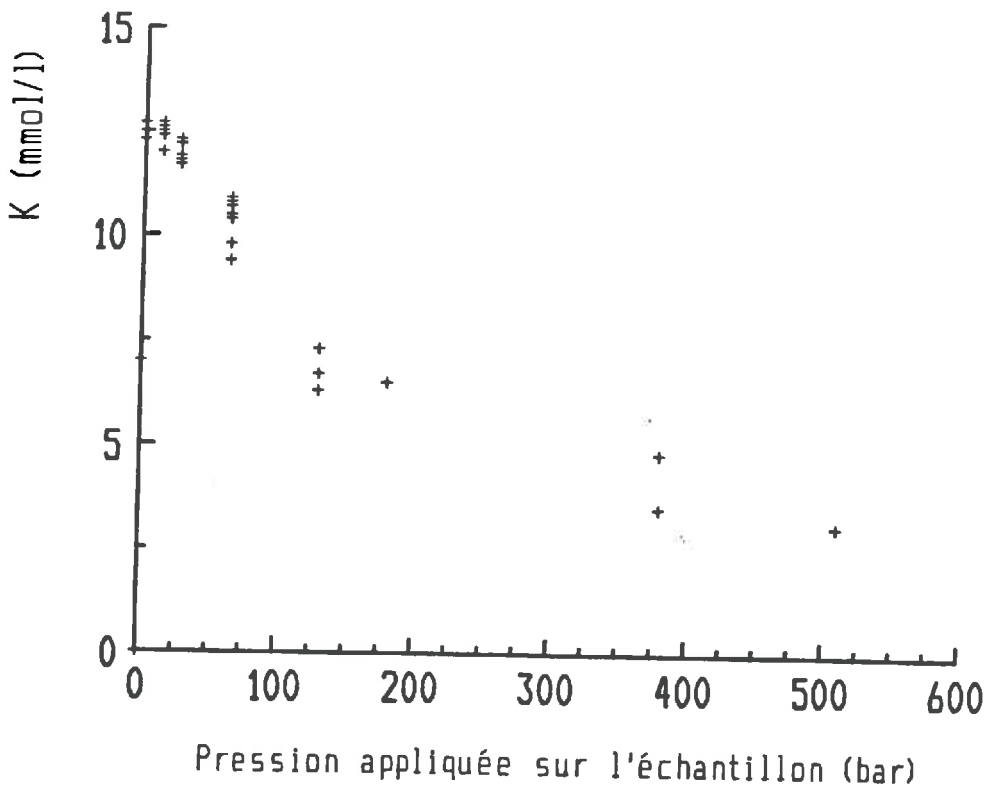
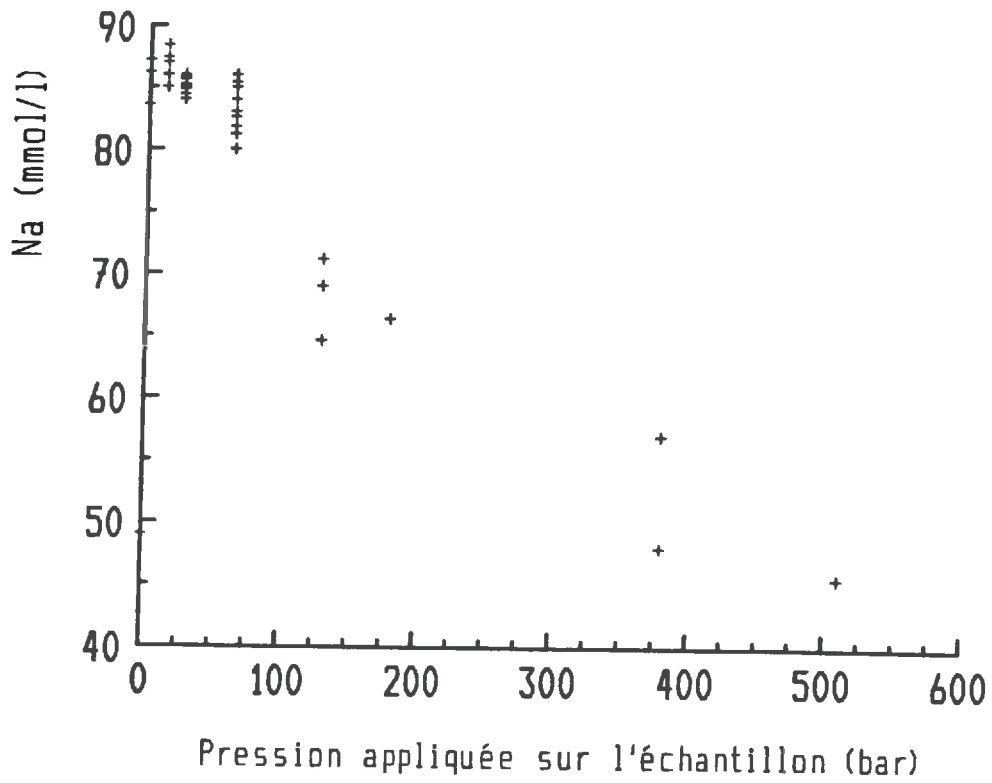


Figure 45 - Evolution de la concentration en sodium et en potassium de la solution recueillie au cours de l'extraction.

quantité importante de molécules d'eau. Lorsqu'une pression est appliquée sur l'échantillon, la réorganisation de l'échantillon se traduit par un rapprochement des feuillets. Cette diminution du volume interfoliaire se traduit obligatoirement par une expulsion du liquide interfoliaire vers les pores adjacents. Cependant, comme une partie des ions présents dans ce liquide interfoliaire sont liés au feuillet afin de compenser son déficit de charge, le liquide interfoliaire expulsé est plus dilué que la solution contenue dans les pores de plus grande taille. La concentration en ions du liquide contenu dans ces pores va donc diminuer. Or c'est ce liquide qui sera recueilli lors de l'application de la pression suivante.

Cette concentration du liquide interfoliaire s'accompagne d'une partition différente des ions, comme nous allons le voir au paragraphe suivant.

C - EVOLUTION DU RAPPORT $[Na^+]/[K^+]$

1. Activité et concentration.

La force ionique de la solution extraite varie de 0,1 en début d'expérience, lorsque sa concentration est maximum, à 0,05 en fin d'extraction. Il n'est donc pas possible d'assimiler la concentration d'un ion à son activité. Cependant, les coefficients d'activité des ions Na^+ et K^+ dans le modèle de Debye-Huckel évoluent de façon tout à fait équivalente dans cette gamme de forces ioniques (FRITZ, 1981). On peut donc, sans commettre d'erreur importante, assimiler le rapport des concentrations au rapport des activités des ions sodium et potassium.

2. Evolution du rapport $[Na^+]/[K^+]$ dans la solution recueillie au cours de l'extraction

L'étude de l'évolution du rapport des activités des ions Na^+ et K^+ dans la solution extraite de l'échantillon argileux permet deux vérifications.

- Dans la solution non liée au solide, c'est-à-dire celle qui est extraite sous faible pression et qui représente la majorité de l'eau contenue par l'argile à son gonflement maximum, la valeur de $\log [Na^+]/[K^+]$ est très proche de 0,8 la valeur du logarithme de la constante d'échange sodium potassium donnée par TARDY et GARRELS (1974) pour les smectites. A titre de comparaison, la valeur de $\log [Na^+]/[K^+]$ n'est que de 0,63 dans l'excès de solution qui surnage au-dessus de l'argile à la fin de la phase d'équilibration de l'échantillon, avant le début de l'expérience.

- Lorsque la pression nécessaire pour extraire le liquide interstitiel augmente, c'est-à-dire lorsqu'on extrait la solution contenue dans des pores où l'activité de l'eau est de plus en plus faible, $\log [Na^+]/[K^+]$ augmente. Ceci prouve que, en plus de l'augmentation de la concentration du liquide interstitiel des pores de petite taille qui a déjà été évoquée au paragraphe (B), il y a aussi une répartition différente des ions; la solution de ces petits pores s'enrichissant en potassium et par conséquent, s'appauvrissant en sodium.

Ceci confirme les conclusions du chapitre IV, où nous avons montré que, lorsque l'activité de l'eau diminue, ce sont les ions dont la sphère d'hydratation est la plus petite qui prennent une part prédominante dans la compensation du déficit de charge du feuillet.

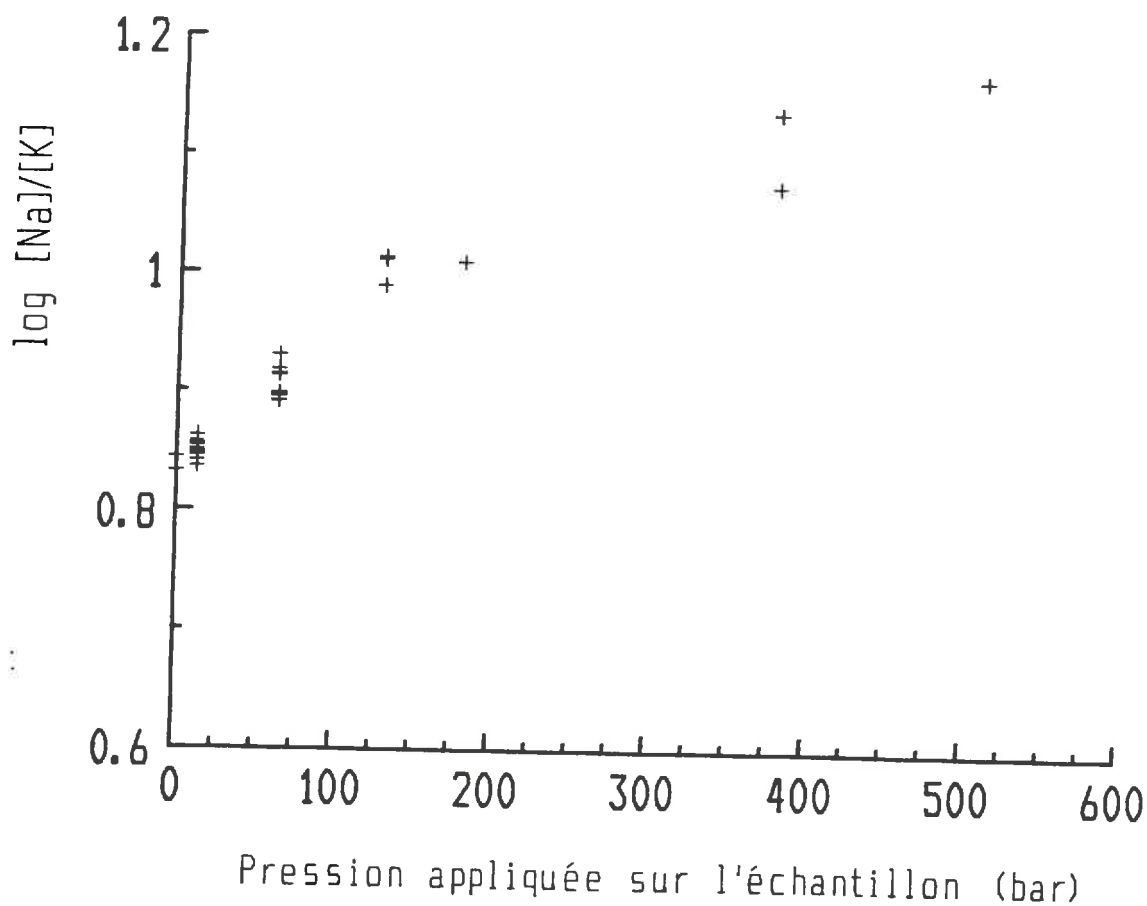


Figure 46 - Evolution du logarithme du rapport des activités des ions sodium et potassium dans la solution recueillie, en fonction de la pression exercée sur l'échantillon.

3. Rapport $[Na^+]/[K^+]$ dans la solution recueillie et constante d'échange apparente.

L'évolution du rapport des activités des ions sodium et potassium dans la solution traduit bien une modification de la sélectivité des feuillets de smectite d'Aix vis-à-vis de ces ions lorsque l'activité de l'eau diminue. Cependant, on montre de façon simple que cette variation n'est pas strictement égale à celle de la constante d'échange apparente.

On considère que l'échantillon utilisé pour l'extraction est une solution solide idéale d'un pôle potassique (en l'occurrence la smectite d'Aix dont le

déficit de charge est compensé uniquement par K⁺), noté X-K et d'un pôle sodique (smectite d'Aix Na) noté X-Na.

Au début de l'expérience (indiqué o), on peut écrire:

$$K = ([Na_o^+]/[K_o^+]) * ([X-K_o]/[X-Na_o])$$

La solution solide étant supposée idéale, l'activité de chacun des deux pôles est égale à sa fraction molaire. Dans le cas de l'expérience présentée ici, ceci conduit à : $[X-K_o] = [X-Na_o] = 0,5$.

Dans ce cas particulier seulement, on a :

$$\log K = \log([Na_o^+]/[K_o^+])$$

A la fin de l'expérience, Δ sites interfoliaires ont vu l'ion Na⁺ qui les garnissait, remplacé par un ion K⁺. Ceci correspond à une variation de δ de l'activité des ions dans la solution. On a alors:

$$K' = ([Na_o^+ + \delta]/[K_o^+ - \delta]) * ([X-K_o + \Delta]/[X-Na_o - \Delta])$$

$([Na_o^+ + \delta]/[K_o^+ - \delta])$ est le rapport d'activité des ions qui est mesuré en fin d'expérience. Comme d'autre part on connaît $[Na_o^+]/[K_o^+]$, il est possible de déterminer δ.

L'application numérique conduit à δ = 6,99 mEq/kg d'eau;
et Δ = 6,99 mEq/100 g d'argile.

La capacité d'échange de la smectite d'Aix étant de 90 mEq/100g, on peut alors écrire:

$$\begin{aligned} [X-K_o] &= [X-Na_o] = 45 \text{ mEq de sites / 100 g d'argile} \\ \text{et } [X-K_f] &= [X-K_o + \delta] = 51.99 \text{ mEq de sites / 100 g d'argile} \\ [X-Na_f] &= [X-Na_o - \delta] = 38.01 \text{ mEq de sites / 100 g d'argile.} \end{aligned}$$

L'application numérique conduit à $\log K' = 1,26$, valeur qu'il faut comparer à $\log ([Na_f^+]/[K_f^+]) = 1,18$ mesuré dans la solution en fin d'extraction.

En toute rigueur, le calcul est beaucoup plus complexe car le système n'est pas fermé et il est nécessaire de prendre en compte le fait qu'au cours de l'extraction, il y a de moins en moins de liquide au sein de l'argile.

4. Comparaison aux valeurs théoriques.

On peut maintenant vérifier que les valeurs expérimentales des constantes d'échange apparentes sont cohérentes avec celles données par le modèle décrit au chapitre IV.

Comme il n'a pas été possible d'étudier la déshydratation de la smectite d'Aix, on ne peut comparer directement les valeurs expérimentales à celles calculées à partir du modèle.

On choisit alors pour la comparaison, les montmorillonites du Wyoming et de Camp-Berteaux ainsi que l'argile d'Esperce, qui sont les argiles dont on possède les isothermes de déshydratation qui ont les formules structurales

les plus proches de celle de la smectite d'Aix.

La figure 47 montre que les mesures expérimentales effectuées sur la smectite d'Aix sont tout à fait compatibles avec celles calculées à l'aide du modèle de prévision présenté au chapitre IV, ce qui constitue une confirmation de ce modèle.

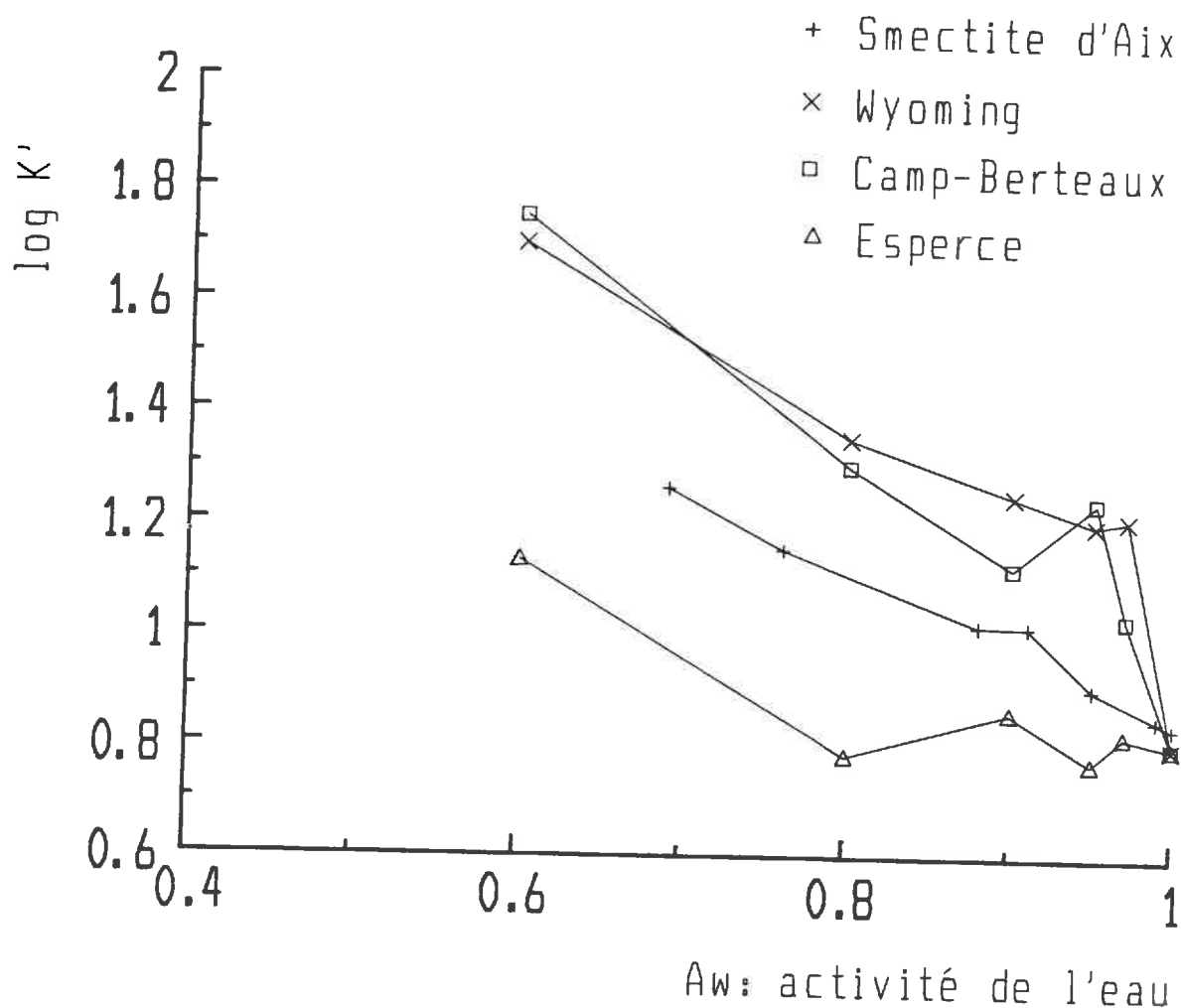


Figure 47 - Variations du logarithme des constantes d'échange Na-K apparentes ($\log K'$) en fonction de l'activité de l'eau:
- Valeurs expérimentales pour la smectite d'Aix;
- Valeurs déduites du modèle de prévision pour les montmorillonites du Wyoming et de Camp-Berteaux ainsi que l'argile d'Esperce.

CONCLUSION

L'expérience d'extraction du liquide interstitiel d'un échantillon argileux effectuée dans le cadre de ce travail montre que le dispositif expérimental et le protocole d'extraction sont désormais au point et efficaces. De plus, le fait de pouvoir mener l'extraction à son terme a permis de s'assurer que la quantité de liquide interstitiel recueillie au terme de l'expérience, est encore suffisante pour pouvoir être analysée.

Le bon accord des premiers résultats avec le modèle théorique encourage à poursuivre ce type d'expérience, d'une part afin de confirmer la reproductibilité des expériences effectuées sur un même matériau, et d'autre part, pour tenter de relier les modifications chimiques constatées dans l'échantillon à des modifications structurales. Pour ce faire, il serait intéressant, en utilisant les méthodes d'observations décrites au chapitre III (MEB, MET et DPARX), d'étudier finement la structure de l'échantillon avant et après l'extraction. Ceci permettrait aussi de vérifier que l'hypothèse faite sur l'homogénéité de la taille des pores en fin d'extraction est justifiée. Ensuite, après avoir réhydraté l'échantillon, le même type d'étude structurale permettrait d'évaluer l'étendue des modifications irréversibles.

Dans un deuxième temps, l'expérience pourrait être conduite en augmentant la température au cours de l'extraction.

CHAPITRE VI

ENERGIE LIBRE DE FORMATION DES MINERAUX HYDRATES ET DESHYDRATES.

Tout feuillet argileux non hyperoctaédrique, peut être considéré du point de vue de sa composition chimique, comme la combinaison de feuillets à charge entière ou nulle du type muscovite, céladonite ou talc, appelés pôles.

FRITZ (1981) propose un modèle de décomposition, en solution solide idéale, qui fait intervenir 36 pôles. Ce modèle assure l'unicité de la décomposition d'un feuillet argileux entre les pôles de la solution solide. Cependant, il ne peut être utilisé ici car il fait intervenir un trop grand nombre de minéraux dans la décomposition de chacune des argiles étudiées, ce qui rend ensuite la répartition de l'énergie d'hydratation entre les pôles impossible pratiquement. C'est pourquoi on utilise ici un système de décomposition beaucoup plus simple, tout en sachant que dans ce cas, on se prive de l'unicité de la répartition pour chaque argile. La résolution présentée ici doit donc être considérée comme une illustration de l'influence de l'hydratation sur la stabilité des minéraux et non comme la seule répartition possible de l'énergie d'hydratation entre les feuillets à charge entière ou nulle.

I. REPARTITION DE L'ENERGIE D'HYDRATATION.

A. CRITERES DE REPARTITION

Pour répartir l'énergie d'hydratation de chacun des échantillons étudiés dans ce travail, on fait plusieurs hypothèses.

1. La source du déficit de charge du feuillet.

Lorsqu'il existe à la fois un déficit de charge tétraédrique et un déficit de charge octaédrique, on considère que l'énergie d'hydratation est répartie au prorata du pourcentage de chacune des charges. Par exemple, s'il y a 30 % de charge tétraédrique et 70 % de charge octaédrique, on suppose que que 30 % de l'énergie d'hydratation de l'échantillon proviennent de minéraux à charge tétraédrique et 70 % de minéraux à charge octaédrique.

2. La composition chimique du feuillet.

Le feuillet est considéré comme la combinaison du nombre minimum de pôles nécessaire pour le produire.

3. Le paramètre ΔO^{2-} défini par TARDY et GARRELS (1976, 1977)

Le nombre d'équations n'étant pas suffisant pour résoudre le système, on introduit une contrainte supplémentaire à l'aide du paramètre ΔO^{2-} ($\Delta O^{2-}_{M^{2+}} = (1/X) [\Delta G^{\circ}_f MO_X - \Delta G^{\circ}_f M^{2+}_{(aq)}]$). Pour un même cation compensateur, on suppose que les énergies d'hydratation des feuillets d'un même type (muscovite ou céladonite) s'ordonnent qualitativement dans l'ordre croissant ou décroissant des paramètres ΔO^{2-} des feuillets.

L'ensemble de ces trois critères amènent à considérer qu'ils existent des familles de minéraux, comme par exemple les montmorillonites alumineuses à source de charge octaédrique et saturées par K, Na, Li, Ca ou Mg, où l'énergie d'hydratation augmente avec la charge. Au contraire, pour d'autres familles de minéraux, l'énergie d'hydratation décroît avec la charge du feuillet. Ce serait le cas de tous les minéraux à source de charge tétraédrique, à l'exception des nontronites et des beidellites saturées par Li.

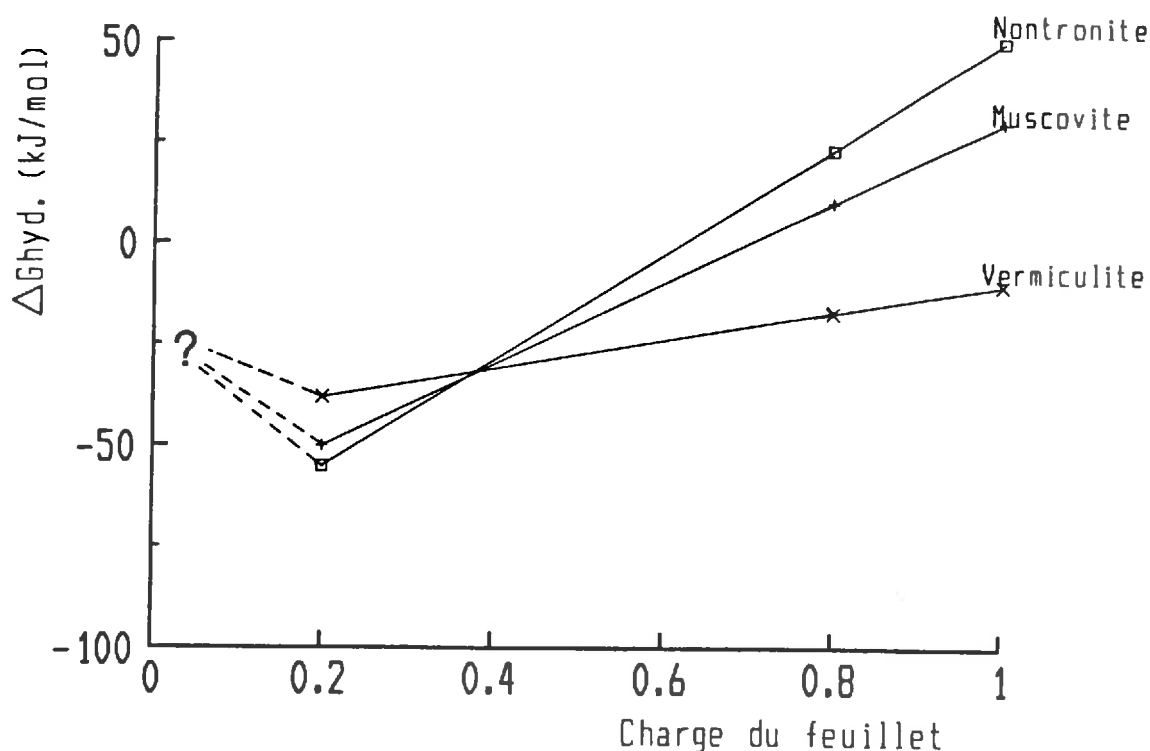


Figure 48 - Variation de l'énergie d'hydratation en fonction de la charge des minéraux potassique à déficit de charge tétraédrique. La notation Muscovite correspond aux octaédres alumineux, Nontronite aux octaédres ferriques et Vermiculite aux octaédres magnésiens.

B. RESULTATS

Les figures 48 et 49 illustrent ces variations d'énergie d'hydratation avec la charge des feuillets potassiques. Comme nous ne sommes pas susceptible d'estimer l'énergie d'hydratation des minéraux ne possédant pas de charge interfoliaire, on fait converger toutes les droites vers la valeur de -21 kJ/mol proposée par GARRELS et TARDY (1981). On remarque aussi que la démarche suivie conduit à affecter une énergie d'hydratation positive, et donc un caractère hydrophobe, à certains feuillets de type micacé.

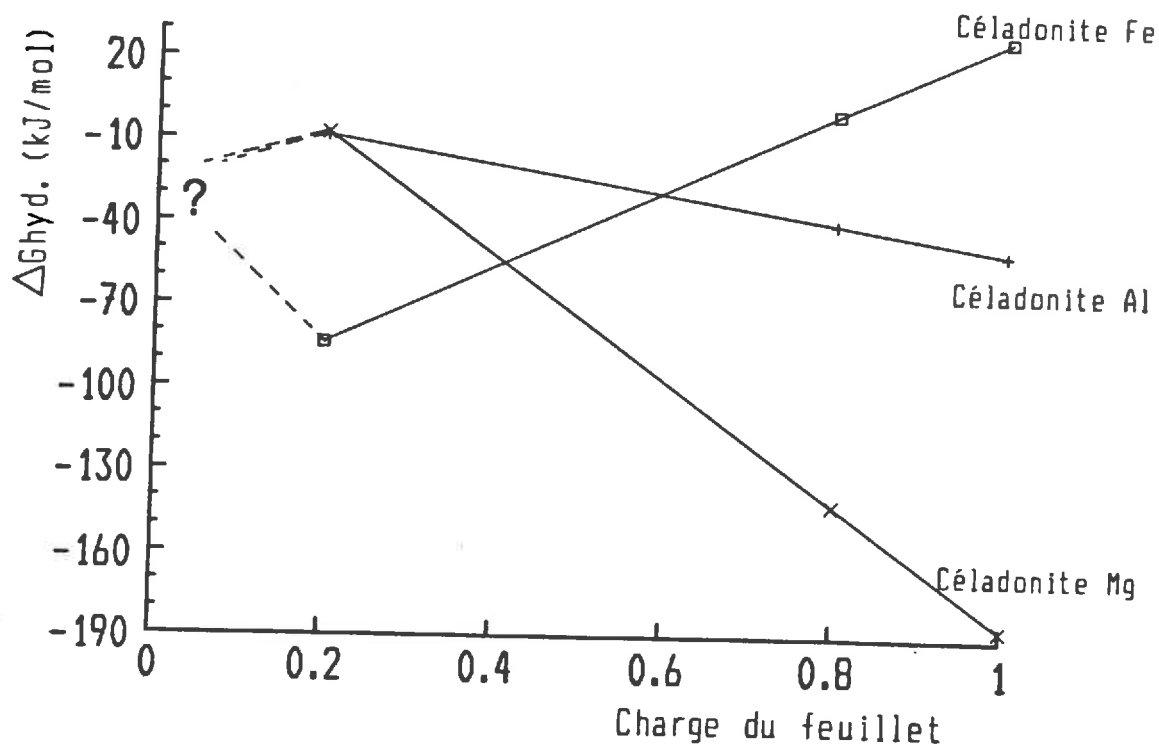


Figure 49 - Variation de l'énergie d'hydratation en fonction de la charge des minéraux potassique à déficit de charge octaédrique. La notation Céladonite Al correspond aux octaèdres alumineux, Céladonite Fe aux octaèdres ferriques et Céladonite Mg aux octaèdres magnésiens.

II ENERGIES DE FORMATION DES MINERAUX SECS

Dans cette partie, on montre l'influence que peut avoir la taille et l'état d'hydratation d'un minéral sur sa stabilité. Dans le cas des minéraux de charge 1, seul l'exemple des minéraux potassiques est développé. Les tableaux correspondant aux feuillets Na, Li, Mg et Ca sont donnés en annexe, ainsi que les tableaux correspondants aux feuillets de charge 0,2 ou 0,8.

A. DONNES THERMODYNAMIQUES UTILISEES

Dans ce genre de calcul, il est important d'utiliser des valeurs d'énergie libre de Gibbs de formation des éléments qui forment un jeu de données cohérent. Le tableau XXXIII présente les valeurs d'énergie libre de formation des ions aqueux et des oxydes utilisées dans ce chapitre ainsi que les valeurs du paramètre ΔO^{2-} des ions (TARDY et GARRELS, 1976, 1977),

B. MINERAUX DE TYPES TALC, MUCOVITE ET CELADONITE.

1. Minéraux secs et de grande taille.

Ce sont les minéraux que l'on peut trouver sous forme cristallisée dans la nature. Le tableau XXXIV, construit à l'aide des valeurs proposées par HELGESON *et al.* (1978), donne l'énergie libre de formation en conditions standards de chacun des minéraux étudiés, le logarithme du produit de solubilité qui en est déduit ainsi que le paramètre ΔG_{ox} , défini par TARDY (1979):

$$\Delta G_{ox} = \Delta G^{\circ}_f (\text{feuille}) - \sum \Delta G^{\circ}_f (\text{oxydes constitutifs})$$

D'après TARDY (1979) on doit avoir, dans une famille donnée de minéraux, une relation linéaire entre le paramètre ΔG_{ox} des feuillets et le paramètre ΔO^{2-} des ions. Ce type de relation, illustré par la figure 50, permet d'estimer les valeurs des énergies libres de formation des feuillets ferriques.

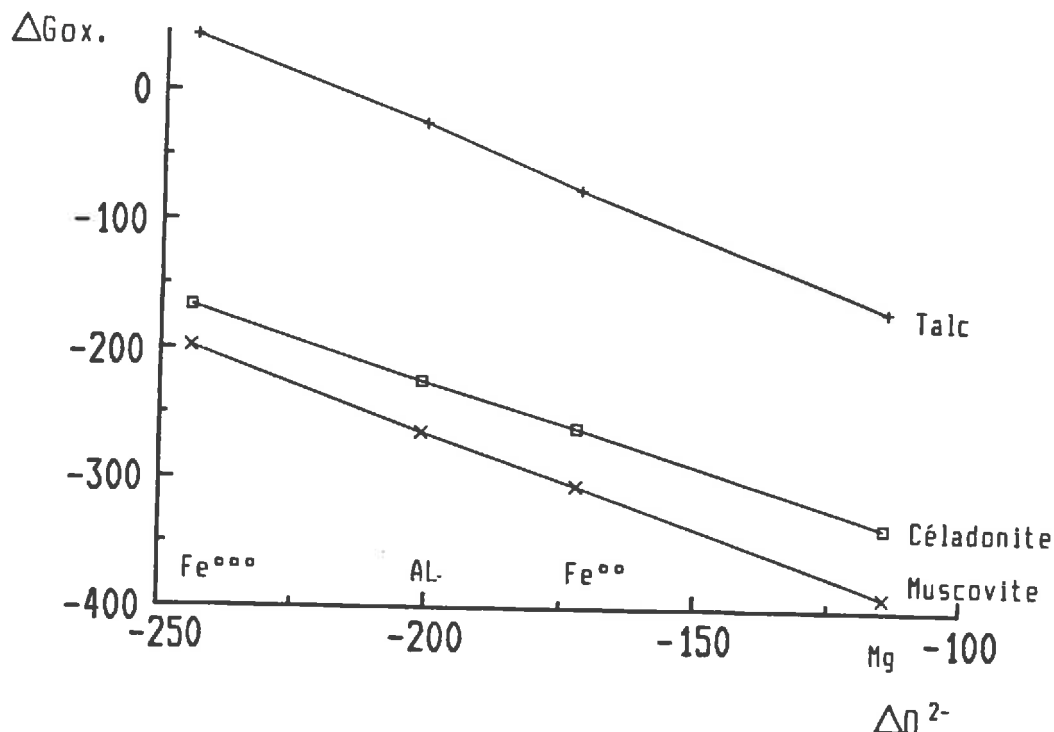


Figure 50 - Relation entre le paramètre ΔG_{ox} des feuillets et le paramètre ΔO^{2-} des ions dans le cas des minéraux bien cristallisés et anhydres. Les notations Talc, Muscovites et Céladonites représentent les familles de minéraux.

Tableau XXXIV - Energies libres de formation en conditions standards (ΔG°_f , kJ/mol) des ions aqueux et des oxydes. Valeurs correspondantes des paramètres ΔO^{2-} calculées d'après TARDY et GARRELS (1976, 1977).

Ions and oxides	ΔG°_f (kJ/mol)	References	Ions and oxides	ΔG°_f (kJ/mol)	References
Al^{3+}	- 489.4	(1)	Li^+	- 293.3	(1)
Al_2O_3 corundum	- 1582.2	(1)	Li_2O	- 561.2	(1)
$\Delta O^{2-}_{Al^{3+}}$	- 201.13		$\Delta O^{2-}_{Li^+}$	+ 25.4	(1)
Ca^{2+}	- 553.6	(2)	Mg^{2+}	- 454.8	(1)
CaO lime	- 604.0	(2)	MgO periclase	- 569.2	(1)
$\Delta O^{2-}_{Ca^{2+}}$	- 50.4		$\Delta O^{2-}_{Mg^{2+}}$	- 114.4	(1)
H^+	0	(1)	K^+	- 282.5	(1)
$H_2O_{(c)}$ metastable ice	- 223.8	(3)	K_2O	- 322.1	(1)
$H_2O_{(l)}$ liquid water	- 237.1	(1)	$\Delta O^{2-}_{K^+}$	+ 242.9	(1)
$\Delta O^{2-}_{H^+}$	- 223.8				
Fe^{2+}	- 78.9	(1)	$SiO_2(aq)$	- 833.8	(1)
FeO stoichiometric	- 251.2	(1)	$SiO_2(c)$ quartz	- 856.3	(1)
$\Delta O^{2-}_{Fe^{2+}}$	- 172.3		$\Delta O^{2-}_{Si^{4+}}$		
Fe^{3+}	- 4.7	(2)	Na^+	- 261.9	(1)
Fe_2O_3 hematite	- 742.2	(2)	Na_2O	- 376.1	(1)
$\Delta O^{2-}_{Fe^{3+}}$	- 244.27	(2)	$\Delta O^{2-}_{Na^+}$	+ 147.7	(1)

(1) ROBIE *et al.* (1978)

(2) WAGMAN *et al.* (1982)

(3) ROBIE and WALDBAUM (1968)

Tableau XXXV - Energies libres de formation en conditions standards (ΔG°_f , kJ/mol)(1), paramètre $\Delta G^\circ_{ox.}$ (2) et logarithme du produit de solubilité des minéraux bien cristallisés et anhydres. Les valeurs marquées * sont estimées dans le cadre de ce travail.

	ΔG°_f	$\Delta G^\circ_{ox.}$	log K_{sp}
	(1)	(2)	(3)
$Mg_3 Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 5524.9	- 168.3	21.6
$Fe_3 Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 4479.0	- 76.4	7.2
$Al_2 Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 5256.3	- 25.1	1.1
$Fe_2 Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 4348.7*	+ 42.5*	- 9.8
$K Mg_3 Al Si_3 O_{10}(OH)_2$	- 5842.1	- 389.7	38.2
$K Fe_3 Al Si_3 O_{10}(OH)_2$	- 4800.3	- 301.9	23.2
$K Al_2 Al Si_3 O_{10}(OH)_2$	- 5591.6	- 264.5	14.6
$K Fe_2 Al Si_3 O_{10}(OH)_2$	- 4685.5*	- 198.5*	3.5*
$K Mg_{2.5} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 5569.0*	- 336.0*	23.5*
$K Fe_{2.5} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 4699.0*	- 261.0*	11.3*
$K Al_{1.667} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 5353.0*	- 225.0*	5.0*
$K Fe_{1.667} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 4595.3*	- 167.0*	- 3.7*

* Estimated here

2. Minéraux hydratés et de petite taille.

Il s'agit cette fois des feuillets représentant les pôles de la solution solide de FRITZ (1981). Le tableau XXXV donne la même série d'information que le tableau XXXIV (énergie libre de formation, paramètre ΔG_{ox} des feuillets et logarithme du produit de solubilité).

Les colonnes (1), (3) et (5) sont déduites des valeurs de FRITZ (1981) et TARDY et al. (1987). Ces valeurs ne répondant pas parfaitement au critère d'alignement sur le paramètre ΔO^{2-} utilisé ici, elles ont été légèrement modifiées, ce qui conduit aux valeurs des colonnes (2), (4) et (6) qui sont utilisées dans la suite du chapitre.

Tableau XXXVI - Energies libres de formation en conditions standards (ΔG°_f , kJ/mol) [(1) et (2)], paramètre ΔG_{ox} [(3) et (4)] et logarithme du produit de solubilité [(5) et (6)] des minéraux hydratés de petite taille. Les colonnes (1), (3) et (5) correspondent aux valeurs de FRITZ (1981) modifiées par TARDY et al. (1987). Les colonnes (2), (4) et (6) correspondent aux valeurs ajustées sur les droites ΔO^{2-} de TARDY et GARRELS (1976, 1977).

	ΔG°_f		ΔG°_{ox}		log K_{sp}	
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
$Mg_3 Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 5504.4	- 5504.4	- 147.8	- 147.8	25.16	25.16
$Fe_3 Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 4479.0	- 4475.6	- 76.4	- 73.0	7.24	7.83
$Al_2 Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 5256.7	- 5267.2	- 25.5	- 36.0	1.00	- 0.84
$Fe_2 Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 4371.2	- 4371.2	+ 20.0	+ 20.0	- 13.70	- 13.70
$K Mg_3 Al Si_3 O_{10}(OH)_2$	- 5821.1	- 5821.1	- 368.7	- 368.7	41.91	41.91
$K Fe_3 Al Si_3 O_{10}(OH)_2$	- 4799.8	- 4797.5	- 301.4	- 299.1	23.27	23.67
$K Al_2 Al Si_3 O_{10}(OH)_2$	- 5579.6	- 5591.1	- 252.6	- 264.1	16.65	14.65
$K Fe_2 Al Si_3 O_{10}(OH)_2$	- 4699.1	- 4699.1	- 212.1	- 212.1	1.09	1.09
$K Mg_{2.5} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 5549.4	- 5549.4	- 316.4	- 316.4	26.93	26.93
$K Fe_{2.5} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 4696.3	- 4696.0	- 258.3	- 258.0	11.75	11.80
$K Al_{1.667} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 5345.2	- 5357.2	- 217.2	- 229.2	6.35	4.25
$K Fe_{1.667} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 4613.7	- 4613.9	- 185.4	- 185.6	- 6.97	- 7.00

3. Minéraux déshydratés et de petite taille.

La répartition de l'énergie d'hydratation entre les différents pôles, effectuée dans la première partie de ce chapitre permet par soustraction, de connaître l'énergie libre de formation des minéraux de petite taille sec à partir de l'énergie libre de formation des minéraux de petite taille hydraté.

Les résultats sont reportés dans le tableau XXXVI. Il est alors possible de comparer les énergies libres de formation des minéraux potassiques de petite taille hydraté ou sec et les énergies de formation de ces mêmes minéraux lorsqu'ils sont bien cristallisés et anhydres. On remarque aussi que l'alignement sur le paramètre ΔO^{2-} reste valable pour les minéraux sec et de petite taille.

Tableau XXXVII - Energies d'hydratation (ΔG_{hyd} , kJ/mol), énergie libre de formation (ΔG°_f) et paramètres ΔG_{ox} , correspondants des minéraux potassiques hydratés de petite taille (K-Xhyd.), des minéraux potassiques secs de petite taille (K-X dehy.) et des minéraux potassiques bien cristallisés anhydres (cryst.).

	ΔG° hydrat.	ΔG°_f K-X hyd.	ΔG°_f K-X dehy.	ΔG°_f cryst.	Diff. (5)-(3)-(4)	ΔG°_{ox} K-X hyd.	ΔG°_{ox} K-X dehy.	ΔG°_{ox} cryst.
Clay Minerals	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
K Mg ₃ Al Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 10	- 5821.1	- 5811.1	- 5842.1	+ 31.0	- 368.7	- 358.7	- 389.7
K Fe ₃ Al Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	+ 17	- 4797.5	- 4814.5	- 4800.3	- 14.2	- 299.1	- 316.1	- 301.9
K Al ₂ Al Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	+ 30	- 5591.1	- 5621.1	- 5591.6	- 29.5	- 264.1	- 294.1	- 264.6
K Fe ₂ Al Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	+ 50	- 4699.1	- 4749.1	- 4685.5	- 63.6	- 212.1	- 262.1	- 198.5
K Mg _{2.5} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 187	- 5549.4	- 5362.4	- 5569.0	+ 206.6	- 316.4	- 129.4	- 336.0
K Fe _{2.5} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 99	- 4696.0	- 4597.0	- 4699.0	+ 102.0	- 258.0	- 159.0	- 261.0
K Al _{1.667} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 50	- 5357.2	- 5307.2	- 5353.0	+ 45.8	- 229.2	- 179.2	- 225.0
K Fe _{1.667} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	+ 28	- 4613.9	- 4641.9	- 4595.3	- 46.6	- 185.6	- 213.6	- 167.0

Si l'on se fie aux résultats obtenues ici, il apparait alors que certains micas, et particulièrement les micas ferriques à substitution tétraédrique, sont hydrophobes et seraient plus stables lorsqu'ils sont de petite taille que lorsqu'ils sont bien cristallisés et de grande taille, alors que l'on s'attend généralement à ce que ce soit l'inverse qui se produise. Ceci expliquerait peut-être pourquoi certains minéraux comme les glauconites par exemple, sont généralement trouvés sous la forme de petits cristaux.

CONCLUSIONS GENERALES

Dans la nature, toutes les argiles sont plus ou moins hydratées. En effet, ce sont des minéraux de petite taille et qui présentent d'importantes aires de surface, propices à l'adsorption d'une grande quantité de molécules d'eau. Les teneurs en eau adsorbée sont variables et sont déterminées par le jeu d'un grand nombre de facteurs difficilement maîtrisables. C'est probablement la raison pour laquelle on néglige le plus souvent de prendre en compte les transferts d'eau dans les calculs thermodynamiques appliqués à l'étude des échanges cationiques ou à la détermination des domaines de stabilité des argiles dans la nature.

Dans ce travail on montre combien, au contraire, il est important de tenir compte de l'activité de l'eau et des variations des quantités d'eau d'hydratation pour expliquer correctement le comportement des argiles au cours d'altérations, de la sédimentation et de la diagenèse.

1. Les différents types chimiques de minéraux argileux

On distingue tout d'abord plusieurs types de minéraux argileux qui montrent un comportement spécifique vis-à-vis de l'hydratation.

Les minéraux trioctaédriques (Mg^{2+} , Fe^{2+}) se séparent très nettement des minéraux dioctaédriques (Al^{3+} , Fe^{3+}) très généralement dans l'ordre : $Mg^{2+} > Fe^{2+} > Al^{3+} > Fe^{3+}$ ou dans l'ordre inverse suivant les cas.

La charge interfoliaire est forte dans le cas des micas et des vermiculites (> 0.6), faible dans le cas des smectites (< 0.6) et nulle dans le cas du talc, de la minnésotaïte, de la pyrophyllite et de la Fe^{3+} -pyrophyllite.

La charge interfoliaire provient d'un déficit de charge tétraédrique (saponites, beidellites, nontronites) ou d'un déficit de charge octaédrique (hectorites, montmorillonites) (Pedro, 1976).

A l'exclusion des minéraux hyperoctaédriques (vermiculites ou nontronites) qui présentent un excès de charge octaédrique, compensant en partie un important déficit de charge tétraédrique, on peut décrire la composition d'une argile par la combinaison des pôles suivants (Fritz, 1981) :



Dans cette liste, le cation X peut être remplacé par l'un des cations interfoliaires suivants : Li, Na, K, Mg, Ca.

2. Quatre types d'eau d'hydratation

L'un des résultats les plus intéressants obtenu ces dernières années concerne les domaines d'hydratation des particules argileuses (PONS, 1980; TESSIER, 1984).

Quatre types d'espaces remplis d'eau sont clairement distingués. (i) Entre les agrégats sont ménagés les espaces interagrégats remplis de ce que l'on peut proprement appeler de l'eau externe. (ii) Entre les particules constituant les agrégats sont ménagés des espaces interparticulaires. Entre les feuillets constituant les particules, sont disposés (iii) des espaces interfoliaires au sens strict, et (iv) des micropores internes à la particule, appelés ici espaces intraparticulaires.

Le mérite singulier de TESSIER est d'avoir montré que lors des processus d'hydratation ou de déshydratation des argiles les fluctuations de quantité de l'eau interfoliaire ou de l'eau interparticulaire étaient liées.

On considère ici que l'eau d'hydratation impliquée dans les mécanismes d'échange, et prise en compte dans les calculs thermodynamiques, ne se limite pas à l'eau interfoliaire mais inclue aussi l'eau intraparticulaire, l'eau interparticulaire, et l'eau interagrégats, c'est-à-dire toute l'eau d'hydratation.

Dans un processus de déshydratation occasionné par une diminution de l'activité de l'eau avec laquelle l'échantillon s'équilibre (p/p_0 diminue), l'eau interagrégats est évacuée la première et ne se maintient pas en deçà de $p/p_0 < 0.99$. L'échantillon partiellement déshydraté se présente alors comme un agrégat unique.

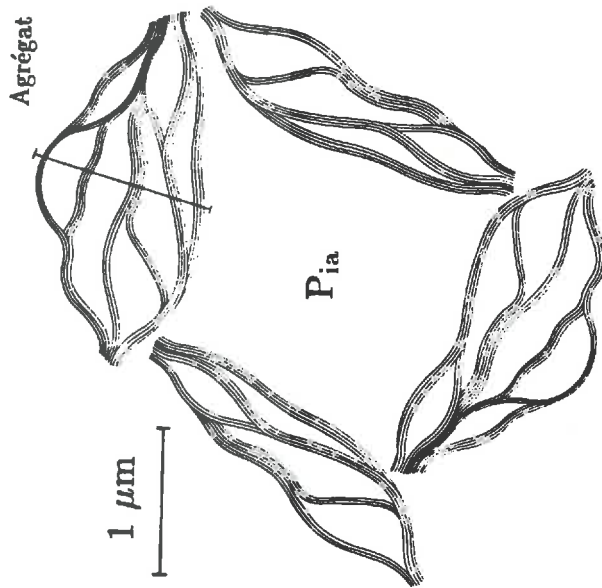
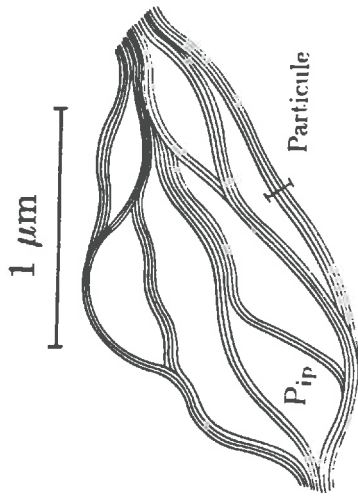
L'eau interfoliaire, l'eau intraparticulaire et l'eau interparticulaire, en revanche, se maintiennent ensemble, en des proportions variables jusqu'à la fin de la déshydratation.

La distinction entre les différents types d'eau n'est pas toujours aisée. Ainsi l'eau interfoliaire, l'eau intraparticulaire et l'eau interparticulaire peuvent être à la limite confondues lorsqu'à saturation, la séparation et la dispersion des feuillets sont grandes (gel d'hectorite Na, par exemple). L'eau intraparticulaire peut également être considérée comme de l'eau interparticulaire lorsque des particules primaires se divisent en particules secondaires. Même si, comme dans le cas de l'équilibre eau liquide - glace des différences structurales existent, on doit considérer qu'à l'équilibre les énergies des différents types d'eau sont toutes égales.

3. Organisation des particules à saturation

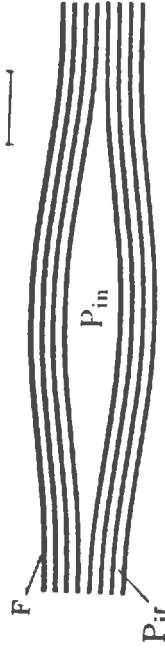
L'état de saturation est défini ici comme celui qui correspond à un équilibre d'hydratation avec de l'eau dont l'activité est égale à l'unité et non pas seulement comme un espace poral rempli d'eau à différentes pressions ou à l'équilibre avec de l'eau dont l'activité est inférieure à l'unité. La définition de l'état de saturation adoptée ici par convention, s'écarte donc de celle de TESSIER et ne fait pas intervenir de notion d'entrée d'air au sein de l'échantillon.

Détail d'un agrégat
constitué par association
de particules
P_{ip} : Pore interparticulaire



Représentation schématique
d'un arrangement d'agrégats
P_{ia} : Pore interagrégats

100 Å



Détail d'une particule
constituée par M = 8 feuillets
F: feuillet élémentaire
P_{if} : espace interfoliaire
P_{in} : micropore lenticulaire interne
à la particule

Figure 51 - Représentation schématique des différents types de pores qui ont été mis en évidence dans les argiles à saturation.

A saturation, différentes argiles échangées par Mg ou par Ca montrent les caractéristiques suivantes :

(i) Les argiles présentent des capacités diverses à s'organiser en agrégats. Plus la charge totale est forte, plus la charge tétraédrique est grande, plus la composition dioctaédrique est accusée, plus la tendance à former des agrégats est marquée. La nontronite et la montmorillonite de Camp-Berteaux présentent ainsi un taux d'agrégation plus fort que l'hectorite. Parmi les échantillons étudiés, la vermiculite montre bien l'influence d'une forte charge tétraédrique, et présente un taux de dispersion minimal.

(ii) Les argiles montrant une forte tendance à former des agrégats (vermiculite, nontronite, montmorillonite de Camp-Berteaux) sont celles qui présentent une teneur en eau interagrégats relativement forte par rapport aux volumes d'eau retenus entre les particules et entre les feuillets.

(iii) L'eau intraparticulaire se distingue lorsque la séparation des feuillets atteint 30 ou 40 Å. A saturation, ce sont les feuillets de forte charge (et surtout de forte charge tétraédrique) qui présentent la plus faible quantité d'eau intraparticulaire. Au contraire, la teneur en eau intraparticulaire augmente lorsque l'on se dirige vers les montmorillonites de faible charge et surtout vers l'hectorite.

(iv) Les distances interfoliaires sont variables d'un espace interfoliaire à l'autre, mais ne peuvent prendre que certaines valeurs correspondants à un nombre déterminé de couches d'eau adsorbée entre les feuillets. Par exemple: $d_{001} = 9,6$ Å zéro couche; $12,6$ Å une couche; $15,6$ Å deux couches; $18,6$ Å trois couches et $21,6$ Å quatre couches d'eau au maximum. Les particules sont ainsi constituées de feuillets interstratifiés, chaque espace interfoliaire pouvant être garni d'un nombre discret mais variable de couches d'eau. Lorsqu'une particule s'hydrate, l'augmentation continue de sa teneur en eau est en fait la résultante de l'augmentation discrète (couche par couche) de l'hydratation des espaces interfoliaires qui la constitue.

(v) Au delà de quatre couches, on considère que l'on entre dans le domaine de l'eau intraparticulaire. Entre les feuillets ici très espacés, l'augmentation de la quantité d'eau "interfoliaire" n'est plus discrète mais continue. On quitte le domaine où l'eau est organisée et forme avec l'argile un solide hydraté ou un hydrate, pour entrer dans le domaine où la concentration des ions dans l'eau suit une loi de type double couche diffuse. Il est intéressant de noter que ces pores de 30 ou 40 Å ne rompent pas la continuité de l'empilement des feuillets et qu'ils interviennent dans le calcul de la distance moyenne interfoliaire.

(vi) L'épaisseur des particules est variable d'une argile à l'autre mais tend toujours à augmenter par déshydratation. A une activité de l'eau donnée, l'épaisseur des particules augmente avec la charge du feuillet. On a pu apprécier également le rôle joué par l'allongement des feuillets dans le plan ab et remarquer qu'à charge égale, la montmorillonite du Wyoming de grande taille, forme des particules plus épaisses que la nontronite qui se présente avec des feuillets de très petite taille. On perçoit également - bien que de façon peu précise - qu'à charge égale, une source de charge tétraédrique tend à induire des particules plus épaisses qu'une source de charge octaédrique.

(vii) A saturation, il n'existe pas de différence décelable par les méthodes employées entre les propriétés d'hydratation des argiles dont le déficit de charge est compensé soit par le calcium soit par le magnésium.

4. L'isotherme de déshydratation

L'isotherme de déshydratation d'une argile est tracée en diminuant progressivement l'humidité relative de l'air au contact duquel l'échantillon s'équilibre ($A_w = p/p_0$).

A saturation, $A_w = 1$, l'argile retient le maximum d'eau d'hydratation. Lorsque progressivement A_w décroît ($A_w < 1$), la teneur en eau d'hydratation décroît également. Pour une certaine valeur de A_w très basse, dépendante du type d'argile, on obtient la déshydratation totale des feuillets. Cette valeur se situe aux alentours de $A_w = 10^{-3}$.

Les argiles sont des minéraux à géométrie variable et plusieurs domaines sont distingués :

(i) Lors des premières étapes de la déshydratation, entre $A_w = 1$ et $A_w = 0.99$, les pores de grande taille se vident et la pente de l'isotherme est très forte. Il existe une relation entre l'activité de l'eau, la taille des pores, la hauteur capillaire et la pression d'extraction. On remarque que, pour fixer un ordre de grandeur, la porosité interagrégats est oblitérée pour $A_w = 0.99$, la porosité interparticulaire de plus de 100 Å disparaît pour $A_w < 0,5$.

(ii) Pour un même feuillet, le comportement au cours de la déshydratation diffère en fonction du cation compensateur du déficit de charge. Ainsi, les argiles sodiques sont toujours très hydratées à saturation, mais se montrent très sensibles à la déshydratation et particulièrement lorsque la source de la charge est tétraédrique. De plus, lors des étapes ultimes de la déshydratation, ces argiles sodiques ne présentent plus qu'une hydratation interfoliaire, tout autre type de pores ayant disparu. Le lithium permet toujours une adsorption d'eau supérieure à celle provoquée par les autres cations et ce, quel que soit l'activité de l'eau. Les argiles magnésiennes et calciques ont un comportement très proche. Cependant dans le domaine des faibles activités de l'eau, les argiles magnésiennes sont souvent légèrement plus hydratées que les argiles calciques. A saturation, elles retiennent moins d'eau que les argiles sodiques ou lithiques, mais dès que l'activité de l'eau devient inférieure à 0,6, les argiles sodiques deviennent moins hydratées. D'autre part, à l'exception de l'hectorite Mg et de la montmorillonite du Wyoming Mg, les argiles calciques et magnésiennes ne retiennent pas que de l'eau interfoliaire dans le domaine des faibles activités de l'eau. On peut supposer que la structure de ces argiles est trop rigide pour permettre une réorganisation complète de l'arrangement des feuillets et qu'une partie de l'eau reste adsorbée à l'extérieure des particules. Les minéraux potassiques se déshydratent très rapidement, sauf pour l'hectorite et la montmorillonite du Wyoming. Dans ce cas, sodium et potassium présentent des hydratations similaires à saturation, tandis que dans les autres cas leur comportement est très différent.

(iii) L'isotherme de déshydratation peut être considérée comme la somme de

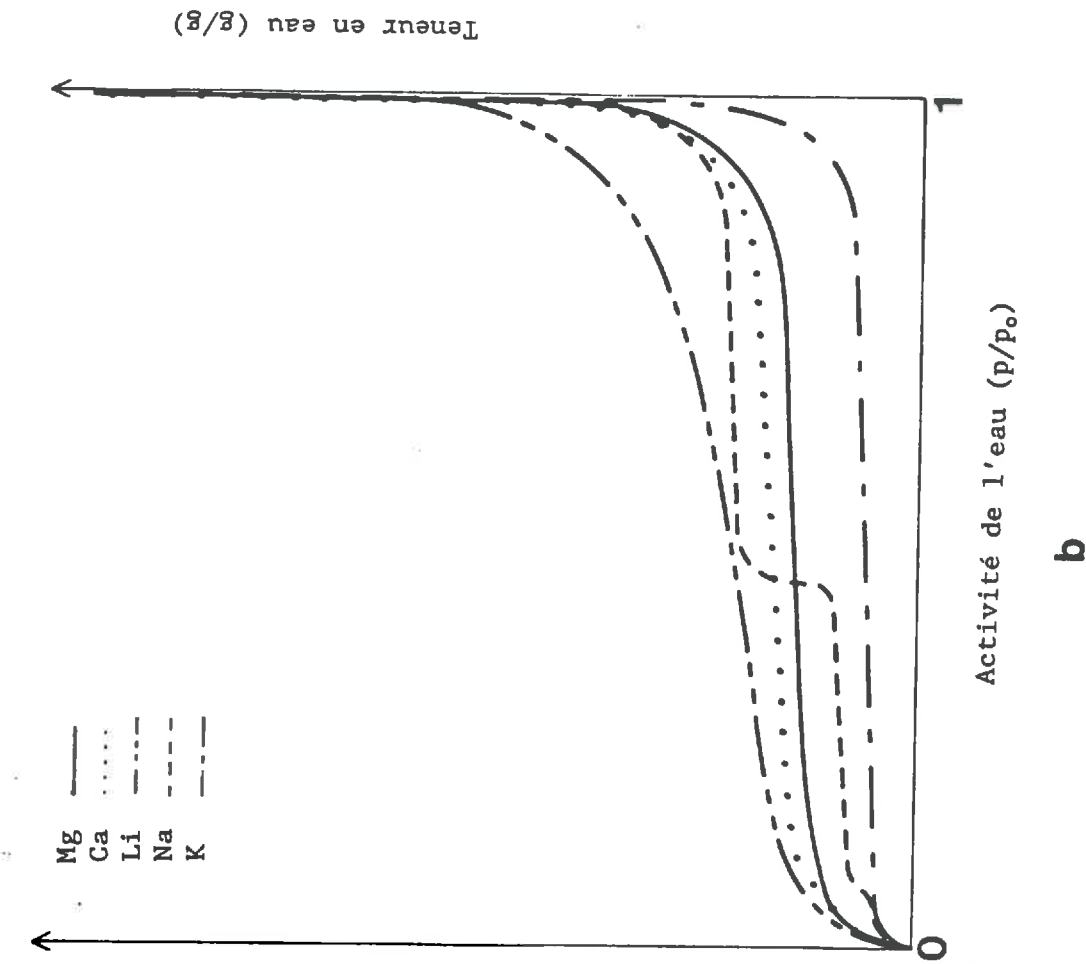
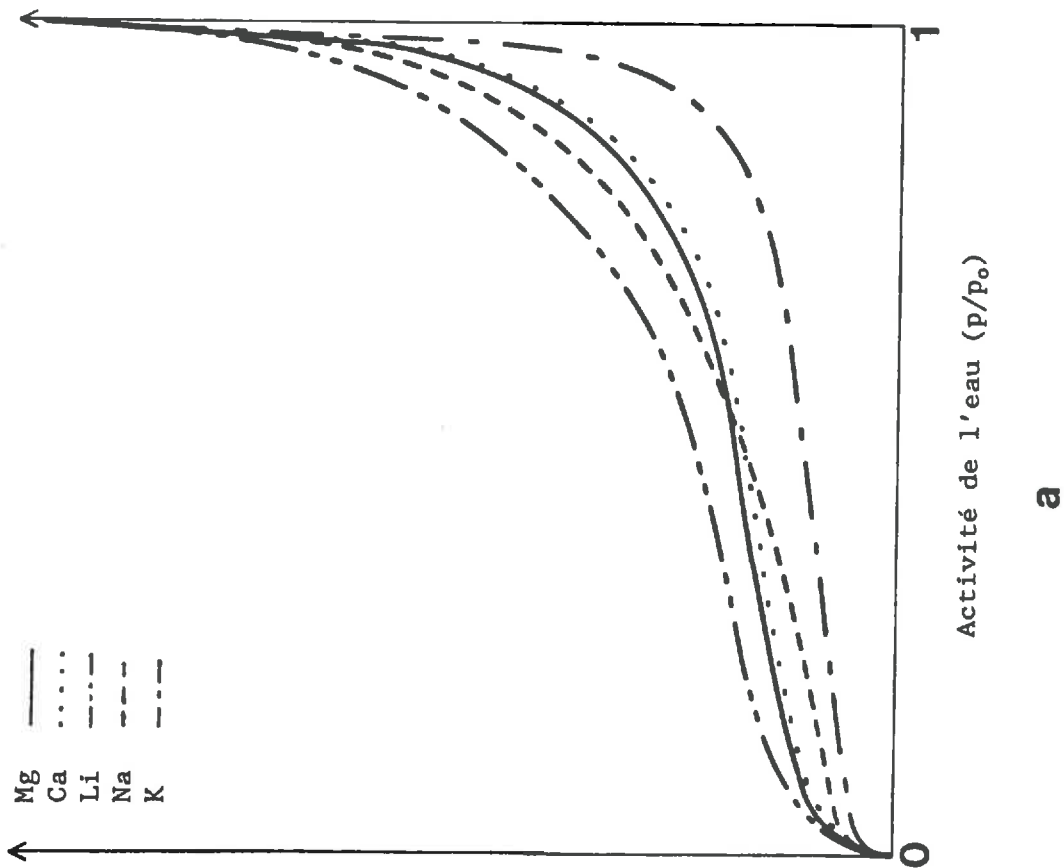


Figure 52 - Représentation schématique des différents types d'isotherme de déshydratation, en fonction de la localisation du déficit de charge et de la nature du cation interfoliaire.

(a) Déficit de charge octaédrique

(b) Déficit de charge tétraédrique

deux courbes: l'une concerne l'eau interfoliaire et l'autre concerne l'eau interparticulaire et l'eau interagrégats. On distingue essentiellement deux types de comportement selon que l'eau interfoliaire, mesurée par d001, est plus abondante ou moins abondante que l'eau interparticulaire. Dans le cas des argiles Mg et Ca à saturation, il y a toujours beaucoup plus d'eau interparticulaire et interagrégats que d'eau interfoliaire. Au contraire, lorsqu'il s'agit d'argile Na ou Li à saturation, les distances interfoliaires peuvent dépasser 100 Å et l'eau interfoliaire devient prépondérante. Ce phénomène est accentué lorsqu'il s'agit de minéraux dont la charge est faible ou d'origine octaédrique. Cependant, nous avons déjà vu que dans ce cas la distinction entre les différents types d'eau devenait floue.

Dès que les pores de grande taille sont fermés ($A_w < 0,99$), il y a dans la majorité des cas plus d'eau interfoliaire que d'eau interparticulaire, sauf pour les argiles potassiques ou peu gonflantes, c'est-à-dire à forte charge et à source de charge tétraédrique. On observe que ceci se produit le long des isothermes pour la vermiculite potassique, calcique et magnésienne, ainsi que pour les autres argiles potassiques.

(iv) L'isotherme d001, qui décrit les variations de l'eau interfoliaire, tend à marquer des paliers qui lors de l'hydratation sont mieux marqués que lors de la déshydratation. Les paliers d'hydratation sont dus au remplissage homogène de tous les espaces interfoliaires d'une même particule. Ils sont estompés par la formation d'interstratifiés. Les isothermes d001 qui marquent les paliers les plus nets sont celles qui concernent les argiles les plus chargées (vermiculite) et celles qui sont obtenues avec le potassium ou le sodium. Les isothermes d001 des argiles peu chargées, à substitution octaédrique compensée par du calcium ou du magnésium, ne montrent guère de paliers (KEHRES, 1983).

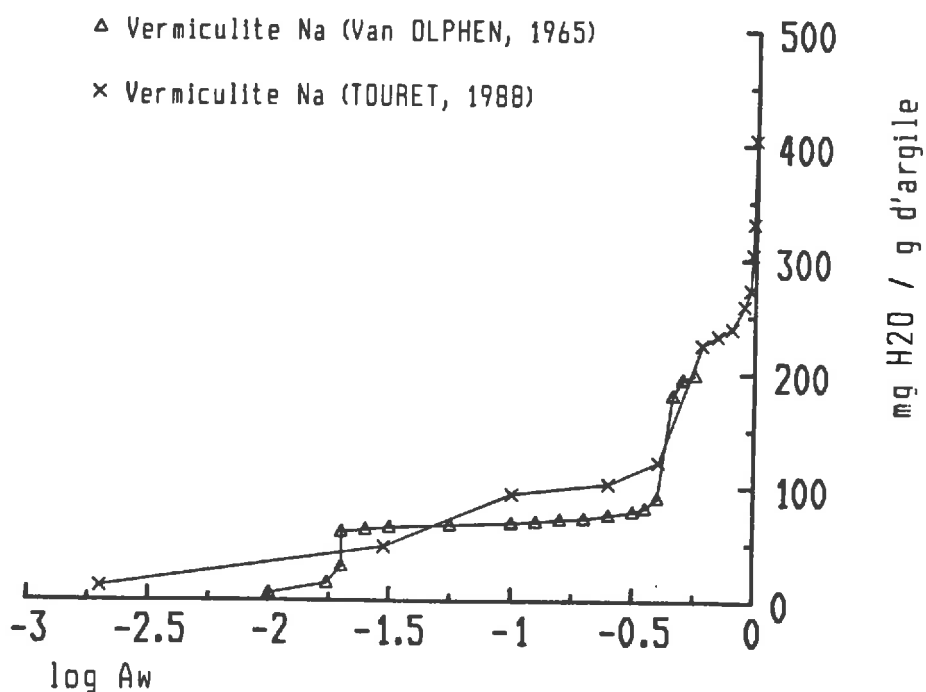


Figure 53 - Comparaison des isothermes de déshydratation de la vermiculite Na de Van OLPHEN (1965) et de la vermiculite Na étudiée dans ce travail.

(v) Le cas de la vermiculite illustre bien cette constatation. On peut comparer en effet l'isotherme de la vermiculite Na de VAN OLPHEN (1965) avec celle qui est présentée ici (Fig.48). La première vermiculite de grande taille non broyée montre deux paliers nets. La seconde, finement broyée, ne montre au contraire qu'un seul palier atténué. La différence est interprétée comme provenant du développement de lentilles d'eau interparticulaire.

(vi) Les isothermes décrivant les fluctuations d'eau totale, d'eau interfoliaire et d'eau extraparticulaire montrent des rapprochements, des écartements ou des intersections, interprétées par BARDHAD (1949) comme provenant d'un phénomène d'entrée différée de l'eau dans les espaces interfoliaires. Les molécules d'eau s'accumuleraient en bordure des particules puis, lorsqu'un certain seuil est atteint, l'espace interfoliaire se garnit totalement d'une couche d'eau supplémentaire. La déshydratation s'effectuant selon le même procédé de tout ou rien.

5. L'énergie d'hydratation

L'énergie d'hydratation se calcule le long des isothermes en intégrant de la manière suivante :

$$\Delta G \text{ hyd.} = RT \int_0^{n_i} \log A_w \cdot dn$$

où n est le nombre de moles d'eau absorbées. Cette énergie d'hydratation, très variable d'une argile à l'autre et d'un cation à l'autre, est acquise en majorité dès le début de l'hydratation. Ceci montre que la faible quantité d'eau qui reste adsorbée pour de faibles activités de l'eau est très énergétiquement liée au feuillet argileux alors que la majorité de l'eau d'hydratation, qui disparaît dès le début de la déshydratation, n'a qu'une très faible énergie d'adsorption. Par conséquent, l'essentiel de l'énergie d'hydratation provient de l'eau interfoliaire lorsque les espaces correspondants sont garnis d'une ou deux couches d'eau et de l'eau interparticulaire qui demeure adsorbée aux faibles activités de l'eau.

(i) D'une argile à l'autre, l'énergie d'hydratation est très faible pour la kaolinite (5 kJ / mole $O_{10}(OH)_2$), faible pour la vermiculite (37 kJ / mole) et l'hectorite (33 kJ / mole), et beaucoup plus forte pour la montmorillonite de Camp-Berteaux (53 kJ / mole) et la nontronite (63 kJ / mole). Dans ces différences, l'effet de la taille des particules intervient sans doute mais de façon peu évidente ici. En effet, l'énergie d'hydratation moyenne est du même ordre de grandeur pour la vermiculite, pour l'hectorite et pour la montmorillonite du Wyoming alors que la vermiculite et la montmorillonite du Wyoming se présentent en feuillets de grande taille ($2\mu m$) et que l'hectorite et la nontronite se présentent en feuillets de petite taille ($0,05\mu m$).

(ii) Pour une même argile, l'énergie d'hydratation varie selon le cation. D'une manière générale, elle décroît dans l'ordre suivant :



Les différences entre les énergies d'hydratation des argiles saturées par Mg^{2+} , Ca^{2+} ou Na^+ s'accroissent pour les minéraux de forte charge tétraédrique comme la vermiculite et s'estompent pour les minéraux de faible charge de

source octaédrique comme l'hectorite.

(iii) L'essentiel de l'énergie d'hydratation se distribue différemment selon la nature des feuillets et des cations compensateurs. Dans la vermiculite-Mg une part importante de l'énergie d'hydratation provient de l'eau retenue entre les particules alors que dans le cas de l'hectorite Mg ou de la montmorillonite du Wyoming Mg l'essentiel de l'énergie d'hydratation est due à l'eau retenue entre les feuillets. De la même manière, les cations monovalents hydratés comme Li et Na favorisent en général la réorganisation des feuillets et l'hydratation préférentielle des espaces interfoliaires par rapport aux espaces interparticulaires. L'énergie d'hydratation des argiles saturées par cation divalent comme le calcium ou le magnésium montre en revanche une tendance plus ou moins marquée à trouver source dans les espaces interparticulaires.

(iv) Ainsi apparaît-il une certaine différence entre les valeurs relatives de l'énergie d'hydratation et les quantités d'eau adsorbées à saturation. L'hectorite qui apparaît par exemple comme l'une des plus hydratées des argiles, est en fait celle qui présente la plus faible énergie d'hydratation. La nontronite en revanche présente à la fois une forte énergie d'hydratation et une grande quantité d'eau retenue à saturation; la vermiculite présente au contraire une faible énergie d'hydratation et une faible quantité d'eau adsorbée à saturation. D'une manière générale également les argiles sodiques, par exemple, montrent un nombre d'hydratation à saturation plus élevé que les argiles calciques et magnésiennes, tandis que leur énergie d'hydratation est plus faible. Ceci montre bien que l'eau des espaces interfoliaires et interparticulaires confondus est d'autant plus grande que les feuillets sont mobiles les uns par rapport aux autres et que cette eau est retenue avec une faible énergie. A l'opposé, l'eau des espaces interfoliaires ou interparticulaires retenue lorsque les feuillets sont peu mobiles les uns par rapport aux autres, est relativement peu abondante mais se trouve adsorbée avec une grande énergie. Les feuillets les plus mobiles sont les feuillets de petite taille, de faible charge et de source de charge octaédrique et saturés par les cations échangeables Li, Na et parfois K (hectorite par exemple). Les feuillets les moins mobiles sont les feuillets de grande taille, de forte charge, de source de charge tétraédrique et saturés par Ca, Mg ou parfois K (vermiculite par exemple).

6. Energie d'hydratation en fonction de la charge

Le dépouillement de la distribution des énergies d'hydratation en fonction de la composition des minéraux argileux montre essentiellement deux comportements opposés.

(i) Pour certains minéraux, l'énergie d'hydratation augmente avec la charge. Cela semble être clairement le cas des montmorillonites alumineuses, à source de charge octaédrique et saturées par K, Na, Li, Ca et Mg. On a choisi ici la même règle pour toutes les argiles à substitution octaédrique saturées par les mêmes cations. Seules font exception les deux montmorillonites ferriques saturées par K et Na, qui au contraire montrent une diminution de l'énergie d'hydratation lorsque la charge augmente. De cette manière la céladonite ferrique suivante est totalement déshydratée :

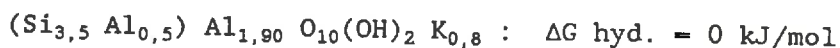


et par conséquent la céladonite ferrique de charge 1 doit apparaître comme hydrophobe et montrer une énergie d'hydratation positive :



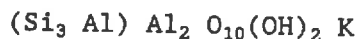
(ii) A l'opposé, les minéraux à substitution tétraédrique montrent au contraire une énergie d'hydratation décroissante avec la charge. Font exception à cette règle les nontronites et les beidellites saturées par Li, pour lesquelles l'énergie d'hydratation, comme pour les minéraux à substitution octaédrique, augmente avec la charge.

(iii) L'illite alumineuse de charge totale 0,8 et de formule:



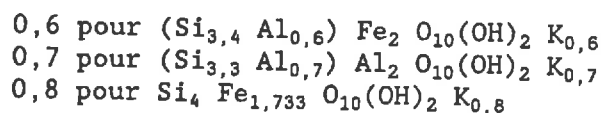
présente une énergie d'hydratation nulle (GARRELS et TARDY, 1981). On considère cette illite comme une solution solide d'un pôle hydrophyle ($0,38 * \text{Si}_4 \text{Al}_{1,667} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$: $\Delta G \text{ hyd.} = -50 \text{ kJ/mol}$) et d'un pôle hydrophobe ($0,63 * (\text{Si}_3 \text{Al}) \text{Al}_2 \text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{K}$: $\Delta G \text{ hyd.} = +30 \text{ kJ/mol}$).

Ceci revient à dire qu'un mica de formule:



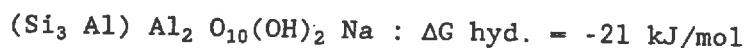
et présentant une énergie d'hydratation positive (+ 30 kJ/mol) ne s'hydrate pas spontanément dans l'eau et ne se transforme donc pas en vermiculite.

(iv) Pour les micas à potassium interfoliaire, la charge pour laquelle l'énergie d'hydratation est nulle varie en fonction de la composition du feuillet. Elle est la plus faible pour les micas ferriques à substitution tétraédrique:



Ces trois micas de faible charge schématisant les glauconites, les céladonites et les illites ne devraient donc pas s'hydrater spontanément dans l'eau. Les trois micas de charge 1 correspondants ne montrent donc pas de possibilité de transformation en vermiculite.

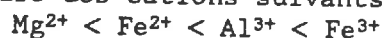
(v) En revanche, la transformation des micas en vermiculite est possible dans les familles magnésiennes trioctaédriques et dans les familles dioctaédriques lorsque l'ion interfoliaire est le lithium ou le sodium. C'est ainsi que la paragonite est hydrophyle et présente une énergie d'hydratation négative :



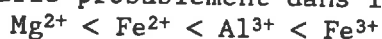
et de la sorte pourrait, immergée dans l'eau, se transformer spontanément en vermiculite-Na, aux espaces interfoliaires hydratés.

6. Energie d'hydratation en fonction de la composition des feuillets

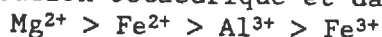
La composition octaédrique des feuillets agit de manière nette sur les propriétés d'hydratation des argiles. Ainsi, tant pour les minéraux à substitution tétraédrique que pour les minéraux à substitution octaédrique, l'énergie d'hydratation varie progressivement d'une valeur négative à une valeur positive dans l'ordre des cations suivants :



Il est cependant des cas, comme celui des argiles saturées par Li où l'énergie d'hydratation varie probablement dans le sens :



pour les argiles à substitution octaédrique et dans le sens :



pour les argiles à substitution tétraédrique.

a) Différences de taille des particules

L'hydratation des particules d'argile est un mécanisme qui dépend de l'aire de surface offerte au contact de l'eau et donc de la taille des cristaux. Cependant, dans le cas des argiles gonflantes, on distingue trois composantes de taille comme on distinguera plus loin trois sites d'hydratation. Une augmentation d'aire de surface peut être en effet occasionnée par la division de particules épaisses et de grande taille en une grande quantité de particules épaisses mais de petite taille. Dans ce cas, l'augmentation d'aire est due à une augmentation d'aire de bordure. Un second type d'augmentation d'aire de surface peut être obtenu par la diminution de l'épaisseur des particules et par la création de nouvelles surfaces libres interparticulaires. Un troisième type d'aire de surface est enfin développé par séparation des feuillets au sein même des particules. On rejoint alors la valeur maximale de l'aire de surface que peut montrer un échantillon d'argile gonflante ($A \approx 370 \text{ m}^2/\text{g} \approx 1450 \text{ m}^2/\text{mole } \text{O}_{10}(\text{OH})_2$).

La mesure de l'énergie d'hydratation permet de calculer l'énergie libre de formation des minéraux de petite taille à l'état sec et de comparer ces valeurs avec celles qui caractérisent les minéraux de grande taille bien cristallisés se présentant également à l'état sec. Sans vouloir attribuer trop d'importance à la précision des mesures et des calculs, il pourrait cependant apparaître que, contrairement à toute attente, certains minéraux comme les micas ferriques pourraient être franchement hydrophobes et présenter une énergie libre de formation de Gibbs plus négative lorsqu'ils sont de petite taille que lorsqu'ils se présentent sous des grandes tailles. Autrement dit, on s'attend généralement à ce que les minéraux de grande taille soient plus stables que les minéraux de petite taille; les résultats obtenus ici suggèrent que l'inverse se produit peut-être pour les micas ferriques et alumineux à substitution tétraédrique.

Ces remarques ne concernent bien sûr que les micas fortement chargés. Elles ne concernent pas les vermiculites et les smectites de faible charge qui elles montrent toutes des caractères hydrophyles et des valeurs très négatives d'énergie d'hydratation.

b) Les sites d'hydratation

En simplifiant, on distingue trois types de sites d'hydratation. Le premier correspond aux sites de bordure analogues à ceux du quartz ou de la kaolinite par exemple et par conséquent non chargés ou peu chargés. Le second correspond aux faces libres des particules en regard des espaces interparticulaires. Les charges de surface des feuillets sont ici naturellement compensées par les mêmes cations que ceux qui équilibrent les espaces interfoliaires. Le troisième correspond aux cations interfoliaires hydratables et échangeables. L'énergie d'hydratation des minéraux sans charge superficielle d'origine structurale est la plus faible. Les valeurs mesurées sont de l'ordre de $0,150 \text{ J/m}^2$ (Van OLPHEN, 1965) ou de $0,125 \text{ J/m}^2$ (KEENAN *et al.*, 1951); $0,130 \text{ J/m}^2$ (ILER, 1955) ou $0,150 \text{ J/m}^2$ (GARRELS *et* TARDY, 1981) pour du quartz, de la kaolinite ou des argiles débarrassées de leur charge interfoliaire. Ces valeurs, appliquées à des smectites ou à des vermiculites présentant une aire maximale de surface de $1300 \text{ m}^2/\text{mole}$ d'argile ($\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), correspondent à une énergie libre d'hydratation de 21 kJ/mole environ (GARRELS *et* TARDY, 1981).

L'existence d'un déficit de charge compensé en position interfoliaire par un cation (Li, Na, K, Mg, Ca) facilement hydratable, occasionne le développement d'une énergie d'hydratation supplémentaire qui vient très généralement s'ajouter à celle que développe la surface non chargée. Cependant, dans le détail, d'importantes nuances de comportement apparaissent.

On a pu montrer que les énergies d'hydratation pouvaient varier entre $+50 \text{ kJ/mol}$ pour $(\text{Si}_3\text{Al}) \text{Fe}_2 \text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{K}$ et -255 kJ/mol pour $\text{Si}_4 \text{Mg}_{2,5} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $\text{Mg}_{0,5}$ et qu'intervenaient à la fois la nature du cation compensateur et la composition chimique du feuillet, c'est-à-dire la charge octaédrique ou tétraédrique ainsi que la composition de l'octaédre en Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} et Fe^{3+} .

7. Stabilisation des feuillets et des ions par hydratation. Variation des constantes d'échange entre états hydratés et états déshydratés.

Pour tous ces feuillets hydrophyles à énergie libre d'hydratation négative, il apparaît clairement que l'absorption de molécules d'eau à la surface du feuillet et autour de l'ion interfoliaire stabilise la structure dans l'eau. La stabilité du feuillet hydraté est d'autant plus grande que l'énergie d'hydratation est plus négative (ou plus grande en valeur absolue).

Les ions et les feuillets les plus hydratés en eau libre ($A_w = 1$) sont ceux qui y sont le mieux stabilisés. Lorsque l'on déshydrate, ces mêmes ions et feuillets se trouvent alors déstabilisés. C'est la raison pour laquelle par exemple la constante d'échange cationique Na-K de la montmorillonite de Camp-Berteaux varie entre:

$$\log K_{\text{Na-K}} = 0,8 \text{ dans l'eau pure}$$

$$\log K_{\text{Na-K}} = 1,30 \text{ dans l'eau d'activité } 0,8$$

$$\log K_{\text{Na-K}} = 4,15 \text{ à sec}$$

et que l'on retrouve progressivement la constante d'échange Na-K entre paragonite et muscovite. Plus l'activité de l'eau est faible, plus les ions et les feuillets déshydratés se retrouvent stables tandis que les ions et les feuillets hydratés se retrouvent instables.

Les expériences d'extraction à la presse hydraulique permettent de vérifier le bien fondé de cette proposition et de confirmer les résultats du calcul des constantes apparentes d'échange dans des argiles en cours d'hydratation.

BIBLIOGRAPHIE

- AHRENS L.H., 1952. The use of ionization potentials. I. Ionic radii of the elements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2, 155-169.
- ANNABI-BERGAYA F., CRUZ M.I., GATINEAU L. et FRIPIAT J.J., 1979. Adsorption of alcohols by smectites: I Distinction between internal and external surfaces. *Clay Minerals*, 14, 249-257.
- ANNABI-BERGAYA F., CRUZ M.I., GATINEAU L. et FRIPIAT J.J., 1980. Adsorption of alcohols by smectites: II Role of the exchangeable cations. *Clay Minerals*, 15, 219-223.
- ANNABI-BERGAYA F., CRUZ M.I., GATINEAU L. et FRIPIAT J.J., 1980. Adsorption of alcohols by smectites: III Nature of the bonds. *Clay Minerals*, 15, 225-237.
- ANNABI-BERGAYA F., CRUZ M.I., GATINEAU L. et FRIPIAT J.J., 1981. Adsorption of alcohols by smectites: IV. Models. *Clay Minerals*, 16, 115-122.
- BARROW GORDON M., 1979. *Physical Chemistry (fourth edition) International Student Edition*, McGraw-Hill International Book Company, 823p.
- BARSHAD I., 1949. The nature of lattice expansion and its relation to hydration in montmorillonite and vermiculite. *Trans. Farad. Soc.*, 58, 1608-1623.
- BARSHAD I., 1955. Adsorptive and swelling properties of clay-water systems. *Clays and Clay Technology*, California Div. of Mines., 37, 70-77.
- BEN RAHEIM H., 1983. Etude du comportement hydrique des montmorillonites calciques et sodiques par analyse de la diffusion des rayons X aux petits angles. Mise en évidence de la transition solide hydraté gel. Thèse 3^e cycle, Univ. Orléans, 137p.
- BEN RAHEIM H. TESSIER D. et PONS C.H., 1986. Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation-humectation. I- Cas des montmorillonites calciques. *Clay Minerals* 21, 9-29.
- BONIN D., 1981. Propriétés magnétiques liées aux désordres bidimensionnels dans un silicate lamellaire ferrique: la nontronite. Etude par spectrométrie mössbauer, R.M.N, magnétisme et EXAFS. Thèse Sci., Univ. Pierre et Marie Curie, Paris 6, 82p.
- BOURLET M. et FIES J.C., 1981. Technique d'échange de l'eau de gros échantillons de sol par l'acétone en phase vapeur. *Science du Sol* (4), 293-304.
- BOURRIE G. et PEDRO G., 1979. La notion de pF, sa signification physicochimique et ses implications pédogénétiques. I- Signification physicochimique. Relations entre pF et activité de l'eau. *Science du Sol*, 4, 313-322.
- BRINDLEY G.W. and Mac EWAN D.M.C., 1953. Structural aspects of the mineralogy of clays *Brit. Ceram. Soc. Symp.*, 15.
- BRINDLEY G.W. et BROWN, 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. *Mineralogical Society*, 495p.

- COLLINS E.M., 1933. The partial pressures of water in equilibrium with aqueous solutions of sulfuric acid. *J. Phys. Chem.*, 37, 1191-1203.
- CONARD J., 1975. Etude structurale de l'eau adsorbée sur l'hectorite Li par R.M.N de ^1H et ^7Li . *Proc. of the Int. Clay Conf.*, Applied Publishing Ltd., Wilmette Illinois 60091, U.S.A
- DE LA CALLE C. PLANCON A., PONS C.H., DUBERNAT J., SUQUET H. et PEZERAT H. 1984. Mode d'empilement des feuillets dans la vermiculite sodique hydratée à une couche (phase à 11,85 Å). *Clay Minerals* 19, 563-578.
- DE LA CALLE C. DUBERNAT J., SUQUET H., PEZERAT H., GAULTIER J. et MAMY J. 1975. Crystal structure of two-layer Mg-Vermiculites and Na, Ca-Vermiculites. *Proc. of the Int. Clay Conf.*, Applied publishing Ltd., Wilmette, Illinois 60091 U.S.A
- DE LA CALLE C., 1977. Structure des vermiculites. Facteurs conditionnant les mouvements des feuillets. Thèse doctorat, Univ. Pierre et Marie Curie, Paris.
- DESPRAIRIES A., 1983. Relation entre le paramètre b des smectites et leur contenu en fer et magnésium. Application à l'étude des sédiments. *Clay Minerals*, 18, 165-175.
- DUFÉY J.E., and LAUDELOUT H. G., 1976. Hydration numbers of sodium calcium-montmorillonite *Soil Sci.*, 121, 72-75.
- DULAY J., 1982. Populations de monoparticules d'argiles: analyse chimique par microsonde électronique. Thèse 3^e cycle, Univ. Poitiers, 110p.
- FRIPIAT J.J., 1976. The NMR study of proton exchange between adsorbed species and oxides and silicates surfaces. In "Magnetic resonance in colloid and interface science". RESING H.A. and WADE C.G. Eds., ACS Symposium Series 34, 261-274.
- FRIPIAT J.J., CHAUSSIDON J. et JELLY A., 1971. Chimie des phénomènes de surface. Application aux oxydes et aux silicates. Masson et Cie Ed., 387p.
- FRIPIAT J.J., LETELLIER M. et LEVITZ P., 1984. Interaction of water with clay surfaces. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 311, 287-299.
- FRITZ B., 1981. Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques. Thèse doctorat Univ. Strasbourg et *Sci. Geol., Mem.*, 65, 197p.
- GARRELS R.M. and TARDY Y., 1981. Born-Haber cycles for interlayer cation of micas in *Proc. Int. Clay Conf.*, Bologna and Pavia, 1981, H. van OLPHEN and F. VENIALE Eds, Elsevier, Amsterdam, 423-440.
- GLAESER R. MERING J., 1975. Influence du taux de substitution isomorphique en couche tétraédrique sur les propriétés et l'organisation structurale des smectites dioctaédriques. *Proc. Int. Clay Conf.*, Applied Publishing Ltd., Wilmette, Illinois 60091 U.S.A
- GOODMAN B.A. RUSSEL J.D., FRASER A.D., WOODHAMS F.W.D., 1976. A mössbauer and I.R spectroscopic study of the structure of nontronite. *Clays and Clay Minerals*, 24, 53-59.
- GREENWALT C.H., 1924. Partial pressure of water out of aqueous solutions of sulfuric acid. *Ind. Eng. Chem.*, 17(5), 522-523.
- HELGESON H.C., DELANY J.M., NESBITT H.W. et BIRD D.K., 1978. Summary and critic of thermodynamic properties of rock-forming minerals. *Amer. J. Sci.*, 278a, 1-229.
- HELGESON H.C., KIRKHAM D.H. and FLOWERS G.C., 1981. Theoretical prediction of the thermodynamic behaviour of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. *Am. J. of Sci.*, Vol. 281, 1249-1516.

- HILLEL D., 1971. Soil and water. Physical principles and processes. Academic Press., New-York, 288p.
- HOMSHAW L.G. CHAUSSIDON J., 1978. Pore size distribution in water saturated calcium montmorillonite using low temperature heat-flow scanning calorimetry. Proc. Vith Int. Clay Conf., Oxford, 141-151.
- ILER R.H., 1955. The colloid chemistry of silica and silicates. Cornell Univ. Press, Ithica, New-York, 324p.
- JOUANY C., 1981. Transferts d'eau par évaporation dans les milieux argileux. Thèse Sci., Toulouse, 102 p.
- KAMEL M.W., 1980. Etude de l'imbibition, du gonflement et du dessèchement de quelques argiles. Thèse Sci., Toulouse, 187p.
- KEHRES A., 1983. Isothermes de déshydratation des argiles. Energies d'hydratation - Diagrammes des pores, Surfaces internes et externes. Thèse Sci., Toulouse, 163 p.
- KEENAN A.G., MOONEY R.W. et WOOD L.A., 1951. The relation between exchangeable ions and water adsorption on kaolinite. J. Phys. Colloidal Chem., 1462-1474.
- KERR P.F., 1950. Analytical data on reference clay materials. Rep. Amer. Petrol. Inst., Project 49, Clay Min. Standards, Columbia Univ., New-York, 43-58.
- KINNIBURGH D.G. MILES D. L., 1983. Extraction and chemical analysis of interstitial water from soils and rocks. Environ. Sci. Technol. Vol 17, 6, 362-368.
- KOSTER VAN GROOS A.F. and GUGGENHEIM S., 1987. Dehydration of a Ca- and Mg-exchanged montmorillonite (SWy-1) at elevated pressure. American Mineralogist, Vol.72, 292-298.
- KRIUKOV P. A., 1947. Methods of extracting soil solutions. Modern methods for physicochemical studies of soils, 2, 3-15, Moscou.
- KRIUKOV P.A. and KOMAROVA N.A., 1954. On the squeezing out of waters from clay at very high pressures. Akad. Nauk. SSSR Doklady, V .99, n°4, 617-619.
- LAUDELOUT H.G. and THOMAS H.C., 1965. The effect of water activity on ion exchange selectivity. J. Phys. Chem., 69, 339-341.
- LAUDELOUT H.G., 1980. L'échange des ions dans les argiles. In Géochimie des interactions entre les eaux, les minéraux et les roches, Y. TARDY Ed., Elements, Tarbes, France, 7-25.
- LAUDELOUT H.G., Van BLADEL R. and ROBEYNS J., 1972. Hydration of cations adsorbed on clay surface, from the effect of water activity on ions exchange selectivity. Soil Sci. Amer. Proc., 36, 30-34.
- LAUDELOUT H.G., Van BLADEL R., GILBERT M. and CREMERS A., 1968. Physical chemistry of cation exchange in clays. In Proc. 9th. Int. Cong. Soil Science, 1968, Adelaide, Australia, 565-576.
- MAC EWAN D.M.C., 1951. The montmorillonite minerals (montmorilloids), in: X-ray identification and structure of clay minerals. Brindley G.W. Ed., Miner. Soc. London, 86-137.
- MAMY J., 1968. Recherches sur l'hydratation de la montmorillonite - Propriétés diélectriques et structure du film d'eau. Thèse Univ. Paris
- MANHEIM F.T., 1966. A hydraulic squeezer for obtaining interstitial water from consolidated and unconsolidated sediments. U.S. Geol. Survey Prof. Paper 550-C, C256-C261.

- MERING J., 1949. L'interférence des rayons X dans les systèmes à stratification désordonnée. *Acta Cryst.*, 2, 371.
- NORRISH K. and RAUSELL-COLOM J.A., 1962. Effect of freezing on the swelling of clay minerals. *Clay Minerals Bull.*, 9-15.
- PEDRO G., 1976. Structure et réactivité des argiles. *Bull. Groupe franç. Argiles*, t.XXVI, n° spécial, Hommage à J. MERING, 9-55.
- PEZERAT H. et MERING J., 1967. Recherche sur la position des cations échangeables et de l'eau dans les montmorillonites. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 265, 529.
- POINSIGNON C., ESTRADE-SZWARCKOFF H., CONARD J. and DIANOUX J., 1987. Water dynamics in the clay water system: a quasielastic neutron scattering study. *Proc. of the Int. Clay Conf.*, L.G. SCHULTZ, H.van OLPHEN and F.A. MUMPTON Eds., The Clay Minerals Society, Bloomington, Indiana, 284-291.
- PONS C.H. ROUSSEAU F. et TCHOUBAR D., 1981. Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites. I. Etude du système eau-montmorillonite Na en fonction de la température. *Clay Minerals* 16, 23-42.
- PONS C.H. ROUSSEAU F. et TCHOUBAR D., 1982. II - Etude des différents systèmes eau-smectites en fonction de la température. *Clay Minerals*, 17, 327-338.
- PONS C.H., BEN RAHEIM H., TESSIER D. et CLINARD C., 1987. Apport de la diffusion aux petits angles de rayons X à l'étude de la microstructure des matériaux argileux. *Micromorphologie des sols - Soil Micromorphology* - 37-42.
- PONS C.H., 1974. Diffusion des rayons X aux petits angles par les carbonates. Relation entre texture et structure. Thèse 3^e cycle, Univ. Orléans.
- PONS C.H., 1980. Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau-smectites par diffusion aux petits angles du rayonnement X synchrotron. Thèse doctorat, Univ. Orléans, 175p.
- PRESLEY B.J. BROOKS R. R., KAPPEL H. M., 1967. A simple squeezer for removal of interstitial water from ocean sediments. *Journal of Marine Research*, 25, 3, 355-357
- PROST R., 1975. Etude de l'hydratation des argiles: interaction eau-minéral et mécanisme de la rétention de l'eau. Thèse doctorat Univ. Paris VI, in *Ann. Agron.* 26(4) 401-461 et 26(5) 463-535.
- PYTKOWICZ R.M., 1979. Activity coefficients in electrolyte solutions (Volume I). CRC PRESS, INC. Boca Raton, Florida, 288p.
- RADOSLOVICH E.W., 1962. The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates. II- Regressions relations. *The Am. Miner.*, 47, 617-636.
- RICO R., 1984. Thermodynamique de l'échange cationique dans les argiles. Thèse Sci., Strasbourg, 133p.
- ROBIE R.A., HEMINGWAY B.S. and FISHER J.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 bar (10⁵ Pa) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Sur. Bull.*, 1452, 456p.
- ROBIE R.A. and WALDBAUM D.R., 1968. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and one atmosphere (1.013 bars) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Sur. Bull.*, 1259, 256p.
- RUEGG M., 1980. Calculation of the activity of water in H₂SO₄ solutions at various temperatures. *Lebensmitte Wissenschaft und Technologie*,

- 13(1), 22-24.
- RUSSEL J.D. et CLARK D.A., 1978. The effect of Fe-for-Si substitution on the b-dimension of nontronite. *Clay Minerals*, 13, 133-137.
- SIMONOT-GRANGE M.H., 1970. Contribution à l'étude des systèmes divariants zéolite-eau. Cas de la Heulandite et de la Stibillite. Thèse doctorat, Univ. Dijon, 165p.
- SIMONOT-GRANGE M.H., 1979. Interaction between water vapor and zeolitic structure phosphates. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 70, 2, June 15.
- SUQUET H., 1978. Propriétés de gonflement et structure de la saponite. Comparaison avec la vermiculite. Thèse doctorat, Univ. Pierre et Marie Curie, Paris, 281p.
- SUQUET H., MALARD C. et PEZERAT H., 1987. Structure et propriétés d'hydratation des nontronites. *Clay Minerals* 22, 157-167.
- TARDY Y., 1979. Relationships among Gibbs energies of formation of compounds. *Amer. J. Sci.*, 279, 217-224.
- TARDY Y. et GARRELS R.M., 1974. A method of estimating the Gibbs energies of formation of layer silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 1101-1116.
- TARDY Y. et GARRELS R.M., 1976. Prediction of Gibbs energies of formation. I - Relationships among Gibbs energies of formation of hydroxides, oxides and aqueous ions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 1051-1056.
- TARDY Y. et GARRELS R.M., 1977. Prediction of Gibbs energies of formation. II - Monovalent and divalent metal silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 87-92.
- TARDY Y. LESNIAK P., DUPLAY J., and PROST R., 1980. Energie d'hydratation de l'hectorite. *Bull. Minéral.*, 103, 289-300.
- TARDY Y., DUPLAY J. et FRITZ B., 1987. Stability fields of smectites and illites as function of temperatures and chemical composition. *Proc. 1st Int. Symp: Geochemistry of the Earth Surface and Processes of mineral formation, Grenade, 1986, (sous presse).*
- TARDY Y. et TOURET O., 1987. Hydration energies of smectites: A model for glauconite, illite and corrensitite formation. *Proc. of the Int. Clay Conf. Denver 1985, L.G. SCHULTZ, H. van OLPHEN and F.A. MUMPTON Eds., The Clay Minerals Society, Bloomington, Indiana, 46-52.*
- TESSIER D., 1984. Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Thèse doctorat, Université Paris VII, 361p.
- TESSIER D. et PEDRO G., 1987. Mineralogical characterization of 2:1 clays in soils: importance of the clay texture. *Proc. of the Int. Clay Conf. Denver 1985, L.G. SCHULTZ, H. van OLPHEN and F.A. MUMPTON Eds., The Clay Minerals Society, Bloomington, Indiana, 78-84.*
- TESSIER D. et BERRIER J., 1979. Utilisation de la microscopie électronique à balayage dans l'étude des sols. Observations de sols humides soumis à différents pF. *Science du Sol*, 1, 67-82.
- TURKI F., 1983. Gonflement et cinétique d'imbibition de quelques argiles. Thèse Sci., Strasbourg, 80p.
- TURKI F., 1987. Hydratation des matériaux argileux gonflants. Thèse Sci., Strasbourg, 202p.
- VALLES A., 1981. Isothermes d'adsorption d'azote et gonflement des argiles. Rapport DEA Toulouse.
- VAN OLPHEN H., 1965. Thermodynamics of interlayer adsorption of water in clays. I- Sodium vermiculite. *Journal of Colloid Science* 20, 822-837.

- VIELLARD P. et TARDY Y., 1980. Communication pers.
- WAGMAN D.D., EVANS W.H., PARKER V.B., HALLOW I., BAILEY S.M. et SCHUMM R.H. 1968. Selected values of chemical thermodynamic properties. U.S. Nat. Bur. Stand., Techn. Note 270-3, 181p.
- WAGMAN D.D., EVANS W.H., PARKER V.B., SCHUMM R.H., HALLOW I., BAILEY S.M., CHURNEY K.L. and NUTTAL R.L., 1982. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C₁ and C₂ organic substances in SI units. J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 11, Suppl. 2., 392p.
- WEAST W.C., 1981. C.R.C. Handbook of chemistry and physics. C.R.C. Press., 61 c Ed.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	3
CHAPITRE I: CARACTERISATION DES MINERAUX ARGILEUX	5
I- PREPARATION DES ECHANTILLONS	5
II- COMPOSITION DES DIFFERENTS MATERIAUX BRUTS	7
III- CARACTERISATION DE LA PHASE ARGILEUSE DES MATERIAUX ETUDIES	9
A. FORMULES STRUCTURALES	9
1. Signification d'une formule structurale	9
2. Détermination des formules structurales des matériaux utilisés	11
B. PARAMETRES DE MAILLE	15
1. Calcul du paramètre b.	15
2. Mesure du paramètre b.	15
3. Comparaison des b calculés et mesurés.	15
C. CHOIX DE LA TEMPERATURE CORRESPONDANT A L'ETAT DESHYDRATE	17
D. CARACTERISTIQUES DES ARGILES A L'ETAT DESHYDRATE ET A 110°C	20
CHAPITRE II: ISOTHERMES DE DESHYDRATATION	
I- EXPERIENCES DE DESHYDRATATION	21
A. MATERIEL EXPERIMENTAL	21
B. PREPARATION DES SOLUTIONS	22
C. PROTOCOLE EXPERIMENTAL	24
D. DETERMINATION DE LA TENEUR EN EAU A SATURATION	25
1. Dispositif expérimental.	25
2. Résultats.	26
3. Interprétation.	27
4. Détermination de la teneur en eau interagrégats à saturation	27
E. VALIDATION ET RESULTATS BRUTS	29
II- ISOTHERMES DE DESHYDRATATION DES PHASES ARGILEUSES	29
A. PRESENTATION DES RESULTATS	29
B. DESCRIPTION DES ISOTHERMES	33
1. Déshydratation en fonction du type d'argile.	34
2. Déshydratation en fonction du cation compensateur du déficit de charge interfoliaire	40
C. INTERPRETATION	44
1. Rayon des ions secs et hydratés	44
2. Influence de la composition du feuillet	48
3. Cas de la kaolinite	49
CONCLUSION	49

CHAPITRE III: REPARTITION DE L'EAU DANS LES ARGILES A SATURATION	51
I- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DES ARGILES HYDRATEES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE	51
A. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	52
1. Préparation des échantillons avant observation au microscope électronique à balayage (MEB)	52
2. Préparation des échantillons avant observation au microscope électronique à transmission (MET)	54
3. Discussion sur la conservation de la structure des argiles	55
B. RESULTATS	57
1. Présentation des planches	57
2. Discussion	58
II- ETUDE PAR DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES DES ARGILES SATUREES CALCIQUES ET MAGNESIENNES	62
A. PRINCIPE DE LA METHODE	63
1. Dispositif expérimental	63
2. Utilisation d'un modèle d'interprétation des résultats	64
B. RESULTATS	69
1. Diagrammes expérimentaux et courbes modélisées	69
2. Discussion	72
C. TENEUR EN EAU INTERNE A LA PARTICULE A SATURATION	78
D. REPARTITION DE L'EAU DANS LES ECHANTILLONS Ca ET Mg A SATURATION	79
III- DESHYDRATATION INTERFOLIAIRE	83
A. PRINCIPE EXPERIMENTAL	84
1. Méthode (KAMEL, 1981).	84
2. Calcul	84
3. Remarques sur la précision des courbes de deshydratation obtenues.	84
B. RESULTATS	84
1. Présentation	84
2. Interprétations	85
CONCLUSION	85
CHAPITRE IV: ENERGIES D'HYDRATATION - VARIATIONS DE LA SELECTIVITE CATIONIQUE DES MINERAUX ARGILEUX EN FONCTION DE L'ACTIVITE DE L'EAU.	89
I- CALCUL DES ENERGIES D'HYDRATATION DES ARGILES A PARTIR DES ISOTHERMES DE DESHYDRATATION	89
A. EXEMPLE DE DEUX HYDRATES	89
1. Calcul des énergies d'hydratation à partir des données thermodynamiques	90
2. Domaines d'équilibre des hydrates	90
3. Traitement graphique	93
4. Comparaison - Discussion	93
B. ENERGIE D'HYDRATATION DES ARGILES	95
1. Méthode d'intégration	95
2. Présentation des résultats	97
3. Discussion	97

II- VARIATIONS DES CONSTANTES D'ECHANGE APPARENTES EN FONCTION DE L'ACTIVITE DE L'EAU.	100
A. ECRITURE DE L'ECHANGE ET DEFINITION DE LA CONSTANTE D'ECHANGE APPARENTE.	101
B. CALCUL DE LA CONSTANTE D'ECHANGE APPARENTE DANS LES ARGILES	102
C. VERIFICATION DE LA FORMULE DE CALCUL DES CONSTANTES D'ECHANGE APPARENTES PAR L'EXEMPLE DE L'EQUILIBRE ENTRE DEUX SELS.	104
1. Produit de solubilité vrai et produit de solubilité apparent.	104
2. Equilibre entre les chlorures.	107
3. Constantes d'échange apparentes calculées à partir des énergies d'hydratation	109
D. APPLICATION AUX ARGILES ETUDIEES ET DISCUSSION	110
1. Echange Na-K	111
2. Echange Mg-Ca	114
3. Echange Na-Li	115
4. Echanges K-Li	115
 CHAPITRE V: ETUDE DU LIQUIDE INTERSTITIEL EXTRAIT PAR PRESSE HYDRAULIQUE D'UN ECHANTILLON ARGILEUX	 117
I- DISPOSITIF EXPERIMENTAL	117
A. DESCRIPTION	117
1. Etanchéité de la cellule d'extraction	119
2. Filtration de l'effluent	119
3. Evaporation du liquide recueilli	119
B. PREPARATION DES ECHANTILLONS	119
C. PROTOCOLE D'APPLICATION DES PRESSIONS	120
II- RESULTATS ET INTERPRETATIONS	122
A. VOLUMES RECUELLIS	122
B. COMPOSITION DE LA SOLUTION EXTRAITE	122
1. pH	122
2. Teneur en silice	123
3. Concentration en cations	123
C. EVOLUTION DU RAPPORT $[Na^+]/[K^+]$	126
1. Activité et concentration	126
2. Evolution du rapport $[Na^+]/[K^+]$ dans la solution recueillie au cours de l'extraction	126
3. Rapport $[Na^+]/[K^+]$ dans la solution recueillie et constante d'échange apparente	127
4. Comparaison aux valeurs théoriques	128
CONCLUSION	128
 CHAPITRE VI : ENERGIE LIBRE DE FORMATION DESMINERAUX HYDRATES ET DESHYDRATES.	
I- REPARTITION DE L'ENERGIE D'HYDRATATION	131
A. CRITERES DE REPARTITION	131
1. Source du déficit de charge du feuillet	131

2. Composition chimique du feuillet	132
3. Paramètre ΔO^{2-}	132
B. RESULTATS	133
II-ENERGIES DE FORMATION DES MINERAUX SECS	133
A. DONNEES THERMODYNAMIQUES	134
B. MINERAUX DE TYPE TALC, MUSCOVITE ET CELADONITE	134
1. Minéraux secs et de grande taille	134
2. Minéraux hydratés et de petite taille	137
3. Minéraux déshydratés et de petite taille	138
 CONCLUSIONS GENERALES	 141
Bibliographie	155

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

I- Analyses chimiques des matériaux bruts (1) d'après Turki (1983) et (2) Kamel (1980).	6
II- Composition chimique des matériaux bruts.	8
IIIa- Composition minéralogique de la fraction < 2 μm (en pourcentage pondérale).	9
IIIb- Composition minéralogique de la fraction > 2 μm (en pourcentage pondérale).	9
IV- Analyses chimiques des fractions inférieures à 2 μm en pourcentage pondérale.	10
V- Capacité d'échange cationique (C.E.C. meq/100g) des échantillons étudiés.	11
VI- Composition en oxydes correspondant aux formules structurales (en pourcentage pondéral).	12
VII- Formules structurales.	14
VIII- Paramètres cristallographiques.	14
IX- Comparaison entre b mesuré et b calculé pour les argiles étudiées.	16
X- Caractéristiques des argiles séchées à 110°C.	18
XI- Caractéristiques des argiles à l'état déshydraté (350 ou 500°C).	19
CHAPITRE II	
XII- Variations de l'activité de l'eau en fonction de la composition de la solution H ₂ O-H ₂ SO ₄ à 20°C d'après différents auteurs.	23
XIII- Activités de l'eau au-dessus des mélanges eau-acide sulfurique utilisés.	23
XIV- Teneur en eau totale (1) et répartition entre eau interagrégats (2) et eau intraagrégats (3) des argiles à saturation (recalculées à partir des données de Turki (1987), en ramenant les valeurs à 100% d'argile déshydratée).	28
XV- Teneurs en eau des matériaux bruts (en g/g de matériau à l'état déshydraté).	30

XVI- Teneurs en eau ramenées aux phases argiles (en g/g d'argile à l'état déshydraté).	31
XVII- Synthèse de la description des isothermes.	38-39
XVIII- Taille des ions secs et hydratés.	45
 CHAPITRE III	
XIX- Paramètres d'ajustement des courbes d'intensité diffusée aux rayons X aux petits angles des échantillons étudiés.	70
XX- Caractéristiques des argiles étudiées et teneur en eau interne aux particules à saturation.	79
XXI- Répartition de l'eau dans les échantillons à saturation en g/g d'argile à l'état déshydraté.	80
XXII- Répartition en pourcentage des différentes porosités dans les échantillons saturés d'eau.	81
 CHAPITRE IV	
XXIII- Enthalpies libres de formation (ΔG°_f , kJ/mol) à 25°C et 1 bar de $Mg^{2+}_{(aq)}$, $Sr^{2+}_{(aq)}$, $H_2O_{(l)}$ et des chlorures de magnésium et de strontium à différents états d'hydratation (d'après Wagman et al., 1982).	90
XXIV- Valeurs des énergies d'hydratation calculées à partir des données thermodynamiques ainsi que par intégration des isothermes.	90
XXV- Valeurs des enthalpies libres de réaction (ΔG°_R , kJ/mol) correspondant à une hydratation progressive des chlorures de magnésium et de strontium et de l'activité de l'eau à l'équilibre entre deux hydrates.	91
XXVI- Nombre de moles d'eau adsorbées par mole d'argile à l'état déshydraté.	96
XXVII- Energies d'hydratation des argiles étudiées en kJ/mol.	98
XVIII- Energies d'hydratation des argiles étudiées en kJ/Equivalent de charge interfoliaire.	99
XXIX- Produits de solubilité des chlorures de magnésium et de sodium hydratés, à 25°C et 1 bar de pression totale.	105
XXX- Valeurs des constantes d'équilibre entre chlorures de magnésium et chlorures de strontium hydratés en conditions standards.	108

XXXI- Energies d'hydratation (ΔG kJ/mol) de $MgCl_2 \cdot n_1 H_2O$ (1) et de $SrCl_2 \cdot n_2 H_2O$ (2) pour différentes valeurs de l'activité de l'eau ($A_{w,i}$). n_1 et n_2 sont les nombres de moles d'eau impliquées et $\log K_{A,i}$ est le logarithme de la constante apparente d'équilibre calculée par l'équation (32). 110

XXXII- Variations des constantes d'échange apparentes en fonction de l'activité de l'eau (kJ/mol). 112

CHAPITRE V

XXXIII- Valeurs des pressions utilisées pour extraire le liquide interstitiel de l'échantillon. 120

CHAPITRE VI

XXXIV- Energies libres de formation en conditions standards (ΔG°_f , kJ/mol) des ions aqueux et des oxydes. valeurs correspondantes des paramètres ΔO^{2-} calculés d'après TARDY et GARRELS (1976, 1977). 135

XXXV- Energies libres de formation en conditions standards (ΔG°_f , kJ/mol) (1), paramètre ΔG_{ox} . (2) et logarithme du produit de solubilité des minéraux bien cristallisés et anhydres. 136

XXXVI- Energies libres de formation en conditions standards (ΔG°_f , kJ/mol), paramètre ΔG_{ox} . et logarithme du produit de solubilité des minéraux hydratés de petite taille. 137

XXXVII - Energies d'hydratation, énergies libres de formation et paramètre ΔG_{ox} correspondants, des minéraux potassiques hydratés de petite taille (K-Xhyd.), des minéraux potassiques secs de petite taille (K-X deh.) et des minéraux potassiques bien cristallisés anhydres (cryst.) 138

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE II

- 1- Schéma du dispositif expérimental utilisé pour établir les isothermes de déshydratation. 22
- 2- Activité de l'eau en fonction de la densité de la solution. 24
- 3- Evolution de l'activité de l'eau, à une densité donnée, en fonction de la température. 24
- 4- Schéma du dispositif expérimental utilisé pour étudier l'imbibition des argiles (d'après KAMEL, 1981). 25
- 5- Exemples de courbes d'imbibition d'échantillons argileux présentant un seul régime (kaolinite Mg, hectorite Na) ou deux régimes distincts (vermiculite Mg, hectorite Mg) d'après TURKI (1987). 26
- 6- Schéma de la méthode d'estimation de la teneur en eau interagrégats à saturation (d'après TURKI, 1987). 28
- 7- Exemple de reproductibilité expérimentale. 29
- 8- Isothermes de déshydratation par type d'argile étudiée. 32-33
- 9a- Isothermes de déshydratation de la nontronite de Pennsylvanie. 34
- 9b- Isothermes de déshydratation de la nontronite de Pennsylvanie. 35
- 9c- Isothermes de déshydratation de la nontronite de Pennsylvanie. 36
- 9d- Isothermes de déshydratation de la nontronite de Pennsylvanie. 37
- 10- Isothermes de déshydratation regroupées par cation compensateur du déficit de charge du feuillet. 41-43
- 11- Isothermes de déshydratation des échantillons dioctaédriques d'une part et trioctaédriques de l'autre. 47

CHAPITRE III

- 12- Diagramme des phases de l'eau. 52
- 13- Fracturation d'une motte d'après TESSIER (1978) 54
- 14- Représentation schématique de l'organisation du méthanol dans l'espace interfoliaire (d'après ANNABI-BERGAYA *et al.* 1981). 56

15- Représentation schématique de la modification de structure induite par la préparation d'un échantillon sodique ou lithique (d'après TESSIER, 1984; PONS <i>et al</i> , 1987).	56
16- Schéma, en vue de dessus, du montage de diffusion aux petits angles à LURE.	63
17- Intensité électronique, en unité arbitraire, correspondant à l'exemple 1 (-) et à l'exemple 2 (....).	66
18- Intensité électronique, en unité arbitraire, correspondant à l'exemple 2 (-), à l'exemple 3 (''') et à l'exemple 4 (....).	67
19- Courbes d'intensité électronique, en unité arbitraire, correspondant aux exemples 5 (-) et 3 (....).	68
20- Courbes de diffusion des rayons X aux petits angles expérimentales (-) et modélisées (....), obtenues sur les échantillons magnésiens.	71
21- Distance interfoliaire moyenne en fonction du déficit de charge du feuillet.	72
22- Représentation de la répartition des distances interfoliaires dans les échantillons étudiés en diffusion des rayons X aux petits angles, sous forme calcique ou magnésienne.	73
23- Nombre moyen de feuillets par particule en fonction du déficit de charge du feuillet.	75
24a- Pourcentage d'espaces interfoliaires garnis par trois couches d'eau (deux pour la vermiculite) dans les échantillons magnésiens et calciques étudiées en diffusion des rayons X aux petits angles.	76
24b- Pourcentage d'espaces interfoliaires garnis par quatre couches d'eau (trois pour la vermiculite) dans les échantillons magnésiens et calciques étudiées en diffusion des rayons X aux petits angles.	76
25- Paramètre de désordre en fonction du déficit de charge du feuillet.	77
26- Teneur en eau interne aux particules en fonction du déficit de charge du feuillet.	78
27- Répartition des porosités au sein des échantillons saturés d'eau étudiés en diffusion des rayons X aux petits angles.	82
28- Isothermes de déshydratation en eau totale (+) et en eau interne aux particules (Δ) des échantillons magnésiens et calciques étudiés en diffusion des rayons X aux petits angles.	86-87

CHAPITRE IV

29- Domaines d'existence des hydrates des chlorures de magnésium et de strontium.	92
30- Intégration graphique de l'isotherme d'hydratation de $MgCl_2$ pour le calcul de l'enthalpie libre d'hydratation.	92
31- Energie nécessaire à l'adsorption de chaque molécule d'eau dans le cas des chlorures de magnésium et de strontium.	93
32- Calcul de l'énergie d'hydratation par intégration des isothermes selon la méthode des trapèzes.	94
33- Valeur des premières étapes d'intégration dans l'exemple de l'hectorite d'Hector calcique.	97
34- Produits de solubilité vrais et produits de solubilité apparents des hydrates du chlorure de magnésium.	106
35- Variations du rapport $[Mg^{2+}]/[Sr^{2+}]$ dans la solution à l'équilibre avec la série des deux hydrates, en fonction de l'activité de l'eau.	109
36- Variations des constantes apparentes d'échange Na-K des argiles étudiées.	111
37- Variations des constantes apparentes d'échange Mg-Ca des argiles étudiées.	113
38- Variations des constantes apparentes d'échange Na-Li des argiles étudiées.	114
39- Variations des constantes apparentes d'échange K-Li des argiles étudiées.	115

CHAPITRE V

40- Représentation schématique, en coupe longitudinale, de la cellule d'extraction.	118
41- Volume de liquide interstitiel extrait de l'échantillon lors de la mise en équilibre avec les pressions sélectionnées.	121
42- Variation du pH de la solution recueillie au cours de l'extraction.	122
43- Concentration en silice de la solution recueillie au cours de l'extraction, en fonction de la pression appliquée sur l'échantillon.	123

44- Concentrations en sodium, potassium, magnésium et calcium dans un volume, pris au hasard, de liquide interstitiel.	124
45- Evolution de la concentration en sodium et en potassium de la solution recueillie au cours de l'extraction.	125
46- Evolution du logarithme du rapport des activités des ions sodium et potassium dans la solution recueillie, en fonction de la pression exercée sur l'échantillon.	127
47- Variations du logarithme des constantes d'échange Na-K apparentes ($\log K'$) en fonction de l'activité de l'eau.	129
CHAPITRE VI	
48- Variation de l'énergie d'hydratation en fonction de la charge des minéraux potassiques à déficit de charge tétraédrique.	132
49- Variation de l'énergie d'hydratation en fonction de la charge des minéraux potassiques à déficit de charge octaédrique.	133
50- Relation entre le paramètre ΔG_{ox} des feuilletts et le paramètre ΔO^{2-} des ions dans le cas des minéraux bien cristallisés et anhydres.	134
CONCLUSIONS GENERALES	
51- Représentation schématique des différents types de pore qui ont été mis en évidence dans les argiles à saturation.	143
52- Représentation schématique des différents types d'isotherme de déshydratation obtenue, en fonction de la localisation du déficit de charge et/ou du cation interfoliaire.	146
53- Comparaison des isothermes de déshydratation de la vermiculite Na de Van OLPHEN (1965) et de la vermiculite Na étudiée dans ce travail.	147

Planches
Photographiques

Planche I

Kaolinite de Géorgie:

- (1) potassique, séchée à 110°C, observée au M.E.B.
- (2) calcique, saturée d'eau, observée au M.E.B.
- (3) calcique, saturée d'eau, observée au M.E.T.

Vermiculite de Santa-Ollala

- (4) calcique, séchée à 110°C, observée au M.E.B.
- (5) magnésienne, saturée d'eau, observée au M.E.B.
- (6) magnésienne, saturée d'eau, observée au M.E.T.

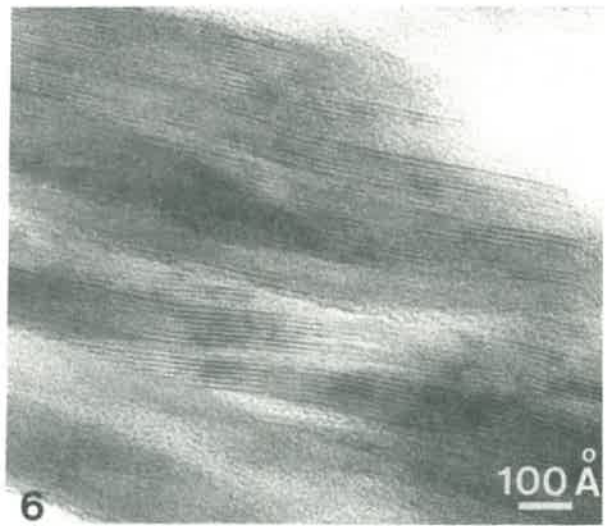
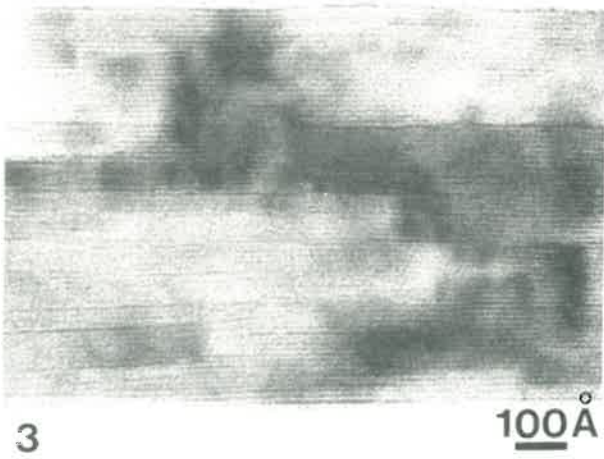
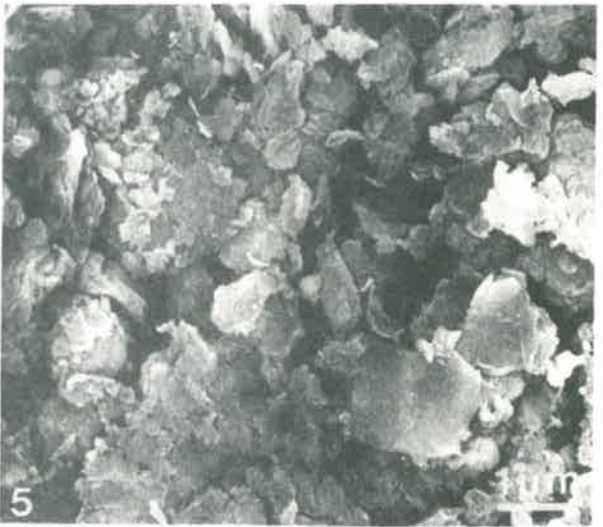
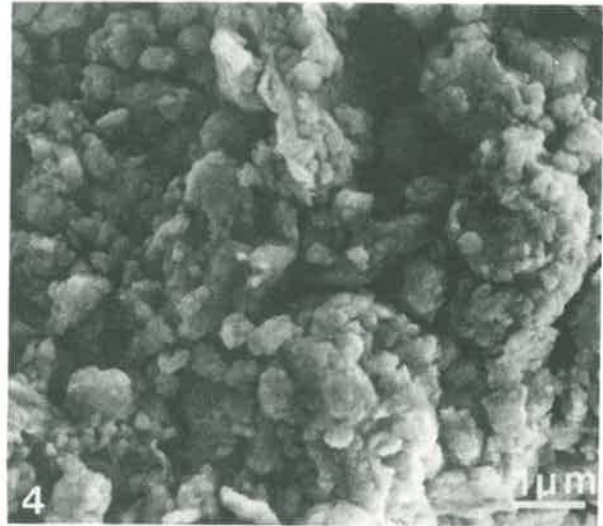
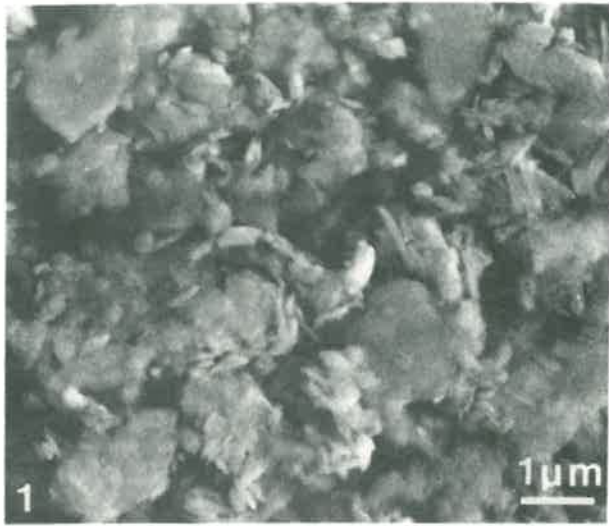


Planche II

Montmorillonite du Wyoming Mg:

- (7) séchée à 110°C, observée au M.E.B.
- (8) saturée d'eau, observée au M.E.T.
- (9) saturée d'eau, observée au M.E.T.
- (10) saturée d'eau, observée au M.E.B.
- (11) saturée d'eau, observée au M.E.T.
- (12) saturée d'eau, observée au M.E.T.

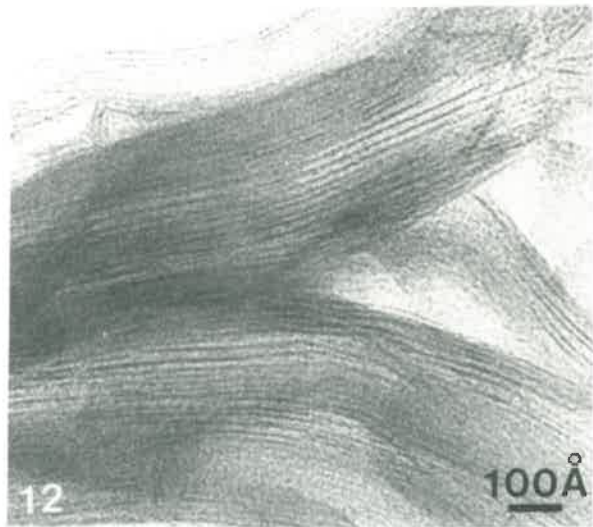
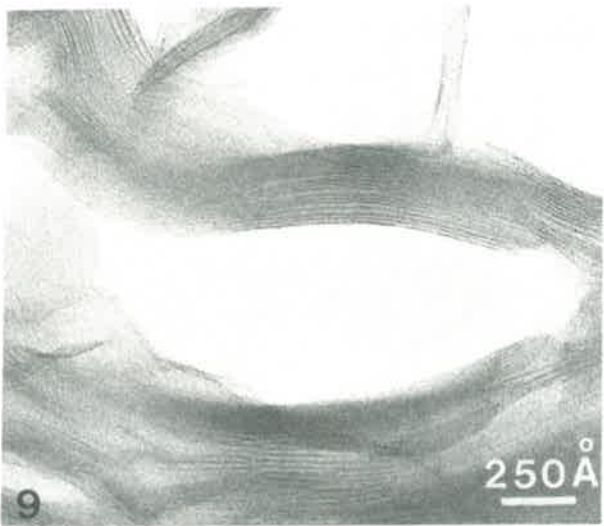
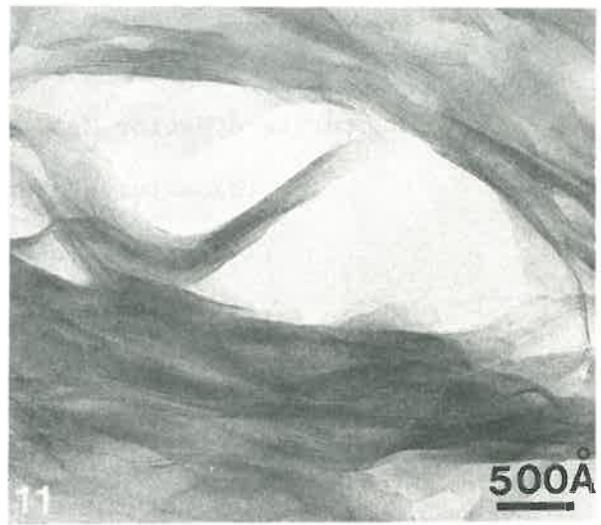
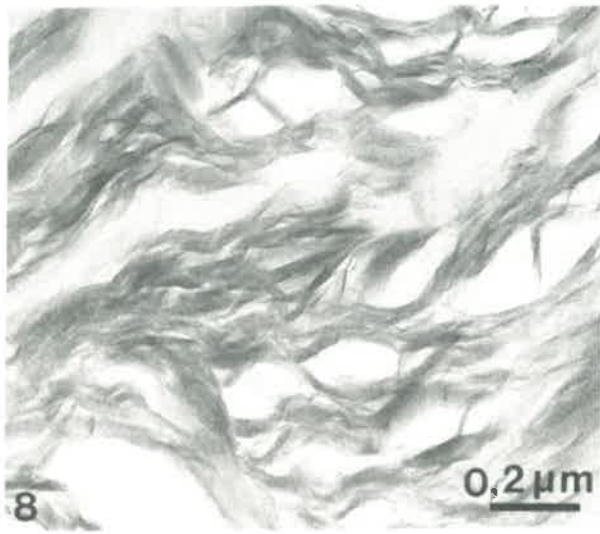
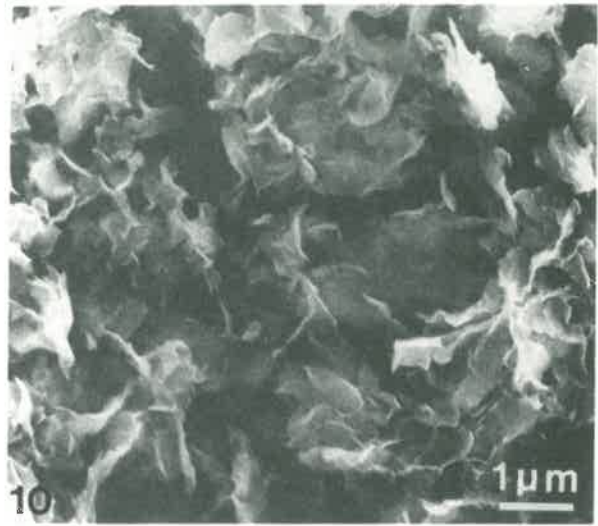
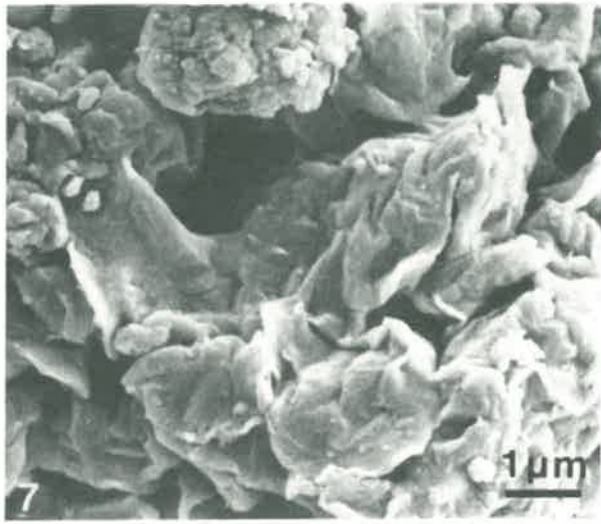


Planche III

Hectorite d'Hector Mg:

- (13) saturée d'eau, observée au M.E.B.
- (14) saturée d'eau, observée au M.E.T.
- (15) saturée d'eau, observée au M.E.T.

Hectorite d'Hector Ca:

- (16) saturée d'eau, observée au M.E.B.
- (17) saturée d'eau, observée au M.E.T.
- (18) saturée d'eau, observée au M.E.T.

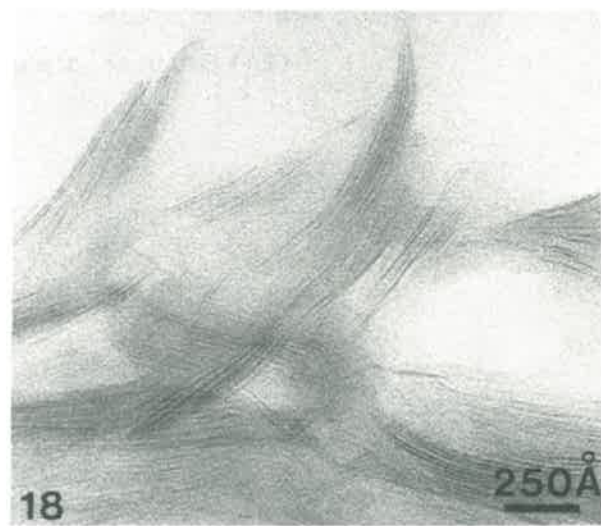
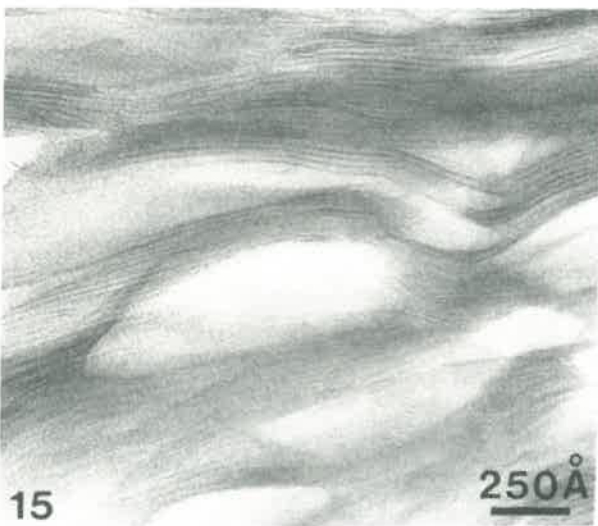
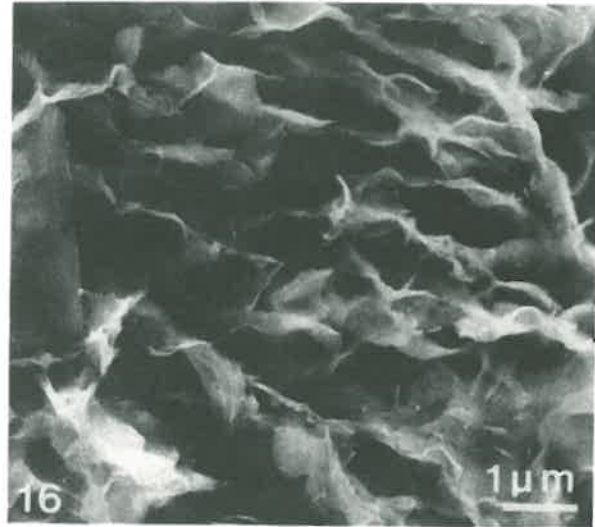
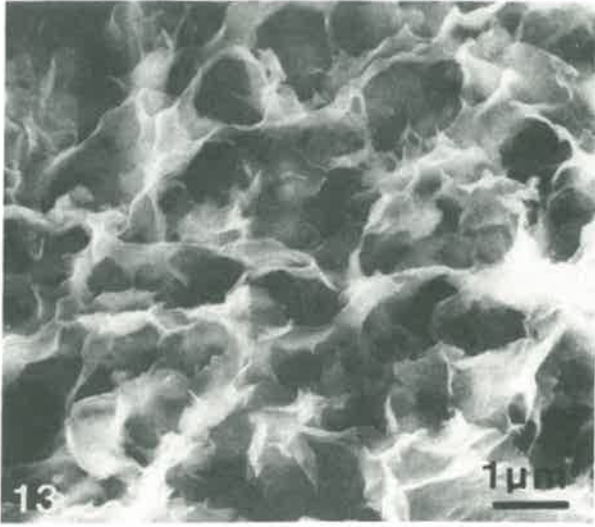


Planche IV

Nontronite de Pennsylvanie Ca:

(19) saturée d'eau, observée au M.E.B.

(20) saturée d'eau, observée au M.E.T.

(21) saturée d'eau, observée au M.E.T.

Montmorillonite du Wyoming Na:

(22) saturée d'eau, observée au M.E.B.

(23) saturée d'eau, observée au M.E.T.

(24) saturée d'eau, observée au M.E.T.

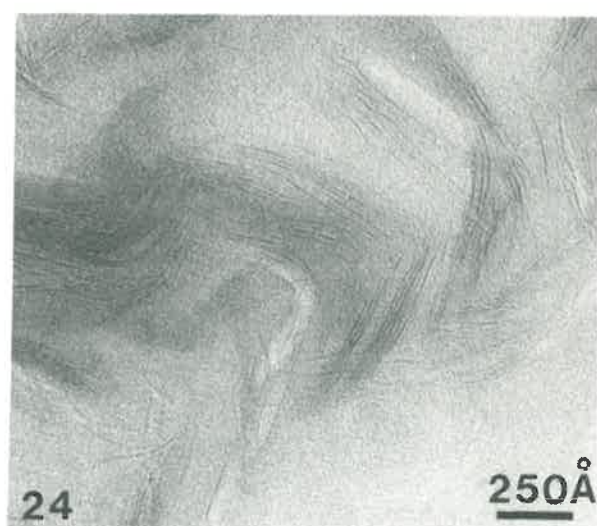
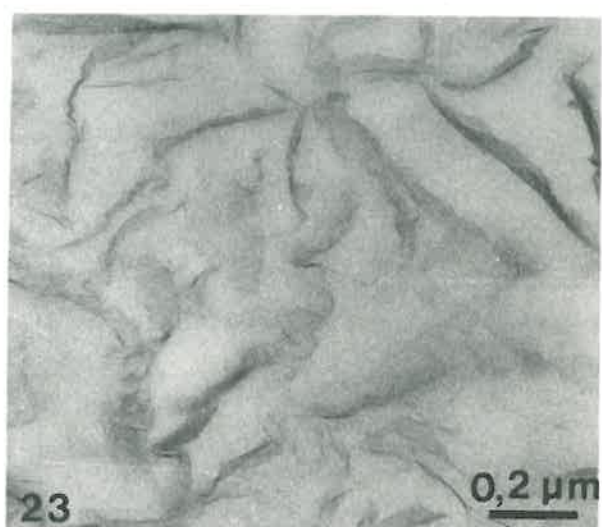
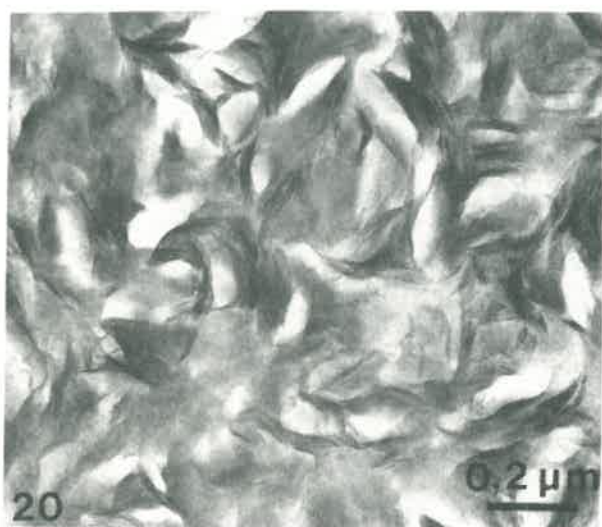
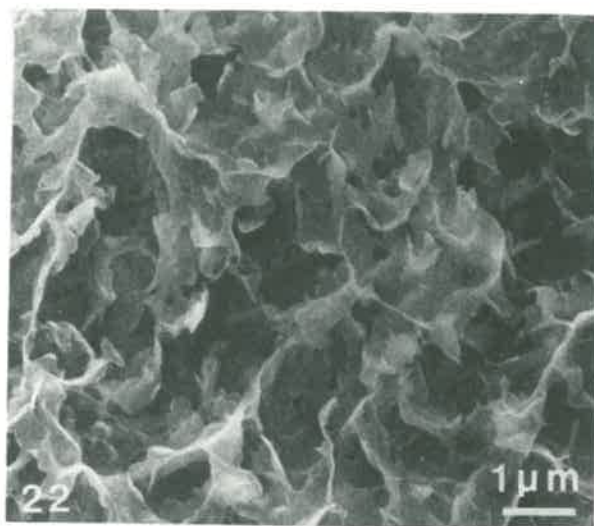
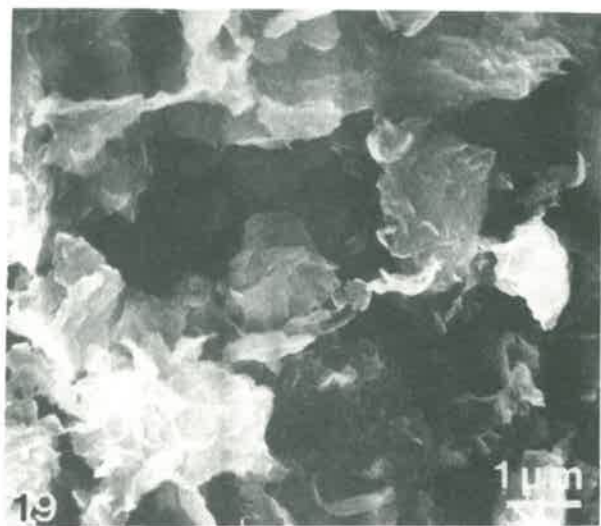


Planche V

Nontronite de Pennsylvanie K:

(25) saturée d'eau, observée au M.E.B.

(26) saturée d'eau, observée au M.E.T.

(27) saturée d'eau, observée au M.E.T.

Montmorillonite du Wyoming K:

(28) saturée d'eau, observée au M.E.B.

(29) saturée d'eau, observée au M.E.T.

(30) saturée d'eau, observée au M.E.T.

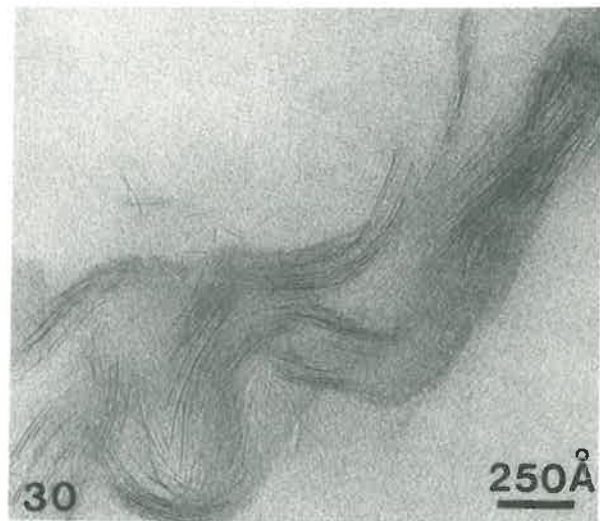
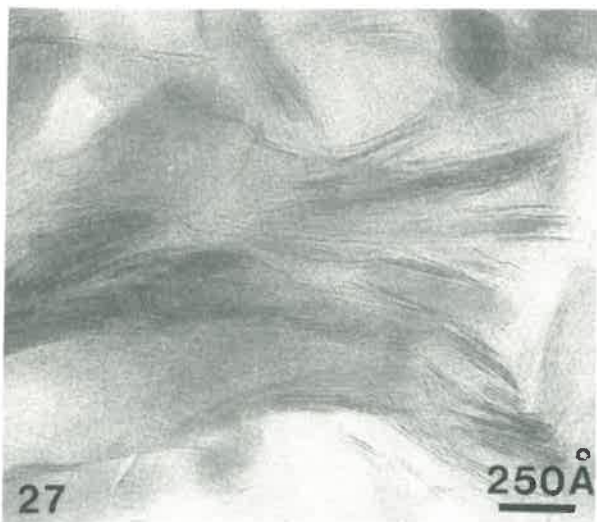
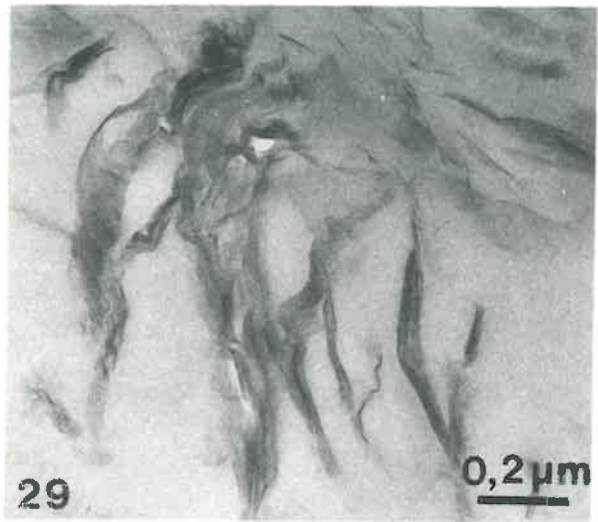
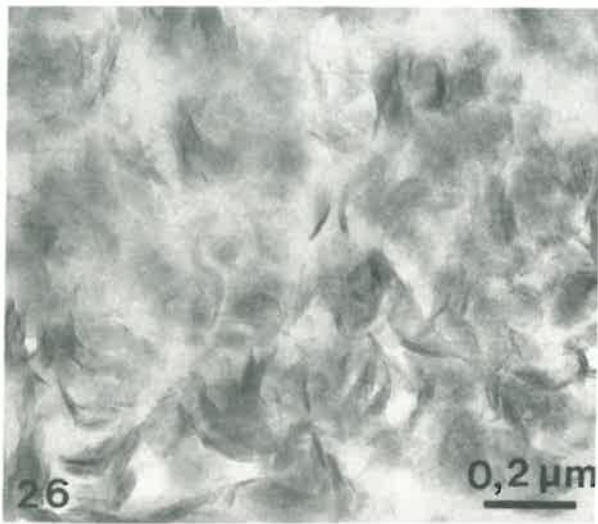
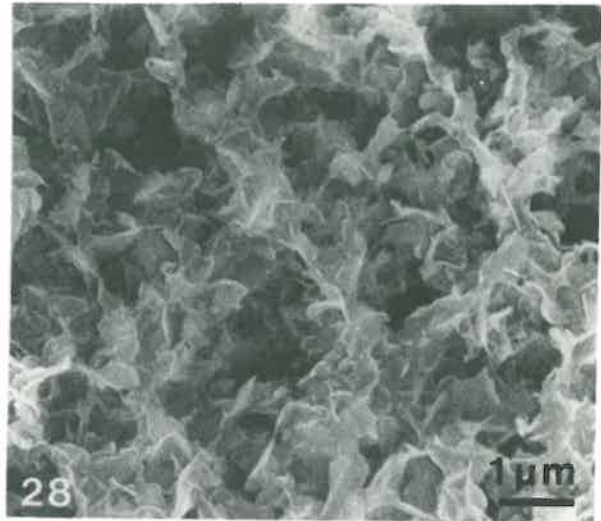
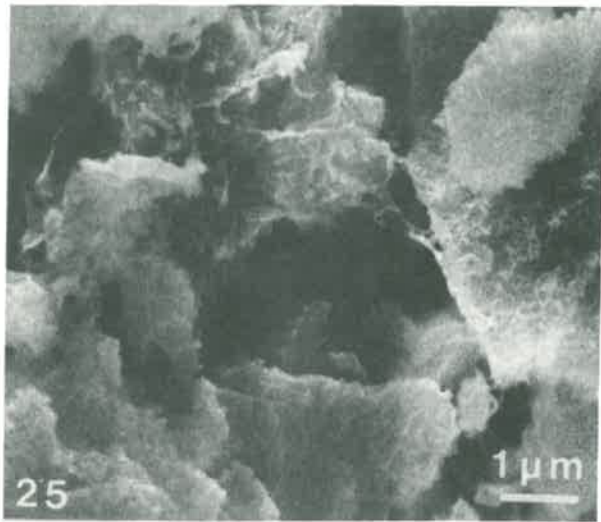
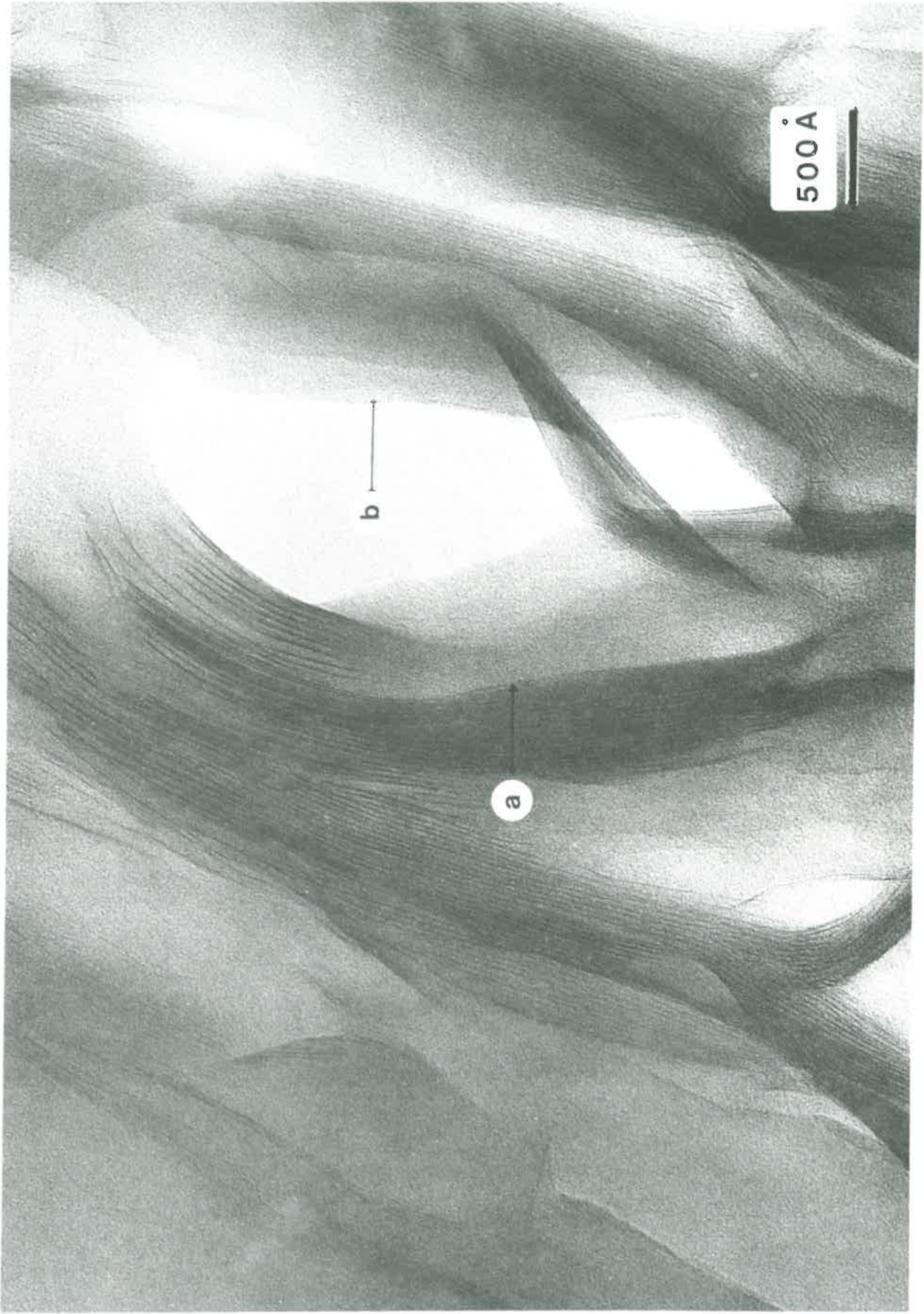


Planche VI

Montmorillonite du Wyoming Mg, saturée d'eau et observée au M.E.T.

a - particule

b - pore interparticulaire



ANNEXE I

Teneurs en eau interfoliaire estimées d'après KEHRES (1983) pour des activités de l'eau inférieures à l'unité.

d001: distance interfoliaire mesurée en Å

P mesuré: Teneur en eau (g/g) mesurée sur l'échantillon de matériau argileux brut.

P corrigé: Teneur en eau de la phase argileuse en g/g d'argile à l'état sec.

p/p₀ estimée: Valeur de l'activité de l'eau estimée d'après les isothermes de déshydratation du chapitre II.

$\Delta d001 = d001_{\text{mesuré}} - d001_{\text{état sec}}$

Eau interne: Teneur en eau interfoliaire calculée à partir de $\Delta d001$.

Montmorillonite du Wyoming Na					
d001	P mesuré	P corrigé	P/Po estimée	Δ d001	Eau interne
9,71	0,0520	0,061	0,03	0,01	-
9,73	0,0732	0,086	0,10	0,03	0,001
9,81	0,925	0,109	0,18	0,11	0,004
9,86	0,1009	0,119	0,21	0,16	0,006
10,70	0,1122	0,132	0,25	1,0	0,038
11,13	0,1214	0,143	0,25	1,43	0,054
11,38	0,1522	0,179	0,36	1,68	0,063
11,68	0,1794	0,211	0,48	1,98	0,074
12,07	0,1869	0,22	0,51	2,37	0,089
12,58	0,2262	0,266	0,61	2,88	0,108
12,65	0,2370	0,279	0,64	2,95	0,111
13,06	0,2717	0,32	0,69	3,36	0,126
15,33	0,3391	0,399	0,88	5,63	0,211
15,88	0,3495	0,411	0,91	6,18	0,232
18,55	0,3892	0,458	0,925	8,85	0,332
18,55	0,4019	0,473	0,94	8,85	0,332
19,36	0,4673	0,550	0,95	9,66	0,362

Montmorillonite du Wyoming K					
d001	P mesuré	P corrigé	P/Po estimée	Δ d001	Eau interne
10,08	0,0414	0,049	0,03	0,28	0,01
10,39	0,0443	0,052	0,10	0,59	0,012
10,39	0,0782	0,092	0,30	0,59	0,022
10,70	0,0928	0,109	0,37	0,9	0,033
11,13	0,1155	0,136	0,42	1,33	0,049
11,20	0,1257	0,147	0,58	1,4	0,052
11,87	0,1307	0,154	0,60	2,07	0,076
12,39	0,1634	0,192	0,68	2,59	0,095
12,51	0,1939	0,228	0,79	2,71	0,10
15,33	0,3142	0,370	0,97	5,53	0,204
15,88	0,3358	0,395	0,972	6,08	0,224
16,05	0,4	0,471	0,977	6,25	0,23
16,23	0,4336	0,51	0,978	6,43	0,237

Montmorillonite de Camp-Berteaux Na

d001	P mesuré	P corrigé	P/Po estimée	Δ d001	Eau interne
9,88	0,045	0,055	0,002	0,08	0,003
10,24	0,0744	0,09	0,05	0,44	0,016
10,47	0,0968	0,118	0,06	0,67	0,025
11,21	0,1299	0,158	0,20	1,41	0,052
11,58	0,1474	0,18	0,26	1,78	0,066
11,78	0,1658	0,202	0,31	1,98	0,074
12,66	0,2073	0,253	0,46	2,86	0,106
13,06	0,2295	0,271	0,50	3,26	0,121
15,02	0,2810	0,343	0,66	5,22	0,194
15,17	0,2833	0,353	0,67	5,37	0,20
15,68	0,3038	0,370	0,70	5,88	0,219
15,68	0,4021	0,49	0,85	5,88	0,219
16,23	0,4301	0,525	0,88	6,43	0,239
16,78	0,4664	0,569	0,91	6,98	0,260

Montmorillonite de Camp-Berteaux K

d001	P mesuré	P corrigé	P/Po estimée	Δ d001	Eau interne
10,16	0,0588	0,072	0,10	0,86	0,009
10,24	0,1123	0,137	0,42	0,34	0,012
10,32	0,1590	0,194	0,65	0,42	0,015
10,38	0,2005	0,245	0,74	0,48	0,017
10,39	0,2077	0,253	0,76	0,49	0,018
10,54	0,2139	0,261	0,79	0,64	0,023
11,38	0,2487	0,303	0,82	1,48	0,054
12,28	0,2995	0,365	0,87	2,38	0,087
12,51	0,3102	0,378	0,89	2,61	0,095

Nontronite de Pennsylvanie Na

d001	P mesuré	P corrigé	P/Po estimée	Δd001	Eau interne
9,82	0,0249	0,029		0,12	0,004
10,06	0,0634	0,075	0,002	0,39	0,013
10,13	0,0638	0,075	0,002	0,43	0,015
10,70	0,0672	0,079	0,01	1,00	0,035
11,97	0,1150	0,135	0,07	2,27	0,078
12,10	0,1207	0,142	0,08	2,40	0,083
12,60	0,1542	0,181	0,20	2,9	0,10
12,72	0,1729	0,203	0,25	3,02	0,104
12,84	0,1915	0,225	0,34	3,14	0,108
12,84	0,2152	0,253	0,42	3,14	0,108
12,98	0,2170	0,255	0,42	3,28	0,113
14,17	0,2413	0,284	0,46	4,47	0,154
15,02	0,2575	0,303	0,52	5,32	0,184
15,41	0,2769	0,326	0,58	5,71	0,197
15,41	0,3184	0,375	0,70	5,71	0,197
15,65	0,3353	0,394	0,74	5,95	0,205
16,23	0,3657	0,430	0,80	6,53	0,225

Hectorite d'Hector Mg

d001	P mesuré	P corrigé	P/Po estimée	Δd001	Eau interne
11,12	0,0333	0,0426	0,01	1,42	0,0544
11,78	0,0612	0,0765	0,09	2,08	0,079
12,62	0,1028	0,1285	0,26	2,92	0,1118
12,75	0,1058	0,1323	0,30	3,05	0,1168
12,84	0,1137	0,1421	0,36	3,14	0,1202
13,32	0,1215	0,1519	0,39	3,62	0,14
13,97	0,1807	0,2259	0,67	4,97	0,1635
14,33	0,1861	0,2326	0,70	4,63	0,1773
14,41	0,2087	0,2609	0,82	4,71	0,1804
14,57	0,2711	0,3389	0,95	4,87	0,19
15,41	0,3458	0,4323	0,97	5,71	0,22
16,60	0,3645	0,4556	0,98	6,90	0,264
20,07	0,4984	0,6230	0,99	10,37	0,40

Nontronite de Pennsylvanie Ca					
d001	P mesuré	P corrigé	P/Po estimée	Δ d001	Eau interne
11,30	0,1006	0,1184	0,03	1,7	0,0588
12,17	0,1275	0,1500	0,045	2,57	0,0289
12,28	0,1451	0,1707	0,11	2,68	0,0927
12,62	0,1702	0,2002	0,22	3,02	0,1045
12,69	0,1782	0,2096	0,25	3,09	0,1069
14,27	0,2313	0,2721	0,40	4,67	0,1616
15,00	0,2902	0,3414	0,64	5,4	0,1869
15,00	0,3032	0,3567	0,67	5,4	0,1869
15,02	0,3118	0,3668	0,70	5,42	0,1876
15,33	0,3295	0,3876	0,73	5,73	0,1983
15,52	0,3319	0,3905	0,79	5,92	0,2049
15,88	0,3951	0,4648	0,90	6,28	0,2173
16,05	0,4316	0,5078	0,95	6,45	0,2232
16,41	0,4988	0,5868	0,974	6,81	0,2357

Nontronite de Pennsylvanie Mg					
d001	P mesuré	P corrigé	P/Po estimée	Δ d001	Eau interne
10,74	0,0856	0,1007	0,003	1,14	0,0397
12,17	0,1620	0,1906	0,11	2,57	0,0896
12,40	0,1676	0,1972	0,14	2,80	0,0976
12,50	0,1747	0,2055	0,20	2,90	0,1011
12,69	0,1884	0,2216	0,28	3,09	0,1077
13,32	0,2254	0,2652	0,41	3,72	0,1297
13,67	0,2550	0,30	0,57	4,07	0,1419
14,41	0,2817	0,3314	0,60	4,61	0,1677
14,41	0,3046	0,3584	0,70	4,81	0,1677
15,02	0,3486	0,4101	0,82	5,42	0,1889
15,33	0,3777	0,4444	0,85	5,73	0,1997
15,50	0,3916	0,4607	0,90	5,90	0,2057
16,05	0,4278	0,5033	0,95	6,45	0,2248
16,05	0,4499	0,5293	0,96	6,45	0,2248
16,88	0,4736	0,5572	0,965	7,28	0,2538

Montmorillonite du Wyoming Ca

d001	P mesuré	P corrigé	P/Po estimée	Δ d001	Eau interne
11,13	0,0961	0,1131	0,12	1,53	0,0576
11,30	0,0976	0,1148		1,70	0,0639
12,13	0,1212	0,1426	0,21	2,53	0,0952
12,20	0,1246	0,1466	0,22	2,60	0,0978
12,51	0,1395	0,1641	0,28	2,91	0,1095
12,62	0,1963	0,2309	0,59	3,02	0,1136
12,84	0,2088	0,2456	0,67	3,24	0,1219
13,71	0,2246	0,2642	0,71	4,11	0,1546
15,17	0,2744	0,3228	0,90	5,57	0,2095
15,25	0,2895	0,3406	0,93	5,65	0,2125
15,33	0,3045	0,3582	0,95	5,73	0,2155
15,68	0,3250	0,3824	0,96	6,08	0,2287

Hectorite d'Hector Ca

d001	P mesuré	P corrigé	P/Po estimée	Δ d001	Eau interne
9,82	0,0366	0,0458	0,03	0,12	0,0046
10,79	0,0582	0,0728	0,10	1,09	0,0415
11,21	0,1293	0,1616	0,49	1,51	0,0575
12,73	0,1917	0,2396	0,82	3,03	0,1154
13,06	0,2198	0,2748	0,91	3,36	0,1280
13,84	0,2543	0,3179	0,95	4,14	0,1577
15,49	0,3233	0,4041	0,981	5,79	0,2205
16,41	0,4246	0,5308	0,99	6,71	0,2556

Vermiculite de Santa Ollala Ca

d001	P mesuré	P corrigé	P/Po estimée	Δ d001	Eau interne
10,08	0,0968	0,0968	0,03	0,08	0,0029
11,78	0,1992	0,1992	0,60	1,78	0,0650
11,78	0,2055	0,2055	0,61	1,78	0,650
11,87	0,2282	0,2282	0,72	1,87	0,0683
11,97	0,3029	0,3029	0,91	1,97	0,072
12,16	0,3065	0,3065		2,16	0,0789
12,17	0,3242	0,3242	0,95	2,17	0,0793
13,86	0,3570	0,3570	0,96	3,86	0,1410
14,87	0,3750	0,3750		4,87	0,1779
15,02	0,4500	0,4500	0,985	5,02	0,1833
15,33	0,4731	0,4731		5,33	0,1947
15,33	0,4813	0,4813	0,987	5,33	0,1947

Vermiculite de Santa Ollala Mg

d001	P mesuré	P corrigé	P/Po estimée	Δ d001	Eau interne
11,38	0,1241	0,1241	0,25	1,38	0,0512
11,38	0,1517	0,1517	0,60	1,38	0,0512
11,58	0,2724	0,2724	0,96	1,58	0,0586
11,78	0,3103	0,3103		1,78	0,0660
12,07	0,3228	0,3228		2,07	0,0767
13,12	0,3950	0,3950	0,981	3,12	0,1157
13,71	0,4153	0,4153		3,71	0,1375
14,11	0,4153	0,4153		4,11	0,1524
14,48	0,4207	0,4207	0,984	4,48	0,1661
14,48	0,4483	0,4483	0,99	4,48	0,1661

Montmorillonite du Wyoming Mg

d001	P mesuré	P corrigé	P/Po estimée	Δ d001	Eau interne
11,13	0,06	0,0706		1,63	0,0618
11,29	0,068	0,08	0,02	1,79	0,0679
11,38	0,069	0,0812		1,88	0,071
11,68	0,0756	0,0889		2,18	0,0827
11,87	0,0789	0,0928	0,04	2,37	0,0899
12,07	0,1076	0,1266	0,09	2,57	0,0975
12,40	0,1142	0,1344	0,11	2,90	0,1100
12,52	0,1180	0,1388		3,02	0,1145
12,55	0,1244	0,1464	0,175	3,05	0,1157
12,84	0,1395	0,1641	0,22	3,34	0,1267
14,11	0,1886	0,2219	0,44	4,61	0,1748
14,29	0,2040	0,24	0,52	4,79	0,1816
14,40	0,2138	0,2515	0,54	4,90	0,1858
14,57	0,2151	0,2531		5,07	0,1923
15,55	0,2870	0,3376	0,88	6,05	0,2294
15,88	0,3143	0,3698	0,92	6,38	0,2419
16,05	0,3664	0,4311	0,955	6,55	0,2484
17,11	0,4050	0,4765	0,97	7,61	0,2886
18,60	0,4583	0,5392	0,98	9,10	0,3451
19,07	0,4756	0,5595	0,982	9,57	0,3629

Montmorillonite de Camp-Berteaux Mg

d001	P mesuré	P corrigé	P/Po estimée	Δ d001	Eau interne
11,53	0,0652	0,0795	0,01	1,93	0,073
12,47	0,1046	0,1276		2,87	0,1085
12,60	0,1100	0,1341		2,00	0,1135
12,84	0,1161	0,1416	0,02	3,24	0,1225
13,54	0,1354	0,1651	0,05	3,94	0,1490
13,59	0,1405	0,1713	0,07	3,99	0,1509
13,84	0,2037	0,2484	0,26	4,24	0,1604
15,02	0,2556	0,3117	0,47	5,42	0,2050
15,41	0,2607	0,3179	0,48	5,81	0,2197
15,41	0,2719	0,3316	0,54	5,81	0,2197
15,63	0,2923	0,3565	0,60	6,03	0,2280
15,88	0,3198	0,39	0,74	6,28	0,2375
16,60	0,3422	0,4173	0,80	7,00	0,2647
18,47	0,3910	0,4768	0,87	8,87	0,3354

Montmorillonite de Camp-Berteaux Ca

d001	P mesuré	P corrigé	P/Po estimée	Δ d001	Eau interne
11,04	0,1048	0,1278	0,02	1,34	0,0501
11,78	0,1567	0,1911	0,57	2,08	0,0778
12,40	0,1680	0,2049	0,19	2,70	0,1010
12,56	0,1709	0,2084		2,86	0,1070
12,70	0,1727	0,2106		3,00	0,1122
12,84	0,1746	0,2129	0,22	3,14	0,1175
14,11	0,2064	0,2517	0,30	4,41	0,1650
15,02	0,2348	0,2863	0,40	5,32	0,1990
15,17	0,2476	0,3020	0,47	5,47	0,2057
15,33	0,2521	0,3074	0,49	5,63	0,2106
15,85	0,2766	0,3373		6,15	0,2301
16,05	0,2857	0,3484	0,60	6,35	0,2376
16,41	0,2878	0,3510	0,64	6,71	0,2510

Vermiculite de Santa Ollala Na

d001	P mesuré	P corrigé	P/Po estimée	Δ d001	Eau interne
11,38	0,0896	0,0896	0,10	1,58	0,057
11,62	0,1083	0,1083	0,12	1,82	0,066
11,78	0,1106	0,1106	0,26	1,98	0,072
12,16	0,1227	0,1227	0,40	2,36	0,086
14,57	0,1548	0,1548	0,45	4,77	0,173
14,77	0,1644	0,1644	0,50	4,97	0,18
14,87	0,1746	0,1746	0,55	5,07	0,184
15,02	0,1968	0,1968	0,55	5,22	0,19
15,02	0,2192	0,2192	0,59	5,22	0,19
15,33	0,2454	0,2454	0,80	5,53	0,201
15,33	0,2573	0,2573	0,89	5,53	0,201
15,35	0,4521	0,4521	0,99	5,55	0,202

Nontronite de Pennsylvanie K

d001	P mesuré	P corrigé	P/Po estimée	Δ d001	Eau interne
10,47	0,0902	0,106	0,15	0,47	0,016
10,62	0,1563	0,184	0,28	0,62	0,021
10,66	0,1693	0,199	0,54	0,66	0,022
11,21	0,2474	0,291	0,79	1,21	0,041
12,17	0,2669	0,314	0,82	2,17	0,074
12,54	0,2883	0,339	0,86	2,54	0,086
12,62	0,2995	0,352	0,89	2,62	0,089
12,65	0,3021	0,355	0,89	2,65	0,09

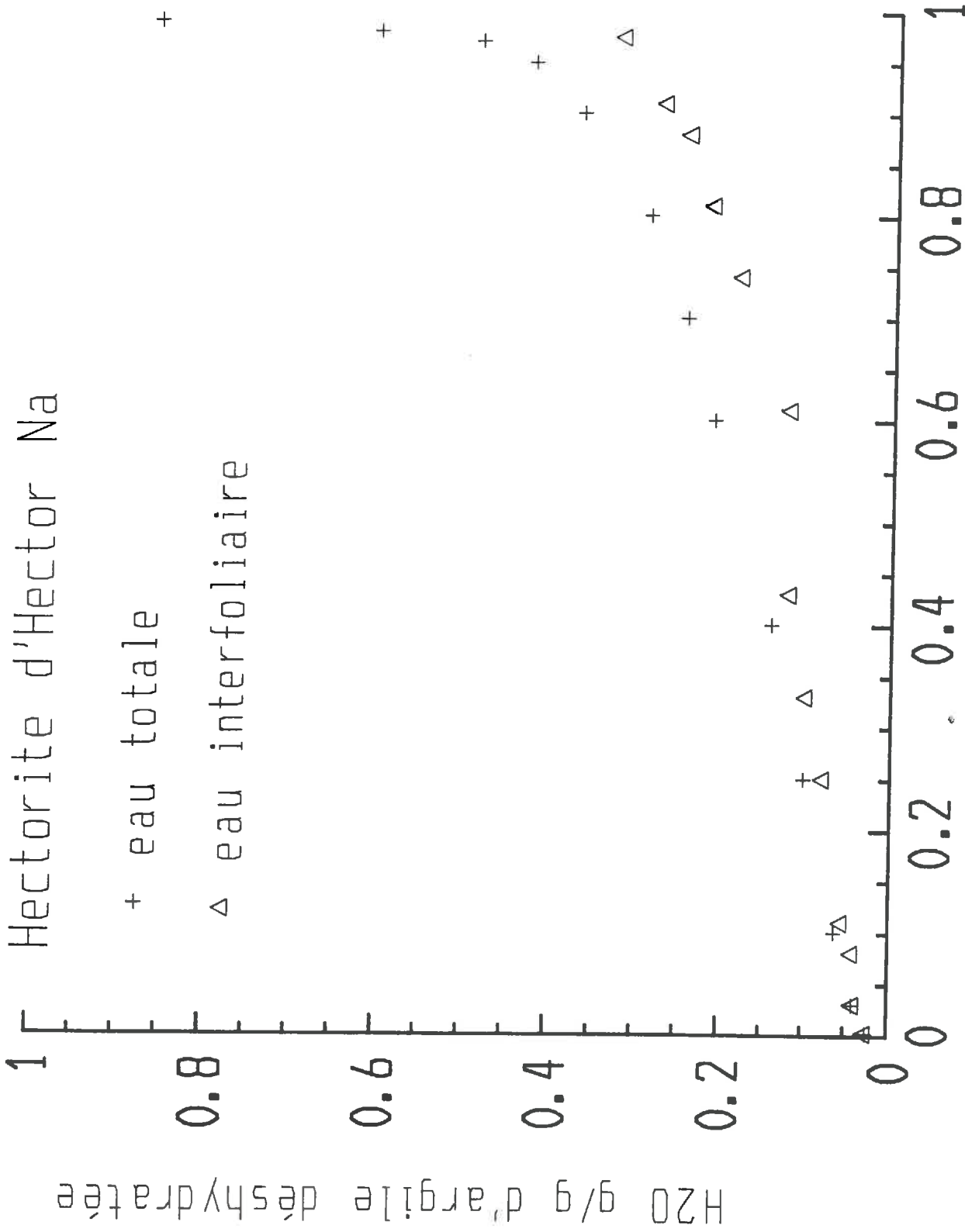
Hectorite d'Hector Na

d001	P mesuré	P corrigé	P/Po estimée	Δ d001	Eau interne
10,4	0,025	0,031	0,002	0,7	0,027
10,77	0,0391	0,049	0,03	1,07	0,041
10,84	0,0522	0,065	0,08	1,14	0,043
11,18	0,0699	0,087	0,11	1,48	0,056
11,78	0,0869	0,109	0,25	2,08	0,079
12,31	0,0997	0,125	0,33	2,61	0,099
12,84	0,1221	0,153	0,43	3,14	0,119
12,87	0,1754	0,219	0,61	3,17	0,12
14,41	0,209	0,261	0,74	4,71	0,179
15,30	0,2336	0,292	0,81	5,6	0,213
16,05	0,2614	0,327	0,88	6,35	0,241
16,79	0,306	0,383	0,91	7,09	0,269
18,10	0,4253	0,532	0,975	8,4	0,319

Hectorite d'Hector K

d001	P mesuré	P corrigé	P/Po estimée	Δ d001	Eau interne
10,18	0,1238	0,155	0,45	0,18	0,007
10,18	0,1381	0,173	0,55	0,18	0,007
10,32	0,2	0,25	0,80	0,32	0,012
10,99	0,2571	0,321	0,88	0,99	0,037
11,97	0,2930	0,366	0,93	1,97	0,074
12,95	0,3047	0,381	0,94	2,95	0,111
14,71	0,3122	0,39	0,95	4,71	0,177
16,05	0,3619	0,452	0,972	6,05	0,227
16,41	0,3850	0,481	0,975	6,41	0,241
18,55	0,5116	0,64	0,99	8,55	0,321

Hectorite d'Hector Na



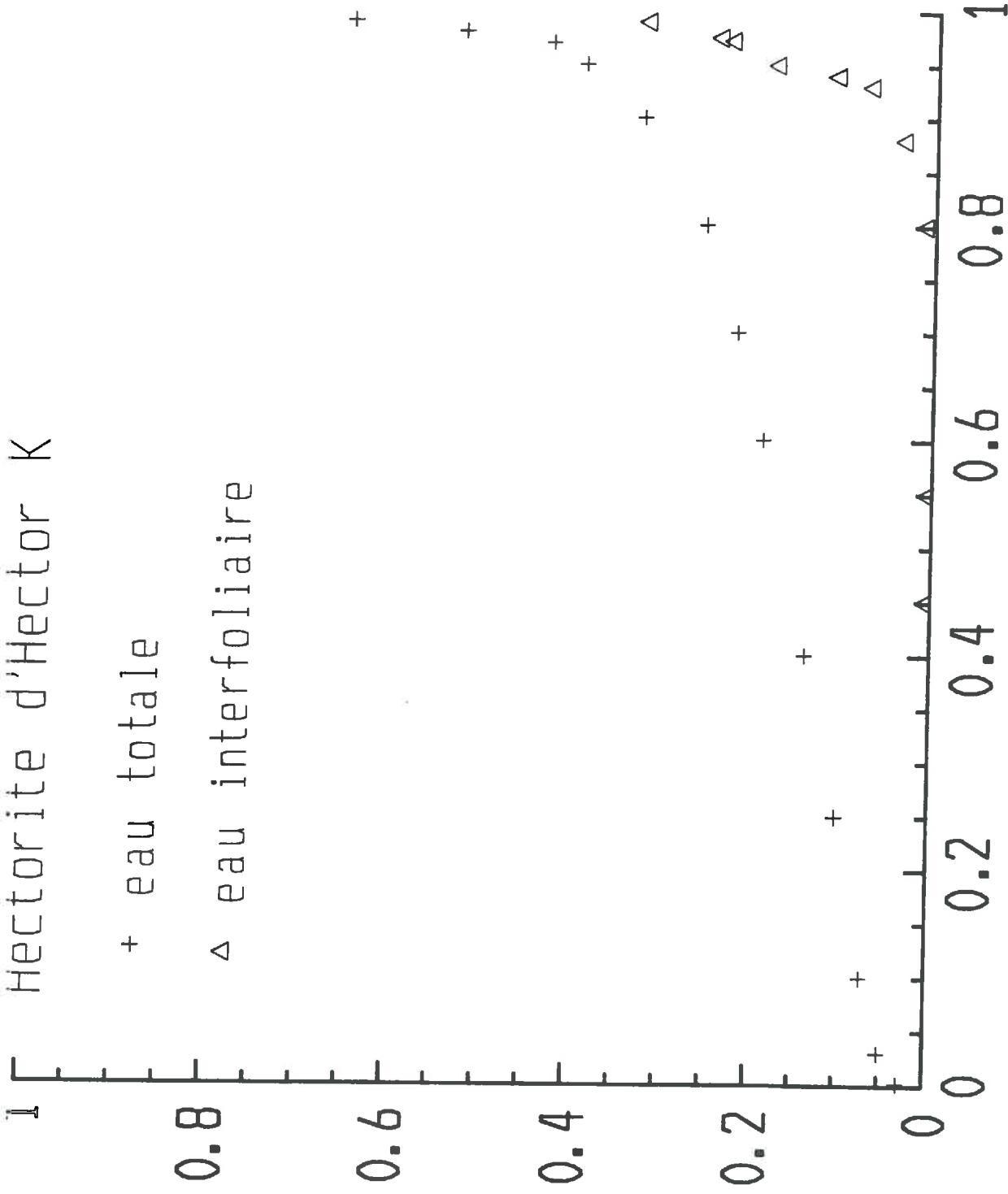
Aw: activité de l'eau

Hectorite d'Hector K

+ eau totale

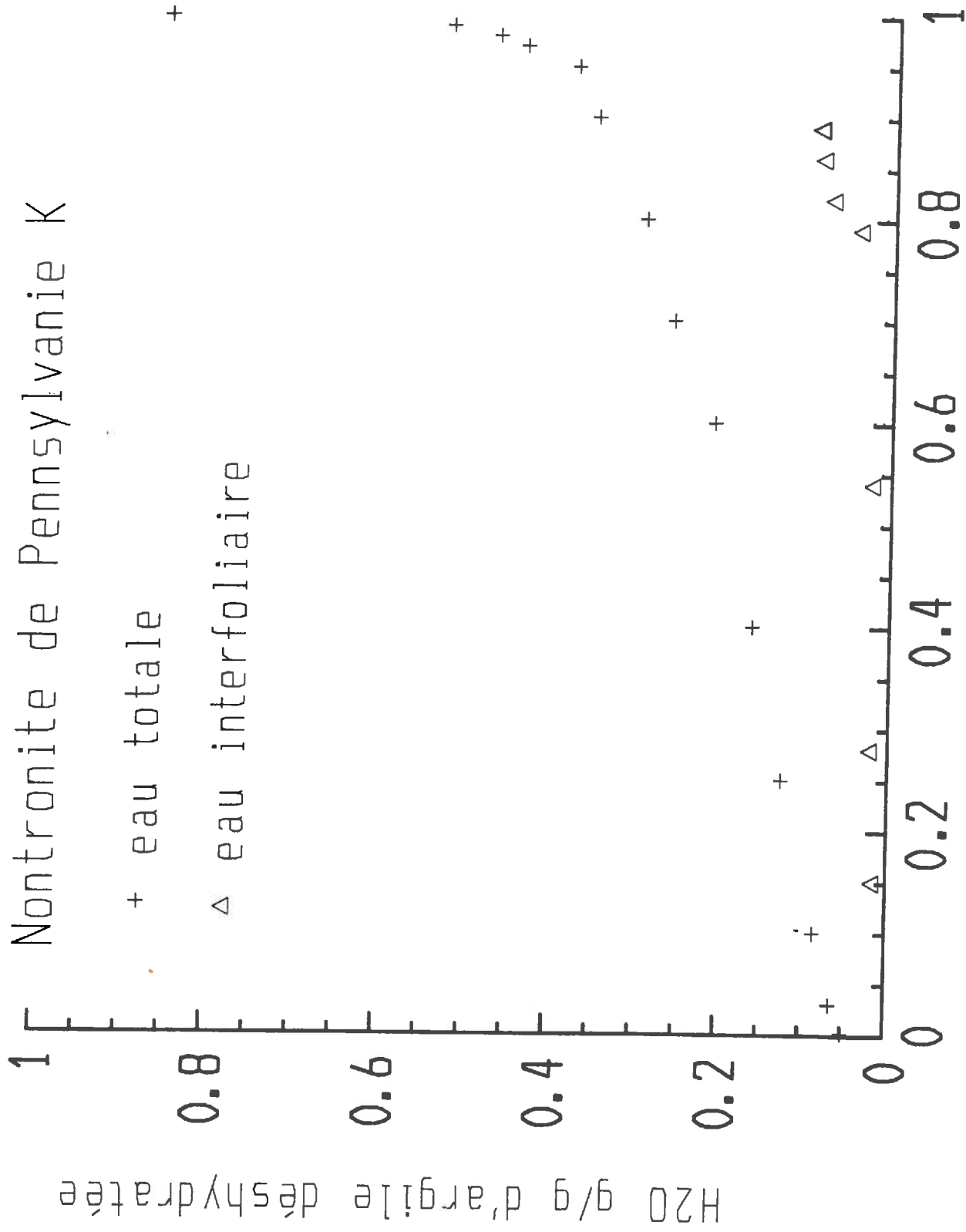
△ eau interfoliaire

H₂O g/g d'argile déshydratée



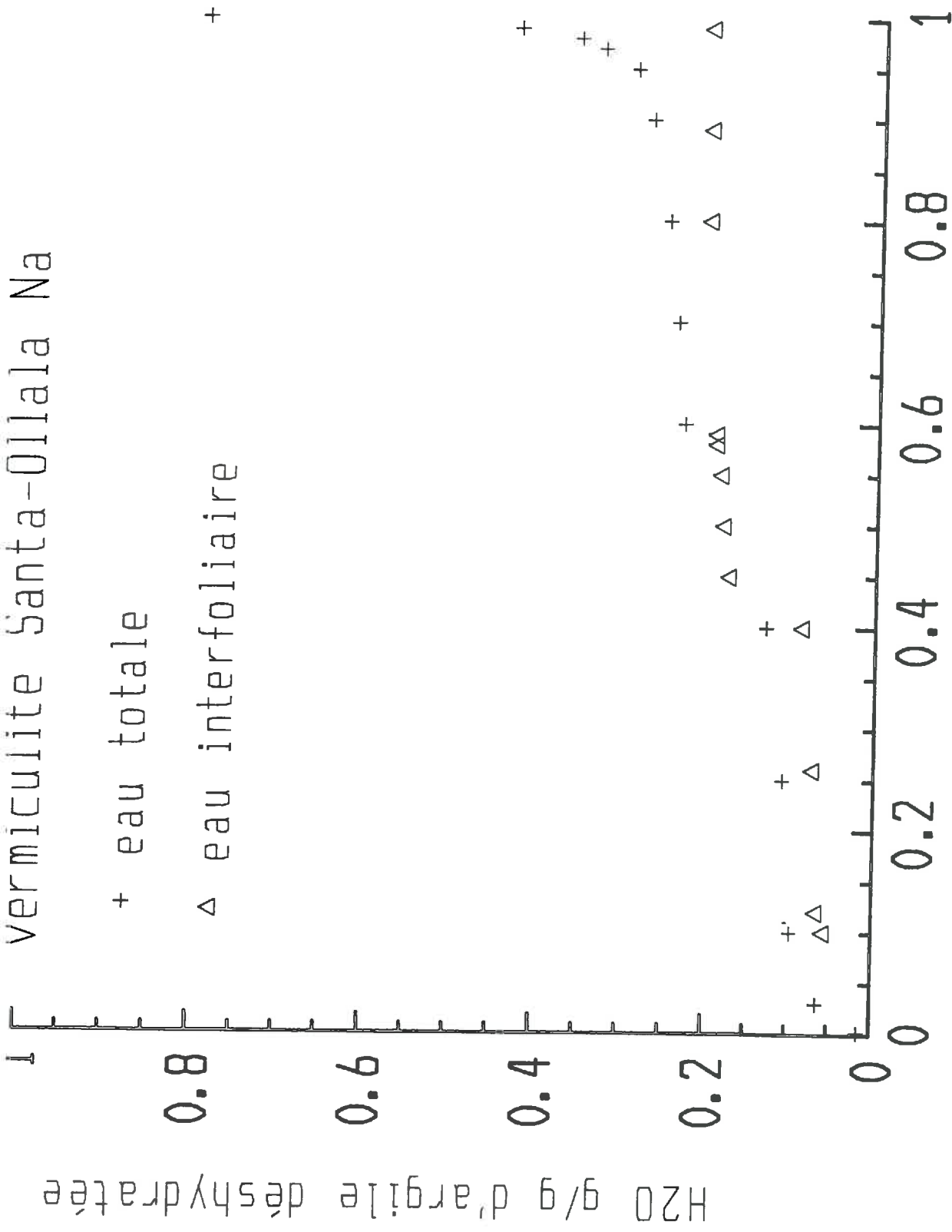
Aw: activité de l'eau

Nontronite de Pennsylvanie K



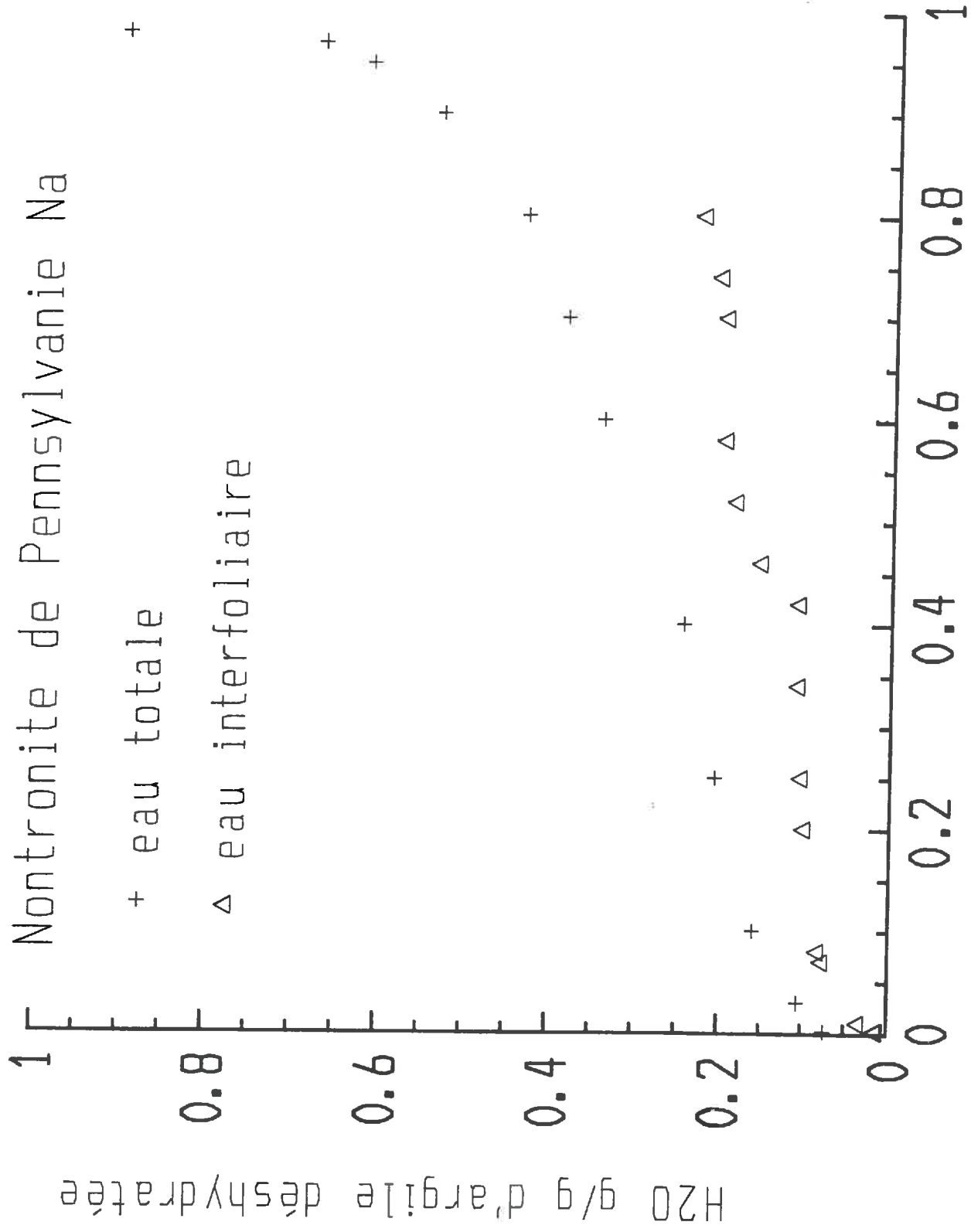
A_w: activité de l'eau

Vermiculite Santa-Ollala Na



Aw: activité de l'eau

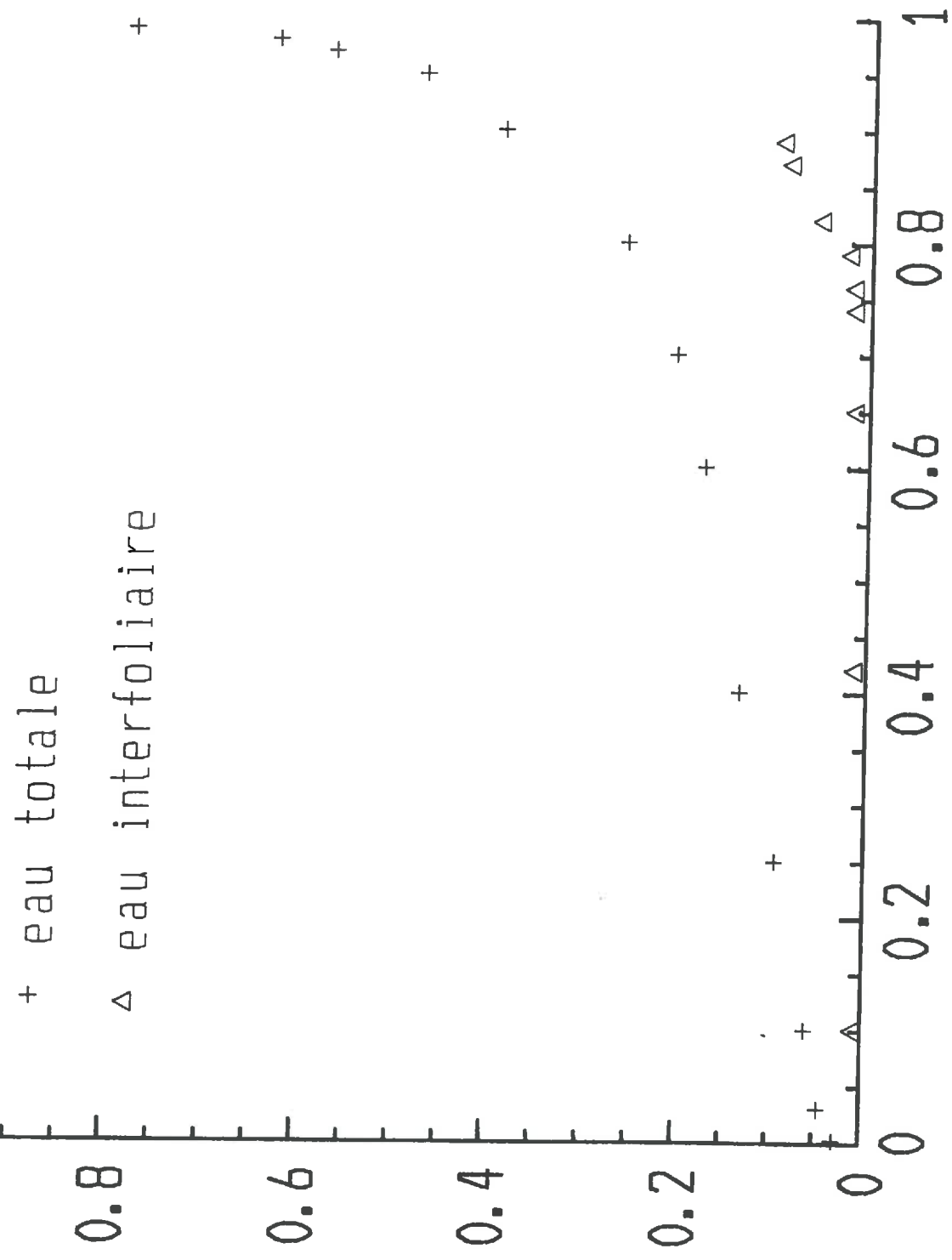
Nontronite de Pennsylvanie Na



Aw: activité de l'eau

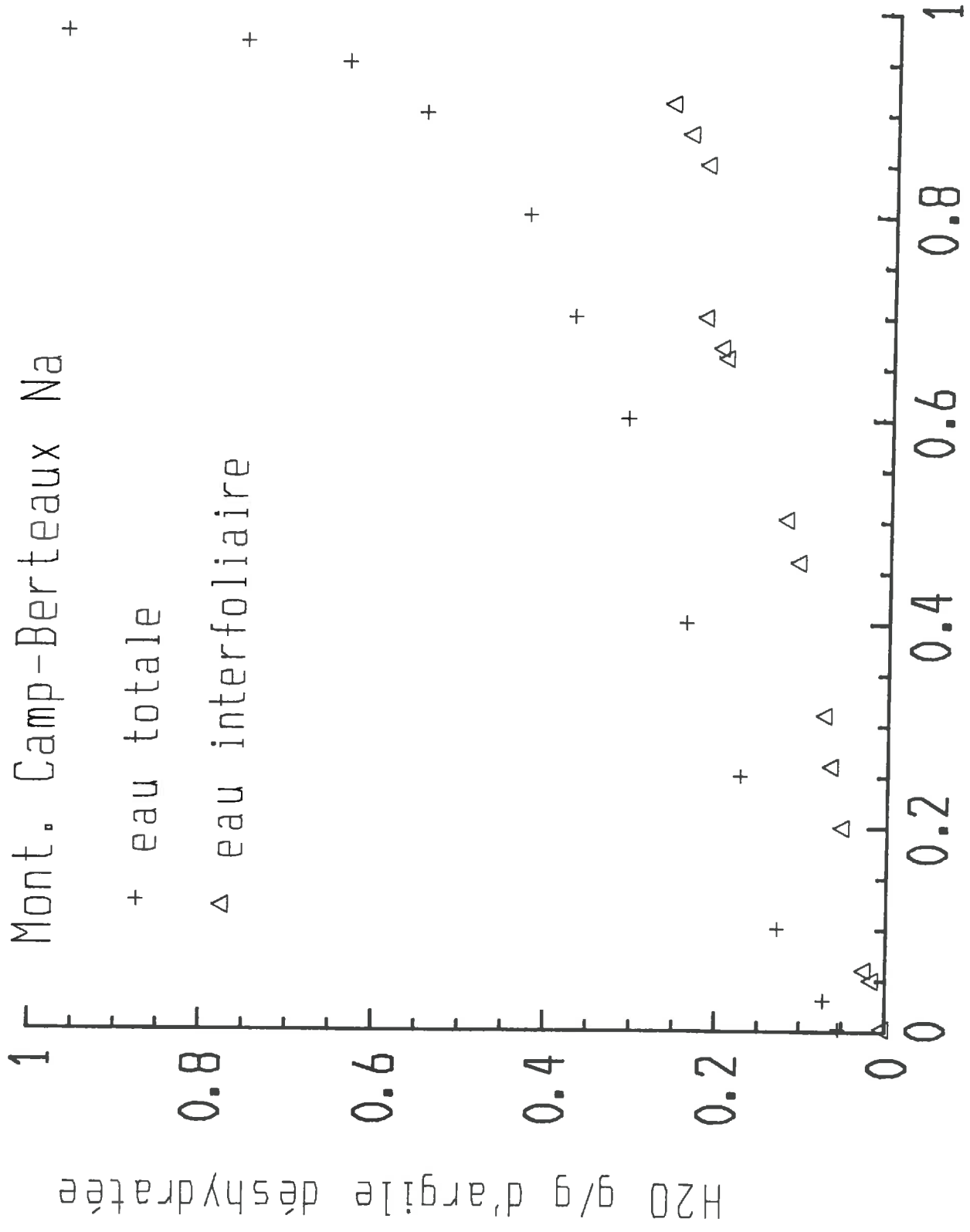
Mont. Camp-Berteaux K

H₂O g/g d'argile déshydratée



Aw: activité de l'eau

Mont. Camp-Berteaux Na



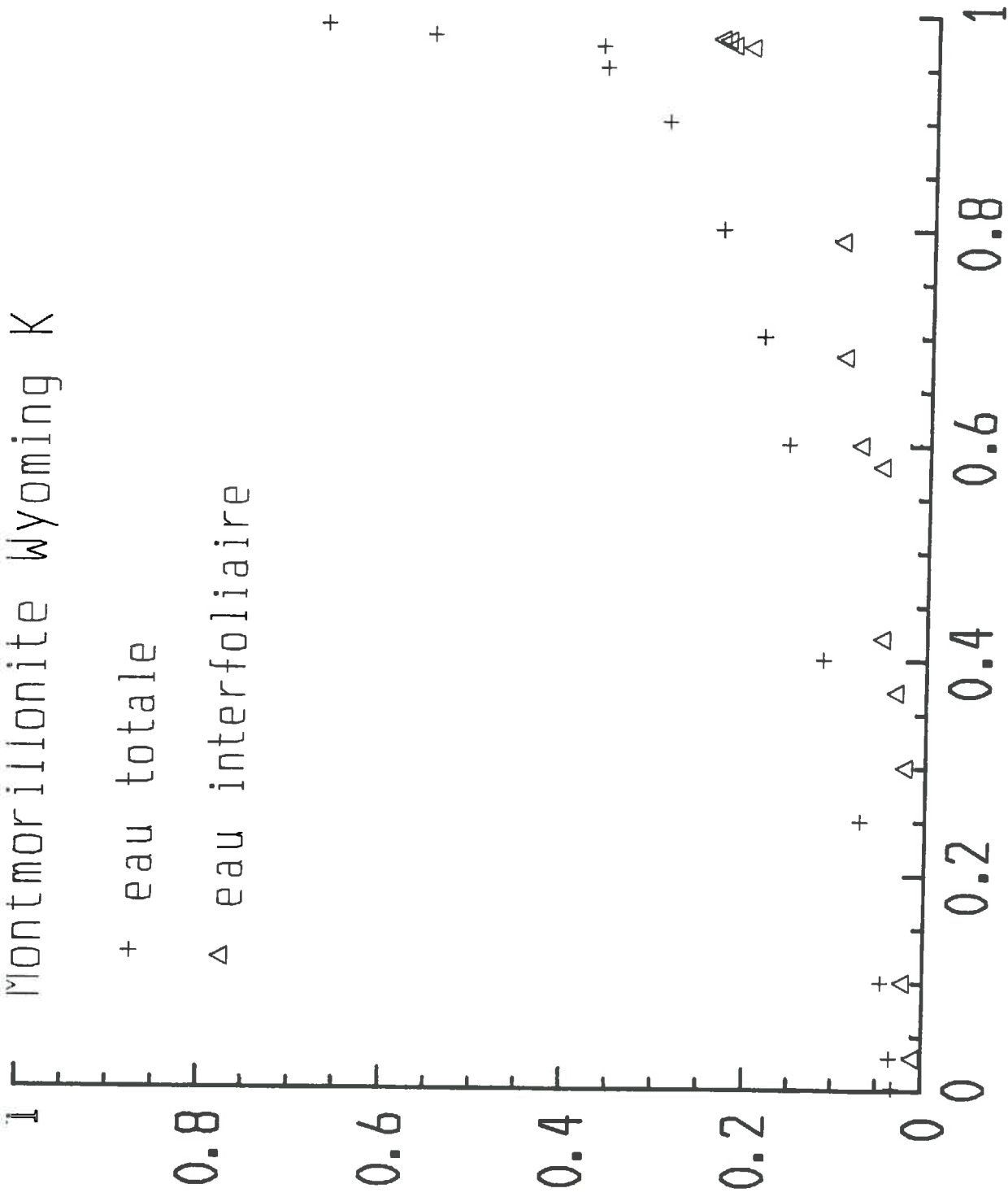
Aw: activité de l'eau

Montmorillonite Wyoming K

+ eau totale

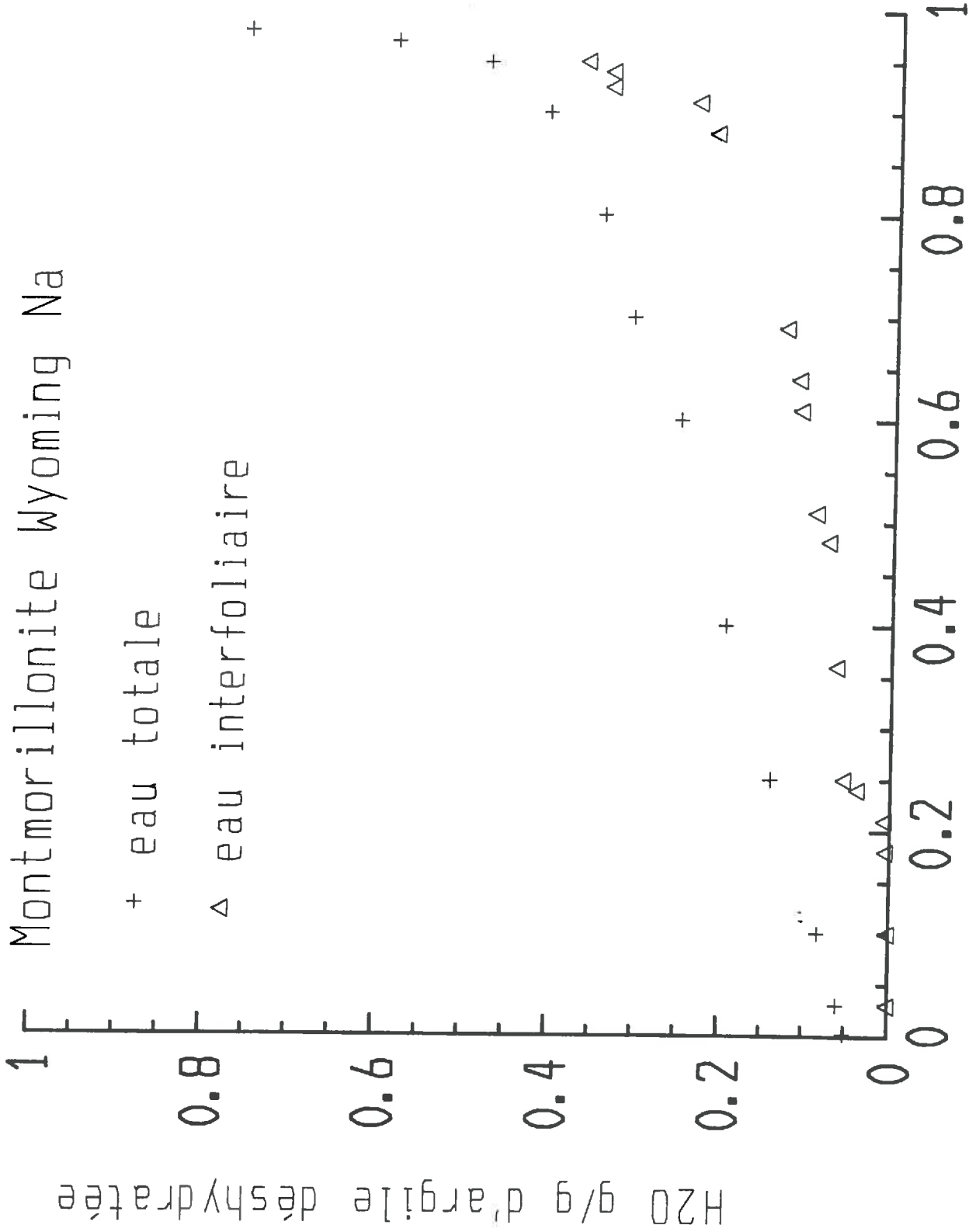
△ eau interfoliaire

H₂O g/g d'argile déshydratée



Aw: activité de l'eau

Montmorillonite Wyoming Na



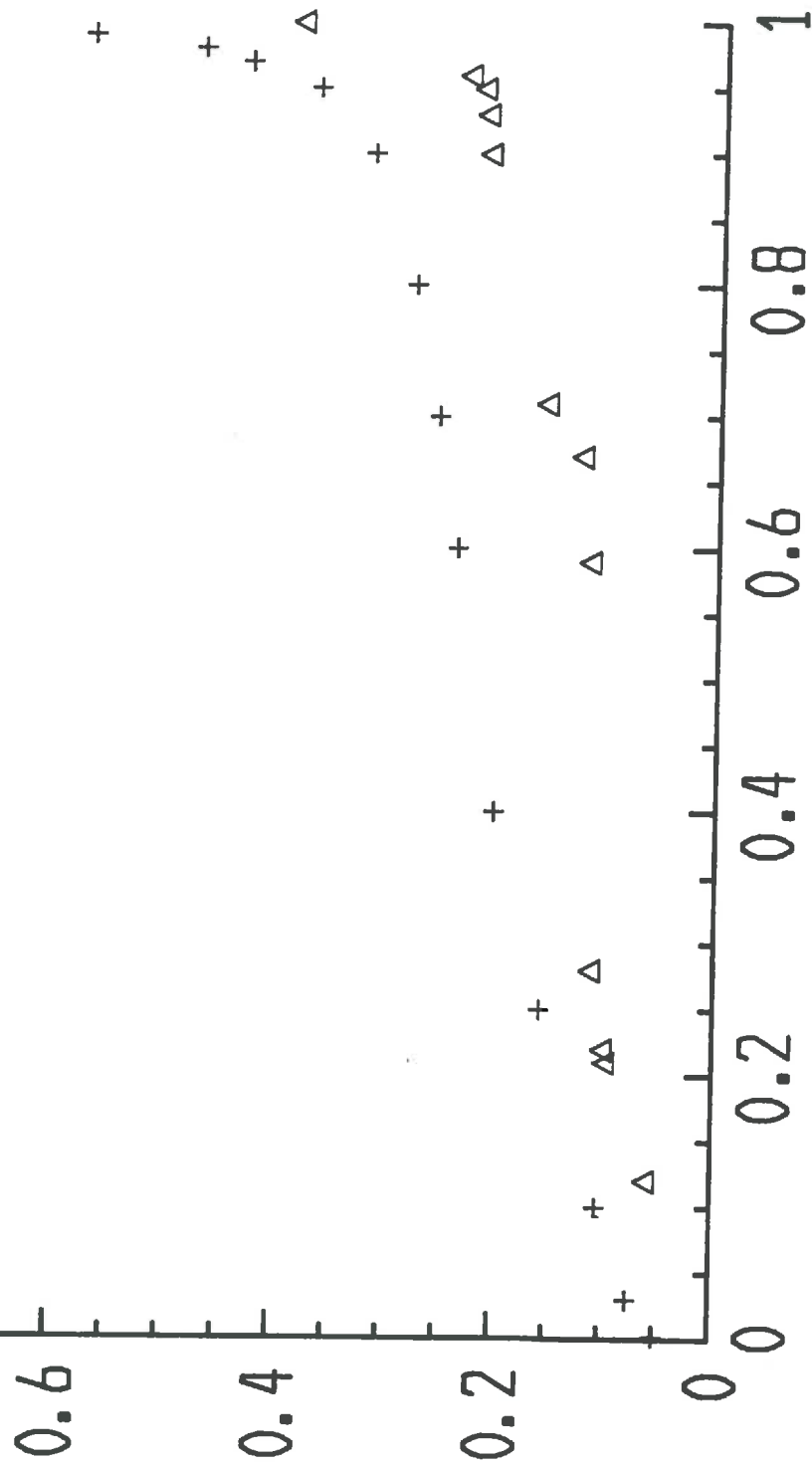
Aw: activité de l'eau

Montmorillonite Wyoming La

H₂O g / g d'argile séchée à 500 °C

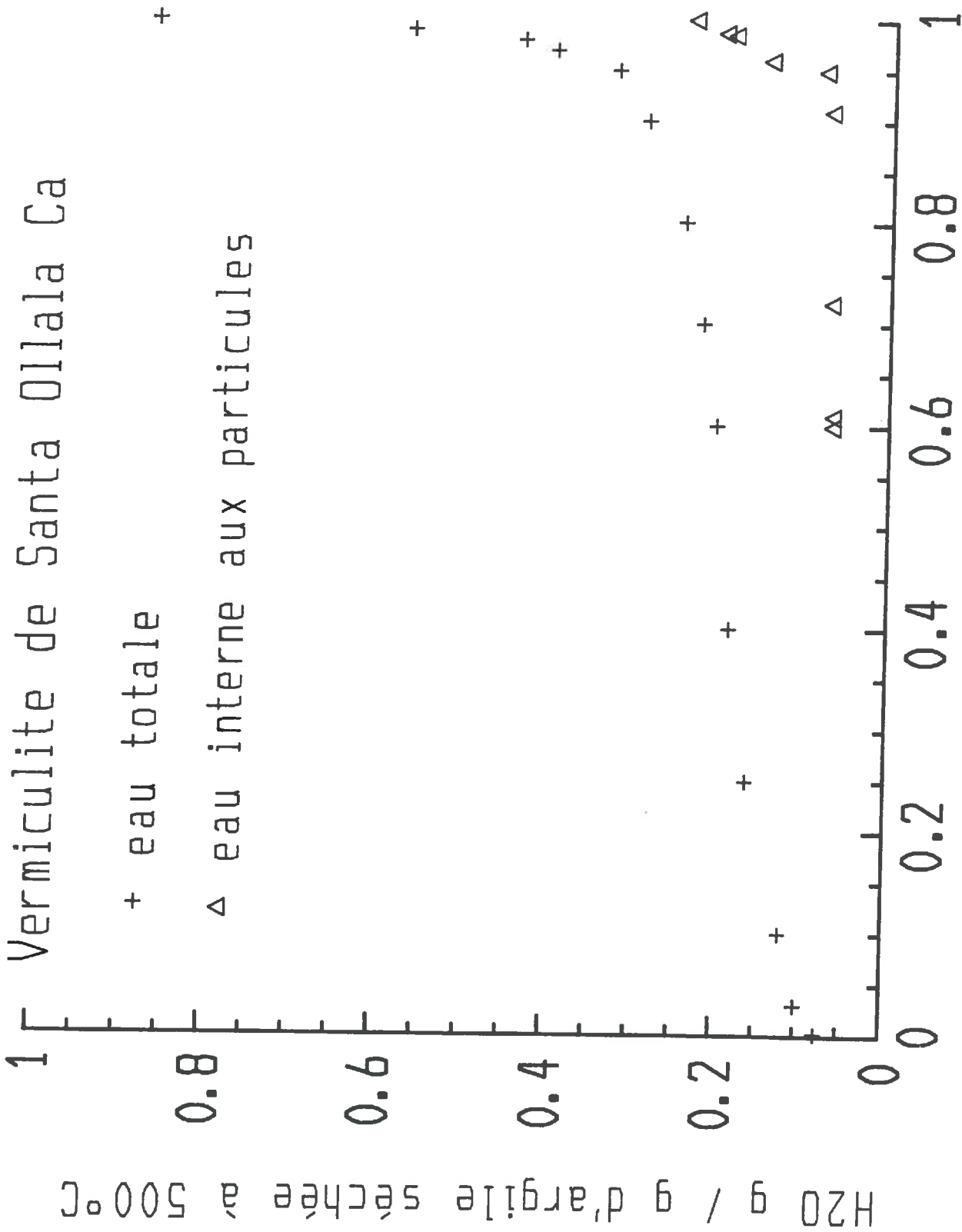
+ eau totale

Δ eau interne aux particules



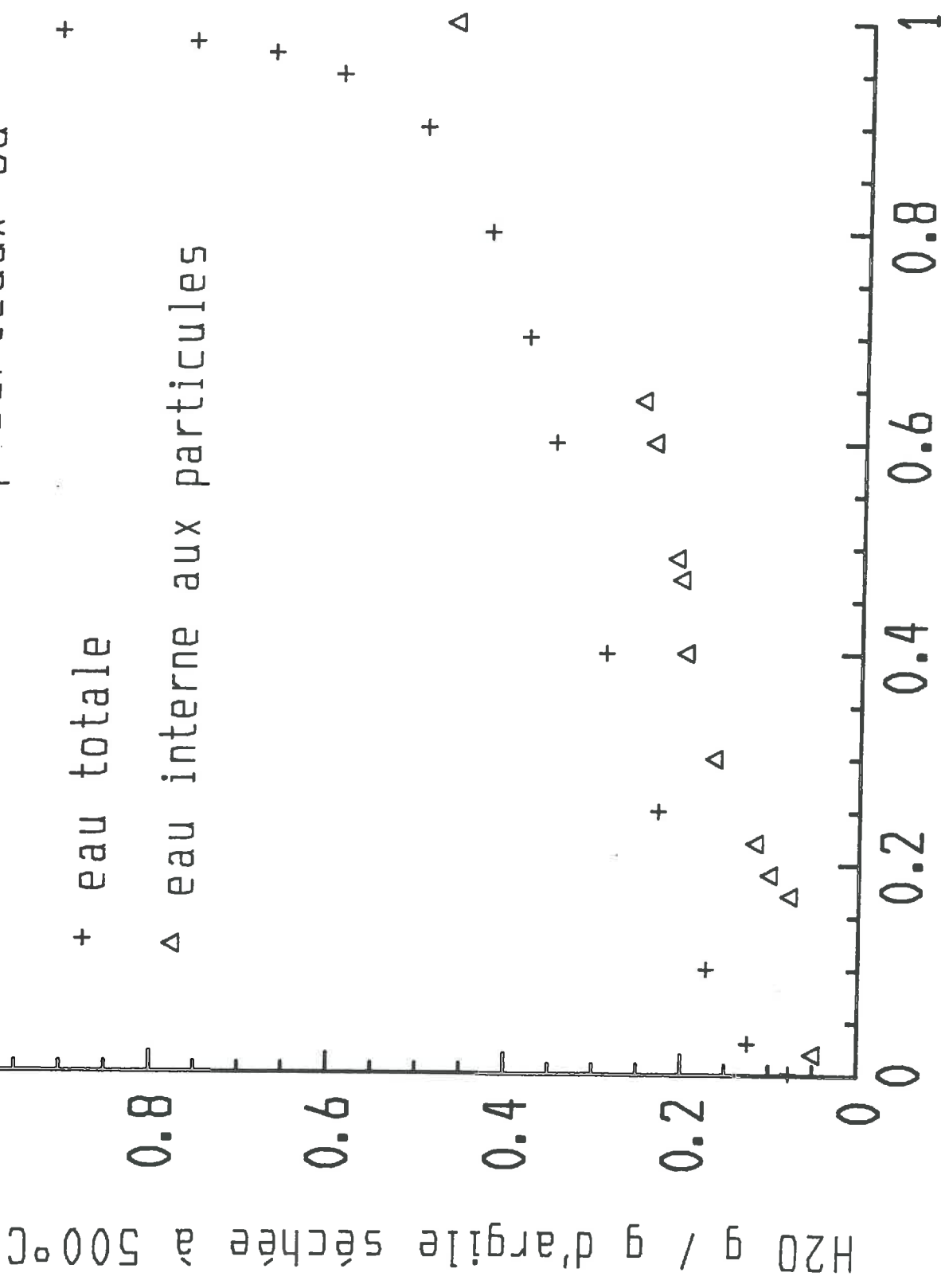
Aw: activité de l'eau

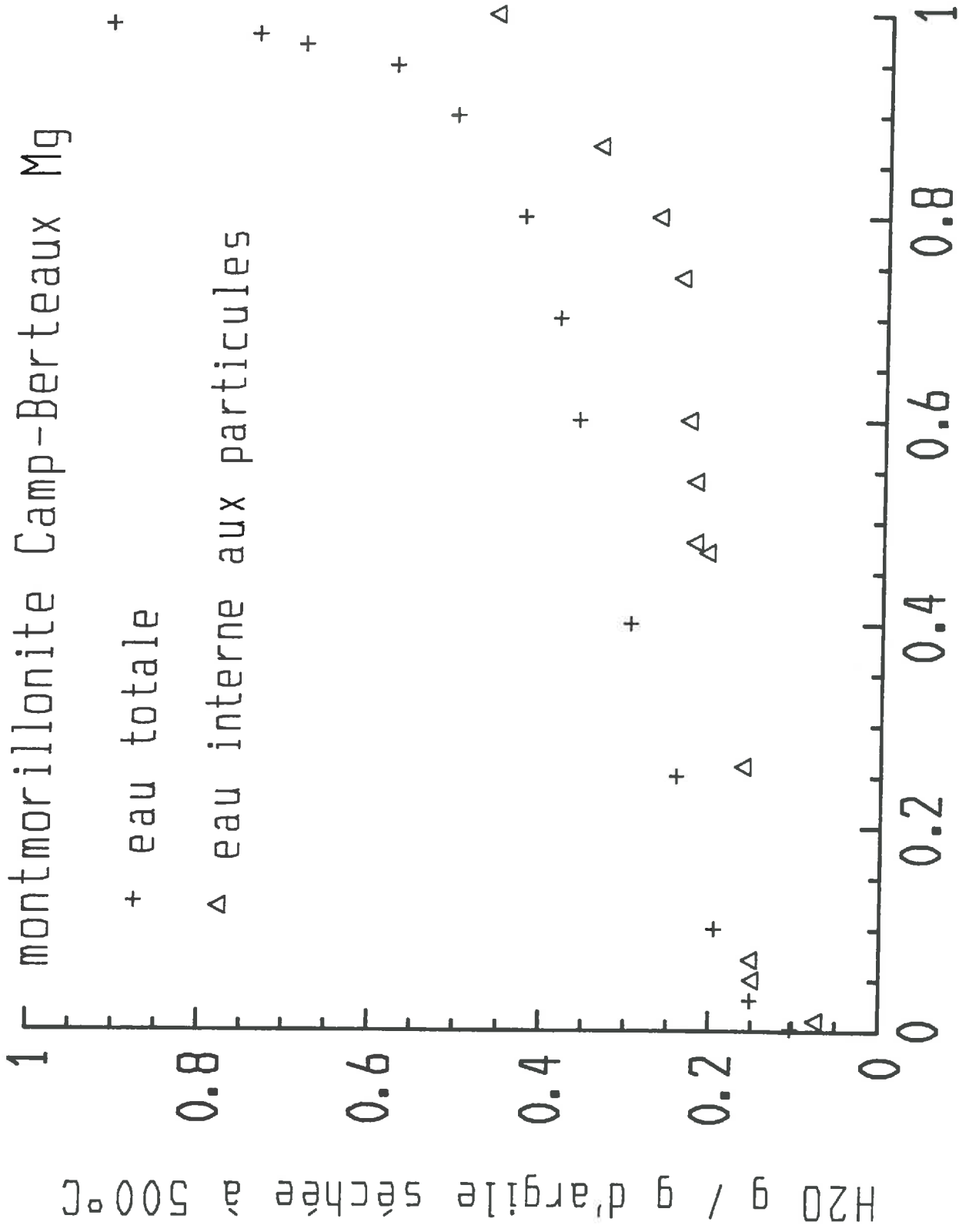
Vermiculite de Santa Ollala Ca



A_w : activité de l'eau

montmorillonite Camp-Berteaux Ca



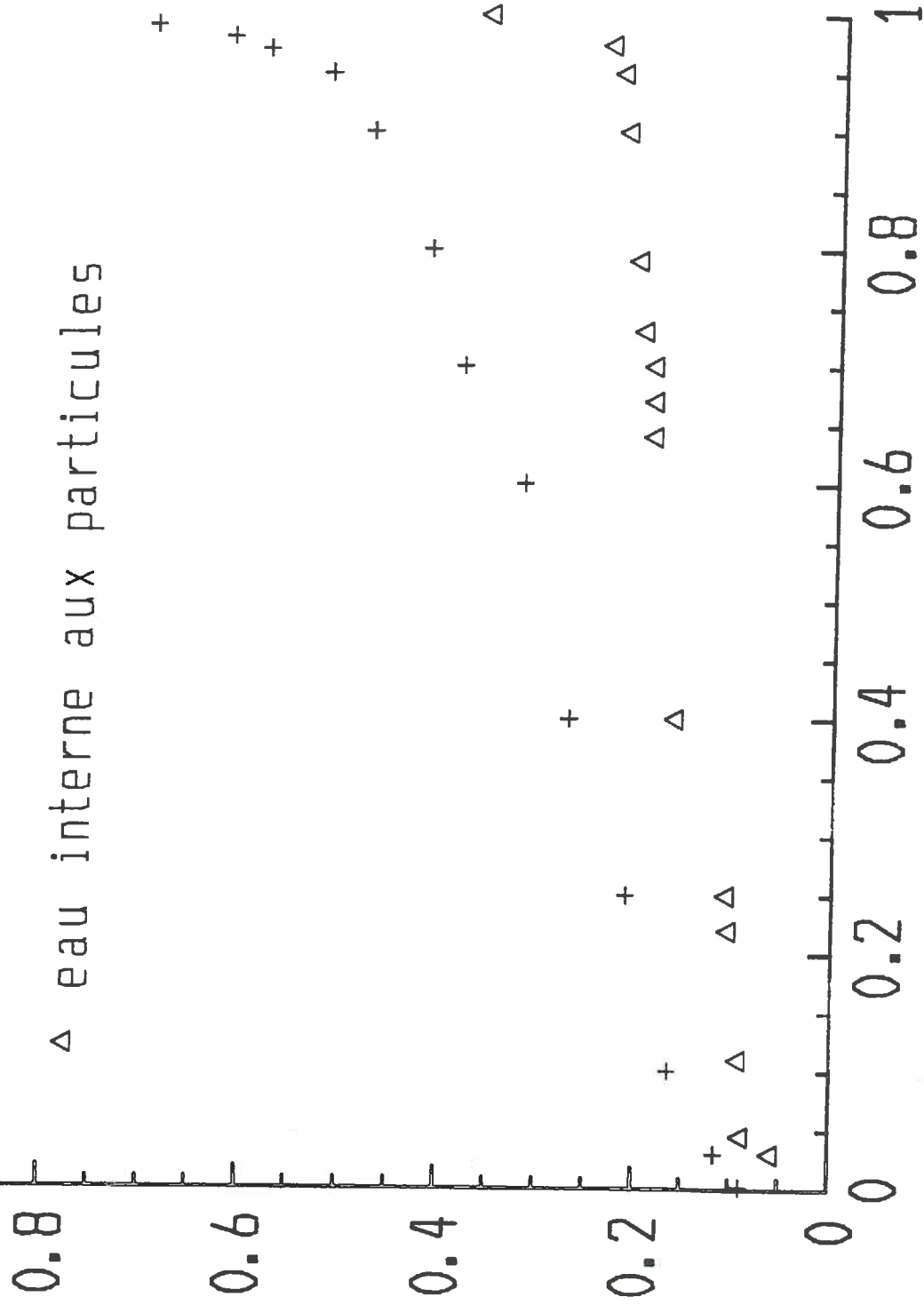


UNIVERSITY OF PENNSYLVANIA

H₂O g / g d'argile séchée à 500 °C

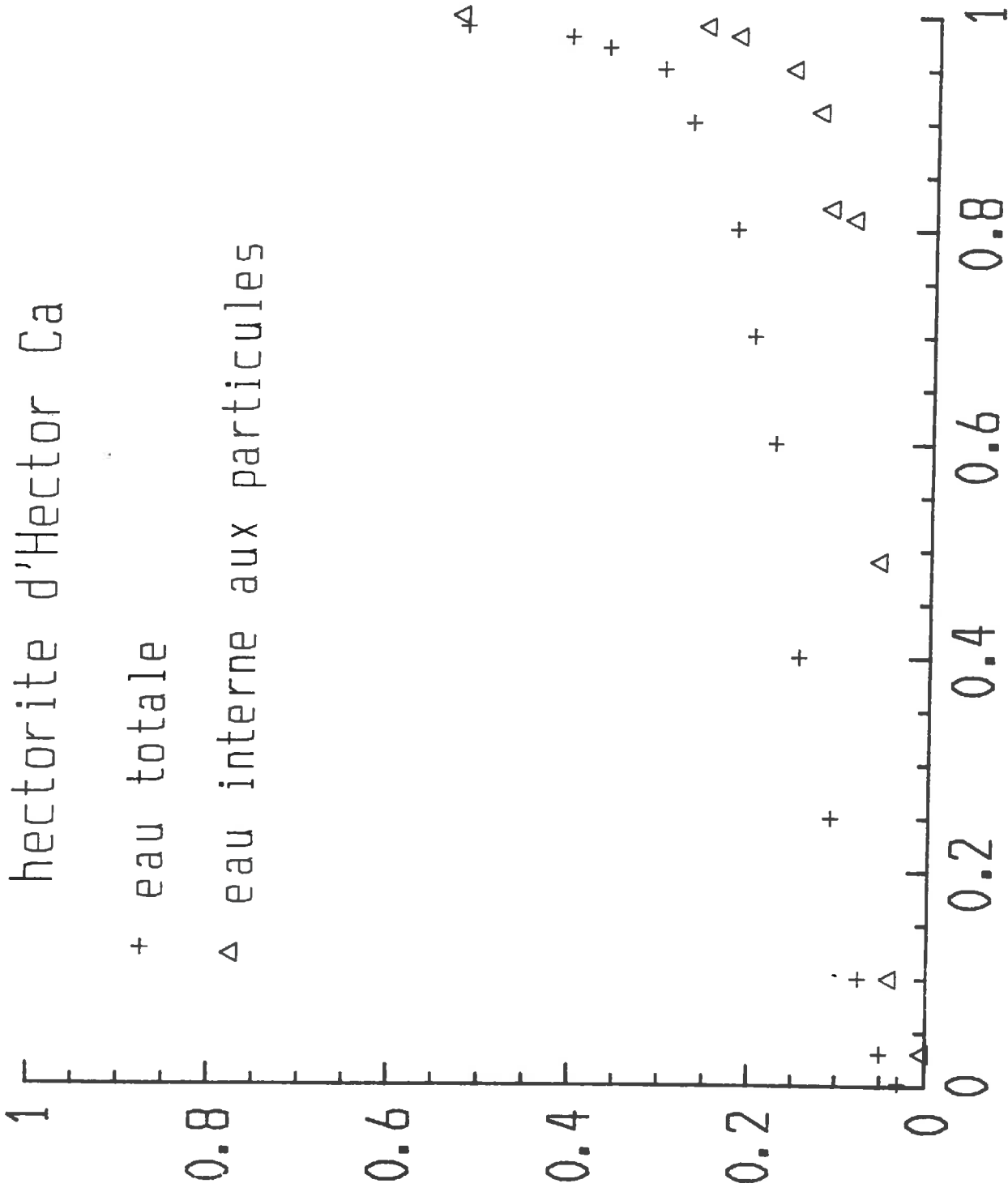
+ eau totale

Δ eau interne aux particules



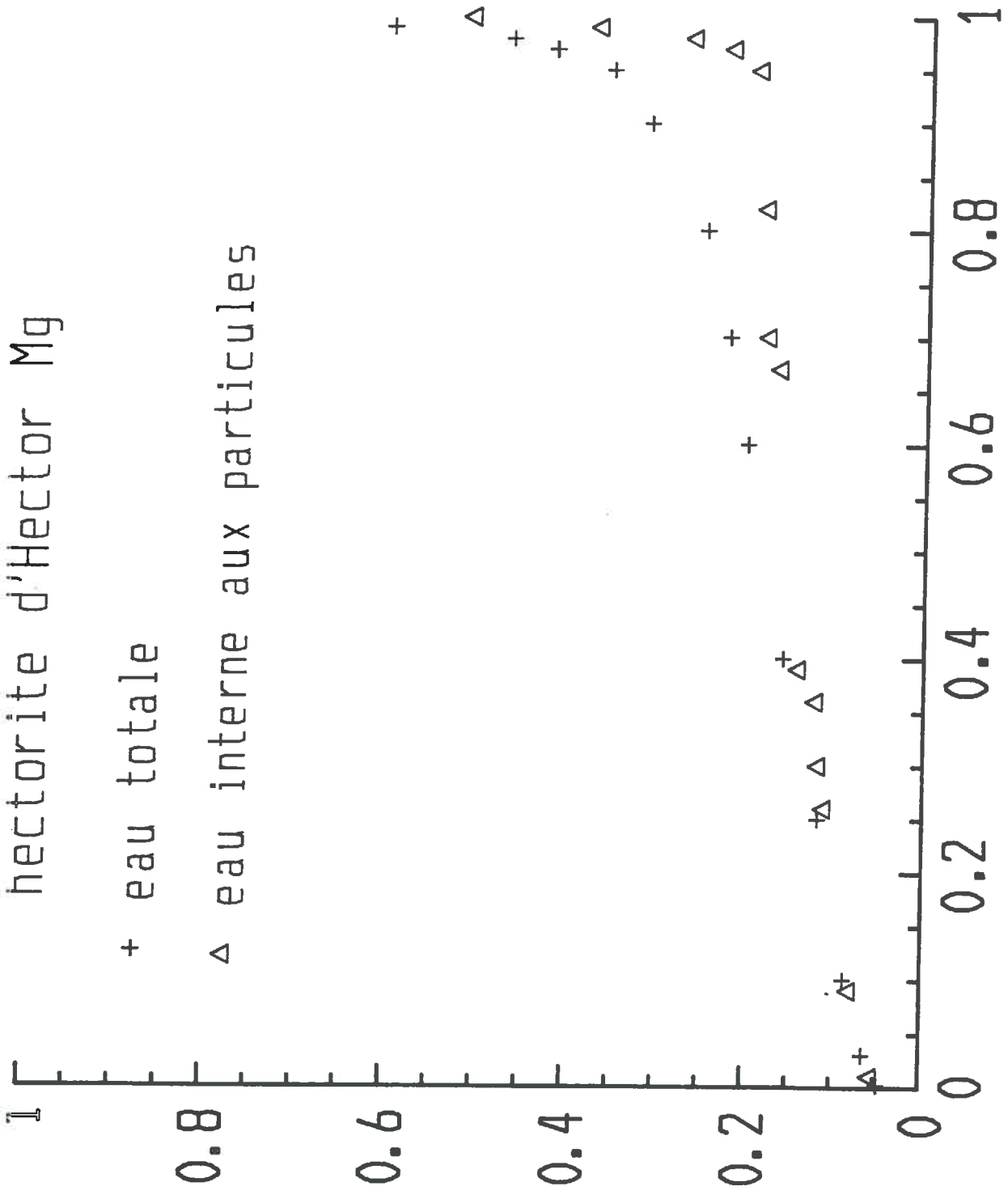
Aw: activité de l'eau

H2O g / g d'argile séchée à 350°C



Aw: activité de l'eau

H2O g / g d'argile séchée à 350°C



hectorite d'Hector Mg

+ eau totale

Δ eau interne aux particules

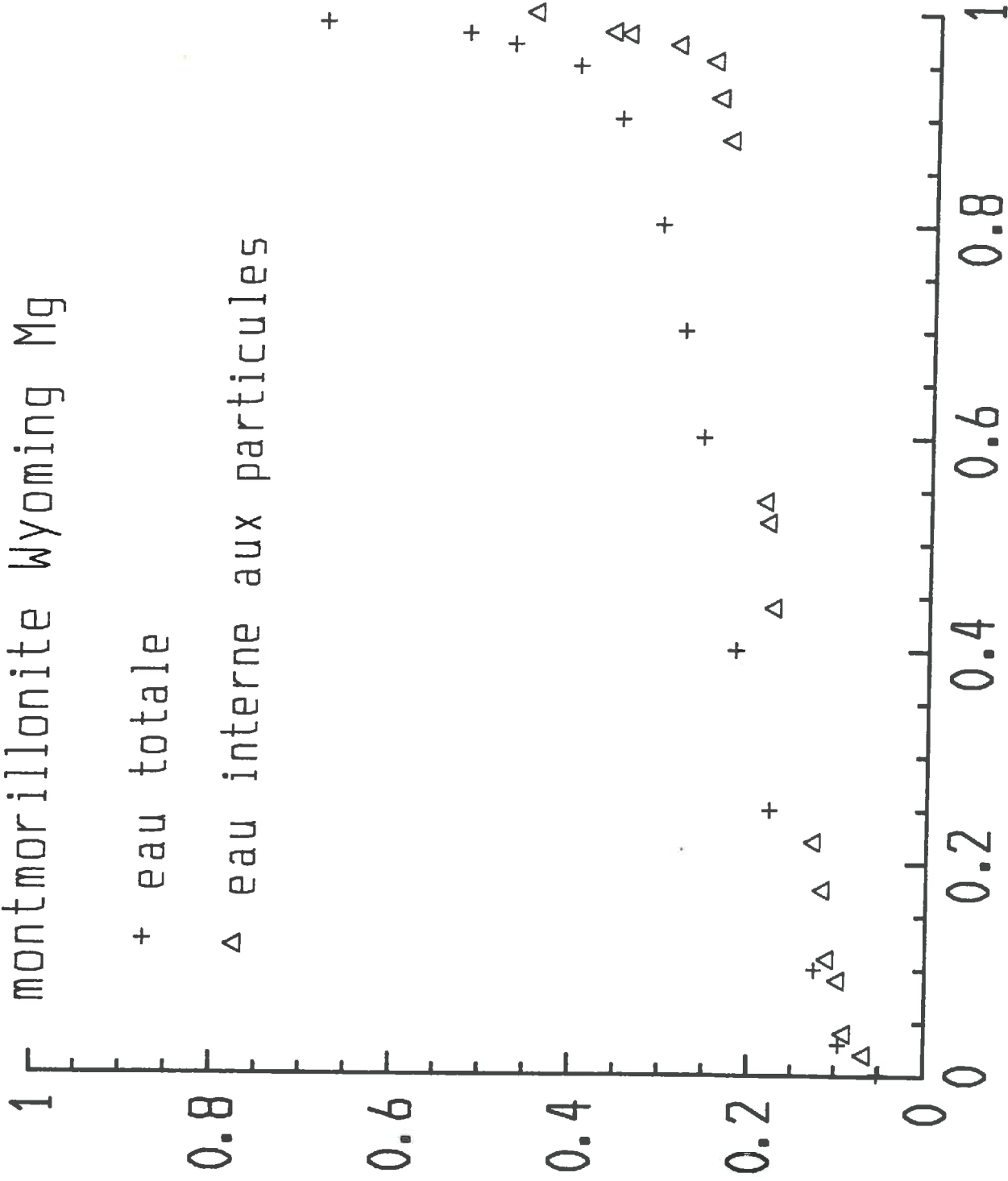
Aw: activité de l'eau

montmorillonite Wyoming Mg

H₂O g / g d'argile séchée à 500 °C

+ eau totale

△ eau interne aux particules



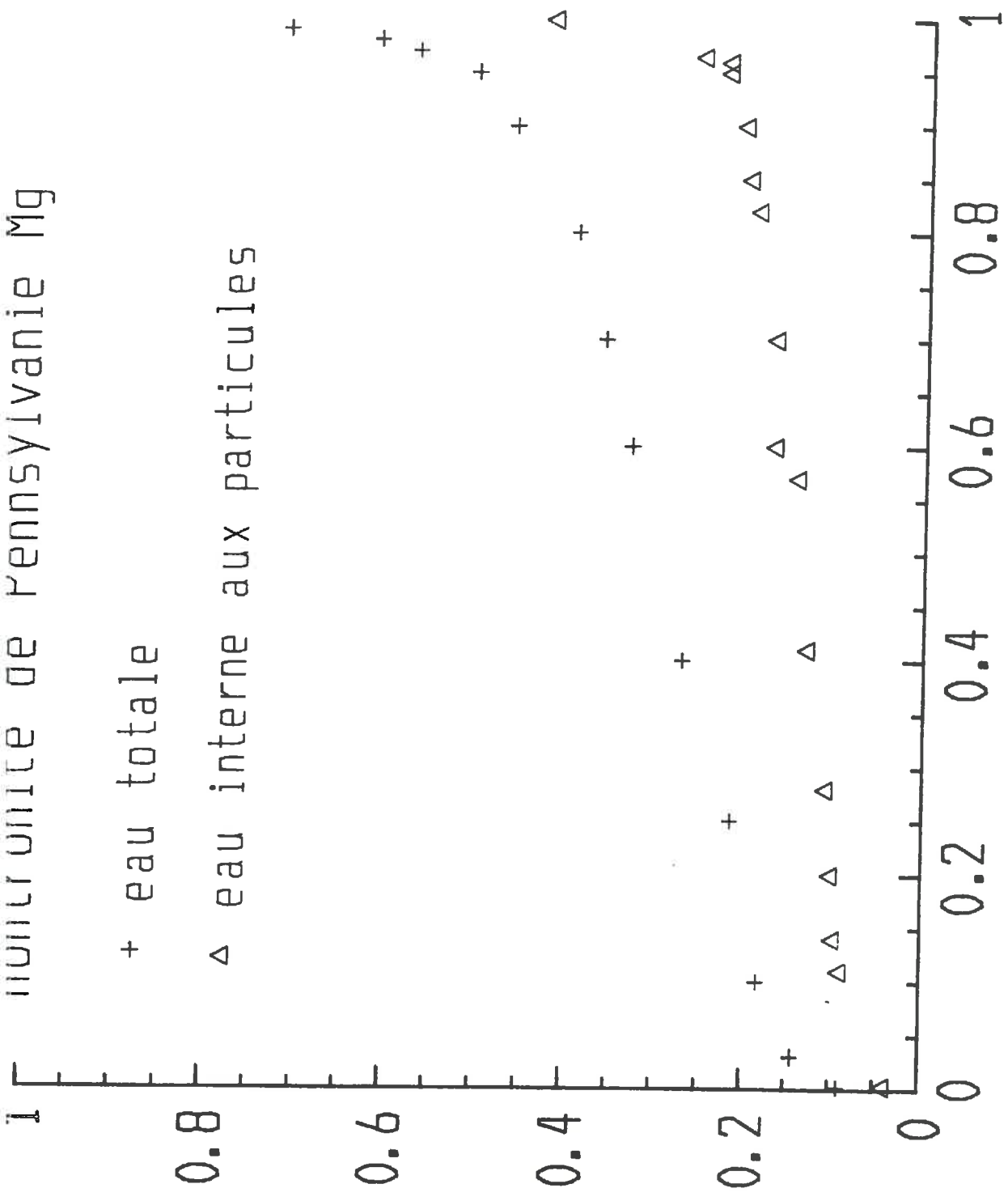
Aw: activité de l'eau

UNITE DE PENNSYLVANIE Mg

H2O g / g d'argile séchée à 500°C

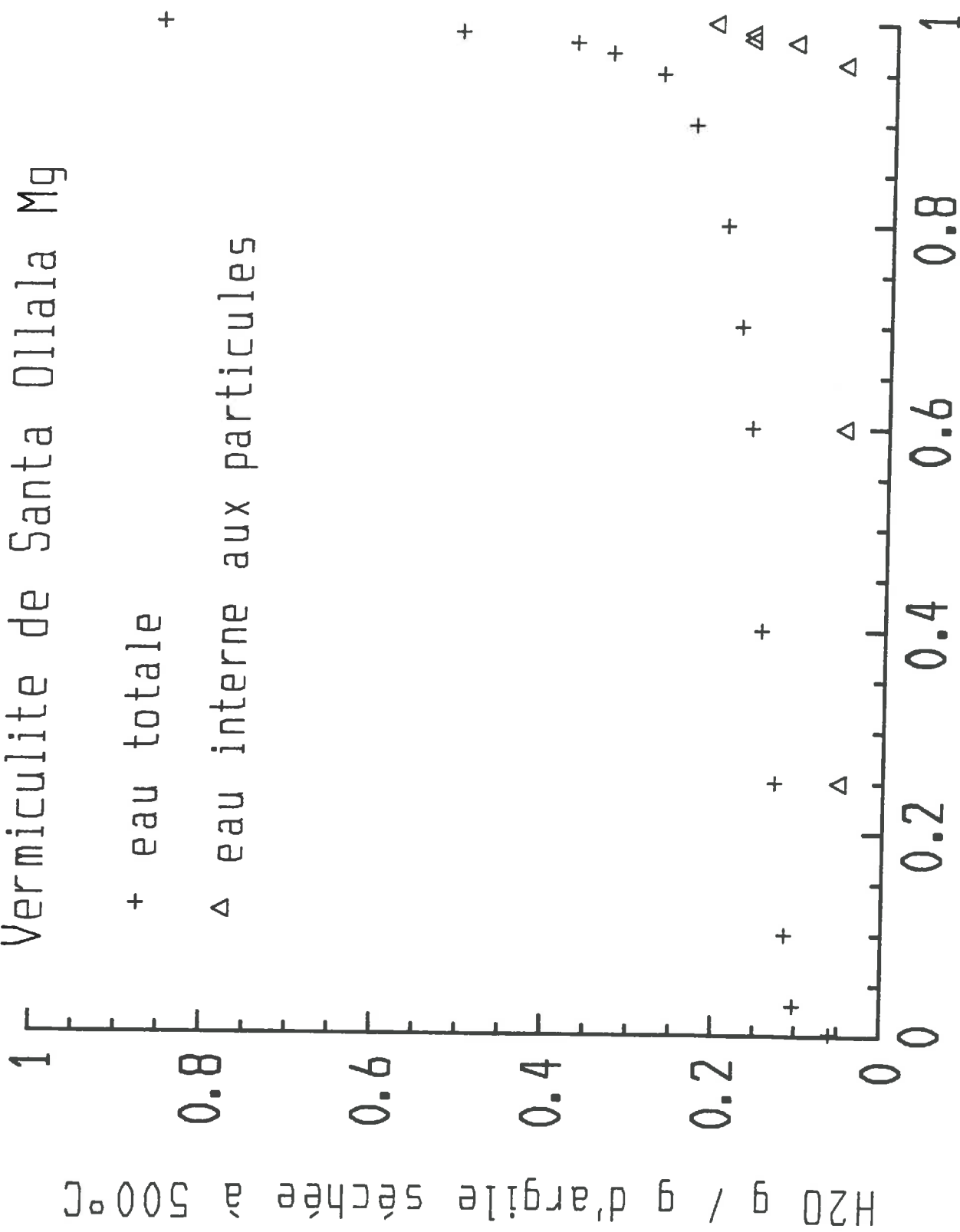
+ eau totale

Δ eau interne aux particules



Aw: activité de l'eau

Vermiculite de Santa Ollala Mg



Aw: activité de l'eau

ANNEXE II

Tableaux de calcul des énergies de formation des minéraux argileux
hydratés ou déshydratés.

LIST OF TABLES

- Table 1. Gibbs free energies of formation of (ΔG°_f , kJ/mol) of aqueous ions and oxides. Corresponding values for the parameter $\Delta O^{2-}M^{Z+} = (1/x) [\Delta G^\circ_f MO_x - \Delta G^\circ_f M^{Z+}_{(aq)}]$ according to TARDY and GARRELS (1976, 1977)
- Table 2. Dissolution reactions and $\log K_{sp}$ of well crystallized and dehydrated phyllosilicates (1), hydrated clay minerals (from TARDY *et al.*, 1987) (2), hydrated clay minerals (modified in this paper) (3), dehydrated clays minerals (4) and difference (5) = (4) - (1), at 298.15 K and 1 bar total pressure
- Table 3. Gibbs free energies of formation from the elements (ΔG°_f , kJ/mol) (1), Gibbs free energies of formation from the constituent oxides (ΔG°_{ox} , kJ/mol) (2), and solubility products ($\log K_{sp}$) (3) of well crystallized phyllosilicates. Doted values (*) are estimated from the ΔO^{2-} method of TARDY and GARRELS (1976, 1977) and TARDY (1982)
- Table 4. Gibbs free energies of formation from the elements (ΔG°_f , kJ/mol) [(1) and (2)], Gibbs free energies of formation from the constituent oxides (ΔG°_{ox} , kJ/mol) [(3) and (4)] and solubility products ($\log K_{sp}$) [(5) and (6)] of poorly crystallized and hydrated clay minerals. Values listed in columns (1), (3) and (5) are those of FRITZ (1981) modified by TARDY *et al.* (1986). Values listed in columns (2), (4) and (6) are adjusted to fit the $\Delta G^\circ_{ox} - \Delta O^{2-}$ linear relationship of TARDY and GARRELS (1976, 1977)
- Table 5. Measured and calculated Gibbs free energy of hydration (kJ/mol) of sixteen different clay minerals
- Table 6. Gibbs free energy of hydration (kJ/mol) of K-X micas (1). Gibbs free energies of formation from the elements (kJ/mol) of various clay micas at 298.15 K and 1 bar total pressure : K-X hydrated (2) ; K-X dehydrated (3) ; K-X well crystallized micas (4) and difference (3) - (4) = (5)
- Table 7. Gibbs free energy of hydration of Na-X micas (kJ/mol) (1). Gibbs free energies of formation from the elements (kJ/mol) of various clay micas at 298.15 K and 1 bar total pressure : K-X hydrated (2) ; Na-X hydrated (3) ; Na-X dehydrated (4) ; K-X dehydrated (5) and difference (4) - (5) = (6)

Table 8. Gibbs free energies (kJ/mol) of hydrated and dehydrated Na-exchanged clay minerals. Gibbs free energy of formation (kJ/mol) from the elements [(1) and (4)] and from the constituent oxides [(2) and (5)]. Corresponding $\log K_{sp}$ solubility products [(3) and (6)]

Table 9. Gibbs free energy of hydration of Li-X micas (kJ/mol). Gibbs free energies of formation from the elements (kJ/mol) of various clay minerals at 298.15 K and 1 bar total pressure : K-X hydrated (2) ; Li-X hydrated (3) : Li-X dehydrated (4) ; K-X dehydrated (5) and difference (4) - (5) = (6)

Table 10. Gibbs free energies (kJ/mol) of hydrated and dehydrated Li-exchanged clay minerals. Gibbs free energy of formation (kJ/mol) from the elements [(1) and (4)] and from the constituent oxides [(2) and (5)]. Corresponding $\log K_{sp}$ solubility products [(3) and (6)]

Table 11. Gibbs free energy of hydration (kJ/mol) of Ca-exchanged clay minerals ($Ca_{0.5}X$) (1). Gibbs free energy of formation from the elements (kJ/mol) of various clay minerals at 298.15 K and 1 bar total pressure : K-X hydrated (2) ; $Ca_{0.5}X$ hydrated (3) ; $Ca_{0.5}X$ dehydrated (4) ; K-X dehydrated (5) and difference (4) - (5) = (6)

Table 12. Gibbs free energies (kJ/mol) of hydrated and dehydrated $Ca_{0.5}$ -exchanged clay minerals. Gibbs free energy of formation (kJ/mol) from the elements [(1) and (4)] and from the constituent oxides [(2) and (5)]. Corresponding $\log K_{sp}$ solubility products [(3) and (6)]

Table 13. Gibbs free energy of hydration (kJ/mol) of Mg-exchanged clay minerals ($Mg_{0.5}X$) (1). Gibbs free energy of formation from the elements (kJ/mol) of various clay minerals at 298.15 K and 1 bar total pressure : K-X hydrated (2) ; $Mg_{0.5}X$ hydrated (3) ; $Mg_{0.5}X$ exchanged (4) K-X dehydrated (5) and difference (4)-(5) = (6)

Table 14. Gibbs free energies (kJ/mol) of hydrated and dehydrated $Mg_{0.5}$ -exchanged clay minerals. Gibbs free energy of formation (kJ/mol) from the elements [(1) and (4)] and from the constituent oxides [(2) and (5)]. Corresponding $\log K_{sp}$ solubility products [(3) and (6)]

Table 15. Gibbs free energy of formation from the elements (kJ/mol) at 298.15 k and 1 bar total pressure) of $\text{Ca}_{0.5}\text{-X}$ dehydrated and $\text{Mg}_{0.5}\text{-X}$ dehydrated clays minerals. Difference (1) - (2) = (3)

Table 16. Gibbs free energy differences (kJ/mol) between Ca-compounds (X = Ca), k-compounds (X = K) and Mg-compounds (X = Mg) of various degree of complexity

Table 17. Gibbs free energy differences (kJ/mol) between Li-compounds (X = Li) Na-compounds (X = Na) and K compounds (X = K) of various degree complexity

TABLE 1

Ions and oxides	ΔG°_f (kJ/mol)	References	Ions and oxides	ΔG°_f (kJ/mol)	References
Al^{3+}	- 489.4	(1)	Li^+	- 293.3	(1)
Al_2O_3 corundum	- 1582.2	(1)	Li_2O	- 561.2	(1)
$\Delta\text{O}^{2-}_{\text{Al}^{3+}}$	- 201.13		$\Delta\text{O}^{2-}_{\text{Li}^+}$	+ 25.4	(1)
Ca^{2+}	- 553.6	(2)	Mg^{2+}	- 454.8	(1)
CaO lime	- 604.0	(2)	MgO periclase	- 569.2	(1)
$\Delta\text{O}^{2-}_{\text{Ca}^{2+}}$	- 50.4		$\Delta\text{O}^{2-}_{\text{Mg}^{2+}}$	- 114.4	(1)
H^+	0	(1)	K^+	- 282.5	(1)
$\text{H}_2\text{O}_{(c)}$ metastable ice	- 223.8	(3)	K_2O	- 322.1	(1)
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ liquid water	- 237.1	(1)	$\Delta\text{O}^{2-}_{\text{K}^+}$	+ 242.9	(1)
$\Delta\text{O}^{2-}_{\text{H}^+}$	- 223.8				
Fe^{2+}	- 78.9	(1)	$\text{SiO}_2(\text{aq})$	- 833.8	(1)
FeO stoichiometric	- 251.2	(1)	$\text{SiO}_2(c)$ quartz	- 856.3	(1)
$\Delta\text{O}^{2-}_{\text{Fe}^{2+}}$	- 172.3		$\Delta\text{O}^{2-}_{\text{Si}^{4+}}$		
Fe^{3+}	- 4.7	(2)	Na^+	- 261.9	(1)
Fe_2O_3 hematite	- 742.2	(2)	Na_2O	- 376.1	(1)
$\Delta\text{O}^{2-}_{\text{Fe}^{3+}}$	- 244.27	(2)	$\Delta\text{O}^{2-}_{\text{Na}^+}$	+ 147.7	(1)

(1) ROBIE *et al.* (1978)(2) WAGMAN *et al.* (1982)

(3) ROBIE and WALDBAUM (1968)

TABLE 2

Minerals	Dissolution reaction	log K _{sp}				
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ + 6 H ⁺	= 3 Mg ²⁺ + 4 SiO ₂ + 4 H ₂ O	21.6	25.2	25.2		
Fe ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ + 6 H ⁺	= 3 Fe ²⁺ + 4 SiO ₂ + 4 H ₂ O	7.2	7.2	7.8		
Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ + 6 H ⁺	= 2 Al ³⁺ + 4 SiO ₂ + 4 H ₂ O	1.1	1.1	- 0.8		
Fe ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ + 6 H ⁺	= 2 Fe ³⁺ + 4 SiO ₂ + 4 H ₂ O	- 9.8*	- 13.7	- 13.7		
K Mg ₃ Al Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂ + 10 H ⁺	= K ⁺ + 3 Mg ²⁺ + Al ³⁺ + 3 SiO ₂ + 6 H ₂ O	38.2	41.9	41.9	43.7	+ 5.5
K Fe ₃ Al Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂ + 10 H ⁺	= K ⁺ + 3 Fe ²⁺ + Al ³⁺ + 3 SiO ₂ + 6 H ₂ O	23.2	23.2	23.7	20.7	- 2.5
K Al ₂ Al Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂ + 10 H ⁺	= K ⁺ + 2 Al ³⁺ + Al ³⁺ + 3 SiO ₂ + 6 H ₂ O	14.6	16.7	14.7	9.4	- 5.2
K Fe ₂ Al Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂ + 10 H ⁺	= K ⁺ + 2 Fe ³⁺ + Al ³⁺ + 3 SiO ₂ + 6 H ₂ O	3.5*	1.1	1.1	- 7.7	- 11.2
K Mg _{2.5} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ + 6 H ⁺	= K ⁺ + 2.5 Mg ²⁺ + 4 SiO ₂ + 4 H ₂ O	23.5*	26.9	26.9	59.7	+ 36.2
K Fe _{2.5} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ + 6 H ⁺	= K ⁺ + 2.5 Fe ²⁺ + 4 SiO ₂ + 4 H ₂ O	11.3*	11.7	11.8	29.1	+ 17.8
K Al _{1.666} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ + 6 H ⁺	= K ⁺ + 1.666 Al ³⁺ + 4 SiO ₂ + 4 H ₂ O	5.0*	6.3	4.3	13.	+ 8.0
K Fe _{1.666} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ + 6 H ⁺	= K ⁺ + 1.666 Fe ³⁺ + 4 SiO ₂ + 4 H ₂ O	- 3.7*	- 7.0	- 7.0	- 11.9	- 8.2

* Estimated by the ΔO^{2-} method of TARDY and GARRELS (1976, 1977) (see Fig. 1)

TABLE 3

	ΔG°_f	$\Delta G^\circ_{ox.}$	$\log K_{sp}$
	(1)	(2)	(3)
$Mg_3 Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 5524.9	- 168.3	21.6
$Fe_3 Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 4479.0	- 76.4	7.2
$Al_2 Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 5256.3	- 25.1	1.1
$Fe_2 Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 4348.7*	+ 42.5*	- 9.8
$K Mg_3 Al Si_3 O_{10}(OH)_2$	- 5842.1	- 389.7	38.2
$K Fe_3 Al Si_3 O_{10}(OH)_2$	- 4800.3	- 301.9	23.2
$K Al_2 Al Si_3 O_{10}(OH)_2$	- 5591.6	- 264.5	14.6
$K Fe_2 Al Si_3 O_{10}(OH)_2$	- 4685.5*	- 198.5*	3.5*
$K Mg_{2.5} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 5569.0*	- 336.0*	23.5*
$K Fe_{2.5} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 4699.0*	- 261.0*	11.3*
$K Al_{1.667} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 5353.0*	- 225.0*	5.0*
$K Fe_{1.667} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 4595.3*	- 167.0*	- 3.7*

* Estimated here

TABLE 4

	ΔG°_f		ΔG°_{ox}		$\log K_{sp}$	
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
$Mg_3 Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 5504.4	- 5504.4	- 147.8	- 147.8	25.16	25.16
$Fe_3 Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 4479.0	- 4475.6	- 76.4	- 73.0	7.24	7.83
$Al_2 Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 5256.7	- 5267.2	- 25.5	- 36.0	1.00	- 0.84
$Fe_2 Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 4371.2	- 4371.2	+ 20.0	+ 20.0	- 13.70	- 13.70
K $Mg_3 Al Si_3 O_{10}(OH)_2$	- 5821.1	- 5821.1	- 368.7	- 368.7	41.91	41.91
K $Fe_3 Al Si_3 O_{10}(OH)_2$	- 4799.8	- 4797.5	- 301.4	- 299.1	23.27	23.67
K $Al_2 Al Si_3 O_{10}(OH)_2$	- 5579.6	- 5591.1	- 252.6	- 264.1	16.65	14.65
K $Fe_2 Al Si_3 O_{10}(OH)_2$	- 4699.1	- 4699.1	- 212.1	- 212.1	1.09	1.09
K $Mg_{2.5} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 5549.4	- 5549.4	- 316.4	- 316.4	26.93	26.93
K $Fe_{2.5} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 4696.3	- 4696.0	- 258.3	- 258.0	11.75	11.80
K $Al_{1.667} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 5345.2	- 5357.2	- 217.2	- 229.2	6.35	4.25
K $Fe_{1.667} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 4613.7	- 4613.9	- 185.4	- 185.6	- 6.97	- 7.00

Mineral name, reference and simplified formula	Interlayer		Tetrahedral charge	Type of data	Nature of the interlayer cation				
	charge	Octahedral charge			Li	Na	K	Ca	Mg
Vermiculite (TOURET, 1988)									
$M_{0.81}Al_{0.16}Fe^{3+}_{0.24}Mg_{2.40}(Al_{0.81}Si_{3.19})O_{10}(OH)_2$	0.81	0.00	0.81	observed	-56	-29	-21	-44	-35
				calculated	-42	-26	-17	-43	-35
Vermiculite (VAN OLPHEN, 1965)									
$Na_{0.80}Al_{0.60}Mg_{2.10}(Al_{0.8}Si_{3.2})O_{10}(OH)_2$	0.80	0.00	0.80	observed					
				calculated	-45	-26	-17	-43	-35
Vermiculite (OVCHARENKO <i>et al.</i> , 1967)									
$M_{0.66}(Mg_3)Al_{0.66}Si_{3.34}O_{10}(OH)_2$	0.66	0.00	0.66	observed	-38	-25	-22	-46	
				calculated	-38	-29	-22	-45	-39
Beidellite (SUQUET, 1978)									
$M_{0.54}Al_{1.76}Mg_{0.283}(Al_{0.39}Si_{3.61})O_{10}(OH)_2$	0.54	0.15	0.39	observed					
				calculated	-82	-39	-19	-53	-67
Montmorillonite (TOURET, 1988)									
$M_{0.51}Al_{1.40}Fe^{3+}_{0.17}Mg_{0.40}(Al_{0.02}Si_{3.98})O_{10}(OH)_2$	0.51	0.59	0.02	observed	-65	-48	-29	-61	-64
				calculated	-77	-49	-27	-70	-63
Saponite (SUQUET, 1978)									
$M_{0.45}(Fe^{3+}_{0.24}Mg_{2.64})Al_{0.45}Si_{3.55}O_{10}(OH)_2$	0.45	0.00	0.45	observed					
				calculated	-47	-37	-28	-50	-47
Smectite (TOURET, 1978)									
$M_{0.44}Al_{1.52}Fe^{3+}_{0.16}Mg_{0.34}(Al_{0.16}Si_{3.84})O_{10}(OH)_2$	0.44	0.28	0.16	observed	-62	-46	-43	-58	-59
				calculated	-67	-48	-27	-63	-60
Nontronite (TOURET, 1988)									
$M_{0.40}Al_{0.18}Fe^{3+}_{1.71}Mg_{0.08}(Al_{0.29}Si_{3.71})O_{10}(OH)_2$	0.40	0.11	0.29	observed	-88	-64	-37	-62	-64
				calculated	-89	-65	-36	-62	-68
Montmorillonite (TOURET, 1988)									
$M_{0.39}Al_{1.52}Fe^{3+}_{0.20}Mg_{0.24}(Al_{0.03}Si_{3.97})O_{10}(OH)_2$	0.39	0.36	0.03	observed	-88	-64	-37	-62	-64
				calculated	-61	-40	-24	-47	-52
Hectorite (TARDY <i>et al.</i> , 1980)									
$M_{0.29}Al_{0.21}Mg_{2.57}(Al_{0.06}Si_{3.94})O_{10}(OH)_2$	0.29	0.23	0.06	observed	-36	-26	-21	-43	-46
				calculated	-45	-37	-32	-49	-49
Hectorite (TOURET, 1988)									
$M_{0.28}Al_{0.21}Mg_{2.57}(Al_{0.05}Si_{3.95})O_{10}(OH)_2$	0.28	0.23	0.05	observed	-47	-29	-31	-27	-32
				calculated	-45	-37	-32	-49	-49

TABLE 6

Clay Minerals	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
	ΔG° hydrat.	ΔG°_f K-X hyd.	ΔG°_f K-X dehy.	ΔG°_f cryst.	Diff. (5)-(3)-(4)	$\Delta G^\circ_{ox.}$ K-X hyd.	$\Delta G^\circ_{ox.}$ K-X dehy.	$\Delta G^\circ_{ox.}$ cryst.
K Mg ₃ Al Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 10	- 5821.1	- 5811.1	- 5842.1	+ 31.0	- 368.7	- 358.7	- 389.7
K Fe ₃ Al Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	+ 17	- 4797.5	- 4814.5	- 4800.3	- 14.2	- 299.1	- 316.1	- 301.9
K Al ₂ Al Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	+ 30	- 5591.1	- 5621.1	- 5591.6	- 29.5	- 264.1	- 294.1	- 264.6
K Fe ₂ Al Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	+ 50	- 4699.1	- 4749.1	- 4685.5	- 63.6	- 212.1	- 262.1	- 198.5
K Mg _{2.5} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 187	- 5549.4	- 5362.4	- 5569.0	+ 206.6	- 316.4	- 129.4	- 336.0
K Fe _{2.5} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 99	- 4696.0	- 4597.0	- 4699.0	+ 102.0	- 258.0	- 159.0	- 261.0
K Al _{1.667} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 50	- 5357.2	- 5307.2	- 5353.0	+ 45.8	- 229.2	- 179.2	- 225.0
K Fe _{1.667} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	+ 28	- 4613.9	- 4641.9	- 4595.3	- 46.6	- 185.6	- 213.6	- 167.0

TABLE 7

Clay Minerals	ΔG° hydrat.	ΔG°_f K-X hyd.	ΔG°_f Na-X hyd.	ΔG°_f Na-X dehy.	ΔG°_f K-X dehy.	Diff. (6)=(4)-(5)
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Na Mg ₃ Al Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 21	- 5821.1	- 5795.9	- 5774.9	- 5811.1	+ 36.2
Na Fe ₃ Al Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 21	- 4797.5	- 4772.3	- 4751.3	- 4814.5	+ 63.2
Na Al ₂ Al Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 21	- 5591.1	- 5565.9	- 5544.9	- 5621.1	+ 76.2
Na Fe ₂ Al Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 21	- 4699.1	- 4673.9	- 4652.9	- 4749.1	+ 96.2
Na Mg _{2.5} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 190	- 5549.4	- 5524.2	- 5334.2	- 5362.4	+ 28.2
Na Fe _{2.5} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 125	- 4696.0	- 4670.8	- 4545.8	- 4597.0	+ 51.2
Na Al _{1.667} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 95	- 5357.2	- 5332.0	- 5237.0	- 5307.2	+ 70.2
Na Fe _{1.667} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 43	- 4613.9	- 4588.7	- 4545.7	- 4641.9	+ 96.2

TABLE 8

Clay Minerals	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
	ΔG°_f Na-X hyd.	ΔG°_{ox} Na-X hyd.	$\log K_{sp}$ Na-X hyd.	ΔG°_f Na-X dehy.	ΔG°_{ox} Na-X dehy.	$\log K_{sp}$ Na-X dehy.
Na Mg ₃ Al Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 5795.9	- 316.5	42.71	- 5774.9	- 295.5	46.4
Na Fe ₃ Al Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 4772.3	- 246.9	24.47	- 4751.3	- 225.9	28.15
Na Al ₂ Al Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 5565.9	- 211.9	15.5	- 5544.9	- 190.9	19.13
Na Fe ₂ Al Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 4673.9	- 159.9	1.89	- 4652.9	- 138.9	5.57
Na Mg _{2.5} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 5524.2	- 264.2	27.73	- 5334.2	- 74.2	61.01
Na Fe _{2.5} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 4670.8	- 20.8	12.61	- 4545.8	- 80.8	34.51
Na Al _{1.667} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 5332.0	- 177.0	5.05	- 5237.0	- 82.0	21.7
Na Fe _{1.667} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 4588.7	- 133.4	- 6.20	- 4545.7	- 90.4	1.33

TABLE 9

Minerals	ΔG° hydrat.	ΔG°_f K-X hyd.	ΔG°_f Li-X hyd.	ΔG°_f Li-X dehy.	ΔG°_f K-X dehy.	Diff. (6)=(4)-(5)
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Li Mg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 35	- 5821.1	- 5826.8	- 5791.8	- 5811.1	+ 19.3
Li Fe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 51	- 4797.5	- 4803.2	- 4752.2	- 4814.5	+ 62.3
Li Al ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 60	- 5591.1	- 5596.8	- 5536.8	- 5621.1	+ 84.3
Li Fe ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 71	- 4699.1	- 4704.8	- 4633.8	- 4749.1	+ 115.3
Li Mg _{2.5} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 194	- 5549.4	- 5555.1	- 5361.1	- 5362.4	+ 1.3
Li Fe _{2.5} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 168	- 4696.0	- 4701.7	- 4533.7	- 4597.0	+ 63.3
Li Al _{1.667} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 153	- 5357.2	- 5362.9	- 5209.9	- 5307.2	+ 97.3
Li Fe _{1.667} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 134	- 4613.9	- 4619.6	- 4485.6	- 4641.9	+ 156.3

TABLE 10

Minerals	(1) ΔG°_f Li-X hyd.	(2) ΔG°_{ox} Li-X hyd.	(3) $\log K_{sp}$ Li-X hyd.	(4) ΔG°_f Li-X dehy.	(5) ΔG°_{ox} Li-X dehy.	(6) $\log K_{sp}$ Li-X dehy.
Li Mg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 5826.8	- 254.8	42.8	- 5791.8	- 219.8	48.9
Li Fe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 4803.2	- 185.2	24.56	- 4731.2	- 113.2	37.18
Li Al ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 5596.8	- 150.2	15.54	- 5504.8	- 58.2	31.66
Li Fe ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 4704.8	- 98.2	1.98	- 4589.8	16.8	22.12
Li Mg _{2.5} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 5555.1	- 202.5	27.82	- 5361.1	- 8.5	61.81
Li Fe _{2.5} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 4701.7	- 144.1	12.70	- 4533.7	23.9	42.13
Li Al _{1.667} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 5362.9	- 115.3	5.13	- 5209.9	37.7	31.94
Li Fe _{1.667} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 4619.6	- 66.0	- 6.11	- 4485.6	62.3	17.36

TABLE II

Minerals	ΔG°_f hydrat.	ΔG°_f K-X hyd.	ΔG°_f Ca _{0.5} -X hyd.	ΔG°_f Ca _{0.5} -X dehy.	ΔG°_f K-X dehy.	Diff. (6)=(4)-(5)
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Ca _{0.5} Mg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 40	- 5821.1	- 5811.3	- 5771.3	- 5811.1	39.8
Ca _{0.5} Fe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 28	- 4797.5	- 4787.7	- 4759.7	- 4814.5	54.8
Ca _{0.5} Al ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 22	- 5591.1	- 5581.3	- 5559.3	- 5621.1	61.8
Ca _{0.5} Fe ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 13	- 4699.1	- 4689.3	- 4676.3	- 4749.1	72.8
Ca _{0.5} Mg _{2.5} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 230	- 5549.4	- 5539.6	- 5309.6	- 5362.4	52.8
Ca _{0.5} Fe _{2.5} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 166	- 4696.0	- 4686.2	- 4520.2	- 4597.0	76.8
Ca _{0.5} Al _{1.667} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 134	- 5357.2	- 53487.4	- 5213.4	- 5307.2	93.8
Ca _{0.5} Fe _{1.667} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 86	- 4613.9	- 4604.1	- 4518.1	- 4641.9	123.8

TABLE 12

Minerals	(1) ΔG°_f Ca _{0.5} -X hyd.	(2) ΔG°_{ox} Ca _{0.5} -X hyd.	(3) $\log K_{sp}$ Ca _{0.5} -X hyd.	(4) ΔG°_f Ca _{0.5} -X dehy.	(5) ΔG°_{ox} Ca _{0.5} -X dehy.	(6) $\log K_{sp}$ Ca _{0.5} -X dehy.
Ca _{0.5} Mg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 5811.3	- 217.9	40.91	- 5771.3	- 177.9	42.62
Ca _{0.5} Fe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 4787.7	- 148.3	24.39	- 4759.7	- 120.3	29.29
Ca _{0.5} Al ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 5581.3	- 113.3	15.36	- 5559.3	- 91.3	19.22
Ca _{0.5} Fe ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 4689.3	- 34.3	1.80	- 4676.3	- 21.3	4.08
Ca _{0.5} Mg _{2.5} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 5539.6	- 165.6	27.65	- 5309.6	64.4	67.94
Ca _{0.5} Fe _{2.5} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 4686.2	- 107.2	12.53	- 4520.2	58.8	41.61
Ca _{0.5} Al _{1.667} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 5347.4	- 78.4	4.96	- 5213.4	55.6	28.43
Ca _{0.5} Fe _{1.667} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 4604.1	- 34.9	- 6.29	- 4518.1	51.2	8.78

TABLE 13

Minerals	ΔG° hydrat.	ΔG°_f K-X hyd.	ΔG°_f Mg _{0.5} -X hyd.	ΔG°_f Mg _{0.5} -X dehy.	ΔG°_f K-X dehy.	Diff. (6)=(4)-(5)
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Mg _{0.5} Mg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 30	- 5821.1	- 5761.9	- 5731.9	- 5811.1	79.2
Mg _{0.5} Fe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 30	- 4797.5	- 4738.3	- 4708.3	- 4814.5	106.2
Mg _{0.5} Al ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 30	- 5591.1	- 5531.9	- 5501.9	- 5621.1	119.2
Mg _{0.5} Fe ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 30	- 4699.1	- 4639.9	- 4609.9	- 4749.1	139.2
Mg _{0.5} Mg _{2.5} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 255	- 5549.4	- 5490.2	- 5235.2	- 5362.4	127.2
Mg _{0.5} Fe _{2.5} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 184	- 4696.0	- 4636.8	- 4452.8	- 4597.0	144.2
Mg _{0.5} Al _{1.667} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 150	- 5357.2	- 5298.	- 5148.	- 5307.2	159.2
Mg _{0.5} Fe _{1.667} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 95	- 4613.9	- 4554.7	- 4459.7	- 4641.9	182.2

TABLE 14

Minerals	(1) ΔG°_f Mg _{0.5} -X hyd.	(2) ΔG°_{ox} Mg _{0.5} -X hyd.	(3) log K _{sp} Mg _{0.5} -X hyd.	(4) ΔG°_f Mg _{0.5} -X dehy.	(5) ΔG°_{ox} Mg _{0.5} -X dehy.	(6) log K _{sp} Mg _{0.5} -X dehy.
Mg _{0.5} Mg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 5761.9	- 185.9	42.62	- 5731.9	- 155.9	47.88
Mg _{0.5} Fe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 4738.3	- 116.3	24.39	- 4708.3	- 86.3	29.64
Mg _{0.5} Al ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 5531.9	- 81.3	15.36	- 5501.9	- 51.3	20.62
Mg _{0.5} Fe ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 4639.9	- 29.3	1.80	- 4609.9	0.7	7.06
Mg _{0.5} Mg _{2.5} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 5490.2	- 133.6	27.65	- 5235.2	121.4	72.32
Mg _{0.5} Fe _{2.5} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 4636.8	- 75.2	12.53	- 4452.8	108.8	44.76
Mg _{0.5} Al _{1.667} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 5298.0	- 46.4	4.96	- 5148.8	103.6	31.24
Mg _{0.5} Fe _{1.667} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 4554.7	- 2.9	- 6.29	- 4459.7	92.2	10.35

TABLE 15

Minerals	ΔG°_f	ΔG°_f	Diff.
	Ca _{0.5} -X dehy.	Mg _{0.5} -X dehy.	(3)=(1)-(2)
	(1)	(2)	(3)
M _{0.5} Mg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 5771.3	- 5731.9	- 39.4
M _{0.5} Fe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 4759.7	- 4708.3	- 51.4
M _{0.5} Al ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 5559.3	- 5501.9	- 57.4
M _{0.5} Fe ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	- 4676.3	- 4609.9	- 66.4
M _{0.5} Mg _{2.5} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 5309.6	- 5235.2	- 74.4
M _{0.5} Fe _{2.5} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 4520.2	- 4452.8	- 67.4
M _{0.5} Al _{1.667} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 5213.4	- 5148.0	- 65.4
M _{0.5} Fe _{1.667} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 4518.1	- 4459.1	- 58.4

TABLE 16

Reaction (X-Ca _{0.5} -X-K)	$\Delta G^\circ(\text{Ca}_{0.5}\text{-K})$	Reaction (X-Ca _{0.5} -X-Mg _{0.5})	$\Delta G^\circ(\text{Mg}_{0.5}\text{-K})$
$0.5 (\Delta G^\circ_f \text{CaO} - \Delta G^\circ_f \text{K}_2\text{O})$	= - 140.7	$0.5 (\Delta G^\circ_f \text{CaO} - \Delta G^\circ_f \text{MgO})$	= - 34.8
$0.5 (\Delta G^\circ_f \text{Ca(OH)}_2 - 2 \Delta G^\circ_f \text{K(OH)})$	= - 70.3	$0.5 (\Delta G^\circ_f \text{Ca(OH)}_2 - \Delta G^\circ_f \text{Mg(OH)}_2)$	= - 32.4
$0.5 (\Delta G^\circ_f \text{CaSiO}_3 - \Delta G^\circ_f \text{K}_2\text{SiO}_3)$	= - 42.3	$0.5 (\Delta G^\circ_f \text{CaSiO}_3 - \Delta G^\circ_f \text{MgSiO}_3)$	= - 40.9
$0.5 (\Delta G^\circ_f \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - 2 \Delta G^\circ_f \text{KAlSiO}_4)$	= + 5.4	$0.5 (\Delta G^\circ_f \text{CaMgSiO}_4 - \Delta G^\circ_f \text{Mg}_2\text{SiO}_4)$	= - 45.9
$0.5 (\Delta G^\circ_f \text{CaSO}_4 - \Delta G^\circ_f \text{K}_2\text{SO}_4)$	= - 1.0	$0.17 (\Delta G^\circ_f \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} - \Delta G^\circ_f \text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12})$	= - 58.2
		$0.5 (\Delta G^\circ_f \text{CaSO}_4 - \Delta G^\circ_f \text{MgSO}_4)$	= - 75.6
	$\Delta G^\circ_f \text{Ca}_{0.5} \text{Al}_2 \text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 - \Delta G^\circ_f \text{KAl}_2 \text{AlSi}_3 \text{O}_{10}(\text{OH})_2$		= + 46.5

TABLE 17

Reaction (X-Li=X-k)	$\Delta G^\circ(\text{Li-K})$	Reaction (X-Na=X-K)	$\Delta G^\circ(\text{Na-K})$
$0.5 (\Delta G^\circ_f \text{Li}_2\text{O} - \Delta G^\circ_f \text{K}_2\text{O})$	= - 119.5	$0.5 (\Delta G^\circ_f \text{Na}_2\text{O} - \Delta G^\circ_f \text{K}_2\text{O})$	= - 27.0
$\Delta G^\circ_f \text{LiOH} - \Delta G^\circ_f \text{KOH}$	= - 60.0	$\Delta G^\circ_f \text{NaOH} - \Delta G^\circ_f \text{KOH}$	= - 0.7
$0.5 (\Delta G^\circ_f \text{Li}_2\text{SiO}_3 - \Delta G^\circ_f \text{K}_2\text{SiO}_3)$	= - 46.8	$0.5 (\Delta G^\circ_f \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \Delta G^\circ_f \text{K}_2\text{SiO}_3)$	= + 0.7
$\Delta G^\circ_f \text{LiAlSi}_2\text{O}_6 - \Delta G^\circ_f \text{KAlSi}_2\text{O}_6$	= - 4.1	$\Delta G^\circ_f \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 - \Delta G^\circ_f \text{KAlSi}_2\text{O}_6$	= + 25.1
$\Delta G^\circ_f \text{LiAlSi}_2\text{O}_4 - \Delta G^\circ_f \text{KAlSiO}_4$	= - 3.2	$\Delta G^\circ_f \text{NaAlSiO}_4 - \Delta G^\circ_f \text{KAlSiO}_4$	= + 28.5
$0.5 (\Delta G^\circ_f \text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \Delta G^\circ_f \text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5)$	=	$\Delta G^\circ_f \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \Delta G^\circ_f \text{KAlSi}_3\text{O}_8$	= + 28.3
		$\Delta G^\circ_f \text{NaAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 - \Delta G^\circ_f \text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	= + 43.05

TABLE 18

	ΔG° hydrat.	ΔG°_f M-X hyd.	ΔG°_f M-X dehy.	ΔG°_{ox} M-X hyd.	ΔG°_{ox} M-X dehy.	$\log K_{sp}$ M-X hyd.	$\log K_{sp}$ M-X dehy.
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
$K_{0.2} Mg_3 Al_{0.2} Si_{3.8} O_{10}(OH)_2$	- 38	- 5569.0	- 5531.0	- 193.2	- 193.2	28.3	34.9
$Na_{0.2} Mg_3 Al_{0.2} Si_{3.8} O_{10}(OH)_2$	- 40	- 5563.9	- 5523.9	- 182.7	- 142.7	28.4	35.4
$Li_{0.2} Mg_3 Al_{0.2} Si_{3.8} O_{10}(OH)_2$	- 43	- 5570.1	- 5527.1	- 170.4	- 127.4	28.5	36.0
$Ca_{0.1} Mg_3 Al_{0.2} Si_{3.8} O_{10}(OH)_2$	- 52	- 5567.0	- 5515.0	- 163.0	- 163.0	28.4	37.5
$Mg_{0.1} Mg_3 Al_{0.2} Si_{3.8} O_{10}(OH)_2$	- 50	- 5557.1	- 5507.1	- 156.6	- 106.6	28.4	37.2
$K_{0.8} Mg_3 Al_{0.8} Si_{3.2} O_{10}(OH)_2$	- 17	- 5759.0	- 5742.0	- 325.7	- 308.7	38.3	41.3
$Na_{0.8} Mg_3 Al_{0.8} Si_{3.2} O_{10}(OH)_2$	- 25	- 5738.8	- 5713.8	- 283.9	- 258.9	39.0	43.4
$Li_{0.8} Mg_3 Al_{0.8} Si_{3.2} O_{10}(OH)_2$	- 37	- 5763.6	- 5726.6	- 234.7	- 197.7	39.0	45.5
$Ca_{0.4} Mg_3 Al_{0.8} Si_{3.2} O_{10}(OH)_2$	- 43	- 5751.2	- 5708.6	- 205.2	- 162.2	38.9	46.4
$Mg_{0.4} Mg_3 Al_{0.8} Si_{3.2} O_{10}(OH)_2$	- 35	- 5711.6	- 5676.6	- 179.5	- 144.5	38.9	45.1

TABLE 19

	ΔG° hydrat.	ΔG°_f M-X hyd.	ΔG°_f M-X dehy.	ΔG°_{ox} M-X hyd.	ΔG°_{ox} M-X dehy.	$\log K_{sp}$ M-X hyd.	$\log K_{sp}$ M-X dehy.
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
$K_{0.2} Al_2 Al_{0.2} Si_{3.8} O_{10}(OH)_2$	- 50	- 5333.2	- 5283.2	- 82.8	- 32.8	69.6	78.3
$Na_{0.2} Al_2 Al_{0.2} Si_{3.8} O_{10}(OH)_2$	- 60	- 5268.2	- 5268.2	- 72.4	- 12.4	69.7	80.2
$Li_{0.2} Al_2 Al_{0.2} Si_{3.8} O_{10}(OH)_2$	- 74	- 5334.4	- 5260.4	- 60.1	13.9	69.7	82.7
$Ca_{0.1} Al_2 Al_{0.2} Si_{3.8} O_{10}(OH)_2$	- 63	- 5331.3	- 5268.3	- 52.7	10.3	69.7	80.7
$Mg_{0.1} Al_2 Al_{0.2} Si_{3.8} O_{10}(OH)_2$	- 64	- 5321.4	- 5257.4	- 46.3	17.7	69.7	80.9
$K_{0.8} Al_2 Al_{0.8} Si_{3.2} O_{10}(OH)_2$	+ 10	- 5527.6	- 5537.6	- 219.7	- 229.7	11.3	9.6
$Na_{0.8} Al_2 Al_{0.8} Si_{3.2} O_{10}(OH)_2$	- 31	- 5507.4	- 5476.4	- 177.9	- 146.9	12.0	17.4
$Li_{0.8} Al_2 Al_{0.8} Si_{3.2} O_{10}(OH)_2$	- 64	- 5532.1	- 5468.1	- 128.6	- 64.6	12.0	23.2
$Ca_{0.4} Al_2 Al_{0.8} Si_{3.2} O_{10}(OH)_2$	- 33	- 5519.7	- 5486.7	- 99.1	66.1	11.9	18.7
$Mg_{0.4} Al_2 Al_{0.8} Si_{3.2} O_{10}(OH)_2$	- 39	- 5480.2	- 5441.2	- 73.5	- 34.5	11.9	17.7

TABLE 20

	ΔG° hydrat.	ΔG°_f M-X hyd.	ΔG°_f M-X dehy.	ΔG°_{ox} M-X hyd.	ΔG°_{ox} M-X dehy.	$\log K_{sp}$ M-X hyd.	$\log K_{sp}$ M-X dehy.
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
$K_{0.2} Fe_2 Al_{0.2} Si_{3.8} O_{10}(OH)_2$	- 55	- 4438.0	- 4383.0	- 27.6	27.4	- 11.0	- 1.4
$Na_{0.2} Fe_2 Al_{0.2} Si_{3.8} O_{10}(OH)_2$	- 69	- 4433.0	- 4364.0	- 22.6	46.4	- 10.9	1.2
$Li_{0.2} Fe_2 Al_{0.2} Si_{3.8} O_{10}(OH)_2$	- 78	- 4439.2	- 4361.2	- 4.9	72.4	- 10.8	2.9
$Ca_{0.1} Fe_2 Al_{0.2} Si_{3.8} O_{10}(OH)_2$	- 88	- 4436.1	- 4348.1	2.5	90.5	- 10.9	4.5
$Mg_{0.1} Fe_2 Al_{0.2} Si_{3.8} O_{10}(OH)_2$	- 92	- 4426.2	- 4334.2	2.5	90.5	- 10.9	5.2
$K_{0.8} Fe_2 Al_{0.8} Si_{3.2} O_{10}(OH)_2$	+ 23	- 4634.8	- 4657.8	- 166.9	- 189.9	- 2.1	- 6.1
$Na_{0.2} Fe_2 Al_{0.8} Si_{3.2} O_{10}(OH)_2$	- 33	- 4614.6	- 4581.6	- 125.1	- 92.1	- 1.4	4.4
$Li_{0.2} Fe_2 Al_{0.8} Si_{3.2} O_{10}(OH)_2$	- 73	- 4639.3	- 4566.3	- 75.8	- 2.8	- 1.4	11.4
$Ca_{0.1} Fe_2 Al_{0.8} Si_{3.2} O_{10}(OH)_2$	- 32	- 4625.7	- 4593.7	- 45.1	- 13.1	- 1.3	4.3
$Mg_{0.1} Fe_2 Al_{0.8} Si_{3.2} O_{10}(OH)_2$	- 46	- 4587.4	- 4541.4	- 20.7	25.3	- 1.5	6.5

TABLE 21

	ΔG° hydrat.	ΔG°_f M-X hyd.	ΔG°_f M-X dehy.	ΔG°_{ox} M-X hyd.	ΔG°_{ox} M-X dehy.	$\log K_{sp}$ M-X hyd.	$\log K_{sp}$ M-X dehy.
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
$K_{0.2} Mg_{2.9} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 8	- 5514.6	- 5506.6	- 182.7	- 174.7	25.3	26.7
$Na_{0.2} Mg_{2.9} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 8	- 5509.6	- 5501.6	- 172.3	- 164.3	25.4	26.8
$Li_{0.2} Mg_{2.9} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 9	- 5515.8	- 5506.8	- 160.0	- 151.0	25.4	27.0
$Ca_{0.1} Mg_{2.9} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 17	- 5512.7	- 5495.7	- 152.6	- 135.6	25.4	28.4
$Mg_{0.1} Mg_{2.9} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 24	- 5502.8	- 5478.8	- 146.2	- 122.2	25.4	29.6
$K_{0.8} Mg_{2.6} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 142	- 5541.6	- 5399.6	- 283.8	- 141.8	26.4	51.2
$Na_{0.8} Mg_{2.6} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 145	- 5521.5	- 5376.5	- 242.1	- 97.1	27.0	52.4
$Li_{0.8} Mg_{2.6} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 150	- 5546.2	- 5376.5	- 192.8	- 42.8	27.1	53.3
$Ca_{0.4} Mg_{2.6} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 180	- 5533.8	- 5353.8	- 163.3	16.7	26.9	58.5
$Mg_{0.4} Mg_{2.6} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 197	- 5494.3	- 5297.3	- 137.7	59.3	26.9	61.4

TABLE 22

	ΔG° hydrat.	ΔG°_f M-X hyd.	ΔG°_f M-X dehy.	ΔG°_{ox} M-X hyd.	ΔG°_{ox} M-X dehy.	$\log K_{sp}$ M-X hyd.	$\log K_{sp}$ M-X dehy.
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
$K_{0.2} Mg_3 Al_{1.93} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 9	- 5286.4	- 5277.4	- 76.0	- 67.0	- 0.1	1.5
$Na_{0.2} Al_{1.93} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 18	- 5281.4	- 5263.4	- 65.6	- 47.6	0.1	3.2
$Li_{0.2} Al_{1.93} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 30	- 5287.6	- 5257.6	- 53.3	- 23.3	0.1	5.3
$Ca_{0.1} Al_{1.93} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 25	- 5284.5	- 5257.6	- 45.9	10.9	0.1	4.4
$Mg_{0.1} Al_{1.93} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 30	- 5274.6	- 5244.6	- 39.5	- 9.5	0.1	5.3
$K_{0.8} Al_{1.73} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 40	- 5340.4	- 5300.4	- 194.0	- 154.0	2.8	9.8
$Na_{0.8} Al_{1.73} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 79	- 5320.3	- 5241.3	- 152.3	- 73.3	3.4	17.3
$Li_{0.8} Al_{1.73} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 122	- 5345.0	- 5223.0	- 102.9	19.1	3.5	24.9
$Ca_{0.4} Al_{1.73} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 106	- 5332.6	- 5226.6	- 73.4	32.6	3.3	21.9
$Mg_{0.4} Al_{1.73} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 119	- 5293.1	- 5174.1	- 47.8	71.2	3.3	24.2

TABLE 23

ΔG° hydrat.	ΔG°_f M-X hyd.	ΔG°_f M-X dehy.	ΔG°_{ox} M-X hyd.	ΔG°_{ox} M-X dehy.	$\log K_{sp}$ M-X hyd.	$\log K_{sp}$ M-X dehy.
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
$K_{0.2} Fe_{1.93} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 84	- 4337.0	- 22.5	61.6	- 3.9	10.8
$Na_{0.2} Fe_{1.93} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 98	- 4415.9	- 12.0	86.1	- 12.5	4.7
$Li_{0.2} Fe_{1.93} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 116	- 4422.1	0.4	116.4	- 12.5	7.9
$Ca_{0.1} Fe_{1.93} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 31	- 4419.0	7.7	38.7	- 12.5	- 7.1
$Mg_{0.1} Fe_{1.93} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 33	- 4409.1	14.2	47.2	- 12.5	- 6.7
$K_{0.8} Fe_{1.73} Si_4 O_{10}(OH)_2$	0	- 4566.6	- 146.8	146.8	- 8.6	- 8.6
$Na_{0.8} Fe_{1.73} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 57	- 4546.4	- 4489.4	- 48.0	- 7.9	2.1
$Li_{0.8} Fe_{1.73} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 129	- 4571.2	- 4442.2	73.3	- 7.9	14.7
$Ca_{0.4} Fe_{1.73} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 72	- 4558.8	- 26.2	45.8	- 8.0	4.6
$Mg_{0.4} Fe_{1.73} Si_4 O_{10}(OH)_2$	- 79	- 4519.2	- 0.5	78.5	- 8.0	5.9

RESUME

Ce travail est consacré à l'étude structurale et thermodynamique de l'hydratation des argiles. Après un chapitre de caractérisation fine des matériaux argileux étudiés (chap. 1), la première partie est consacrée à l'étude de la structure des échantillons saturés d'eau ainsi qu'aux modifications de cette structure lors de la déshydratation des échantillons par mise en équilibre avec une atmosphère où l'activité de l'eau est de plus en plus faible (chap. 2). L'utilisation de méthodes d'investigation telles que la microscopie électronique à balayage ou à transmission et la diffusion des rayons X aux petits angles (chap. 3) permet la mise en évidence de différents motifs structuraux (feuillets, particules et agrégats) auxquels sont associés différents types de pores (interfoliaire, intraparticulaire, interparticulaire et interagrégats).

La seconde partie est consacrée à l'étude thermodynamique de l'hydratation des argiles. L'intégration des isothermes de déshydratation (chap. 4) permet d'accéder à l'énergie d'hydratation de chaque échantillon pour chaque activité de l'eau. Il est alors possible de bâtir un modèle de prévision des variations de sélectivité des feuillets vis-à-vis des cations de la solution en fonction de l'activité de l'eau. Ce modèle est ensuite vérifié expérimentalement (chap. 5). Le dernier chapitre est consacré à l'estimation des énergies libres de formation des feuillets argileux secs.

Mots Clés : Argile - Hydratation - Energies d'hydratation - Compaction
-Microscopie électronique -Diffusion des rayons X aux
petits angles -Constantes d'échange apparentes -Produits de
solubilité apparents -Activité de l'eau -Modélisation.