

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE Energie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers

ISTO

THÈSE

présentée par:

Roy CHAAYA

soutenue le : 29 Juin 2023

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Géomécanique

COUPLAGE ENTRE PROCESSUS MÉCANIQUES ET CHIMIQUES LORS DE L'HYDRATATION D'UNE BENTONITE EN TEMPÉRATURE

THÈSE dirigée par :

M. RAIMBOURG Hugues

Professeur, Observatoire des sciences de l'univers (ISTO)

RAPPORTEURS :

Mme. VILLAR Maria Victoria

M. CUISINIER Olivier

Directrice de recherche, Ciemat

Professeur, Université de Lorraine

JURY :

M. TOURNASSAT Christophe

Mme. VILLAR Maria Victoria

M. CUISINIER Olivier

M. FERRAGE Eric

M. RAIMBOURG Hugues

M. GABOREAU Stephane

M. TREMOSA Joachim

M. TALANDIER Jean

Professeur, Université d'Orléans, Président du jury

Directrice de recherche, Ciemat

Professeur, Université de Lorraine

Directeur de recherche, Université des sciences de Poitiers

Professeur, Observatoire des sciences de l'univers (ISTO)

Ingénieur de recherche, BRGM

Ingénieur de recherche, GEOSTOCK

Ingénieur de recherche, ANDRA

« *En persévérant, on arrive à tout.* »

Théocrite

Avant-propos

La réalisation d'une thèse est un véritable défi. Elle nécessite avant tout une grande passion pour la recherche, de la persévérance, de solides connaissances scientifiques mais aussi un encadrement rigoureux. En effet, cette mission très émouvante n'aurait pu être menée à bien sans la contribution et l'aide de quelques personnes à qui je souhaite exprimer ma gratitude.

Le travail effectué dans le cadre de cette thèse a été réalisé en collaboration entre le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) et l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO) dans le cadre du projet Européen EURAD - HITEC. Ainsi, je tiens à remercier les différents collaborateurs qui se sont investis dans ce travail de recherche et m'ont traduit leur expérience et leur connaissance au cours de ces années de thèse.

En tout premier lieu, j'adresse mes remerciements à Stephane Gaboreau, ingénieur de recherches au BRGM, pour son suivi permanent au regard des essais expérimentaux réalisés dans le cadre de cette thèse. C'est aussi grâce à sa confiance que j'ai pu m'accomplir totalement dans mes missions. Il fut d'une aide précieuse dans les moments les plus délicats.

Un remerciement particulier et humble est levé pour Joachim Tremosa, ingénieur de recherches à Géostock, pour son encadrement assez méticuleux. Il était toujours à l'écoute et apportait son soutien aux travaux de modélisation géochimique.

Je remercie également mon directeur de thèse, Hugues Raimbourg, professeur à l'université d'Orléans, pour tout le support et la riche expérience qu'il m'a offert tout au long de ces années. Grâce à son aide, nous avons pu opérer le dispositif permettant de réaliser des diffractions de rayons X in-operando.

J'adresse aussi mes remerciements à Felaniaina Milet, ingénieur de recherche au CNRS, pour son enthousiasme et son aide précieuse pour la réalisation des acquisitions WAXS in operando, et Eric Ferrage, directeur de recherche à l'université de Poitiers, pour le grand intérêt porté à mon travail et sa contribution à la modélisation et l'analyse des diagrammes de diffraction. Les discussions enrichissantes qu'on a pu avoir m'ont bien aidé à avancer sur cette thèse.

Je souhaite également exprimer mes sincères remerciements à Christophe Tournassat, Professeur à l'université d'Orléans, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, ainsi que Olivier Cuisinier, professeur à l'université de Lorraine, et Maria Victoria Villar, directrice de recherche au CIEMAT, qui ont accepté en toute bonne foi la lourde tâche de rapporter ce manuscrit de thèse. Je suis très honoré qu'ils aient accepté de juger mon travail.

Je tiens aussi à remercier l'équipe DEPA/MG2 pour leur accueil et leur esprit d'équipe ainsi que tout le personnel du laboratoire pour leur contribution directe ou indirecte au bon déroulement de mon travail.

Finalement, j'associe ce travail à mes parents et mes amis qui ont dû supporter tous les hauts et les bas qui se sont succédés tout au long de la thèse. Leur support moral et compréhension était une très grande source de motivation sans laquelle je n'aurais pas achevé ce boulot.

Résumé

Les matériaux argileux naturels ou ouvragés sont utilisés dans de nombreux environnements sensibles autour de l'usage et de l'exploitation du sol et du sous-sol (stockage d'énergie, de déchets radioactifs, séquestration du CO₂). Les propriétés géochimiques et mécaniques des argiles, notamment les bentonites, font l'objet d'études depuis des décennies pour le stockage à long terme des déchets nucléaires dans des formations géologiques. En effet, la faible perméabilité et le potentiel de gonflement des matériaux argileux assure au moins une partie des fonctions de sûreté pour le confinement des radionucléides. Si l'activité de l'eau ou la chimie de l'eau sont connues pour affecter les propriétés de gonflement des bentonites, très peu d'études ont été menées sur l'effet de la température sur l'hydratation. L'effet de la température sur le comportement gonflant des bentonites reste ainsi un sujet de recherche peu étudié, alors que ces matériaux pourraient être exposés à des températures proches de 100°C au niveau des alvéoles de stockage. Ainsi, cette thèse s'intéresse au gonflement des argiles lorsqu'elles sont hydratées à des températures pouvant atteindre 150°C.

Le gonflement des argiles résulte des interactions eau-smectite à différentes échelles, de l'espace interfoliaire à l'espace interparticulaire, et est fonction des conditions physico-chimiques à la surface des feuillets. On cherche ainsi à évaluer expérimentalement l'effet de la température sur l'hydratation à différentes échelles d'interaction eau/argile, à savoir la composante cristalline et osmotique responsables du gonflement des bentonites. Dans ce contexte, des cellules œdométriques miniaturisées ont été développées pour pouvoir réaliser simultanément des mesures de pression de gonflement et des analyses de diffraction de rayons X aux grands angles (WAXS) au cours de l'hydratation à volume constant. On peut ainsi suivre l'évolution de la microstructure à l'échelle sub-nanométrique avec la distribution des couches moléculaires d'eau adsorbées entre les feuillets.

Des essais de gonflement drainés à volume constant ont été réalisés sur des échantillons de montmorillonites (Kunipia-G (Na) et Kunipia-G (Ca)) compactés à des densités sèches de 1,4 ; 1,5 ; 1,6 et 1,8 g/cm³ et hydratées à des températures de 25°C à 150°C. Les résultats montrent qu'une augmentation de la température de 25°C à 100°C provoque une diminution de la pression de gonflement de la Kunipia-Na. Par contre, la pression de gonflement de la Kunipia-Ca demeure quasi constante. Il faut atteindre une température de 150°C pour observer une diminution de la pression de gonflement de la forme calcique alors que la pression s'effondre à 150°C pour la forme sodique. Nos essais montrent également que la pression de gonflement diminue d'autant plus avec la température que la densité est élevée. Ces résultats sont corroborés par des isothermes d'adsorption d'eau acquises, pour des montmorillonites saturées sodiques ou calciques, à l'état compacté, à 25°C et 42°C qui montrent une diminution de la capacité de rétention d'eau pour la Kunipia-Na avec l'augmentation de la température. Ces données sont confrontées à des modèles thermodynamiques sur l'hydratation des argiles pour expliquer le comportement macroscopique des argiles sous l'effet de la température.

L'interprétation de ces résultats suggère que la température impacte principalement le gonflement cristallin des smectites sodiques et calciques pour des milieux compactés (> 1,2 g/cm³). Les différences mesurées entre ces matériaux sont potentiellement liées à une affinité à l'eau différente des cations Na⁺ et Ca²⁺ avec la température. L'hypothèse que la diminution de la pression cristalline avec la température explique la baisse observée de la pression de gonflement est renforcée par le fait que la température induit une légère augmentation de la pression osmotique.

Abstract

Natural and engineered clay materials are used in many sensitive environments for the use and exploitation of soil and subsoil (energy and radioactive waste storage, CO₂ sequestration). The geochemical and mechanical properties of clays, especially bentonites, were studied for decades for the long-term disposal of nuclear waste in geological repositories. In fact, the low permeability and the swelling potential of clay materials ensures at least part of the safety functions for radionuclide confinement. While water activity or water chemistry are known to impact the swelling capacity of bentonites, very few studies have been conducted regarding the effect of temperature on hydration. The effect of temperature on hydration and thus on swelling of bentonites remains poorly documented, while these barriers could be exposed to temperatures close to 100°C in the near field of radioactive waste. Hence, this thesis focuses on the swelling of smectite when hydrated at temperatures up to 150°C.

The swelling of smectite results from water-smectite interactions at different scales, from interlayer to interparticle space, and depends of the physicochemical conditions at the surface of the layers. Therefore, we aim to evaluate experimentally the effect of temperature on hydration at different scales of water-smectite interaction, mainly the crystalline and osmotic swelling regime. In this context, miniaturized odometer cells were developed to simultaneously obtain swelling pressure measurements and in-operando wide angle X-ray scattering (WAXS) characterization during hydration at constant volume. We can thus follow the evolution of the microstructure at the sub-nanometric scale by monitoring the distribution of the different interlayer water types.

Oedometric swelling experiments under drained conditions were performed on montmorillonite samples (Kunipia-G (Na) and Kunipia-G (Ca)) compacted at apparent dry densities of 1.4; 1.5; 1.6 and 1.8 g/cm³ and hydrated at temperatures ranging from 25°C to 150°C. Results show that an increase in temperature from 25°C to 100°C induces a decrease in the swelling pressure of Na-Kunipia. However, the swelling pressure of Ca-Kunipia remains almost constant. A temperature of 150°C is necessary to observe a decrease of the swelling pressure in the Ca-form, whereas the pressure collapses at 150°C for the sodium one. Our results also show that the effect of temperature is more pronounced with increasing density. These results are in agreement with water adsorption isotherms acquired, for saturated sodium or calcium montmorillonites, under confined conditions, at 25°C and 42°C showing a decrease in water retention capacity for Na-Kunipia with increasing temperature. These data are compared with thermodynamic models for clay hydration in order to explain the macroscopic behavior of clays under the effect of temperature.

These results suggests that temperature mainly impacts the crystalline swelling of both Na and Ca smectites in compacted forms (> 1.2 g/cm³). The measured differences between both homoionized materials are potentially related to a different water affinity according to cation valency as a function of temperature. Assuming that the decrease of crystalline swelling with temperature explains the observed decrease of swelling pressure is enhanced by the fact that a temperature increase induces a slight increase of osmotic swelling.

Avant-propos	i
Résumé	ii
Abstract	iii
Sommaire	iv
Table des figures.....	vii
Table des tableaux.....	xv
Liste des symboles et des abréviations.....	xvii
Introduction générale.....	1
Contexte	1
Problématique et objectifs de la thèse	3
Plan.....	3
Chapitre I Etat de l’art sur le gonflement des bentonites	5
I.1 Composition minéralogique et microstructure de la bentonite.....	5
I.2 Les différents types d’eau dans une argile.....	7
I.3 Le gonflement des montmorillonites de l’échelle particulaire à l’échelle macroscopique.....	8
I.3.1 Gonflement microscopique à l’échelle de la particule	8
I.3.1.1 <i>Gonflement cristallin</i>	8
I.3.1.2 <i>Gonflement osmotique</i>	10
I.3.2 Gonflement macroscopique.....	12
I.4 Pression de gonflement.....	15
I.4.1 Méthodes de détermination de la pression de gonflement	18
I.4.1.1 <i>Méthodes expérimentales</i>	18
I.4.1.2 <i>Méthodes numériques</i>	19
I.4.1.2.1 <i>Approche proposée par Liu (2013)</i>	21
I.4.1.2.2 <i>Modèle de Barcelone expansif (BExM)</i>	25
I.4.2 Paramètres de dépendance de la pression de gonflement.....	31
I.4.2.1 <i>Effet de la densité sèche</i>	32
I.4.2.2 <i>Effet de la teneur en eau initiale</i>	33
I.4.2.3 <i>Influence de la densité de charge surfacique, de la capacité d’échange cationique et de la surface spécifique</i>	33

I.4.2.4	<i>Effet de la force ionique</i>	34
I.4.2.5	<i>Effet de la nature des cations interfoliaires.....</i>	36
I.4.2.6	<i>Effet de la température.....</i>	36
I.5	Capacité de rétention d'eau	42
I.5.1	Méthodes de détermination de la capacité de rétention d'eau.....	42
I.5.2	Méthode de détermination de la capacité de rétention d'eau en température	43
I.5.3	Paramètres de dépendance de la capacité de rétention d'eau	44
I.5.3.1	<i>Effet de la surface spécifique</i>	45
I.5.3.2	<i>Effet de la densité.....</i>	46
I.5.3.3	<i>Effet des conditions de confinement.....</i>	47
I.5.3.4	<i>Effet de la température.....</i>	47
Chapitre II	Propriétés géochimiques de la Kunipia-G.....	51
II.1	Kunipia-G	51
II.2	Protocole d'homoionisation.....	53
II.3	Propriétés chimiques et pétrophysiques	55
II.3.1	Capacité d'échange cationique.....	55
II.3.2	Analyse texturale par adsorption de gaz	56
II.3.2.1	<i>Isotherme de sorption à l'azote.....</i>	56
II.3.2.2	<i>Gravimétrie de sorption à l'eau à 303 K.....</i>	61
II.4	Bilan.....	65
Chapitre III	Développements expérimentaux.....	66
III.1	Analyse de diffraction de rayon X (DRX) en conditions d'humidité relative et de température contrôlées	67
III.1.1	Principe.....	67
III.1.2	Conditions expérimentales	67
III.2	Essais de gonflement drainés à volume constant.....	70
III.2.1	Présentation de l'œdomètre développé	70
III.2.1.1	<i>Conception et dimensionnement</i>	71
III.2.1.2	<i>Mode opératoire.....</i>	72
III.2.2	Validation du dispositif	77
III.2.3	Conditions expérimentales	79
III.3	Essai couplé in-operando de suivi de l'état d'hydratation et de la pression de gonflement pour des poudres en condition œdométrique	80
III.3.1	Dispositif	81
III.3.2	Conditions expérimentales	85
III.3.3	Modélisation des diffractogrammes	86

III.4	Isothermes d'adsorption d'eau pour des poudres en condition compactée et confinée	87
III.4.1	Dispositif	88
III.4.2	Mode Opérateur	88
III.4.3	Validation du dispositif	91
Chapitre IV	Résultats et discussion des essais réalisés à température ambiante	92
IV.1	Diffraction de rayons X sous humidité relative contrôlée	93
IV.2	Essais œdométriques en condition drainée	100
IV.2.1	Effet de la granulométrie sur la pression de gonflement.....	101
IV.2.2	Effet de la densité sur la pression de gonflement.....	103
IV.2.3	Effet de la chimie des solutions sur la pression de gonflement	106
IV.3	Essais couplés de diffraction de rayons X aux grands angles (WAXS) et œdométrique en temps réel	112
IV.3.1	Effet de la densité et des conditions de confinement	113
IV.3.1.1	<i>Discussion</i>	115
IV.3.1.1.1	<i>Modélisation des diffractogrammes WAXS</i>	115
IV.3.1.1.2	<i>Modèle microstructural</i>	118
IV.3.2	Effet de la nature des cations interfoliaires	120
IV.3.3	Effet de la force ionique	122
IV.4	Isothermes d'adsorption d'eau à volume constant.....	123
Chapitre V	Résultats des essais en température	129
V.1	Diffraction de rayons X sous humidité relative contrôlée	129
V.2	Essais œdométriques en condition drainée	131
V.3	Isothermes d'adsorption d'eau à volume constant	141
Chapitre VI	Synthèse et discussion.....	143
VI.1	Bilan des résultats	143
VI.2	Discussion	149
VI.2.1	Effet de la température sur le gonflement cristallin en milieu confiné	149
VI.2.2	Effet de la température sur le gonflement osmotique.....	152
	Conclusion générale et perspectives	156
	Bibliographie.....	158
	Annexe	171
	Article soumis à Applied Clay Science.....	171

Table des figures

Figure 0.1 : Conception du système de stockage multi-barrières proposé par SKB (AB, 2010)	1
Figure 0.2: Couplage THMC dans les barrières ouvragées en bentonite	2
Figure I.1: Structure cristalline de la montmorillonite (d'après (Grim, 1968) dans (Tang, 2005)).....	5
Figure I.2: Structure multi-échelle d'une smectite (Massat, 2016)	6
Figure I.3: Distribution du volume incrémental des micropores et macropores de deux échantillons de bentonite compactés à différentes masses volumiques sèches (Lloret et al., 2003)	6
Figure I.4 : Différents types d'eau dans une argile (Zhi et al., 2017).....	8
Figure I.5: Représentation schématique du gonflement cristallin d'une montmorillonite : Passage de l'état déshydraté (0W), à l'état monocouche (1W) puis à l'état bicouche (2W) avec représentation des cations interfoliaires et des molécules d'eau de leurs sphères d'hydratation (d'après (Ferrage, 2004)).	9
Figure I.6: Evolution de la distance basale de (a) bentonites sodiques et de (b) bentonites calciques ou magnésiennes en fonction de l'humidité relative (Likos and Wayllace, 2010).....	9
Figure I.7: Schéma de la formation de la double couche diffuse et des forces répulsives associées (d'après (Wilson and Wilson, 2014))	10
Figure I.8: Evolution du potentiel électrique ψ en fonction de la distance « x » de la surface des particules (Wersin et al., 2004).....	11
Figure I.9: Transition entre le gonflement cristallin et le gonflement osmotique (Norrish, 1954a).....	11
Figure I.10: Hydratation des échantillons d'argile FoCa7 sous contraintes de compactage constantes (Cui et al., 2002).....	13
Figure I.11: Relation entre le gonflement maximal, la densité sèche et la pression verticale appliquée durant l'hydratation (Komine and Ogata, 2003).	14
Figure I.12: Variation de la déformation verticale pendant les cycles de séchage/humidification de l'argile de Boom ((Alonso et al., 1995) dans (Alonso et al., 1999)).....	14
Figure I.13: Variation de l'indice des vides pendant les cycles de séchage/humidification des échantillons fortement compactés de l'argile FoCa7 (Cui et al., 2002).....	14
Figure I.14: Évolution de la pression de gonflement d'une bentonite compactée à différentes densités sèches (Cho et al., 2000)	15
Figure I.15: Représentation schématique de la modification de la microstructure des smectites durant l'hydratation à volume constant (Mrad, 2005)	16
Figure I.16: Évolution schématique de la porosité inter-agrégats et de la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-G lors de l'hydratation avec des solutions de (a) NaCl et (b) MMA (Massat et al., 2016).....	17
Figure I.17: Chemins de contraintes des méthodes « constant-volume », « zero-swell », « pre-swell » et « swell-consolidation » (Wang et al., 2012).....	18
Figure I.18: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la méthode « constant-volume » avec un système de contrôle de succion (Wang et al., 2012)	18
Figure I.19: Principe de la méthode « Pre-swell » (Wang et al., 2012).....	19
Figure I.20: Principe de la méthode « Constant load » (Delage and Cui, 2000)	19
Figure I.21: Schéma sur lequel est basé le modèle proposé par Liu (Liu, 2013)	21
Figure I.22: Valeurs seuils de h en fonction de e_m (Liu, 2013)	23

Figure I.23: Valeurs seuils de p en fonction de h (Liu, 2013).....	23
Figure I.24: Comparaison des pressions de gonflement mesurées à celles obtenues par le modèle de Liu entre (a) WyNa et WyCa et entre (b) WyK et WyMg (Liu, 2013).....	25
Figure I.25: (a) Comportement microstructural des sols expansifs selon le modèle BExM (Gens et al., 2011) (b) Surfaces de charge du modèle BExM ((Alonso et al., 1999) dans (Mrad, 2005)) (c) Courbes de compression pour différentes suctions ((Alonso et al., 1987) dans (Mrad, 2005)).....	28
Figure I.26: Fonctions de couplage f_i et f_D (d'après (Alonso et al., 1999)).....	30
Figure I.27 : Evolution de la pression de gonflement normalisée par rapport au pourcentage de smectite de plusieurs matériaux argileux en fonction de la densité sèche initiale à partir des données de la littérature.	32
Figure I.28: Influence de la teneur en eau initiale sur la pression de gonflement mesurée par la méthode de gonflement libre ($\gamma_{dmoy} = 14,5 \text{ kN/m}^3$) (Guiras-Skandaji, 1996)	33
Figure I.29: Evolution de la pression de gonflement de plusieurs matériaux argileux hydratés avec des solutions salines de différentes concentrations en fonction de la densité sèche (Les marques en noir correspondent à C_0 , en rouge à C_1 , en bleu à C_2 , en violet à C_3 et en vert à C_4)	34
Figure I.30: Pressions de gonflement d'une montmorillonite-Na (losanges bleus) et d'une montmorillonite-Ca (carrés rouges) hydratées respectivement avec des solutions de NaCl et CaCl_2 de différentes forces ioniques et compactées à différentes densités sèches. Les données de ces graphiques ont été interpolées à partir des données de (Karnland et al., 2006) avec des fonctions d'ajustement exponentielles pour estimer les pressions de gonflement aux mêmes densités puisque les données originales ont été mesurées à différentes densités (Jenni and Mäder, 2018).....	35
Figure I.31 : Pressions de gonflement expérimentales et théoriques de MX80 déterminées par Tripathy et al. (2015).....	37
Figure I.32: Pression de gonflement des échantillons compactés de FEBEX à différentes densités en fonction de la température (Villar et al., 2010)	38
Figure I.33: Evolution de la pression de gonflement de la bentonite GMZ01 en fonction du temps pour différentes configurations de température et pH (Ye et al., 2014)	38
Figure I.34: Pression de gonflement de la bentonite calcique de Kyungju compactée à $1,4 \text{ g/cm}^3$ en fonction de la température (symboles: différents échantillons) (Cho et al., 2000).....	39
Figure I.35: Pression de gonflement de la bentonite calcique de Kyungju compactée à $1,6 \text{ g/cm}^3$ en fonction de la température (symboles: différents échantillons) (Cho et al., 2000).....	39
Figure I.36: Evolution de la pression de gonflement de la bentonite calcique de Bikaner en fonction du temps sous différentes températures (Bag and Rabbani, 2017).....	39
Figure I.37: Pression de gonflement de quelques matériaux argileux sous différentes températures en accord avec la théorie de (Pusch et al., 1990) (en augmentant la température, la pression de gonflement de la bentonite sodique augmente alors que celle de la bentonite calcique diminue)	40
Figure I.38 : Pression de gonflement des échantillons de smectite sodique compactés à différentes densités en fonction de la température (Akinwunmi et al., 2019).....	41
Figure I.39: La cellule de Richards (1941) utilisée pour la technique de translation d'axes (Delage and Cui, 2000).....	43
Figure I.40: Méthode de contrôle osmotique (Delage and Cui, 2000)	43
Figure I.41: Méthode de contrôle par phase vapeur (Delage and Cui, 2000).....	43
Figure I.42: Contrôle de succion par phase vapeur utilisant la circulation d'air, (1-boîte hermétique ; 2-sol en poudre ; 3-bouteille vide ; 4-bouteille contenant la solution ; 5-pompe) (Tang, 2005)	43

Figure I.43: Représentation schématique de la cellule non-déformable utilisée pour la détermination de la courbe de rétention d'eau (Villar and Lloret, 2004)	44
Figure I.44: L'appareil sensor/cell avec la bentonite compactée à l'intérieur et forée pour permettre l'entrée du capteur (Villar et al., 2010)	44
Figure I.45: Courbes de rétention d'eau de différentes bentonites déterminées à partir des chemins d'humidification à la température ambiante de 20 ± 5 °C	45
Figure I.46: Influence de la densité sur la capacité de rétention d'eau.....	46
Figure I.47: Influence des conditions de confinement sur la capacité de rétention d'eau	47
Figure I.48 : Courbes de rétention de MX80 compactée à $1,65 \text{ g/cm}^3$ à différentes températures (Tang, 2005).....	48
Figure I.49: Courbes de rétention d'eau de l'argile de Boom compactée à des poids volumiques secs de $13,7$ et $16,7 \text{ kN/m}^3$ et à $T= 22$ °C et $T=80$ °C (Romero et al., 2003)	48
Figure I.50: Isothermes de sorption de MX80 compactée à $1,6 \text{ g/cm}^3$ à 26°C , 41°C , 81°C et 101°C (Villar and Gómez-Espina, 2007).....	48
Figure I.51: Courbes de rétention d'eau d'une bentonite de FEBEX compactée à (a) 1.5 g/cm^3 et (b) 1.6 g/cm^3 sous différentes températures allant de 20°C à 120°C (Villar et al., 2010)	49
Figure I.52: Courbes de rétention d'eau de l'argile de Boom à 21°C et 80°C (Salager et al., 2011)	50
Figure II.1: Kunipia-G, aspect du matériau brut constitué de plaquettes millimétriques.....	52
Figure II.2: Diffractogramme d'un échantillon de Kunipia-G non orienté réalisé à 303 K et 50% d'humidité relative (Massat, 2016).....	52
Figure II.3: Evolution de l'espacement interfoliaire en fonction des conditions de préparation des lames orientées de Kunipia-G: conditions ambiantes, hydratation à l'éthylène-glycol et séchage à 550°C (Massat et al., 2016)	52
Figure II.4: Elimination des ions en excès en sac à dialyse.	54
Figure II.5: Broyage manuel de la Kunipia dans un bol en agate.	54
Figure II.6 : Représentation des isothermes selon la méthode du t-plot ((De Boer et al., 1966) dans (Bihannic, 1998)).....	58
Figure II.7: Isotherme de sorption à l'azote de la Kunipia-Na réalisée à 77 K	59
Figure II.8: Isotherme de sorption à l'azote de la Kunipia-Ca réalisée à 77 K	59
Figure II.9: Transformée BET à partir de la branche d'adsorption d'azote de Kunipia-Na.....	59
Figure II.10: Transformée BET à partir de la branche d'adsorption d'azote de Kunipia-Ca	59
Figure II.11: Méthode t-plot appliquée sur Kunipia-Na.....	60
Figure II.12: Méthode t-plot appliquée sur Kunipia-Ca	60
Figure II.13 : Isothermes de sorption à l'azote de 5 échantillons de Kunipia-Na de différentes granulométries	61
Figure II.14: Isotherme de sorption à l'eau de la Kunipia-Na obtenue à 303 K	62
Figure II.15: Isothermes d'adsorption à l'eau de la Kunipia-Ca et -Na obtenues à 303 K	63
Figure II.16: Transformée BET à partir de la branche d'adsorption d'eau de Kunipia-Na.....	64
Figure III.1: Schéma illustrant le gonflement cristallin et osmotique d'un agrégat de smectite	66
Figure III.2 : Principe de la loi de Bragg (Nakamura, 2015).....	67
Figure III.3: Distance interfoliaire (001) de la Kunipia-Ca soumise à différentes conditions de séchage sous vide	68

Figure III.4: Distance interfoliaire (001) de la Kunipia-Na soumise à différentes conditions de séchage sous vide.....	68
Figure III.5 : Chemins d'adsorption-désorption suivis à T=25°C et T=80°C	69
Figure III.6: Photo de la cellule œdométrique miniaturisée	72
Figure III.7: Schéma de la cellule œdométrique miniaturisée.....	72
Figure III.8: Compactage manuel de l'échantillon à l'aide d'un entonnoir et d'un piston.....	73
Figure III.9: Compactage avec une presse hydraulique	73
Figure III.10: Cellule placée sous un bâti œdométrique.....	74
Figure III.11: Système d'injection à T > 25°C	75
Figure III.12: Diagramme de phases (P ; T).....	75
Figure III.13: Effet de la pression d'injection de la solution hydratante sur la pression de gonflement	75
Figure III.14: Œdomètre placé à l'intérieur d'une étuve	76
Figure III.15: Cellule chauffée avec un corps chauffant	76
Figure III.16: Comparaison des méthodes de chauffage sur la pression de gonflement (a) courbe avec fluctuation de la force et (b) courbe lissée en calculant la moyenne pondérée pour un même essai œdométrique.....	77
Figure III.17: Vérification de la répétabilité des essais	78
Figure III.18: Vérification de la reproductibilité des cellules et la sensibilité des capteurs	78
Figure III.19: Montage de l'appareil Xeuss 2.0 utilisé pour les acquisitions WAXS avec l'œdomètre miniaturisé.	81
Figure III.20: Principe de diffraction.....	82
Figure III.21: Schéma montrant le fonctionnement du dispositif SAXS/WAXS.....	83
Figure III.22: Smectite compactée à l'intérieur du porte-échantillon en PEEK.....	84
Figure III.23: Schéma de la cellule œdométrique modifiée pour la réalisation des acquisitions WAXS	84
Figure III.24: Effet du diamètre de l'échantillon sur la pression de gonflement	85
Figure III.25 : Profils normalisés de la pression de gonflement en fonction du diamètre de l'échantillon	85
Figure III.26: Clichés WAXS 2D acquis sur un échantillon compacté de Kunipia-Na ($d=1,5 \text{ g/cm}^3$) (a) à l'état initial, après (b) 10h et (c) 20h d'hydratation par une solution de $[\text{NaCl}]=10^{-4} \text{ mol/L}$	86
Figure III.27: Essai de gonflement à volume constant couplé aux acquisitions WAXS in-operando d'un échantillon de Kunipia-Na compacté à $d=1,5 \text{ g/cm}^3$ avec une solution de $[\text{NaCl}]=10^{-4} \text{ mol/L}$: (a) évolution de la pression de gonflement (MPa) en fonction du temps et (b) acquisition simultanée en fonction du temps des données WAXS.	86
Figure III.28: Dispositif développé pour l'acquisition des isothermes de sorption d'eau en milieu compacté.....	88
Figure III.29: Enceinte hermétique contenant les échantillons de smectite compacté	88
Figure III.30: Echantillons de Kunipia compactés et maintenus à volume constant à l'intérieur des cellules en inox.....	89
Figure III.31: Saturation en eau des échantillons de smectite (HR $\approx$ 100%)	90
Figure III.32: Evolution de la teneur en eau des échantillons de Kunipia en fonction du temps au cours de la saturation en eau (HR $\approx$ 100%).....	90

Figure III.33: Comparaison d'une isotherme acquise avec ce dispositif à celle acquise avec un équipement volumétrique standard (Belsorb max analyser).	91
Figure IV.1: Les diffractogrammes DRX acquis à humidité contrôlée des dépôts orientés de (a) Kunipia-Na et (b) Kunipia-Ca à T=25°C.	93
Figure IV.2: Evolution de la distance basale apparente de la Kunipia-Na et Ca en fonction de l'humidité relative imposée à T=25°C	94
Figure IV.3: Evolution de la distance basale apparente de (a) Kunipia-Na et (b) Kunipia-Ca mesurée au cours des chemins d'adsorption et de désorption à T=25°C.	95
Figure IV.4: Comparaison entre les analyses DRX réalisées sur la Kunipia-Na et les données DRX des bentonites monovalentes de la littérature.	96
Figure IV.5: Comparaison entre les analyses DRX réalisées sur la Kunipia-Ca et les données DRX des bentonites divalentes de la littérature.	97
Figure IV.6: Représentation schématique des modèles de solution solide de Vidal et Dubacq (2009)	98
Figure IV.7: Evolution de l'état d'hydratation de la Beidellite-Na et -Ca en fonction de l'humidité relative déterminée à partir du modèle d'hydratation des smectites de Tremosa et al. (2020)	99
Figure IV.8 : Résultats des essais œdométriques réalisés à T=25°C sur des échantillons de Kunipia-Na et -Ca tamisés à différentes granulométries, compactés à des densités sèches de 1,4 ; 1,5 et 1,6 g/cm ³ et saturés par des solutions de concentrations 10 ⁻⁴ et 10 ⁻¹ mol/L (symboles: différentes conditions expérimentales)	100
Figure IV.9: Evolution de la pression de gonflement (MPa) en fonction du temps (jours) de 7 échantillons de Kunipia-Na tamisés à différentes granulométries compactés à 1,4 g/cm ³ et saturés par une solution de [NaCl]=10 ⁻⁴ mol/L.	101
Figure IV.10: Evolution de la pression de gonflement (MPa) en fonction de la surface spécifique (m ² /g) de 5 échantillons de Kunipia-Na tamisés à différentes granulométries.....	102
Figure IV.11: Evolutions de la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-Na compactés à différentes densités et hydratés avec [NaCl]= 10 ⁻⁴ M	103
Figure IV.12: Evolutions de la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-Ca compactés à différentes densités et hydratés avec [CaCl ₂]= 10 ⁻⁴ M	103
Figure IV.13: Evolution de la pression de gonflement, normalisée au pourcentage de smectite, en fonction de la densité sèche pour une dizaine de bentonite et les résultats acquis dans cette étude. ..	104
Figure IV.14: Comparaison des pressions de gonflement de la Kunipia-Na mesurées expérimentalement et calculées grâce au modèle proposé par Liu	105
Figure IV.15: Comparaison des pressions de gonflement de la Kunipia-Ca mesurées expérimentalement et calculées grâce au modèle proposé par Liu	105
Figure IV.16: Evolutions de la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-Na compactés à des densités de (a) 1,4 g/cm ³ ; (b) 1,5 g/cm ³ et (c) 1,6 g/cm ³ et hydratés par des solutions de NaCl de concentrations 10 ⁻⁴ et 10 ⁻¹ mol/L.....	107
Figure IV.17: Evolutions de la pression osmotique P _{DDL} (MPa) de la Kunipia-Na en fonction de la densité sèche (g/cm ³), calculée grâce au modèle de Liu (2013) pour des concentrations de 10 ⁻⁴ et 10 ⁻¹ mol/L.	108
Figure IV.18: Evolution de la pression de gonflement totale, de la pression cristalline P _{CCS} , de la pression osmotique P _{DDL} et de la pression de van der Waals P _{vdW} de la Kunipia-Na en fonction de la densité (g/cm ³), calculées grâce au modèle de Liu pour une concentration de 10 ⁻⁴ mol/L.	108
Figure IV.19: Evolution de la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-Ca compactés à des densités de (a) 1,4 g/cm ³ et (b) 1,5 g/cm ³ et hydratés par des solutions de CaCl ₂ de concentrations 10 ⁻⁴ et 10 ⁻¹ mol/L.....	109

Figure IV.20: Comparaison des pressions de gonflement de la Kunipia-Na et Ca à partir des données expérimentales et numériques.	110
Figure IV.21 : Résultats des essais œdométriques réalisés à T=25°C sur des échantillons de Kunipia-Na et -Ca tamisés entre 25 et 32 μm , compactés à des densités sèches de 1,4 ; 1,5 et 1,6 g/cm ³ et saturés par des solutions de concentrations 10 ⁻⁴ et 10 ⁻¹ mol/L	111
Figure IV.22: Essai œdométrique couplé aux acquisitions WAXS in-operando: (a) Diffractogrammes WAXS et (b) Evolution de la pression de gonflement (MPa) en fonction du temps durant l'hydratation des échantillons de Kunipia-Na compactés à des densités de 1,5 (ligne solide) et 1,8 g/cm ³ (ligne pointillée) par une solution de NaCl à 10 ⁻⁴ mol/L.	113
Figure IV.23: Essai œdométrique couplé aux acquisitions WAXS in-operando : (a) Diffractogrammes WAXS et (b) Evolution de la pression de gonflement (MPa) en fonction du temps durant l'hydratation des échantillons de Kunipia-Ca compactés à des densités de 1,5 (ligne solide) et 1,8 g/cm ³ (ligne pointillée) par une solution de CaCl ₂ à 10 ⁻⁴ mol/L.	114
Figure IV.24 : Abondances relatives des différents types de couches d'eau interfoliaires pour les quatre essais de gonflement (cas 1, cas 2, cas 3 et cas 4) en fonction du temps.	117
Figure IV.25: Comparaison des états saturés des échantillons de Kunipia-Na hydratés à volume libre (poudre) et à volume constant (d=1,5 et 1,8 g/cm ³)	118
Figure IV.26: Comparaison des états saturés des échantillons de Kunipia-Ca hydratés à volume libre (poudre) et à volume constant (d=1,5 et 1,8 g/cm ³)	118
Figure IV.27: a-Distance interfoliaire théorique maximale estimée en considérant que la porosité totale correspond à la porosité interfoliaire en fonction de la densité sèche. Les distances interfoliaires théoriques des états 1W, 2W et 3W sont également indiquées. b-Distance interparticulaire théorique en fonction de la densité sèche.	120
Figure IV.28: Essai œdométrique couplé aux acquisitions WAXS in-operando : (a) Diffractogrammes WAXS et (b) Evolution de la pression de gonflement (MPa) en fonction du temps durant l'hydratation des échantillons compactés à une densité de 1,5 g/cm ³ de Kunipia-Na (ligne solide) et Kunipia-Ca (ligne pointillée) par des solutions de concentration 10 ⁻⁴ mol/L.	120
Figure IV.29: Essai œdométrique couplé aux acquisitions WAXS in-operando : (a) Diffractogrammes WAXS à l'état saturé (t=44h) et (b) Evolution de la pression de gonflement (MPa) en fonction du temps durant l'hydratation des échantillons de Kunipia-Na (d=1,5 g/cm ³ et hydratés par [NaCl]=10 ⁻⁴ mol/L (ligne bleue) et [NaCl]=0,5 mol/L (ligne rouge)	122
Figure IV.30: Isothermes d'adsorption à l'eau mesurées à T=25°C sur des échantillons de (a) Kunipia-Na et de (b) Kunipia-Ca dans des conditions de volume libre et volume constant (compactés à différentes densités).....	123
Figure IV.31: Différentes parties des isothermes d'adsorption de (a) la Kunipia-Na et (b) la Kunipia-Ca	125
Figure IV.32: Evolution de la quantité d'eau adsorbée (g H ₂ O/g smectite sèche) et de la distance basale apparente d ₀₀₁ (Å) de (a) la Kunipia-Na et (b) la Kunipia-Ca en fonction de la pression relative. ...	125
Figure IV.33: Comparaison des isothermes d'adsorption d'eau acquises à T=25°C sur des échantillons de Kunipia-Na et Ca (a) en milieu dispersé et (b) en milieu confiné et compacté à d $\approx$ 1,5 g/cm ³	126
Figure IV.34: Isothermes d'adsorption à l'eau mesurées à T=25°C sur des échantillons de (a) Kunipia-Na et de (b) Kunipia-Ca à volume constant (compactés à différentes densités). Des mesures réalisées à l'état d'équilibre dans un dessiccateur avec HR $\approx$ 100% complètent ces isothermes.	127
Figure V.1: Les diffractogrammes acquis durant l'hydratation sous pression partielle d'eau des dépôts orientés de (a) Kunipia-Na et (b) Kunipia-Ca à T=80°C.	129
Figure V.2: Evolutions des distances basales apparentes de la Kunipia-Na et Ca en fonction de l'humidité relative HR(%) à des températures de 25°C et 80°C	130

Figure V.3: Comparaison des raies (001) des diffractogrammes de (a) la Kunipia-Na à 50% et 70% HR et (b) Kunipia-Ca à 20% et 70%HR acquis à des températures de 25°C et 80°C.	131
Figure V.4: Evolution de la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-Na compactés à des densités de (a) 1,4 g/cm ³ ; (b) 1,5 g/cm ³ et (c) 1,6 g/cm ³ et hydratés par une solution de NaCl à 0,1 mol/L à des températures de 25°C ; 60°C ; 80°C et 100°C.	132
Figure V.5: Evolutions de la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-Na compactés à des densités de (a) 1,4 g/cm ³ ; (b) 1,5 g/cm ³ et (c) 1,6 g/cm ³ et hydratés par une solution de NaCl de 0,1 mol/L à T=150°C.	135
Figure V.6: Evolution de la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-Na compactés à des densités de (a) 1,4 g/cm ³ ; (b) 1,5 g/cm ³ et (c) 1,6 g/cm ³ et hydratés par une solution de NaCl à 0,1 mol/L à des températures de 25°C ; 60°C ; 80°C ; 100°C et 150°C.	136
Figure V.7: Evolution de la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-Ca compactés à des densités de (a) 1,4 g/cm ³ et (b) 1,5 g/cm ³ et hydratés par une solution de CaCl ₂ de 0,1 mol/L à des températures de 25°C ; 60°C ; 80°C et 100°C.....	137
Figure V.8: Evolutions de la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-Ca compactés à des densités de (a) 1,4 g/cm ³ et (b) 1,5 g/cm ³ et hydratés par une solution de CaCl ₂ à 0,1 mol/L à T=150°C	138
Figure V.9: Evolutions de la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-Ca compactés à des densités de (a) 1,4 g/cm ³ et (b) 1,5 g/cm ³ et hydratés par une solution de CaCl ₂ à 0,1 mol/L à des températures de 25°C ; 60°C ; 80°C ; 100°C et 150°C.	139
Figure V.10: Isothermes d'adsorption d'eau des échantillons de Kunipia-Na à 42°C et de l'isotherme acquise à 25°C par Massat (2016).....	141
Figure V.11: Isothermes d'adsorption d'eau des échantillons de Kunipia-Ca à T=42°C et de l'isotherme acquise à 25°C pour une poudre dispersée.	142
Figure V.12: Comparaison des isothermes d'adsorption d'eau acquises à 25°C et 42°C des échantillons de (a) Kunipia-Na et (b) Kunipia-Ca compactés à 1,5 g/cm ³	142
Figure VI.1: Pression de gonflement en fonction de la surface spécifique N ₂ mesurée pour chaque granulométrie de la Kunipia-Na et pour la granulométrie 25-32 de la Kunipia-Ca.....	144
Figure VI.2: Pression de gonflement mesurée en fonction de la densité sur la (a) Kunipia-Na et (b) Kunipia-Ca saturée à deux concentrations différentes 0,1 et 0,0001 mol/L (NaCl et CaCl ₂ , respectivement).	145
Figure VI.3: Evolution des pressions de gonflement des échantillons de Kunipia-Na compactés à d=1,4 ; 1,5 et 1,6 g/cm ³ en fonction de la température.	146
Figure VI.4: Evolution des pressions de gonflement des échantillons de Kunipia-Ca compactés à d=1,4 et 1,5 g/cm ³ en fonction de la température.....	146
Figure VI.5: Evolution du degré de saturation final à la stabilisation de la pression de gonflement des essais œdométriques réalisés sur (a) la Kunipia-Na et (b) Kunipia-Ca en fonction de la température.	147
Figure VI.6: Comparaison des isothermes d'adsorption d'eau acquises à T=25°C et T=42°C sur des échantillons de Kunipia-Na et de Kunipia-Ca compactés à d≈1,5 g/cm ³	148
Figure VI.7: Isothermes d'adsorption d'eau pour la (a) WyMX-Na (Gailhanou et al., 2017) et pour la (b) WyMX-Ca (Vieillard et al., 2019)).	148
Figure VI.8: Analyses thermiques différentielles sur 7 lots de montmorillonite de Jolsovy-Potok saturés en (Li ⁺ , Na ⁺ , Cs ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ et Ba ²⁺) (Guindy et al., 1985).....	151
Figure VI.9: Variation de la température du pic de déshydratation le plus élevé en fonction de la densité de charge surfacique des cations (Guindy et al., 1985).....	151

Figure VI.10: Evolution de la distance basale apparente d'une montmorillonite-Ca en fonction du temps durant un séchage à $T=100^{\circ}\text{C}$ (Bray et al., 1998)	151
Figure VI.11: Variation de la densité de l'eau en fonction de la température (d'après (De Marsily, 1986))	153

Table des tableaux

Tableau I.1 : Formules empiriques pour le calcul de la pression de gonflement σg	20
Tableau I.2: Bilan de l'effet de l'augmentation de la température sur la pression de gonflement des bentonites compactées.....	41
Tableau II.1: CEC et teneurs en cations échangeables de la Kunipia-Na et Ca	55
Tableau II.2 : Surfaces spécifiques de 5 lots de Kunipia-Na de différents granulométries déterminées par la méthode BET et t-plot à partir des isothermes de sorption à l'azote.....	61
Tableau II.3: Valeurs caractéristiques de la Kunipia-Na et Ca calculées à partir des isothermes de sorption à l'eau et à l'azote.....	64
Tableau II.4: Propriétés de la Kunipia G et saturé Na et Ca	65
Tableau III.1: Récapitulatif des points caractéristiques (pic, état stabilisé) des courbes de pression (Figure III.26) permettant la comparaison entre les deux cellules œdométriques utilisées dans cette étude.	85
Tableau IV.1 : Abondances relatives des différents types de couches d'eau interfoliaires calculées pour des dépôts orientés de Kunipia-Na et –Ca équilibrés à HR=95% pour 2,5 heures	95
Tableau IV.2: Récapitulatif de l'effet de la granulométrie sur l'évolution de la pression de gonflement	101
Tableau IV.3: Paramètres d'entrée du modèle proposé par Liu (2013) appliqué sur la Kunipia-Na et Ca	105
Tableau IV.4: Comparaison des pressions de gonflement (MPa) de la Kunipia-Na et Ca mesurées expérimentalement aux valeurs calculées grâce au modèle proposé par Liu	106
Tableau IV.5: Effet de la force ionique sur la pression totale de Kunipia-Na évalué à partir des essais expérimentaux et de l'application du modèle proposé par Liu (2013)	107
Tableau IV.6 : Valeurs de pression de gonflement et des différentes composantes calculées grâce au modèle proposé par Liu (2013)	109
Tableau IV.7: Effet de la force ionique sur la pression totale de Kunipia-Ca évalué à partir des essais expérimentaux et de l'application du modèle proposé par Liu (2013)	109
Tableau IV.8: Récapitulatif des acquisitions WAXS réalisées	112
Tableau IV.9 : Abondances relatives des différents types de couches d'eau interfoliaires pour les quatre essais de gonflement (cas 1, cas 2, cas 3 et cas 4) à l'état saturé et le gonflement cristallin associé (distance basale moyenne).....	117
Tableau IV.10: Comparaison des teneurs en eau théoriques et expérimentales des échantillons de Kunipia à l'état saturé.....	127
Tableau V.1: Valeurs des pressions de gonflement et teneurs en eau de la Kunipia-Na en fonction de la température et la densité.....	133
Tableau V.2: Diminutions relatives de la pression de gonflement et de la teneur en eau de la Kunipia-Na avec l'augmentation de la température à différentes densités.....	134
Tableau V.3: Diminutions relatives de la pression de gonflement et la teneur en eau de la Kunipia-Na dues à l'augmentation de la température de 25°C à 150°C en fonction de la densité.	136
Tableau V.4: Valeurs des pressions de gonflement et teneurs en eau de la Kunipia-Ca en fonction de la température et la densité.....	138

Tableau V.5: Diminutions relatives de la pression de gonflement et la teneur en eau de la Kunipia-Ca dues à l'augmentation de la température de 25°C à 150°C en fonction de la densité.	139
Tableau VI.1 : Variation de la concentration des solutions hydratantes NaCl et CaCl ₂ en fonction de la température.....	153
Tableau VI.2: Valeurs de la longueur de Debye de la Kunipia-Na et Ca hydratées par des solutions salines de concentration 0,1 M sous différentes températures.	154
Tableau VI.3: Variation de la pression osmotique P_{DDL} des échantillons de Kunipia-Na compactés à différentes densités en fonction de la température.	155
Tableau VI.4: Variation de la pression osmotique P_{DDL} des échantillons de Kunipia-Ca compactés à différentes densités en fonction de la température.	155
Tableau VI.5: Variations relatives de la pression osmotique (calculées avec le modèle proposé par Liu) et de la pression de gonflement totale expérimentale avec l'augmentation de la température	155

Liste des symboles et des abréviations

Symboles	Définitions
Q	Débit volumique
K	Conductivité hydraulique
A	Surface de l'échantillon
$\Delta H/L$	Gradient hydraulique
d(001)	Distance interfoliaire
ψ	Potentiel électrique
ψ_0	Potentiel électrique de surface
κ^{-1}	Longueur réciproque de Debye
ε_r	Constante diélectrique du milieu
R	Constante des gaz parfaits
T	Température absolue
F	Constante de Faraday
C_i	Concentration de l'électrolyte i de la solution
v_i	Valence de l'électrolyte i
k	Constante déterminée à partir des isothermes d'adsorption
l	Constante déterminée à partir des isothermes d'adsorption
h	Distance interparticulaire
P_{CSS}	Pression cristalline
P_{DDL}	Pression répulsive des couches diffuses
P_{vdw}	Pression attractive de van der Waals
c	Concentration de la solution porale
y^m	Potentiel à mi-distance entre deux particules
v	Valence moyenne des cations échangeables
ε_0	Permittivité du vide
d_m	Distance moyenne entre deux feuillets d'une particule
CEC	Capacité d'échange cationique
EXC_i	Capacité d'échange cationique du cation interfoliaire i
R_i	Rayon anhydre du cation interfoliaire i
d_i	Distance entre deux feuillets d'une particule avec le cation interfoliaire i
A_h	Constante de Hamaker
D_p	Epaisseur d'une particule
e_{mont}	Indice des vides de la montmorillonite
e_r	Indice des vides résiduels équivalent à l'indice des vides à l'état anhydre
e_I	Indice des vides délimitant les domaines de gonflement 1 et 2 (Liu,2013)
e_{II}	Indice des vides délimitant les domaines de gonflement 2 et 3 (Liu, 2013)
n_s	Nombre de feuillets par particule
δ_s	Epaisseur d'un feuillet
R_{ion}	Rayon ionique moyen à l'état anhydre
u_a	Pression de l'air
u_w	Pression de l'eau
s	Succion
p^*	Contrainte nette
p'	Contrainte effective

v	Volume spécifique
ε_{vm}^e	Déformation microstructurale élastique
p_{atm}	Pression atmosphérique
p_0	Pression de préconsolidation sous une succion s
p_c	Pression de référence qui impacte la convexité de la courbe LC
p_0^*	Pression de préconsolidation sous succion nulle
κ	Coefficient de compressibilité élastique
κ_s	Coefficient de compressibilité pour des incréments de succion dans le domaine élastique
$\lambda(s)$	Coefficient de compressibilité plastique
$\lambda(0)$	Coefficient de compressibilité plastique sous succion nulle
r	Constante liée à la rigidité du sol
β	Paramètre qui contrôle la cinétique de rigidification du sol
$a_1 ; a_2$	Coefficients qui dépendent de la sensibilité thermique du sol
$\beta_1 ; \beta_2$	Coefficients empiriques
T_r	Température de référence
$s_0 ; s_h$	Seuils de plasticité en succion
$\alpha_m ; \beta_m$	Constantes
κ_m	Indice de compressibilité de la microstructure
$d\varepsilon_{vMs}^e$	Déformation macrostructurale élastique induit par une variation de
$d\varepsilon_{vMp}^e$	Déformation macrostructurale élastique induit par une variation de contrainte nette
ε_{vM}^p	Déformation macrostructurale plastique
ε_{vm}^e	Déformation microstructurale élastique
e_m	Indice de vide de la microstructure
e_M	Indice de vide de la macrostructure
$f_D ; f_i$	Fonctions de couplage micro-macrostructurales
n_a	Nombre de mécanismes plastiques actifs
D_e	Matrice élastique globale
α_s	Vecteur élastique associé à la succion
α_T	Vecteur élastique associé à la température
D_s	Densité de charge surfacique
S_a	Surface spécifique de la particule argileuse
ρ_w	Densité de l'eau
M_{vap}^{ol}	Masse molaire de la vapeur d'eau
HR	Humidité relative
V_{ads}	Volume de gaz adsorbé à P/P_0
V_m	Volume de gaz nécessaire à la formation de la monocouche
C	Constante énergétique
S_{BET}	Surface spécifique déterminée par la méthode BET
N	Constante d'Avogadro
s	Surface de la section de la molécule de gaz employée pour l'adsorption
v_m	Volume molaire du gaz
P/P_0	Pression relative du milieu

t	Epaisseur statistique de la couche de gaz adsorbée
$S_{t\text{-plot}}$	Surface spécifique déterminée par la méthode t-plot
$V_{\mu\text{pores}}$	Volume des micropores
λ	Longueur d'onde du rayon incident
d	Distance interréticulaire du plan cristallin diffractant
θ	Angle d'incidence
n	Nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion
m_s	Masse sèche
m_e	Masse à l'équilibre
w	Teneur en eau
m_n	Nombre de molécules d'eau interfoliaire pour chaque état d'hydratation ($n=0 ; 1 ; 2 ; 3$)
$a ; b$	Paramètres de maille du modèle de (Vidal et Dubacq, 2009)
P_g	Pression de gonflement
S_r	Degré de saturation
e	Indice des vides
ρ_s	Densité des grains solides
w_{sat}	Teneur en eau à l'état saturé
$I(q)$	Intensité
ϕ	Porosité totale
ΔP_g	Variation de la pression de gonflement atteinte à l'équilibre
Δw	Variation de la teneur en eau à la stabilisation de la pression de gonflement

Abréviations

Définitions

TOT	Tétraèdre-Octaèdre-Tétraèdre
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
MIP	Porosimétrie par intrusion de mercure (Mercury Intrusion porosimetry)
0W	Etat d'hydratation à 0 couches d'eau
1W	Etat d'hydratation monocouche
2W	Etat d'hydratation bicouche
3W	Etat d'hydratation tricouche
DDL	Double couche diffuse (Diffuse Double Layer)
MMA	Méthacrylate de méthyle
BBM	Barcelone Basic Model
BExM	Barcelone Expansif model
M	Macrostructure
m	Microstructure
MC	Chemin de contrainte « Microstructural Contraction »
MS	Chemin de contrainte « Microstructural Swelling »
SI	Surface de charge « Suction Increase »
SD	Surface de charge « Suction Decrease »
LC	Surface de charge « Loading Collapse »
NL	Neutral Loading
IR	Spectroscopie infrarouge

EDS	Analyse dispersive en énergie (Energie dispersive X-ray spectroscopy)
BET	Brunauer, Emmett et Teller
DRX	Diffraction de Rayons X
WAXS	Wide Angle X-ray Scattering
SAXS	Small Angle X-ray Scattering
PEEK	Polyether ether ketone
THMC	Thermo-Hydro-Mécano-Chimique

INTRODUCTION GENERALE

Contexte

Le stockage géologique de déchets radioactifs est une solution étudiée pour isoler à long terme les déchets nucléaires de l'homme et de l'environnement. Différentes configurations de stockage de déchets radioactifs sont à l'étude et reposent sur le principe de multi-barrières. Ainsi, les déchets radioactifs sont principalement protégés par trois différents types de barrières: le colis de déchets, la barrière ouvragée et le milieu géologique. La [Figure 0.1](#) illustre le schéma d'un exemple de stockage multi-barrières proposé par SKB en Suède.

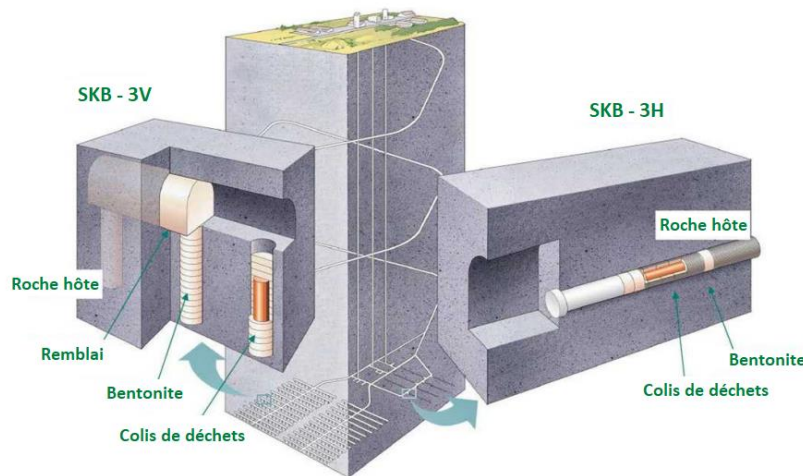


Figure 0.1 : Conception du système de stockage multi-barrières proposé par SKB (AB, 2010)

Dans cette conception de stockage, le rôle principal des barrières est de minimiser la diffusion des radionucléides depuis les colis vers la géosphère. Le colis de déchets radioactifs de haute activité à vie longue est souvent métallique (cuivre ou acier inoxydable) et sert à confiner les déchets nucléaires pour une période supérieure à 1000 ans. Grâce à ces couches de corrosion, il est aussi capable d'absorber les radionucléides. La barrière ouvragée est constituée d'acier, de béton et de matériau de remplissage comprenant de l'argile gonflante compactée. Les rôles principaux de la barrière ouvragée sont de permettre la mise en place et la stabilité des colis dans les ouvrages excavés dans la roche hôte et de ralentir la migration des radionucléides. De par sa très faible perméabilité ($\approx 10^{-20}$ m²/s), l'argile gonflante compactée assure ainsi l'étanchéité du milieu. La roche hôte assure la barrière géologique et doit répondre à des critères de stabilité géologique et mécanique. Dans le cas d'un stockage en formation argileuse, comme envisagé en France, la roche hôte limite également la migration des radionucléides grâce à des écoulements souterrains très faibles et à une capacité de rétention des éléments radioactifs.

La bentonite compactée a été sélectionnée comme constituant des barrières ouvragées du fait de sa capacité à gonfler lors de son hydratation associée à ses propriétés de retard dans la migration des radionucléides, de par sa très faible perméabilité et sa forte capacité de rétention.

Dans le contexte de stockage des déchets radioactifs, la bentonite de la barrière ouvragée est soumise en profondeur à des sollicitations couplées thermo-hydro-mécano-chimiques (THMC) (Figure 0.2):

- Sollicitations thermiques (T): le chargement thermique est dû à la chaleur dégagée par les colis de déchets radioactifs. La température maximale à laquelle la barrière ouvragée est soumise dépend de plusieurs paramètres tels que la conductivité thermique des matériaux, la puissance de la chaleur dégagée et la distribution des colis dans les alvéoles de stockage (Tang, 2005).
- Sollicitations hydriques (H): l'eau souterraine se trouvant dans les pores et les fractures de la roche hôte s'infiltré dans la barrière ouvragée provoquant ainsi la saturation de la bentonite. Cette saturation induit un gonflement de la bentonite.
- Sollicitations mécaniques (M): l'hydratation de la bentonite à volume fini génère une pression de gonflement sur la roche hôte et les colis de déchets. La réorganisation de l'espace poral de la bentonite lors de son gonflement peut également engendrer un changement des propriétés hydrauliques de la bentonite compactée.
- Sollicitations chimiques (C): les perturbations chimiques liées au déchet nucléaire et à l'altération de son colis et des composants de la barrière ouvragée (acier, ciment...) peuvent modifier les conditions chimiques (salinité, composition) de l'eau d'hydratation de la bentonite. Ces modifications des conditions chimiques peuvent donner lieu à une modification des conditions d'hydratation de la bentonite.

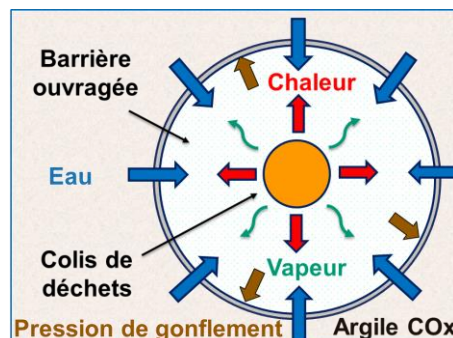


Figure 0.2: Couplage THMC dans les barrières ouvragées en bentonite

Problématique et objectifs de la thèse

L'espacement des alvéoles de stockage de colis de déchets est un paramètre clé conditionnant les dépenses d'investissement pour la construction d'un stockage géologique. Par ailleurs, l'espacement des alvéoles de stockage conditionne le champ de température généré par le stockage. Ainsi, en réduisant les distances séparant les alvéoles de stockage, les coûts de construction sont réduits mais la température augmente. La bentonite compactée de la barrière ouvragée pourrait ainsi être soumise à des températures atteignant 150°C, alors que la plupart des plans de conception antérieurs se limitaient à une température maximale de 100°C dans la barrière ouvragée. Le projet européen EURAD-HITEC dans lequel s'inscrit cette thèse vise à mieux comprendre et décrire le comportement thermo-hydro-mécanique de bentonites et de roches argileuses à des températures supérieures à 100°C. L'augmentation de la température est susceptible d'engendrer une modification des propriétés de gonflement de la bentonite et une hausse des pressions d'eau pouvant altérer ses propriétés physiques et hydrauliques. Il est donc nécessaire de décrire et quantifier les mécanismes mécaniques et hydrauliques ayant lieu dans les barrières ouvragées en bentonite à des températures supérieures à 100°C.

L'effet de la température sur l'hydratation et donc sur le comportement gonflant des bentonites reste un sujet de recherche peu étudié et ne permettent pas encore de conclure sur cet effet. Par ailleurs, les rares études qui se sont penchées sur le gonflement des bentonites en température montrent des effets contradictoires de la température sur l'hydratation et le gonflement. Ces résultats contradictoires peuvent être dus à la diversité des matériaux argileux testés, à des teneurs en smectite différentes, à des compositions minéralogiques différentes, aux dispositifs expérimentaux utilisés, aux conditions expérimentales ou aux méthodes de préparation des échantillons. Ainsi, cette thèse s'attache à étudier le comportement gonflant des bentonites à de fortes températures pouvant atteindre 150°C lors de leur hydratation sous différentes conditions physico-chimiques. Une attention particulière a été portée à la compréhension des interactions physico-chimiques à l'interface eau/bentonite à l'échelle microscopique et à leurs conséquences à l'échelle macroscopique.

Plan

Ce manuscrit est constitué de six différents chapitres :

- Le chapitre (I) propose une revue de la littérature sur le gonflement des bentonites permettant d'identifier les principaux mécanismes du gonflement ainsi que les paramètres d'influence, dont la température. Ce chapitre présente également les principales méthodes expérimentales et approches de modélisation utilisées pour déterminer la pression de gonflement et la capacité de rétention d'eau.

- Le chapitre (II) décrit le matériau choisi pour cette étude ainsi que les essais de caractérisation réalisées en vue de déterminer ses principales propriétés physico-chimiques.
- Le chapitre (III) présente les développements expérimentaux nécessaires à la compréhension de l'hydratation des bentonites lors d'un essai œdométrique. Les dispositifs développés permettent ainsi de caractériser l'effet de la température sur le gonflement des bentonites à l'échelle macroscopique (pression de gonflement et capacité de rétention d'eau) et à l'échelle microscopique (gonflement cristallin et osmotique). Les méthodes expérimentales consistent en des essais de gonflement drainés à volume constant, des acquisitions WAXS (diffraction de rayons X aux grands angles) in-operando sur des échantillons confinés, des analyses DRX (diffraction de rayons X) sur des lames orientées de poudre et des acquisitions d'isothermes d'adsorption d'eau en conditions compactées et confinées. Dans ce contexte, une cellule œdométrique miniaturisée a été conçue permettant de suivre à la fois les évolutions de la pression de gonflement et de l'état d'hydratation des feuillets de smectite par analyses WAXS au cours de l'hydratation à volume constant. La cellule ainsi que la validation de son fonctionnement et son adaptation aux acquisitions WAXS sont présentées dans ce chapitre.
- Le chapitre (IV) présente les résultats des essais réalisés à $T=25^{\circ}\text{C}$. Ces résultats permettent d'évaluer les effets des conditions physico-chimiques sur la pression de gonflement totale ainsi que le gonflement cristallin générés en milieu confiné. De même, la comparaison des acquisitions DRX obtenues au cours de l'hydratation des lames orientées de smectite à celles réalisées sur des échantillons confinés (WAXS) permet d'appréhender l'effet des conditions de confinement sur le gonflement cristallin des smectites. Les isothermes d'adsorption d'eau mesurées à $T=25^{\circ}\text{C}$ sous différentes conditions permettant d'évaluer leurs effets sur la capacité de rétention d'eau sont également présentées dans ce chapitre.
- Le chapitre (V) correspond aux résultats des essais réalisés à $T > 25^{\circ}\text{C}$. La comparaison de ces résultats à ceux acquis à $T=25^{\circ}\text{C}$ permet d'appréhender les effets de la température sur le gonflement des smectites à différentes échelles de structure en fonction des conditions physico-chimiques pouvant s'imposer.
- Le dernier chapitre (VI) résume dans un premier temps les résultats obtenus sous différentes conditions expérimentales et en particulier à différentes températures. Ces résultats sont ensuite discutés afin d'identifier de près les processus responsables des effets observés de la température sur l'hydratation des bentonites en fonction des conditions physico-chimiques. La discussion s'appuie sur des approches de modélisations.

CHAPITRE I

ETAT DE L'ART SUR LE GONFLEMENT DES BENTONITES

Chapitre I Etat de l'art sur le gonflement des bentonites

I.1 Composition minéralogique et microstructure de la bentonite

Une bentonite est une roche argileuse composée essentiellement de minéraux argileux gonflants de type smectite. Les smectites sont une famille de minéraux regroupant la montmorillonite, la beidellite, la saponite, la hectorite, la sauconite, et le stevensite. Les smectites présentes dans les bentonites utilisées comme matériaux de scellement dans les barrières ouvragées sont des montmorillonites. Les bentonites naturelles peuvent également contenir du quartz, de la pyrite, de la calcite, des plagioclases, des feldspaths et d'autres minéraux accessoires. Les montmorillonites sont définies comme étant des phyllosilicates 2:1 ou TOT (Bailey, 1988), c'est-à-dire un assemblage constitué d'une couche d'octaèdres $\text{Al}(\text{OH})_6$ (O) comprise entre deux couches de tétraèdres SiO_4 (T) (Figure I.1). Cet assemblage forme ainsi un feuillet qui possède une charge totale négative comprise entre 0,2 et 0,6. L'origine de ce déficit de charge positive est dû soit à une substitution tétraédrique (Si^{4+} souvent remplacé par Al^{3+}), soit à une substitution octaédrique (Al^{3+} remplacé par $\text{Fe}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ ou Mg^{2+} par Li^+). Les smectites sont classifiées selon la nature de la couche octaédrique, la localisation du déficit de charge au niveau du feuillet et la quantité de ce déficit. Ainsi, la montmorillonite est une smectite dioctaédrique avec un déficit de charge localisé dans la couche octaédrique (Bailey, 1988).

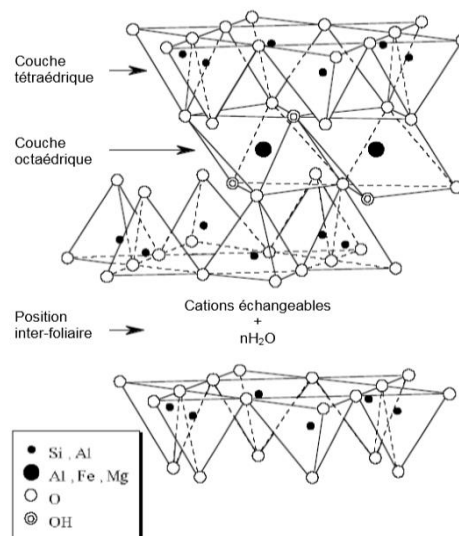


Figure I.1: Structure cristalline de la montmorillonite (d'après (Grim, 1968) dans (Tang, 2005))

Les observations au MEB et MET de la montmorillonite et d'autres minéraux argileux gonflants ont révélé une structure multi-échelle constituée d'un assemblage de différentes structures (Figure I.2): les couches atomiques (tétraédriques et octaédriques) constituent un feuillet, un empilement de feuillets forme une particule et les particules se regroupent en agrégats.

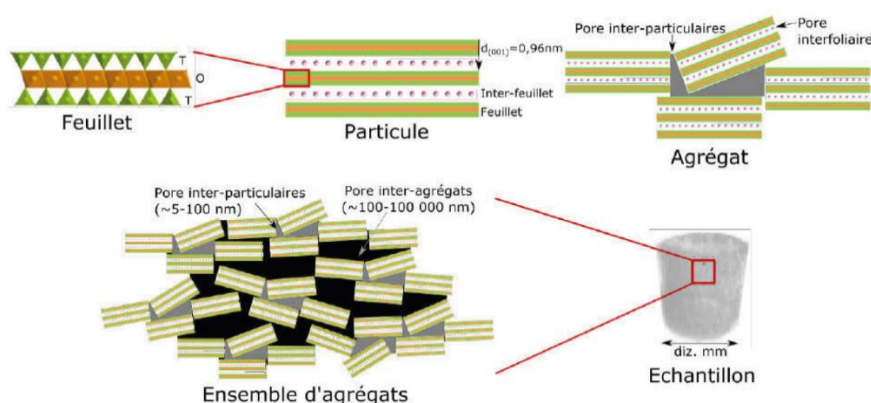


Figure I.2: Structure multi-échelle d'une smectite (Massat, 2016)

Comme mentionné, les substitutions cationiques dans les couches octaédriques et tétraédriques engendrent un déficit de charges positives. Les feuillets ont ainsi une tendance mutuelle à se repousser. La présence de cations dans l'espace interfoliaire compense cette charge négative et les différentes forces de répulsion en jeu donne lieu à un empilement des feuillets sous forme de particules (Aylmore, 1960). A l'état sec, un feuillet mesure 9.6 Å d'épaisseur (y compris le cation interfoliaire) et une largeur au moins 10 à 100 fois supérieure allant de 0,1 à 1 µm (Mills and Zvarich, 1973; Olphen, 1977; Santamarina et al., 2001; Tournassat et al., 2003; Cadene et al., 2005; Michot et al., 2013). L'épaisseur d'une particule (correspondant à l'empilement de plusieurs feuillets) dépend de la nature du cation interfoliaire, de la méthode de préparation (échantillons homoioniques), des conditions de séchage et de l'état de compaction (Massat, 2016).

Les observations microscopiques (MEB/MET) permettent également d'identifier une distribution porale associée à chaque structure:

- La porosité interfoliaire est définie comme étant l'espace entre les feuillets d'une particule;
- La porosité inter-particulaires est l'espace se trouvant entre les particules du même agrégat;
- La porosité inter-agrégats correspond à l'espace séparant les agrégats.

La porosimétrie par intrusion de mercure (MIP) révèle uniquement la présence de deux classes de pores prépondérantes (Figure I.3): Les micropores dont les dimensions sont de l'ordre de 5 à 50 nm et sont associés à la porosité intra-agrégats (inter-particulaires) et les macropores de dimensions de l'ordre de 200 nm et qui correspondent à la porosité inter-agrégats. Les pores interfoliaires (~0,2 nm) étant inaccessibles à cette technique d'investigation ne sont pas alors sondés (Neaman et al., 2003).

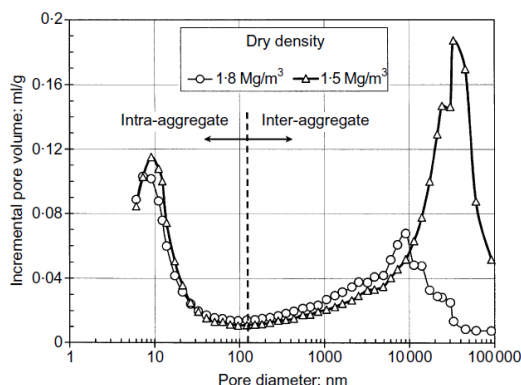


Figure I.3: Distribution du volume incrémental des micropores et macropores de deux échantillons de bentonite compactés à différentes masses volumiques sèches (Lloret et al., 2003)

I.2 Les différents types d'eau dans une argile

Dans les matériaux argileux, quatre différents types d'eau peuvent être distingués: l'eau libre, l'eau capillaire et l'eau adsorbée sur la surface des particules et l'eau interfoliaire (Figure I.4). La distribution de ces différents types d'eau dépend de plusieurs paramètres tels que la composition minéralogique des argiles et de la solution hydratante, le degré de compacité, la taille des pores, le degré de saturation, la température...

Eau libre: L'eau libre se trouve principalement dans les espaces inter-agrégats (macropores) mais aussi dans les espaces inter-particulaires loin des surfaces externes des particules. Cette eau peut circuler librement dans le réseau poral sous l'influence du gradient de charge hydraulique. Les écoulements peuvent être décrits dans le cadre de la loi de Darcy par:

$$Q = KA \frac{\Delta H}{L} \quad (\text{I.1})$$

Où Q (m^3/s), le débit volumique (m^3/s) ; K (m/s), la conductivité hydraulique ; A (m^2), la surface de l'échantillon ; $\Delta H/L$ (-), le gradient hydraulique

Eau capillaire: Cette eau existe sous forme de ménisques (qu'on appelle ménisques capillaires) au voisinage des points de contact entre les grains des argiles non saturées. Elle est retenue par des forces capillaires induisant ainsi des forces d'attraction entre les grains du sol. L'écoulement de l'eau capillaire est principalement dû à un gradient de succion et est décrit par la loi de Darcy généralisée (Richard, 1931).

Eau adsorbée sur la surface des particules: Les sols argileux se distinguent des sols granulaires par l'existence d'une couche d'eau adsorbée sur la surface de ses particules. L'épaisseur de cette couche peut varier entre une couche à plusieurs dizaines de couches de molécules d'eau (Martin, 1960). Le nombre de couches d'eau adsorbées dépend de la valence des cations se trouvant sur la surface des particules mais aussi de la salinité de la solution, de la constante diélectrique et de la température. Cette couche d'eau possède des propriétés bien différentes de celles de l'eau libre. C'est ainsi que, à proximité des particules, la densité de l'eau adsorbée dépasse celle de l'eau libre. Néanmoins, en s'éloignant de la surface des particules vers la limite de la couche, les propriétés de l'eau liée se rapprochent de celles de l'eau libre (Martin, 1960; Yong and Warkentin, 1966).

Eau interfoliaire : L'eau interfoliaire est associée à l'hydratation des cations interfoliaires. La quantité d'eau interfoliaire dépend ainsi largement de l'affinité des cations interfoliaires. Cette eau est considérée très fortement liée et elle ne s'évacue que sous de fortes températures allant de 100 à 250°C, selon la nature des cations interfoliaires.

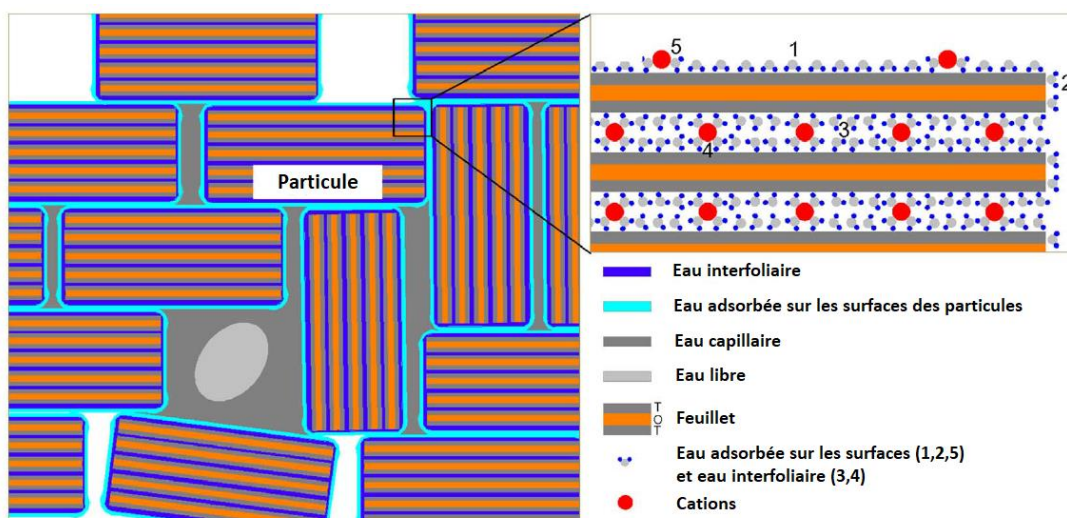


Figure I.4 : Différents types d'eau dans une argile (Zhi et al., 2017)

I.3 Le gonflement des montmorillonites de l'échelle particulaire à l'échelle macroscopique

I.3.1 Gonflement microscopique à l'échelle de la particule

Le gonflement macroscopique d'une montmorillonite prend son origine à l'échelle microscopique et résulte du développement de forces de gonflement à l'échelle du feuillet. Les deux principaux mécanismes responsables du gonflement des matériaux à base de smectite sont le gonflement cristallin et le gonflement osmotique (Norrish, 1954a; Müller-Vonmoos and Løken, 1989; Laird et al., 1995; Laird, 1996, 2006; Luckham and Rossi, 1999). La description du gonflement à l'échelle microscopique et en particulier sa dépendance aux conditions physico-chimiques permet ainsi une description mécanistique du gonflement macroscopique.

I.3.1.1 Gonflement cristallin

Le gonflement cristallin se produit à de faibles teneurs en eau et correspond aux premières étapes de l'hydratation des cations interfoliaires se situant à l'état sec sur les surfaces basales au niveau des cavités hexagonales des tétraèdres. Ce gonflement se traduit par une augmentation discrète de la distance basale $d(001)$ en fonction de l'état de saturation, de la nature des cations et de la charge du feuillet. Le suivi de l'évolution de la distance basale de différentes bentonites par analyse de diffraction de rayons X (DRX) en fonction de l'humidité relative du milieu indique qu'à l'état sec, la distance basale est d'environ 9,6 Å (feuillet 0W), 12,3-12,7 Å pour une couche de molécules d'eau (feuillet monocouche, 1W), 15,1-15,8 Å pour 2 couches (feuillet bicouche, 2W) et 18,0-18,5 Å pour 3 couches (3W) (Figure I.5) (Ferrage, 2004; Laird, 2006; Villar, 2007; Likos and Wayllace, 2010).

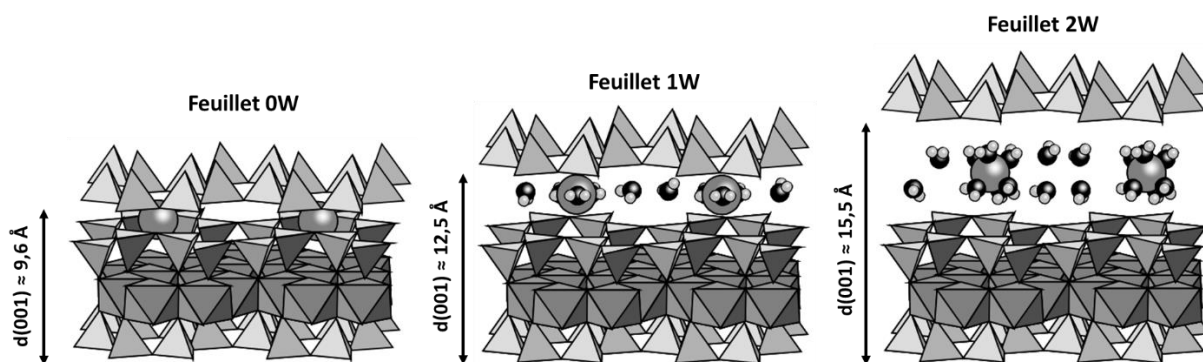


Figure I.5: Représentation schématique du gonflement cristallin d'une montmorillonite : Passage de l'état déshydraté (0W), à l'état monocouche (1W) puis à l'état bicouche (2W) avec représentation des cations interfoliaires et des molécules d'eau de leurs sphères d'hydratation (d'après (Ferrage, 2004))

La Figure I.6 résume les évolutions des distances basales déterminées par analyses DRX en fonction de l'humidité relative pour des argiles à prédominance Na^+ (Figure I.6a) et à prédominance $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ (Figure I.6b). Pour les argiles sodiques, la transition entre les états d'hydratation 0W et 1W s'effectue à des humidités relatives de 10 à 30% tandis que la transition 1-2W a lieu entre 60 et 80% d'humidité relative. Les argiles calciques et magnésiennes sont toujours initialement hydratées par une couche d'eau (état 1W) et atteignent un état stable de 2W à partir de HR=30%. L'évolution du nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuillets avec l'augmentation de l'humidité relative dépend donc largement de la nature des cations interfoliaires et de leur affinité à l'eau (Ferrage et al., 2005b). Cette affinité est définie par le potentiel ionique du cation considéré qui correspond au rapport entre sa valence et son rayon ionique. Le potentiel ionique est de 0,7 ; 1,0 ; 2,0 et 2,8 pour K^+ , Na^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} respectivement. Ainsi, plus le potentiel ionique augmente, plus le cation s'hydrate facilement. Ceci explique l'hydratation des smectites calciques et magnésiennes à des humidités plus faibles en comparaison aux smectites sodiques, comme le montre la Figure I.6.

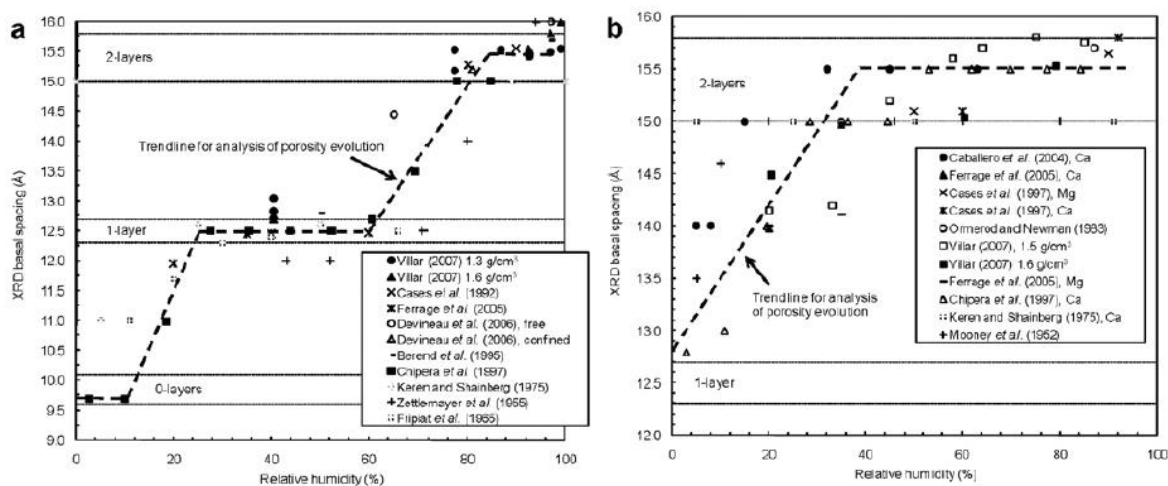


Figure I.6: Evolution de la distance basale de (a) bentonites sodiques et de (b) bentonites calciques ou magnésiennes en fonction de l'humidité relative (Likos and Wayllace, 2010)

I.3.1.2 Gonflement osmotique

Ce gonflement correspond à la mise en place des forces osmotiques répulsives quand un système dilué se rapproche de la saturation. Plus précisément, ces forces sont associées au développement d'une double couche diffuse autour des particules (Figure I.7). En effet, pour assurer l'électroneutralité au voisinage des surfaces externes des particules chargées négativement, les cations diffusent de la surface des particules vers la solution porale formant ainsi une double couche diffuse (Gouy, 1910; Chapman, 1913). Le gonflement osmotique est ainsi dû à la répulsion des couches diffuses électriques adjacentes (illustrée par des flèches rouges dans la Figure I.7).

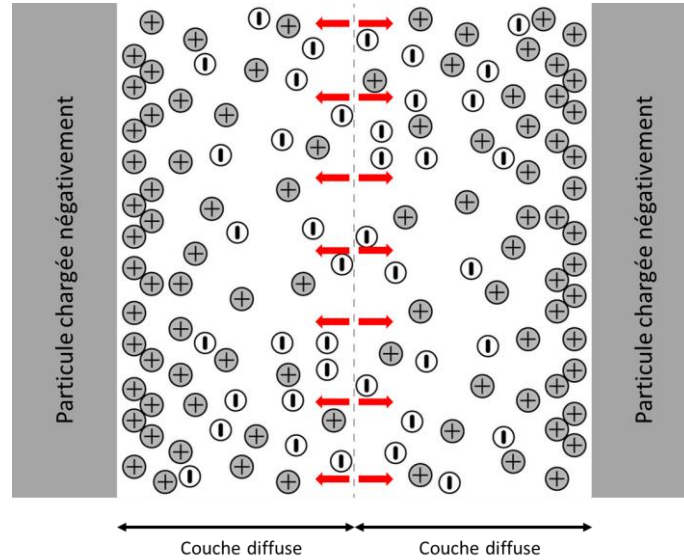


Figure I.7: Schéma de la formation de la double couche diffuse et des forces répulsives associées (d'après (Wilson and Wilson, 2014))

La répartition théorique des cations par rapport à la distance x de la surface des particules est décrite par une loi de décroissance exponentielle du potentiel électrique ψ comme suit (Figure I.8):

$$\psi = \psi_0 e^{-\kappa x} \quad (\text{I.2})$$

Où ψ_0 le potentiel de surface (V) et κ^{-1} l'épaisseur de la double couche diffuse (m) définie par :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_r R T}{F^2 \sum_{i=n} C_i v_i^2}} \quad (\text{I.3})$$

Où ϵ_r la constante diélectrique du milieu (F/m) ; R la constante des gaz parfaits ($R = 8,3145 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$) ; T la température (K) ; F la constante de Faraday ($F = 96485,3 \text{ C/mol}$) ; C_i la concentration de l'électrolyte i de la solution (mol/m^3) et v_i la valence de l'électrolyte i .

A partir de l'équation (I.3), on déduit que lorsque la concentration de l'électrolyte et/ou la valence des cations augmentent, l'épaisseur de la double couche diffuse diminue. Ainsi les

forces répulsives générées entre les couches diffuses électriques diminuent entraînant une diminution du potentiel de gonflement.

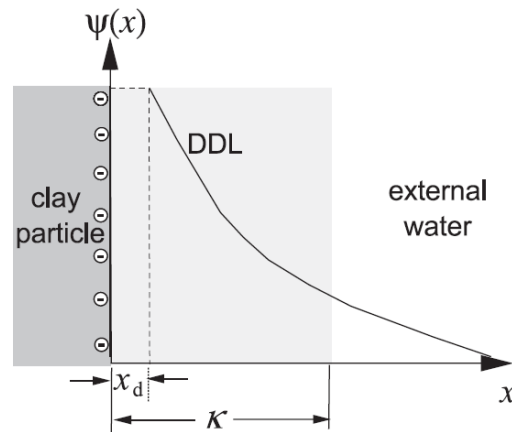


Figure I.8: Evolution du potentiel électrique ψ en fonction de la distance « x » de la surface des particules (Wersin et al., 2004)

Il existe également des forces répulsives d'origine osmotique qui s'établissent entre les feuillets. Ces forces sont dues à l'incrément significatif des couches d'eau adsorbées au-delà du gonflement cristallin dans le domaine interfoliaire par effet osmotique (différence de concentration entre la solution porale et celle des espaces interfoliaires). Ainsi des couches d'eau supplémentaires sont adsorbées entre les feuillets pour atteindre l'équilibre de concentration.

Le gonflement osmotique interfoliaire se développe quand l'énergie d'hydratation des cations devient suffisamment importante pour surmonter la barrière potentielle due aux forces électrostatiques attractives entre les feuillets et les cations échangeables. Ainsi, au-delà d'un gonflement cristallin équivalent à 3-4 W ($d \approx 18-20 \text{ \AA}$), le gonflement qui se met en place en système dilué est qualifié de gonflement osmotique (Norrish, 1954a). L'espacement basal dans le cas des montmorillonites sodiques dépasse rapidement $40 \text{ \AA}$ puis continue à augmenter linéairement avec l'augmentation de la teneur en eau (Figure I.9) et peut même atteindre $130 \text{ \AA}$ (Norrish, 1954a; Moslemizadeh et al., 2017).

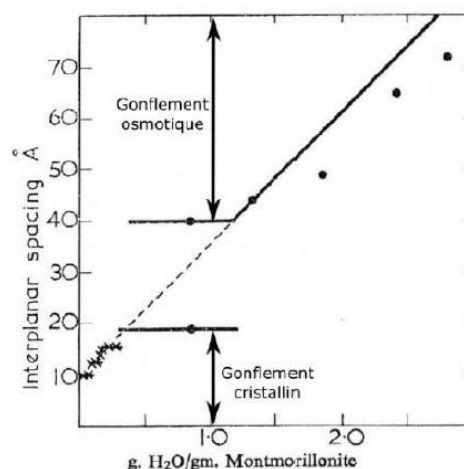


Figure I.9: Transition entre le gonflement cristallin et le gonflement osmotique (Norrish, 1954a)

Le gonflement osmotique interfoliaire ne se développe qu'en milieu peu concentré en électrolyte. En effet, [Slade et al. \(1991\)](#) ont remarqué que, lorsque [NaCl] dépasse 1,5 M, l'interaction entre les feuillets de la montmorillonite-Na devient attractive avec une distance basale équivalente à 2W.

La nature du cation interfoliaire impacte également le gonflement osmotique interfoliaire: Le gonflement osmotique des espaces interfoliaires est beaucoup plus prononcé pour des smectites ayant des cations interfoliaires monovalents que des cations bivalents. En effet, et comme mentionné auparavant, des distances basales largement supérieures à 40 Å ont été mesurées par [Norrish \(1954a\)](#), [Holmboe et al. \(2012\)](#) et [Moslemizadeh et al. \(2017\)](#) pour des montmorillonites sodiques. Quant aux smectites calciques, le gonflement osmotique est significativement restreint dans les espaces interfoliaires ([Norrish, 1954a](#); [Cases et al., 1997](#); [Amorim et al., 2007](#); [Holmboe et al., 2012](#)) en raison de la forte énergie de liaison des cations divalents. Ainsi, les distances basales sont limitées à 19 Å. Toutefois, les smectites calciques continuent à accommoder des couches supplémentaires d'eau dans leurs espaces inter-particulaires ([Blackmore and Miller, 1961](#); [Madsen and Müller-Vonmoos, 1989](#); [Segad et al., 2010](#)). Ce phénomène observé pour les smectites bivalentes est qualifié de « gonflement osmotique inter-particulaires ».

La différence observée dans l'évolution des nombres de feuillets par particules en fonction de la teneur en eau entre les smectites monovalentes et divalentes peut être également justifiée par le domaine de développement des forces osmotiques. C'est ainsi que, [Laird \(2006\)](#) a observé une subdivision des particules en particules plus petites constituées seulement de 1 à 2 feuillets dans le cas d'un système sodique dilué. Les smectites calciques présentent un plus grand nombre de feuillets par particules car les forces osmotiques interviennent exclusivement pour les smectites divalentes dans les domaines inter-particulaires alors que les forces osmotiques se développent également dans les domaines interfoliaires pour les smectites monovalentes et provoquent ainsi la subdivision des particules ([Norrish, 1954a](#); [Suzuki et al., 2005](#); [Holmboe et al., 2012](#)).

I.3.2 Gonflement macroscopique

Le gonflement des smectites à l'échelle particulaire (gonflement cristallin et osmotique) induit un réarrangement des agrégats et provoque, dans des conditions de volume libre, des déformations volumiques qui peuvent être mesurées à l'échelle macroscopique. Ce gonflement macroscopique dépend de plusieurs paramètres tels que la densité sèche initiale et les chargements mécaniques et hydriques. Le comportement volumique des argiles gonflantes compactées lors de l'hydratation sous différentes conditions mécaniques a déjà été le sujet de nombreuses études. Ces études permettent de mieux comprendre le comportement de ces matériaux vis-à-vis d'un chargement couplé hydro-mécanique. Afin de reproduire les conditions de confinement du stockage en profondeur, la majorité de ces essais sont réalisés dans des œdomètres où les déplacements radiaux sont bloqués et seul le déplacement vertical est autorisé. Ainsi, [Cui et al. \(2002\)](#) ont suivi la déformation volumique de l'argile FoCa7 durant l'hydratation sous différentes charges de compactage. Les échantillons sont en premier lieu directement compactés dans les cellules des œdomètres sous différentes charges. Ces contraintes sont ensuite maintenues constantes durant l'hydratation. Les résultats obtenus ([Figure I.10](#)) mettent en évidence deux types de comportement différents. Lors de l'hydratation, le volume de l'échantillon fortement compacté ($\sigma_v=22,24$ MPa) augmente progressivement avant de se stabiliser au bout de 120h. Par contre, le volume de l'échantillon légèrement

compacté ($\sigma_v=10,20$ MPa) diminue dans un premier temps jusqu'à atteindre sa valeur minimale après 80h puis commence à augmenter et se stabilise au bout de 180 h. Cette contraction visualisée au début peut être expliquée par l'effondrement des macropores dans les échantillons légèrement compactés au cours de l'hydratation sous chargement constant. Cet effondrement des macropores s'explique par la diminution de la résistance au contact entre les agrégats avec l'ajout d'eau sous la même contrainte. Une fois les macropores écrasés, l'eau continue à gonfler les agrégats et un gonflement global de la matrice argileuse est observé. Ces effondrements sont supposés négligeables lors de l'hydratation des échantillons fortement compactés car les macropores ont été préalablement écrasés. Dans ce cas, l'échantillon ne fait que gonfler.

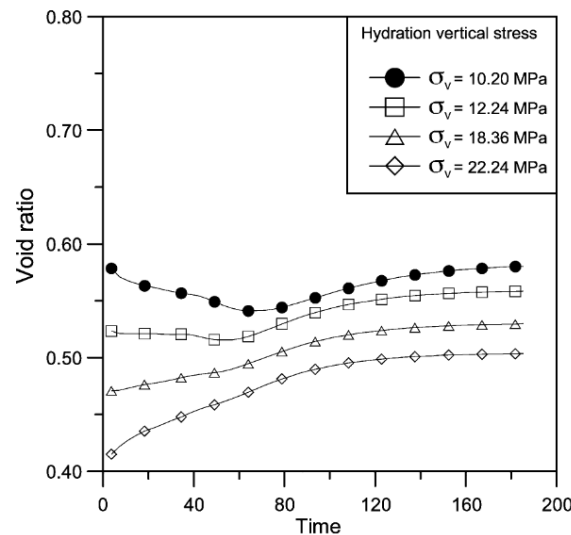


Figure I.10: Hydratation des échantillons d'argile FoCa7 sous contraintes de compactage constantes (Cui et al., 2002)

Komine et Ogata (2003) ont également évalué l'influence de la densité sèche initiale et de la pression verticale imposée sur le gonflement maximal de l'argile Kunigel-V1 enregistré durant l'hydratation (Figure I.11). Cette argile a été compactée à différentes densités sèches puis placée dans un œdomètre. Une charge verticale a été ensuite exercée et maintenue constante pendant l'hydratation. Ces essais montrent que le gonflement mesuré augmente avec la densité de l'échantillon. Par ailleurs, le gonflement diminue significativement lorsque la pression verticale augmente. La pression à laquelle correspond un gonflement nul est appelée « pression de gonflement ». Ces résultats montrent aussi qu'en conditions confinées, un faible changement de volume peut induire une variation importante de la pression mesurée.

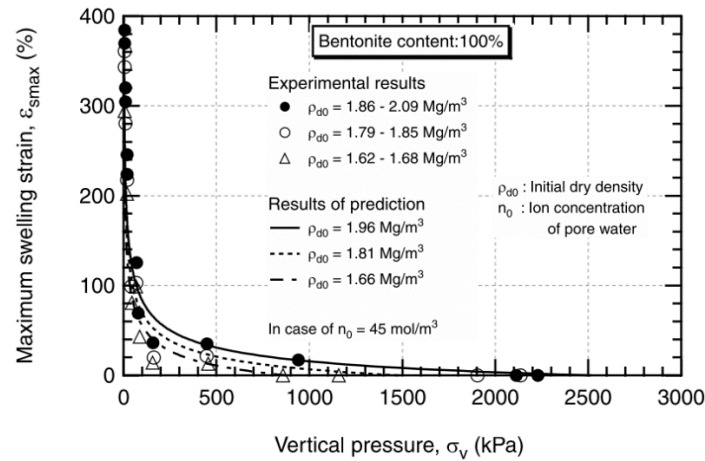


Figure I.11: Relation entre le gonflement maximal, la densité sèche et la pression verticale appliquée durant l'hydratation (Komine and Ogata, 2003).

Alonso et al. (1995) ont étudié le comportement volumique de l'argile de Boom compactée sous des cycles d'humidification et de séchage. Des échantillons d'argile de Boom ont été compactés à une densité sèche apparente de $1,4 \text{ g/cm}^3$ puis introduits dans des œdomètres à succion contrôlée. Des cycles de succion ont été ensuite appliqués sous différentes charges verticales constantes. Les résultats montrent que l'hystérésis observée est plus prononcée dans les cas où de fortes pressions verticales sont appliquées (Figure I.12). Ces hystérésis pourraient être expliquées par le réarrangement des agrégats dû à la fois à l'humidification et aux fortes contraintes mécaniques imposées. Dans ce cas, les macropores sont écrasés pendant l'hydratation et un comportement irréversible est alors observé à la fin du cycle.

Un essai similaire a été effectué par Cui et al. (2002) sur une argile FoCa7 assez fortement compactée ($1,85 \text{ Mg/m}^3$). Les résultats de ce dernier n'ont montré aucune hystérésis (Figure I.13). En effet, les cycles de succion appliqués n'ont pas provoqué des déformations irréversibles même sous de fortes pressions verticales. En réalité, les macropores de cette argile ont été quasiment écrasés sous l'effet du fort compactage. Les cycles d'humidification et de séchage n'ont fait que gonfler et dégonfler les agrégats.

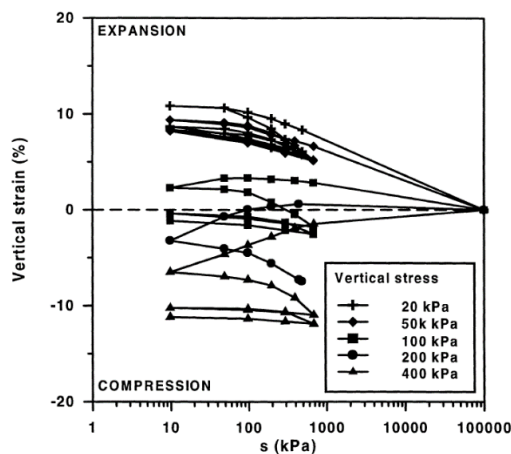


Figure I.12: Variation de la déformation verticale pendant les cycles de séchage/humidification de l'argile de Boom ((Alonso et al., 1995) dans (Alonso et al., 1999))

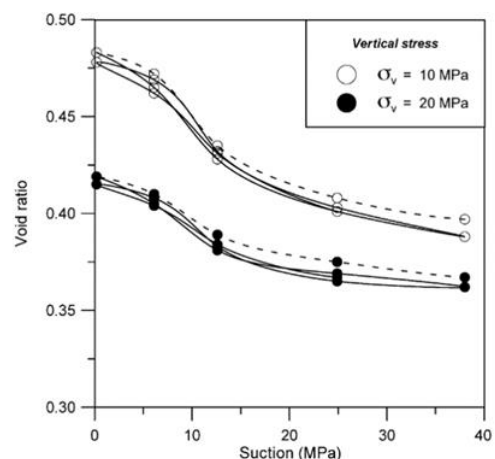


Figure I.13: Variation de l'indice des vides pendant les cycles de séchage/humidification des échantillons fortement compactés de l'argile FoCa7 (Cui et al., 2002)

I.4 Pression de gonflement

Dans le cadre du stockage des déchets radioactifs en profondeur, la bentonite compactée des barrières ouvragées est hydratée dans des conditions confinées à volume quasi-constant. Il est donc plus pertinent de parler de pressions de gonflement plutôt que de déformations dues au gonflement. Afin de reproduire les conditions in-situ à l'échelle du laboratoire, les essais sont réalisés dans des œdomètres dont les déplacements vertical et radial sont bloqués. Ainsi, le gonflement empêché du sol dû à l'hydratation engendre des contraintes latérales et verticales qui ne sont pas nécessairement égales. La pression de gonflement est définie comme étant la contrainte verticale générée par l'hydratation de l'argile en question. [Cho et al. \(2000\)](#) ont tracé l'évolution de la pression de gonflement des échantillons de bentonite compactés à différentes densités sèches et hydratés en condition confinée ([Figure I.14](#)). Ces auteurs ont remarqué que lors de l'hydratation d'échantillons ayant des densités sèches initiales de $1,4 \text{ Mg/m}^3$ et de $1,8 \text{ Mg/m}^3$, la pression de gonflement augmente tout d'abord rapidement puis atteint une valeur constante au bout de presque 15 jours tandis que la pression de gonflement de l'échantillon compacté à une densité sèche de $1,6 \text{ Mg/m}^3$ atteint d'abord une valeur de 6 MPa avant de baisser légèrement, puis remonter et finir par se stabiliser autour de 4,6 MPa. Ce comportement qualifié de double pics a été également observé par [Pusch \(1982\)](#) et [Komine et Ogata \(1994\)](#).

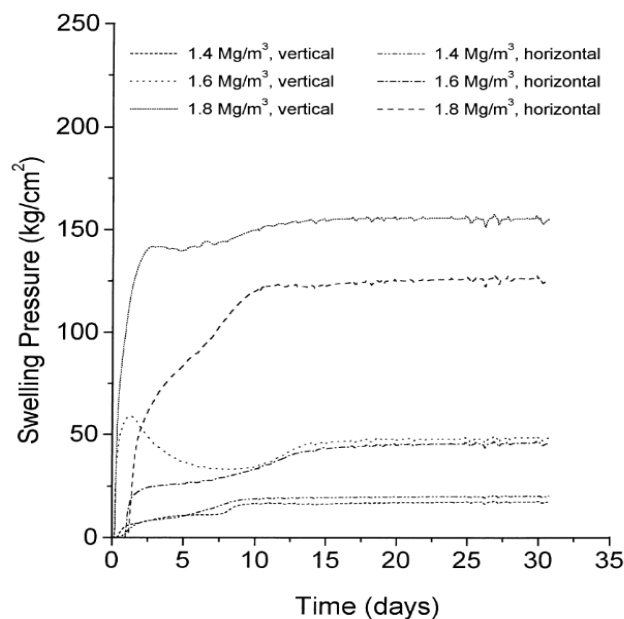


Figure I.14: Évolution de la pression de gonflement d'une bentonite compactée à différentes densités sèches ([Cho et al., 2000](#))

Ce comportement peut être expliqué par la modification de la microstructure de l'argile durant l'hydratation illustrée dans le schéma de la [Figure I.15](#). En effet, les observations microscopiques des bentonites ont montré la présence d'une double porosité : Les micropores (ou pores intra-agrégats) et les macropores (ou pores inter-agrégats). Selon [Tang \(2005\)](#), lorsque l'eau s'infiltré dans l'échantillon à l'état sec, elle entre d'abord dans les micropores et écarte ainsi les feuillets et les particules. Par conséquent, les agrégats, composés de particules, gonflent. En parallèle, au fur et à mesure que les particules s'écartent, les forces attractives entre eux diminuent. Elles se détachent ainsi des agrégats et tombent dans les macropores plus facilement. Cette exfoliation provoque la diminution de la résistance au cisaillement entre les agrégats. A l'état confiné, quand la pression de gonflement dépasse cette résistance, les agrégats

se glissent les uns par rapport aux autres. Par conséquent, la structure de l'échantillon se réorganise. Cette réorganisation entraîne une diminution de la pression de gonflement.

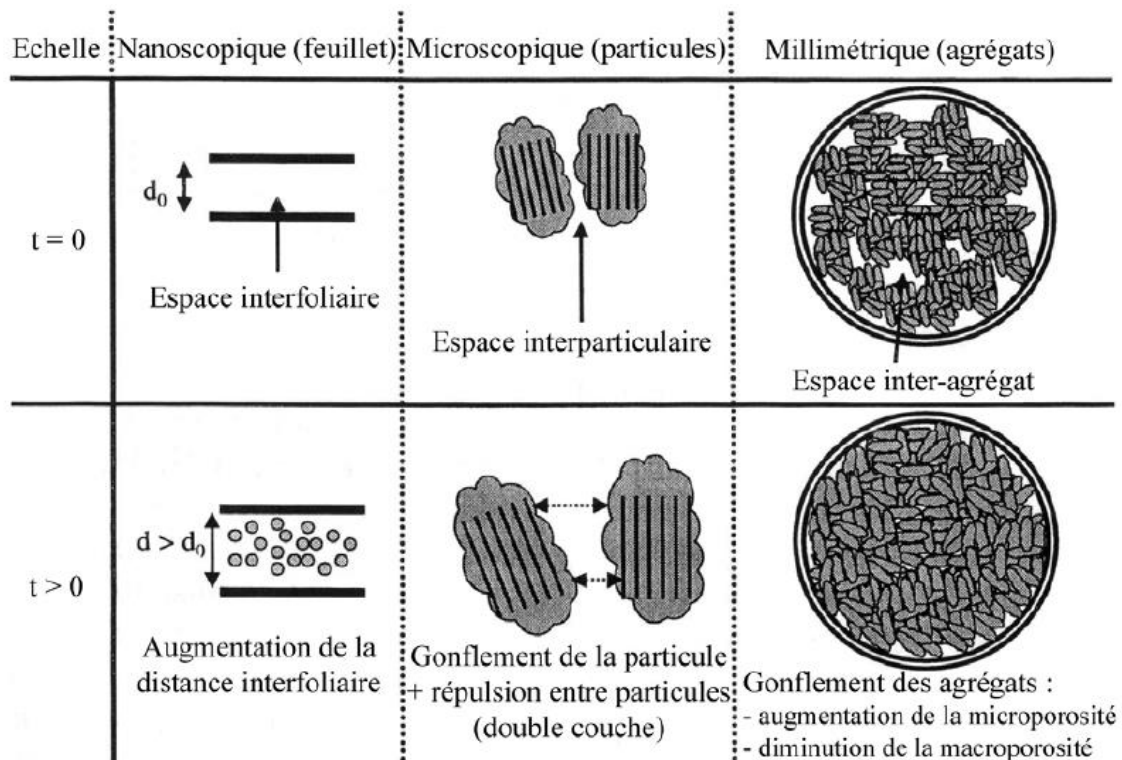


Figure I.15: Représentation schématique de la modification de la microstructure des smectites durant l'hydratation à volume constant (Mrad, 2005)

Récemment, les travaux de [Massat et al. \(2016\)](#) ont montré que le comportement de double pics ne dépend pas seulement de l'état de compaction mais également de la composition chimique de la solution hydratante. En effet, une évolution monotone croissante de la pression de gonflement de la Kunipia-G est observée lors de son hydratation avec un solvant organique de méthyle de méthacrylate MMA alors que l'évolution de la pression de gonflement montre une allure de double pic lors de l'hydratation du même matériau de même densité avec une solution de chlorure de sodium NaCl ([Figure I.16](#)).

Les tomographies réalisées en cours de l'hydratation ont montré que l'évolution non monotone de la pression de gonflement observée dans le cas d'hydratation avec des solutions salines est accompagnée d'une réorganisation graduelle de la microstructure caractérisée par le remplissage des pores inter-agrégats et une homogénéisation de la texture en allant du front inférieur au front supérieur de l'échantillon. En outre, il a été constaté, grâce au modèle de ([Liu, 2013](#)) qui prend en compte l'effet chimique sur la pression de gonflement, que cette réorganisation est très probablement dû au gonflement osmotique, composante majeure du gonflement dans ce cas. Au contraire, l'hydratation par le MMA induit uniquement un gonflement cristallin, similaire au gonflement en phase vapeur, sans fermeture significative des pores inter-agrégats, impliquant ainsi une évolution monotone de la pression de gonflement.

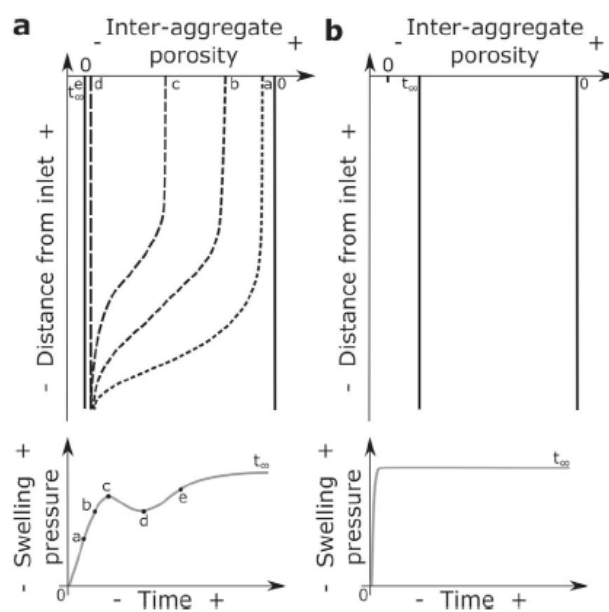


Figure I.16: Évolution schématique de la porosité inter-agrégats et de la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-G lors de l'hydratation avec des solutions de (a) NaCl et (b) MMA (Massat et al., 2016)

I.4.1 Méthodes de détermination de la pression de gonflement

I.4.1.1 Méthodes expérimentales

Le gonflement des feuillets de smectite génère en milieu confiné une pression de gonflement. Cette grandeur peut être mesurée à l'échelle macroscopique sur un échantillon compacté grâce à des œdomètres conventionnels. Plusieurs méthodes expérimentales ont été conçues pour déterminer la pression de gonflement générée par l'hydratation des argiles à volume constant : les méthodes de « constant-volume », de « zero-swell », « swell-consolidation », « pre-swell » et « constant load ». Les chemins de contraintes illustrant ces méthodes sont présentés dans la Figure I.17, Figure I.19 et Figure I.20.

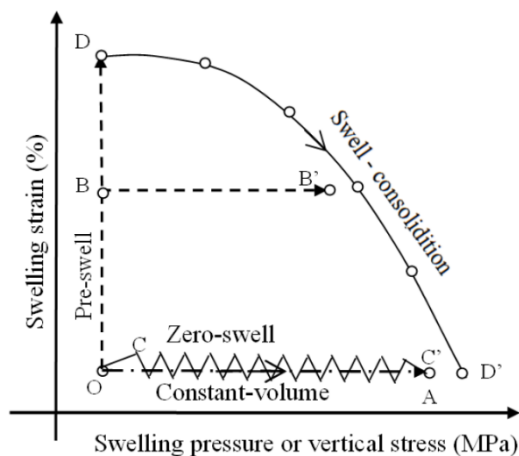


Figure I.17: Chemins de contraintes des méthodes « constant-volume », « zero-swell », « pre-swell » et « swell-consolidation » (Wang et al., 2012)

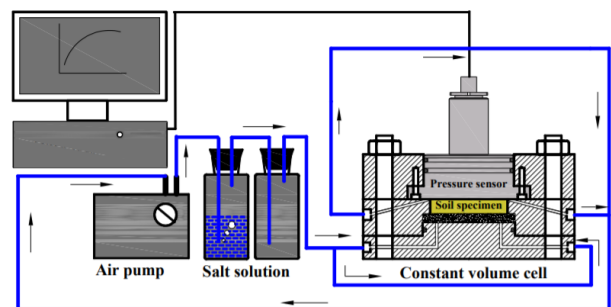


Figure I.18: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la méthode « constant-volume » avec un système de contrôle de succion (Wang et al., 2012)

La première méthode dite "Constant-Volume", correspondant au chemin de contrainte (OA) (Figure I.17), consiste à maintenir le volume de l'échantillon constant tout au long de l'hydratation et à mesurer, grâce à un capteur, la pression de gonflement axiale ainsi générée. Pour cette méthode, l'appareil illustré sur la Figure I.18 est utilisé.

La deuxième méthode appelée "zero-swell" consiste à hydrater l'échantillon sous une faible précharge (0,1 MPa). Quand le gonflement dépasse 10 μm , la charge verticale exercée est incrémentée jusqu'à annuler le gonflement (Basma et al., 1995; Abdullah and Mhaidib, 1998; Al-Mhaidib, 1998; Attom et al., 2001). Cette démarche est répétée jusqu'à ce que l'échantillon cesse de gonfler (OCC' dans la Figure I.17). La valeur finale de la contrainte appliquée pour laquelle on n'observe plus de déformations de gonflement définit la pression de gonflement.

La méthode "swell-consolidation" (chemin de contrainte ODD' dans la Figure I.17) consiste à hydrater le sol sous une faible contrainte verticale de 0,1 MPa jusqu'à atteindre le gonflement maximal (point D). Ensuite, un essai de consolidation est effectué. La pression nécessaire pour dégonfler l'échantillon et le ramener à son volume initial (point D') est définie comme la pression de gonflement (Basma et al., 1995; Abdullah and Mhaidib, 1998; Al-Mhaidib, 1998; Samangan, 2005).

Dans la méthode « pre-swell » (chemin de contrainte OBB'), l'échantillon est tout d'abord autorisé à gonfler librement dans la direction verticale jusqu'à une certaine valeur (point B, noté "pré-gonflement") (soit 10% ; 20% ; 25%..) (Figure I.19), puis le piston est fixé pour permettre la génération de la pression de gonflement mesurée par un capteur de force. Cette méthode permet également d'évaluer l'impact d'éventuels vides préexistants dans le sol (représentés ici par le pré-gonflement autorisé dans les essais) sur la pression de gonflement (Wang et al., 2012).

Dans la méthode "Constant load" (Figure I.20), au moins quatre échantillons de sol identiques sont initialement soumis à différentes charges verticales bien définies. Les échantillons sont ensuite hydratés jusqu'à atteindre la saturation ($S_r = 100\%$). Les déformations dues au gonflement (potentiels de gonflement) sont enregistrées en parallèle. On constate que plus la contrainte appliquée est importante, plus la déformation mesurée est faible. Néanmoins, si la contrainte verticale appliquée est trop importante (cas du 4^{ème} échantillon), l'échantillon s'effondre en se saturant. L'effet de la contrainte verticale emporte donc sur l'effet de l'eau. La valeur de la contrainte pour laquelle aucune déformation volumique n'a été enregistrée (ni gonflement, ni effondrement) représente la pression de gonflement. Cette dernière peut être déterminée par une simple interpolation en utilisant la courbe du potentiel de gonflement en fonction de la charge verticale. Avec cette méthode, si l'état initial est plus lâche (équivalent à un état plus proche de la saturation), la pression de gonflement calculée est moins importante.

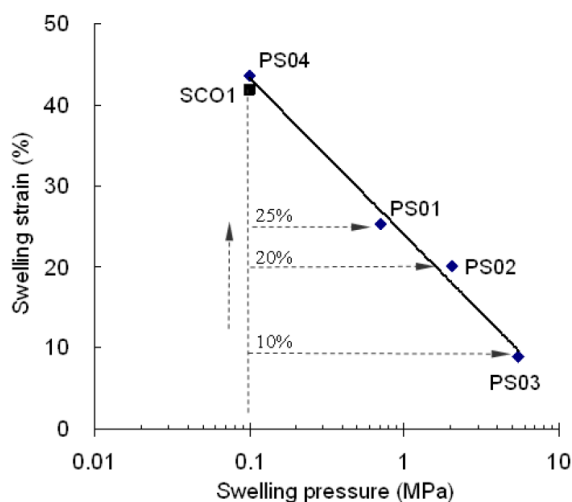


Figure I.19: Principe de la méthode «Pre-swell » (Wang et al., 2012)

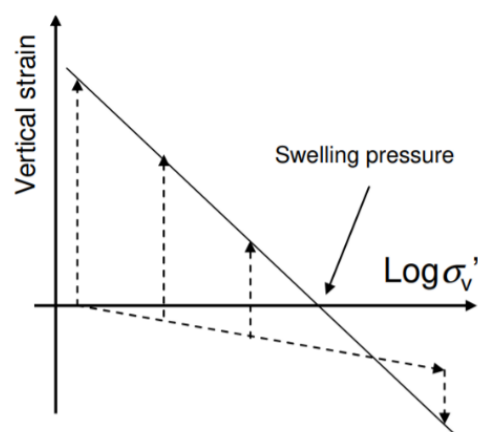


Figure I.20: Principe de la méthode « Constant load » (Delage and Cui, 2000)

I.4.1.2 Méthodes numériques

Plusieurs approches théoriques et empiriques ont été élaborées pour estimer la pression de gonflement en fonction de la densité et des conditions chimiques. Ainsi, des formulations dépendant soit de la masse volumique sèche de la bentonite (Didier et al., 1973; Wang et al., 2012), soit de l'indice des vides de la montmorillonite (Brackley, 1983; Komine and Ogata, 1999), soit de la teneur en eau (Komornik and David, 1969) ont été établies pour déterminer la pression de gonflement des bentonites pures ou des matériaux à base de bentonite ayant des compositions chimiques bien définies. Ces équations régressives présentées dans le Tableau I.1 sont limitées à des cas précis et ne peuvent pas être extrapolées du fait que les propriétés physico-chimiques de la bentonite ne sont pas prises en considération. Néanmoins, il existe des

modèles phénoménologiques plus complexes qui tiennent compte de ces différents aspects mais dont l'utilisation nécessite la détermination de pas mal de paramètres à partir des équipements sophistiqués. De même, ces modèles sont souvent utilisés pour des sols non saturés. On distingue : Modèle de Cam Clay modifié (Roscoe and Burland, 1968), le modèle de Barcelone (Alonso, E. E., Gens, A. & Josa, 1990), le modèle de BExM (Alonso et al., 1999) et le modèle élastoplastique (Zhang and Lytton, 2009a, 2009b). Une autre approche thermodynamique permettant de déterminer la pression de gonflement d'une argile compactée hydratée avec de l'eau distillée à partir de la succion a été utilisé par Sposito (1972). Cette dernière est basée sur les isothermes de sorption qui sont souvent déterminées pour des argiles fortement compactées et à des teneurs en eau ne dépassant pas 30% (Sposito, 1972; Agus and Schanz, 2008). De même, cette approche ne permet pas d'étudier l'effet des cations échangeables et de la composition chimique de l'eau porale sur l'évolution de la pression de gonflement. Au contraire, les approches fondées sur la théorie de la double couche diffuse (DDL) permettent de reproduire tous ces aspects et de les mettre en jeu. Différents auteurs Sridharan et Jayadeva (1982), Komine et Ogata (2003), Liu et Neretnieks (2008), Schanz et Tripathy (2009), Liu (2013) et Schanz et al. (2013) ont utilisé la théorie de la DDL développée par Gouy-Chapman afin de définir la répartition des ions vis-à-vis de la surface chargée d'un feuillet argileux.

Tableau I.1 : Formules empiriques pour le calcul de la pression de gonflement σ_g

Références	Formules empiriques	Paramètres
(Komornik and David, 1969)	$\log \sigma_g = -2,132 + 0,0208w_L + 6,66 \cdot 10^{-4}\gamma_{d0} - 0,0269w_i$	w_i (%) w_L (%) γ_{d0} (kg/m ³)
(Didier et al., 1973)	$\log \sigma_g = 2,55 \frac{\gamma_{d0}}{\gamma_w} - 1,705$	γ_{d0} (kg/m ³) γ_w (kg/m ³)
(Brackley, 1983)	$\log \sigma_g = 5,3 - 1,47 \frac{e}{I_p}$	e: Indice des vides (-) I_p (-)
(Komine and Ogata, 1999)	$\sigma_g = 25,59 + 651,8 \exp(-0.00419 \varepsilon_{sv}^*)$ $\varepsilon_{sv}^* = \left\{ e_0 + \frac{\varepsilon_{s \max}}{100} (e_0 + 1) \right\} \left\{ 1 + \left(\frac{100}{C_m} - 1 \right) \frac{\rho_m}{\rho_{nm}} + \left(\frac{100}{\alpha} - 1 \right) \frac{100}{C_m} \frac{\rho_m}{\rho_{sand}} \right\} \times 100 \text{ (%)}$	e_0 : indice des vides (-) ρ_m et ρ_{nm} : densité de la montmorillonite et des minéraux accessoires (kg/m ³) C_m : fraction de montmorillonite (%)
(Wang et al., 2012)	$\sigma_g = \alpha \exp \beta \gamma_{d0}$	α et β : constantes γ_{d0} (kg/m ³)

Dans les paragraphes suivants, deux modèles numériques permettant d'évaluer la pression de gonflement et basés sur des approches différentes sont présentés. La première approche consiste à déterminer la pression de gonflement stabilisée à l'échelle macroscopique à partir de celle à l'échelle des feuillets (Modèle proposé par Liu). La deuxième approche est basée sur le comportement thermo-hydro-mécanique (THM) de divers niveaux de structures (micro et macrostructure) en cours de saturation permettant ainsi d'estimer la réorganisation de la structure au cours de l'hydratation et le développement associé de la pression de gonflement (Modèle BExM).

I.4.1.2.1 Approche proposée par Liu (2013)

Parmi les approches fondées sur la théorie de la double couche diffuse, celle de Liu (Liu and Neretnieks, 2008; Liu, 2013) se trouve la plus représentative car, contrairement aux autres, la microstructure supposée n'est pas celle d'un milieu homogène formé par l'empilement de feuillets tous équidistants les uns des autres. Ainsi, différents espacements sont considérés entre les feuillets d'une part et entre les particules d'une autre part. Cette différence est attribuée à la nature du cation interfoliaire. De même, en plus de la pression de double couche, la pression cristalline est également prise en compte pour de faibles espacements interfoliaires (densité sèche élevée). Ainsi, cette approche permet de déterminer la pression de gonflement stabilisée à l'échelle macroscopique à partir de celle développée entre les feuillets.

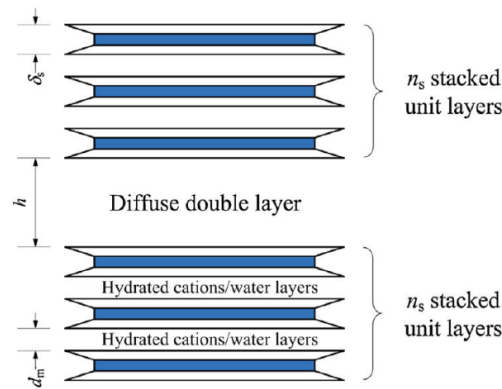


Figure I.21: Schéma sur lequel est basé le modèle proposé par Liu (Liu, 2013)

Formulation mathématique du modèle

Pressions cristalline P_{CSS}

A part les forces électrostatiques attractives de van der Waals P_{vdw} (équation (I.10)) et celles répulsives des doubles couches diffuses P_{DDL} (équation (I.5)), le modèle proposé par Liu prend également en considération l'ensemble des forces d'interaction développées entre les feuillets avant la formation de la DDL. Ces forces définies en tant que pression cristalline " P_{CSS} " sont principalement dues à l'hydratation des cations interfoliaires et sont estimées par une loi de décroissance exponentielle en fonction de l'espacement interparticulaire " h " (équation (I.4)). Ainsi, plus l'échantillon est lâche (valeurs élevées de h), moins la pression cristalline contribue à la pression de gonflement.

$$P_{CSS} = ke^{-\frac{h}{l}} \quad (I.4)$$

Avec k et l deux constantes déterminées à partir des isothermes d'adsorption.

Pression de double couche diffuse P_{DDL}

La pression osmotique peut être calculée en appliquant la théorie de Gouy-Chapman selon l'équation suivante donnée dans Liu (2013):

$$P_{DDL} = 2cRT(\cosh y^m - 1) \quad (I.5)$$

avec c , la concentration de la solution porale en mol/m^3 ; R la constante des gaz, T la température absolue en Kelvin (K) et y^m , le potentiel à mi-distance entre deux particules ; Ce dernier dépend étroitement de la longueur réciproque de Debye κ (équation (I.6)) qui fournit une estimation de l'épaisseur maximale de la double couche.

$$\kappa = \sqrt{\frac{2cv^2F^2}{\varepsilon_0\varepsilon_rRT}} \quad (I.6)$$

où v , la valence moyenne des cations échangeables ; F , la constante de Faraday ($F=96485,3$ C/mol) ; ε_0 , la permittivité du vide et ε_r , la constante diélectrique de l'eau porale. La valence moyenne v est pondérée car généralement les smectites constituant les bentonites naturelles sont composées d'un mélange de plusieurs cations, il en est de même pour la distance d_m entre deux feuillets d'une même particule et le rayon cationique.

$$v = \frac{1}{CEC} \sum_i EXC_i v_i \quad (I.7)$$

$$d_m = \frac{1}{CEC} \sum_i EXC_i d_i \quad (I.8)$$

$$R_{ion} = \frac{1}{CEC} \sum_i EXC_i R_i \quad (I.9)$$

avec CEC , la capacité d'échange cationique de la bentonite considérée ; EXC_i (respectivement v_i , d_i et R_i), la capacité d'échange cationique du cation interfoliaire i (respectivement valence, distance fixe entre feuillet et le rayon ionique).

La pression attractive de van der Waals (P_{vdW}) est définie par Liu (2013) comme suit :

$$P_{vdW} = \frac{A_h}{6\pi} \left(\frac{1}{h^3} - \frac{1}{(h + D_p)^3} + \frac{1}{(h + 2D_p)^3} \right) \quad (I.10)$$

où A_h : la constante de Hamaker ; h est l'épaisseur de la double couche diffuse et D_p est l'épaisseur d'une particule

La pression de gonflement est définie dans le modèle proposé par Liu comme étant une fonction de la masse volumique sèche de smectite qui impacte l'espacement h entre deux particules. Ces dernières sont modélisées en tant que des empilements de n_s feuillets espacés d'une distance d_m (Figure I.21). Ainsi trois domaines correspondants à trois états de densité sont définis. Par conséquent, il en résulte trois valeurs seuils des indices de vide e_r , e_I et e_{II} , trois définitions d'espacement h inter-particulaire (Figure I.22) et également trois définitions de pression de gonflement résultant des forces d'interaction mis en jeu dans chacun des cas (Figure I.23).

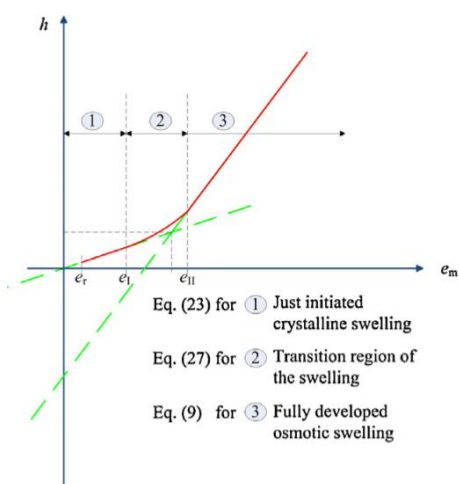


Figure I.22: Valeurs seuils de h en fonction de e_m
(Liu, 2013)

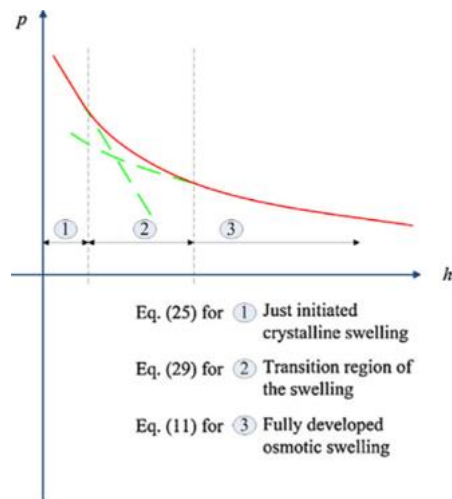


Figure I.23: Valeurs seuils de p en fonction de h
(Liu, 2013)

e_r est l'indice des vides résiduels. Il correspond à l'indice des vides à l'état anhydre lorsque les feuillets sont simplement séparés par la distance équivalant au diamètre $2.R_{ion}$ des cations interfoliaires non-hydratés.

$$e_r = \frac{2R_{ion}}{\delta_s} \quad (I.11)$$

δ_s : l'épaisseur d'un feuillet

Les valeurs de e_I et e_{II} permettant de délimiter les domaines 1, 2 et 3, sont définies telles que:

$$e_I + e_{II} = \frac{2d_m}{\delta_s} \quad (I.12)$$

A noter que e_{II} ne prend pas de valeur supérieure à 2 et e_I est toujours compris entre e_r et e_{II} .

Domaine 1

Ce domaine est caractérisé par une masse volumique sèche en montmorillonite relativement élevée et un faible indice de vide ($e_r \leq e_m \leq e_I$).

Dans ce cas, seule la pression cristalline P_{CSS} peut se développer compte tenu du trop faible espacement h entre particules contrairement à la P_{DDL} qui ne peut pas s'exprimer à cette échelle d'espaces inter-particulaires. Ainsi, la pression de gonflement (équation (I.13)) et l'espacement h_1 (équation (I.14)) valent:

$$P_1 = P_{CSS} \quad (I.13)$$

$$h_1 = \delta_s e_{mont} \quad (I.14)$$

Domaine 2

Ce domaine correspond à des masses volumiques sèches en montmorillonite intermédiaires et d'indices de vide également intermédiaires ($e_I \leq e_m \leq e_{II}$). Il en résulte que, dans ce cas, la

pression de gonflement (équation (I.15)) est évaluée en tant qu'une contribution de la pression cristalline P_{CSS} , de la pression de double couche diffuse P_{DDL} et des forces attractives de van der Waals comme l'espacement h_2 est plus élevé (équation (I.16)):

$$P_1 = P_{CSS} + P_{DDL} - P_{vdw} \quad (I.15)$$

$$h_2 = \frac{\delta_s(n_s - 1)}{2(e_{II} - e_I)} (e_{mont} - e_I)^2 + \delta_s e_{mont} \quad (I.16)$$

Domaine 3

Ce domaine est caractérisé par de faibles masses volumiques sèches en montmorillonite ainsi l'indice de vides e_m est relativement élevé et dépasse e_{II} .

La pression cristalline P_{CSS} correspondant à l'hydratation des espaces interfoliaires n'entre plus en compte dans la résultante de la pression de gonflement comme l'espacement h_3 devient trop élevé à l'état lâche. La pression de double couche diffuse pouvant librement s'exprimer à cet état de densité est plus prononcé et constitue la composante majeure de la pression de gonflement:

$$P_3 = P_{DDL} - P_{vdw} \quad (I.17)$$

$$h_3 = n_s \delta_s e_{mont} - (n_s - 1) d_m \quad (I.18)$$

Les différentes valeurs attribuées à n_s permettent de prendre en considération l'influence de la nature des cations interfoliaires sur le nombre de feuillets constituant les particules et par conséquent sur l'évolution de la pression de gonflement.

Dans le but de valider ce modèle, Liu (2013) a appliqué ce dernier et a comparé les résultats obtenus à ceux issus des essais expérimentaux de Karnland et al. (2005) et Karnland et al. (2006) sur une bentonite purifiée du Wyoming (MX80) contenant donc 100% de montmorillonite sous différentes formes homoioniques (Na, Ca, K, Mg). Il a remarqué que pour des faibles densités sèches, là où le gonflement osmotique est majoritaire, la pression de gonflement des bentonites monovalentes est supérieure à celle des bentonites divalentes. Lorsque la densité sèche augmente (au-delà du domaine 1 défini par Liu), la pression de gonflement des bentonites divalentes devient supérieure à celles des bentonites monovalentes. Ces évolutions semblent qualitativement reproduire celles obtenues expérimentalement. Les figures I.24a et I.24b illustrent ces variations. A noter que, l'ajustement du paramètre n_s dans le cadre de cette application a donné les valeurs suivantes : 1,5 ; 2,5 ; 2 et 2,5 respectivement pour Na, Ca, Mg et K. Des valeurs largement inférieures à celles déterminées expérimentalement.

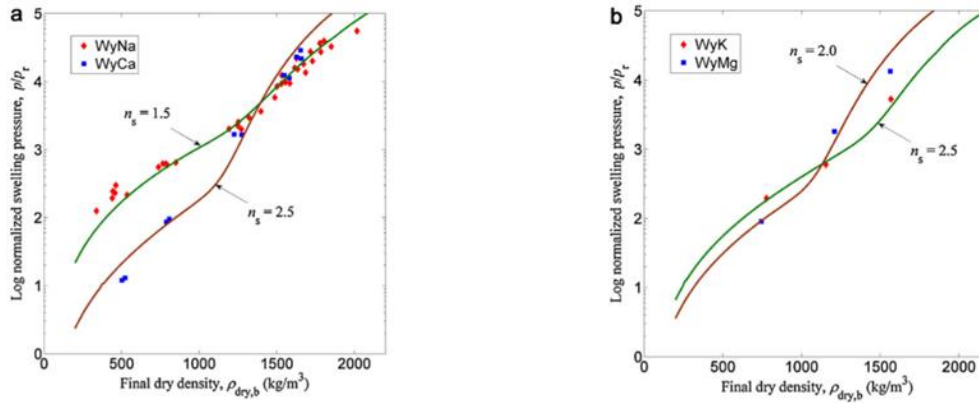


Figure I.24: Comparaison des pressions de gonflement mesurées à celles obtenues par le modèle de Liu entre (a) WyNa et WyCa et entre (b) WyK et WyMg (Liu, 2013)

Toutefois, le modèle proposé par Liu, bien qu'il tienne compte du gonflement cristallin et osmotique, mais ne prend pas en considération la réorganisation explicite des différents niveaux de porosité. Cette notion de double porosité est prise en compte dans le modèle de Barcelone présenté dans le paragraphe suivant.

I.4.1.2.2 Modèle de Barcelone expansif (BExM)

Le modèle de Barcelone BBM (Barcelone Basic Model) conçu initialement par [Alonso et al. \(1987\)](#) et [Alonso et al. \(1990\)](#) est largement utilisé car il permet de reproduire au mieux le comportement des sols non saturés. Il s'agit plus particulièrement d'un modèle élasto-plastique conçu sur la base du modèle de Cam-Clay modifié et s'applique notamment aux sols faiblement gonflants. Néanmoins, ce modèle a été formulé pour un état de contrainte isotrope. Une évolution de ce modèle aux sols expansifs BExM (Barcelone Expansive Model) a été ultérieurement proposée et détaillée par [Gens and Alonso \(1992\)](#). Afin de reproduire les phénomènes ayant lieu dans les sols gonflants, une conception de base consistant à considérer une structure à double échelle est retenue dans ce modèle: la microstructure qui correspond aux feuilletés et particules constituant les agrégats, et la macrostructure qui tient compte du reste de la structure du sol et de l'arrangement des agrégats. Dans la suite de ce paragraphe et concernant ce modèle, l'indice « M » fait référence à la macrostructure et l'indice « m » à la microstructure.

Les effets de la température ainsi que celui des variables géochimiques ont été ensuite implémentés par [Wu et al. \(2004\)](#), [Molina et al. \(1996\)](#), [Guimaraes et al. \(2001\)](#) et [Guimaraes \(2002\)](#) dans la formulation du modèle.

Hypothèses du modèle

Le principe fondamental de ce modèle repose sur un certain nombre d'hypothèses. C'est ainsi que la microstructure est toujours considérée saturée quelle que soit la succion; Par conséquent, le concept de contrainte effective peut toujours être appliqué à cette échelle. L'incrément de déformation élastique microstructurale (ε_{vm}^e) ne dépend ainsi que de l'incrément de contrainte effective dp' défini comme suit :

$$dp' = d(p - u_w) = d(p - u_a + u_a - u_w) = d(p^* + s). \quad (I.19)$$

où p^* la contrainte nette définie par: $p^* = [(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)/3] - u_a$,

et s la succion calculée comme suit: $s = u_a - u_w$ (avec u_a : pression de l'air et u_w : pression de l'eau)

Par conséquent, si le chemin de contrainte suivi dans le plan (p^*, s) est tel que (p^*+s) reste constant, aucune déformation microstructurale n'est produite. Ceci permet de définir dans le plan (p^*, s) une ligne dite «Neutral Loading » orientée à 45° par rapport aux axes séparant ainsi la zone du gonflement microstructural de la zone de retrait microstructural (Figure I.25a). Ainsi deux chemins de contrainte microstructurale sont définies : un chemin de contraction microstructurale « MC » et correspond à un incrément positif de la contrainte effective $d(p^* + s) > 0$. Par contre, le chemin de gonflement microstructural « MS » (microstructural swelling path) correspond à $d(p^* + s) < 0$ (Figure I.25a).

Une autre hypothèse consiste à supposer que les déformations volumiques de la microstructure sont toujours élastiques réversibles. De même, la microstructure et la macrostructure sont couplés par le fait que toute déformation microstructurale élastique peut engendrer une déformation macrostructurale plastique. Ainsi, un gonflement de la microstructure induit une augmentation irréversible de l'indice des vides. En revanche, un rétrécissement de la microstructure provoque une diminution irréversible de l'indice des vides. Pour prendre en considération ce couplage dans le modèle BExM, on définit deux surfaces de charges notées (SI : Suction Increase) et (SD : Suction Decrease) d'une part et d'autre de la ligne NL délimitant ainsi la zone de déformation macroscopique élastique de celle plastique (Figure I.25b). SI et SD sont supposées parallèles à NL, c'est-à-dire elles ne dépendent pas de l'état initial de la macrostructure (degré de saturation, degré de surconsolidation...). En effet, leurs positions ne dépendent que de l'amplitude de variation de la contrainte effective au niveau microstructural. Donc, si dans ce modèle, le comportement de la macrostructure est supposé dépendant du comportement de la microstructure, l'inverse n'est pas vrai.

Surfaces de charges

L'ensemble des surfaces de charge (SI, SD et LC) introduites dans le modèle BExM est représenté sur la (Figure I.25b). Il est évident qu'une désaturation du sol correspondant à une augmentation de la succion induit une rigidification de ce dernier. Ainsi, la compressibilité du sol diminue et la contrainte de préconsolidation augmente. La compressibilité est supposée égale à la pente de la partie normalement consolidée des courbes de compressions tracées dans le plan $(\ln p^*, v)$ (v étant le volume spécifique tel que $v=1+e$ avec e l'indice des vides) et la contrainte de préconsolidation est la pression qui sépare le domaine élastique (zone surconsolidée) du domaine élastoplastique (zone normalement consolidée) (Figure I.25c). Ceci permet d'expliquer l'allure exponentielle croissante de la surface de charge (LC) « loading collapse » dans le plan (p^*, s) qui représente la variation de la contrainte de préconsolidation en fonction de la succion.

L'expression de la surface de charge « LC » est donnée par $p = p_0(s)$:

$$\frac{p_0}{p_c} = \left(\frac{p_0^*}{p_c} \right)^{\frac{\lambda(0)-\kappa}{\lambda(s)-\kappa}} \quad (I.20)$$

Où,

p_0 : la pression de préconsolidation sous la succion s ;

p_c : une pression de référence qui impacte la convexité de la courbe LC (Wheeler et al., 2002; Sheng, 2003) ;

p_0^* : la pression de préconsolidation sous une succion nulle ;

κ : le coefficient de compressibilité élastique qui correspond à la pente de la partie surconsolidée (zone élastique) des courbes de compression dans le plan $(\ln p^*, v)$ (Figure I.25c)

$\lambda(s)$: le coefficient de compressibilité plastique à succion constante qui correspond à la pente de la partie normalement consolidée (zone élasto-plastique) des courbes de compression dans le plan $(\ln p^*, v)$ (Figure I.25c)

A savoir que κ est considéré indépendant de la succion, d'où $\kappa = \kappa(s)$ alors que λ diminue avec l'augmentation de la succion (Figure I.25c). Alonso et al. (1987) proposent l'expression suivante pour $\lambda(s)$:

$$\lambda(s) = \lambda(0)[(1 - r) \exp(-\beta s) + r] \quad (I.21)$$

Avec:

$\lambda(0)$: le coefficient de compressibilité plastique à succion nulle (à l'état saturé).

r : constante liée à la rigidité du sol quand s tend vers l'infini [$r = \lambda(s \rightarrow \infty)/\lambda(0)$ et $r < 1$] ;

β : un paramètre qui contrôle la cinétique de rigidification du sol avec l'augmentation de la succion.

L'effet de la température fut implémenté par Wu et al. (2004) dans l'équation de la surface de charge « LC » :

$$\frac{p_0(s, T)}{p_c} = \left(\frac{p_0^*(\epsilon_v^p, T)}{p_c} \right)^{\frac{\lambda(0) - \kappa}{\lambda(s, \Delta T) - \kappa}} \quad (I.22)$$

Tel que :

$$p_0^*(\epsilon_v^p, T) = p_0^*(\epsilon_v^p) + a_1 \Delta T + a_2 v \Delta T |\Delta T| \quad (I.23)$$

$$\begin{aligned} \lambda(s, \Delta T) &= \lambda(s, T_r) + \beta_1 \Delta T + \beta_2 \Delta T |\Delta T| \\ &= \lambda(0, T_r)[(1 - r) \exp(-\beta s) + r] + \beta_1 \Delta T + \beta_2 \Delta T |\Delta T| \end{aligned} \quad (I.24)$$

Où a_1 et a_2 sont des coefficients qui dépendent de la sensibilité thermique du sol, β_1 et β_2 sont des coefficients empiriques et T_r est une température de référence. Wu et al. (2004) ont ainsi remarqué qu'une augmentation de la température réduit la dimension du domaine élastique.

Les surfaces de charges « SD » et « SI » étant parallèles à la ligne neutre « NL » et situées d'une part et d'autre de cette dernière, elles sont définies comme suit :

$$\text{« SD » : } p^* + s - s_h = 0$$

$$\text{« SI » : } p^* + s - s_0 = 0$$

Où :

s_h : la succion au-delà de laquelle des déformations macrostructurales plastiques sont générées en humidifiant sous contrainte nette nulle.

s_0 : la succion au-dessous de laquelle les déformations macrostructurales plastiques sont générées en séchant sous contrainte nette nulle.

La position des surfaces de charge SI et SD est ainsi contrôlée par ces deux paramètres qui correspondent aux paramètres d'écrouissage du modèle.

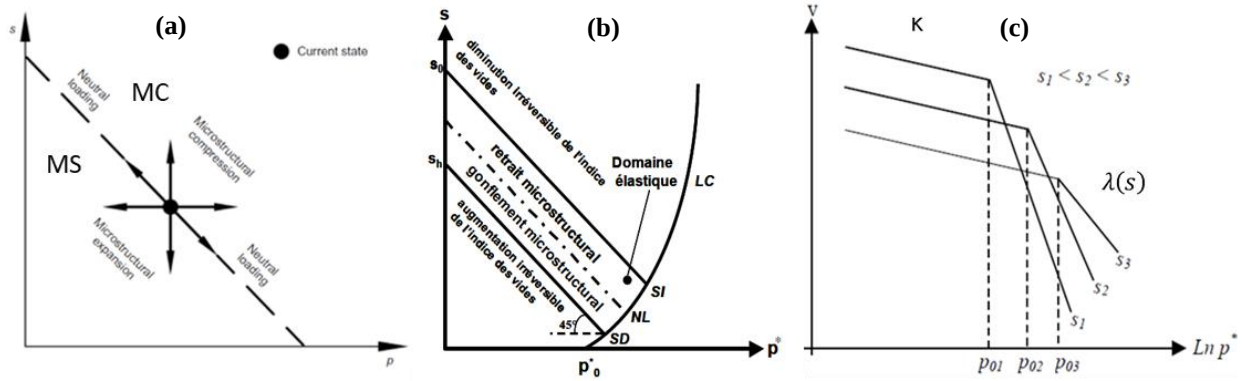


Figure I.25: (a) Comportement microstructural des sols expansifs selon le modèle BExM (Gens et al., 2011) (b) Surfaces de charge du modèle BExM ((Alonso et al., 1999) dans (Mrad, 2005)) (c) Courbes de compression pour différentes suctions ((Alonso et al., 1987) dans (Mrad, 2005))

Déformations microstructurales et macrostructurales

Zone élastique

Deux types de déformations sont identifiés dans la zone élastique :

Déformation microstructurale :

Comme mentionné auparavant, les variations volumiques microstructurales dépendent étroitement de la contrainte effective. Ainsi :

$$d\varepsilon_{vm}^e = \frac{d(p^* + s)}{K_m} \quad (I.25)$$

La microstructure étant définie comme un assemblage de particules argileuses dont le comportement individuel est modélisé par la théorie de double couche diffuse, le coefficient K_m peut être exprimé sur la base de cette théorie comme suit :

$$K_m = \frac{e^{-\alpha_m(p^* + s)}}{\beta_m} \quad (I.26)$$

où α_m , β_m sont des constantes.

Une autre alternative proposée par [Alonso et al. \(1999\)](#) reposant sur le principe d'un comportement microstructural parfaitement élastique définit le paramètre K_m comme étant une fonction de κ_m qui est l'indice de compressibilité (chargement/déchargement) de la microstructure et e_m l'indice des vides de la microstructure :

$$K_m = \frac{(1 + e_m)(p^* + s)}{\kappa_m} \quad (I.27)$$

Déformation macrostructurale :

L'incrément de déformation macrostructurale élastique totale due à une variation de chargement dans la zone élastique est définie par :

$$d\varepsilon_{vM}^e = d\varepsilon_{vMs}^e + d\varepsilon_{vMp}^e = \frac{\kappa_s}{(1 + e_M)s + p_{atm}} ds + \frac{\kappa}{(1 + e_M)p^*} dp^* \quad (I.28)$$

Où $d\varepsilon_{vMs}^e$ et $d\varepsilon_{vMp}^e$ sont respectivement les déformations macrostructurales élastiques induit par une variation de succion « ds » et une variation de contrainte nette « dp* » dans la zone élastique, κ_s est coefficient de compressibilité pour des incréments de succion dans le domaine élastique, e_M l'indice des vides de la macrostructure et p_{atm} est la pression atmosphérique.

Zone plastique

Les déformations microstructurales étant supposées uniquement élastiques, seules les déformations macrostructurales sont développées dans le domaine plastique. Ainsi quand le chemin de contrainte imposé dépasse la zone élastique délimitée par les surfaces de charges (SI), (SD) et (LC), des déformations macrostructurales plastiques sont susceptibles d'être générées. Ces déformations dépendent notamment des surfaces de charge activées.

Ainsi, si la surface de charge traversée est « SI », une contraction du matériau est visualisée. Par contre, si « SD » est dépassée, un gonflement a lieu. [Alonso et al. \(1999\)](#) proposent les expressions suivantes permettant de relier les déformations macrostructurales irréversibles ε_{vM}^p aux déformations microstructurales réversibles ε_{vm}^e :

$$\begin{aligned} d\varepsilon_{vM}^p &= f_D d\varepsilon_{vm}^e & ; & \text{ si « SD » est activée} \\ d\varepsilon_{vM}^p &= f_I d\varepsilon_{vm}^e & ; & \text{ si « SI » est activée} \end{aligned}$$

Où f_D et f_I sont des fonctions de couplage entre les déformations microstructurales élastiques et déformations macrostructurales plastiques. Les études expérimentales ont montré que les déformations macrostructurales plastiques ne dépendent pas uniquement des déformations microstructurales mais aussi de la contrainte appliquée ([Justo Alpañés et al., 1984](#)) et de l'état de compacité de la macrostructure ([Brackley, 1973](#)). Ainsi, pour prendre en compte cette dépendance, [Alonso et al. \(1999\)](#) ont défini les fonctions de couplage f_D et f_I comme étant des fonctions du rapport p^*/p_0 (p_0 est la contrainte de préconsolidation apparente à une succion considérée). Ce rapport dont la valeur varie entre 0 et 1 peut servir comme indice de l'état de compacité. Plus le rapport p^*/p_0 est proche de 1 (en d'autres termes on est proche de la surface LC), plus le matériau est lâche et les macropores sont importants.

(Alonso et al., 1999) :

$$f_D = f_{D0} + f_{D1} \left(1 - \frac{p^*}{p_0}\right)^{n_D} \quad (I.29)$$

$$f_I = f_{I0} + f_{I1} \left(\frac{p^*}{p_0}\right)^{n_I} \quad (I.30)$$

Où f_{D0} ; f_{D1} ; f_{I0} ; f_{I1} ; n_D et n_I sont des paramètres caractéristiques du sol en question.

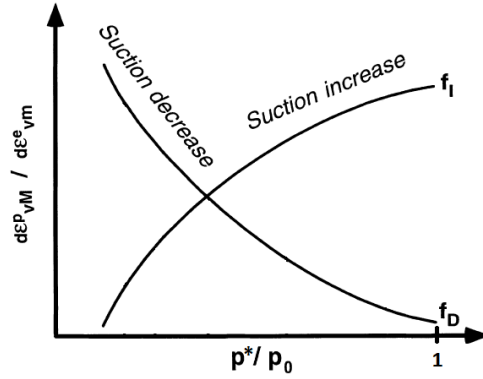


Figure I.26: Fonctions de couplage f_I et f_D (d'après (Alonso et al., 1999))

Contrairement à SI et SD, si la surface de charge activée est « LC », la déformation macrostructurale plastique produite ne dépend pas de la déformation microstructurale élastique. Elle vaut:

$$d\varepsilon_{vM}^p = \frac{\lambda(0) - \kappa dp_0^*}{1 + e_M} \frac{dp_0^*}{p_0^*} \quad (I.31)$$

Il est également à noter que Tout chemin de contraintes générant des déformations volumiques plastiques suite aux franchissement des surfaces de charge engendre un écoulement de ces surfaces. De même, le mouvement d'une surface de charge peut entraîner subséquentement par couplage le mouvement d'une autre. Ces lois d'écoulement sont détaillées dans (Gens and Alonso, 1992).

Pression de gonflement

En milieu confiné, le gonflement restreint du sol engendre des pressions de gonflement. Ces dernières sont définies dans le plan (p^* - s) comme étant des contraintes nettes qui annulent tout gonflement dû à la diminution de la succion.

Dans ce modèle, le comportement des sols gonflants est décrit par des mécanismes élasto-plastiques qui peuvent être activés pendant le processus de chargement. L'ensemble des mécanismes plastiques actifs n'est pas connu à l'avance. Il est donc nécessaire d'utiliser une procédure itérative pour les trouver. Il est possible de supposer que tous les mécanismes

plastiques sont initialement actifs (Carol and Prat, 1995). Sánchez et al. (2005) supposent que deux mécanismes plastiques sont initialement actifs : « LC » et soit « SI » ou « SD ».

L'incrément de déformations peut être composé en déformations élastiques et plastiques comme suit :

$$d\boldsymbol{\varepsilon} = d\boldsymbol{\varepsilon}^e + \sum_{n=1}^{n=n_a} d\boldsymbol{\varepsilon}_n^p \quad (\text{I.32})$$

Où n_a est le nombre de mécanismes plastiques actifs (Sánchez et al., 2005).

Conformément à la théorie classique de la plasticité, on suppose que le matériau se comporte soit comme un solide élastique, soit comme un solide plastique. Si l'état de contrainte reste dans la zone élastique délimitée par les surfaces de charge, l'incrément de la contrainte nette est lié à l'incrément des déformations, de la succion et de la température par la relation suivante (Sánchez et al., 2005) :

$$d\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{D}_e \cdot d\boldsymbol{\varepsilon}^e + \boldsymbol{\alpha}_s ds + \boldsymbol{\alpha}_T dT \quad (\text{I.33})$$

Où $\mathbf{D}_e$ est la matrice élastique globale qui prend en compte la composante élastique des deux niveaux structurels ; $\boldsymbol{\alpha}_s$ et $\boldsymbol{\alpha}_T$ sont les vecteurs élastiques associés respectivement à la succion et à la température.

Lorsque le chemin de contrainte est inélastique, l'incrément de la contrainte nette peut être exprimée comme suit (Sánchez et al., 2005):

$$d\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{D}_e \cdot \left(d\boldsymbol{\varepsilon} - d\boldsymbol{\varepsilon}_s^e - d\boldsymbol{\varepsilon}_T^e - \sum_{n=1}^{n=n_a} d\boldsymbol{\varepsilon}_n^p \right) \quad (\text{I.34})$$

I.4.2 Paramètres de dépendance de la pression de gonflement

Les études réalisées et publiées dans la littérature montrent que la densité sèche de la montmorillonite, la valence des cations interfoliaires ainsi que la force ionique des solutions hydratantes et la température impactent significativement l'évolution de la pression de gonflement de la bentonite (Karlund et al., 2006; Bag and Rabbani, 2017). Il à noter que l'évolution de la pression de gonflement est accompagnée d'une redistribution de la porosité. Le volume du matériau étant imposé constant dans le contexte des barrières ouvragées de stockage de déchets radioactifs, une variation des espacements interfoliaires et inter-particulaires liée aux variations des conditions physico-chimiques imposées est compensée par une variation de porosité d'autre type notamment des macropores. La conductivité hydraulique et la diffusivité sont ainsi affectées. Il est ainsi intéressant d'identifier précisément les mécanismes majeurs responsables de la variation des pressions de gonflement et des propriétés hydrauliques lors des variations des conditions physico-chimiques du milieu.

I.4.2.1 Effet de la densité sèche

La densité sèche initiale est le paramètre majeur d'influence sur la pression de gonflement. De nombreuses études réalisées et publiées dans la littérature montrent que la pression de gonflement est d'autant plus importante que la densité sèche initiale est grande. En effet, le gonflement étant expliqué par la répulsion des particules de charges de même signe, ces dernières vont se repousser davantage si la distance qui les sépare est petite, donc si la densité initiale de l'échantillon est grande (Mrad, 2005). Parmi les études réalisées, Komine et Ogata (1994) ont montré, en analysant leurs résultats et ceux de Kanno et Wakamatsu (1992), Gray et al. (1984) et Pusch (1982), que la pression de gonflement à l'équilibre augmente exponentiellement avec l'augmentation de la densité sèche initiale. Cette observation a été également confirmée par Sridharan et al. (1986), Dixon et al. (1996) et Guiras-Skandaji (1996). En outre, Komine et Ogata (1994) et Basma et al. (1995) ont remarqué que la pression de gonflement à l'équilibre est d'autant plus importante que la fraction argileuse du sol étudié est grande.

L'évolution de la pression de gonflement d'une dizaine de matériaux argileux hydratés avec de l'eau distillée est tracée en fonction de la densité sèche dans le graphique de la Figure I.27, sur la base d'un jeu de données issues de la littérature. Pour s'affranchir des différences de composition minéralogique des matériaux, la pression de gonflement rapportée dans le graphe ci-dessous est normalisée par rapport au pourcentage de smectite que contient chacun des matériaux. Ainsi, la comparaison porte seulement sur l'effet de la densité.

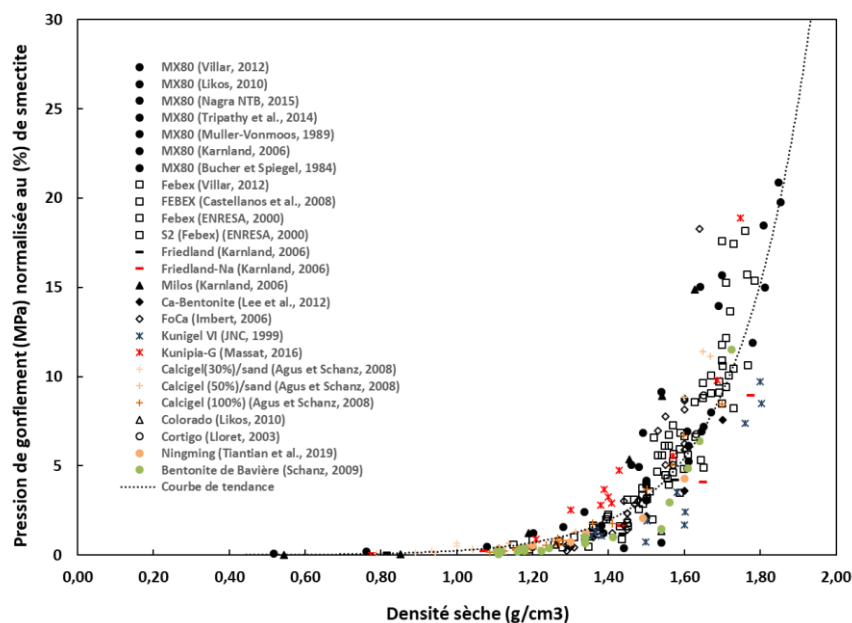


Figure I.27 : Evolution de la pression de gonflement normalisée par rapport au pourcentage de smectite de plusieurs matériaux argileux en fonction de la densité sèche initiale à partir des données de la littérature.

Cette extraction bibliographique met en évidence une tendance exponentielle, validant ainsi les observations faites par Komine et Ogata (1994) sur l'évolution de la pression de gonflement en fonction de la densité sèche. Cependant, une fluctuation des données est observée au voisinage de cette tendance. Cette dispersion peut être liée aux différents paramètres expérimentaux des essais de gonflement ; la méthode de préparation des échantillons, le dispositif adapté pour les

essais, le faible déplacement autorisé par l'appareil lors des essais de gonflement mais aussi au fait que la comparaison porte sur des smectites avec des cations interfoliaires différents.

I.4.2.2 Effet de la teneur en eau initiale

Les études réalisées et publiées dans la littérature montrent que l'effet de la teneur en eau initiale sur le gonflement dépend largement des conditions de l'essai. Plus particulièrement, il a été démontré qu'à volume constant, la pression de gonflement est indépendante de la teneur en eau initiale (Aboushook, 1984; Sridharan et al., 1986; Bucher and Mayor, 1989; Edil and Alanazy, 1992; Komine and Ogata, 1992, 1994; Guiras-Skandaji, 1996). Par contre, le potentiel et la pression de gonflement déterminés à partir des essais réalisés à volume libre varient en fonction de la teneur en eau initiale (Barden et al., 1969; Gromko, 1974; Karalis, 1977; Sridharan et al., 1986; Edil and Alanazy, 1992; Komine and Ogata, 1994; Guiras-Skandaji, 1996; Saiyouri, 1996; Hachichi and Fleureau, 1999; Carof, 2002; Tripathy et al., 2002). A titre d'exemple, Guiras-Skandaji (1996) a observé que le taux de gonflement des échantillons compactés à la même densité sèche initiale (14,5 kN/m³) augmente en diminuant la teneur en eau initiale (Figure I.28). Ainsi la pression de gonflement mesurée par la méthode de gonflement libre augmente.

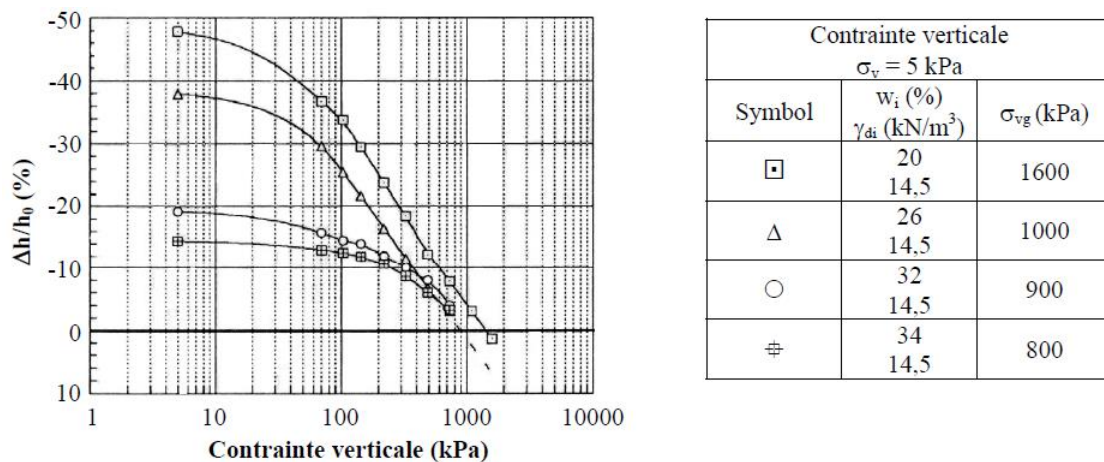


Figure I.28: Influence de la teneur en eau initiale sur la pression de gonflement mesurée par la méthode de gonflement libre ($\gamma_{dmoy} = 14,5 \text{ kN/m}^3$) (Guiras-Skandaji, 1996)

I.4.2.3 Influence de la densité de charge surfacique, de la capacité d'échange cationique et de la surface spécifique

Le gonflement des argiles ne dépend pas seulement de leur densité et de leur teneur en eau initiale mais aussi de leur composition chimique et leur nature minéralogique. Plus particulièrement, la pression de gonflement dépend de la densité de charge surfacique (D_s). Cette grandeur nous renseigne sur la capacité d'une particule à en repousser d'autres ayant des charges de même signe. La densité de charge surfacique (D_s) vaut le rapport de la capacité d'échange cationique (CEC) à la surface spécifique de la particule (S_a) :

$$D_s = \frac{CEC}{S_a} \quad (I.35)$$

Lefevre et Lajudie (1987) et Israelachivili (1992) ont montré que la pression de gonflement diminue en augmentant la densité de charge surfacique. En effet, quand D_s augmente, les particules auront tendance à attirer plus de cations, donnant ainsi lieu à la condensation de la double couche diffuse et donc une diminution de son épaisseur. Par conséquent, la répulsion entre les particules diminue et le gonflement est moins important que celui entre les particules faiblement chargées.

Comme la capacité d'échange cationique (CEC) est proportionnelle à la densité de charge surfacique (D_s) (équation (I.35)), une augmentation de CEC fait diminuer la pression de gonflement (Lefevre and Lajudie, 1987). Par contre, une augmentation de la surface spécifique (S_a) fait diminuer (D_s) et donc favorise le gonflement (Lefevre and Lajudie, 1987; Komine and Ogata, 1996).

I.4.2.4 Effet de la force ionique

(Aylmore, 1960; Tessier et al., 1992) ont démontré que la teneur en eau des argiles gonflantes à la saturation augmente en diminuant la force ionique de la solution hydratante. Ceci se traduit soit par une augmentation du potentiel de gonflement en conditions de volume libre soit par une augmentation de la pression de gonflement en milieu confiné (Warkentin and Schofield, 1961; Pusch, 1982; Maio and Fenellif, 1994; Di Maio, 1996; Studds, 1998; Komine and Ogata, 2003; Musso et al., 2003; Di Maio et al., 2004; Karnland et al., 2006, 2007; Lloret and Villar, 2007; Herbert et al., 2008; Komine et al., 2009). Les pressions de gonflement de plusieurs matériaux argileux compactés à différentes densités et hydratés par des solutions salines de différentes concentrations ont été extraites de la littérature et reportées dans le graphe de la Figure I.29. Ces données ont été ensuite triées par séries de force ionique des solutions hydratantes comme suit : $C_0=[0;0,1[$ mol/L ; $C_1=[0,1; 0,3[$ mol/L ; $C_2=[0,3; 1[$ mol/L et $C_3=[1; 3[$ mol/L et $C_4 \geq 3$ mol/L. Des courbes moyennes tracées pour chaque série de données montrent que la pression de gonflement est d'autant plus importante que la force ionique est faible. Cet effet reste toutefois plus prononcé à de faibles densités.

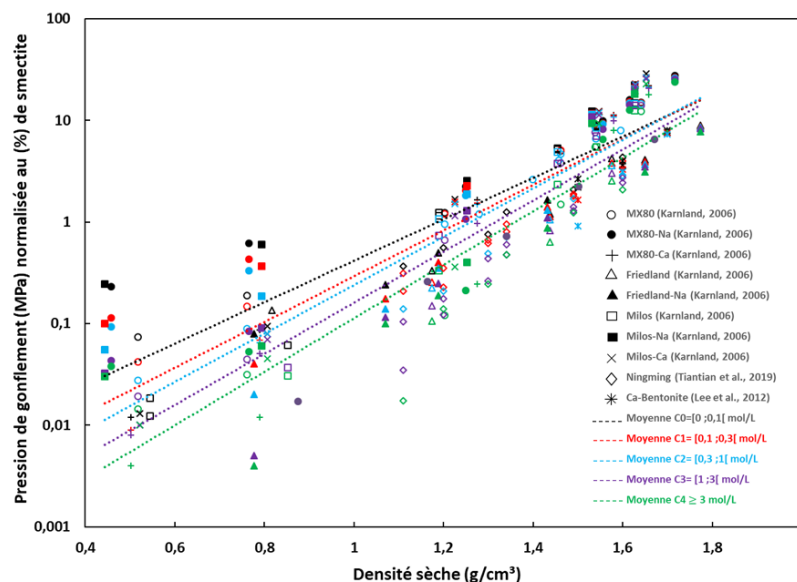


Figure I.29: Evolution de la pression de gonflement de plusieurs matériaux argileux hydratés avec des solutions salines de différentes concentrations en fonction de la densité sèche (Les marques en noir correspondent à C_0 , en rouge à C_1 , en bleu à C_2 , en violet à C_3 et en vert à C_4)

Jenni et Mäder (2018) ont réalisé une étude comparative à partir des données de Karnland et al. (2006) permettant d'appréhender l'effet de la force ionique sur la pression de gonflement en fonction de la densité sèche et de la nature des cations interfoliaires. Les graphiques de la Figure I.30 illustrent l'évolution de la pression de gonflement d'une montmorillonite sodique et d'une autre calcique compactées à 3 différentes densités sèches en fonction de la force ionique (Karnland et al., 2006). La diminution des pressions de gonflement associée à une augmentation de la force ionique est beaucoup plus prononcée aux faibles densités, notamment pour les bentonites monovalentes (ici le sodium). En effet, la diminution de la pression de gonflement résultant d'une augmentation de la salinité de la solution d'hydratation (de 0 à 3 M) passe respectivement de 94,12 % et 70 % pour les montmorillonites Na et Ca compactées à 780 kg/m³ pour atteindre 13 % et 2 % lorsque la densité augmente à 1690 kg/m³ (Jenni and Mäder, 2018).

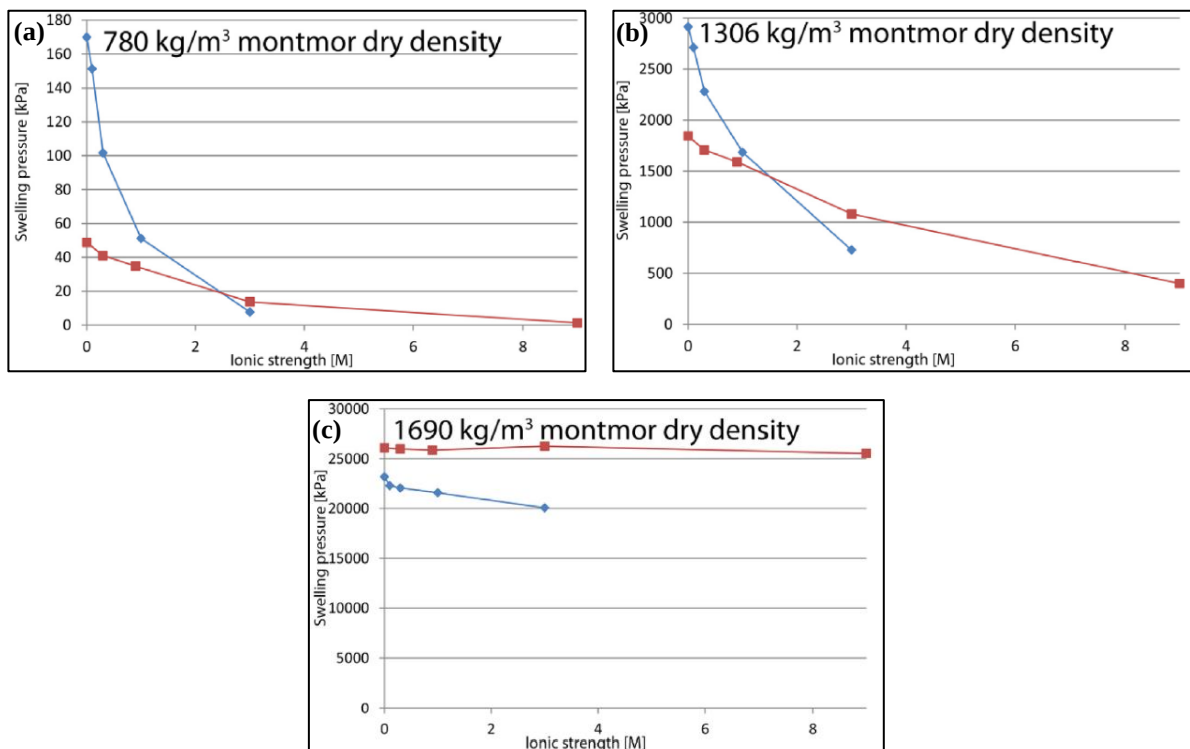


Figure I.30: Pressions de gonflement d'une montmorillonite-Na (losanges bleus) et d'une montmorillonite-Ca (carrés rouges) hydratées respectivement avec des solutions de NaCl et CaCl₂ de différentes forces ioniques et compactées à différentes densités sèches. Les données de ces graphiques ont été interpolées à partir des données de (Karnland et al., 2006) avec des fonctions d'ajustement exponentielles pour estimer les pressions de gonflement aux mêmes densités puisque les données originales ont été mesurées à différentes densités (Jenni and Mäder, 2018)

Tel qu'évoqué au paragraphe I.3.1.2, la variation de la force ionique affecte la pression osmotique et par conséquent la pression de gonflement totale. Cet effet est plus prononcé à de faibles densités où la pression osmotique gouverne majoritairement la pression de gonflement totale. Ainsi, une augmentation de la force ionique réduit l'épaisseur de la couche diffuse, diminue les forces répulsives (pression osmotique) et, donc, la pression de gonflement.

A de fortes densités, l'effet osmotique n'est plus assez prononcé et la composante cristalline gouverne majoritairement la pression de gonflement. Cependant, la force ionique continue d'avoir un impact sur la pression de gonflement des montmorillonites sodiques contrairement

aux montmorillonites calciques de même densité. L'explication vient du fait que le nombre de feuillets constituant les particules de smectites monovalentes est inférieur à celui des smectites divalentes et une unité de volume de smectite monovalente présente donc plus d'espaces interparticulaires (où les couches diffuses se développent) qu'une smectite bivalente ([Jenni and Mäder, 2018](#)).

I.4.2.5 Effet de la nature des cations interfoliaires

La capacité de gonflement des bentonites est influencée par la nature des cations interfoliaires présents dans les minéraux argileux qu'elles contiennent, en particulier leur valence. En effet, une valence plus élevée réduit l'épaisseur de la couche diffuse électrique, ce qui limite le gonflement (équation (I.3)). Cela explique pourquoi les argiles sodiques (Na^+) et calciques (Ca^{2+}) ont des comportements différents. Toutefois, cet effet dépend de la densité et de la force ionique, comme le montrent les données de [Karnland et al. \(2006\)](#) pour la montmorillonite-Na et la montmorillonite-Ca. À faible densité et faible force ionique, la montmorillonite-Na a une pression de gonflement plus élevée que la montmorillonite-Ca. Mais au-delà d'un certain seuil (force ionique supérieure à 3 M pour une densité de 800 kg/m^3 ; masse volumique supérieure à 1600 kg/m^3 pour de faibles forces ioniques), la montmorillonite-Ca a une pression de gonflement plus élevée. Les montmorillonites monovalentes ont une pression de gonflement supérieure à celle des montmorillonites divalentes à faible densité, car l'effet osmotique est plus prononcé ([Holmboe et al., 2012](#)). Cependant, à des densités plus élevées, la pression de gonflement des montmorillonites calciques est plus élevée que celle des montmorillonites sodiques en raison du plus grand nombre de feuillets constituant les particules de montmorillonite-Ca (pression cristalline plus importante). De la même manière, le gonflement des bentonites dépend de la valence des cations de la solution hydratante : une faible valence provoque un gonflement plus important ([Lefevre and Lajudie, 1987](#); [Lin and Benson, 2000](#)).

I.4.2.6 Effet de la température

Comme évoqué dans l'introduction générale, une forte augmentation de la température est susceptible d'altérer d'importantes propriétés physiques et hydrauliques de la bentonite et de réduire son efficacité dans une barrière ouvragée. A ce jour, plusieurs études expérimentales ont été réalisées afin d'évaluer l'effet de la température sur les propriétés des bentonites et plus particulièrement les propriétés de gonflement telle que la pression de gonflement. L'évaluation de cet effet reste compliquée vu les différentes conditions expérimentales, les différentes compositions chimiques des bentonites testées, le compactage et la teneur en eau ([Tripathy et al., 2015](#)).

Des effets opposés de la température sur la pression de gonflement des bentonites sont reportés dans les différentes études recensées dans la littérature ([Tableau I.2](#)). Parmi les études réalisées, [Pusch \(1980\)](#), [Villar et Lloret \(2004\)](#), [Mitchell \(2005\)](#), [Karnland et al. \(2008\)](#), [Villar et al. \(2010\)](#), [Ye et al. \(2014\)](#), [Tripathy et al. \(2015\)](#) observent qu'une augmentation de la température engendre une diminution de la pression de gonflement. Alors que [Pusch et al. \(1990\)](#), [Cho et al. \(2000\)](#), [Ye et al. \(2013\)](#), [Bag et Rabbani \(2017\)](#) ont observé une augmentation de la pression de gonflement avec la température.

[Mitchell \(2005\)](#) suggère que, lors d'une augmentation de la température, la diminution de la constante diélectrique du fluide induit une diminution de l'épaisseur des couches diffuses

électriques se développant à la surface des minéraux argileux. La pression de gonflement totale diminuerait ainsi du fait d'une répulsion des couches diffuses et, donc, de la pression osmotique.

La diminution de la pression de gonflement de MX80 (Na) due à une augmentation de la température observée par [Tripathy et al. \(2015\)](#) ([Figure I.31](#)) a également été attribuée à un effet de la température sur les couches diffuses. En effet, les calculs réalisés avec un modèle de triple couches électriques ont montré que cette diminution de pression est due à la fois à l'augmentation des potentiels électriques au niveau du plan Stern et du plan médian, à la diminution des charges de la couche Stern et de la couche de Gouy, et à une diminution de la longueur de Debye, des fonctions non dimensionnelles du plan médian et des fonctions de distance.

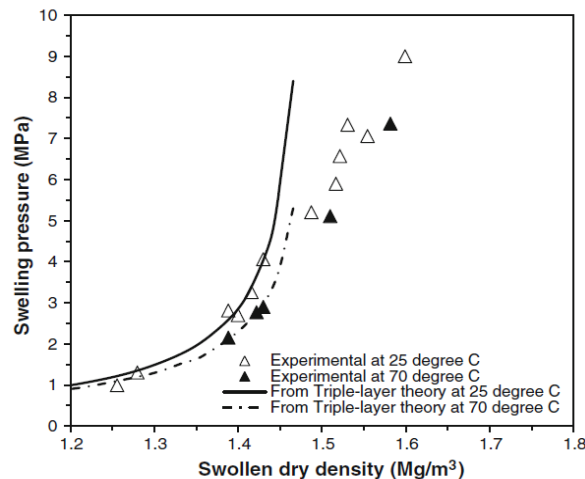


Figure I.31 : Pressions de gonflement expérimentales et théoriques de MX80 déterminées par [Tripathy et al. \(2015\)](#)

D'autre part, une réduction de la stabilité de l'eau interfoliaire et interparticulaire avec l'augmentation de la température est proposée comme explication par [Pusch \(1980\)](#). Ainsi, l'énergie cinétique des molécules d'eau augmente avec l'augmentation de la température, réduisant l'hydratation des particules d'argile et entraînant une diminution de la pression de gonflement.

[Villar et Lloret \(2004\)](#) et [Villar et al. \(2010\)](#) expliquent la diminution de la pression de gonflement observée de la bentonite FEBEX (Ca) avec l'augmentation de la température ([Figure I.32](#)) par un transfert des molécules d'eau des espaces interfoliaires aux macropores. En effet, le gonflement d'une bentonite à prédominance divalente (comme celle de la FEBEX) est principalement dû à l'eau adsorbée dans les espaces interfoliaires. Lorsqu'elle est transférée aux macropores, elle ne provoque plus de gonflement. Ce processus est plus marqué dans les échantillons compactés à haute densité où l'eau interfoliaire prédomine celle libre des macropores ([Pusch et al., 1990](#)). Ceci expliquerait pourquoi l'effet de la température est plus prononcé dans les essais de gonflement à volume constant, où la densité est maintenue constante pendant l'hydratation, que dans les essais de gonflement sous charge constante, où la densité diminue généralement avec la saturation.

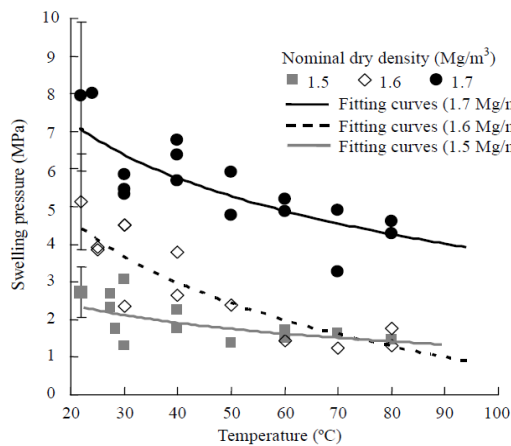


Figure I.32: Pression de gonflement des échantillons compactés de FEBEX à différentes densités en fonction de la température (Villar et al., 2010)

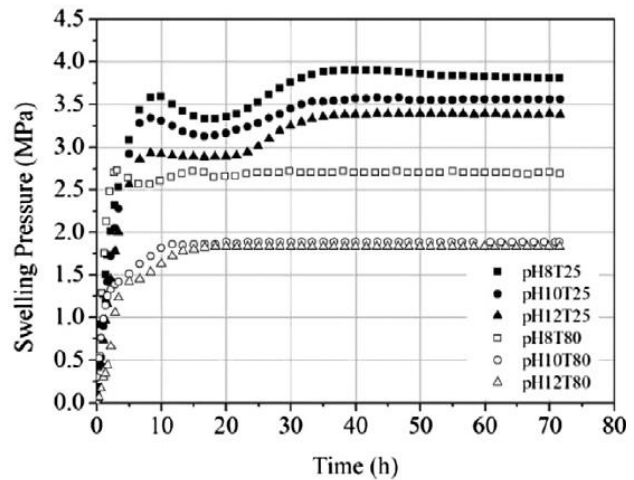


Figure I.33: Evolution de la pression de gonflement de la bentonite GMZ01 en fonction du temps pour différentes configurations de température et pH (Ye et al., 2014)

Ye et al. (2014) ont également rapporté une chute de pression des GMZ01 bentonites (Na) avec l'augmentation de la température durant les essais de gonflement réalisés sous différentes conditions de pH et de température et suivis d'acquisitions DRX (Figure I.33). Les analyses de ces diffractogrammes ont montré qu'une partie de la montmorillonite de la bentonite GMZ01 a été dissoute une fois hydratée avec les solutions de NaOH. Cette dissolution devient plus importante en augmentant la valeur du pH de la solution mais également en augmentant la température. Pour un pH fixé, les auteurs remarquent qu'une augmentation de la température induit une dissolution de la montmorillonite. Cette dissolution a lieu à un pH de 8, mais est plus marquée à un pH de 10 et 12.

Parmi les auteurs qui ont observé une augmentation de la pression de gonflement avec la température, Cho et al. (2000) ont trouvé que les pressions de gonflement des bentonites calciques de densités sèches de 1,4 et 1,6 Mg/m^3 mesurées sous des températures allant de 20 à 80°C augmentent respectivement de 12 à 18,7 kg/cm^2 et de 46,2 à 51,2 kg/cm^2 (Figure I.34 et Figure I.35). Cette légère augmentation a été attribuée par Cho et al. (2000) à l'influence de la température sur la pression d'hydratation, la pression osmotique et la pression interstitielle. En effet, la pression d'hydratation diminue rapidement avec l'augmentation de la température du fait de la réduction de la couche moléculaire d'eau à la surface de la bentonite (Pusch et al., 1990). D'autre part, la pression osmotique augmente avec la diminution de l'épaisseur des couches diffuses électriques (Pusch et al., 1990; Mohamed et al., 1992). La pression interstitielle augmente aussi à cause de l'expansion thermique différentielle de l'eau et du squelette solide (Börgesson and Pusch, 1987; Chenmin Ma and Hueckel, 1992). Ces deux derniers effets contrebalancent presque exactement le premier, ce qui expliquerait l'effet limité d'une augmentation de la température sur la pression de gonflement si la température est maintenue inférieure à 100°C.

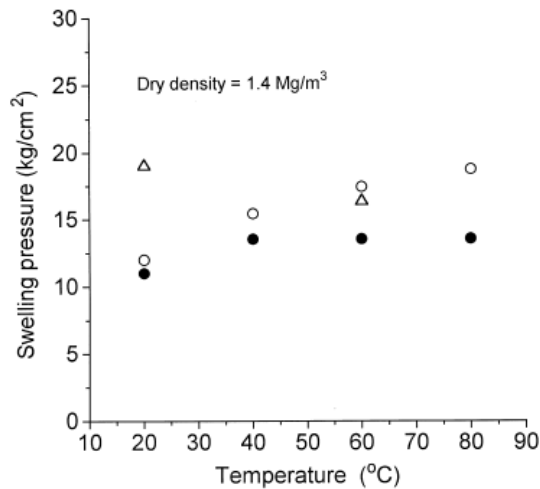


Figure I.34: Pression de gonflement de la bentonite calcique de Kyungju compactée à 1,4 g/cm³ en fonction de la température (symboles: différents échantillons) (Cho et al., 2000)

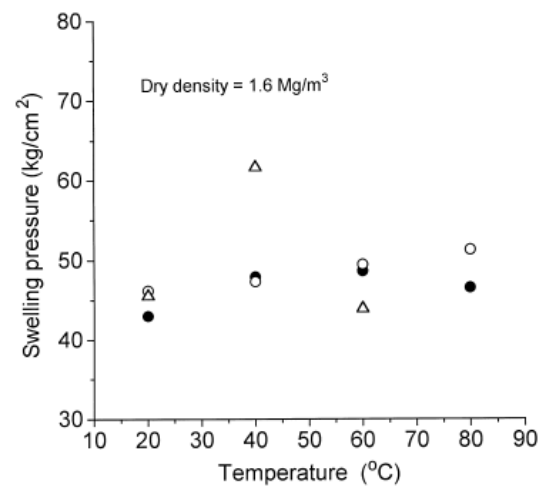


Figure I.35: Pression de gonflement de la bentonite calcique de Kyungju compactée à 1,6 g/cm³ en fonction de la température (symboles: différents échantillons) (Cho et al., 2000)

La même explication a été donnée par Bag et Rabbani (2017) qui ont observé une augmentation de la pression de gonflement de 0,4 MPa de la bentonite de Bikaner calcique en augmentant la température de 25°C à 90°C (Figure I.36).

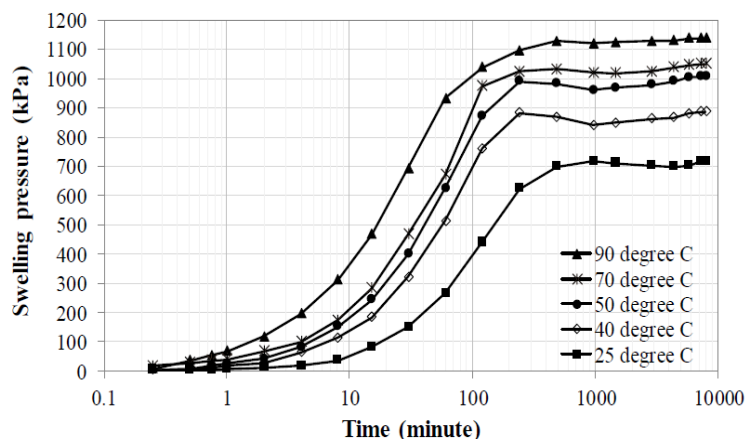


Figure I.36: Evolution de la pression de gonflement de la bentonite calcique de Bikaner en fonction du temps sous différentes températures (Bag and Rabbani, 2017)

Selon Pusch et al. (1990), l'effet de la température sur la pression de gonflement des montmorillonites dépend du cation prédominant dans le complexe d'échange où la pression de gonflement des bentonites sodiques augmente avec l'augmentation de la température tandis que celle des bentonites calciques diminue. Les observations faites par Villar et Lloret (2004) et Villar et al. (2010) sur la FEBEX (bentonite calcique) et respectivement par Ye et al. (2013), Karnland et al. (2008) et Pusch et al. (1990) sur des bentonites sodiques GMZ01, WyR2/sable et Na-montmorillonite valident cette hypothèse (Figure I.37). Selon Pusch et al. (1990), la montée en température des montmorillonites induit simultanément deux phénomènes ayant des effets opposés sur l'évolution des pressions de gonflement. C'est ainsi qu'une élévation de la température amplifie la répulsion entre les couches diffuses ce qui génère une augmentation de la pression osmotique et donc de la pression de gonflement. En contrepartie, l'augmentation de

la température induit simultanément une déshydratation des espaces interfoliaires de la montmorillonite et donc une diminution de la pression cristalline. La pression de gonflement tend alors à diminuer avec l'augmentation de la température.

Le nombre de feuillets par particule de montmorillonites calciques étant plus grand que celui des montmorillonites sodiques, le nombre de couches diffuses présents dans les espaces interparticulaires des montmorillonites par unité de volume est plus important dans les montmorillonites sodiques que celles calciques. Par conséquent, l'augmentation de la pression osmotique prédomine sur l'effet de déshydratation des espaces interfoliaires dans les bentonites sodiques générant ainsi une augmentation de la pression de gonflement avec la température contrairement aux bentonites calciques où la déshydratation des espaces interfoliaires prédomine sur l'augmentation des répulsions des couches diffuses (Pusch et al., 1990).

L'effet de la température sur les bentonites calciques, qui s'illustre par une chute de pression de gonflement, est beaucoup plus prononcé à des densités relativement fortes. En effet, la contribution de l'effet des doubles couches est largement réduite en augmentant la densité et la proportion d'eau adsorbée dans les espaces interfoliaires prédomine la proportion d'eau libre contenue dans les macropores. Ainsi, la transformation de l'eau adsorbée en eau libre due à l'élévation de la température engendre une forte chute de la capacité de gonflement et donc des pressions de gonflement. Par contre, dans le cas des bentonites sodiques, l'effet de la température à de plus fortes densités devient négligeable car l'augmentation de la pression de gonflement avec la température est entravée par le fait que les doubles couches contribuent très faiblement à la pression de gonflement. Il est aussi possible de visualiser dans quelques cas une chute de pression de gonflement pour de très fortes densités montrant un effet plus prononcé de la déshydratation des espaces interfoliaires (Figure I.37, Na-montmorillonite à $d=2,06 \text{ g/cm}^3$).

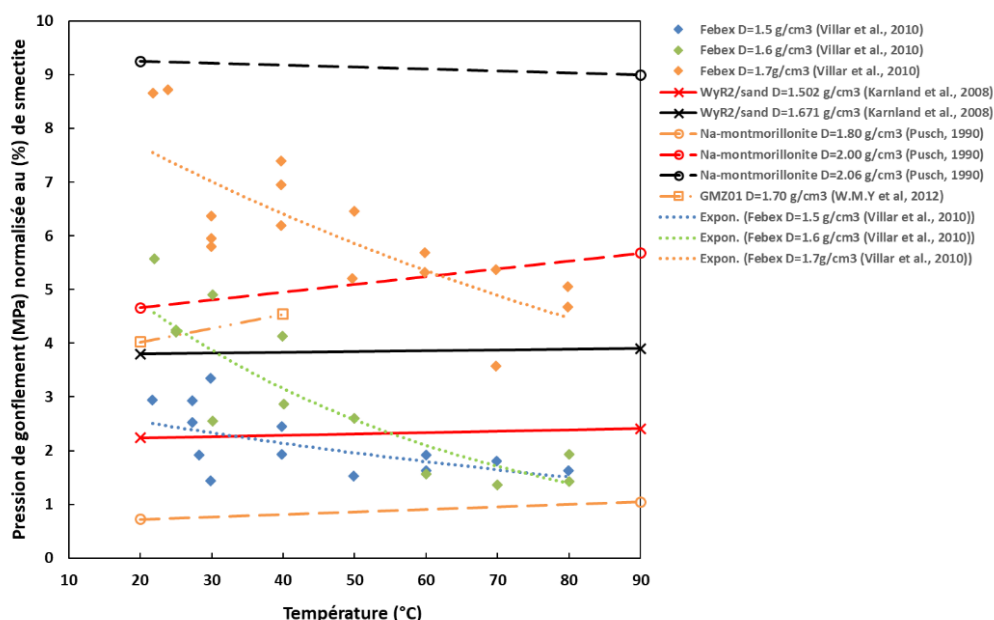


Figure I.37: Pression de gonflement de quelques matériaux argileux sous différentes températures en accord avec la théorie de (Pusch et al., 1990) (en augmentant la température, la pression de gonflement de la bentonite sodique augmente alors que celle de la bentonite calcique diminue)

Les simulations d'une étude dynamique moléculaire menée par Akinwunmi et al. (2019) sur la pression de gonflement d'une smectite sodique soumise à des températures allant de 150 K à

600 K sont également en accord avec les essais expérimentaux où une augmentation de la pression de gonflement à des températures élevées a été observée (Figure I.38). Cette augmentation a été attribuée à l'augmentation du mouvement thermique des molécules d'eau. Il a été également constaté que cet effet de la température est plus important à des densités sèches élevées contrairement aux observations de Pusch et al. (1990).

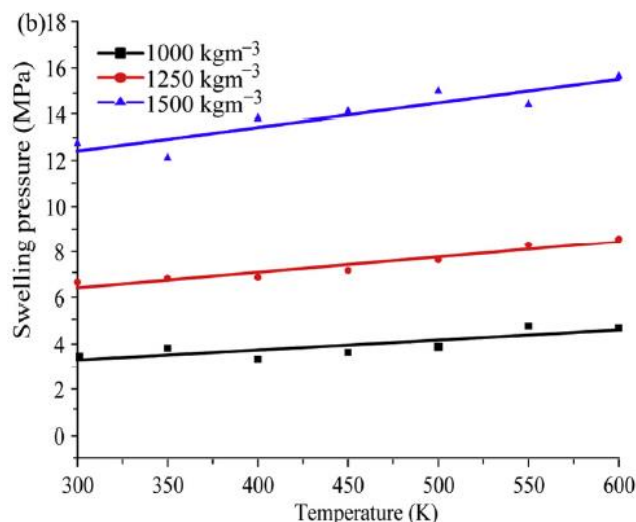


Figure I.38 : Pression de gonflement des échantillons de smectite sodique compactés à différentes densités en fonction de la température (Akinwunmi et al., 2019)

Tableau I.2: Bilan de l'effet de l'augmentation de la température sur la pression de gonflement des bentonites compactées

Bentonite	Densité (g/cm ³)	Température (°C)	Effet thermique	Références
MX80 (Na)	1,25 - 1,8	25 ; 70	Négatif ^a	(Tripathy et al., 2015)
MX80 (Na)	1,75 - 2,19	20 - 90	Négatif	(Pusch, 1980)
GMZ01 (Na)	1,7	25 ; 60 ; 80	Négatif	(Ye et al., 2014)
GMZ01 (Na)	1,7	20 ; 40	Positif ^b	(Ye et al., 2013)
WyR2/sable (Na)	0,78 - 1,633	20 ; 90	Positif	(Karnland et al., 2008)
Montmorillonite-Na	1,6 - 2	20 ; 90 ; 130	Positif	(Pusch et al., 1990)
Smectite Na	1 ; 1,25 ; 1,5	27 - 327	Positif	(Akinwunmi et al., 2019)
FEBEX (Ca)	1,5 ; 1,6 ; 1,7	30 - 80	Négatif	(Villar and Lloret, 2004; Villar et al., 2010)
Bentonite-Ca	2	20 ; 90 ; 130	Négatif	(Pusch et al., 1990)
Bentonite-Ca	1,4 ; 1,6	20 - 80	Positif	(Cho et al., 2000)
Bentonite Bikaner (Ca)	1,6	25 - 90	Positif	(Bag and Rabbani, 2017)

a : diminution de la pression de gonflement

b : augmentation de la pression de gonflement

Les différents effets observés de la température sur la pression de gonflement des bentonites (Tableau I.2) peuvent être dus aux différentes conditions expérimentales et plus particulièrement aux différentes compositions minéralogiques des bentonites étudiées (leur teneur en smectite et l'occupation cationique). Ainsi, compte tenu des données de la littérature, il a été décidé de travailler, dans le cadre de cette thèse, sur une bentonite purifiée homoionisée

sous forme sodique et calcique afin d'éviter d'avoir des effets divergents liés à la présence des minéraux accessoires et à la saturation des argiles en plusieurs types de cations.

I.5 Capacité de rétention d'eau

La courbe de rétention d'eau illustre la relation entre la succion dans un sol et sa teneur en eau. Elle permet donc d'estimer l'évolution de la quantité d'eau adsorbée dans la barrière ouvragée en fonction du temps. Les études publiées dans (Enresa, 2006) ont montré qu'une très légère variation de la courbe de rétention des bentonites peut significativement impacter la vitesse de saturation et donc le temps de saturation des barrières ouvragées. La courbe de rétention en eau rend ainsi compte de l'évolution de la saturation de l'échantillon argileux et permet de relier des quantités d'eau incorporées dans l'argile au cours de son hydratation. Il est donc utile de connaître la rétention en eau d'une bentonite lorsque l'on étudie son gonflement.

I.5.1 Méthodes de détermination de la capacité de rétention d'eau

Afin de déterminer la courbe de rétention d'eau d'un échantillon de sol, ce dernier est souvent soumis à des succions contrôlées. La teneur en eau est ensuite déterminée par étuvage une fois l'état d'équilibre est atteint. Les méthodes de contrôle de succion les plus utilisées sont :

- Technique de translation d'axes (Figure I.39): Cette méthode consiste à imposer à l'échantillon de sol une succion matricielle grâce à une pierre poreuse en appliquant séparément à ses deux surfaces une pression d'air u_a et une pression d'eau u_w tel que $s = u_a - u_w$. Plus précisément, le dispositif utilisé s'agit d'une cellule étanche à l'air dont la base, sur laquelle on repose l'échantillon, est constituée d'une pierre céramique de très fine porosité immergée dans l'eau. Les pores de cette pierre sont suffisamment petits pour empêcher sa désaturation sous une forte pression d'air, u_w est donc maintenue 0. La succion maximale imposée avec cette méthode est de l'ordre de 1,5 MPa (Richards, 1941; Delage and Cui, 2000).

- Technique de contrôle osmotique (Figure I.40) : Dans cette technique, l'échantillon de sol est mis en contact avec une solution aqueuse de PEG (Polyéthylène glycol) à travers une membrane semi-perméable qui permet uniquement le passage des molécules d'eau et non celles de PEG. Le sol est donc soumis à une succion osmotique qui est autant plus importante que la concentration en PEG est élevée. La succion maximale qu'on peut imposer avec cette méthode est de 12 MPa (Delage et al., 1998).

- Technique de contrôle par phase vapeur (Figure I.41): Cette technique est basée sur la loi de Kelvin. Elle consiste à mettre l'échantillon de sol dans un dessiccateur hermétique avec des solutions salines saturées imposant chacune une humidité relative bien définie. Les transferts d'eau entre l'échantillon et l'atmosphère du dessiccateur se réalisent ainsi sous phase vapeur jusqu'à atteindre l'équilibre. La valeur de la succion qu'on peut calculer à partir de l'humidité relative grâce à la loi de Kelvin est donc contrôlée par la nature du sel utilisé. Il est également possible d'utiliser des solutions d'acide sulfurique de concentration contrôlée pour imposer de très fortes succions allant jusqu'à 1000 MPa (Tessier, 1984; Romero Morales, 1999; Villar, 2002).

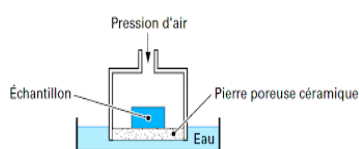


Figure I.39: La cellule de Richards (1941) utilisée pour la technique de translation d'axes (Delage and Cui, 2000)

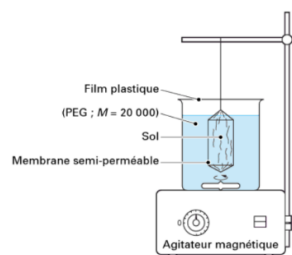


Figure I.40: Méthode de contrôle osmotique (Delage and Cui, 2000)

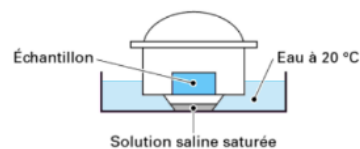


Figure I.41: Méthode de contrôle par phase vapeur (Delage and Cui, 2000)

Il est à noter que la succion dans la bentonite peut varier de moins de 1 MPa à 500 MPa à cause de sa haute activité (Tang, 2005). Ainsi la technique de contrôle de succion la plus utilisée pour déterminer les courbes de rétention d'eau des bentonites est la technique de contrôle par phase vapeur qui balaie toute la fourchette de succion dans les bentonites (Kanno and Wakamatsu, 1993; Delage et al., 1998; Saiyouri et al., 2000; Graham et al., 2001; Romero et al., 2001; Leong and Rahardjo, 2002). Toutefois le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre avec cette technique est souvent très long, voir un à deux mois en fonction de la taille des échantillons et la succion imposée.

Ainsi, Marcial et al. (2002) ont conçu une nouvelle technique, basée toujours sur un contrôle de succion par phase vapeur, qui permet de réduire le temps mis par les échantillons pour atteindre l'équilibre à 2-4 semaines. Cette technique consiste à utiliser une pompe pneumatique pour faire circuler l'air à humidité relative contrôlée à travers une bouteille contenant une solution saline traversant le dessiccateur contenant le sol (Figure I.42).

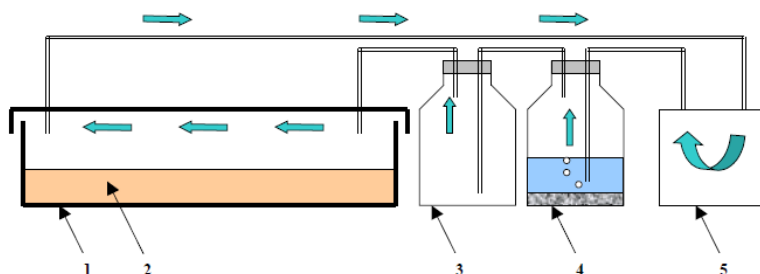


Figure I.42: Contrôle de succion par phase vapeur utilisant la circulation d'air, (1-boîte hermétique ; 2-sol en poudre ; 3-bouteille vide ; 4-bouteille contenant la solution ; 5-pompe) (Tang, 2005)

I.5.2 Méthode de détermination de la capacité de rétention d'eau en température

Des dispositifs permettant de déterminer les courbes de rétention d'eau des échantillons en conditions confinées sous différentes températures ont été développés afin de se rapprocher au mieux des conditions de stockage. Parmi les études réalisées, Villar et Lloret (2004) et Villar et al. (2010) ont conçu deux méthodes de détermination de la capacité de rétention d'eau en température pour des échantillons compactés à volume constant.

Une première méthode (Villar and Lloret, 2004) consiste tout d'abord à compacter directement l'argile à l'intérieur de l'anneau d'une cellule en acier inoxydable dont le volume est bloqué du

côté supérieur et inférieur grâce à des couvercles fixés par des boulons comme illustré sur la [Figure I.43](#). Les échantillons compactés sont ensuite placés dans des dessiccateurs avec une solution d'acide sulfurique (imposant une succion bien définie) et le vide est appliqué. Les dessiccateurs sont placés à leur tour dans une étuve à température contrôlée. Les pierres poreuses et les couvercles perforés permettent l'échange d'eau en phase vapeur entre l'argile et l'atmosphère du dessiccateur. Toutefois, ce processus est très lent non seulement parce que l'échange avec l'atmosphère du dessiccateur a lieu exclusivement à travers les faces supérieures et inférieures de l'échantillon mais aussi parce que le processus est exécuté à volume constant ([Villar and Lloret, 2004](#)). Une fois que l'équilibre est atteint (sous une durée de 2 à 3 mois), la teneur en eau de l'échantillon est déterminée par étuvage et la concentration de la solution dans le dessiccateur est changée afin d'imposer une nouvelle succion.

Une autre méthode appelée « Sensor/cell » peut être également utilisée pour déterminer la capacité de rétention sous différentes températures ([Villar et al., 2010](#)). Elle consiste à compacter l'échantillon à la densité désirée avec une teneur en eau initiale allant de 7 à 22%. L'échantillon est ensuite introduit dans la cellule de mesure et un trou y est creusé pour faire pénétrer un capteur de mesure de l'humidité relative ([Figure I.44](#)). Après fermeture de la cellule, l'humidité relative de l'échantillon à la température ambiante est ensuite mesurée. La conversion de l'humidité relative en succion est possible grâce à la loi de Kelvin. Les parois de la cellule sont couvertes par un élastomère siliconé permettant de porter la cellule à une température bien déterminée. Cette technique consiste à suivre l'évolution de l'humidité relative de l'échantillon en augmentant sa température par paliers fixes tout en maintenant constant sa teneur en eau. L'intérêt de la méthode « Sensor/Cell » réside dans le fait que l'équilibre de l'humidité relative est atteint au bout de seulement quelques heures. Néanmoins, cette méthode n'est pas adaptée aux très faibles et très fortes succions.

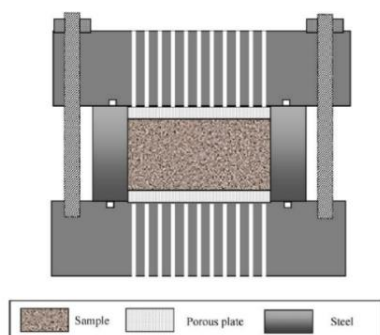


Figure I.43: Représentation schématique de la cellule non-déformable utilisée pour la détermination de la courbe de rétention d'eau ([Villar and Lloret, 2004](#))



Figure I.44: L'appareil sensor/cell avec la bentonite compactée à l'intérieur et forée pour permettre l'entrée du capteur ([Villar et al., 2010](#))

I.5.3 Paramètres de dépendance de la capacité de rétention d'eau

Pour mieux comprendre les propriétés de rétention d'eau et les paramètres dont dépendent la capacité de rétention, une phase préliminaire de ce travail a consisté en une extraction de données relatives aux courbes de rétention d'eau de plusieurs matériaux argileux qu'on retrouve dans la littérature. Ces courbes, montrant l'évolution de la teneur en eau ($w(\%)$), sont souvent rapportées soit en fonction de la succion (s ou P_c), soit en fonction de l'humidité relative (HR).

Pour faciliter l'étude comparative et mettre en valeur le domaine hygroscopique correspondant à de grandes valeurs de succions, toutes les données extraites ont été d'abord converties en humidité relative HR(%) grâce à la loi de Kelvin (équation (I.36)) puis triées afin de déduire les effets de plusieurs paramètres mis en jeu sur la capacité de rétention d'eau. Ces paramètres de dépendance de la capacité de rétention d'eau sont la densité, la surface spécifique, les conditions de confinement et la température.

$$s = - \frac{\rho_w RT}{M_{vap}^{ol}} \cdot \ln(HR) \quad (I.36)$$

où, s est la succion (Pa), ρ_w la masse volumique de l'eau (1000 kg.m⁻³), R la constante des gaz parfaits (8,34 J.mol⁻¹.K⁻¹), T la température en Kelvin, M_{vap}^{ol} la masse molaire de la vapeur d'eau (0,0018 kg.mol⁻¹) et HR l'humidité relative (-).

La Figure I.45 résume les courbes de rétention d'eau de différentes bentonites déterminées à partir des chemins d'humidification à une température ambiante de 20 ± 5°C. Dans ce plan (HR ; w), les différentes courbes de rétention ont la forme typique commune en S. Toutefois, la dispersion observée des données peut être attribuée aux différents paramètres d'influence, regardés plus en détail dans les sous-paragrophes suivants.

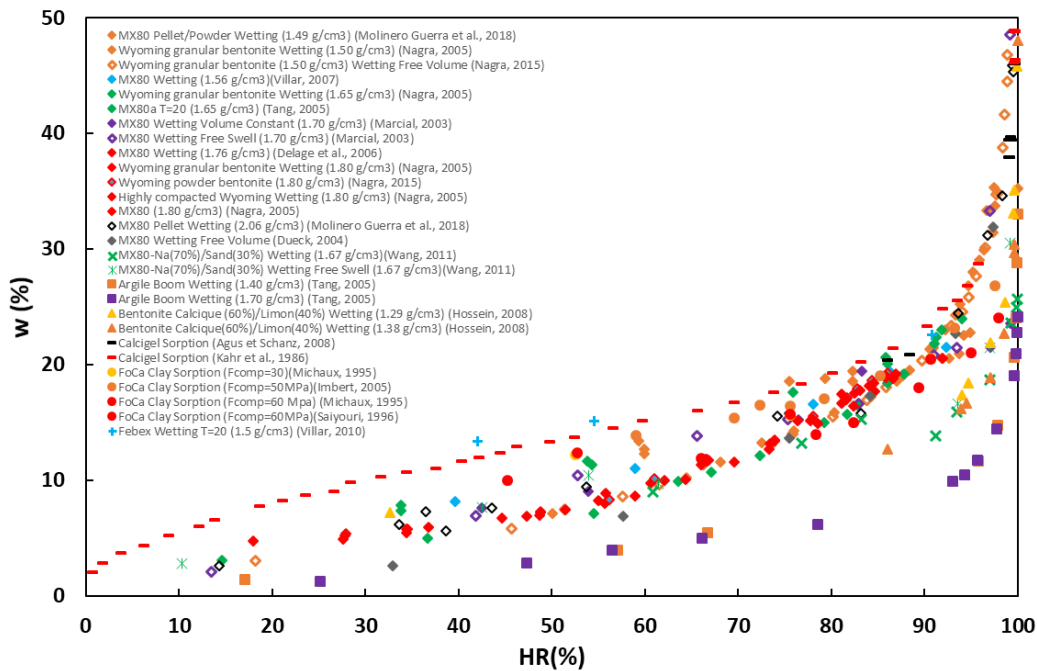


Figure I.45: Courbes de rétention d'eau de différentes bentonites déterminées à partir des chemins d'humidification à la température ambiante de 20 ± 5 °C

I.5.3.1 Effet de la surface spécifique

Quand une smectite est hydratée, l'eau s'infiltre en premier dans les plus petits pores avant de remplir les plus grands. Ainsi, pour de faibles humidités relatives, la succion est gouvernée par les pores intra-agrégats. La surface spécifique exprime la surface d'adsorption disponible pour un matériau et les matériaux ayant une grande surface spécifique ont une capacité de rétention

d'eau plus élevée. Ainsi, la bentonite FEBEX (Villar et al., 2010), dont la surface spécifique vaut approximativement 725 m²/g, délimite du côté supérieur l'ensemble des courbes de rétention. A l'inverse, l'argile de Boom (Tang, 2005) dont la surface spécifique est de seulement (53-177) m²/g possède la plus petite capacité de rétention (Figure I.45). Dans un état relativement proche de la saturation, la succion est gouvernée par les pores inter-agrégats et la capacité de rétention d'eau dépend alors de l'état de compacité de l'échantillon.

I.5.3.2 Effet de la densité

Afin d'évaluer l'effet de la densité sur la capacité de rétention d'eau, les courbes de rétention d'un même matériau (Wyoming MX80) compacté à différentes densités sont comparées (Figure I.46). Les courbes de rétention des bentonites MX80 se superposent dans une première partie puis divergent à partir de l'apparition de phénomène de condensation capillaire (point d'inflexion). L'influence de la densité s'explique par le fait que le phénomène de condensation capillaire dépend fortement des macropores car le processus d'hydratation cesse quand l'échantillon n'accommode plus d'eau. Il en résulte que les valeurs de la teneur en eau et de la succion pour lesquelles la saturation est atteinte dépendent de la densité sèche/indice des vides. En particulier, plus l'échantillon est lâche, plus la teneur en eau à la saturation est importante et plus la succion est faible (la saturation est atteinte à une plus forte humidité relative). En effet, il est nécessaire d'accommoder plus de couches d'eau pour former un ménisque capillaire dans un échantillon relativement lâche. La pente plutôt raide des courbes de rétention dans le domaine de capillarité pour de faibles densités valide cette hypothèse. Par contre, une faible quantité d'eau suffit pour remplir la porosité d'un échantillon relativement dense. Ainsi, la saturation est atteinte à une plus faible humidité relative et pour une plus faible teneur en eau que celles d'un échantillon relativement lâche. Il en résulte que la capacité de rétention d'eau diminue en augmentant la densité. Cette synthèse peut être également déduite à partir des résultats sur la bentonite MX80 (Seiphoori, 2015), l'argile de Boom (Tang, 2005), les mélange de bentonite calcique et limon (Nowamooz, 2008) et l'argile de Foca (Michaux and Loubignac, 1995; Saiyouri, 1996; Imbert et al., 2005). Seules les courbes de rétention d'eau des échantillons de bentonite MX80 compactés à trois différentes densités sèches initiales (données de Seiphoori (2015) et Delage et al. (2006)) sont présentées dans le graphique de la Figure I.46 pour une illustration plus lisible de l'effet de la densité.

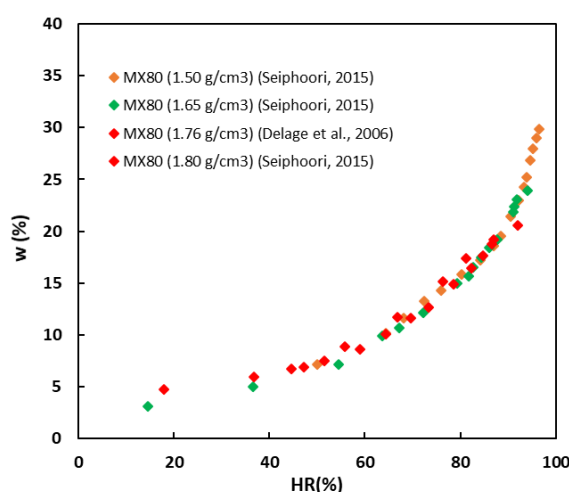


Figure I.46: Influence de la densité sur la capacité de rétention d'eau

I.5.3.3 Effet des conditions de confinement

Des essais d'hydratation réalisés en conditions confinées et non confinées montrent l'effet de cette variabilité sur la capacité de rétention en eau des bentonites (Figure I.45). Les courbes de rétention d'une bentonite de densité donnée, hydratée soit en conditions confinées, soit en conditions non confinées, se superposent jusqu'au moment où la bentonite en question atteint la saturation à volume constant. Au-delà de la succion (ou l'humidité relative) correspondante, les deux courbes divergent. Il semble donc que les conditions de confinement affectent la capacité de rétention uniquement pour des humidités relatives élevées (Yahia-Aissa et al., 2001; Cui et al., 2008; Ye et al., 2009). En effet, le matériau hydraté à volume libre est capable d'absorber une plus grande quantité d'eau au fur et à mesure que la succion décroît (même quand $s=0$ (RH=100%)) tandis que cette possibilité est entravée à volume constant où l'échantillon continue à accommoder d'eau jusqu'à remplir toute sa porosité. En conditions confinées, chaque matériau atteint la saturation à une succion qui dépend fortement de son état de compacité (densité/indice des vides). Cet effet peut être facilement identifié sur le graphique de la Figure I.47 où seules les courbes de rétention d'eau de deux échantillons de MX80 compactés à deux densités différentes (1,50 et 1,70 g/cm³) hydratés dans des conditions confinées et non confinées sont illustrées (Marcial and Delage, 2003; Seiphoori, 2015). En traçant les isothermes d'adsorption et de désorption sur le même graphique (pas montrées ici), on remarque qu'elles sont distinctes et ne se superposent pas surtout sous de fortes humidités relatives. Cet écart observé met en évidence un comportement hystérétique qui prend place à de faibles succions là où les effets de capillarité sont plus prononcés.

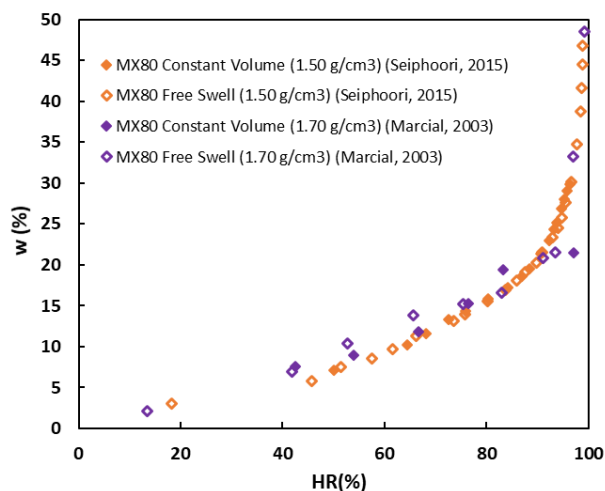


Figure I.47: Influence des conditions de confinement sur la capacité de rétention d'eau

I.5.3.4 Effet de la température

L'effet de la variation de la température sur la capacité de rétention d'eau des matériaux gonflants a été étudié par plusieurs auteurs. Parmi les études réalisées, les teneurs en eau finales de 60 échantillons de bentonite MX80 compactés à 1,65 g/cm³ (Tang, 2005) mesurées à différentes succions et températures (20, 40, 60 et 80°C) sont tracées dans la Figure I.48 et indiquent que l'augmentation de la température diminue la capacité de rétention d'eau.

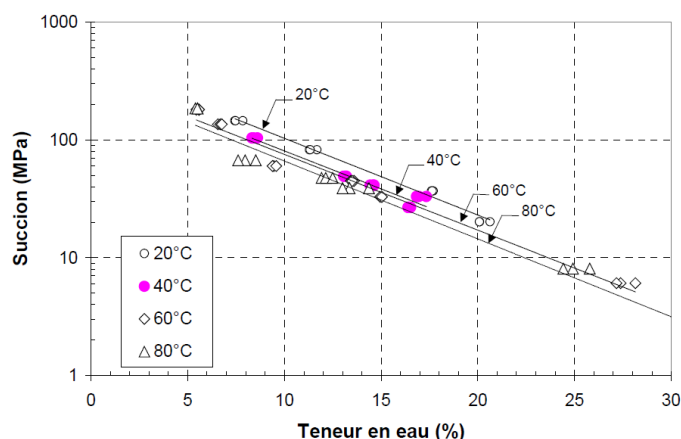


Figure I.48 : Courbes de rétention de MX80 compactée à $1,65 \text{ g/cm}^3$ à différentes températures (Tang, 2005)

L'effet de la température a été également étudié par Romero et al. (2003) sur l'argile de Boom compactée à des densités de 1.40 et 1.70 g/cm^3 et hydratée à volume constant (Figure I.49). L'effet de densité décrit dans le paragraphe I.5.3.2 est également validé à partir de ces résultats. Quant à l'effet de la température, ce dernier se trouve plus prononcé à de fortes humidités relatives (faibles succions): la teneur en eau de l'argile de Boom mesurée à une succion donnée diminue avec l'augmentation de la température. Les mesures réalisées par Villar et Gómez-Espina (2007) sur une MX80 compactée à $1,6 \text{ g/cm}^3$ (Figure I.50) sont aussi en accord avec les observations de Romero et al. (2003). Une diminution de la tension de la surface eau-air lors d'une augmentation de la température est avancée comme explication.

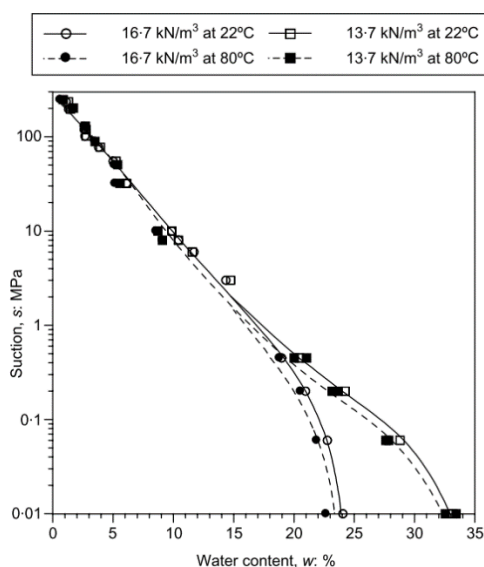


Figure I.49: Courbes de rétention d'eau de l'argile de Boom compactée à des poids volumiques secs de $13,7$ et $16,7 \text{ kN/m}^3$ et à $T=22^\circ\text{C}$ et $T=80^\circ\text{C}$ (Romero et al., 2003)

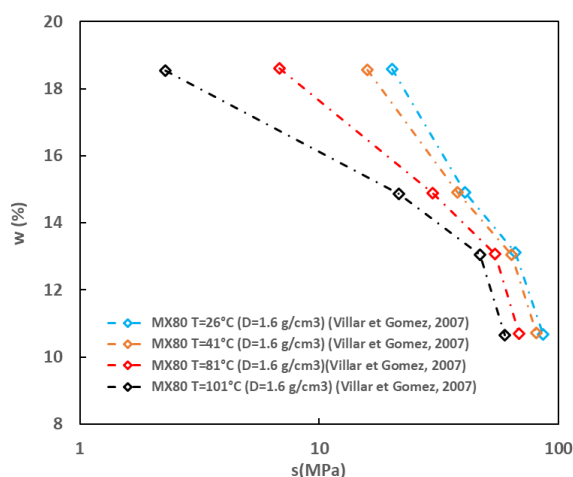


Figure I.50: Isothermes de sorption de MX80 compactée à $1,6 \text{ g/cm}^3$ à 26°C , 41°C , 81°C et 101°C (Villar and Gómez-Espina, 2007)

La majorité des études réalisées montrent que la capacité de rétention d'eau diminue avec l'augmentation de la température et surtout pour de fortes humidités relatives. Les essais de Villar et al. (2010) permettent de compléter cette synthèse et montrent que la diminution de la capacité de rétention d'eau avec l'augmentation de la température dépend également de la

densité. Pour étudier l'effet de la densité sur la variation de la capacité de rétention en fonction de la température, des essais d'humidification à volume constant ont été réalisés par Villar et al. (2010) sur deux bentonites FEBEX de densités respectives 1,5 g/ et 1,6 g/cm³ et à des températures allant de 20°C jusqu'à 120°C (Figure I.51). La succion et la teneur en eau sont alors déterminées. L'évolution des courbes de rétention obtenues montre que l'effet de la température est relativement plus prononcé à de fortes densités. La différence de tension superficielle (phénomène de capillarité) qui le facteur majeur dont dépend la capacité de rétention est souvent avancée pour expliquer cette variation. Cependant les travaux réalisés par Bachmann et al. (2002) montrent que la variation de la capacité de rétention due à l'élévation de la température (de 5 à 38°C) est largement plus grande que celle prévue suite à la variation de la tension superficielle. Il en est de même pour les travaux réalisés par Villar et al. (2010).

En effet, la diminution de la capacité de rétention avec l'augmentation de la température peut s'expliquer par la transformation de l'eau liée des pores intra-agrégats dont la densité est relativement élevée ($d > 1$) en une eau de pores inter-agrégats de densité égale à celle de l'eau libre (Derjaguin et al., 1986; Chenmin Ma and Hueckel, 1992; Ma and Hueckel, 1993). L'eau se trouvant alors dans les espaces interfoliaires est transférée aux macropores et occupe donc un volume poreux plus grand. Ainsi, en augmentant la température, une plus faible quantité d'eau est accommodée à saturation. Etant donné que la proportion d'eau liée est plus importante dans les échantillons fortement densifiés, le processus responsable de la diminution de la capacité de rétention d'eau avec l'élévation de la température est relativement plus prononcé à de plus fortes densités. La capacité du matériau à accommoder de l'eau est donc réduite.

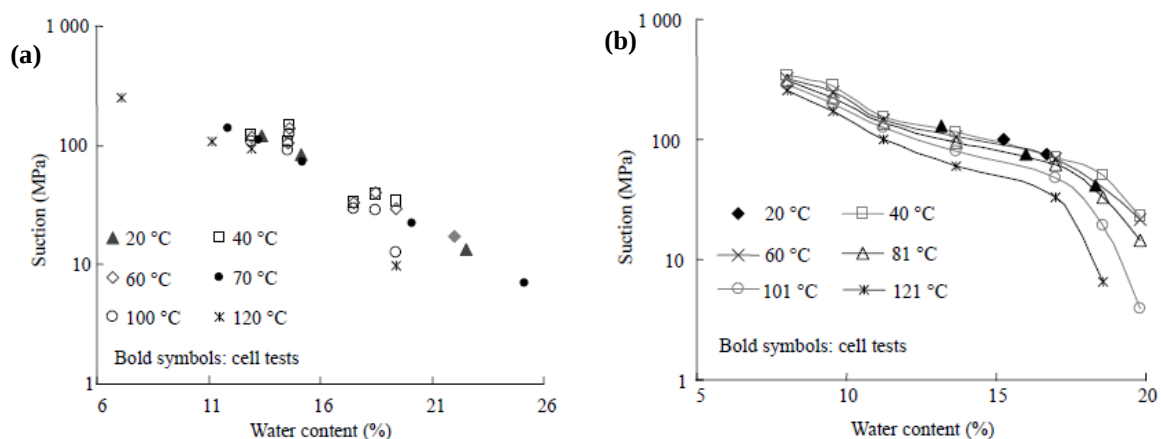


Figure I.51: Courbes de rétention d'eau d'une bentonite de FEBEX compactée à (a) 1.5 g/cm³ et (b) 1.6 g/cm³ sous différentes températures allant de 20°C à 120°C (Villar et al., 2010)

D'une autre part, Salager et al. (2011) ont souligné un effet plus important de la température sur la capacité de rétention de la bentonite Wyoming. En particulier, les résultats obtenus (Figure I.52) montrent qu'en augmentant la température de 20°C à 80°C, la capacité de rétention d'eau dans le domaine 1 (correspondant à l'adsorption de la première couche d'eau) n'a pas été impactée par l'augmentation de la température. Cependant, la capacité de teneur en eau dans le domaine 2 (qui correspond à l'adsorption de plusieurs couches) a significativement diminué en augmentant la température.

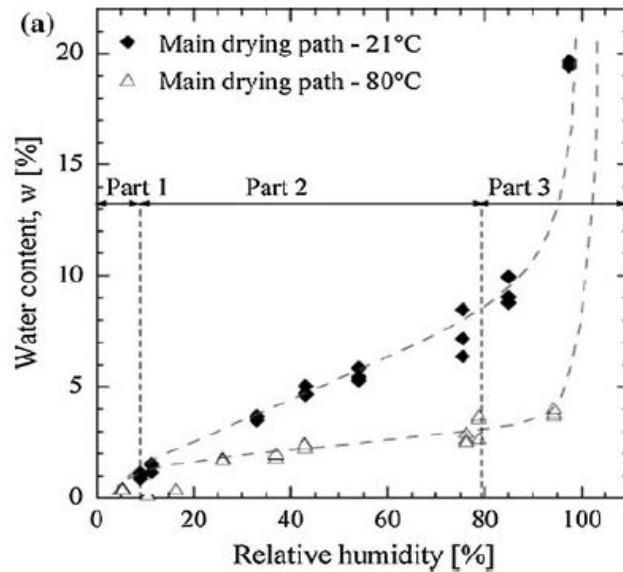


Figure I.52: Courbes de rétention d'eau de l'argile de Boom à 21°C et 80°C (Salager et al., 2011)

Dans le domaine 3, Salager et al. (2011) ont estimé que le phénomène de condensation capillaire à $T=80^{\circ}\text{C}$ apparaît à la même humidité relative que $T=21^{\circ}\text{C}$ mais pour des teneurs en eau plus faibles.

Bien que les données de la littérature montrent que la capacité de rétention d'eau diminue avec l'augmentation de la température, la plupart des isothermes mesurées ne balayent pas toute la plage d'humidité relative. Les teneurs en eau sont déterminées pour des humidités relatives élevées ($> 50\%$, correspondant à des succions < 300 MPa) et seul l'effet de la température sur l'eau capillaire est donc visualisé. Ainsi, dans le but d'évaluer l'effet de la température sur la capacité de rétention de tout type d'eau, il reste nécessaire de déterminer les isothermes d'adsorption sur des humidités allant de 0% à 95%. Ceci fera l'objet d'une partie du travail expérimental réalisé dans le cadre de cette thèse.

CHAPITRE II

**PROPRIETES GEOCHIMIQUES DE LA
KUNIPIA-G**

Chapitre II Propriétés géochimiques de la Kunipia-G

L'objectif de cette étude, comme mentionné précédemment, est d'évaluer les effets de la température sur la pression de gonflement et la capacité de rétention d'eau des bentonites, dans le cadre des conditions de stockage de déchets radioactifs de haute activité en champ proche. Afin de s'affranchir de l'effet des minéraux accessoires non gonflants et, ainsi, faciliter l'interprétation des résultats expérimentaux, il a été décidé de travailler sur une bentonite purifiée composée à 95% de smectite. La smectite a été homoionisée avec différents cations pour évaluer l'effet de la température sur la pression de gonflement en fonction de la valence des cations. Ce chapitre présente le matériau sélectionné, ainsi que les différentes étapes de préparation et les différentes caractérisations physico-chimiques.

II.1 Kunipia-G

Le matériau étudié dans le cadre de cette thèse est une smectite commercialisée par Kunimine Industries issue de la purification de la bentonite naturelle Kunigel-V1. La purification permet d'éliminer les minéraux accessoires (calcédoine, quartz, plagioclase, calcite, dolomite, analcime et pyrite) qu'on retrouve abondamment dans les bentonites naturelles et dont la dissolution pourrait modifier la distribution des cations échangeables à la surface des feuillets de smectites, de même, ces minéraux ne présentent pas de potentiel de gonflement. Cette smectite, dont l'aspect en plaquettes ([Figure II.1](#)) est probablement dû aux étapes de purification et de lyophilisation, a été broyée manuellement dans un bol en agate puis tamisée. Seule la fraction comprise entre 25 et 32 μm a été récupérée pour les essais.

Le même lot de Kunipia-G que celui utilisé dans le cadre des travaux de [Massat \(2016\)](#) a été utilisé dans le cadre de cette thèse. Le choix a été fait en fonction des travaux de caractérisations déjà réalisés par [Massat \(2016\)](#) sur ce matériau. Ces travaux nous ont déjà renseigné sur la cristallographie du matériau composé essentiellement de smectite de type montmorillonite, c'est-à-dire présentant les caractéristiques suivantes: feuillet de type TOT dioctaédrique, capacité d'échange cationique (CEC) élevée et faible charge d'origine octaédrique. Afin de vérifier la pureté du matériau et de caractériser la cristallographie, différentes techniques classiques de caractérisation ont été utilisées par [Massat \(2016\)](#) telles que les analyses par diffraction de rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR), la mesure de la CEC, l'analyse dispersive en énergie au MEB (EDS), la spectroscopie de fluorescence des rayons X et l'adsorption de gaz.

Ainsi, le diffractogramme obtenu sur un échantillon de poudre non orienté de Kunipia-G ([Figure II.2](#)) a permis d'identifier, grâce aux différentes harmoniques, la présence d'une phase cristalline correspondant à de la smectite. En outre, un diffractogramme enregistré avec la bande (060) (non montré ici) présente une raie à 1,49 Å indiquant que la Kunipia-G est une smectite dioctaédrique ([Moore and Reynolds Jr, 1989](#)). Les résultats de spectroscopie IR ont montré par ailleurs que cette smectite dioctaédrique correspond bien à une montmorillonite. Ils ont également révélé quelques traces d'impuretés de carbonates et de quartz.



Figure II.1: Kunipia-G, aspect du matériau brut constitué de plaquettes millimétriques.

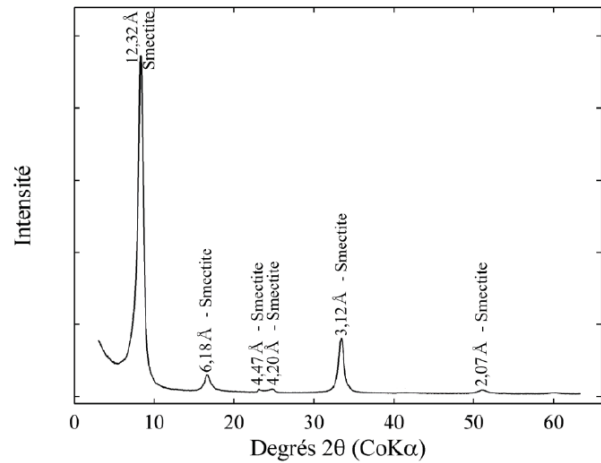


Figure II.2: Diffractogramme d'un échantillon de Kunipia-G non orienté réalisé à 303 K et 50% d'humidité relative (Massat, 2016)

Les analyses DRX réalisées sur des lames orientées de Kunipia-G dans différentes conditions (échantillon en condition ambiante (HR≈50%), échantillon hydraté à l'éthylène-glycol, échantillon séché à 550°C) (Figure II.3) ont fourni les informations suivantes:

- La distance basale mesurée sur une lame orientée à HR≈50% (12,47 Å) indique que les espaces interfoliaires de la Kunipia-G sont majoritairement occupés par des cations monovalents (Keren and Shainberg, 1975; Ormerod and Newman, 1983; Cases et al., 1992, 1997; Bérend et al., 1995; Laird et al., 1995; Ferrage et al., 2005b; Devineau et al., 2006; Villar, 2007; Massat, 2016).
- La cohérence des raies (001) obtenues sur des lames orientées dans les différentes conditions d'hydratation (12,47 Å à HR≈50%, 16,87 Å en hydratant à l'éthylène glycol et 9,58 Å en séchant à 550°C) ne montre pas d'interstratification illite/smectite de la partie argileuse de la Kunipia-G (Massat et al., 2016).

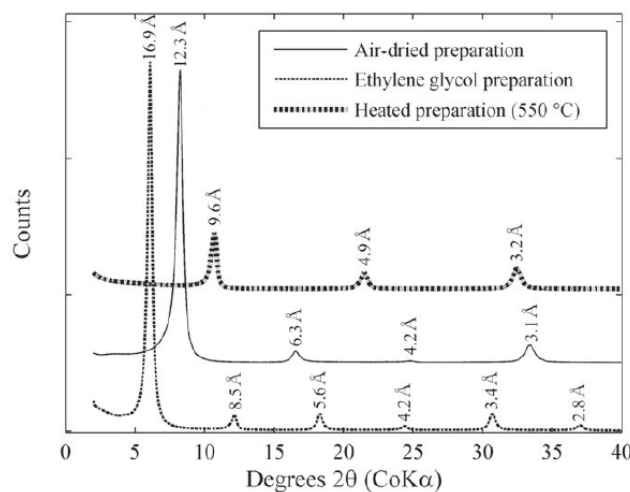


Figure II.3: Evolution de l'espacement interfoliaire en fonction des conditions de préparation des lames orientées de Kunipia-G: conditions ambiantes, hydratation à l'éthylène-glycol et séchage à 550°C (Massat et al., 2016)

Finalement, une mesure de CEC réalisée par [Massat \(2016\)](#) sur la Kunipia-G permet de confirmer le caractère sodique de cette smectite.

A l'issu de ces résultats, on déduit que la Kunipia-G est un matériau pur composé principalement de smectite de type montmorillonite dont le cation interfoliaire prédominant est le sodium et sans interstratification avec de l'illite.

II.2 Protocole d'homoionisation

Afin d'évaluer l'impact de la température sur le comportement gonflant des montmorillonites en fonction de la nature des cations interfoliaires, une phase préliminaire aux essais consiste à homoioniser la smectite. Etant donné que les feuillets du matériau brut sont majoritairement occupés par des cations Na^+ ([paragraphe II.1](#)), la Kunipia-G a préalablement été homoionisée sodique et calcique. Cette étape consiste à saturer la Kunipia-G en ions Na^+ ou Ca^{2+} par échange en batch suivi d'un lavage des ions en excès en sac à dialyse.

Protocole expérimental

A - Saturation des argiles en ions Na^+ ou Ca^{2+}

Trois cycles de conditionnement successifs d'au moins une heure sont effectués dans des pots à centrifugation avec une solution fortement concentrée de X^{y+}Cl_y 0,5 M. La Kunipia-G se sature ainsi en ions X^{y+} et tous autres cations sont progressivement échangés.

- Pour commencer, on mélange 1 g d'argile et 50 ml de la solution de X^{y+}Cl_y 0,5 M puis on les agite doucement pendant 1h.
- Le flacon est ensuite centrifugé (plusieurs cycles de centrifugation peuvent être nécessaires). La séparation optimale est obtenue au bout de 5 à 10 min de centrifugation à la vitesse 4500 rpm.
- Le surnageant est prélevé pour analyse de Na^+ et Ca^{2+} par Chromatographie ionique Metrohm (filtration à 0,2 μm , sans acidification).
- Le culot est ensuite remis en suspension pour un deuxième et un troisième échange.

B- Elimination des ions en excès (en sac à dialyse)

Le culot d'argile récupéré après les trois cycles de conditionnement avec la solution de X^{y+}Cl_y 0,5 M est placé dans des sacs à dialyse qu'on plonge dans une solution de X^{y+}Cl_y 0,001 M. Les cations X^{y+} en excès dans le culot sont ainsi éliminés jusqu'à atteindre un équilibre de concentration de 0,001 M entre le fond ionique et le culot.

- On fixe le sac à dialyse préalablement conditionné (humidification pendant 30 min dans eau MilliQ et rinçage à l'eau MilliQ) sur l'entonnoir à l'aide d'un serflex. Le sac est fermé de l'autre extrémité avec une pince lestée.
- Le culot d'argile saturée en X^{y+} est ensuite transvasé dans les sacs à dialyse.
- Les sacs à dialyse sont ensuite placés dans un bécher contenant un volume suffisant de X^{y+}Cl_y 0,001 M pour une immersion totale de la suspension d'argile dans le fond ionique ([Figure II.4](#)).
- L'ensemble est mis en légère agitation (les sacs à dialyse sont bien fermés du côté des entonnoirs pour limiter l'évaporation).

- La conductivité du fond ionique est ensuite suivie au cours du temps à l'aide d'un conductimètre. La mesure de la conductivité permet de suivre l'élimination des excès de X^{y+} dans la solution via la membrane à dialyse.
- Une fois la conductivité stabilisée, on prélève et on filtre à $0,22\ \mu\text{m}$ un échantillon de 20 ml pour l'analyse de X^{y+} par chromatographie ionique.
- On retire les sacs de la solution et on les rince à la pissette avec un minimum d'eau MilliQ puis on les replace dans un même volume de cette solution de $X^{y+}\text{Cl}_y$ 0,001 M. L'évolution de la conductivité dans le temps est à nouveau suivie.

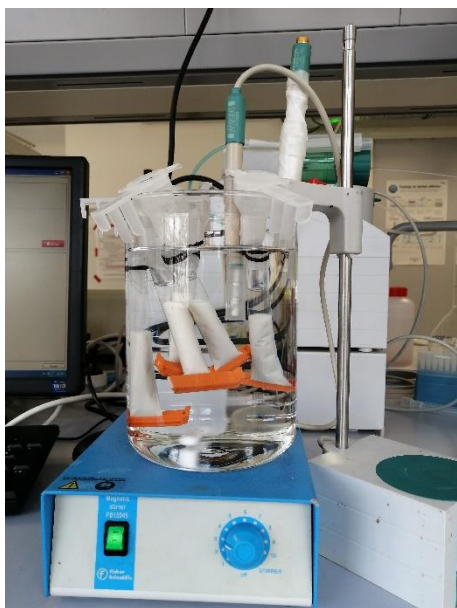


Figure II.4: Elimination des ions en excès en sac à dialyse.



Figure II.5: Broyage manuel de la Kunipia dans un bol en agate.

- Au moins six conditionnements successifs (renouvellement du fond ionique $10^{-3}\ \text{M}$ toutes les 12 heures) sont effectués. L'efficacité du « dernier » conditionnement est vérifiée en analysant les ions dans le surnageant filtré $< 0,22\ \mu\text{m}$ et en vérifiant que l'on trouve une concentration de 0,001 mol/L en fin d'essai. Une stabilisation de la conductivité à une valeur très proche de celle du fond ionique 0,001 M peut permettre de détecter plus rapidement si tous les cations en excès sont déjà éliminés.
- La suspension d'argile est ensuite récupérée et étuvée à 150°C pour 72h (le choix de cette température est expliqué ultérieurement dans le paragraphe [III.1.2](#)). Le solide sec est finalement broyé dans un bol en agate et tamisé ([Figure II.5](#)). Seule la fraction 25-32 μm est récupérée pour les essais (le choix de cette granulométrie est justifié dans le paragraphe [IV.2.1](#)). La smectite obtenue à l'issue de ce protocole d'homoionisation est dénommée par la suite « Kunipia-X ».

II.3 Propriétés chimiques et pétrophysiques

Les lots préparés de Kunipia-Na et Ca ont été caractérisés avant les essais. Une mesure de CEC ainsi qu'une mesure de surface spécifique à l'azote ont été réalisées sur les lots homoionisés.

II.3.1 Capacité d'échange cationique

Principe et méthode de mesure

La capacité d'échange cationique, exprimée en mmol/100g de matière sèche, mesure la quantité de cations échangeables fixés à la surface d'un matériau. Ces surfaces correspondent, dans le cas d'une montmorillonite, aux surfaces internes et externes et aux bords des feuillets échangeables dont la contribution est minoritaire pour ces derniers.

Dans ce qui suit, la CEC est déterminée par la méthode d'échange au chlorure de cobaltihexamine (Orsini and Rémy, 1976). Cette méthode consiste à mettre l'échantillon étudié en contact avec une solution concentrée de cobaltihexamine. L'ion $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ en excès provoque ainsi l'échange des cations Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ qui se retrouvent finalement en solution. La CEC est ainsi mesurée par colorimétrie en réalisant des analyses de spectrométrie UV. Les concentrations des cations échangés en solution sont ensuite déterminées par chromatographie en phase liquide.

Résultats

La CEC totale et les bases échangeables de la Kunipia-G sont données dans le [Tableau II.1](#). La valeur de la CEC totale est égale à 108,8 mmol/100g, cohérente avec les données de la littérature (Sato, 2008; Massat et al., 2016), avec la répartition suivante des différents cations interfoliaires (Na^+ 83%, Ca^{2+} 12%, Mg^{2+} 5%). La valeur de la CEC calculée à partir de l'analyse chimique des ions en solution est légèrement plus élevée (115,3 mmol/100g) indiquant une petite quantité de phase soluble pouvant correspondre à la phase carbonatée identifiée par spectroscopie IR par Massat (2016). De plus, ces résultats permettent de confirmer ce qui avait été déduit des analyses DRX réalisés par Massat (2016) à savoir que le cation principal occupant les espaces interfoliaires de la Kunipia-G brute est le sodium. Les deux lots homoionisés Na et Ca ont également été mesurés. Les résultats sont donnés dans le [Tableau II.1](#). Les résultats acquis montrent que les feuillets sont saturés à ~95% par le cation ciblé avec un résiduel de cations Mg^{2+} .

Tableau II.1: CEC et teneurs en cations échangeables de la Kunipia-Na et Ca

	Na^+ (%)	Ca^{2+} (%)	Mg^{2+} (%)	K^+ (%)	Σ Cations	Colorimétrie
					CEC totale (mmol/100 g)	CEC totale (mmol/100 g)
Kunipia-G	83	12	5	0	115	108,8
Kunipia-Na	95	1	4	0	108	108,6
Kunipia-Ca	1	97	2	0	108	109,9

II.3.2 Analyse texturale par adsorption de gaz

Cette méthode est basée sur l'acquisition d'isothermes de sorption. Ces isothermes représentent une mesure de la quantité de gaz adsorbé ou désorbé en fonction de la variation de pression relative du gaz à une température donnée. Différentes méthodes de sorption de gaz peuvent être utilisées pour mesurer les isothermes et cela en fonction des paramètres à déterminer. Ainsi, pour estimer la surface spécifique ainsi que le volume des micropores et mésopores, la volumétrie point à point à l'azote à 77 K est utilisée. D'une autre part, la gravimétrie de sorption à l'eau à 303 K est employée pour connaître les propriétés de sorption à l'eau. Parmi les méthodes mentionnées, la volumétrie point par point à l'azote et la gravimétrie de sorption à l'eau ont été considérées dans le cadre de nos essais de caractérisation de l'analyse texturale.

II.3.2.1 Isotherme de sorption à l'azote

Principe et méthode de mesure

Comme déjà mentionné, la volumétrie point par point à l'azote à 77 K permet de déterminer la surface spécifique à l'azote et de vérifier si le matériau étudié présente de la micro-(< 2 nm) et de la mésoporosité (2 à 50 nm). En effet, les molécules d'adsorbats (molécules N₂), qui sont progressivement introduites, occupent prioritairement les sites les plus énergétiques c'est-à-dire les micropores. En augmentant la pression de l'adsorbat, les sites moins énergétiques sont davantage occupés et les particules sont alors entourées statistiquement d'une monocouche d'adsorbat. Cette étape permet ainsi de déterminer la surface spécifique caractéristique de la surface totale des particules. Par contre, pour des pressions plus importantes, plusieurs couches d'adsorbats recouvrent les particules jusqu'à y avoir une condensation capillaire et remplissage des mésopores en cas où ils existent.

A savoir que, dans le domaine de physisorption à l'azote, les familles de pores sont définies selon leurs tailles comme suit ([Sing, 1985](#)):

- Micropores (< 2 nm) ;
- Mésopores (2 à 50 nm) ;
- Macropores (au-delà de 50 nm).

Conditions expérimentales

Avant d'acquérir les isothermes de sorption, un dégazage est réalisé sur les échantillons testés en imposant un vide secondaire à 10⁻⁴ Pa à une température de 383 K. Le dispositif utilisé est un appareil de marque APOLLO Instruments, de type Belsorb-mini II. Pour les isothermes à l'azote, la volumétrie point par point est réalisée à la température de l'azote liquide (77 K) en condition d'équilibre. En d'autres termes, l'azote est injecté par paliers successifs et la quantité de gaz adsorbée est déterminée en soustrayant celle mesurée à la pression initiale du palier de celle mesurée à la pression d'équilibre atteinte au bout de quelques dizaines de minutes.

L'acquisition de ces isothermes permettent de déterminer la surface spécifique ainsi que la porosité du matériau accessible à la sonde utilisée.

Traitements des données d'adsorption de gaz obtenues en volumétrie point par point

La méthode BET conçue par [Brunauer et al. \(1938\)](#) permet de calculer la surface spécifique à partir de la quantité de gaz adsorbé à la monocouche (souvent pour $0,05 < P/P_0 < 0,25$). Cette méthode est une généralisation de la théorie de Langmuir avec prise en compte de l'adsorption de plusieurs couches de molécules de gaz sur la surface. Ainsi, la surface spécifique est déterminée en appliquant les calculs suivants aux domaines de formation de la monocouche (faibles valeurs de pression relative de gaz) :

$$\frac{P/P_0}{V_{\text{ads}}(1 - P/P_0)} = \left(\frac{C - 1}{V_m C}\right) \left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{V_m C} \quad (\text{II.1})$$

Où, V_{ads} est le volume de gaz adsorbé à P/P_0 ; V_m est le volume de gaz nécessaire à la formation de la monocouche et C est une constante énergétique.

En traçant $\frac{P/P_0}{V_{\text{ads}}(1 - P/P_0)}$ en fonction de P/P_0 , il est possible de calculer C et V_m .

La surface spécifique S_{BET} est ensuite déduite de V_m en tenant compte des propriétés physiques du gaz utilisé pour l'acquisition des isothermes de sorption :

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m N s}{v_m} \quad (\text{II.2})$$

Avec, N , la constante d'Avogadro; s , la surface de la section de la molécule de gaz employée pour l'adsorption et v_m , son volume molaire.

Cette relation qui relie le volume adsorbé à la monocouche V_m et la surface spécifique S_{BET} fait intervenir l'encombrement de la molécule d'adsorbat sur la surface dans la phase condensée. Ainsi, l'encombrement de la molécule d'azote à 77 K, considéré égal à $16,27 \text{ \AA}^2$, donne:

$$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g}) = 4,37 V_m (\text{cm}^3/\text{g})$$

D'une autre part, la méthode du t-plot de [De Boer et al. \(1966\)](#) permet de détecter la présence de microporosité ($< 20 \text{ \AA}$) ainsi que d'estimer son volume. Cette méthode consiste à comparer, pour chaque pression relative, la quantité de gaz adsorbée sur l'échantillon étudié à celle adsorbée sur un matériau de référence de nature voisine mais ne présentant pas de microporosité.

Cette comparaison est réalisée en traçant le volume de gaz adsorbé V_{ads} (cm^3/g) à la pression relative P/P_0 en fonction de l'épaisseur statistique t (nm) de la couche adsorbée sur le matériau de référence à la même pression relative ([Figure II.6](#)).

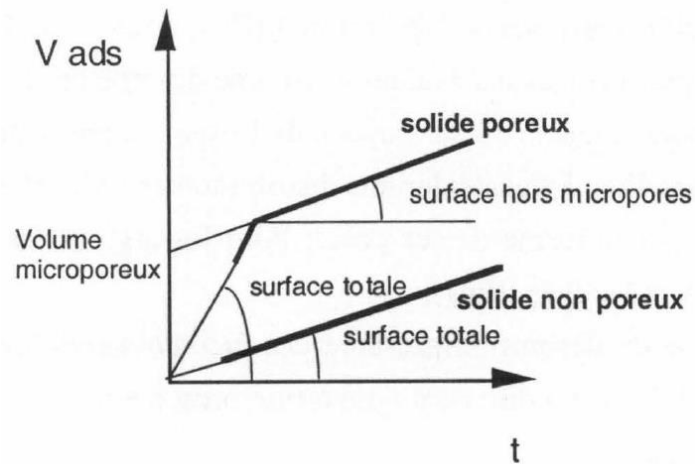


Figure II.6 : Représentation des isothermes selon la méthode du t-plot ((De Boer et al., 1966) dans (Bihannic, 1998))

Si l'échantillon caractérisé est non microporeux, la courbe obtenue est une droite qui passe par l'origine dont la pente correspond à la surface totale de l'échantillon (une autre méthode de détermination de la surface spécifique : $S_{t\text{-plot}}$). Par contre, si l'échantillon est microporeux, on distingue deux segments de droite: le premier passe par l'origine et sa pente est proportionnelle à la surface totale de l'échantillon. Cette surface est souvent proche de celle déterminée par la méthode BET. Le second segment a comme ordonnée à l'origine une valeur égale au volume microporeux et une pente proportionnelle à la surface hors micropore.

Ainsi, la surface spécifique à l'azote $S_{t\text{-plot}}$ (m^2/g) déterminée par la méthode du t-plot vaut:

$$S_{t\text{-plot}} = \frac{1,547 V_{\text{ads}}}{t} \quad (\text{II.3})$$

Résultats

Les isothermes de sorption à l'azote de Kunipia-Na et Ca déterminées par volumétrie point par point à 77 K (Figure II.7 et Figure II.8) ont mis en évidence une forme H4 typique des smectites. De même la boucle d'hystérèse observée entre les branches d'adsorption et de désorption indique la condensation de l'azote dans la mésoporosité (Sing, 1985). Plus précisément, pour de faibles pressions relatives ($P/P_0 < 0,25$), l'azote commence à remplir les micropores en même temps que l'adsorption de la première couche à la surface des particules. Ensuite, pour $0,25 < P/P_0 < 0,42$, se succède l'adsorption de plusieurs couches de gaz à la surface. Au-delà de $P/P_0 = 0,42$, le gaz commence à remplir la mésoporosité (Massat, 2016).

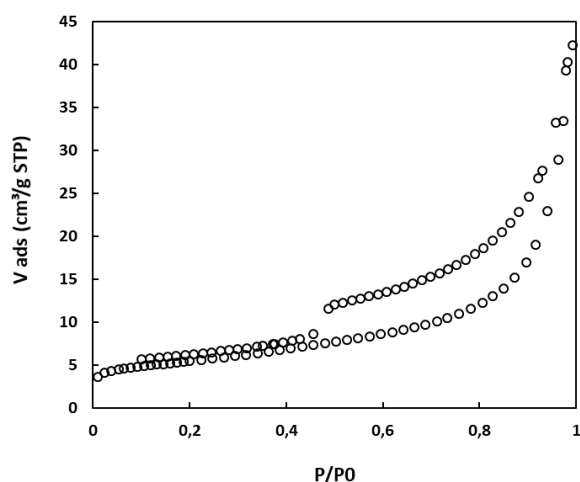


Figure II.7: Isotherme de sorption à l'azote de la Kunipia-Na réalisée à 77 K.

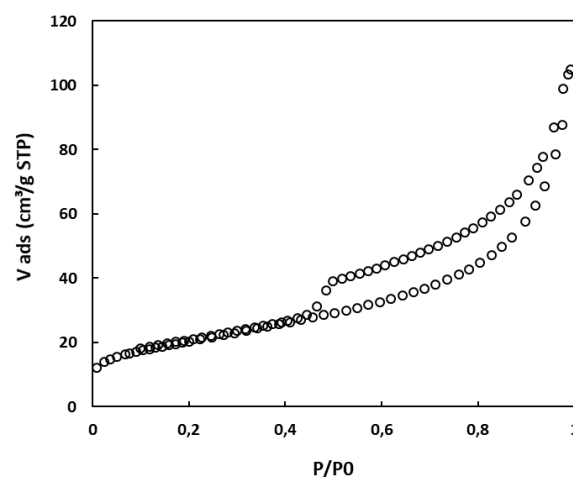


Figure II.8: Isotherme de sorption à l'azote de la Kunipia-Ca réalisée à 77 K.

À partir de la méthode BET (Brunauer et al., 1938), la surface spécifique calculée de la Kunipia-Na est de $19,1 \text{ m}^2/\text{g}$ et $72,5 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la Kunipia-Ca. On remarque aussi que les surfaces spécifiques totales S_t de la Kunipia-Na et Ca déterminées par la méthode du t-plot (Figure II.11 et Figure II.12 ; $21,7$ et $73,87 \text{ m}^2/\text{g}$) sont très proches de celles déterminées par la méthode BET.

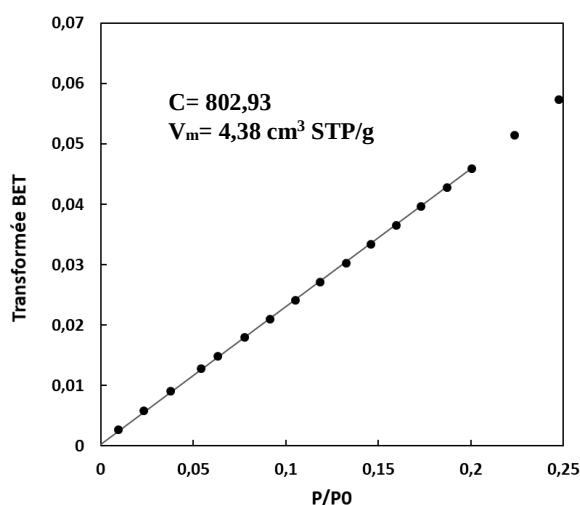


Figure II.9: Transformée BET à partir de la branche d'adsorption d'azote de Kunipia-Na

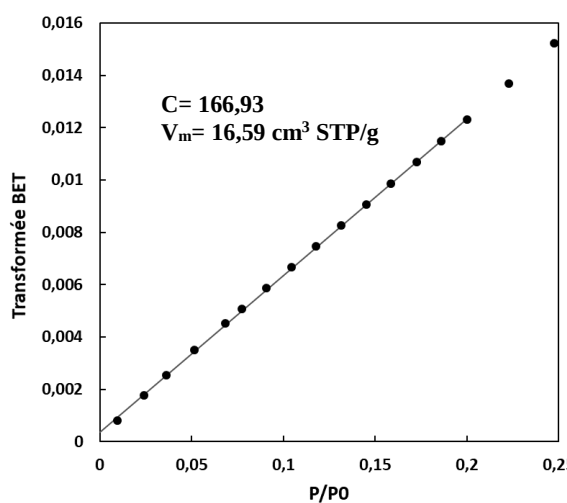


Figure II.10: Transformée BET à partir de la branche d'adsorption d'azote de Kunipia-Ca

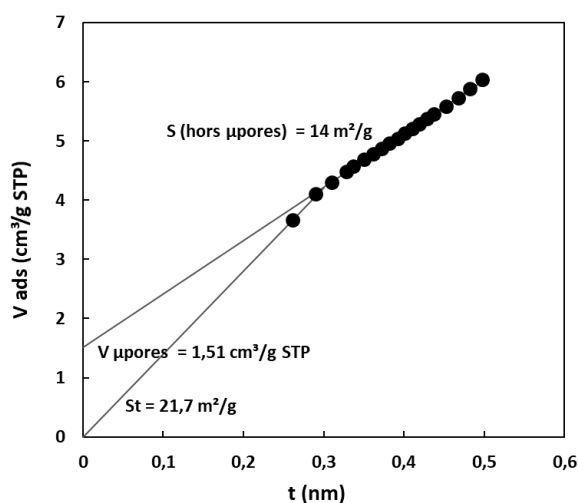


Figure II.11: Méthode t-plot appliquée sur Kunipia-Na

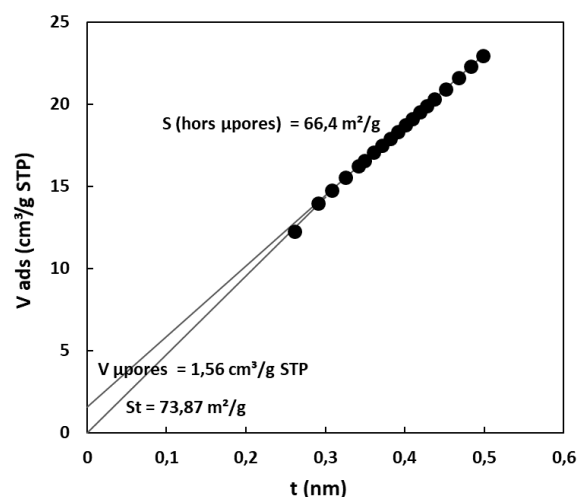


Figure II.12: Méthode t-plot appliquée sur Kunipia-Ca

Ces valeurs sont différentes de celle rapportée par [Massat et al. \(2016\)](#) qui mesurait une surface de 42 m²/g pour la Kunipia-G non homoionisée. Ces différences peuvent s'expliquer par l'occupation cationique entre les différents échantillons ou par des tailles de particules différentes. Il est connu que l'occupation cationique influence l'empilement des feuillets par particule ([Guyonnet et al., 2005](#)). Une argile saturée avec des cations monovalents (Na⁺) aura un nombre de feuillets empilés par particule de 1 à 3 alors qu'une smectite divalente (Ca²⁺, Mg²⁺) aura un empilement de 4 à 7 feuillets ([Tournassat and Appelo, 2011](#)). Ce mode d'empilement, corrélé au cation compensateur, impliquerait des surfaces spécifiques à l'azote plus petites pour des argiles saturées avec des ions divalents, avec un empilement de feuillets plus important. Les valeurs obtenues ne sont pas cohérentes avec des surfaces spécifiques mesurées plus grandes dans le cas de la Kunipia-Ca.

Différentes mesures de surfaces spécifiques ont donc été réalisées en fonction de la granulométrie de la Kunipia-Na, séché, broyée et tamisée entre 100 et 25 μm. Ces résultats sont présentés sur la [Figure II.13](#). Les mesures de surface spécifique réalisées à l'azote montrent que la surface augmente exponentiellement avec une taille de grain tamisée décroissante ([Tableau II.2](#)). A noter que l'effet de la granulométrie et donc la surface spécifique sur la pression de gonflement est discuté en détail dans le chapitre IV.

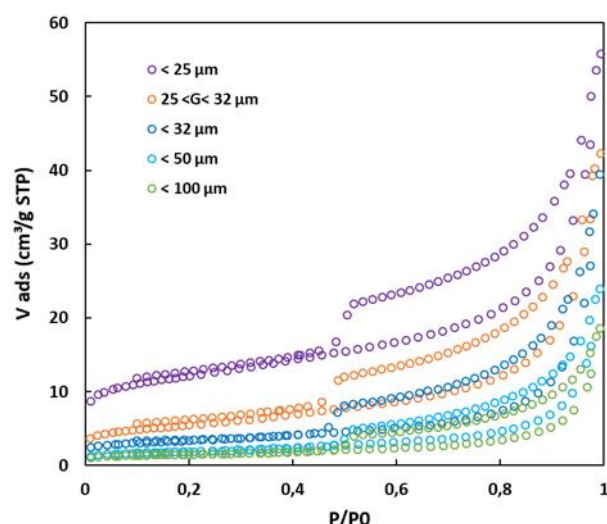


Figure II.13 : Isothermes de sorption à l'azote de 5 échantillons de Kunipia-Na de différentes granulométries

Tableau II.2 : Surfaces spécifiques de 5 lots de Kunipia-Na de différents granulométries déterminées par la méthode BET et t-plot à partir des isothermes de sorption à l'azote

	BET			t-plot		
	C	V_m (cm ³ (STP)/g)	S_{BET} (m ² /g)	S_{t-plot} (m ² /g)	Volume microporeux (cm ³ (STP)/g)	S hors micropores (m ² /g)
< 25 µm	844	9,8	42,9	50,7	5,1	24,9
25 - 32 µm	802	4,4	19,1	21,7	1,5	14,0
< 32 µm	1140	2,7	12,1	13,9	1,4	7,1
< 50 µm	390	1,5	6,7	7,6	0,5	4,9
< 100 µm	995	1,2	5,3	6,2	0,6	3,3

II.3.2.2 Gravimétrie de sorption à l'eau à 303 K

Principe et méthode de mesure

Cette méthode consiste à déterminer l'isotherme de sorption à la vapeur d'eau à une température de 303 K. Dans le cas des argiles gonflantes et contrairement à l'azote, l'eau provoque une modification de la texture des particules en hydratant les cations interfoliaires. Il est ainsi possible de mesurer la surface interne et externe des argiles de type smectite. Il est également possible d'identifier le type de cation interfoliaire prédominant dans les argiles de type smectite en comparant les isothermes acquises aux isothermes de référence.

Le dispositif expérimental utilisé pour cet effet permet d'enregistrer simultanément les évolutions de la pression relative et de la masse de l'échantillon testé. La vapeur d'eau est introduite dans l'enceinte contenant l'échantillon par l'intermédiaire d'une microvanne qui assure un débit continu et régulier. La pression relative du milieu (humidité) est ainsi contrôlée en variant ce débit d'injection. L'évolution de la quantité d'eau adsorbée en fonction de la pression relative est suivie à l'aide d'une microbalance symétrique de haute précision (sensibilité +/-1 µg) en condition de quasi-équilibre (MTB 10-8 de marque SETARAM).

Résultats

Les isothermes de sorption à la vapeur d'eau réalisées sur des échantillons de Kunipia-Na et Ca dégazés pendant 18 heures à 100°C sont illustrées dans la [Figure II.14](#) et la [Figure II.15](#).

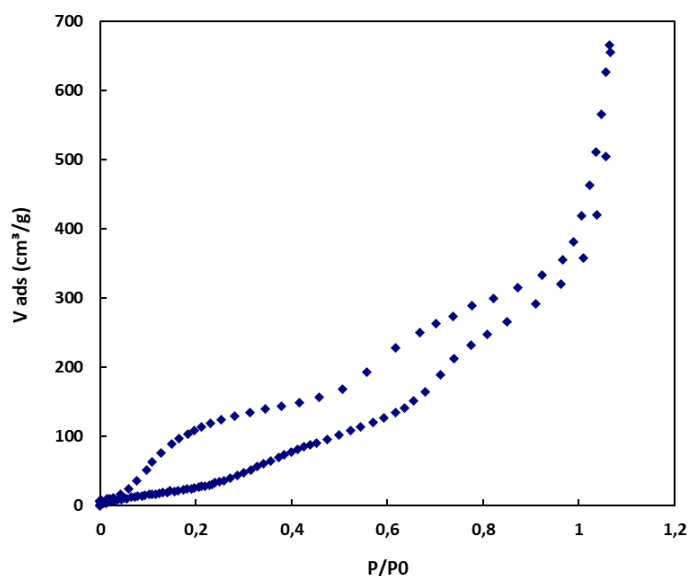


Figure II.14: Isotherme de sorption à l'eau de la Kunipia-Na obtenue à 303 K.

On remarque que l'isotherme de sorption à l'eau de la Kunipia-Na obtenue ([Figure II.14](#)) a une forme caractéristique des smectites de type montmorillonite sodique ([Cases et al., 1992](#); [Bérend et al., 1995](#); [Le Forestier et al., 2010](#); [Massat, 2016](#)). En effet, on peut distinguer différentes parties sur la branche d'adsorption de l'isotherme associées aux étapes de l'hydratation d'une montmorillonite-Na :

- Pour $P/P_0 < 0,2$, les molécules d'eau s'adsorbent uniquement sur les surfaces externes des particules formant ainsi une monocouche ([Bérend et al., 1995](#); [Le Forestier et al., 2010](#)). La faible pente de l'isotherme ainsi obtenue pour cette plage de pression est caractéristique des smectites sodiques.
- Au-delà de $P/P_0 = 0,25$, les molécules d'eau adsorbées commencent à hydrater les cations interfoliaires avec l'insertion progressive de 1, puis 2 et 3 couches moléculaires d'eau (1W, 2W, 3W). D'où les ruptures de pente qui caractérisent les isothermes des argiles gonflantes de type smectite.

A noter que les faibles pentes mesurées dans ce cas pour $P/P_0 < 0,95$ indiquent une faible charge localisée dans les couches octaédriques, en comparaison avec ce que l'on observe dans le cas des argiles plus chargées ou avec des déficits de charge en position tétraédrique ([Michot and Villieras, 2002](#)). Ceci correspond donc bien au comportement d'une montmorillonite.

Les mêmes aspects sont observés sur la branche de désorption mais sous une différente cinétique, d'où l'hystérèse observée dans l'isotherme de la [Figure II.14](#).

Le graphe de la [Figure II.15](#) illustre les isothermes d'adsorption à l'eau de la Kunipia-Ca mesurées à 303 K.

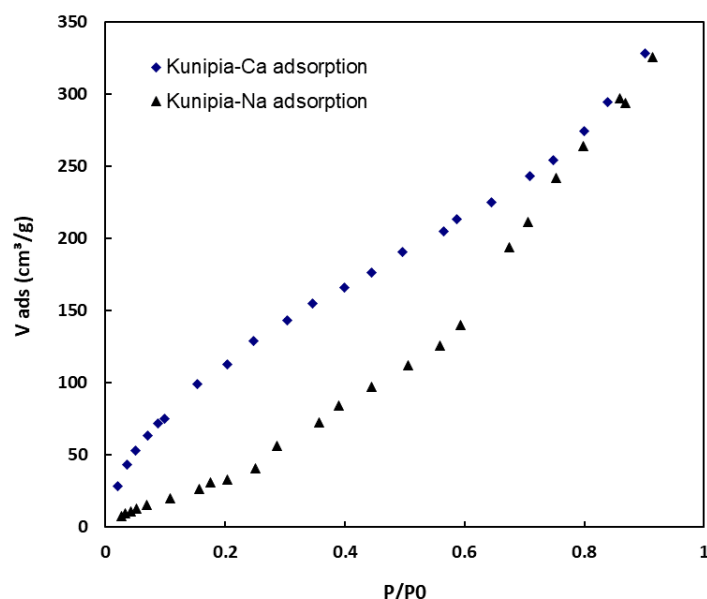


Figure II.15: Isothermes d'adsorption à l'eau de la Kunipia-Ca et -Na obtenues à 303 K.

Il est nettement remarquable que la forme de l'isotherme obtenue est bien différente de celle de la Kunipia-Na indiquant ainsi un comportement hydratant différent (l'effet du cation interfoliaire sur l'hydratation des smectites est détaillé dans le chapitre IV). Plus particulièrement, pour des pressions relatives inférieures à 0,2, la quantité de vapeur d'eau adsorbée augmente significativement en comparaison avec la Kunipia-Na impliquant une plus grande quantité d'eau adsorbée dans les espaces interfoliaires dès les premiers incréments de pression, comparativement à la Kunipia Na.

Etant donné que dans le cas de la Kunipia-Na et pour des pressions relatives inférieures à 0,2, seules les particules sont couvertes d'une couche moléculaire d'eau, on peut ainsi appliquer la méthode BET présentée précédemment sur ce domaine de pression pour estimer la surface spécifique caractéristique de la surface externe des particules d'argile à partir de la branche d'adsorption à l'eau de la [Figure II.14](#). Ceci n'est pas applicable pour la Kunipia-Ca.

A noter que les encombrements retenus pour les molécules d'eau à 303 K diffèrent suivant l'intensité des liaisons hydrogène au sein de la couche adsorbée. Ainsi, une eau liquide (liaisons hydrogène moyennes) a un encombrement de $10,6 \text{ \AA}^2$, alors qu'une eau en forte interaction avec le support, sans liaisons latérales (liaisons hydrogène nulles ou faibles) possède un encombrement de $14,8 \text{ \AA}^2$. Ainsi :

Pour un encombrement de $10,6 \text{ \AA}^2$: $S_{\text{BET}} = 2,85 V_m$

Pour un encombrement de $14,8 \text{ \AA}^2$: $S_{\text{BET}} = 3,98 V_m$

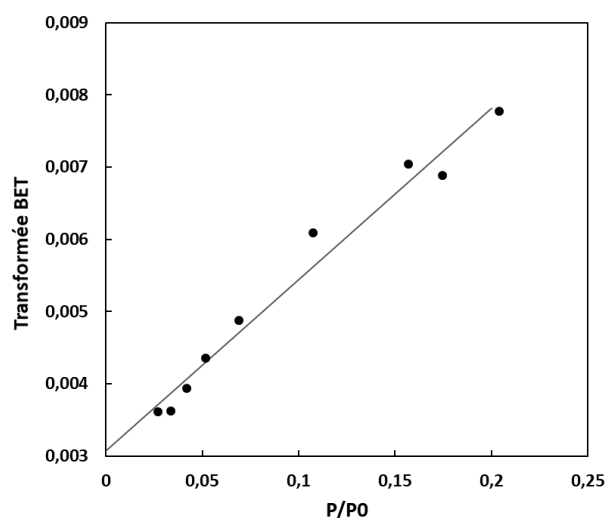


Figure II.16: Transformée BET à partir de la branche d'adsorption d'eau de Kunipia-Na

On trouve ainsi une surface spécifique de l'ordre de 106-148 m²/g, valeur de même ordre de grandeur obtenue sur des matériaux du même type : S_{BET} (Na-SWy2) = 106 m²/g (Le Forestier et al., 2010) et S_{BET} (Kunipia-G) = 112 m²/g (Massat, 2016).

Tableau II.3: Valeurs caractéristiques de la Kunipia-Na et Ca calculées à partir des isothermes de sorption à l'eau et à l'azote

	Eau	Azote					
	BET	BET			t-plot		
	S_{BET} (m ² /g)	C	V_m (cm ³ gaz/g)	S_{BET} (m ² /g)	$S_{\text{t-plot}}$ (m ² /g)	Volume micropores (cm ³ gaz/g)	S hors micropores (m ² /g)
Kunipia-Na (25-32 µm)	106,3	802	4,4	19,1	21,7	1,5	14,0
Kunipia-Ca (25-32 µm)	-	167	16,6	72,5	73,9	1,6	66,4

II.4 Bilan

Les essais de caractérisation réalisés sur la Kunipia-G ont montré qu'il s'agit bien d'une smectite de type montmorillonite sans interstratification avec de l'illite. La capacité d'échange cationique montre qu'elle est saturée à ~80% par des ions monovalents (Na^+) et ~20% par des ions divalents (Ca^{2+} et Mg^{2+}). La formule structurale donnée par [Massat et al. \(2016\)](#) est : $\text{Na}_{0,41}\text{K}_{0,01}\text{Ca}_{0,04}(\text{Si}_{3,92}\text{Al}_{0,08})(\text{Al}_{1,51}\text{Mg}_{0,37}\text{Fe}_{0,12})\text{O}_{10}(\text{OH})_2, n\text{H}_2\text{O}$.

Une étape de saturation pour homoioniser l'argile a été réalisée afin de dissocier l'évolution des pressions de gonflement de l'hydratation différenciée des cations de charge différente. L'analyse texturale par adsorption de gaz a montré que les isothermes de sorption à l'azote de la Kunipia-Na et de la Kunipia-Ca ont de par l'ensemble de leurs caractéristiques (type d'isotherme, surface spécifique, adsorption d'eau, etc.) un comportement différent vis-à-vis de l'hydratation. De même, il a été trouvé que la surface spécifique de la Kunipia-Ca est plus grande que celle sodique. Finalement, la masse volumique des grains solides déterminée par pycnométrie à l'hélium vaut $2,71 \text{ Mg/m}^3$.

Tableau II.4: Propriétés de la Kunipia G et saturé Na et Ca

Type	Kunipia-Na	Kunipia-Ca
Pourcentage de smectite	95%	
Phases accessoires	1 - 2% carbonates 2 - 3% quartz	
Granulométrie (μm)	25 - 32	
Densité des grains solides (Mg/m^3)	2,71	
CEC (mEq/100g)	109	
Cations échangeables	Na 95% ; Ca 1% ; Mg 4%	Ca 97% ; Na 1% ; Mg 2%
Surface spécifique (SSA), BET N_2 (m^2/g)	19,1	72,5

CHAPITRE III

DEVELOPPEMENTS EXPERIMENTAUX

Chapitre III Développements expérimentaux

Comme mentionné au paragraphe 1.3.1, les deux principaux mécanismes responsables du gonflement des smectites sont le gonflement cristallin et le gonflement osmotique. D'où les principales interactions argile-eau prises en considération dans cette étude sont : la répulsion des feuillets hydratés et la répulsion des couches diffuses comme illustré sur le schéma de la Figure III.1. Le but de cette étude étant d'évaluer l'effet de la température sur le comportement gonflant des smectites, différentes expérimentations ont été ainsi mises en œuvre pour appréhender cet effet dès l'échelle microscopique (gonflement cristallin et osmotique) à l'échelle macroscopique (pression de gonflement totale et capacité de rétention d'eau).

En premier lieu, nous avons réalisé des analyses de diffraction de rayons X sur des lames orientées de Kunipia-Na et -Ca en conditions d'humidité relative et de température contrôlées. Ces acquisitions nous permettent d'évaluer l'effet de la température sur le gonflement cristallin en milieu non confiné.

En parallèle, on a mené des essais de gonflement drainés à volume constant sur des échantillons compactés de Kunipia-Na et -Ca à des températures allant de 25°C à 150°C. Une comparaison des résultats de ces essais nous permet de conclure sur l'effet de la température sur la pression de gonflement totale en fonction de la densité sèche, la nature des cations interfoliaires et la force ionique de la solution hydratante.

D'une autre part, les cellules œdométriques en PEEK conçues pour les essais de gonflement permettent également de réaliser des acquisitions WAXS in-operando sur les échantillons compactés en vue de suivre l'évolution de leur état d'hydratation au cours du gonflement à volume constant. On cherche donc à associer l'évolution de la pression de gonflement totale à un processus microscopique: le gonflement cristallin. Dans ce cadre, des essais de gonflement ont été réalisés dans différentes conditions physico-chimiques afin d'évaluer leurs impacts sur le gonflement de la Kunipia à la fois à l'échelle microscopique et macroscopique.

Et finalement l'acquisition d'isothermes d'adsorption d'eau à $T=25^{\circ}\text{C}$ et en température de la Kunipia-Na et -Ca en milieu confiné et non confiné nous permet d'étudier l'effet de la température sur la capacité de rétention d'eau.

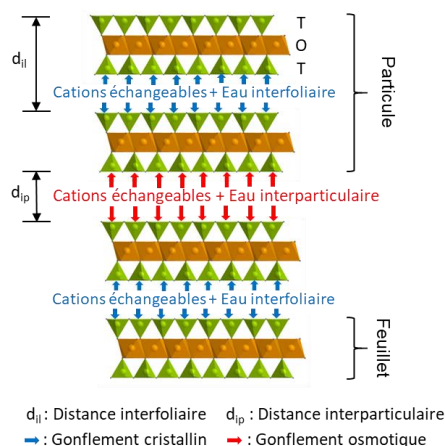


Figure III.1: Schéma illustrant le gonflement cristallin et osmotique d'un agrégat de smectite

III.1 Analyse de diffraction de rayon X (DRX) en conditions d'humidité relative et de température contrôlées

III.1.1 Principe

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique qui permet d'identifier les phases cristallines présentes dans un matériau par comparaison avec les références cristallines répertoriées par [Brown et Brindley \(1980\)](#). L'analyse de certaines raies des diffractogrammes obtenus nous apporte également des informations sur la distance basale apparente des smectites et la nature di- ou tri-octaédrique de la phase argileuse. Cette technique est basée sur le principe de diffusion des rayons à travers la matière par les éléments chargés qui la constituent notamment les électrons. La quantité de rayonnement diffusé à travers les solides cristallins, où les éléments diffusants sont périodiquement disposés, est prépondérante dans les directions où les rayons diffusés sont en phase. Ce phénomène qu'on appelle diffraction peut être interprété par la loi empirique de Bragg conçue par W.H et W.L Bragg vers 1915. Cette dernière suppose que les atomes sont rangés dans des plans imaginaires perpendiculaires au vecteur de diffraction (c'est-à-dire perpendiculaire à la bissectrice de l'angle formé entre le faisceau incident et le faisceau diffusé) ([Figure III.2](#)). Si on considère λ la longueur d'onde du rayon incident et d la distance interréticulaire du plan cristallin diffractant (caractéristique du réseau cristallin du matériau étudié), alors les directions 2θ pour lesquelles on observe des pics d'intensité vérifient la relation suivante de Bragg :

$$2 d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{III.1})$$

avec θ , l'angle d'incidence ($2\theta = 0$ est la direction du rayon incident) et n , nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion.

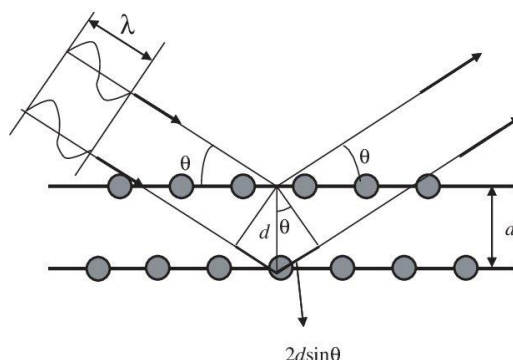


Figure III.2 : Principe de la loi de Bragg ([Nakamura, 2015](#))

III.1.2 Conditions expérimentales

Afin d'évaluer l'effet de la température sur le gonflement cristallin des smectites étudiées en milieu non confiné, on cherche à suivre l'évolution de la distance basale de la Kunipia-Na et Ca par analyse de diffraction de rayons X (DRX) sur des lames orientées tout en augmentant l'humidité relative du milieu pour des températures de 25°C et de 80°C.

Ainsi, des lames orientées ont été préparées pour chaque échantillon en séchant à température ambiante des suspensions de Kunipia-Na et Kunipia-Ca que l'on dépose à l'aide d'une pipette sur une lame de verre rainurée.

Les diffractogrammes de cette étude sont obtenus à l'aide du diffractomètre D8 (Bruker) muni d'une anticathode de cuivre ($\lambda=1,541 \text{ \AA}$) fonctionnant à 40 kV et 40 mA et d'un détecteur LynXeye XE 1D couplé à une chambre Anton Paar CHC+ et à un générateur d'humidité modulaire produit par Projekt Messtechnik. Les échantillons sont mesurés en mode de réflexion « Bragg Brentano » sur un domaine angulaire de $3,5 - 40^\circ 2\theta \text{CuK}\alpha$ avec un pas de $0,03^\circ 2\theta$. Une fois introduites dans la chambre CHC+, les dépôts orientés de Kunipia sont équilibrés à l'humidité relative (HR) et la température (T) souhaitées puis analysées en maintenant ces conditions (T ; HR). L'humidité relative est contrôlée à l'aide d'un hygromètre placé à proximité de l'échantillon. A noter que toutes les acquisitions sont réalisées à partir d'un état sec.

L'analyse des raies (00 ℓ) des diffractogrammes acquis nous permet d'estimer, grâce à la loi de Bragg, la distance basale apparente séparant les feuillets de montmorillonite. Une analyse préliminaire sous vide de cette raie à différentes températures nous permet de déterminer les conditions initiales qu'il faut imposer pour partir de l'état sec le plus optimal. Différentes conditions de séchage ont été imposées sur la Kunipia-Na et -Ca pour évaluer l'état d'hydratation en fonction de l'occupation cationique. Des diffractogrammes ont été acquis pour ces différentes conditions (Figure III.3 et Figure III.4). On rappelle que la distance basale moyenne normalement mesurée à l'état sec correspondant à un état proche de 0 couche d'eau adsorbée (0W) vaut approximativement $9,6 \text{ \AA}$ (paragraphe I.3.1.1).

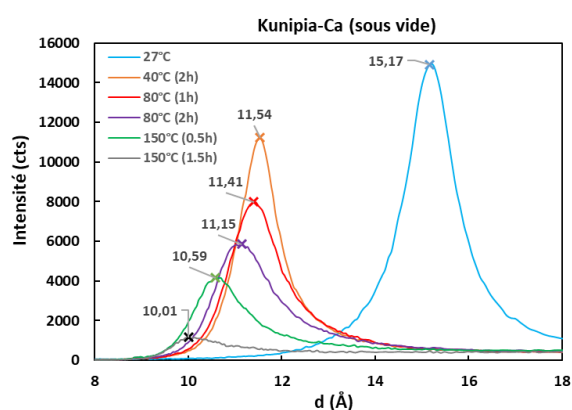


Figure III.3: Distance interfoliaire (001) de la Kunipia-Ca soumise à différentes conditions de séchage sous vide

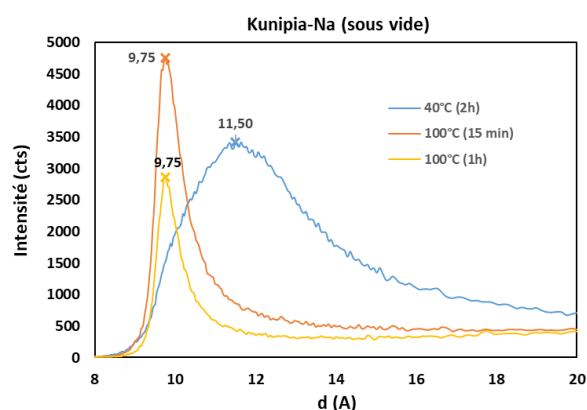


Figure III.4: Distance interfoliaire (001) de la Kunipia-Na soumise à différentes conditions de séchage sous vide

Il se trouve que l'état sec optimal de la Kunipia-Ca (position apparente $d=10,01 \text{ \AA}$) est atteint en la chauffant à 150°C pour 1,5h (Figure III.3) tandis qu'un séchage à 100°C pour 1h a été suffisant pour la Kunipia-Na (position apparente $d=9,75 \text{ \AA}$) (Figure III.4). Toutefois, pour les analyses DRX et tous les essais réalisés dans le cadre de cette thèse, les lots de Kunipia-Na et Ca utilisés sont étuvés au préalable à 150°C pour une durée suffisamment longue.

Comme mentionné au paragraphe I.3.1.1, les smectites divalentes s'hydratent plus rapidement que les smectites monovalentes. Ainsi, la plupart des analyses DRX qu'on retrouve dans la littérature concernant l'hydratation des smectites divalentes ne montrent aucune phase de

transition entre l'état sec et l'état correspondant à l'adsorption de la première couche d'eau: une fois le processus d'hydratation commencé, une couche d'eau est directement adsorbée entre les feuillets (Cases et al., 1997; Caballero et al., 2004; Ferrage et al., 2007; Villar, 2007). En effet, il est difficile de comprendre le comportement gonflant des smectites, surtout durant les transitions entre deux états d'hydratation, si l'humidité est largement incrémentée car la distance basale peut significativement changer sur un très petit intervalle d'humidité relative. Pour cette raison, on cherche à visualiser en détail le processus d'hydratation des montmorillonites calciques mais également de celles sodiques surtout pour des humidités relatives inférieures à 10%. Ainsi, les acquisitions DRX ont été réalisées sur tous les échantillons à partir de l'état sec en suivant la même séquence de HR suivante: 0 ; 5 ; 8 ; 10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 ; 60 ; 70 ; 80 ; 90 ; 95%. Une fois l'état quasi-saturé atteint (HR=95%), un cycle de désorption est acquis dans l'ordre inverse de HR imposé à l'adsorption, comme illustré dans le graphe de la Figure III.5.

L'alternance des deux chemins adsorption-désorption nous permet de détecter si un comportement hystérétique existe entre l'hydratation et la déshydratation. A noter que, pour des températures supérieures à 50°C, il est impossible d'imposer de fortes humidités relatives sans atteindre le point de rosée. L'humidité maximale ainsi atteinte à 80°C ne dépasse pas 70% (Figure III.5). Pour chaque palier d'humidité, on laisse l'échantillon s'équilibrer pour une durée minimale de 30 min avant de réaliser l'analyse DRX, en vérifiant si la position de la (001) ne varie pas. Une dernière mesure a été effectuée au bout de 2,5 heures à HR= 95% (T=25°C) et HR=70% (T=80°C) pour s'assurer que l'état d'hydratation atteint à cette humidité correspond à un état d'équilibre (plus de déplacement de la (001)).

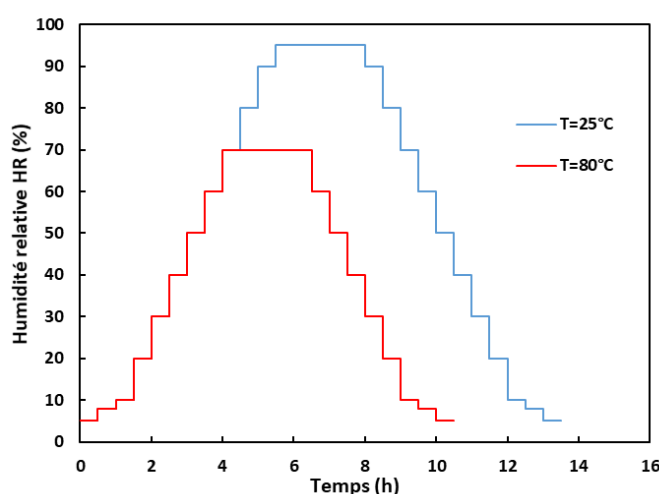


Figure III.5 : Chemins d'adsorption-désorption suivis à T=25°C et T=80°C

III.2 Essais de gonflement drainés à volume constant

Dans cette partie, on présente le dispositif développé dans le cadre de cette étude permettant d'évaluer la pression de gonflement générée par l'hydratation des smectites à volume constant en fonction des conditions physico-chimiques et de la température. Ce dispositif permet également de suivre, parallèlement à la pression de gonflement, l'évolution de l'état d'hydratation à l'échelle des feuillets par des acquisitions WAXS (Wide Angle X-ray Scattering) in-situ et en temps réel.

Le développement de ce dispositif repose sur la conception d'un œdomètre miniaturisé modifié à partir des travaux de [Massat et al. \(2016\)](#) pour répondre aux besoins de notre étude tout en tenant compte des différentes contraintes induites par les essais prévus. Ainsi la nouvelle cellule œdométrique a été conçue de façon à optimiser le temps mis sur les essais de gonflement, l'encombrement et la puissance de la ligne SAXS/WAXS de laboratoire permettant un suivi en temps réel de l'état d'hydratation sans modifier la pression de gonflement.

En conclusion, ce dispositif permet d'appréhender l'effet des conditions physico-chimiques et de température sur le gonflement des smectites à l'échelle macroscopique (pression de gonflement) et microscopique (gonflement cristallin) en cours de saturation. Dans un premier temps, le dispositif développé (œdomètre et systèmes d'injection et de montée en température) est présenté en détail. Ensuite, la procédure de validation du fonctionnement de l'œdomètre est présentée. Pour finir, on détaille les conditions expérimentales qu'on prévoit de tester dans le cadre de ces essais afin d'évaluer leurs effets sur la pression de gonflement. La méthode de suivi de l'état d'hydratation par analyses WAXS fait l'objet du paragraphe [III.3](#).

III.2.1 Présentation de l'œdomètre développé

Plusieurs méthodes expérimentales permettent de suivre le gonflement des argiles aux échelles macroscopique et microscopique (essai œdométrique à volume constant, diffraction de rayons X (DRX), WAXS, SAXS, suivi de porosités par microtomographie de rayons X, MEB, MET et adsorption de gaz). Toutefois, elles sont généralement réalisées séparément dans différentes études ou successivement dans une même étude sans préserver l'état de l'échantillon et les conditions expérimentales lors des observations à l'échelle microscopique.

C'est ainsi que la plupart des cellules œdométriques classiques (comme celles de [Oscarson et al. \(1990\)](#) et [Komine et Ogata \(2003\)](#)) est adaptée à un suivi macroscopique de la pression et/ou du potentiel de gonflement des échantillons pluri-centimétriques sans permettre de suivre simultanément la microstructure. D'une autre part, certains dispositifs contraignant l'échantillon à volume constant ont été conçues pour suivre différents paramètres à l'échelle de la microstructure (par exemple les évolutions de l'état d'hydratation et de la porosité inter-agrégats) mais sans assurer un suivi simultané de la pression de gonflement ([Kozaki et al., 2001b](#); [Van Geet et al., 2005](#); [Devineau et al., 2006](#); [Tomioka et al., 2010](#); [Holmboe et al., 2012](#)).

Dans ce but, on a développé un dispositif expérimental permettant d'assurer sur une même éprouvette un suivi couplé du gonflement en milieu confiné, à savoir de la pression de gonflement totale à l'échelle macroscopique et du gonflement cristallin par analyse WAXS à l'échelle microscopique. Ces suivis impliquent donc un dimensionnement spécifique de la cellule œdométrique tenant compte des contraintes induites par chacun d'eux :

- Pour le suivi macroscopique, la cellule doit être mécaniquement résistante (c.-à-d. absence de déformation) à la pression de gonflement générée par l'hydratation des smectites (dizaine de MPa) et à 150°C. Elle doit être aussi adaptée à l'injection des solutions salines (Massat, 2016).
- La taille de l'échantillon doit permettre d'acquérir des données de pressions de gonflements identiques à des essais normalisés sans avoir d'effet de bord.
- Pour le suivi in-situ de l'état d'hydratation, la cellule doit être adaptée aux conditions d'utilisation du diffractomètre WAXS. En d'autres termes, elle doit être transparente aux rayons X. Le dimensionnement de la cellule doit aussi être réalisé de façon à avoir une bonne résolution des images acquises.

III.2.1.1 Conception et dimensionnement

La cellule œdométrique conçue dans le cadre de cette thèse est constituée en PEEK (polyether ether ketone) ; un matériau qui est à la fois léger, résistant mécaniquement et transparent aux rayons X permettant ainsi de réaliser simultanément des essais de gonflement à volume constant et des acquisitions in-situ. Ce matériau a été également sélectionné par Van Geet et al. (2005), Harjupatana et al. (2015) et Massat et al. (2016) pour réaliser des suivis tomographiques des échantillons d'argile en cours de saturation. Le PEEK utilisé dans notre cas est le TECAPEEK CF 30 pour sa résistance renforcée par l'ajout de 30% de fibre en carbone (module de Young : 18,5 GPa et module élastique : 215 MPa).

La perméabilité de l'argile étant de l'ordre de 10^{-12} m/s, la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre de pression de gonflement est significativement importante (de l'ordre de plusieurs mois). Toutefois, cette durée dépend de la taille des échantillons d'argile testés ; elle est d'autant plus importante que l'échantillon est grand. D'où l'intérêt de réaliser des essais à petite échelle au laboratoire. Ainsi, et dans le même intérêt, on réduit les dimensions de la cellule à partir des travaux de Massat et al. (2016) de façon que l'échantillon ait un diamètre et une hauteur de (9 x 9 mm²). La réduction du diamètre de la cellule œdométrique permet également d'améliorer la résolution des acquisitions in-situ réalisées au cours de l'hydratation. L'épaisseur de la paroi de la cellule a été aussi réduite à 3 mm pour atteindre un rapport signal/bruit satisfaisant. Toutefois, il faut toujours veiller à ce que la miniaturisation de la cellule ne modifie pas la pression de gonflement. Ainsi, on cherche à valider notre cellule en comparant le résultat d'un essai réalisé avec ce dispositif miniaturisé à un autre réalisé avec un œdomètre conventionnel classique (paragraphe III.2.2).

La cellule est constituée d'un corps cylindrique creux et de deux pistons dotés d'un canal d'injection de solution. Le piston inférieur se visse à l'extrémité basse du corps de la cellule tandis que le piston supérieur est bloqué contre le cylindre par une clé en PEEK (Figure III.6). L'éprouvette ainsi insérée entre les deux pierres poreuses comme montré sur le schéma de la Figure III.7, est maintenue à volume constant. Les pierres poreuses utilisées sont en acier fritté dont la porosité élevée (~ 40%) permet une circulation facile du fluide. Quant aux joints toriques utilisés, ils assurent l'étanchéité entre les pistons et la paroi du corps de cellule.

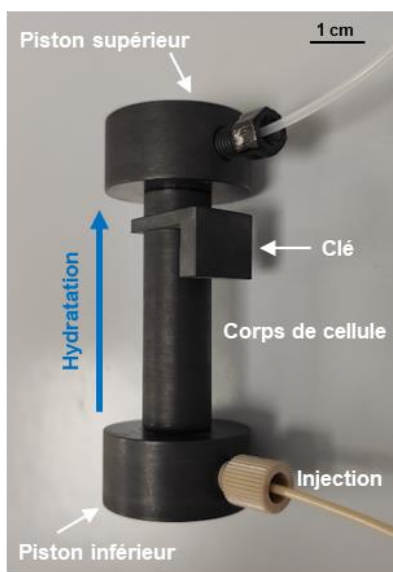


Figure III.6: Photo de la cellule œdométrique miniaturisée

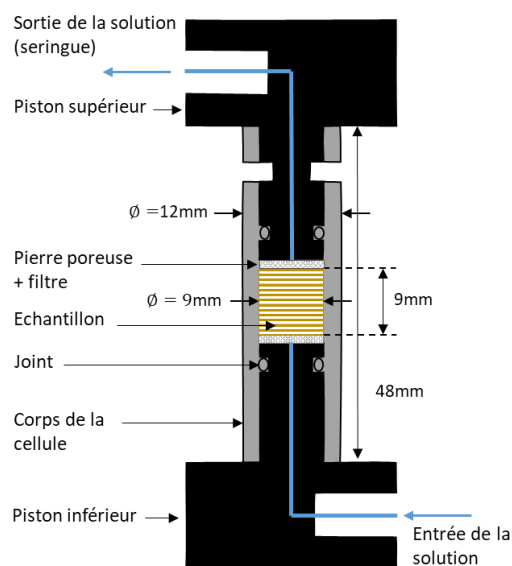


Figure III.7: Schéma de la cellule œdométrique miniaturisée

III.2.1.2 Mode opératoire

Compactage de l'échantillon

La Kunipia sèche (étuvée au préalable à 150°C) est progressivement remplie et compactée en 4 étapes dans la cellule à l'aide d'un entonnoir et d'un piston métallique (Figure III.8). Un dernier compactage aux densités sèches désirées est réalisé à l'aide d'une presse hydraulique à la vitesse de (1 bar/min) jusqu'à ce que le piston de compactage vienne affleurer avec le corps de cellule (Figure III.9). La cellule est ensuite scellée le plus rapidement possible à l'aide de la clé pour limiter au maximum le rebond de l'éprouvette par rapport à sa hauteur de compactage. Toutefois, un rebond d'environ 0,15 mm ou éventuellement un sur-compactage du même ordre sont possibles entraînant ainsi une légère variation de la densité sèche d'environ $\pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ par rapport à la densité théorique souhaitée. Cette procédure de compactage est réalisée le plus rapidement possible pour éviter que l'échantillon ne se réhydrate au contact avec l'air ambiant. A savoir que toutes les éprouvettes de ces essais ont suivi la même procédure de compactage.

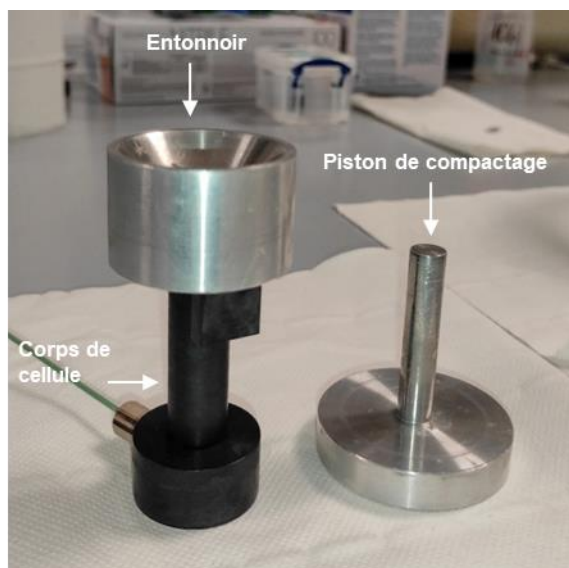


Figure III.8: Compactage manuel de l'échantillon à l'aide d'un entonnoir et d'un piston

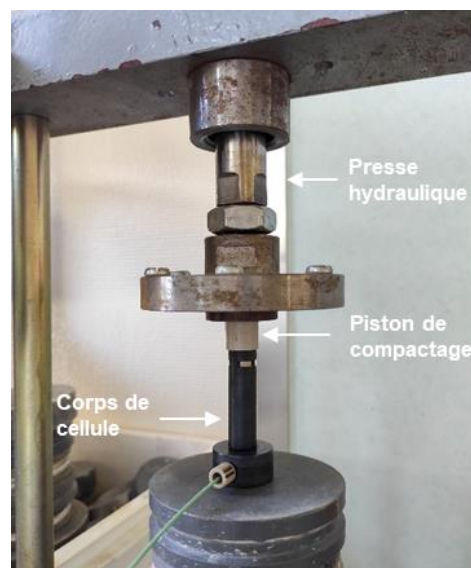


Figure III.9: Compactage avec une presse hydraulique

Mise en place de la cellule et procédure d'utilisation

Une fois que l'éprouvette est compactée au centre de la cellule et le piston supérieur est mis en place et bloqué contre le corps de la cellule à l'aide de la clé, la cellule est placée sous un bâti œdométrique muni d'un capteur de force et d'un capteur LVDT ([Figure III.10](#)).

Le capteur de force en appui sur le piston supérieur est vissé contre un vérin fixant ainsi le système (capteur, cellule) et maintenant le volume de l'échantillon constant. Le contact entre la cellule et le capteur de force est assuré en appliquant une légère précharge d'environ 15 à 20 N. Cette précharge permet également de maintenir la hauteur de l'échantillon constante une fois que la clé est retirée avant le début de l'essai. Le piston supérieur, lui, est connecté à une seringue vide afin d'isoler l'échantillon de l'atmosphère (l'air ambiant).

Dès que la solution est injectée dans la cellule à travers le piston inférieur, la force de gonflement verticale générée par l'hydratation de la smectite à volume constant est suivie en fonction du temps par contact entre le piston supérieur et le capteur de force. Le capteur LVDT permet également de mesurer le déplacement minimal du piston supérieur (quelques μm), lié au jeu mécanique entre les différentes parties de la cellule.

Les valeurs de la force de gonflement et du déplacement mesurées par les capteurs utilisés sont automatiquement enregistrées dans une base de donnée. Il est ainsi possible de suivre l'évolution de la pression de gonflement en fonction du temps. Une fois la pression de gonflement cesse d'évoluer et atteint l'équilibre final, l'essai de gonflement est arrêté. L'injection de la solution est ainsi coupée et le capteur de force est dévissé pour pouvoir démonter la cellule. L'échantillon d'argile hydraté est ensuite rapidement récupéré et pesé à l'aide d'une balance de précision. La teneur en eau finale à l'état stable de pression est enfin déterminée par étuvage à 150°C.

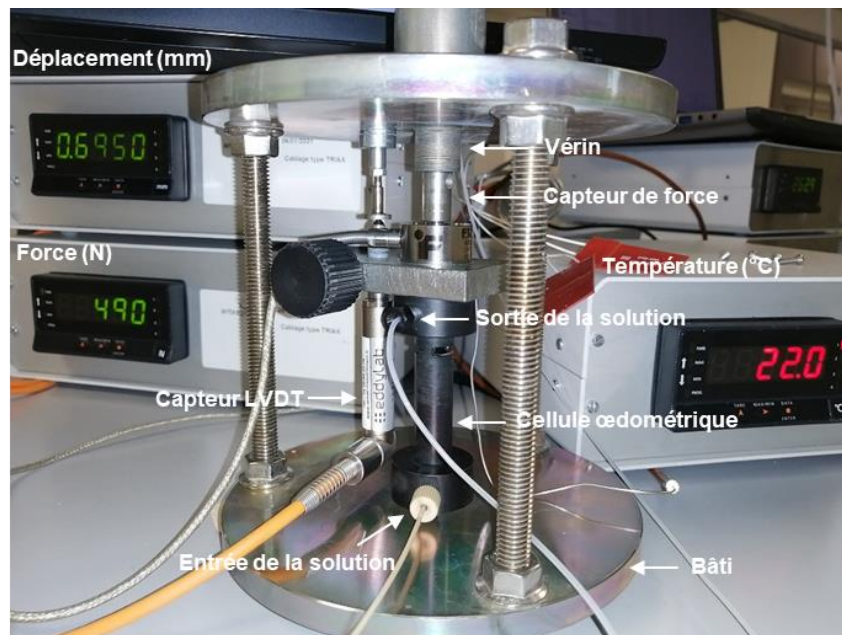


Figure III.10: Cellule placée sous un bâti œdométrique

Système d'injection

A 25°C, la solution est injectée dans la cellule à travers le piston inférieur sous une charge hydraulique constante de 1m. Plus précisément, une ampoule remplie de 30 ml de solution et placée à l'envers à une hauteur de 1m de la cellule œdométrique alimente l'échantillon sous une pression hydrostatique de ($\rho \cdot g \cdot h = 10^{-1}$ bar).

Un robinet à 4 raccords contrôle la circulation dans les tuyaux auxquels il est connecté. A savoir que le vide est appliqué dans le tuyau relié au piston inférieur de la cellule à l'aide d'une seringue juste avant l'injection de la solution pour éviter que des bulles d'air ne soient piégées dans le canal pouvant ainsi bloquer la circulation de la solution.

Pour les essais de gonflement menés à une température supérieure à 25°C, la solution hydratante est portée à la même température que celle de l'échantillon. A cet effet, un dispositif permettant de chauffer la solution dans sa phase liquide a été mis en place (Figure III.11) ; la solution hydratante est remplie dans un réacteur en acier inoxydable sous pression qu'on chauffe avec un corps chauffant métallique à la température de consigne de l'essai. La température de la solution est mesurée en continu à l'aide d'une sonde qu'on immerge dans le réacteur. Dans ce cas, l'injection de la solution est effectuée sous pression dont la valeur dépend de la température de l'essai : C'est ainsi que la pression est réglée selon le diagramme de phases illustré dans la Figure III.12 pour conserver un état liquide de la solution en fonction de la température de consigne ($T > 25^\circ\text{C}$).

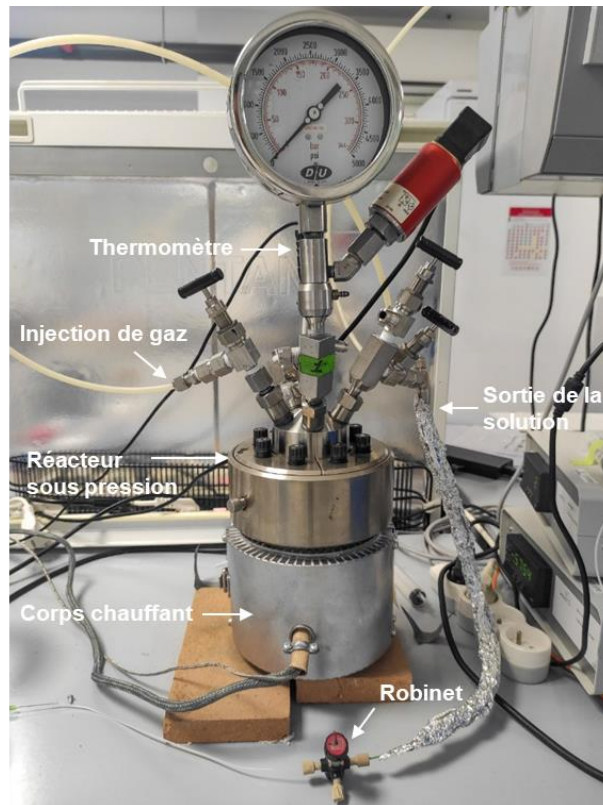


Figure III.11: Système d'injection à $T > 25^{\circ}\text{C}$

Deux méthodes d'injection sont utilisées pour les essais à 25°C et pour ceux à des températures supérieures à 25°C . Afin d'évaluer l'influence de la pression d'injection sur la pression de gonflement, deux essais équivalents (Kunipia-Na de densité $1,4 \text{ g/cm}^3$ hydraté à température ambiante avec $[\text{NaCl}] = 10^{-1} \text{ M}$) ont été réalisés avec les deux méthodes d'injection (sous une pression de 1,5 bars et sous une charge hydraulique de 1m, 10^{-1} bars). Les résultats illustrés dans le graphe de la Figure III.13 montrent que, dans le cadre de nos essais, la pression de gonflement est indépendante de la pression d'injection.

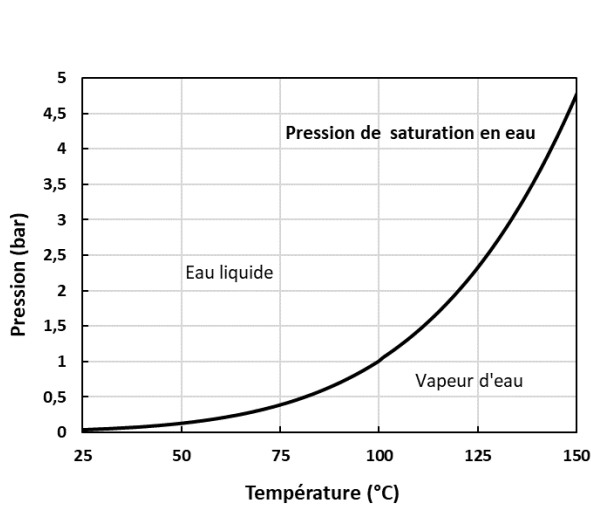


Figure III.12: Diagramme de phases (P ; T)

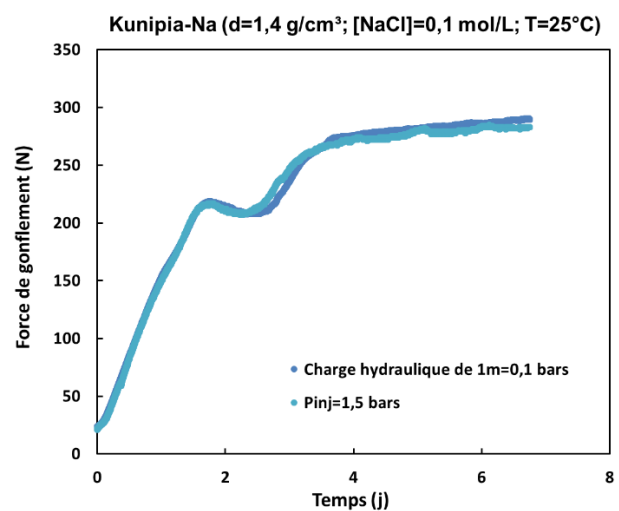


Figure III.13: Effet de la pression d'injection de la solution hydratante sur la pression de gonflement

Système de montée en température

Concernant les essais de gonflement réalisés à $T > 25^{\circ}\text{C}$, deux protocoles expérimentaux ont été mis en place :

Le premier protocole consiste à placer le bâti œdométrique à l'intérieur d'une étuve (Figure III.14). Ainsi, tout le dispositif est porté à la température de consigne et équilibré pour environ 24h avant le début de l'hydratation. Ce protocole a été suivi pour les essais réalisés à des températures inférieures à 80°C .

Le deuxième protocole consiste à chauffer exclusivement le corps de la cellule grâce à un corps chauffant cylindrique creux placé entre les deux pistons (Figure III.15). Cette technique de chauffage a été utilisée pour les essais réalisés à des températures supérieures ou égales à 80°C . Afin de limiter au plus l'échange thermique avec l'air ambiant, on place le bâti œdométrique à l'intérieur d'une boîte en polystyrène. Pour cette méthode, la température de l'échantillon est mesurée en continu à l'aide d'un thermocouple encastré dans le piston supérieur dont le bout est en contact avec l'extrémité supérieure de l'éprouvette. Une fois le corps chauffant connecté au courant électrique et la température de consigne indiquée, la température du corps chauffant est contrôlée par un thermo contrôleur : Ce dernier enregistre la température mesurée à l'aide du thermocouple et la compare à la température de consigne. Si la température enregistrée est inférieure à la température de consigne, l'alimentation du corps chauffant est activée pour augmenter sa température, mais lorsque la température de l'échantillon dépasse la température de consigne, l'alimentation est coupée. Comme pour la première méthode de montée en température (l'étuve), la cellule est équilibrée à la température de consigne pour 24h avant le début d'injection de la solution.

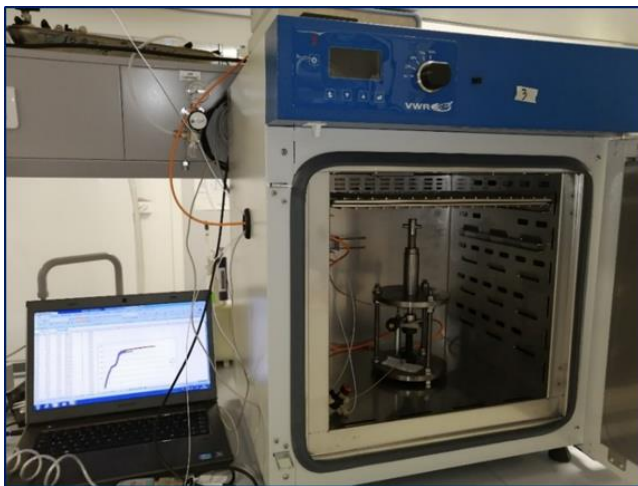


Figure III.14: Œdomètre placé à l'intérieur d'une étuve



Figure III.15: Cellule chauffée avec un corps chauffant

Dès que la cellule est chauffée (grâce à l'étuve ou le corps chauffant), la force mesurée par le capteur monte très rapidement. Ceci est dû à la dilatation thermique des différentes parties du système expérimental lors de la montée en température. Comme pour la méthode d'injection, l'hydratation et le suivi en continu de la pression de gonflement ne sont acquis que lorsque le système est stable thermiquement. Lorsque le système a atteint sa température de consigne et

que la force est stabilisée, la pré-charge est redescendue à 15-20 N, comme pour les essais à 25°C.

Etant donné que les essais de gonflement à $T > 25^{\circ}\text{C}$ ont été réalisés avec deux systèmes différents de montée en température (étuve et corps chauffant), l'influence de la méthode de chauffage sur la pression de gonflement a été évaluée. Ainsi, deux essais similaires (Kunipia-Na de densité $1,4 \text{ g/cm}^3$ hydraté avec $[\text{NaCl}] = 10^{-1}\text{M}$, $T = 60^{\circ}\text{C}$) ont été réalisés avec les deux méthodes de chauffage (étuve et corps chauffant). Le graphe de la Figure III.16a illustrent les résultats des deux essais réalisés. A savoir que dans le cas du corps chauffant, la régulation de la température, asservi par un thermocouple, engendre une fluctuation de la force de gonflement mesurée de $\pm 30 \text{ N}$ à $T=60^{\circ}\text{C}$ et $\pm 100 \text{ N}$ à $T=150^{\circ}\text{C}$. La moyenne glissante est calculée pour lisser la courbe de force (Figure III.16b). La comparaison des résultats obtenus ne montre aucune influence de la méthode de chauffage sur la pression de gonflement mesurée.

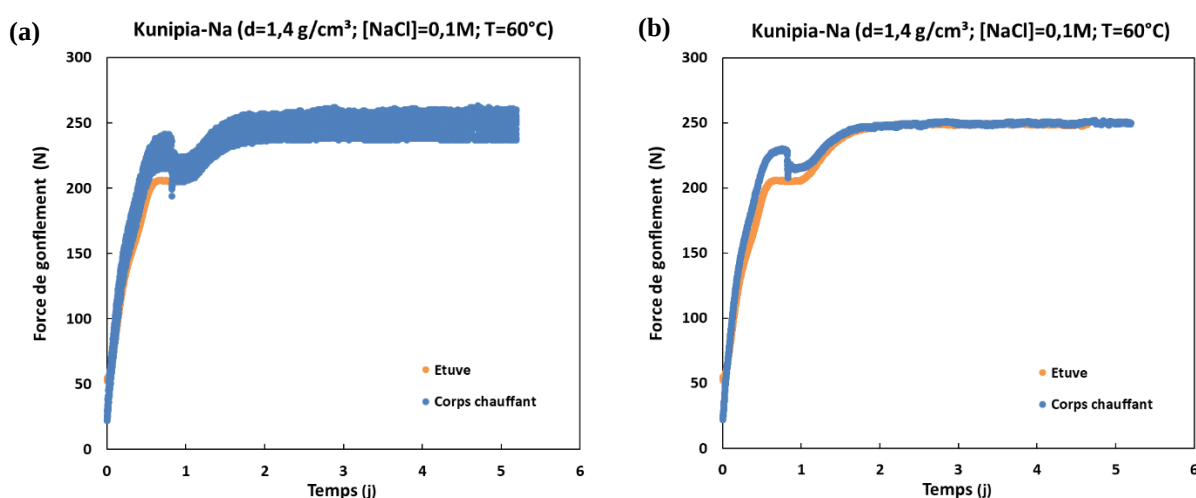


Figure III.16: Comparaison des méthodes de chauffage sur la pression de gonflement (a) courbe avec fluctuation de la force et (b) courbe lissée en calculant la moyenne pondérée pour un même essai œdométrique.

III.2.2 Validation du dispositif

Comparaison avec un œdomètre classique

Les travaux de Massat (2016) avait montré l'effet de la diminution du diamètre des échantillons sur les valeurs de pression de gonflement mesurées. La diminution du diamètre de l'échantillon engendre une diminution de la pression de gonflement, tout en conservant des valeurs absolues proches de celle mesurées sur des œdomètres conventionnels. Les cellules étant modifiées des travaux de Massat (2016), avec un diamètre équivalent, des essais comparatifs avec des essais conventionnels n'ont pas été entrepris dans ce travail de thèse.

Vérification de la répétabilité des essais, la reproductibilité des cellules et la sensibilité des capteurs

Trois cellules œdométriques identiques ainsi que trois bâtis équipés chacun d'un capteur de force et d'un capteur LVDT ont été utilisées dans le cadre de cette thèse. Ces bâtis sont

numérotés M1, M2 et M3. Les cellules œdométriques associées sont respectivement nommées C5, C2 et C4. Une phase préliminaire aux essais prévus a consisté à vérifier la répétabilité des essais ainsi que la sensibilité des capteurs et la reproductibilité des cellules.

Des essais de gonflement à volume constant ont été répétés plusieurs fois dans les mêmes conditions en utilisant la même cellule œdométrique et les mêmes capteurs afin de vérifier la répétabilité des essais. Ainsi, un essai de gonflement a été réalisé deux fois sur un échantillon de Kunipia-Na compacté à $d=1,6 \text{ g/cm}^3$ et hydraté avec $[\text{NaCl}]=1\text{M}$ à $T=60^\circ\text{C}$ en utilisant le dispositif M1(C5). Un autre essai de gonflement réalisé sur un échantillon de Kunipia-Na compacté à $d=1,4 \text{ g/cm}^3$ et hydraté avec $[\text{NaCl}]=10^{-1}\text{M}$ à $T=25^\circ\text{C}$ a été répété deux fois avec le dispositif M2(C2). Les résultats illustrés dans le graphe de la [Figure III.17](#) confirment la bonne répétabilité des essais sur chacun des dispositifs.

Néanmoins, dans le but de vérifier la reproductibilité des cellules ainsi que la sensibilité des capteurs, on a répété plusieurs fois un même essai de gonflement sur un échantillon de Kunipia-Na de densité $1,4 \text{ g/cm}^3$ et hydraté avec $[\text{NaCl}]=10^{-4}\text{M}$ à $T=25^\circ\text{C}$ mais avec différentes configurations de cellules et capteurs. C'est ainsi que l'essai a été réalisé deux fois en utilisant la cellule C5 mais avec différents bâtis (M1 et M2). Ceci nous permet de vérifier si les capteurs ont la même sensibilité. En outre, pour vérifier la reproductibilité des cellules, ce même essai a été répété deux fois avec les capteurs du bâti M2 mais en utilisant différentes cellules (C5 et C2). Les résultats de ces essais rapportés dans le graphe de la [Figure III.18](#) montrent que les cellules œdométriques sont très reproductibles (erreur: 3%) et les capteurs ont quasiment la même sensibilité (erreur: 5%).

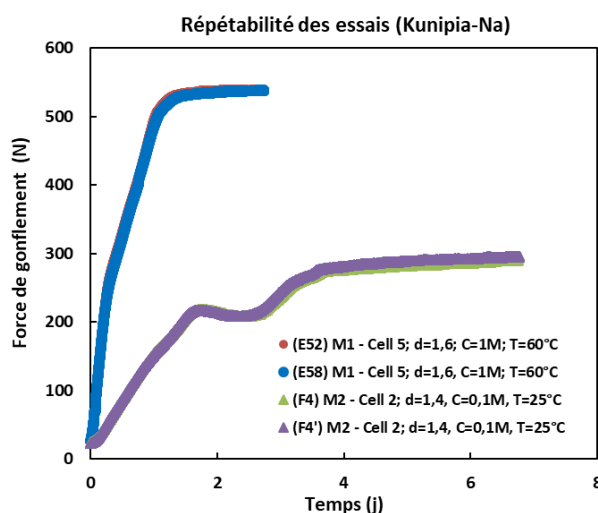


Figure III.17: Vérification de la répétabilité des essais

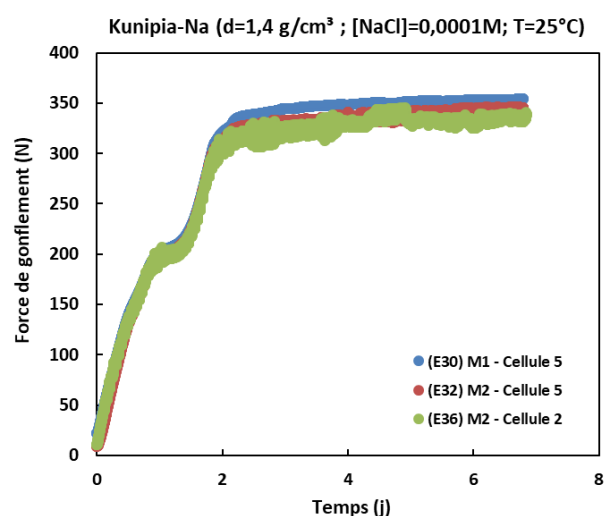


Figure III.18: Vérification de la reproductibilité des cellules et la sensibilité des capteurs

Toutefois, afin de limiter toute erreur due à des éventuelles différences entre les cellules et les capteurs facilitant ainsi l'identification des effets des conditions physico-chimiques et de température sur la pression de gonflement, chaque dispositif (cellule et capteur) a été associé à une série d'essai réalisée à la même densité. Ainsi, les essais réalisés sur les échantillons compactés à des densités de $1,4$; $1,5$ et $1,6 \text{ g/cm}^3$ sont respectivement conduits avec les dispositifs M2 (C2) ; M1 (C5) et M3 (C4).

III.2.3 Conditions expérimentales

Une série d'essais de gonflement a été réalisée dans différentes conditions physico-chimiques et de température afin d'évaluer leur impact sur la pression de gonflement.

Granulométrie

La Kunipia-G telle reçue du fournisseur est constituée de plaquettes millimétriques (Figure II.1). Cet aspect est très probablement dû aux étapes de purification du matériau et plus particulièrement à une étape finale de lyophilisation. Une fois homoionisée, cette smectite a été ensuite broyée dans un bol en agate et tamisée à des granulométries inférieures à 500 ; 200 ; 100 ; 50 ; 32 et 25 μm . Ensuite, des essais de gonflement ont été réalisés sur des échantillons de Kunipia-Na compactés à $d=1,4 \text{ g/cm}^3$ et hydratés avec $[\text{NaCl}]=10^{-4}\text{M}$ à $T=25^\circ\text{C}$ à partir des différents lots broyés afin d'évaluer l'effet de la granulométrie sur la pression de gonflement.

Densité sèche

La densité sèche étant un paramètre majeur sur la pression de gonflement (paragraphe I.4.2.1), différentes densités sèches de 1,4 ; 1,5 et 1,6 g/cm^3 ont été étudiées. La Kunipia a été compactée à l'intérieur de la cellule œdométrique selon la procédure de compactage présentée dans le paragraphe III.2.1.2.

Type de cation interfoliaire

La majorité des essais de gonflement recensés dans la littérature ont été réalisés sur des bentonites naturelles poly-cationiques. Afin de s'affranchir de l'effet des minéraux accessoires et de la variabilité de valence des cations interfoliaires sur la pression de gonflement, l'ensemble des essais ont été réalisé sur une montmorillonite purifiée (Kunipia-G) et homoionisée (Na et Ca) (paragraphe II.2). Ainsi deux lots de Kunipia ont fait le sujet d'étude de nos essais : Kunipia-Na et Kunipia-Ca.

Force ionique

La force ionique étant un paramètre dont dépend la pression de gonflement (paragraphe I.4.2.4), on envisage de réaliser des essais de gonflement à volume constant en hydratant notre montmorillonite avec des solutions de concentration 10^{-4} et 10^{-1} M . Afin de s'affranchir de l'effet de l'échange cationique sur le comportement gonflant de nos lots homoionisés, la Kunipia-Na et la Kunipia-Ca ont été saturées respectivement avec des solutions de NaCl et CaCl_2 .

Température

Très peu de données de pression de gonflement en température sont disponibles dans la littérature et montrent des comportements contradictoires (paragraphe I.4.2.6). L'effet de la température sur la pression de gonflement des bentonites n'étant pas toujours clairement identifié, ce paramètre sera évalué sur des échantillons de Kunipia-Na et Kunipia-Ca compactés à différentes densités. Les températures ainsi testées sont : 25°C ; 60°C ; 80°C ; 100°C et 150°C .

III.3 Essai couplé in-operando de suivi de l'état d'hydratation et de la pression de gonflement pour des poudres en condition œdométrique

Les propriétés d'hydratation des smectites ont été largement caractérisées par analyses DRX à partir de l'évolution de la distance basale apparente $d(001)$ en fonction de l'humidité relative (HR%) (Méring and Glaeser, 1954; Norrish, 1954a; Harward and Brindley, 1964; Glaeser et al., 1967; Glaeser and Méring, 1968; Harward et al., 1969; Sposito and Prost, 1982; Watanabe and Sato, 1988; Sato et al., 1992; Yamada et al., 1994; Bérend et al., 1995; Laird, 1996; Tamura et al., 2000). Cependant, compte-tenu de la difficulté de réaliser des acquisitions DRX pendant l'hydratation sur des échantillons compactés et confinés, la plupart de ces analyses ont été réalisées sur des poudres d'argile en conditions de gonflement libre. Ainsi, la plupart des données DRX trouvées dans la littérature sont difficilement transposables aux conditions de confinement des barrières ouvragées.

Toutefois, il existe à ce jour quelques études avec des données de diffraction sur le gonflement cristallin de la montmorillonite pour des teneurs en eau significatives de la barrière ouvragée ($> 0,2 \text{ g H}_2\text{O/g argile}$), saturée soit directement par phase liquide, soit par adsorption de vapeur d'eau en milieu confiné. Les travaux de Norrish (1954b), Kozaki et al. (2001a), Muurinen et al. (2004), Devineau et al. (2006), Muurinen (2009) et Holmboe et al. (2012) ont été les premiers à proposer des données de diffraction de rayons X, de neutron ou encore de SAXS sur l'hydratation des argiles pour des états confinés ou à gonflement libre, saturés par phase vapeur ou phase liquide.

L'ensemble de ces travaux montre que l'hydratation en milieu confiné génère un gonflement cristallin différent de celui en milieu dispersé. Ces résultats montrent l'importance de l'état de compaction et de la préservation du confinement pendant la phase de caractérisation. Il convient ainsi de noter que certaines études (Kozaki et al., 2001a; Holmboe et al., 2012) ont caractérisé leurs échantillons post-mortem, après les avoir sorti de l'enceinte de confinement. Dans cette optique et afin d'apporter de nouvelles données sur l'hydratation des smectites couplés à un comportement macroscopique (la pression de gonflement), le dispositif œdométrique a été couplé à une ligne SAXS/WAXS de laboratoire, installée à l'institut des sciences de la Terre d'Orléans (ISTO). Le dispositif développé dans le cadre de cette thèse nous permet ainsi d'acquérir des données de pression de gonflement corrélées à l'état d'hydratation de la montmorillonite en temps réel.

Ce dispositif expérimental (paragraphe III.2.1) nous permet ainsi de suivre l'évolution de la distance basale au cours des essais de gonflement à volume constant depuis l'état sec jusqu'à la saturation par analyse WAXS tout en enregistrant la pression de gonflement générée.

Différents essais ont été menés pour suivre l'hydratation à différentes densités ($1,5$ et $1,8 \text{ g/cm}^3$) et pour des argiles homoionisées Na et Ca. Ces essais ont été réalisés à température ambiante. En effet, le développement réalisé à ce jour du dispositif ne nous permet de suivre l'état d'hydratation que durant les essais de gonflement à température ambiante de 25°C . Seuls les paramètres testés ici sont donc la densité, la nature des cations interfoliaires et la force ionique.

III.3.1 Dispositif

Le suivi de l'état d'hydratation dans ces essais de gonflement à volume constant est assuré grâce aux diffractions de rayons X à grand angle (WAXS).

La ligne SAXS/WAXS utilisée pour les acquisitions WAXS est installée dans les laboratoires de l'ISTO. Il s'agit d'un modèle Xeuss 2.0 fourni par la société Xenocs ([Figure III.19](#)). Cet instrument est composé d'une source de rayons X monochromatiques de molybdène de longueur d'onde $\lambda = 0,71078 \text{ \AA}$ et d'énergie d'émission $E = 17,8 \text{ keV}$, d'un collimateur permettant de focaliser le faisceau incident et d'un beamstop motorisé en yz qui protège le détecteur bidimensionnel (2D) Pilatus 3R 300K de l'intensité du faisceau direct.

Le bâti sous lequel est fixé la cellule œdométrique est à son tour fixé sur un support à pieds réglables entre le collimateur et le « diffracted beam tube » comme montré dans la [Figure III.19](#). La position du support est ensuite ajustée pour que le faisceau frappe l'échantillon de smectite en son milieu.

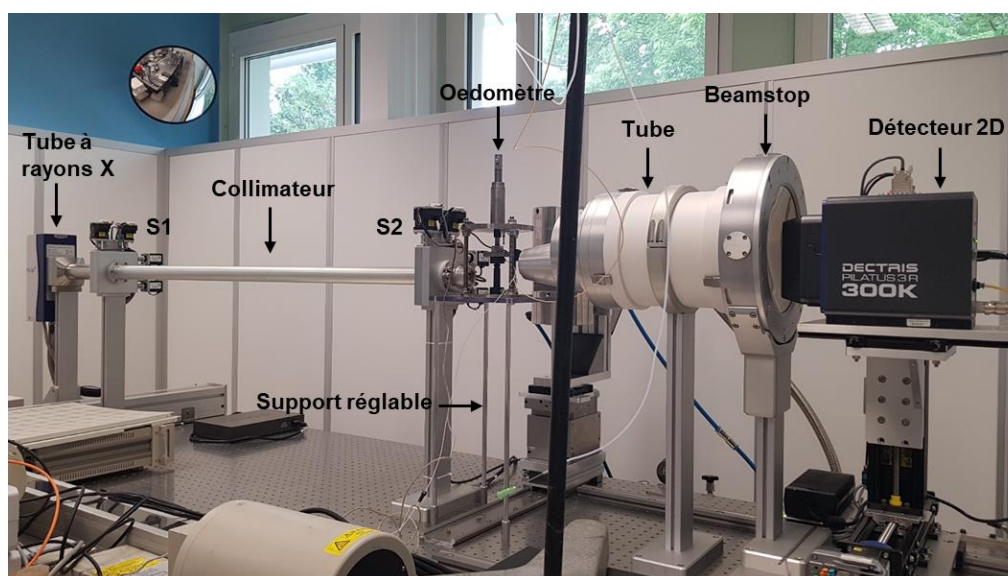


Figure III.19: Montage de l'appareil Xeuss 2.0 utilisé pour les acquisitions WAXS avec l'œdomètre miniaturisé.

A la sortie du tube à rayons X, le faisceau incident monochromatique traverse le collimateur permettant de bien l'orienter et le focaliser. Ce système optique est composé de deux fentes motorisées et d'un tube à vide. La première fente est placée à la sortie du tube à rayons X (S_1) et la seconde fente (S_2) se trouve juste avant la cellule œdométrique. Ces systèmes de fentes permettent d'obtenir une divergence inférieure à $0,4 \text{ mrad}$. Un faisceau incident fin et parallèle est ainsi obtenu à la sortie du collimateur. A savoir que la taille des fentes est également contrôlée, ainsi trois modes de collimation sont possibles en fonction de l'ouverture des fentes:

Le mode "full open" où l'ouverture maximale des fentes est $((8 \times 8) \text{ mm}^2)$ générant ainsi un large faisceau incident et donc une faible résolution des diffractogrammes acquis, le mode "high flux" associé à une ouverture intermédiaire des fentes $((1,2 \times 1,2) \text{ mm}^2$ et $(0,8 \times 0,8) \text{ mm}^2)$ qui permet d'obtenir un faisceau incident à haut flux et une bonne résolution des images, le mode "haute résolution" où l'ouverture des fentes est bien réduite $((0,6 \times 0,6) \text{ mm}^2$ et $(0,5 \times 0,5) \text{ mm}^2)$

généralant un faisceau incident intense et concentré et permettant d'améliorer la résolution des images acquises.

Le mode de collimation choisi dans le cadre de nos essais est "high flux" car il assure un taux suffisant de photons et un nombre suffisant d'acquisitions.

Après avoir traversé l'échantillon, le faisceau diffracté ainsi que le faisceau direct passent finalement à l'intérieur d'un tube sous vide appelé "diffracted beam tube" assurant ainsi le passage du faisceau diffusé vers le détecteur. La longueur de ce tube définit la distance qui sépare l'échantillon du détecteur. Dans ce cas, cette distance est fixée à 600 mm. Ainsi, la plage angulaire est comprise entre $2\theta = 0,18^\circ$ et 10° . Cette plage est suffisamment large car les intensités diffusées sont mesurées à des angles faibles ($< 2^\circ$).

Le détecteur Pilatus 3R 300K est un capteur hybride CMOS, avec une surface active de $83,8 \times 33,5 \text{ mm}^2$, une taille de pixel de $(172 \times 172) \mu\text{m}^2$, un taux de comptage maximal de 10^7 ph/s/pixel et un temps de lecture de 7 ms. L'étalonnage du détecteur a été fait en utilisant une poudre de bécénate d'argent.

A savoir que tous les diffractogrammes sont enregistrés sous forme d'anneaux 2D de Debye-Scherrer.

Avec un tel montage, le faisceau monochromatique incident frappe l'échantillon avec un angle d'incidence nul. Il est ensuite diffracté avec un angle 2θ bien défini par rapport à la direction d'incidence. Le principe du WAXS est décrit par la loi de Bragg suivante:

$$2d_{(hkl)}\sin\theta = n\lambda$$

Où $d_{(hkl)}$ la distance interréticulaire du plan cristallin diffractant, θ l'angle d'incidence, λ la longueur d'onde et n un nombre entier.

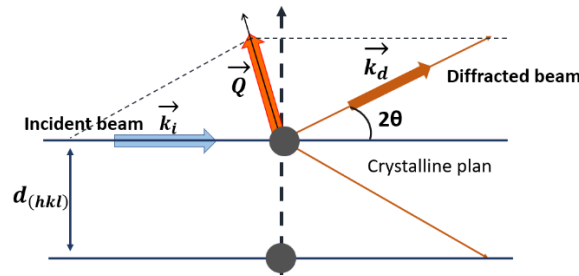


Figure III.20: Principe de diffraction

Conformément à cette équation, la diffraction est respectée si l'interaction entre le faisceau monochromatique incident et les atomes de l'échantillon est élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie, et donc si la structure interne de l'échantillon est préservée. Le faisceau diffracté est alors le résultat de l'interférence constructive entre les ondes diffusées par tous les atomes. Ces atomes sont régulièrement organisés selon des plans cristallographiques d'indice de Miller bien défini (hkl) et chaque famille de plans est caractérisée par son espacement $d_{(hkl)}$ respectif.

$$Q = |\vec{k}_d - \vec{k}_i| \approx \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \approx \frac{2\pi}{d_{(hkl)}}$$

Où $\vec{k}_i$ est le vecteur du faisceau incident, $\vec{k}_d$ est le vecteur du faisceau diffracté et 2θ est l'angle formé entre les faisceaux incident et diffracté.

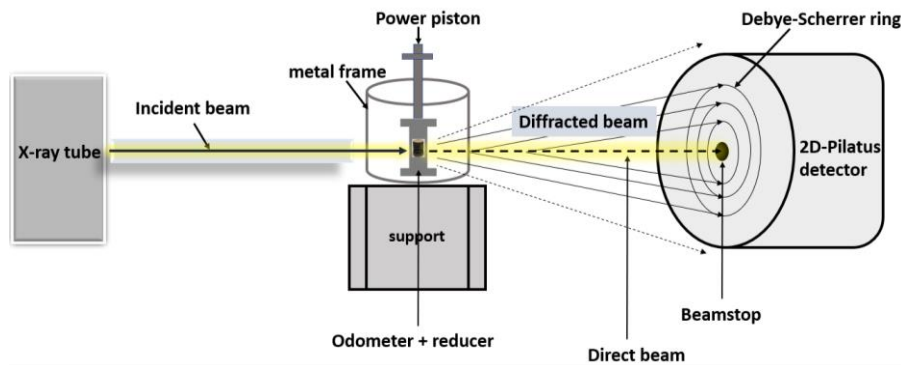


Figure III.21: Schéma montrant le fonctionnement du dispositif SAXS/WAXS

Concernant le traitement des données, les images 2D sont réduites en utilisant "Foxytrot". Ce logiciel a été développé par SOLEIL afin de prévisualiser, réduire et pré-analyser les données de diffraction des rayons X. La méthode de traitement des données pour tous les images acquises est la suivante : un masque a été d'abord appliqué sur l'image afin d'exclure toutes les zones mortes du détecteur et les pixels morts, l'image a été ensuite réduite en utilisant la fonction d'intégration azimutale. Cette dernière permet la conversion des anneaux 2D de Debye-scherrer en des diffractogrammes 1D. Enfin, seule les raies (00 ℓ) ont été analysées car elles permettent d'estimer la distance basale apparente qui sépare les feuillets de smectite. Une évolution de cette distance nous permet de suivre l'évolution de l'état d'hydratation dès l'état sec jusqu'à la saturation, en d'autre terme jusqu'à ce que la pression de gonflement se stabilise.

La cellule œdométrique utilisée pour réaliser les acquisitions WAXS in-situ en milieu confiné est la même que celle présentée dans le paragraphe III.2.1.1. Pour ces essais couplés, le diamètre des échantillons a de nouveau été réduit par rapport au diamètre nominal de la cellule (9 mm). Pour ces acquisitions, la Kunipia a été compacté dans un porte échantillon en PEEK (Figure III.22) de diamètre 4,95 mm, placé lui-même dans l'anneau de le corps de la cellule (Figure III.23) afin d'améliorer au plus la résolution des diffractogrammes mais aussi pour réduire le temps mis sur les essais. La hauteur de l'échantillon reste de 9 mm.



Figure III.22: Smectite compactée à l'intérieur du porte-échantillon en PEEK

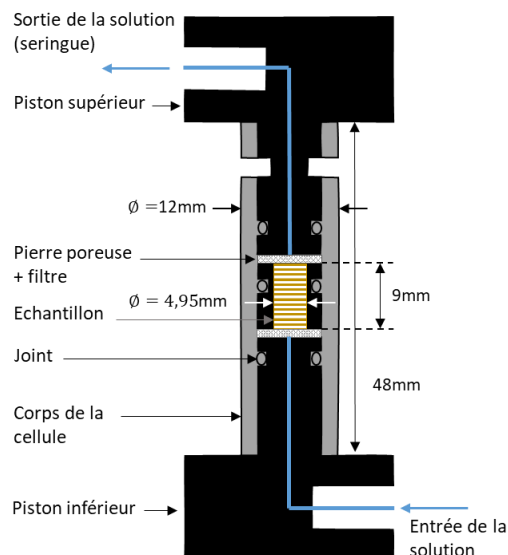


Figure III.23: Schéma de la cellule œdométrique modifiée pour la réalisation des acquisitions WAXS

Le diamètre de l'échantillon testé dans le cadre de ces acquisitions étant réduit à 4,95 mm, on cherche à évaluer l'effet du diamètre sur la pression de gonflement. Ainsi, deux essais similaires (Kunipia-Na de densité de $1,5 \text{ g/cm}^3$ et hydratés avec $[\text{NaCl}] = 0,0001 \text{ M}$ à $T = 25^\circ\text{C}$) mais avec les diamètres de 9 et 4,95 mm ont été réalisés pour comparer les évolutions de la pression de gonflement correspondantes (Figure III.24). Les résultats montrent qu'en réduisant le diamètre de l'échantillon de 9 à 4,95 mm, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de pression diminue de 4 j à 0,8 j. Quant à la pression de gonflement, elle diminue légèrement de 7,35 MPa à 6,55 MPa. Cette diminution est cohérente avec celle constatée par Massat et al. (2016) en passant de l'œdomètre conventionnel à l'oedo-tomomètre. En effet, le diamètre des éprouvettes peut influencer sur l'intensité des frottements latéraux qui sont en théorie d'autant plus fort que le diamètre est petit. Ainsi la pression de gonflement est impactée (Komine et al., 2009). La force mesurée avec le réducteur de diamètre (4,95 mm) reste néanmoins dans l'incertitude de mesure des données publiées pour une densité de $1,5 \text{ g/cm}^3$ (Figure I.27).

Toutefois, pour s'affranchir de ces variations et faciliter la comparaison entre les deux cellules adoptées dans cette thèse, les profils de pression de gonflement sont normalisés (Figure III.25). Ainsi on remarque que, pour les deux configurations de diamètre, la pression de gonflement atteinte au niveau du palier intermédiaire représente 75% de la pression de gonflement stabilisée à l'équilibre (Tableau III.1). La réduction du diamètre de l'échantillon ne semble pas donc modifier significativement l'évolution de la pression de gonflement. A savoir qu'une étude de répétabilité réalisée sur des échantillons compactés à l'intérieur du réducteur de diamètre a également montré une faible erreur de l'ordre de $\pm 5\%$ sur les mesures de pressions.

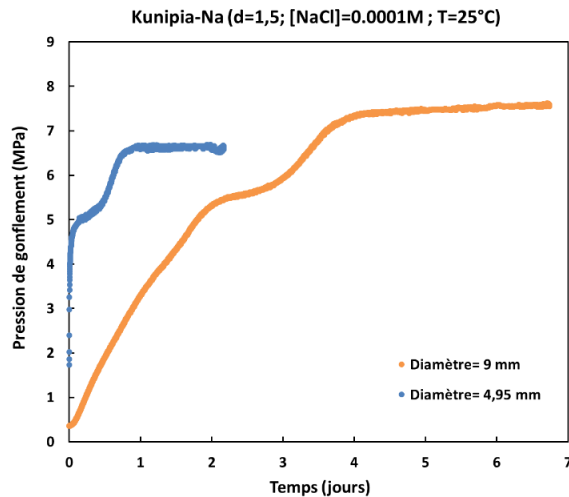


Figure III.24: Effet du diamètre de l'échantillon sur la pression de gonflement

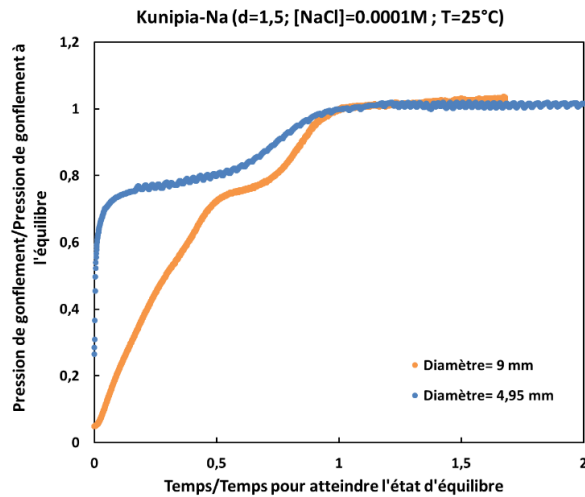


Figure III.25 : Profils normalisés de la pression de gonflement en fonction du diamètre de l'échantillon

Tableau III.1: Récapitulatif des points caractéristiques (pic, état stabilisé) des courbes de pression (Figure III.26) permettant la comparaison entre les deux cellules œdométriques utilisées dans cette étude.

	Temps (j)		Pression de gonflement (MPa)		Temps normalisé (-)	Pression de gonflement normalisée (-)
	Pic	Etat stable	Pic	Etat stable	Pic	Pic
Ø= 4,95 mm	0,13	0,80	4,96	6,55	0,16	0,76
Ø= 9 mm	2,10	4,01	5,40	7,35	0,52	0,73

III.3.2 Conditions expérimentales

Des échantillons de Kunipia-Na et Ca ont été compactés selon la procédure présentée dans le paragraphe III.2.1.2 à des densités de 1,5 et 1,8 g/cm³ à l'intérieur du porte-échantillon puis étuvés à 150°C pendant 24 h. Ces échantillons ont été ensuite hydratés avec des solutions salines de NaCl et CaCl₂ de concentration 10⁻⁴M et 0,5 M à volume constant dans la cellule œdométrique miniaturisée présentée dans la Figure III.23.

La pression de gonflement est monitorée par un capteur de force depuis l'état sec jusqu'à la saturation en solution. Simultanément, des acquisitions cycliques WAXS ont été faites sur les échantillons pendant l'hydratation en vue de suivre le gonflement cristallin. Chaque acquisition dure en moyenne une heure et l'intervalle de temps entre deux acquisitions successives est fixé à 1 minute. Une première acquisition est réalisée avant tout essai pour connaître l'état initial de « référence » du matériau. Cet état est défini ci-après par "Etat initial". Lorsque la pression de gonflement atteint un état stationnaire et que le signal de diffraction cesse d'évoluer, l'échantillon est considéré saturé et l'expérience est arrêtée.

La Figure III.26 présente quelques images WAXS 2D acquis à différents instants montrant l'évolution de l'état d'hydratation d'un échantillon compacté de Kunipia-Na en fonction du temps.

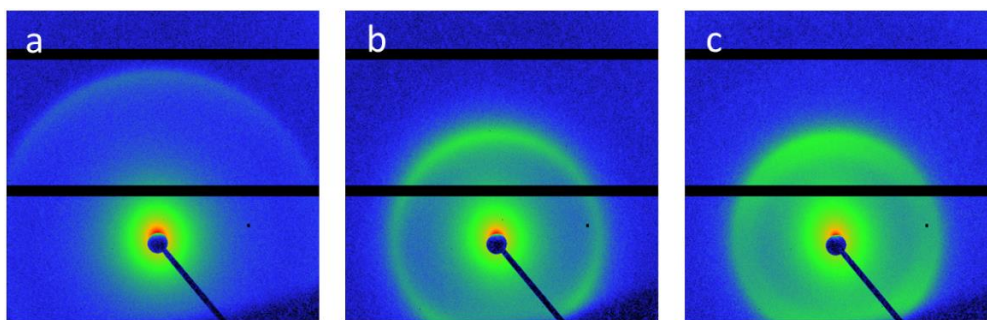


Figure III.26: Clichés WAXS 2D acquis sur un échantillon compacté de Kunipia-Na ($d=1,5 \text{ g/cm}^3$) (a) à l'état initial, après (b) 10h et (c) 20h d'hydratation par une solution de $[\text{NaCl}]=10^{-4} \text{ mol/L}$.

Ces images 2D sont converties par intégration azimutale en des courbes unidimensionnelles $I(q)$ en fonction de q ($\text{\AA}^{-1}$) (Figure III.27b). La Figure III.27 illustre les résultats typiques d'un essai de gonflement couplé aux acquisitions WAXS réalisé sur un échantillon de Kunipia-Na compacté à $d=1,5 \text{ g/cm}^3$ et hydraté avec $[\text{NaCl}]=10^{-4} \text{ mol/L}$: La Figure III.27a montre l'évolution de la pression de gonflement en fonction du temps et la Figure III.27b illustre la position de la raie 001 déterminée à différents instants de temps ($t=0$; 4h ; 6h ; 10h et 44h). Les lignes verticales en gris clair dans la Figure III.27b montrent les valeurs théoriques de Q pour les états d'hydratation correspondant à l'adsorption de 1 couche (1W), 2 couches (2W) et 3 couches (3W) d'eau.

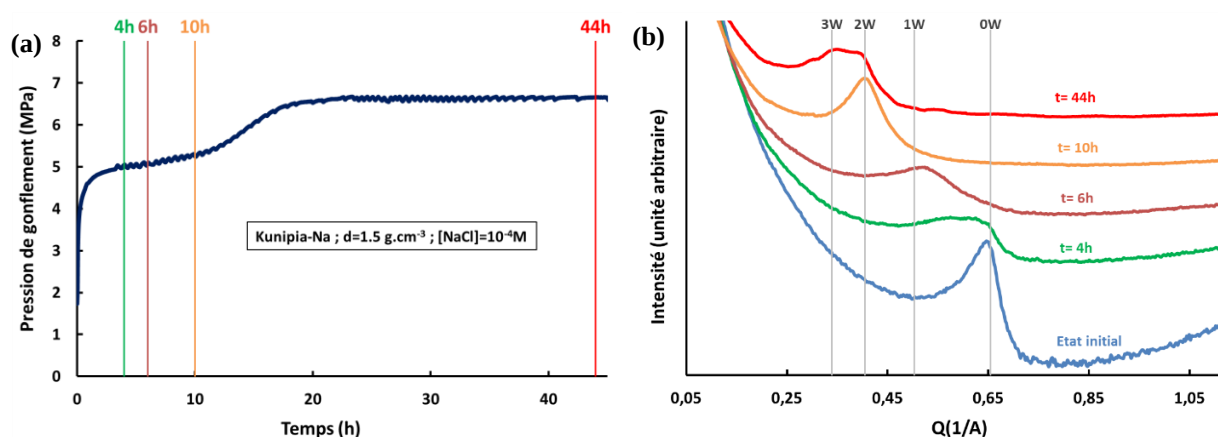


Figure III.27: Essai de gonflement à volume constant couplé aux acquisitions WAXS in-operando d'un échantillon de Kunipia-Na compacté à $d=1,5 \text{ g/cm}^3$ avec une solution de $[\text{NaCl}]=10^{-4} \text{ mol/L}$: (a) évolution de la pression de gonflement (MPa) en fonction du temps et (b) acquisition simultanée en fonction du temps des données WAXS.

III.3.3 Modélisation des diffractogrammes

Les diffractogrammes WAXS acquis dans le cadre de cette étude sont modélisés dans le domaine angulaire $3-11^\circ 2\theta \text{ CuK}\alpha$ sur la base des algorithmes développés par Sakharov et al. (1982) pour déterminer l'abondance relative des différents états d'hydratation souvent rapportés pour les smectites. Pour la méthode d'ajustement adoptée, des états d'hydratation discrets ont été considérés comme suit : des couches déshydratées (couches 0W, épaisseur de couche de 9,6-10,1 $\text{\AA}$), des couches mono-hydratées (couches 1W à 12,3-12,7 $\text{\AA}$), des couches bihydratées (couches 2W à 15,0-15,8 $\text{\AA}$) et des couches trihydratées (couches 3W à 18,0-18,9 $\text{\AA}$).

En fonction des résultats de l'ajustement, et afin de reproduire au mieux les diffractogrammes WAXS expérimentaux, deux hypothèses sont retenues: une structure périodique unique, et/ou une contribution d'une structure de différentes couches interstratifiées de manière aléatoire. La méthode d'ajustement utilisée est décrite en détail dans (Ferrage et al., 2005a, 2010, 2011). A noter que, des paramètres de structure, tels que le nombre et l'abondance relative des différentes structures interstratifiées (limitées ici à quatre), leur composition (proportions relatives des différents types de couches) et le nombre moyen de feuillets dans le domaine de diffusion le long de l'axe c^* , sont ajustés pour chaque diffractogramme afin de reproduire aux mieux les données WAXS. Il a été trouvé que le nombre moyen de feuillets dans les domaines de diffusion varie entre 4 et 7 pour tous les diffractogrammes modélisés. Cette méthode a été également utilisée pour modéliser les diffractogrammes DRX acquis sur les dépôts orientés de Kunipia-Na et -Ca en conditions d'humidité et de température contrôlées (paragraphe III.1).

III.4 Isothermes d'adsorption d'eau pour des poudres en condition compactée et confinée

Les systèmes commerciaux utilisés pour l'acquisition d'isotherme d'adsorption d'eau, comme celui décrit dans le paragraphe II.3.2.2, sont généralement développés pour l'étude de poudre, ne permettant pas de travailler sur des systèmes compactés. Ce paragraphe présente le développement d'un dispositif pour l'acquisition d'isotherme d'adsorption d'eau pour des poudres compactées à différentes densités et en milieu confiné.

La capacité de rétention d'eau de la Kunipia-Na et Ca est déterminée grâce à l'acquisition des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau qu'on réalise dans une enceinte à température et humidité contrôlées.

L'étude des isothermes d'adsorption d'eau renseigne aussi sur les différentes étapes de l'hydratation pour des pressions relatives inférieures à 0,90. A savoir que le principe des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau est similaire à celui des isothermes d'adsorption de gaz tels que l'azote ou l'argon sauf que, en raison du comportement particulier de la vapeur d'eau, la mesure de la quantité d'eau adsorbée est réalisée en pesant l'échantillon en fonction de l'humidité relative à l'aide d'une balance de précision.

Ainsi, les données expérimentales obtenues dans le cadre de ces essais sont le résultat des pesées consécutives effectuées des échantillons jusqu'à atteindre l'équilibre hygroscopique correspondant à une humidité relative bien définie. Le principe de ces acquisitions consiste à soumettre des échantillons de smectite à des humidités relatives croissantes en partant de l'état sec (HR=0%) vers un état quasi-saturé (HR=90%) sous une température fixe. Cette manipulation nous permet d'obtenir les isothermes d'adsorption.

L'évolution de la teneur en eau des échantillons au cours de l'essai est déterminée en fonction des masses à l'état sec (m_s) et à l'équilibre (m_e) selon la relation suivante :

$$w = \frac{m_e - m_s}{m_s} \quad (\text{III.2})$$

La teneur en eau (w) représente alors des grammes d'eau adsorbés par grammes d'argile sèche.

III.4.1 Dispositif

Le dispositif expérimental se compose d'un générateur de vapeur d'eau développé par la société Bronkhorst, composé de débitmètres massiques gaz et liquide et d'un mélangeur CEMLAB qui permet de travailler sur une gamme d'humidité relative allant de 0 à 95 % avec une précision de 0,1% à 25°C. L'ensemble est complété par un régulateur de température et d'une enceinte hermétique équipée d'un capteur d'humidité relative et de température (Figure III.28) travaillant sur une gamme de 0 à 95% HR et avec une précision de 0,1%. Les mesures d'humidité relative et de température sont enregistrées en continu.

La température de l'enceinte est contrôlée par un bain thermostaté qui permet de travailler de -5 à +150 °C (Figure III.29). L'enceinte hermétique est à son tour isolée dans une boîte en polystyrène limitant ainsi les échanges thermiques avec l'air ambiant de la salle.

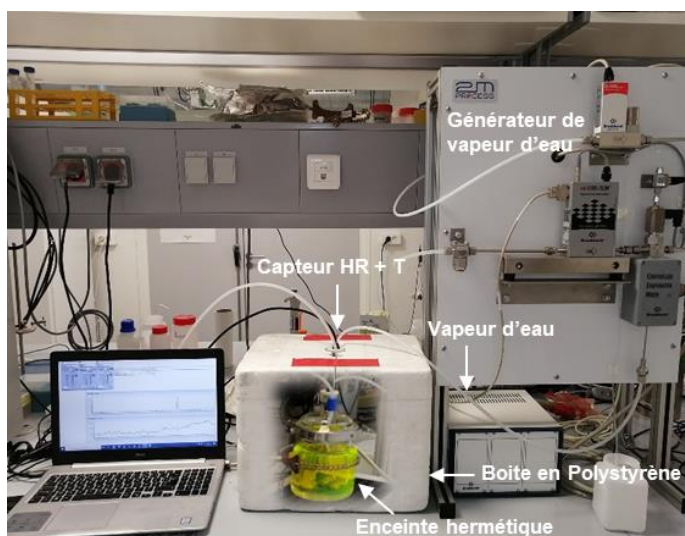


Figure III.28: Dispositif développé pour l'acquisition des isothermes de sorption d'eau en milieu compacté



Figure III.29: Enceinte hermétique contenant les échantillons de smectite compacté

III.4.2 Mode Opératoire

Afin d'évaluer l'effet de la température sur la capacité de rétention d'eau en fonction des conditions de confinement et de densité, on a déterminé les isothermes d'adsorption d'une poudre de smectite (Kunipia-Na et -Ca) en milieu dispersé et compacté à différentes densités en milieu confiné. La smectite est ainsi compactée manuellement à l'intérieur des cellules en inox à des densités sèches moyennes de 1,2 ; 1,5 ; 1,6 et 1,9 g/cm³. Le volume des échantillons est ensuite bloqué par des pierres poreuses placées aux deux extrémités de l'éprouvette permettant l'adsorption de la vapeur d'eau injectée dans l'enceinte hermétique (Figure III.30).

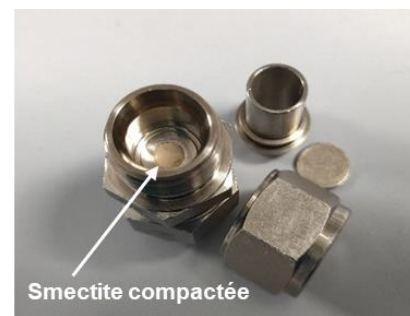
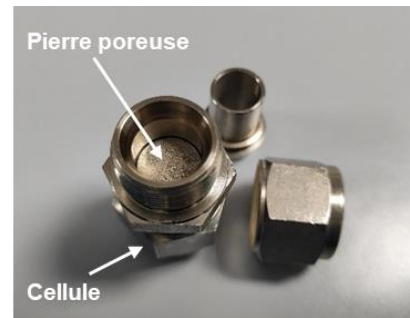


Figure III.30: Echantillons de Kunipia compactés et maintenus à volume constant à l'intérieur des cellules en inox

L'évolution de la teneur en eau des échantillons est suivie grâce aux pesées réalisées au quotidien avec une balance de précision (0,0001 g). Une phase préliminaire à cette expérience consiste à bien sécher les échantillons. Ainsi les échantillons sont étuvés pour 24 h à une température de 150°C. Une fois séchés, une première pesée est réalisée afin de déterminer les valeurs exactes des densités sèches initiales des échantillons. Les échantillons sont ensuite placés dans une enceinte hermétique à HR=0% pour plusieurs jours (en injectant seulement un fort débit d'azote de 9 g/h). Une deuxième pesée est par la suite réalisée nous permettant de déterminer la teneur en eau des échantillons à l'état sec de départ.

Les dispositifs permettant de faire des pesées in situ ne sont pas techniquement faciles à réaliser. D'où la méthode utilisée ici exige d'ouvrir régulièrement l'enceinte hermétique pour sortir les échantillons et les peser. Par conséquent, l'état hygrothermique des échantillons est faiblement perturbé à chaque pesée.

A noter que des pesées sont réalisées tous les jours jusqu'à la stabilisation de la masse. L'humidité relative est alors incrémenté et le même processus de pesée est réalisé à chaque incrément d'humidité. En moyenne, une durée minimale de 5 jours est nécessaire pour atteindre la stabilisation de la masse pour une humidité relative bien déterminée.

Afin de visualiser en détail le processus d'hydratation, l'humidité est incrémenté par pas de 1% dès l'état déshydraté (HR=0%) jusqu'à HR=10%. Ensuite, l'humidité est incrémentée de 5% jusqu'à atteindre une humidité relative de 90%. Au-delà de cette humidité, le contrôle de cette dernière devient très difficile, car proche du point de rosée. Des gouttes d'eau sont susceptibles de se former sur le couvercle de l'enceinte indiquant une condensation de la vapeur d'eau.

Le contrôle de l'humidité relative au-delà de 90% étant difficile à réaliser avec le dispositif conçu, une différente méthode est utilisée pour déterminer la teneur en eau des échantillons à

l'état saturé. La saturation en eau des échantillons est ainsi réalisée dans un dessiccateur contenant une coupelle d'eau pure (Activité de l'eau = 1 et/ou humidité relative = 100%) (Figure III.31). Les échantillons de smectite sont placés sur une grille au-dessus de la coupelle pour éviter le contact direct avec l'eau. Le dessiccateur est ensuite fermé et le vide est appliqué. On laisse ensuite les échantillons s'équilibrer à cette humidité un temps suffisamment long pour atteindre la saturation. Des pesées sont réalisées approximativement chaque 6 heures pour suivre l'évolution de la teneur en eau des échantillons (Figure III.32). Après 22 jours (≈ 528 heures) de mise à l'équilibre, les échantillons sont extraits de la cellule pesés et séchés à 150°C pour obtenir une teneur en eau massique.

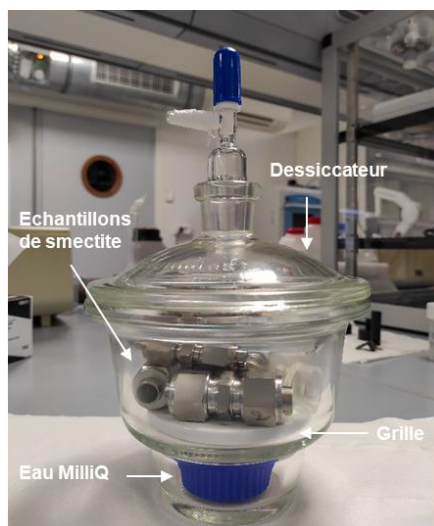


Figure III.31: Saturation en eau des échantillons de smectite ($HR \approx 100\%$)

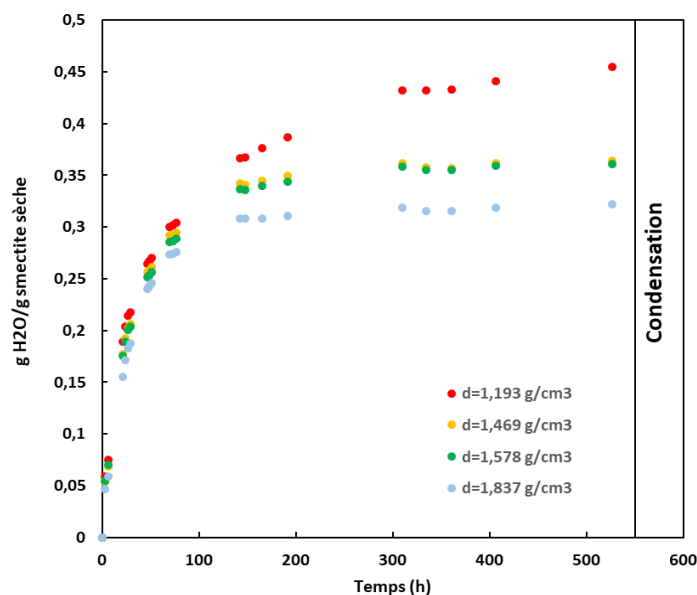


Figure III.32: Evolution de la teneur en eau des échantillons de Kunipia en fonction du temps au cours de la saturation en eau ($HR \approx 100\%$)

Une fois l'acquisition de l'isotherme d'adsorption à 25°C terminée, les échantillons sont étuvés à nouveau à 150°C pour une durée minimale de 24 heures puis pesés. La masse sèche acquise est comparée aux valeurs initiales pour vérifier la densité sèche après expérience. Le même protocole expérimental est suivi à nouveau pour déterminer ces isothermes à 42°C . A noter que, à $T=40^{\circ}\text{C}$, la valeur d'humidité relative est limitée à 70%. Au-delà de cette valeur, le point de rosée serait dépassé (problème de condensation).

III.4.3 Validation du dispositif

Pour s'assurer de la validité des données acquises par ce dispositif expérimental, l'isotherme acquise par volumétrie d'adsorption d'eau par le système commercial (Belsorb max analyser, Figure II.14) est comparée aux données acquises sur le même échantillon (Kunipia-Na, non compacté) par notre système (Figure III.33). Les résultats acquis permettent de constater que les points mesurés dans notre étude se superposent parfaitement aux points de l'isotherme acquise avec le Belsorb max analyser. En outre, les surfaces spécifiques déterminées en appliquant la méthode BET sur chacune des branches d'adsorption des deux isothermes sont quasi égales ($106,3 \text{ m}^2/\text{g}$ et $112,4 \text{ m}^2/\text{g}$).

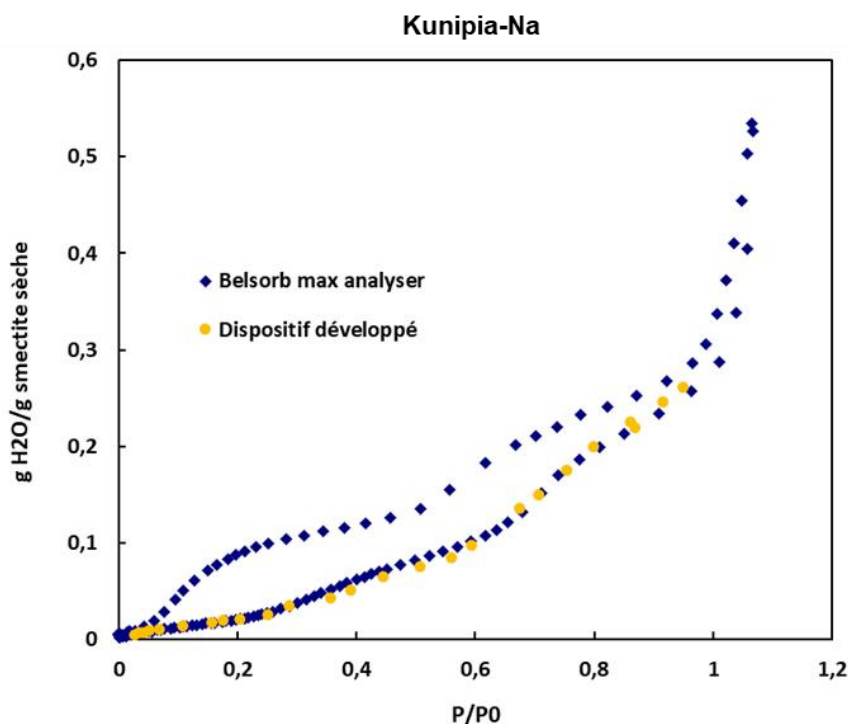


Figure III.33: Comparaison d'une isotherme acquise avec ce dispositif à celle acquise avec un équipement volumétrique standard (Belsorb max analyser).

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION DES ESSAIS REALISES A TEMPERATURE AMBIANTE

Chapitre IV Résultats et discussion des essais réalisés à température ambiante

Dans ce chapitre, on présente les résultats des essais réalisés à une température de 25°C ($T=25^{\circ}\text{C}$) dont les protocoles expérimentaux sont détaillés dans le chapitre précédent. Ces essais ont pour but d'évaluer la pression de gonflement et la capacité de rétention d'eau des smectites à différentes échelles de structure en fonction des conditions physico-chimiques à $T=25^{\circ}\text{C}$.

Dans une première partie (IV.1), les analyses de diffraction de rayons X (DRX) acquis sur des lames orientées de Kunipia-Na et Ca sous humidité relative contrôlée à $T=25^{\circ}\text{C}$ sont présentées. Il s'agit plus particulièrement d'un suivi du gonflement cristallin par adsorption de vapeur d'eau en milieu non confiné. Une comparaison de ces diffractogrammes nous permet d'appréhender l'effet de la nature du cation interfoliaire sur l'hydratation des smectites à l'échelle des feuillets en milieu dispersé.

Ensuite, les résultats des essais de gonflement à volume constant réalisés à $T=25^{\circ}\text{C}$ dans différentes conditions physico-chimiques sont illustrés dans la partie IV.2. Ces données nous permettent d'évaluer les effets de la granulométrie, la densité, la nature des cations interfoliaires et la force ionique des solutions hydratantes sur la pression de gonflement de la Kunipia-G générée en milieu confiné pour différentes densités sèches.

Le développement des cellules œdométriques miniaturisées en PEEK et leur adaptation au dispositif XEUSS 2.0 dans le cadre de cette thèse nous permet de suivre, parallèlement à la pression de gonflement, l'évolution des couches moléculaires d'eau adsorbées entre les feuillets en fonction du temps par analyse de diffraction de rayons X aux grands angles (WAXS). Ce type d'acquisition assure un suivi en temps réel, « in-operando » du gonflement cristallin en milieu confiné. Ainsi, les effets de différents paramètres tels que la densité, la nature des cations interfoliaires et la force ionique sont évalués lors de l'hydratation à volume constant de la Kunipia-G, à la fois à l'échelle macroscopique (pression de gonflement) et microscopique (gonflement cristallin) dans la partie IV.3.

Finalement, l'acquisition des isothermes d'adsorption d'eau des échantillons de Kunipia-Na et Ca à $T=25^{\circ}\text{C}$ en milieu dispersé (poudre) et en milieu confiné (compactés à différents densités) qu'on illustre dans la partie IV.4 nous apporte des informations sur les effets des conditions de confinement, de la densité et de la nature des cations interfoliaires sur la capacité de rétention d'eau intra- et inter-agrégats.

IV.1 Diffraction de rayons X sous humidité relative contrôlée

Les diffractogrammes des échantillons de Kunipia-Na et Ca enregistrés depuis l'état sec (HR=0%) jusqu'à une humidité de HR=95% par phase vapeur à une température ambiante de 25°C sont tracés dans les graphes des [Figure IV.1 a et b](#). La position des raies (00 ℓ) de ces diffractogrammes nous permet de suivre l'évolution de l'état d'hydratation des feuillets de smectite en fonction de l'humidité relative. Les zones grisées représentent les positions théoriques des états d'hydratation correspondants à 0, 1, 2 et 3 couches d'eau adsorbées à la surface des feuillets.

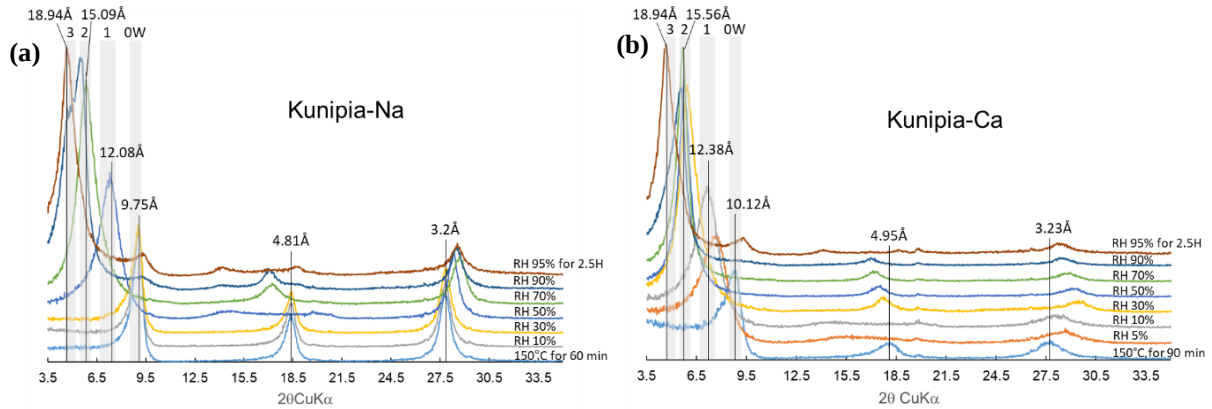


Figure IV.1: Les diffractogrammes DRX acquis à humidité contrôlée des dépôts orientés de (a) Kunipia-Na et (b) Kunipia-Ca à T=25°C.

En augmentant l'humidité relative, pour les deux lots homoionisés (Na et Ca), la raie (001) se déplace vers les petits angles. Ce déplacement est accompagné par un élargissement du pic à mi-hauteur. A noter que cet élargissement indique que l'hydratation des feuillets n'est pas homogène: plusieurs états d'hydratation coexistent ([Ferrage et al., 2005b](#)). Au niveau du dernier incrément, pour une humidité relative de 95% maintenue pendant 2,5 heures, le pic s'affine avec un élargissement du pied de pic aux grands angles et les maxima sont de l'ordre de 4.77 °2θ, proche de la position théorique des 3 couches d'eau.

L'évolution des distances basales apparentes (position de l'intensité maximum) de la Kunipia-Na et Ca en fonction de l'humidité relative a été reportée sur la [Figure IV.2](#). La distance basale apparente est calculée en utilisant la loi de Bragg à partir des maxima de la raie (001) (équation (IV.1)) :

$$d \text{ (Å)} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{1,54}{2 \sin \theta} \quad (\text{IV.1})$$

Les lignes grises délimitent les domaines des distances basales correspondants aux différents états d'hydratation théoriques. La position des différents états d'hydratation, qui dépend de la nature des cations interfoliaires, évolue de 9,5 – 10,0 Å à l'état sec (0W) à 12,3 – 12,7 Å pour une couche d'eau adsorbée (1W), puis 15,0 – 15,8 Å pour 2 couches (2W) ([Ferrage, 2004; Laird, 2006; Villar, 2007; Likos and Wayllace, 2010](#)) pour atteindre 18,0-18,9 Å pour 3 couches (3W) ([Dazas et al., 2014](#)).

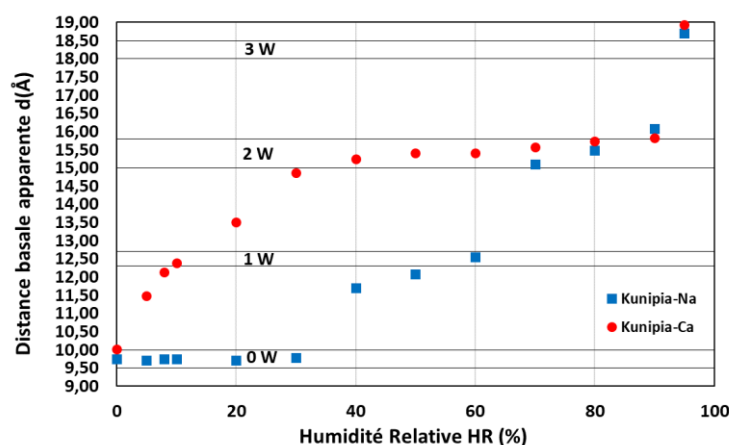


Figure IV.2: Evolution de la distance basale apparente de la Kunipia-Na et Ca en fonction de l'humidité relative imposée à T=25°C

A l'état sec, la distance basale apparente mesurée de la Kunipia-Na est de 9,75 Å comme observée pour les montmorillonites sodiques (Mooney et al., 1952; Norrish, 1954b; Cases et al., 1992; Bérend et al., 1995; Ferrage et al., 2005b). Cette distance demeure quasi constante tant que l'humidité relative est inférieure à 30%, avec un élargissement du pied de pic, montrant une très faible adsorption de molécules d'eau dans les espaces interfoliaires (0W).

Une augmentation de l'humidité relative de 30% à 40% est accompagnée par une transition de l'état d'hydratation de 0W à 1W où la distance interfolaire d(001) augmente significativement pour atteindre environ 11,7 Å. Un pseudo-plateau est ensuite observé où la d(001) augmente légèrement de 11,7 à 12,55 Å pour des humidités relatives allant de 40% à 60%. Une augmentation de l'humidité relative de 60% à 70% est ensuite suivie d'une seconde augmentation significative de la distance basale où la d(001) atteint environ 15,1 Å (2W). Cette distance augmente légèrement avec l'augmentation de l'humidité relative jusqu'à atteindre 16 Å pour HR 90%. Enfin, une augmentation de l'humidité relative à 95% où on laisse l'échantillon s'équilibrer pendant 2,5 heures est accompagnée d'une forte augmentation de la distance basale jusqu'à 18,7 Å mettant en évidence l'adsorption d'une troisième couche d'eau.

Une évolution différente de la distance basale en fonction de l'humidité relative est soulignée pour la Kunipia-Ca. Ainsi, la d(001) augmente significativement de 10 Å à l'état sec jusqu'à 12,39 Å pour une HR de 10%, équivalent à une position théorique de 1 couche d'eau (1W). Cette distance continue à augmenter régulièrement avec l'augmentation de l'humidité relative jusqu'à atteindre 14,87 Å pour HR=30%, état d'hydratation à 2 couches (2W). On observe ensuite un pseudo-plateau, où la distance d(001) augmente légèrement de 14,87 à 15,82 Å pour des humidités relatives allant de 30% à 90%. Une deuxième augmentation significative de la distance basale est ensuite observée pour une HR de 90%. La d(001) atteint 18,9 Å pour une HR de 95% maintenu pendant 2,5 heures, avec un état d'hydratation proche de 3W.

Bien que les échantillons de Kunipia-Na et Ca atteignent presque le même état final d'hydratation de 3 couches moléculaires (3W) à une HR de 95%, l'évolution du nombre de couches d'eau interfoliaire dépend fortement de la valence du cation interfoliaire. Cette différence peut être expliquée par le potentiel ionique plus élevé du Ca^{2+} (2,00) par rapport au Na^+ (0,98) (Ferrage et al., 2005b). En effet, le principal facteur qui gouverne l'état d'hydratation est l'affinité du cation interfoliaire à l'eau: plus son potentiel ionique (étant le rapport de sa

valence à son rayon ionique) est élevé, plus le cation s'hydrate rapidement. Ainsi, pour une humidité relative de 30%, 2 couches d'eau sont déjà adsorbées entre les feuillets de la Kunipia-Ca, contrairement à la Kunipia-Na qui nécessite une humidité relative de 70% pour adsorber 2 couches d'eau.

Néanmoins, il faut souligner que, comme l'ont révélé diverses études (Bérend et al., 1995; Christidis and Eberl, 2003; Ferrage et al., 2005b), les distances basales apparentes calculées ici ne correspondent pas à des états d'hydratation homogènes mais plutôt à des structures interstratifiées complexes avec la coexistence de différents états d'hydratation. Il est donc recommandé de procéder à une modélisation de ces diffractogrammes afin de déterminer la contribution des états d'hydratation pour chaque humidité relative.

Les diffractogrammes acquis sur les dépôts orientés de Kunipia-Na et -Ca à HR=95% (maintenu pour 2,5 heures) ont été modélisés suivant la méthode décrite dans le [paragraphe III.3.3](#). Les résultats résumés dans le [Tableau IV.1](#) montrent que, à un état proche de la saturation (HR=95%), l'état d'hydratation de la Kunipia-Na et -Ca est interstratifié avec des proportions assez identiques de couches 3W (63%) et 2W (28%) entraînant ainsi une asymétrie de la raie 001 à grand angle. De légères contributions de couches 1W et 0W restent quantifiées.

Tableau IV.1 : Abondances relatives des différents types de couches d'eau interfoliaires calculées pour des dépôts orientés de Kunipia-Na et -Ca équilibrés à HR=95% pour 2,5 heures

	% (0W)	% (1W)	% (2W)	% (3W)
Kunipia-Na	2	7	28	63
Kunipia-Ca	2	6	28	64

D'une autre part, les distances basales apparentes de la Kunipia-Na et Ca mesurées tout au long du chemin adsorption-désorption sont rapportées en fonction de l'humidité relative dans les graphes des [Figure IV.3 a et b](#).

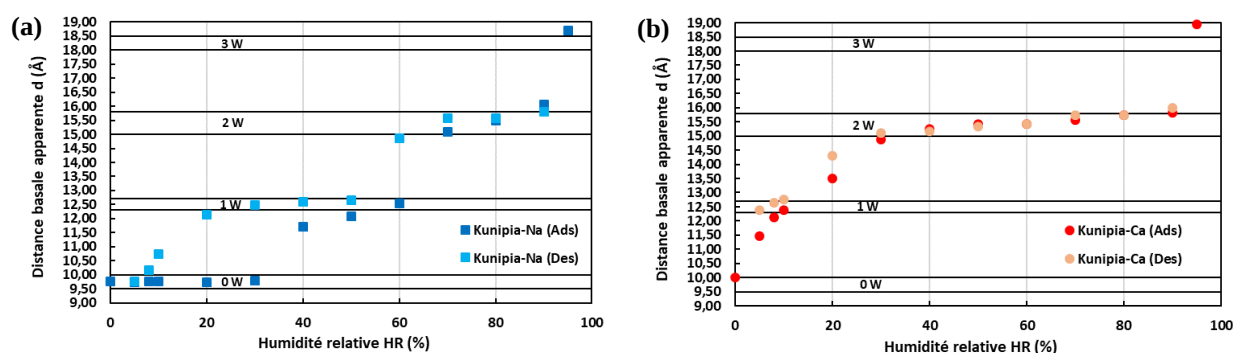


Figure IV.3: Evolution de la distance basale apparente de (a) Kunipia-Na et (b) Kunipia-Ca mesurée au cours des chemins d'adsorption et de désorption à T=25°C.

L'alternance des chemins d'adsorption-désorption montre que la distance basale mesurée durant la déshydratation est plus grande que celle enregistrée au cours du chemin d'adsorption surtout pour des faibles humidités relatives mettant ainsi en évidence un comportement hystérétique. Ce comportement peut être dû à la condensation capillaire, la rigidité du système eau-argile, des configurations géométriques pour lesquelles le remplissage et le vidage empruntent des voies différentes ou par l'existence d'une barrière d'énergie libre à franchir pour

passer d'un état hydraté stable à un autre (van Olphen, 1965; Kittrick, 1969; Keren and Shainberg, 1975; Laird et al., 1995; Michot et al., 2002; Likos, 2004; Likos and Lu, 2006; Tambach et al., 2006). L'amplitude de cette hystérèse varie en fonction de différents paramètres, notamment la nature du cation interfoliaire. C'est ainsi que l'hystérèse obtenue ici pour la Kunipia-Ca est bien moins marquée que pour la Kunipia-Na. Ceci est également en accord avec les travaux de Likos et Lu (2006).

Toutefois, on remarque qu'en déshydratant la Kunipia-Na, on retrouve à HR=5% la même distance basale apparente mesurée au cours de l'hydratation contrairement à la Kunipia-Ca où la distance basale mesurée en désorption est plus grande que celle mesurée en adsorption. La $d(001)$ mesurée pour une HR de 0% est toujours proche de la position théorique de 1 couche d'eau. Ceci peut être lié à la forte énergie de liaison des cations divalents aux molécules d'eau, avec de l'eau qui reste fortement adsorbée. Ce résultat est à mettre en regard à l'énergie mis en jeu pour le séchage des lots calciques, pour lesquels une température de 150°C a été nécessaire pour les déshydrater, contre 100°C pour les sodiques (paragraphe III.1.2).

Les évolutions mesurées de la $d(001)$ apparente en fonction de l'humidité relative des dépôts orientés de Kunipia-Na et Ca ont été comparées aux données DRX acquises en milieu non confiné publiées dans la littérature (Figure IV.4 et Figure IV.5).

L'évolution de la $d(001)$ apparente de la Kunipia-Na suit quasiment la même tendance observée pour les bentonites monovalentes séchées au préalable à un état déshydraté de 0W (Figure IV.4). Une évolution différente est observée pour certaines données pour lesquelles les bentonites ayant une distance basale apparente de 11 Å à l'état initial suggèrent qu'elles étaient partiellement déshydratées. Toutefois, il a été possible dans cette étude d'accommoder 3 couches d'eau dans les espaces interfoliaires de la Kunipia-Na en stabilisant l'humidité à 95% pour 2,5 h contrairement aux données de la littérature qui mettent en évidence un état final hydraté à 2 couches. Dazas et al. (2014) ont montré que l'état à 3 couches d'eau était dépendant de l'humidité relative (proche de 100%) et du temps de mise à l'équilibre (5 heures).

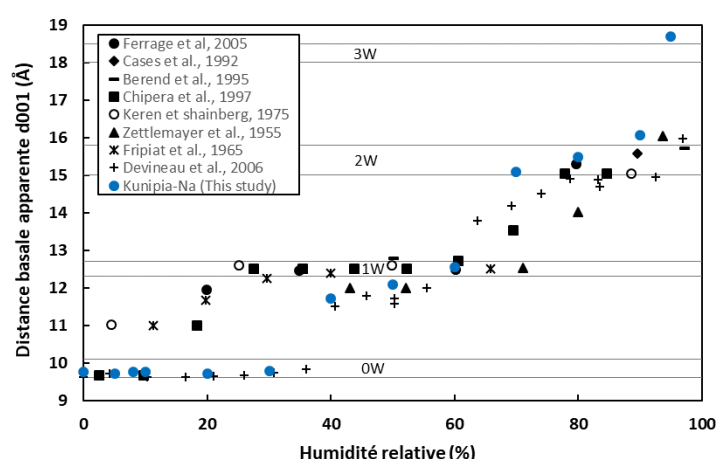


Figure IV.4: Comparaison entre les analyses DRX réalisées sur la Kunipia-Na et les données DRX des bentonites monovalentes de la littérature.

Quant à la Kunipia-Ca, les données qui existent dans la littérature et qui affirment qu'une couche d'eau existe déjà entre les feuillets des smectites divalentes à l'état sec (Mooney et al., 1952; Chipera et al., 1995; Caballero et al., 2004) sont mises en question (Figure IV.5). Les

analyses DRX réalisées, dans cette thèse, sur la Kunipia-Ca montre qu'une augmentation de l'humidité de 0 à 10% est accompagnée d'une transition progressive de l'état zéro couche (0W) à l'état d'hydratation monocouche (1W). Les données de la littérature se trouvant en désaccord avec celles-ci peuvent être expliquées par le fait que leur matériau était partiellement déshydraté au début de leurs acquisitions avant de procéder à une augmentation de l'humidité. En effet, il a fallu sécher ici la Kunipia-Ca à 150°C pendant 1,5h pour atteindre un état sec (Figure III.3), où la position de la d(001) se rapprochait de la position théorique 0W, à savoir 9,5-10 Å.

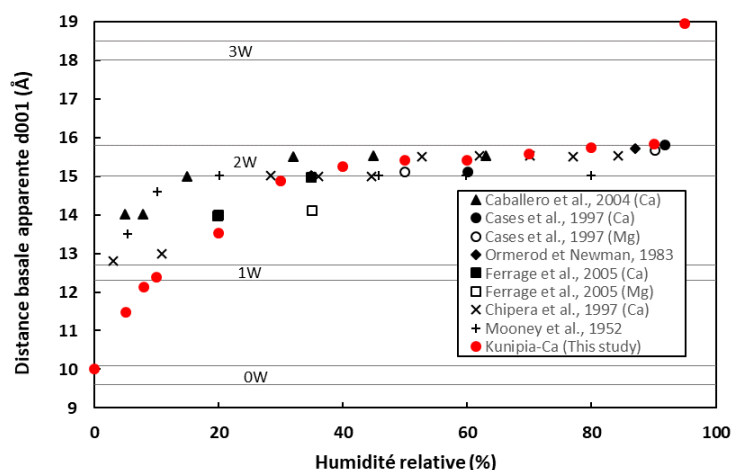


Figure IV.5: Comparaison entre les analyses DRX réalisées sur la Kunipia-Ca et les données DRX des bentonites divalentes de la littérature.

A partir d'une HR de 30%, on retrouve la même évolution de l'état d'hydratation des bentonites divalentes de la littérature, à savoir un état à 2 couches d'eau. Pour une HR de 95% maintenu pendant 2,5 heures, la position de la d(001) indique l'apparition d'une troisième couche d'eau avec une intensité maximum centrée sur 18,9 Å. La même hypothèse formulée dans le cas des bentonites monovalentes peut expliquer l'absence de cette troisième couche pour les bentonites divalentes de la littérature (Figure IV.5), à savoir des conditions d'HR inférieure ou égale à 95% et un temps d'équilibre insuffisant pour permettre la formation d'une troisième couche d'eau.

Vérification des données

Les résultats des acquisitions DRX réalisés dans le cadre de cette étude peuvent être aussi vérifiés en les comparant aux résultats du modèle d'hydratation des smectites de Vidal et Dubacq (2009) appliqué sur une analogue, la beidellite. Ce modèle thermodynamique a été implémenté dans PHREEQC par Tremosa et al. (2020) permettant ainsi de décrire l'état d'hydratation des beidellites de différentes compositions en fonction des conditions variables de température, de pression et d'humidité relative.

Plus particulièrement, Vidal et Dubacq (2009) ont développé un modèle de solution solide non idéale pour reproduire la déshydratation par paliers des phyllosilicates dioctaédriques et trioctaédriques observée expérimentalement tenant compte des changements de volume en fonction de la composition, de la pression, de la température et de la nature du cation interfoliaire. Ils ont calculé ainsi le nombre de molécules d'eau interfoliaire m_n pour chaque état d'hydratation (où $n = 0, 1, 2$ ou 3 correspond au nombre de couches d'eau adsorbées dans les

espaces interfoliaires) à partir des volumes molaires de [Ransom et Helgeson \(1994\)](#) avec les paramètres de maille suivants : $a = 5.17 \text{ \AA}$ et $b = 8.9 \text{ \AA}$ pour les smectites dioctaédriques et $a = 5.3 \text{ \AA}$ et $b = 9.2 \text{ \AA}$ pour les smectites trioctaédriques, $\beta = 100^\circ$, $Z = 2$ et $c = 10 \text{ \AA}$ pour $n = 0$, $c = 12.5 \text{ \AA}$ pour $n = 1$, $c = 15 \text{ \AA}$ pour $n = 2$ et $c = 18.5 \text{ \AA}$ pour $n = 3$. En considérant une densité de l'eau dans l'espace interfoliaire égale à 1.06, ils ont trouvé : $m_1 = 2 \text{ mol H}_2\text{O}$ par unité formulaire (p.f.u.), $m_2 = 4 \text{ mol H}_2\text{O}$ p.f.u. et $m_3 = 7 \text{ mol H}_2\text{O}$ p.f.u. Ils ont également supposé qu'une smectite avec $n=0$ peut toutefois contenir une certaine quantité d'eau interfoliaire, ainsi ils ont considéré que $m_0 = 0.7 \text{ mol H}_2\text{O}$ p.f.u.

Dans le cas des smectites dioctaédriques, qui est celui qui nous intéresse dans le cadre de notre travail, ils ont considéré une beidellite de composition $R^+_{0.3}Al_2[Si_{3.7}Al_{0.3}]O_{10}(OH)_2, m_n H_2O$, où R^+ est le cation interfoliaire et $R^+ = Na^+; K^+; 0.5 Mg^{2+}; 0.5 Ca^{2+}$. Ils ont défini quatre solutions solides notées Beid.0.7₀H₂O, Beid.2₁H₂O, Beid.4₂H₂O et Beid.7₃H₂O. Chaque solution solide présente 4 pôles purs beidellites hydratées et une beidellite déshydratée et 4 pôles purs micas (R^+ -muscovite avec $R^+ = Na^+; K^+; 0.5 Mg^{2+}; 0.5 Ca^{2+}$). Le schéma suivant (Figure IV.6) résume les différentes solutions solides considérées.

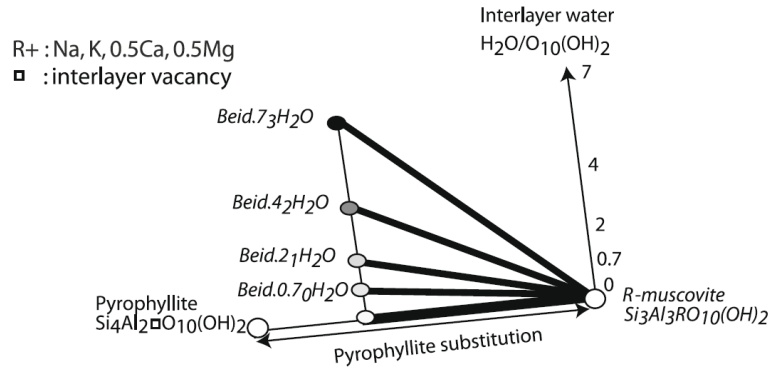


Figure IV.6: Représentation schématique des modèles de solution solide de [Vidal et Dubacq \(2009\)](#)

La prise en compte de la déshydratation par paliers est basée sur le même principe de [Ransom et Helgeson \(1994\)](#) décrit par la relation suivante:

$$\text{Smect.}m_n\text{H}_2\text{O} = \text{Smect.}A + m_n\text{H}_2\text{O} \quad (\text{IV.2})$$

Où Smect.A est le pôle pur déshydraté : $\text{Smect.}A = \text{Smect.}0_0\text{H}_2\text{O}$.

Les variations de volume et de la teneur en eau sont ainsi décrites par les trois équation d'équilibre suivantes à chaque étape de transition caractérisée par une température et une activité de l'eau bien définies:

$$\text{Smect.}m_{n-1}\text{H}_2\text{O} = \text{Smect.}A + m_{n-1} \text{H}_2\text{O} \quad (\text{IV.3})$$

$$\text{Smect.}m_n\text{H}_2\text{O} = \text{Smect.}A + m_n\text{H}_2\text{O} \quad (\text{IV.4})$$

$$\text{Smect.}m_n\text{H}_2\text{O} = \text{Smect.}m_{n-1}\text{H}_2\text{O} + (m_n - m_{n-1})\text{H}_2\text{O} \quad (\text{IV.5})$$

Où m_n et m_{n-1} sont les nombres de moles d'eau à deux états d'hydratation successifs

Ce modèle permet donc de prédire les paramètres thermodynamiques de la pression, de la température et de la nature du cation interfoliaire pour différentes compositions de feuillet.

La principale limitation de ce modèle est qu'il ne prend en compte qu'une seule substitution cationique : la substitution pyrophyllitique, c'est-à-dire la quantité de cations interfoliaires entre deux pôles purs: la pyrophyllite $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ et le R-mica $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{RO}_{10}(\text{OH})_2$.

Le modèle de [Vidal et Dubacq \(2009\)](#) ne peut pas être directement applicable sur PHREEQC pour décrire l'état d'hydratation des montmorillonites pour deux raisons principales : (i) il n'est pas actuellement possible d'introduire des paramètres non idéaux pour les solutions solides ternaires dans le code IPHREEQC ([Charlton and Parkhurst, 2011](#)), et (ii) la gamme de composition de la smectite dioctaédrique est limitée aux cations Si^{4+} , Al^{3+} et R^+ interfoliaire (K^+ , Na^+ , $\text{Ca}^{2+}/2$ ou $\text{Mg}^{2+}/2$). Bien que le modèle ait été étendu aux compositions octaédriques (Al, Mg, Fe) des smectites dioctaédriques par [Dubacq et al. \(2010\)](#), il a toutefois nécessité l'utilisation de solutions solides quaternaires non idéales, non compatibles avec le code IPHREEQC. Ainsi, [Tremosa et al. \(2020\)](#) ont adapté le modèle de [Vidal et Dubacq \(2009\)](#), en appliquant une méthodologie similaire basée sur l'utilisation de solutions solides avec des pôles purs smectites hydratées et de smectite déshydratée, mais limitée aux solutions solides binaires et à une composition de smectite fixe.

Les résultats de l'application de ce modèle pour la beidellite-Na et -Ca illustrés dans le graphe de la [Figure IV.7](#) confirment, identiquement aux acquisitions DRX réalisées sur des analogues Kunipia-Na et -Ca, que les smectites divalentes s'hydratent plus rapidement que les smectites monovalentes et qu'une augmentation de l'humidité relative au-delà de 90% induit l'adsorption de la troisième couche moléculaire d'eau dans les espaces interfoliaires des smectites sodiques et calciques.

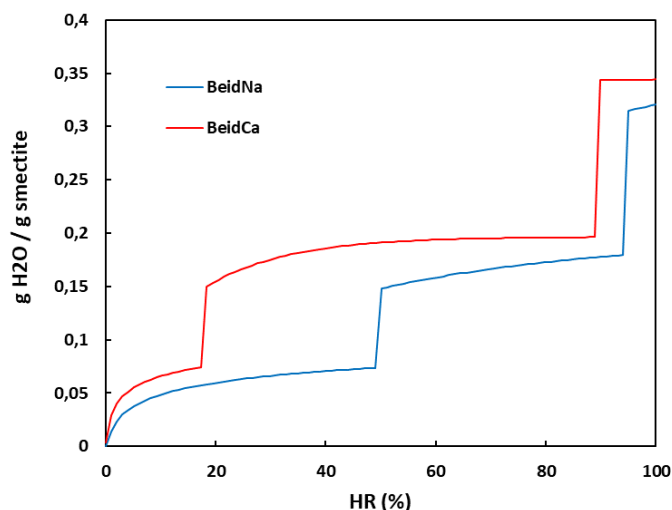


Figure IV.7: Evolution de l'état d'hydratation de la Beidellite-Na et -Ca en fonction de l'humidité relative déterminée à partir du modèle d'hydratation des smectites de [Tremosa et al. \(2020\)](#)

IV.2 Essais œdométriques en condition drainée

La miniaturisation des cellules œdométriques utilisées dans les essais de gonflement de cette thèse a considérablement réduit le temps mis par les échantillons de smectite pour atteindre une stabilisation des pressions de gonflement, considéré comme l'état d'équilibre, à saturation. Ainsi, dans le cadre de nos essais, la pression de gonflement se stabilise au bout d'environ 7 jours, une durée relativement courte comparée aux essais classiques qui durent en moyenne 3 mois. Ceci nous a permis d'évaluer au cours de cette thèse les effets de plusieurs paramètres physico-chimiques pouvant impacter la pression de gonflement générée en milieu confiné. La Figure IV.8 résume les résultats d'une série d'essais œdométriques réalisés à $T=25^{\circ}\text{C}$ sur des échantillons de Kunipia-Na et -Ca tamisés à différentes granulométries, compactés à des densités sèches de 1,4 ; 1,5 et 1,6 g/cm^3 et saturés par des solutions de concentrations 10^{-4} et 10^{-1} mol/L.

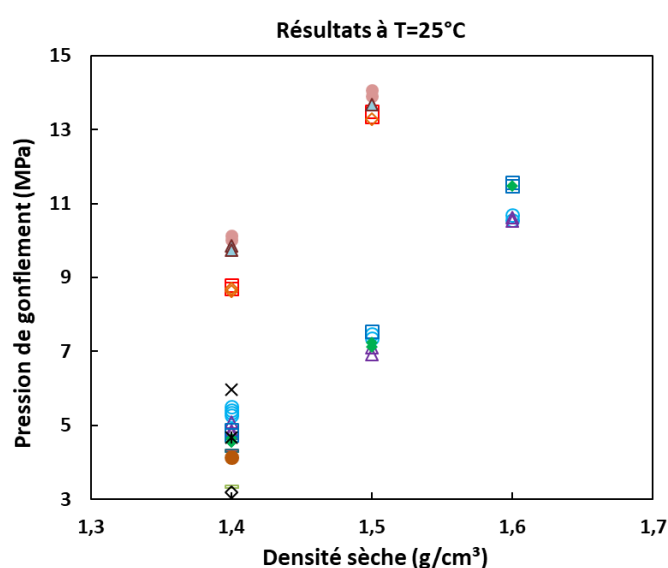


Figure IV.8 : Résultats des essais œdométriques réalisés à $T=25^{\circ}\text{C}$ sur des échantillons de Kunipia-Na et -Ca tamisés à différentes granulométries, compactés à des densités sèches de 1,4 ; 1,5 et 1,6 g/cm^3 et saturés par des solutions de concentrations 10^{-4} et 10^{-1} mol/L (symboles: différentes conditions expérimentales)

Ces données permettent de constater une dispersion de points pour une même densité. Dans cette optique, les effets de différents paramètres sur la pression de gonflement sont testés. A savoir, (i) la granulométrie, (ii) la densité sèche, (iii) la nature des cations interfoliaires et (iv) la force ionique.

IV.2.1 Effet de la granulométrie sur la pression de gonflement

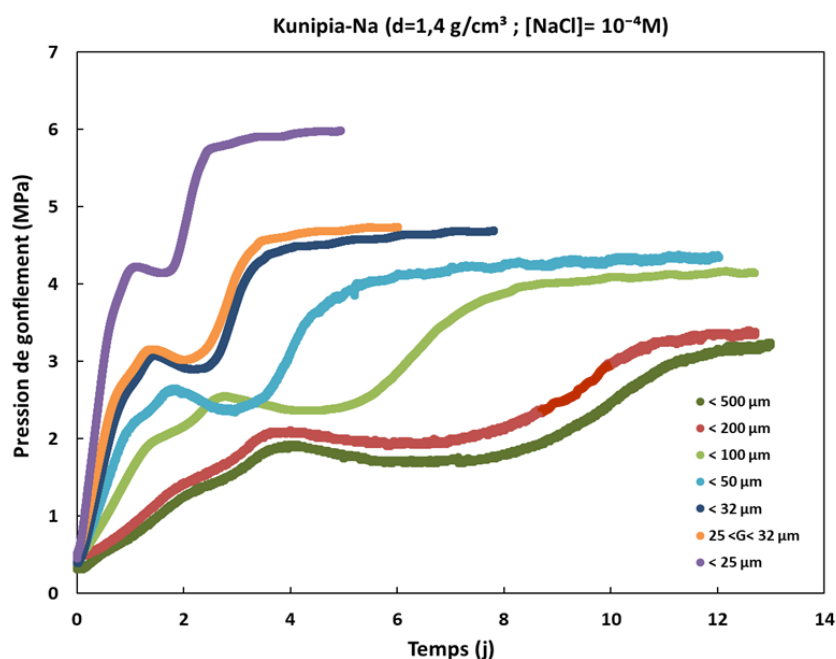


Figure IV.9: Evolution de la pression de gonflement (MPa) en fonction du temps (jours) de 7 échantillons de Kunipia-Na tamisés à différentes granulométries compactés à $1,4 \text{ g/cm}^3$ et saturés par une solution de $[\text{NaCl}] = 10^{-4} \text{ mol/L}$.

Le graphe de la [Figure IV.9](#) montre l'évolution de la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-Na compactés à une densité de $1,4 \text{ g/cm}^3$ à partir d'un lot broyé et tamisé à différentes granulométries et saturés avec une solution de $[\text{NaCl}]$ à une concentration de 10^{-4} mol/L . Les résultats obtenus montrent deux effets cumulés de la granulométrie sur la mesure de la pression de gonflement. La valeur de la pression de gonflement à l'équilibre (stabilisation de la pression de gonflement) augmente avec une taille d'agrégat qui diminue. La valeur de la pression de gonflement se stabilise autour de 3 MPa pour des poudres de 200-500 μm et monte jusqu'à 6 MPa pour des poudres avec une taille d'agrégat $< 25 \mu\text{m}$. Les différentes courbes enregistrées montrent également l'effet de la taille des agrégats sur le temps de saturation des éprouvettes compactés à la même densité. Pour les tailles d'agrégat les plus gros (200-500 μm), la courbe de pression de gonflement se stabilise au bout d'une quinzaine de jours, alors que pour une granulométrie $< 25 \mu\text{m}$, la stabilisation est mesurée au bout de 2 à 3 jours ([Tableau IV.2](#)).

Tableau IV.2: Récapitulatif de l'effet de la granulométrie sur l'évolution de la pression de gonflement

Granulométrie (μm)	Temps équilibre (j)	Pression équilibre (MPa)	w_{final} (%)	Sr (%)
$< 500 \mu\text{m}$	12,21	3,18	38,00	94,60
$< 200 \mu\text{m}$	10,85	3,35	37,90	94,30
$< 100 \mu\text{m}$	8,48	4,15	37,10	92,40
$< 50 \mu\text{m}$	5,35	4,32	38,30	95,20
$< 32 \mu\text{m}$	3,83	4,68	38,90	96,90
25 - 32 μm	3,50	4,72	38,20	95,10
$< 25 \mu\text{m}$	2,52	5,97	39,20	97,50

Les teneurs en eau finales des échantillons déterminées par étuvage sont également reportées dans le [Tableau IV.2](#). Ces mesures permettent de montrer que les échantillons sont quasiment saturés à l'état stable de pression.

Les échantillons étant compactés à la même densité sèche initiale de $1,4 \text{ g/cm}^3$, la porosité totale la même, à savoir $n = 1 - \rho_d/\rho_s = 1 - 1,4/2,71 = 48 \%$. Cependant, en broyant d'avantage le matériau, on réduit la taille de ses pores, qui induit une augmentation de la succion ([Delage and Cui, 2000](#)). Les pores sont donc plus facilement remplis pendant l'hydratation et, par conséquence, l'état d'équilibre est atteint plus rapidement.

Les résultats montrent que la pression de gonflement augmente de 21,77 % entre les fractions $< 32 \mu\text{m}$ et $< 25 \mu\text{m}$. Par contre, elle augmente très légèrement (5 %) en diminuant la taille des agrégats de $< 500 \mu\text{m}$ à $< 200 \mu\text{m}$. La pression de gonflement n'est donc pas proportionnelle à la fraction granulométrique. Parmi ces sept mesures, cinq fractions granulométriques ont été analysées par adsorption d'azote pour mesurer la surface spécifique ([paragraphe II.3.2](#)). Ces résultats sont présentés sur la [Figure IV.10](#) où la pression de gonflement est tracée en fonction de la surface spécifique. Chaque classe granulométrique possède une surface spécifique distincte avec la surface spécifique qui augmente pour une granulométrie décroissante. Ces résultats mettent en évidence une corrélation linéaire entre la pression de gonflement et la surface spécifique mesurée à l'azote ([Figure IV.10](#)). En comparant les pressions mesurées sur les différents échantillons testés aux données de la littérature, on trouve que la granulométrie pour laquelle la pression de gonflement est dans les mêmes ordres de grandeur que celle trouvée dans la littérature est comprise entre 25 et $32 \mu\text{m}$. Le choix de cette granulométrie est aussi avantageux car il permet de gagner du temps mis sur nos essais (3,5 jours pour atteindre l'équilibre contre 12,21 jours pour une granulométrie $< 500 \mu\text{m}$).

Compte tenu de l'effet de la granulométrie sur la pression de gonflement, nos smectites monocationiques (Kunipia-Na et Ca) furent finement broyées au mortier d'agate puis tamisées. Seules les fractions dont la granulométrie est comprise entre 25 et $32 \mu\text{m}$ sont récupérées, mélangées afin d'obtenir un lot bien homogène puis séchées à l'étuve à 150°C avant tout essai. Des essais réalisés sur différents lots broyés et tamisés de la même façon ont montré des résultats peu différents. Afin de réduire au maximum cette variabilité, tous les essais ont été réalisés sur un grand et seul lot homogène qui a été préparé dès le début.

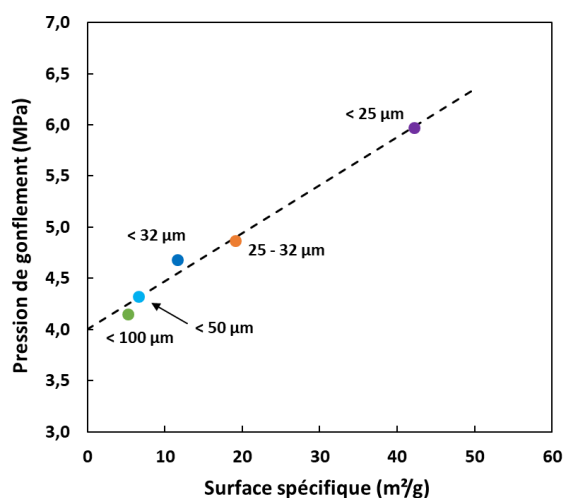


Figure IV.10: Evolution de la pression de gonflement (MPa) en fonction de la surface spécifique (m^2/g) de 5 échantillons de Kunipia-Na tamisés à différentes granulométries

IV.2.2 Effet de la densité sur la pression de gonflement

Les graphes des Figure IV.11 et Figure IV.12 illustrent les évolutions de la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-Na et Kunipia-Ca compactés à des densités sèches de 1,4 ; 1,5 et 1,6 g/cm³ et hydratés avec des solutions de concentration de 10⁻⁴ mol/L. Pour la Kunipia-Ca, la force développée par l'échantillon compacté à une densité de 1,6 g/cm³ était supérieure à la capacité du capteur (1200 N). Cette mesure n'a donc pas pu être réalisée.

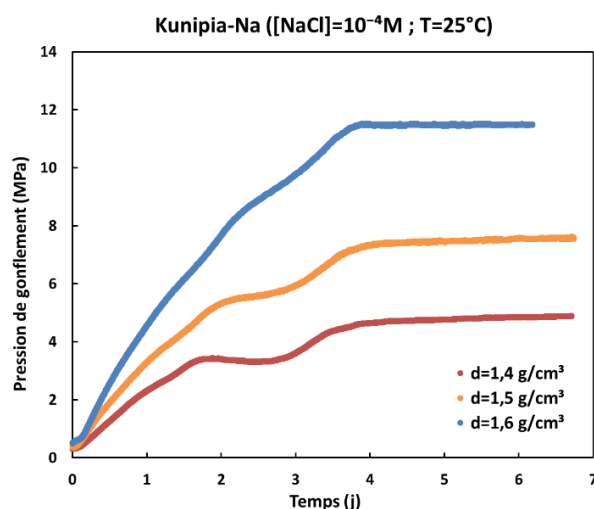


Figure IV.11: Evolutions de la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-Na compactés à différentes densités et hydratés avec [NaCl]= 10⁻⁴ M

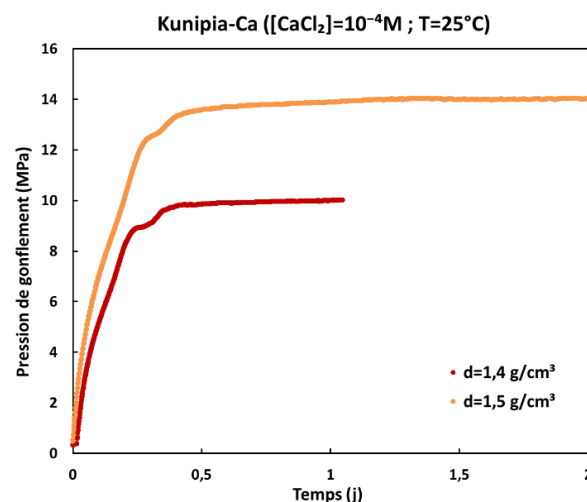


Figure IV.12: Evolutions de la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-Ca compactés à différentes densités et hydratés avec [CaCl₂]= 10⁻⁴ M

On remarque que les évolutions de la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-Na et Ca compactées à différentes densités suivent la même tendance qualifiée de double pic ou double palier qu'on retrouve dans la littérature (Pusch, 1982; Komine and Ogata, 2003; Imbert and Villar, 2006; Schanz and Tripathy, 2009; Gens et al., 2011; Massat et al., 2016).

Cette allure est liée à une réorganisation de la microstructure qui a lieu au cours de l'hydratation à volume constant. Plus précisément, lorsque l'eau s'infiltre dans l'échantillon à l'état sec, elle entre d'abord dans les micropores et écarte ainsi les feuillets et les particules. Par conséquent, les agrégats, composés de particules, gonflent. Le gonflement macroscopique étant entravé, on observe la première montée de pression. En même temps, comme les particules sont écartées, la force attractive entre eux est affaiblie. Elles se détachent ainsi des agrégats et tombent dans les macropores plus facilement. Cette exfoliation provoque la diminution de la résistance au cisaillement entre les agrégats. A l'état confiné, quand la pression de gonflement dépasse cette résistance, les agrégats se glissent les uns par rapport aux autres (Tang, 2005). Par conséquent, la structure de l'échantillon se réorganise. L'augmentation de la pression de gonflement est alors compensée par l'écrasement des macropores, qui s'observe par un palier intermédiaire. Une fois les macropores remplis, la pression de gonflement augmente à nouveau jusqu'à atteindre l'état d'équilibre.

Le temps pour atteindre l'équilibre est également différent entre les essais avec la Kunipia-Na et -Ca pour une même densité (4 jours et 10 heures, respectivement).

Les résultats permettent de constater que la pression de gonflement augmente avec l'augmentation de la densité (4 MPa à une densité de 1,4 et ~12 MPa à une densité de 1,6, pour la Kunipia-Na) ; de même, le double palier devient moins prononcé. Cette perte de double palier peut être dû à la diminution de la porosité, dont la macroporosité qui diminue (Massat et al., 2016). On écrase les macropores, d'où le réarrangement des agrégats devient relativement restreint.

Les mesures de pression de gonflement obtenues avec cet œdomètre miniaturisé, ont été comparées à ceux de la littérature. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.13, résumant l'évolution des pressions de gonflement, normalisées sur le pourcentage de smectite, d'une dizaine de matériaux argileux en fonction de la densité sèche. Les données de la littérature étant généralement obtenues par l'hydratation des argiles avec de l'eau distillée, seules les pressions générées par l'hydratation de la Kunipia-Na et Ca avec des solutions de concentrations 10^{-4} M seront comparées. On remarque que les pressions de gonflement de la Kunipia-Na (point bleus) suivent l'évolution exponentielle moyenne de l'ensemble des données de la littérature mais plutôt dans son enveloppe supérieure. Les pressions de gonflement de la Kunipia-Na se situent dans la gamme haute des pressions de gonflement de la littérature, probablement car la smectite de nos essais est un matériau homoionique. De même, nos résultats se trouvent alignés avec ceux de Massat et al. (2016) qui a travaillé sur le même matériau, dans les mêmes conditions expérimentales. Quant aux pressions de gonflement de la Kunipia-Ca (points rouges), elles suivent une tendance exponentielle plus élevée du fait que les montmorillonites divalentes génèrent des pressions plus importantes (Karnland et al., 2006). En effet, ces fortes pressions peuvent s'expliquer par la surface spécifique relativement importante mesurée sur la Kunipia-Ca comparée à la Kunipia-Na (paragraphe II.3.2.1).

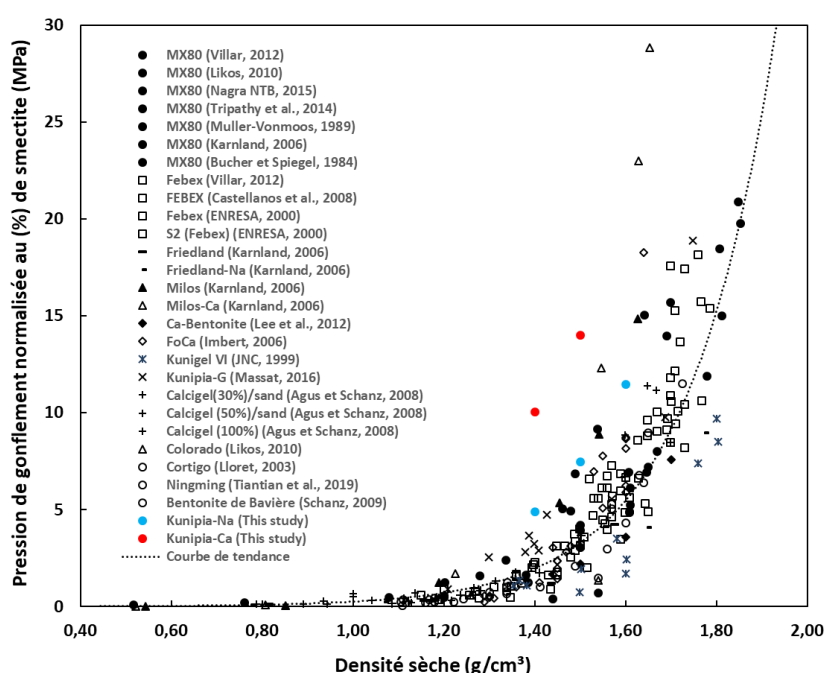


Figure IV.13: Evolution de la pression de gonflement, normalisée au pourcentage de smectite, en fonction de la densité sèche pour une dizaine de bentonite et les résultats acquis dans cette étude.

Il est également possible de valider nos résultats en comparant les données expérimentales obtenues à celles calculées en appliquant le modèle proposé par Liu (Liu, 2013) décrit dans le paragraphe I.4.1.2.1. Ce modèle est choisi ici car il tient compte à la fois de l'effet chimique et

de l'effet de la densité sur la pression de gonflement des bentonites (les paramètres d'entrée du modèle sont résumés dans le [Tableau IV.3](#)). Ainsi il est possible de calculer l'évolution de la pression de gonflement de chacune des Kunipia-Na et -Ca en fonction de la densité sèche initiale ([Figure IV.14](#) et [Figure IV.15](#)).

Tableau IV.3: Paramètres d'entrée du modèle proposé par Liu (2013) appliqué sur la Kunipia-Na et Ca

Paramètres	Notations	Valeurs
Constante de Faraday	F	96485,3 (C.mol ⁻¹)
Constante du gaz parfait	R	8,31446 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Température	T	293 (K)
Permittivité du vide	ϵ_0	8,85 x 10 ⁻¹² (F.m ⁻¹)
Constante diélectrique de l'eau	ϵ_r	78,54 (-)
Concentration de la solution hydratante	c	0,0001 (mol.L ⁻¹)
Densité de la montmorillonite	ρ_m	2,71 (-)
Epaisseur d'un feuillet de smectite	δ_s	0,96 (nm)
Rayon anhydre des cations (Na ⁺ ; Ca ²⁺ ; Mg ²⁺ ; K ⁺)	R	0,098 ; 0,1115 ; 0,0835 ; 0,133 (nm)
Distance interfoliaire (Na ⁺ ; Ca ²⁺ ; Mg ²⁺ ; K ⁺)	d _i	1,2 ; 0,9 ; 0,9 ; 0,6 (nm)
Nombre de feuillets par particule (Na ⁺ ; Ca ²⁺ ; Mg ²⁺ ; K ⁺)	n _s	1,5 ; 2,5 ; 2 ; 2,5 (-)
Constante de Hamaker	A _h	2,2 x 10 ⁻²⁰ (J)
Pression de référence	p _r	1000 (Pa)

La comparaison des résultats expérimentaux et numériques montrées dans les graphes des [Figure IV.14](#) et [Figure IV.15](#) montre que les pressions de gonflement mesurées sont quasiment alignées avec les courbes calculées à partir du modèle par Liu. Toutefois, le modèle proposé par Liu semble mieux reproduire les résultats expérimentaux de la Kunipia-Na à de faibles densités. Cette légère différence observée entre les données expérimentales et numériques peut être due à l'effet de la granulométrie qui n'est pas pris en compte dans la formulation du modèle proposé par Liu.

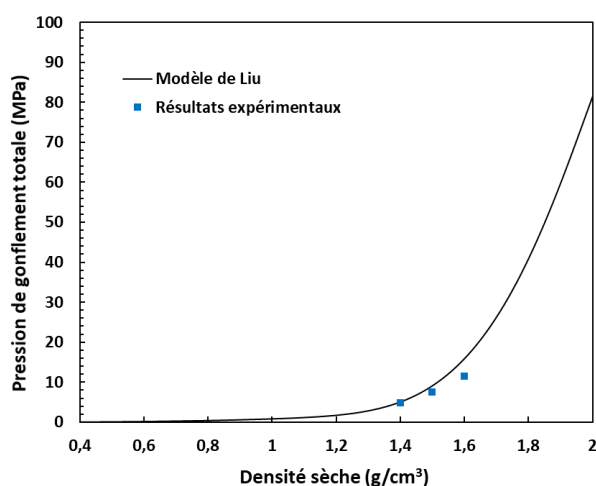


Figure IV.14: Comparaison des pressions de gonflement de la Kunipia-Na mesurées expérimentalement et calculées grâce au modèle proposé par Liu

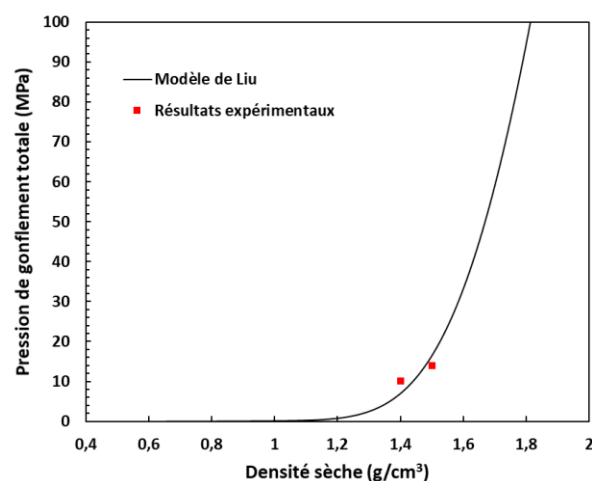


Figure IV.15: Comparaison des pressions de gonflement de la Kunipia-Ca mesurées expérimentalement et calculées grâce au modèle proposé par Liu

Bien que les valeurs des pressions de gonflement déterminées à partir du modèle proposé par Liu ne correspondent pas exactement aux valeurs expérimentales, les évolutions des pressions de gonflement de la Kunipia-Na et Ca semblent qualitativement reproduire celles obtenues expérimentalement. C'est ainsi que l'application du modèle proposé par Liu a montré que la pression de gonflement évolue exponentiellement en fonction de la densité et que la Kunipia-Ca génère des pressions plus importantes que la Kunipia-Na, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux (Tableau IV.4).

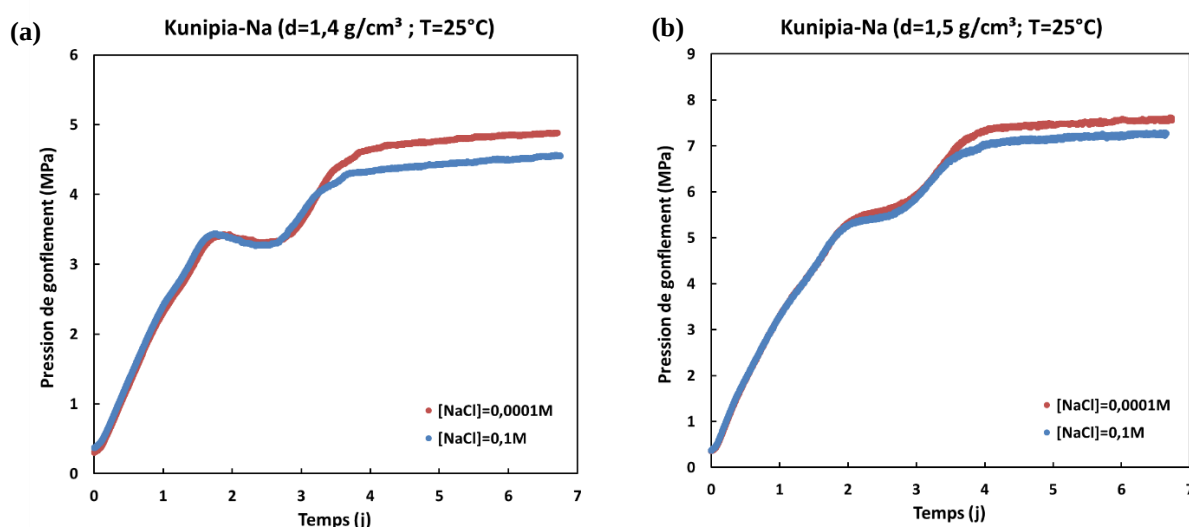
Tableau IV.4: Comparaison des pressions de gonflement (MPa) de la Kunipia-Na et Ca mesurées expérimentalement aux valeurs calculées grâce au modèle proposé par Liu

		Pression de gonflement (MPa)	
		Etude expérimentale	(Liu, 2013)
Kunipia-Na	d=1,4 g/cm ³	4,87	5,08
	d=1,5 g/cm ³	7,45	9,13
	d=1,6 g/cm ³	11,47	15,90
Kunipia-Ca	d=1,4 g/cm ³	10,04	6,98
	d=1,5 g/cm ³	14,00	16,41

IV.2.3 Effet de la chimie des solutions sur la pression de gonflement

Afin d'évaluer l'effet de la force ionique ainsi que celui de la nature du cation interfoliaire sur la pression de gonflement, on compare les résultats des essais de gonflement réalisés sur des échantillons de Kunipia-Na et Kunipia-Ca compactés à des densités de 1,4 ; 1,5 et 1,6 g/cm³ et respectivement hydratés avec des solutions de NaCl et CaCl₂ de concentration 10⁻⁴ et 10⁻¹ mol/L.

Les graphes des Figure IV.16 (a,b,c) et Figure IV.19 (a,b) illustrent l'évolution de la pression de gonflement mesurée pour chacun des cas, pour une même densité.



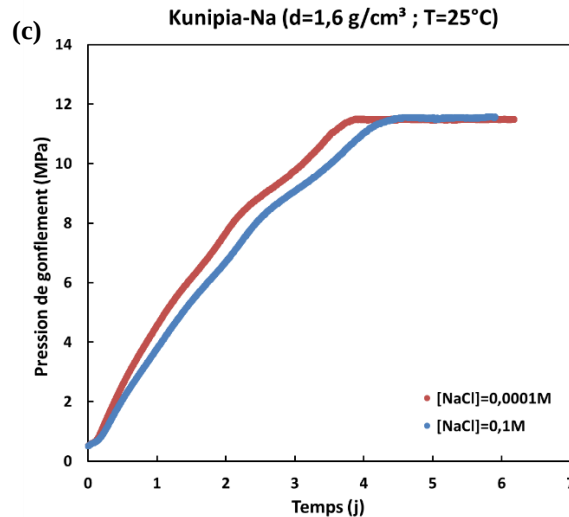


Figure IV.16: Evolutions de la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-Na compactés à des densités de (a) 1,4 g/cm³ ; (b) 1,5 g/cm³ et (c) 1,6 g/cm³ et hydratés par des solutions de NaCl de concentrations 10⁻⁴ et 10⁻¹ mol/L.

Les résultats acquis montrent que la pression atteinte à l'état d'équilibre (à saturation) de la Kunipia-Na de densité 1,4 g/cm³ est d'autant plus importante que la force ionique est faible. La force ionique engendre un différentiel de pression (ΔP_g) de +6.76% en passant de 10⁻¹ à 10⁻⁴ mol/L (Tableau IV.5). Selon le modèle de double couche diffuse proposé par Liu (2013) présenté dans le paragraphe 1.4.1.2.1, une diminution de la force ionique génère une augmentation de l'épaisseur de la double couche diffuse engendrant ainsi une augmentation des forces répulsives inter-particulaires ou en d'autre terme une augmentation de la pression osmotique. La pression de gonflement totale augmente en conséquence.

Plus particulièrement, en appliquant le modèle de Liu pour la Kunipia-Na de densité 1,4 g/cm³, on calcule que l'épaisseur de la double couche diffuse augmente de 0,82 nm à 25,83 nm en diminuant la force ionique de NaCl de 10⁻¹ M à 10⁻⁴ M. La pression osmotique P_{DDL} augmente par conséquent de 2,367 MPa à 2,863 MPa. La pression cristalline et la pression de Van Der Waals sont indépendantes de la force ionique et demeurent constants. La pression de gonflement totale augmente alors de 0,5 MPa, équivalent à 9,77 %.

Pour des densités supérieures à 1,4 g/cm³, la différence de pression de gonflement mesurées pour les deux forces ioniques tend à s'annuler ; l'effet osmotique générant une différence de pression totale à l'équilibre devient moins important et peut même s'annuler pour une densité 1,6 g/cm³ (Tableau IV.5, Figure IV.16c)

Tableau IV.5: Effet de la force ionique sur la pression totale de Kunipia-Na évalué à partir des essais expérimentaux et de l'application du modèle proposé par Liu (2013)

	ΔP_g (C=0,1M $\rightarrow$ C=0,0001M) (%)	
	Etude expérimentale	(Liu, 2013)
d=1,4 g/cm ³	+ 6,76	+ 9,77
d=1,5 g/cm ³	+ 4,24	+ 5,57
d=1,6 g/cm ³	+ 0,00	+ 3,25

Ce comportement peut s'expliquer par le fait qu'en augmentant la densité sèche de la smectite, on réduit les espaces interparticulaires où se développent les couches diffuses. Ainsi l'effet de la concentration sur la pression osmotique devient négligeable. Les évolutions de la pression osmotique associée à chacune des solutions de concentrations 10^{-4} et 10^{-1} M en fonction de la densité déterminées à partir du modèle proposé par Liu confirment ceci (Figure IV.17). De même, selon le modèle proposé par Liu (2013), en augmentant la densité, la pression cristalline devient la composante majeure de la pression de gonflement totale (Figure IV.18). La pression cristalline étant indépendante de la force ionique, la pression de gonflement totale est très légèrement impactée par la variation de la concentration pour des densités élevées (Tableau IV.5).

Bien que les augmentations relatives de pression (dues à la diminution de la force ionique) déterminées expérimentalement et numériquement ne soient pas exactement les mêmes (Tableau IV.5), on remarque pourtant que le modèle proposé par Liu (2013) reproduit qualitativement le même effet observé expérimentalement de la concentration sur la pression de gonflement en fonction de la densité: En augmentant la densité, l'effet de la concentration sur la pression de gonflement diminue.

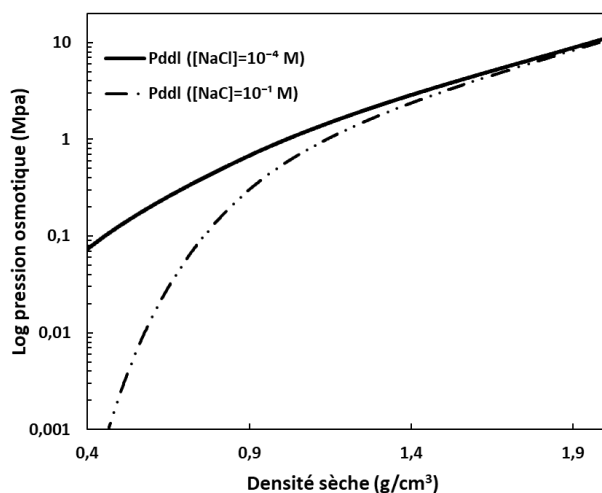


Figure IV.17: Evolutions de la pression osmotique P_{DDL} (MPa) de la Kunipia-Na en fonction de la densité sèche (g/cm^3), calculée grâce au modèle de Liu (2013) pour des concentrations de 10^{-4} et 10^{-1} mol/L.

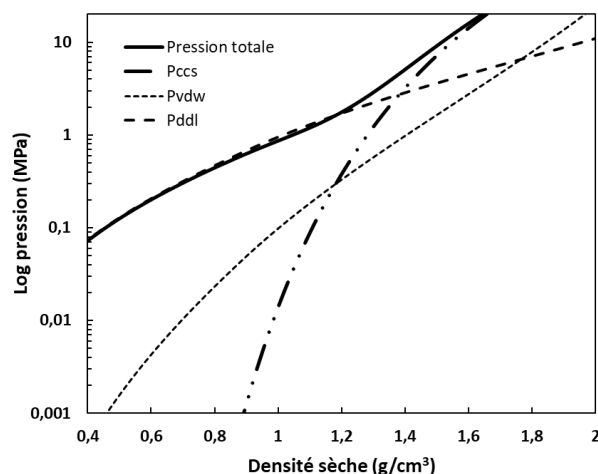


Figure IV.18: Evolution de la pression de gonflement totale, de la pression cristalline P_{CCS} , de la pression osmotique P_{DDL} et de la pression de van der Waals P_{vdW} de la Kunipia-Na en fonction de la densité (g/cm^3), calculées grâce au modèle de Liu pour une concentration de 10^{-4} mol/L.

Les graphes des Figure IV.19 a et b montrent que la pression de gonflement de la Kunipia-Ca est indépendante de la force ionique, avec des pressions identiques, quel que soit la densité entre les essais réalisés à 10^{-4} et 10^{-1} mol/L. En effet, les particules de montmorillonite calcique étant constituées par un plus grand nombre de feuillets que la montmorillonite sodique (Guyonnet et al., 2005; Tournassat and Appelo, 2011), le nombre d'espace interparticulaire par unité de volume de montmorillonite calcique est beaucoup plus limité que celui des montmorillonites sodiques (paragraphe I.4.2.6). La pression osmotique a donc une contribution minoritaire sur la pression de gonflement totale de la Kunipia-Ca comparé à la Kunipia-Na (Tableau IV.6), ainsi la force ionique a un effet négligeable sur la pression totale de la Kunipia-Ca.

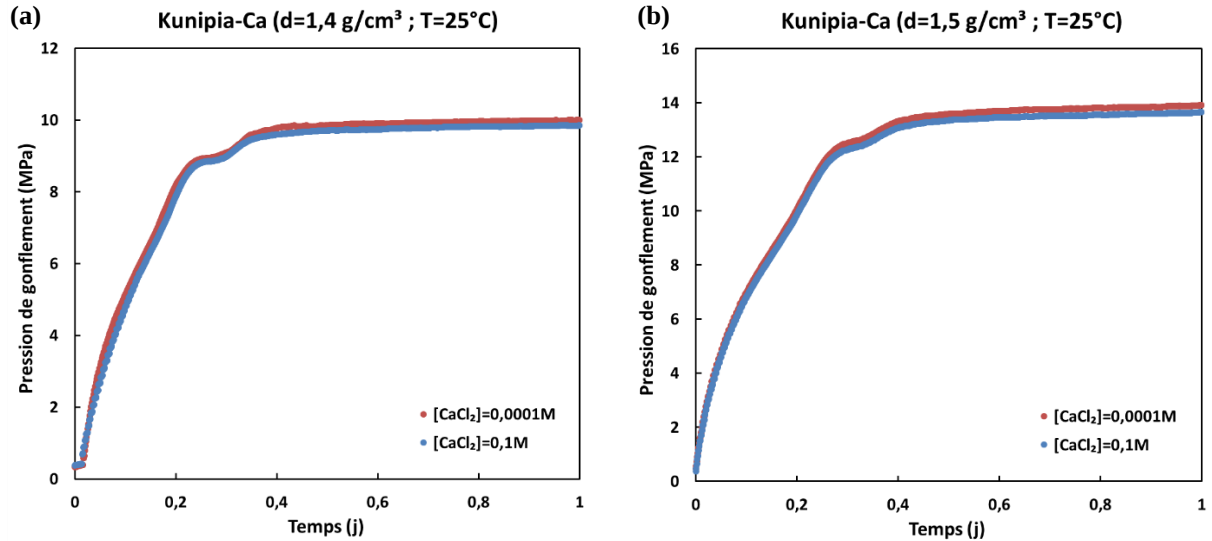


Figure IV.19: Evolution de la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-Ca compactés à des densités de (a) 1,4 g/cm³ et (b) 1,5 g/cm³ et hydratés par des solutions de CaCl₂ de concentrations 10⁻⁴ et 10⁻¹ mol/L

Tableau IV.6 : Valeurs de pression de gonflement et des différentes composantes calculées grâce au modèle proposé par Liu (2013)

		(Liu, 2013)				
		P _{CCS} (MPa)	P _{vdw} (MPa)	P _{DDL} (MPa)	P _g (MPa)	% P _{DDL}
Kunipia-Na	d=1,4 g/cm³	3,20	0,98	2,86	5,08	56,34
	d=1,5 g/cm³	7,16	1,65	3,63	9,13	39,73
	d=1,6 g/cm³	14,12	2,77	4,55	15,90	28,63
Kunipia-Ca	d=1,4 g/cm³	6,62	0,61	0,98	6,98	14,00
	d=1,5 g/cm³	16,18	1,13	1,35	16,41	8,24

Bien que l'application du modèle de Liu ici montre toujours un effet non nul de la concentration sur la pression totale de la Kunipia-Ca (Tableau IV.7), cet effet reste minime en comparaison à celui de la Kunipia-Na.

Tableau IV.7: Effet de la force ionique sur la pression totale de Kunipia-Ca évalué à partir des essais expérimentaux et de l'application du modèle proposé par Liu (2013)

	ΔP _g (C=0,1M → C=0,0001M) (%)	
	Etude expérimentale	(Liu, 2013)
d=1,4 g/cm³	+ 1,52	+ 5,94
d=1,5 g/cm³	+ 1,68	+ 2,71
d=1,6 g/cm³	-	+ 1,42

Les essais de gonflement ont également souligné un effet important de la nature du cation interfoliaire sur la pression de gonflement. C'est ainsi que les résultats indiquent que les pressions générées par l'hydratation de la Kunipia-Ca à volume constant sont bien plus importantes que celles générées par la Kunipia-Na. Ces observations expérimentales ont été validées en appliquant le modèle proposé par Liu (2013) sur la Kunipia-Na et Ca (Figure IV.20).

Cet effet peut être expliqué par la surface spécifique plus importante de la Kunipia-Ca ($72,5 \text{ m}^2/\text{g}$) comparée à celle de la Kunipia-Na ($19,1 \text{ m}^2/\text{g}$) (paragraphe II.3.2.1).

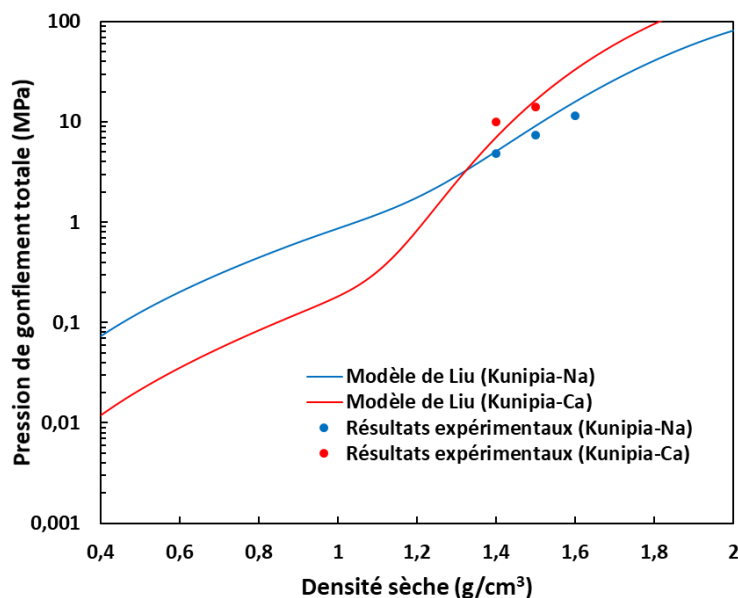


Figure IV.20: Comparaison des pressions de gonflement de la Kunipia-Na et Ca à partir des données expérimentales et numériques.

Toutefois, l'application du modèle de Liu ici montre conformément à [Karnland et al. \(2006\)](#) que, pour de faibles densités, la pression de gonflement de la smectite monovalente est plus grande que celle divalente. Ceci est dû au fait que la pression osmotique de la smectite monovalente est relativement plus élevée que celle divalente et que la pression osmotique gouverne majoritairement la pression de gonflement totale pour des systèmes légèrement compactés.

Pour conclure, les différents essais réalisés à $T=25^\circ\text{C}$ ont montré que la pression de gonflement est d'autant plus importante que la granulométrie du matériau est fine, que la densité de compaction est élevée, que la valence des cations interfoliaires est élevée et que la force ionique de la solution hydratante est faible. Parmi ces paramètres de dépendance, la pression de gonflement est très sensible à la granulométrie. Ainsi on considère pour la suite la série de données cohérente illustrée dans la [Figure IV.21](#) obtenue sur des lots de Kunipia-Na et -Ca tamisés entre 25 et $32 \mu\text{m}$, compactés à des densités sèches de 1,4 ; 1,5 et $1,6 \text{ g}/\text{cm}^3$ et saturés par des solutions de concentrations 10^{-4} et 10^{-1} mol/L . Ces données serviront comme état de référence pour l'évaluation de l'effet de la température sur la pression de gonflement discuté dans le chapitre suivant.

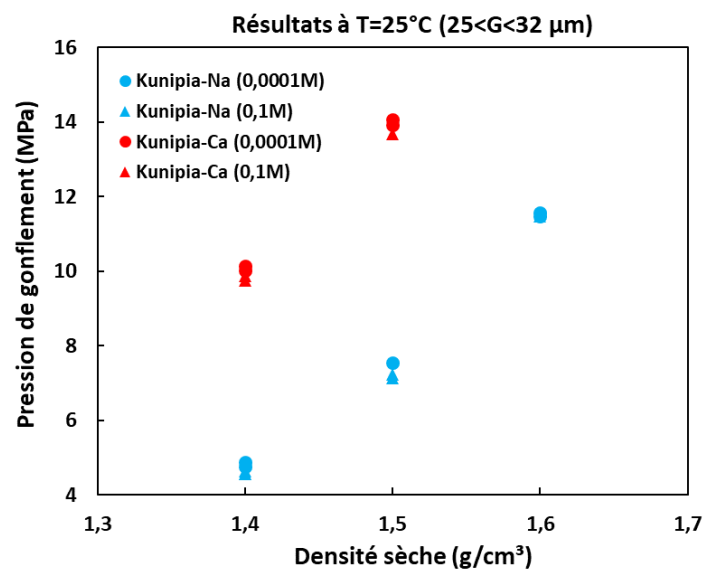


Figure IV.21 : Résultats des essais œdométriques réalisés à T=25°C sur des échantillons de Kunipia-Na et -Ca tamisés entre 25 et 32 µm , compactés à des densités sèches de 1,4 ; 1,5 et 1,6 g/cm³ et saturés par des solutions de concentrations 10^{-4} et 10^{-1} mol/L

IV.3 Essais couplés de diffraction de rayons X aux grands angles (WAXS) et œdométrie en temps réel

Les essais œdométriques réalisés sous différentes conditions physico-chimiques et dont les résultats sont présentés dans le paragraphe IV.2 nous ont permis d'appréhender les effets de la densité, de la nature des cations interfoliaires et de la force ionique sur la pression de gonflement générée en milieu confiné. En plus de cette étude réalisée à l'échelle macroscopique, on cherche dans cette thèse à évaluer les effets de ces mêmes paramètres sur le gonflement cristallin (intra et inter particulaire). Ainsi, et comme mentionné au paragraphe III.3.2, des acquisitions WAXS in-operando ont été réalisées sur des échantillons de Kunipia-Na et -Ca compactés à des densités sèches de 1,5 g/cm³ et 1,8 g/cm³ au cours d'essais œdométriques par des solutions de NaCl et CaCl₂ de concentration 10⁻⁴ et 0,5 mol/L (Tableau IV.8). Ainsi la pression de gonflement et la d(001) apparente des smectites étudiées sont simultanément suivis depuis l'état sec jusqu'à la saturation suivant le protocole expérimental détaillé dans le paragraphe III.3.2.

Tableau IV.8: Récapitulatif des acquisitions WAXS réalisées

	C= 10 ⁻⁴ mol/L		C=0,5 mol/L	
	d=1,5 g/cm ³	d=1,8 g/cm ³	d=1,5 g/cm ³	d=1,8 g/cm ³
Kunipia-Na	Cas 1	Cas 2	Cas 5	Cas 6
Kunipia-Ca	Cas 3	Cas 4	-	-

Dans ce qui suit, une comparaison des clichés de diffraction obtenus nous permet d'évaluer les effets de la densité, de la nature des cations interfoliaires et de la force ionique de la solution sur le gonflement cristallin. Néanmoins, en comparant les résultats WAXS aux données DRX acquis en milieu non confiné (paragraphe IV.1), on peut également conclure l'effet des conditions de confinement sur l'hydratation des smectites.

IV.3.1 Effet de la densité et des conditions de confinement

Kunipia-Na ($d=1,5 \text{ g/cm}^3$ (cas 1) et $d=1,8 \text{ g/cm}^3$ (cas 2))

Les graphes de la [Figure IV.22](#) illustrent les diffractogrammes acquis à différents instants de temps pendant les essais de gonflement réalisés sur des échantillons de Kunipia-Na compactés à des densités sèches de 1,5 (ligne solide) et 1,8 g/cm^3 (ligne pointillée) saturés par une solution de NaCl à 10^{-4} mol/L et les évolutions de pression de gonflement associées.

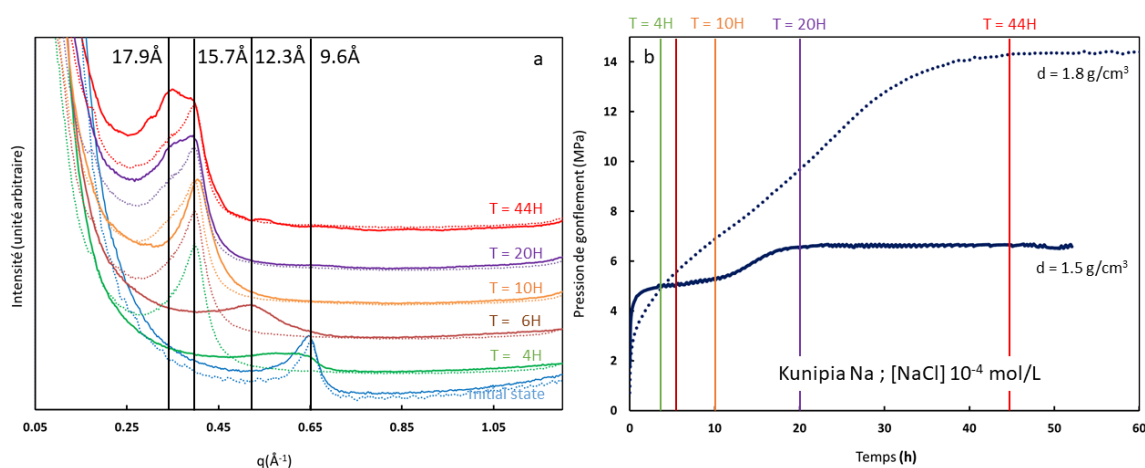


Figure IV.22: Essai œdométrique couplé aux acquisitions WAXS in-operando: (a) Diffractogrammes WAXS et (b) Evolution de la pression de gonflement (MPa) en fonction du temps durant l'hydratation des échantillons de Kunipia-Na compactés à des densités de 1,5 (ligne solide) et 1,8 g/cm^3 (ligne pointillée) par une solution de NaCl à 10^{-4} mol/L .

A l'état initial, la raie (001) du diffractogramme WAXS acquis sur un échantillon de Kunipia-Na compacté à $1,5 \text{ g/cm}^3$ présente un pic étroit autour de $q=0,65 \text{ \AA}^{-1}$ correspondant à une distance basale $d(001)$ de 9,6 Å. Après le début de l'injection de la solution, les raies (001) des diffractogrammes WAXS se déplacent vers des plus petites valeurs de q , indiquant une augmentation de la distance basale $d(001)$. Au bout de 4h d'hydratation, la raie (001) s'élargit avec l'apparition d'un épaulement aux petits angles. La position de la raie (001) se déplace ensuite progressivement à $q \approx 0,51$; 0,4 et 0,35 $\text{\AA}^{-1}$, correspondant à des distances basales apparentes de 12,3 ; 15,7 et 17,9 Å. Au-delà de 20 heures, le signal WAXS arrête d'évoluer et présente une large raie (001) s'étalant entre $q=0,52$ et 0,32 $\text{\AA}^{-1}$, c'est-à-dire de 12,06 à 19,5 Å.

Conjointement, la pression de gonflement associée augmente rapidement dès l'injection de la solution, puis atteint une valeur quasi constante (5 MPa) au bout de 3,35 heures environ. La pression de gonflement recommence à augmenter vers $t=10\text{h}$ jusqu'à atteindre l'état d'équilibre avec une pression de 6,5 MPa en 18h ([Figure IV.22a](#)). Cet aspect qualifié de "double plateau" mis en évidence ici est identique à celui décrit dans la littérature ([Pusch, 1982](#); [Komine and Ogata, 2003](#); [Imbert and Villar, 2006](#); [Schanz and Tripathy, 2009](#); [Gens et al., 2011](#); [Massat et al., 2016](#)).

Les diffractogrammes WAXS acquis dans le cas de la Kunipia-Na compactée à $1,8 \text{ g/cm}^3$ présentent un comportement similaire avec un déplacement progressif de la raie (001) vers des petites valeurs de q pendant l'hydratation. Ainsi, la position de la raie (001) se déplace

progressivement à $q \approx 0,4$ et $0,35 \text{ \AA}^{-1}$, correspondant à des distances basales apparentes de 15,7 et 17,9 Å. Aucune transition à $q \approx 0,51 \text{ \AA}^{-1}$ n'a été observée pour cette densité.

L'évolution de la pression de gonflement associée présente le même aspect que celui observé pour une densité de $1,5 \text{ g/cm}^3$ avec un aspect « double plateau » moins prononcé. Plus particulièrement, la pression de gonflement correspondante augmente très rapidement au début, puis continue à augmenter plus lentement jusqu'à atteindre la valeur d'équilibre (c'est-à-dire 14,34 MPa) après 44h. L'occurrence ou non de cet aspect "double plateau" est identique à celui trouvé par [Cho et al. \(2000\)](#).

Kunipia-Ca ($d=1,5 \text{ g/cm}^3$ (cas 3) et $d=1,8 \text{ g/cm}^3$ (cas 4))

Le même protocole expérimental est suivi pour la Kunipia-Ca ; Les diffractogrammes WAXS ainsi acquis à $t=0, 4, 6, 10, 20$ et 44h tout en mesurant la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-Ca compactés à des densités sèches de $1,5$ (ligne pleine) et $1,8 \text{ g/cm}^3$ (ligne pointillée) et hydratée avec une solution de CaCl_2 à 10^{-4} mol/L sont illustrées dans les graphes de la [Figure IV.23](#).

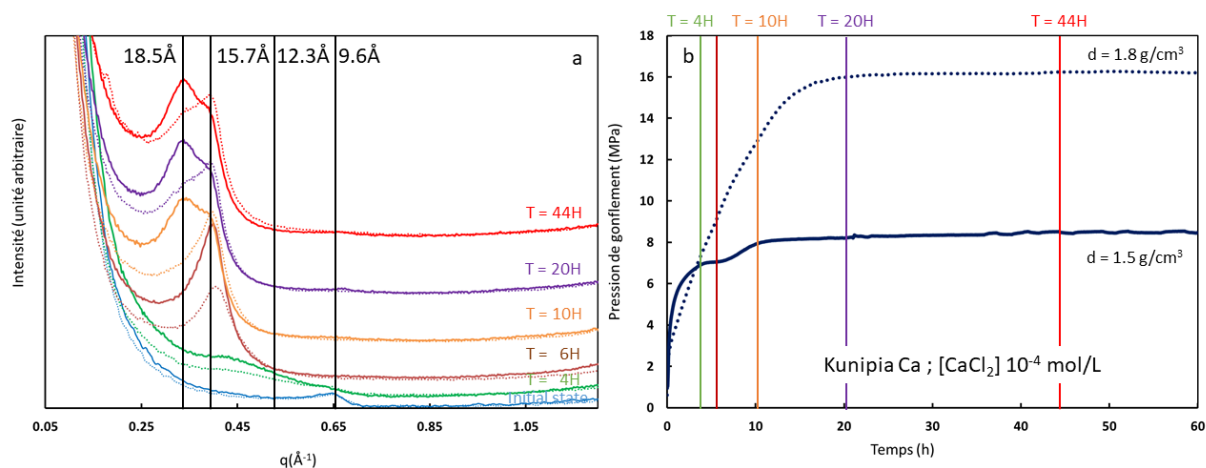


Figure IV.23: Essai œdométrique couplé aux acquisitions WAXS in-operando : (a) Diffractogrammes WAXS et (b) Evolution de la pression de gonflement (MPa) en fonction du temps durant l'hydratation des échantillons de Kunipia-Ca compactés à des densités de $1,5$ (ligne solide) et $1,8 \text{ g/cm}^3$ (ligne pointillée) par une solution de CaCl_2 à 10^{-4} mol/L .

Tout comme pour la Kunipia-Na, les diffractogrammes WAXS acquis sur la forme Ca suivent la même évolution pendant l'hydratation avec un déplacement progressif de la raie (001) vers des plus petites valeurs de q . À l'état initial, la raie (001) présente un pic étroit autour de $9,6 \text{ \AA}$. Au bout de 4 heures d'hydratation, la largeur de la raie (001) augmente en s'étalant sur des valeurs de q comprises entre $0,65$ à $0,34 \text{ \AA}^{-1}$, sans position apparente avec un maximum d'intensité. La position de la raie (001) continue à se déplacer en fonction du temps de $q \approx 0,51$; $0,4$ à $0,34 \text{ \AA}^{-1}$, correspondant à des distances basales apparentes de $12,3$; $15,7$ et $18,5 \text{ \AA}$.

La pression de gonflement couplée évolue d'une manière analogue à celle de la Kunipia-Na sauf que la Kunipia-Ca génère des pressions plus élevées. La pression de gonflement correspondante augmente rapidement dès que l'hydratation commence, puis atteint le premier plateau à 7 MPa en $3,5$ heures. Ce plateau est moins marqué que dans le cas de la Kunipia-Na, pour la même densité. La pression de gonflement recommence à augmenter à partir de $t=6\text{h}$ et

se stabilise à 8 MPa au bout de 10h (Figure IV.23a). L'aspect "double plateau" observé pour $d=1,5 \text{ g/cm}^3$ n'est pas observé pour l'échantillon de Kunipia-Ca compacté à $d=1,8 \text{ g/cm}^3$; la pression de gonflement augmente de façon quasi monotone pour se stabiliser autour de 16,2 MPa au bout de 20h.

A savoir que, les pressions de gonflement mesurées dans cette étude sur les échantillons compactés de Kunipia-Na et Kunipia-Ca sont en bon accord avec les données publiées et suivent l'évolution exponentielle de la pression en fonction de la densité sèche (Karlund et al., 2006; Schanz and Tripathy, 2009; Villar et al., 2012; Massat et al., 2016). De même, la pression de gonflement mesurée ici sur la forme Ca est supérieure à celle de la forme Na quelle que soit la densité.

IV.3.1.1 Discussion

IV.3.1.1.1 Modélisation des diffractogrammes WAXS

Les diffractogrammes WAXS acquis durant ces essais de gonflement ont été modélisés suivant la méthode décrite dans le paragraphe III.3.3 afin de quantifier les contributions des différentes couches d'eau à chaque instant de mesure. La Figure IV.24 montre l'abondance relative des différentes couches d'eau interfoliaires obtenue pour les quatre essais de gonflement (Kunipia-Na à 1,5 et 1,8 g/cm^3 et Kunipia-Ca à 1,5 et 1,8 g/cm^3) en fonction du temps sur lesquels les courbes de pression de gonflement ont été superposées. Cette figure permet de corréler l'évolution de la pression de gonflement avec l'évolution de la contribution des différentes couches d'eau interfoliaires.

Les résultats montrent que trois expériences sur les quatre ont commencé depuis un état sec avec 95 % de 0W. Dans le cas de la Kunipia-Na compactée à une densité de 1,8 g/cm^3 , l'état initial consistait en 62% de 0W, 16% de 1W et 22% de 2W, indiquant que l'échantillon était partiellement hydraté au début de l'expérience.

La première montée de la pression de gonflement de la Kunipia-Na compactée à 1,5 g/cm^3 est associée au développement de l'état hydraté avec une monocouche d'eau (1W) jusqu'à atteindre son optimum à 35% au bout de 6 h. A partir de cet instant, une augmentation graduelle de l'état d'hydratation à 2 couches (2W) se produit et se stabilise à une valeur proche de 75% tandis que la contribution de l'état (1W) diminue. La stabilisation de l'état 2W est suivie de l'apparition d'une troisième couche d'eau (3W) coïncidant avec la deuxième montée de la pression de gonflement. Après 20 heures, la pression de gonflement se stabilise et la modélisation des diffractogrammes WAXS ne montre plus d'évolution significative de l'état d'hydratation composé de 75% de (2W) et de 22% de (3W). Toutefois, une légère contribution de l'état (1W) est détectée.

Pour la Kunipia-Ca compactée à la même densité, une séquence d'hydratation assez semblable à la forme sodique est observée. Ainsi, la première montée de la pression de gonflement est associée à la formation de la première couche moléculaire d'eau (état 1W). Pour cet essai, le développement de l'état 2W commence presque simultanément que l'état 1W. La contribution de l'état 2W continue à augmenter progressivement jusqu'à atteindre un maximum de 73% tandis que la proportion des couches (1W) diminue. Quand l'état (2W) atteint un optimum au bout de 10h, l'état d'hydratation (3W) commence à se développer parallèlement à la deuxième montée de la pression de gonflement. La formation de la 3^{ème} couche moléculaire d'eau est

associée à une diminution de la proportion des couches (2W) jusqu'à 60%. D'une manière analogue à la Kunipia-Na, quand la pression de gonflement de la Kunipia-Ca atteint l'équilibre, la modélisation des diffractogrammes WAXS ne montre plus une évolution de l'état d'hydratation. Ce dernier est constitué de 60% de (2W) et 32% de (3W). Comme pour la Kunipia-Na, de légères contributions (~4%) de (0W) et (1W) sont détectées à l'équilibre de saturation.

Pour les densités sèches de $d=1,8 \text{ g/cm}^3$, l'évolution en double plateau de la pression de gonflement de la Kunipia-Na et de la Kunipia-Ca est moins prononcée. Ainsi, la pression de gonflement augmente d'une manière quasi-monotone avant d'atteindre l'équilibre. Cette évolution est cohérente avec un développement rapide de l'état 2W, simultanément à l'état 1W. Tout comme pour la faible densité étudiée ($d=1,5 \text{ g/cm}^3$), deux étapes distinctes d'hydratation sont toutefois mises en évidence, à savoir la diminution de la proportion de la monocouche (1W) avec l'augmentation d'un état à deux couches d'eau (2W), et le développement de l'état (3W) avec une stabilisation de l'état (2W). Les résultats montrent également que la pression de gonflement de la Kunipia-Na se stabilise au bout de 50 h avec un état d'hydratation interstratifié composé de 78% de (2W), 18% de (3W) et 4% de (0W). Par contre, la pression de gonflement de la forme calcique atteint l'équilibre au bout de 20 h avec une contribution de ~61% de (2W), ~23% de (3W), 9% de (0W) et 6% de (1W). Tous ces résultats sont cohérents avec les données publiées précédemment par [Holmboe et al. \(2012\)](#) et [Villar et al. \(2012\)](#) montrant une interstratification des couches 2W et 3W à l'état saturé pour des densités sèches similaires.

Les résultats de ces essais montrent néanmoins que la période de stabilisation (c.à.d. le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de pression) pour les essais réalisés à $d=1,8 \text{ g/cm}^3$ est deux fois plus longue que celle pour les essais réalisés à $d=1,5 \text{ g/cm}^3$.

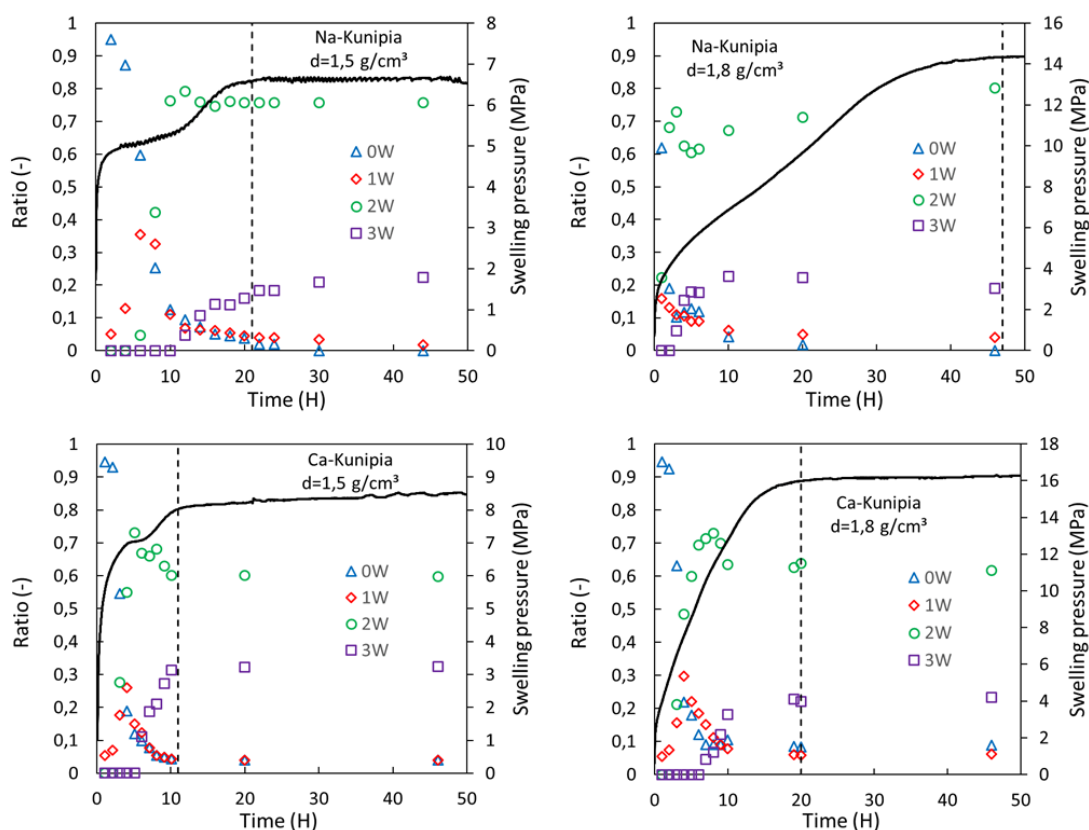


Figure IV.24 : Abondances relatives des différents types de couches d'eau interfoliaires pour les quatre essais de gonflement (cas 1, cas 2, cas 3 et cas 4) en fonction du temps.

Le [Tableau IV.9](#) résume l'abondance relative des différents états d'hydratation déterminés à saturation pour les quatre essais de gonflement réalisés. Le gonflement cristallin global est ainsi calculé comme étant la distance basale moyenne des différents états d'hydratation (0W ; 1W ; 2W ; 3W) pondérée respectivement par leurs proportions relatives.

Tableau IV.9 : Abondances relatives des différents types de couches d'eau interfoliaires pour les quatre essais de gonflement (cas 1, cas 2, cas 3 et cas 4) à l'état saturé et le gonflement cristallin associé (distance basale moyenne).

	Densité sèche (g/cm^3)	% 0W	% 1W	% 2W	% 3W	Gonflement cristallin (Å)*
Kunipia-Na	1,5	0	1,8	75,8	22,4	16,1
Kunipia-Na	1,8	0	3,9	77,8	18,3	15,9
Kunipia-Ca	1,5	3,9	3,9	59,7	32,5	16,1
Kunipia-Ca	1,8	8,8	6,2	61,6	23,2	15,4

*Le gonflement cristallin est calculé en considérant les distances basales théoriques suivantes 9,6, 12,5, 15,5 et 18,5 Å respectivement pour les états d'hydratation 0W, 1W, 2W et 3W.

On remarque que, pour les deux essais de gonflement réalisés sur la Kunipia-Na, l'abondance relative de l'état (2W) est quasiment la même (76%). Par contre, l'abondance relative de l'état (3W) diminue avec l'augmentation de la densité et est associée à une augmentation de l'état (1W). Cela induit une légère diminution du gonflement cristallin global. Le même

comportement est observé dans le cas des expériences réalisées sur la Kunipia-Ca, avec une proportion similaire (60%) de l'état (2W) pour les deux densités et une diminution de l'état (3W) avec l'augmentation de la densité entraînant ainsi une augmentation des états (0W) et (1W).

Ces abondances relatives sont totalement différentes de celles obtenues dans le cas des acquisitions DRX réalisées sur des poudres de Kunipia-Na et Kunipia-Ca en milieu non confiné. En effet, la modélisation des diffractogrammes acquis à un état quasi-saturé (HR=95%) des poudres a montré une prédominance de l'état (3W) (Tableau IV.1 ; Figure IV.25 ; Figure IV.26).

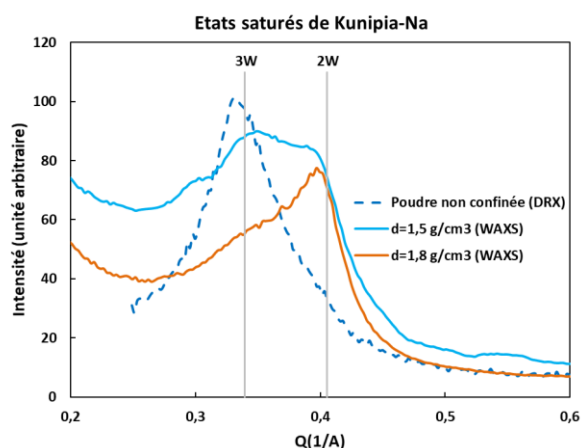


Figure IV.25: Comparaison des états saturés des échantillons de Kunipia-Na hydratés à volume libre (poudre) et à volume constant ($d=1,5$ et $1,8 \text{ g/cm}^3$)

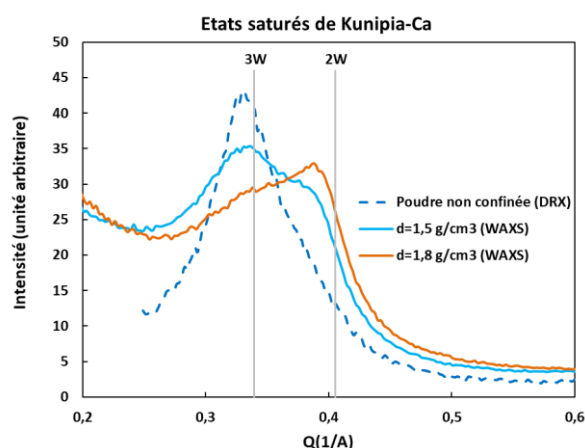


Figure IV.26: Comparaison des états saturés des échantillons de Kunipia-Ca hydratés à volume libre (poudre) et à volume constant ($d=1,5$ et $1,8 \text{ g/cm}^3$)

Finalement, les distributions des états d'hydratation déterminées dans le cadre de cette étude sont cohérentes avec les données publiées (Holmboe et al., 2012; Villar et al., 2012) montrant une interstratification des différents états hydratés sur la gamme des densités étudiées. Toutefois, les rapports entre les états 2W et 3W sont quelque peu différents des valeurs publiées par Holmboe et al. (2012), pour lesquelles l'état 3W était prédominant.

IV.3.1.1.2 Modèle microstructural

Il existe dans la littérature différents modèles microstructuraux (Pusch et al., 1990; Madsen, 1998; Sauzéat et al., 2001; Holmboe et al., 2012; Liu, 2013) permettant de quantifier les différents types de porosité des bentonites compactées (porosités interfoliaire, interparticulaire, interagréats...). Ces modèles sont souvent formulés sur la base de quelques hypothèses par manque de données quantitatives. En effet, l'étude des matériaux gonflants compactés à l'état saturé est difficile et certaines propriétés microstructurales, comme la distance basale séparant les feuillets à saturation en maintenant l'état confiné, ne sont pas bien établies.

Ainsi, en se basant sur la théorie d'empilement de feuillets de Pusch et al. (1990), Madsen (1998) a rapporté les valeurs de la contribution de l'eau interfoliaire à la porosité totale en fonction de la densité sèche et a montré que pour $d > 1,6 \text{ g/cm}^3$, la porosité totale correspond à la teneur en eau interfoliaire. Sur la base de cette dernière hypothèse géométrique, dans le cas

où la porosité interfoliaire est égale à la porosité totale, [Sauzéat et al. \(2001\)](#) ont proposé une estimation de la distance interfoliaire théorique maximale donnée par l'équation (IV.6):

$$d_{\max}(001) = \frac{d_{il_d}}{\left(\frac{1}{\phi_T} - 1\right)} + d_{il_d} \text{ avec } \phi_T = 1 - \frac{\rho}{\rho_s} \text{ (porosité totale)} \quad (\text{IV.6})$$

Où d_{il_d} ([Figure III.1](#)) est la distance interfoliaire à l'état sec (9,6 Å), ρ est la densité sèche et ρ_s la densité des grains solides. Cette dernière grandeur, déterminée par pycnométrie à l'hélium, est égale à 2,71 g/cm³ à l'état sec. D'une autre part, [Sauzéat et al. \(2001\)](#) ont montré que la densité des grains solides à l'état saturé est proche de 3,2 g/cm³. Ainsi, l'estimation de la distance interfoliaire théorique maximale est réalisée en considérant les deux valeurs de ρ_s . Les résultats sont illustrés sur le graphe de la [Figure IV.27a](#).

[Holmboe et al. \(2012\)](#) ont également proposé une estimation de la distance interfoliaire théorique maximale à partir de la surface spécifique (S_{sa}) :

$$d_{\max}(001) = \frac{1}{\left(\rho \times \frac{S_{sa}}{2}\right)} - d_{il_d} \quad (\text{IV.7})$$

La valeur de surface spécifique (S_{sa}) utilisée ci-après est considérée égale à 660 m²/g, valeur déterminée à partir de l'isotherme de désorption d'eau sur un échantillon de Kunipia-G par [Massat et al. \(2016\)](#).

La [Figure IV.27a](#) illustre les valeurs de $d_{\max}(001)$ calculées à partir des équations (IV.6) et (IV.7) en fonction de la densité sèche. Les résultats montrent que les deux modèles sont en assez bon accord si l'on considère une densité de grains de 3,2 g/cm³. Les distances basales moyennes déterminées à l'état saturé des essais réalisés ([Tableau IV.9](#)) sont comparées aux modèles microstructuraux considérés ([Figure IV.27a](#)). On remarque que, pour une densité de 1,8 g/cm³, la distance basale moyenne est cohérente avec le modèle où $\rho_s = 3,2$ g/cm³, impliquant ainsi que la porosité totale équivaut à la porosité interfoliaire. Par contre, pour une densité de 1,5 g/cm³, la distance basale moyenne calculée (16,1 Å) implique que la porosité interfoliaire représente 80 % de la porosité totale.

[Liu \(2013\)](#) a proposé un modèle qui permet, entre autres propriétés, d'estimer la distance séparant les particules de montmorillonite (d_{ip} , [Figure III.1](#)) en fonction de l'indice des vides et le nombre de feuillets (n_s) constituant les particules de montmorillonite. L'approche retenue pour ce modèle considère une distance interfoliaire moyenne homogène séparant tous les feuillets. La distance interparticulaire (d_{ip}) a été ainsi calculée en fonction des densités sèches (indice de vide variable) pour différentes n_s en supposant une distance interfoliaire moyenne de 16Å (cohérente avec les résultats du présent travail ([Tableau IV.9](#))). Les résultats sont présentés à la [Figure IV.27b](#). Les distances basales moyennes déterminées à l'état saturé des essais en question sont ensuite comparées aux distances interparticulaires calculés selon [Liu \(2013\)](#). Les résultats montrent que, pour une densité de 1,8 g/cm³, la distance interfoliaire est égale à celle interparticulaire, confirmant ainsi que la porosité totale correspond par la porosité interfoliaire.

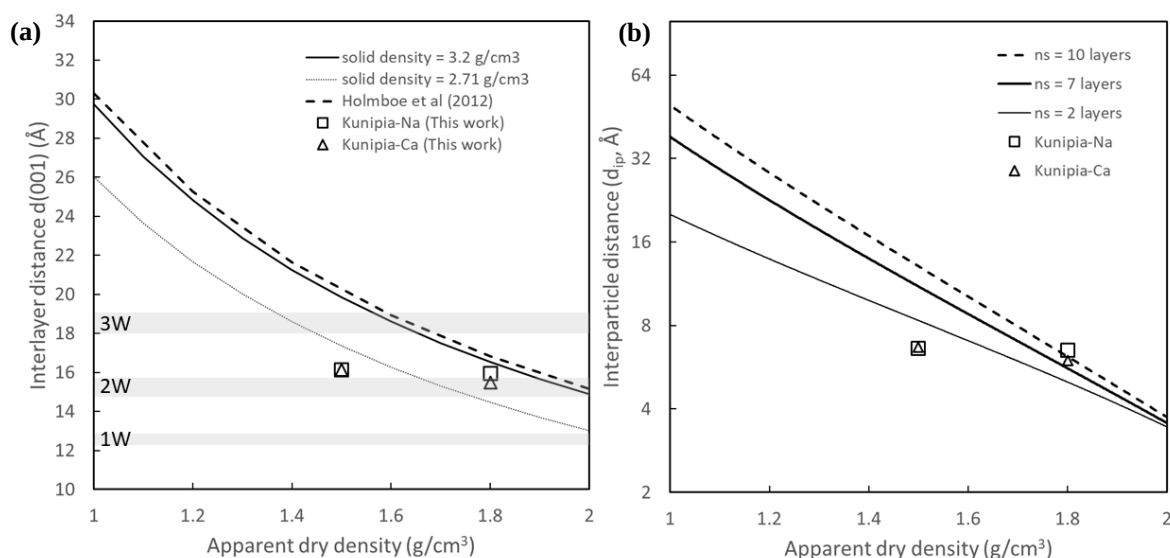


Figure IV.27: a-Distance interfoliaire théorique maximale estimée en considérant que la porosité totale correspond à la porosité interfoliaire en fonction de la densité sèche. Les distances interfoliaires théoriques des états 1W, 2W et 3W sont également indiquées. b-Distance interparticulaire théorique en fonction de la densité sèche.

IV.3.2 Effet de la nature des cations interfoliaires

L'effet de la nature des cations interfoliaires sur le gonflement cristallin en milieu non confiné a été évalué dans le paragraphe IV.1 grâce aux analyses DRX réalisés sur des lames orientées de smectites monocationiques sous humidité contrôlée. Cet effet peut être également évalué en conditions confinées en comparant les diffractogrammes WAXS acquis durant l'hydratation à volume constant des échantillons de Kunipia-Na et Ca compactés à la même densité et hydratés par des solutions de même concentration. Dans ce qui suit, on a choisi de comparer les résultats des analyses WAXS acquis sur les échantillons de Kunipia-Na et Ca compactés à $d=1,5 \text{ g/cm}^3$ et saturés respectivement par des solutions de NaCl et CaCl_2 de concentration 10^{-4} mol/L (Cas 1 et Cas 3).

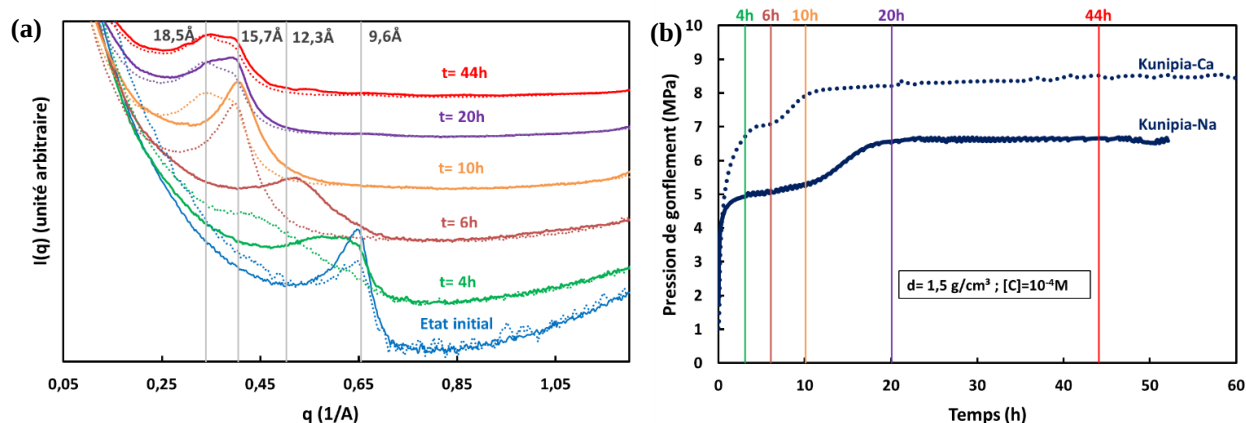


Figure IV.28: Essai œdométrique couplé aux acquisitions WAXS in-operando : (a) Diffractogrammes WAXS et (b) Evolution de la pression de gonflement (MPa) en fonction du temps durant l'hydratation des échantillons compactés à une densité de $1,5 \text{ g/cm}^3$ de Kunipia-Na (ligne solide) et Kunipia-Ca (ligne pointillée) par des solutions de concentration 10^{-4} mol/L .

Les abondances relatives des différents états d'hydratation de ces deux essais en fonction du temps déterminées par modélisation des diffractogrammes WAXS sont illustrées sur la [Figure IV.24](#).

A partir de l'état sec initial de départ (0W), l'état d'hydratation de la Kunipia-Ca évolue bien plus rapidement que celui de la Kunipia-Na. C'est ainsi qu'au bout de 6h de l'hydratation, 67% et 11% des feuillets de Kunipia-Ca sont déjà respectivement hydratés avec 2 et 3 couches moléculaires d'eau, tandis que seulement 5% des feuillets de Kunipia-Na sont hydratés avec 2 couches d'eau sans aucune contribution d'une troisième couche. Cette hydratation relativement rapide de la Kunipia-Ca est associée à une rapide stabilisation de la pression de gonflement générée. Ainsi, seulement 10h après le début de l'essai, la pression de gonflement de la Kunipia-Ca atteint l'état stable avec un état d'hydratation interstratifié composé de 60% de (2W), 32% de (3W), 4% de (1W) et 4% de (0W). En revanche, la pression de gonflement de la Kunipia-Na a mis 20h pour se stabiliser avec une contribution de 76% de (2W), 22% de (3W) et 2% de (1W). Ainsi, la période de stabilisation dans le cas de la Kunipia-Ca est deux fois plus rapide que celle de la Kunipia-Na. Ce comportement a déjà été décrit par [Villar et al. \(2012\)](#) avec une transition plus rapide des états 1W à 2W dans le cas d'une bentonite divalente.

Les résultats WAXS ont mis en évidence, comme pour les acquisitions DRX réalisés en milieu non confiné, le même effet cinétique de la nature des cations interfoliaires sur l'hydratation des feuillets de smectites. C'est ainsi que le gonflement cristallin et la pression de gonflement de la Kunipia-Ca évolue plus rapidement que ceux de la Kunipia-Na indiquant une cinétique d'hydratation plus importante. Plus particulièrement, l'hydratation du cation divalent conduit à une transition plus rapide de l'état (1W) à l'état (2W) et donc à une augmentation de la pression de gonflement. Néanmoins, la modélisation des diffractogrammes a montré que, à la saturation, la proportion de (3W) dans le cas de Kunipia-Ca est supérieure à celle dans le cas sodique. Ceci peut expliquer pourquoi la pression de gonflement stabilisée à l'équilibre de la Kunipia-Ca est supérieure à celle de la Kunipia-Na ([Figure IV.28a](#)).

IV.3.3 Effet de la force ionique

La majorité des études publiées visant à caractériser les propriétés d'hydratation des smectites sont réalisées en hydratant les smectites en phase vapeur en contrôlant l'humidité relative du milieu sans prendre en considération l'effet de la force ionique. La Figure IV.29 présentent les acquisitions couplées WAXS/Pg des échantillons de Kunipia-Na à une densité de $d=1,5 \text{ g/cm}^3$ saturés par des solutions de NaCl à des concentrations de 10^{-4} et $0,5 \text{ mol/L}$ (Cas 1 et Cas 5).

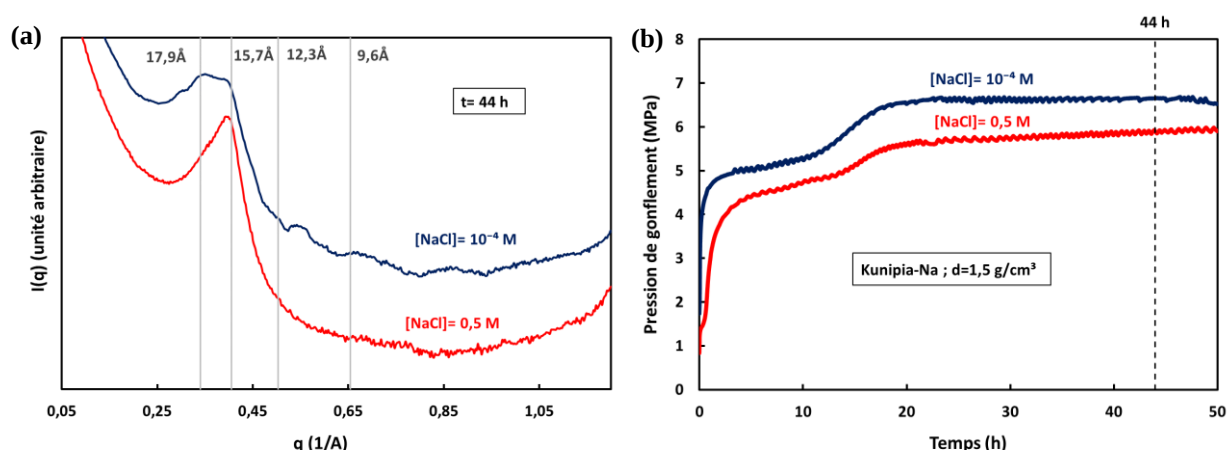


Figure IV.29: Essai œdométrique couplé aux acquisitions WAXS in-operando : (a) Diffractogrammes WAXS à l'état saturé ($t=44 \text{ h}$) et (b) Evolution de la pression de gonflement (MPa) en fonction du temps durant l'hydratation des échantillons de Kunipia-Na ($d=1,5 \text{ g/cm}^3$ et hydratés par $[\text{NaCl}]=10^{-4} \text{ mol/L}$ (ligne bleue) et $[\text{NaCl}]=0,5 \text{ mol/L}$ (ligne rouge)

La pression de gonflement générée par la Kunipia-Na à $0,5 \text{ mol/L}$ ($5,88 \text{ MPa}$) est plus petite que celle obtenue avec la solution à 10^{-4} mol/L ($6,65 \text{ MPa}$), ce qui est en accord avec les résultats des essais de gonflement présentés dans le paragraphe IV.2.3 où la pression de gonflement à l'équilibre diminue avec l'augmentation de la force ionique. Cet effet de la force ionique sur la pression de gonflement a été expliqué grâce au modèle proposé par Liu (2013) dans le paragraphe IV.2.3.

La Figure IV.29a montre également les acquisitions WAXS à l'état saturé en fonction de la concentration de la solution. On remarque que la raie (001) mesurée pour la Kunipia-Na hydratée avec la solution à 10^{-4} mol/L présente 1 pic très large avec deux maximum; un autour de $q=0,34 \text{ Å}^{-1}$ et un autre autour de $q=0,40 \text{ Å}^{-1}$ indiquant un état d'hydratation interstratifié à 2 et 3 couches moléculaires d'eau (Tableau IV.9). A $0,5 \text{ mol/L}$, la position à $0,34 \text{ Å}^{-1}$ devient moins marquée et le pic présente un maximum centré autour de $0,4 \text{ Å}^{-1}$, indiquant que la contribution à 3W diminue. Ces données n'ont pas encore été modélisées. Nous ne pouvons pas donner de valeurs quantifiées pour l'essai à $0,5 \text{ mol/L}$. Le gonflement cristallin diminue donc avec l'augmentation de la force ionique. La même synthèse a été déduite par Meiller Clémentine (2013) à partir des analyses DRX réalisées sur des poudres de Ca-SWy2 saturées avec des solutions CaCl_2 de différentes concentrations.

Ceci peut être expliqué par l'adsorption d'eau interfoliaire par effet d'osmose chimique discuté en détail dans le paragraphe I.3.1.2. En effet, la différence de concentration en cations entre la solution porale diluée et les espaces interfoliaires induit l'adsorption de molécules d'eau dans

les espaces interfoliaires pour atteindre l'équilibre de concentration. Quand la salinité de la solution porale (mésos et macros) augmente, la différence de concentration entre les deux compartiments diminue réduisant ainsi le nombre de couches d'eau adsorbées dans les espaces interfoliaires, avec l'effondrement de la contribution 3W avec l'augmentation de la force ionique de 10^{-4} M à 0,5 M (Figure IV.29a).

IV.4 Isothermes d'adsorption d'eau à volume constant

Les Figure IV.30 a et b illustrent respectivement les isothermes d'adsorption des échantillons de Kunipia-Na et de Kunipia-Ca mesurées à $T=25^{\circ}\text{C}$ dans des conditions de volume libre (poudres non confinées) et volume constant (compactés à différentes densités) selon le protocole expérimental détaillé dans le paragraphe III.4.2.

Les isothermes déterminées pour la Kunipia-Na et Ca peuvent être classifiées selon l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) en isothermes de type III et type II, respectivement (Brunauer et al., 1938).

Les isothermes de type (II) se caractérisent par une forte interaction solide-fluide. Ceci peut être bien le cas des smectites divalentes, ici la Kunipia-Ca, où on observe une très forte adsorption d'eau aux faibles humidités relatives ($< 50\%$) du fait de la forte énergie d'hydratation des cations divalents. L'adsorption d'eau à de fortes humidités relatives ($> 50\%$) est aussi importante (y compris la condensation capillaire) mais toujours moins forte que celle présentée par des smectites monovalentes.

En contrepartie, le type (III) décrit les isothermes ayant une faible interaction solide-fluide. Ceci est le cas des smectites monovalentes, ici la Kunipia-Na, où on observe une faible adsorption d'eau aux faibles humidités relatives ($< 50\%$), en comparaison, avec celle des smectites divalentes. Toutefois, la quantité d'eau adsorbée aux fortes humidités ($> 50\%$) augmente significativement jusqu'à la saturation et/ou la sursaturation en eau.

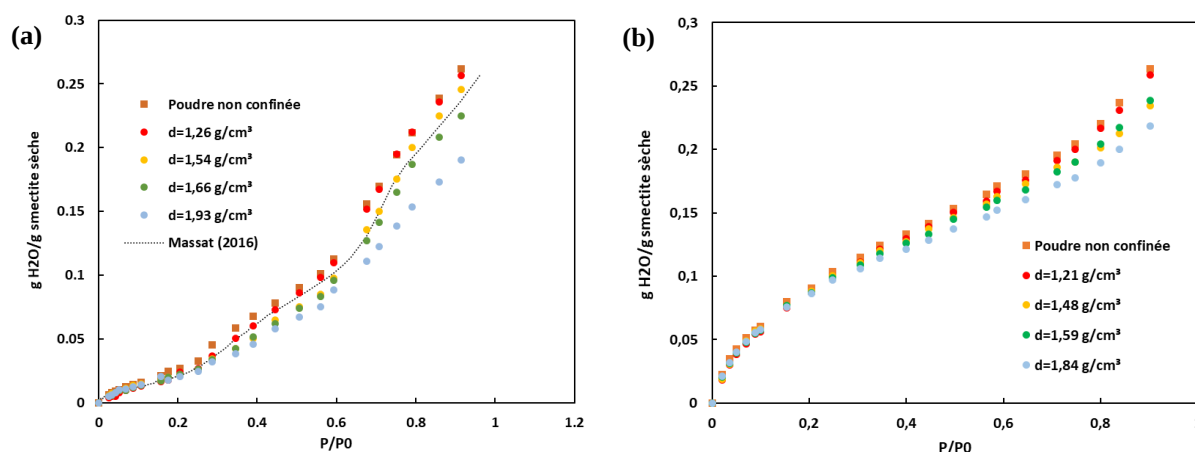


Figure IV.30: Isothermes d'adsorption à l'eau mesurées à $T=25^{\circ}\text{C}$ sur des échantillons de (a) Kunipia-Na et de (b) Kunipia-Ca dans des conditions de volume libre et volume constant (compactés à différentes densités)

L'isotherme acquise par [Massat \(2016\)](#) sur le même lot de Kunipia-Na par un gravimètre d'adsorption d'eau (BelsorpMax) a été tracée sur les données de la thèse ([Figure IV.30a](#)). Cette isotherme permet de comparer les données acquises selon le protocole de la thèse par rapport à des données standards d'adsorption d'eau acquises sur des poudres. La quantité d'eau adsorbée est dépendante de la densité, avec une diminution de la quantité d'eau adsorbée pour des densités croissantes. Jusqu'à une HR de 20% toutes les isothermes se superposent indiquant des quantités adsorbées équivalentes. Au-delà de cette valeur, les quantités d'eau adsorbée divergent, avec une montée plus rapide pour les faibles densités qui suivent les données acquises par [Massat \(2016\)](#). Pour les densités $> 1,5 \text{ g/cm}^3$, les isothermes s'infléchissent par rapport aux données de [Massat \(2016\)](#) avec des écarts significatifs aux plus fortes HR ($\Delta m = 0,04 \text{ g/g}$ à 90% HR).

On remarque dans un premier temps que les isothermes d'adsorption des échantillons de Kunipia (Na ou Ca) compactés à différentes densités se superposent pour les basses humidités et l'adsorption d'une monocouche d'eau moléculaire, jusqu'à une pression partielle de 0,2 puis divergent. Le point d'inflexion observé à $P/P_0 = 0,20$ peut être attribué à l'apparition du phénomène de condensation capillaire. En effet, lorsque l'eau pénètre dans l'échantillon à l'état sec, elle s'infiltre d'abord dans les sites les plus énergétiques, plus précisément aux surfaces internes et externes des feuillets où les cations interfoliaires sont initialement situés à l'état sec ([Cases et al., 1992](#); [Rinnert et al., 2005](#)). L'eau ainsi adsorbée remplit en premier lieu les plus petits pores (pores intra-agrégats) avant de remplir les plus grands (pores inter-agrégats). Ainsi, pour de faibles humidités relatives, la succion est gouvernée par les pores intra-agrégats qui ne sont pas impactés par la densification ([Lloret et al., 2003](#)). La capacité de rétention d'eau est donc uniquement liée dans cette plage d'humidité à la surface spécifique. Plus la surface spécifique du matériau est grande, plus la capacité de rétention est élevée. Etant donné qu'il s'agit du même matériau mais compacté à différentes densités, on a donc la même surface spécifique ; les courbes se superposent.

Pour des humidités relatives plus élevées ($HR > 0,2$), la succion est gouvernée par les pores inter-agrégats. La capacité de rétention d'eau dépend donc définitivement de l'état de compacité de l'échantillon. Plus particulièrement, plus l'échantillon est lâche, plus la teneur en eau mesurée est importante.

Les isotherme d'adsorption à l'eau de la Kunipia-Na obtenues sur les différentes densités suivent la même évolution en palier, caractéristique des smectites de type montmorillonite sodique ([Cases et al., 1992](#); [Bérend et al., 1995](#); [Le Forestier et al., 2010](#); [Massat, 2016](#)). Leur forme en palier traduit des mécanismes d'adsorption complexes. Trois parties sont ainsi distinctes sur la branche d'adsorption de ces isothermes ([Figure IV.31a](#)) : (I) pour $P/P_0 < 0,23$, la quantité d'eau adsorbée augmente légèrement de manière linéaire avec la pression partielle ; (II) à $P/P_0 = 0,23$, la pente de la branche d'adsorption augmente et reste constante jusqu'à $P/P_0 = 0,57$. (III) A cette pression partielle, la pente augmente de nouveau et reste constante jusqu'à $P/P_0 = 0,9$.

Quant à la Kunipia-Ca, la forme des isothermes obtenue ([Figure IV.30b](#)) est similaire à celle déterminée par [Bihannic \(1998\)](#) sur une montmorillonite-Ca, avec une adsorption d'eau dès les premiers incréments d'humidité relative. Comme pour la Kunipia-Na, un calcul de pentes suggère que les isothermes d'adsorption de la Kunipia-Ca sont constituées de trois parties différentes ([Figure IV.31b](#)).

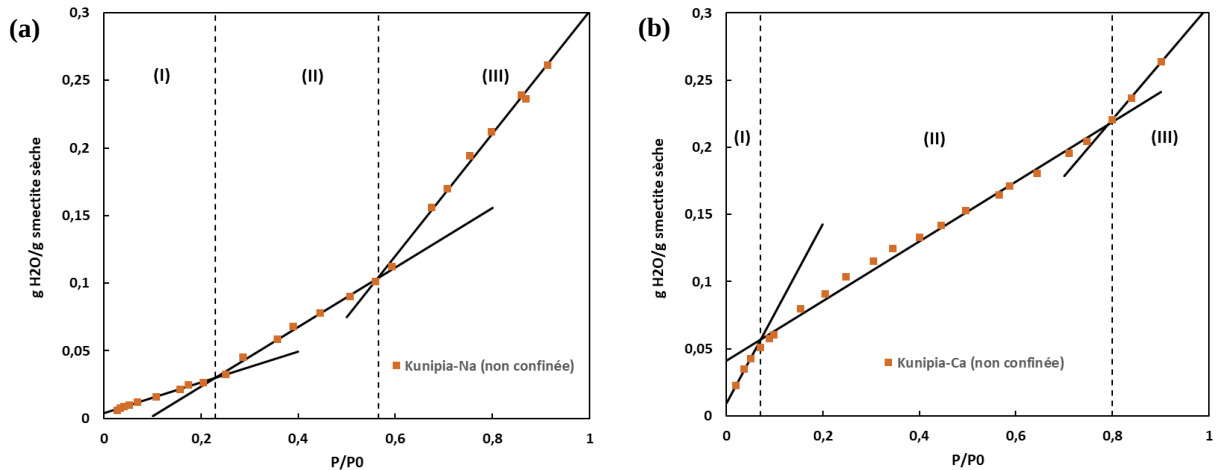


Figure IV.31: Différentes parties des isothermes d'adsorption de (a) la Kunipia-Na et (b) la Kunipia-Ca

Ces trois parties peuvent être attribuées aux différentes étapes de l'hydratation de la montmorillonite-Na et -Ca (Berend, 1991). Afin d'identifier ces différentes étapes, les isothermes d'adsorption mesurées sur des poudres non confinées de Kunipia-Na et -Ca et les évolutions de la distance basale apparente correspondantes acquises par DRX (paragraphe IV.1) ont été superposées sur les Figure IV.1 a et b.

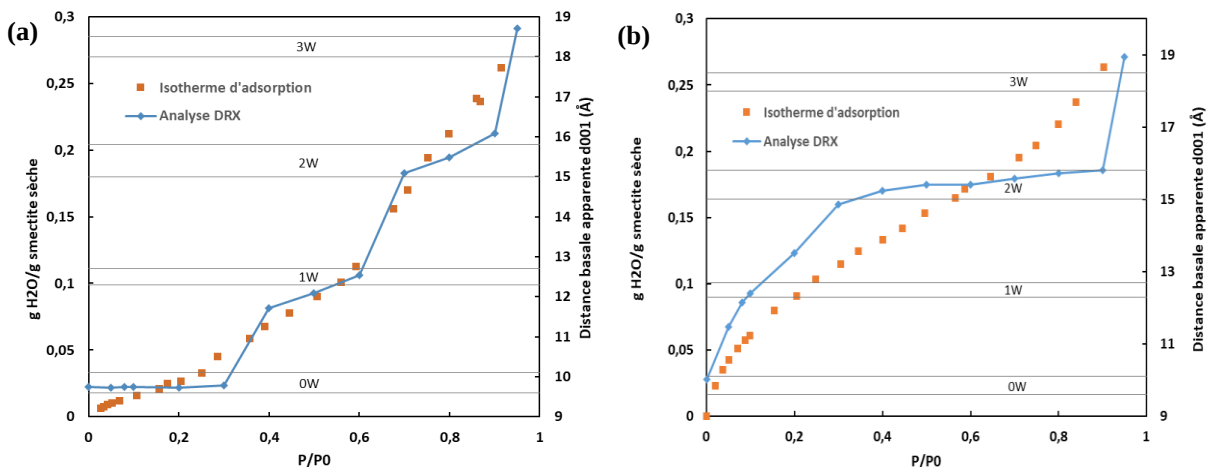


Figure IV.32: Evolution de la quantité d'eau adsorbée (g H₂O/g smectite sèche) et de la distance basale apparente d001 (Å) de (a) la Kunipia-Na et (b) la Kunipia-Ca en fonction de la pression relative.

La première partie de l'isotherme de la Kunipia-Na correspond à l'adsorption sur les surfaces externes des particules et potentiellement un début d'interstratification 0W/1W (Glaeser and Méring, 1968; Ferrage et al., 2010). Le premier changement de pente observé pour une pression relative de 0,23 correspond à l'augmentation de la contribution de la première couche d'eau. C'est ainsi que ce fort changement de pente est accompagné de l'augmentation progressive de la distance basale d'un état hydraté à 0 couche (9,55 Å) à un état hydraté à une couche (12,49 Å). Au-delà d'une pression relative de 0,57, la distance basale continue à évoluer d'un état hydraté à 1 couche à un état hydraté à 2 couches. D'où le deuxième changement de pente de l'isotherme détecté à $P/P_0=0,57$ traduisant la pénétration de la deuxième couche d'eau dans l'espace interfoliaire. Les acquisitions DRX réalisés sur la Kunipia-Na montre qu'il faut

augmenter l'humidité relative au-delà de 95% pour observer l'apparition de la 3^{ème} couche d'eau dans les espaces interfoliaires. L'acquisition de l'isotherme dans ce cas étant limitée à une pression relative inférieure à 0,90 (problème de condensation), il n'était pas possible d'accommoder une troisième couche d'eau, d'où l'absence d'une troisième pente pour $P/P_0=0,90$.

Dans le cas de la Kunipia-Ca, l'adsorption rapide d'eau dès les premiers incréments d'humidité relative (entre 0 et 0,1) correspond au passage $0W \rightarrow 1W$, associée à la transition de l'état sec à 0 couche ($d=10,01 \text{ \AA}$) à un état hydraté à 1 couche ($d=12,39 \text{ \AA}$). Le premier changement de pente observé pour $P/P_0=0,1$ se traduit par le développement de la deuxième couche d'eau interfoliaire. On remarque ainsi que pour une pression relative comprise entre 0,1 et 0,8, la distance basale apparente augmente progressivement de l'état hydraté à 1 couche ($d=12,39 \text{ \AA}$) à un état hydraté à 2 couches ($d=15,73 \text{ \AA}$). Bien que les positions apparentes des maximum d'intensité indiquent que la 3^{ème} couche d'eau n'a été observée que pour une humidité relative de 95%, le deuxième changement de pente de l'isotherme d'adsorption pour $P/P_0=0,8$ peut être dû à l'interstratification $2W/3W$ et à une part de condensation capillaire.

Les isothermes d'adsorption de la Kunipia-Na et Ca mesurées dans deux cas différents (à volume libre et constant) ont été comparés (Figure IV.33 a et b). Pour des humidités inférieures à 85%, la quantité d'eau adsorbée par la Kunipia-Ca est bien plus importante que celle adsorbée par la Kunipia-Na. Ces résultats permettent de confirmer en accord avec les résultats des analyses DRX présentées dans le paragraphe IV.1, que le cation interfoliaire a un effet cinétique sur l'adsorption de l'eau : les smectites divalentes s'hydratent plus rapidement que les smectites monovalentes.

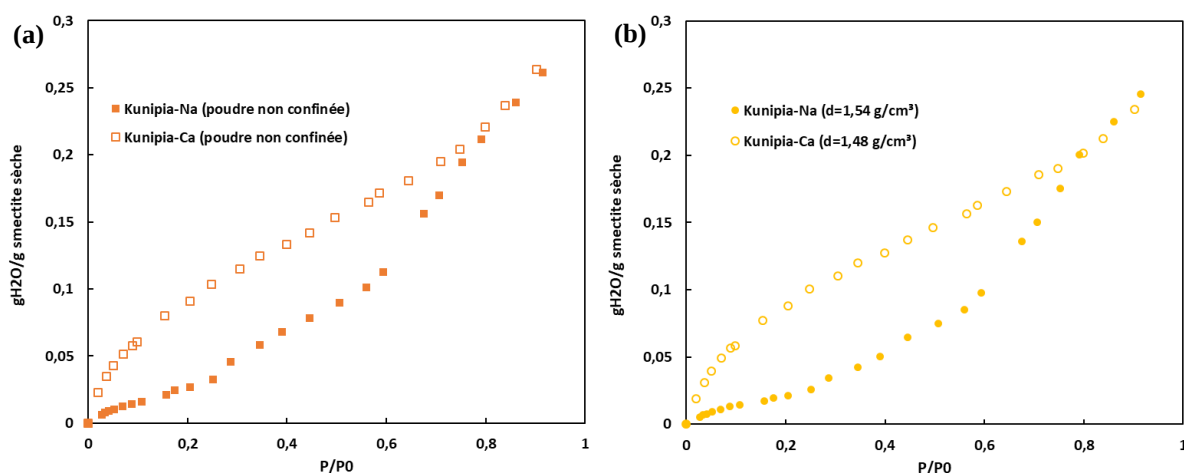


Figure IV.33: Comparaison des isothermes d'adsorption d'eau acquises à $T=25^\circ\text{C}$ sur des échantillons de Kunipia-Na et Ca (a) en milieu dispersé et (b) en milieu confiné et compacté à $d \approx 1,5 \text{ g/cm}^3$

Les échantillons de Kunipia-Na et -Ca ont été saturés en eau selon le protocole expérimental décrit dans le paragraphe III.4.2. Ainsi les isothermes acquises à $T=25^\circ\text{C}$ sont complétées par les valeurs mesurées à l'issue de ce protocole (Figure IV.34 a et b).

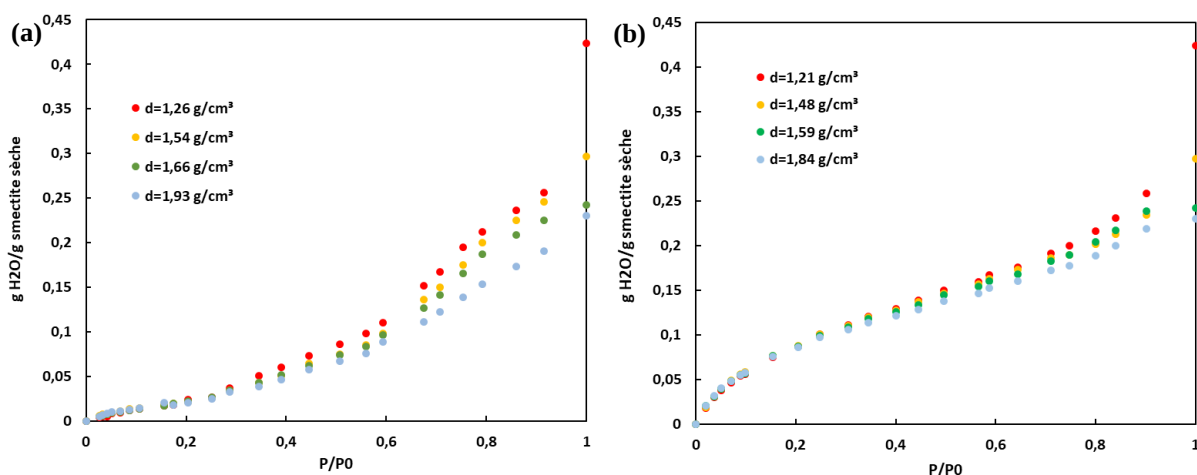


Figure IV.34: Isothermes d'adsorption à l'eau mesurées à T=25°C sur des échantillons de (a) Kunipia-Na et de (b) Kunipia-Ca à volume constant (compactés à différentes densités). Des mesures réalisées à l'état d'équilibre dans un dessiccateur avec HR≈100% complètent ces isothermes.

Les teneurs en eau des échantillons stabilisées à l'équilibre sont comparées aux valeurs théoriques qu'on détermine en considérant que toute la porosité est remplie d'eau à l'état saturé. Ainsi en partant de la relation (IV.8) liant la teneur en eau (w) au degré de saturation (S_r), l'indice des vides (e), la densité des grains solides (ρ_s) et la densité de l'eau (ρ_w), la teneur en eau théorique à l'état saturé est calculée en fonction de l'indice des vides total en considérant que $S_r = 1$ (équation (IV.9)) :

$$e = \frac{w}{S_r} \cdot \frac{\rho_s}{\rho_w} \quad (\text{IV.8})$$

$$w_{\text{sat}} = e \rho_s \rho_w \quad (\text{IV.9})$$

Avec $\rho_s = 3,2 \text{ g/cm}^3$, valeur déterminée à l'état saturée (paragraphe IV.3.1.1.2).

Les teneurs en eau expérimentales et théoriques déterminées à la saturation sont résumés dans le Tableau IV.10.

Tableau IV.10: Comparaison des teneurs en eau théoriques et expérimentales des échantillons de Kunipia à l'état saturé

Densité sèche (g/cm³)	Indice des vides (-)	W sat théorique (-)	W sat expérimental (-)
1,193	1,683	0,526	0,424
1,469	1,179	0,369	0,297
1,578	1,028	0,321	0,242
1,837	0,742	0,232	0,230

On remarque que, à l'équilibre, les teneurs en eau déterminées expérimentalement sont inférieures à celles calculées théoriquement sauf pour $d=1,837 \text{ g/cm}^3$ où les deux valeurs sont quasi-égales (0,23 g H₂O/ g smectite sèche). Ceci peut être dû au fait qu'il n'est pas possible que toute la porosité soit remplie d'eau à la saturation. Il existe apparemment une porosité qui n'est pas accessible aux molécules d'eau. Il est également possible que l'état d'équilibre atteint dans le dessiccateur ne correspond pas à celui de l'état saturé.

Bilan

L'objectif de ce chapitre était d'acquérir des données reproductibles, notamment sur les essais œdométriques, pour éviter les incertitudes et la dispersion des mesures. Ces données serviront ensuite d'état de référence pour évaluer l'effet de la température sur les interactions eau/argile.

Pour résumer, les essais réalisés à température ambiante ont souligné différents comportements hydratants de la Kunipia-G en fonction de la valence des cations interfoliaires avec une évolution relativement rapide de l'état d'hydratation de la Kunipia-Ca comparé à la Kunipia-Na liée à l'affinité importante du cation Ca^{2+} à l'eau.

D'autre part, les résultats des essais de gonflement ont montré que, sur la gamme de densités étudiées, la pression de gonflement n'est pas assez impactée par la variation de la concentration indiquant une faible contribution du gonflement osmotique au gonflement total.

Il a été également constaté que la deuxième montée de pression de gonflement souvent observée est associée à la formation de la 3^{ème} couche moléculaire d'eau. Une comparaison de l'évolution de l'état d'hydratation quantifié et de la pression de gonflement associée en temps réel entre la Kunipia-Na et -Ca a montré que l'état d'hydratation de la Kunipia-Ca évolue bien plus rapidement que celui de la Kunipia-Na induisant une forte montée et une stabilisation plus rapide de la pression de gonflement de la Kunipia-Ca. De même, le pourcentage de 3W relativement élevé déterminé à l'état saturé de la Kunipia-Ca comparé à la Kunipia-Na pourrait expliquer la forte pression de gonflement de la Kunipia-Ca.

Il a été également constaté, qu'en augmentant la densité, la porosité totale est occupée davantage par la porosité interfoliaire. D'où le gonflement cristallin gouverne davantage le gonflement total.

CHAPITRE V

RESULTATS DES ESSAIS EN TEMPERATURE

Chapitre V Résultats des essais en température

Le but de cette thèse étant d'évaluer les effets de la température sur le comportement gonflant des bentonites, on cherche à reprendre les essais précédemment réalisés à $T=25^{\circ}\text{C}$ dans les mêmes conditions physico-chimiques mais pour des températures pouvant aller jusqu'à 150°C . Ainsi en comparant les résultats de ces essais à ceux réalisés à 25°C (chapitre IV), on peut appréhender les effets de la température sur le gonflement des smectites à différentes échelles microstructurales. Dans ce chapitre, les résultats des essais réalisés à $T > 25^{\circ}\text{C}$ sont comparés à ceux obtenus à température ambiante.

Ce chapitre est divisé en trois parties. La première est consacrée aux acquisitions DRX. Les dépôts orientés étudiés à 25°C (chapitre IV) ont été analysés à une température de 80°C sur une plage d'humidité relative de 0 à 70% HR. Au-delà de cette valeur, à 80°C , le point de rosée est dépassé. Ces acquisitions nous permettent d'avoir un regard sur l'effet de la température sur l'hydratation en milieu non confiné. Des mesures de pression de gonflement, à différentes températures (60, 80, 100 et 150°C) ont ensuite été réalisées. Ces données sont comparées à celles acquises à 25°C pour évaluer l'impact de la température sur l'hydratation des smectites en milieu confiné, en fonction de la densité sèche et des cations interfoliaires. La dernière partie restitue les acquisitions des données des isothermes acquises en milieu confiné pour une température de $\sim 40^{\circ}\text{C}$. Ces données apportent une information supplémentaire sur la capacité de rétention d'eau de la Kunipia en température.

V.1 Diffraction de rayons X sous humidité relative contrôlée

Les graphes des Figure V.1 (a et b) illustrent les diffractogrammes acquis sur des dépôts orientés de Kunipia-Na et Ca sur une gamme d'humidité relative allant de 0% à 70% à une température de 80°C . L'analyse de la raie (001) de ces diffractogrammes nous permet de suivre l'évolution de l'état d'hydratation des feuillets de smectite en fonction de l'humidité relative. Les zones grisées représentent les positions théoriques des états d'hydratation correspondants à 0, 1, 2 et 3 couches d'eau adsorbées à la surface des feuillets.

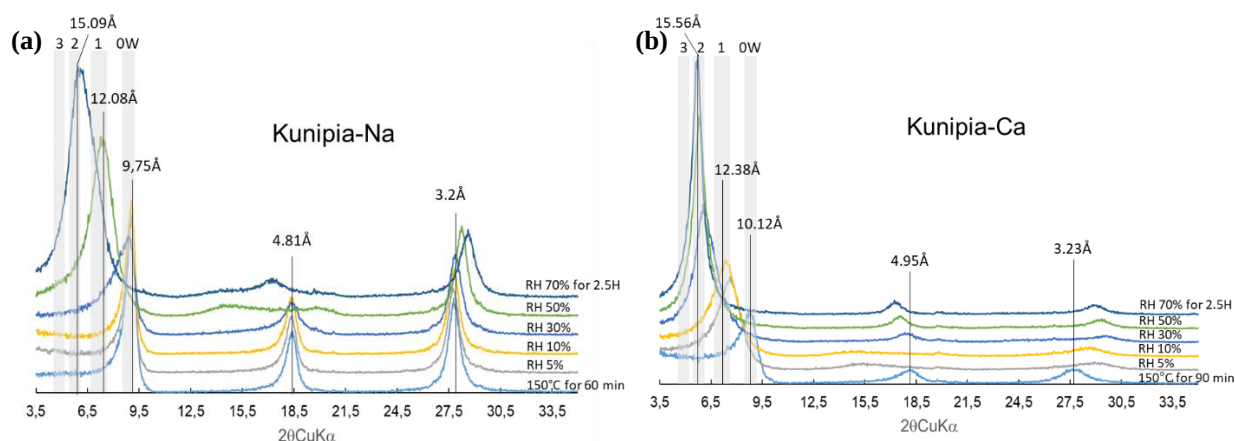


Figure V.1: Les diffractogrammes acquis durant l'hydratation sous pression partielle d'eau des dépôts orientés de (a) Kunipia-Na et (b) Kunipia-Ca à $T=80^{\circ}\text{C}$.

On remarque, comme pour les acquisitions réalisées à $T=25^{\circ}\text{C}$, qu'en augmentant l'humidité relative du milieu, la raie (001) des diffractogrammes de la Kunipia-Na et Ca se déplace vers les petits angles avec des étapes transitoires en fonction de l'humidité relative, au cours desquelles on observe un élargissement de la largeur à mi-hauteur. Plus particulièrement, la position du maxima de la raie (001) évolue de $9,06^{\circ}$ à l'état sec ($\text{HR}=0\%$) à 5.94° à une HR de 70% stabilisée pendant 2,5 heures. A 70% HR, le maximum d'intensité de la raie (001) est centré sur un état à 2 couches d'eau théorique avec un épaulement aux grands angles, indiquant une interstratification avec 1 couche d'eau.

L'évolution de la distance basale apparente de la Kunipia-Na et Ca, déterminée à partir des maxima des raies (001), a été reportée en fonction de l'humidité relative à 80°C et comparée à celle obtenue à 25°C (Figure V.2).

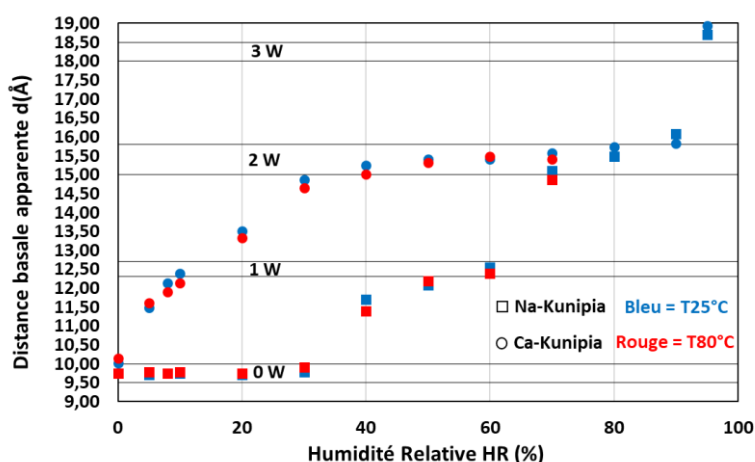


Figure V.2: Evolutions des distances basales apparentes de la Kunipia-Na et Ca en fonction de l'humidité relative HR(%) à des températures de 25°C et 80°C

Les résultats montrent qu'une augmentation de la température de 25°C à 80°C a un très faible effet sur les distances basales apparentes déterminées. C'est ainsi qu'on peut remarquer que, pour des humidités relatives comprises entre 0 et 70%, les distances basales apparentes de la Kunipia-Na et Ca enregistrées à une température de 80°C sont légèrement inférieures à celles mesurées à une température de 25°C .

La même synthèse a été déduite à partir des travaux de [Morodome et Kawamura \(2009\)](#) réalisés sur des poudres homoioniques ($\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$) de Kunipia-F hydratées en phase vapeur sous des températures allant de 50°C à 150°C .

Bien que la distance basale apparente de la Kunipia-Na et Ca semble être très légèrement impactée par l'augmentation de la température, une différence est parfois observée au niveau de la largeur des raies (001) indiquant des contributions différentes des états hydratés. En effet et comme mentionné précédemment, les feuillets ne s'hydratent pas d'une manière homogène; plusieurs états d'hydratation peuvent coexister ([Ferrage et al., 2010](#)). Il convient donc de comparer les raies (001) acquises à 25°C et 80°C pour conclure d'une manière plus appropriée l'effet de la température sur l'adsorption de l'eau interfoliaire.

Les graphes des [Figure V.3 \(a et b\)](#) montrent une comparaison des raies (001) pour des humidités relatives de 50 et 70% pour la Kunipia-Na et 20 et 70% pour la Kunipia-Ca à 25 et 80°C.

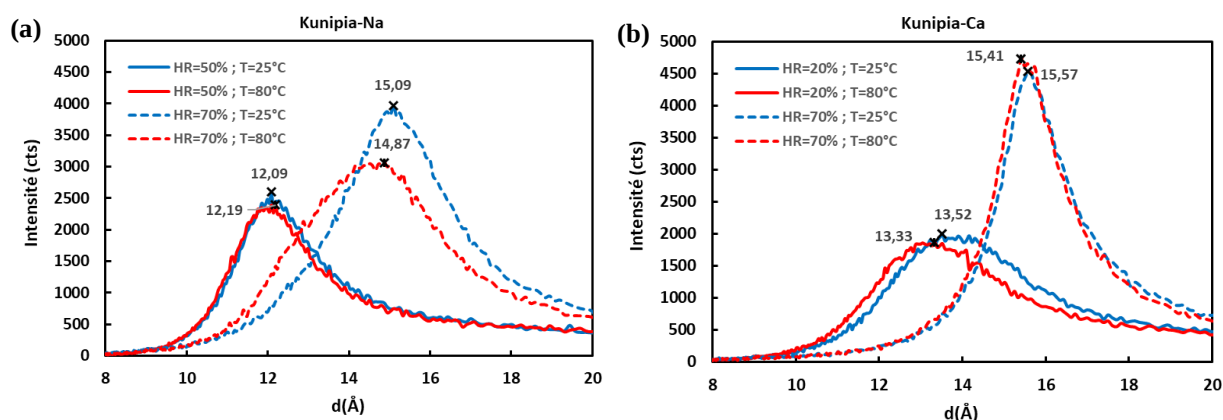


Figure V.3: Comparaison des raies (001) des diffractogrammes de (a) la Kunipia-Na à 50% et 70% HR et (b) Kunipia-Ca à 20% et 70%HR acquis à des températures de 25°C et 80°C.

Pour la Kunipia-Na, la position et la forme des d(001) sont identiques à 50% HR aux deux températures. A une humidité de 70%, on constate un déplacement du maxima de 15,09 à 14,87 Å à 80°C avec l'apparition d'un épaulement aux petits angles, indiquant une plus grande contribution des feuillets à 1 couche d'eau au détriment des deux couches d'eau. Pour la Kunipia-Ca, la position et la forme des d(001) à 20 et 70% d'humidité sont identiques quel que soit la température, avec un léger déplacement du maxima de 0,1-0,2 Å.

A l'issu de cette étude expérimentale, on constate qu'une augmentation de la température a des effets différents sur l'adsorption de l'eau interfoliaire en milieu non confiné entre la Kunipia-Na et -Ca avec une diminution plus importante de la quantité d'eau interfoliaire adsorbée par la Kunipia-Na que la Kunipia-Ca due à l'augmentation de la température.

V.2 Essais œdométriques en condition drainée

Afin d'évaluer l'effet de la température sur la pression de gonflement des smectites, des essais de gonflement à volume constant ont été réalisés sur des échantillons de Kunipia-Na et Ca compactés à des densités de 1,4 ; 1,5 et 1,6 g/cm³ et hydratés avec des solutions à une concentration de 0,1 mol/L, à des températures de 60°C ; 80°C ; 100°C et 150°C. Les résultats de ces essais sont comparés aux valeurs acquises à 25°C pour estimer l'impact de la température en fonction de la densité sèche étudiée et du type de cation compensateur.

Les essais de gonflement en température sont réalisés selon le protocole expérimental détaillé dans le paragraphe [III.2.1.2](#). Ainsi, la cellule œdométrique et la solution sont maintenus à la température de consigne pour une durée minimale de 24h avant le début de l'essai. Rappelons que, pour des températures supérieures à 80°C, la solution est chauffée dans un réacteur sous pression pour maintenir la solution à l'état liquide.

La bibliographie réalisée sur l'effet de la température sur la pression de gonflement des smectites ([paragraphe I.4.2.6](#)) a montré des effets contradictoires. Cette dispersion observée des résultats peut être due aux différentes conditions expérimentales des essais et plus particulièrement à l'occupation des cations interfoliaires dans les bentonites étudiées. C'est ainsi que la plupart des essais qu'on trouve dans la littérature ont été réalisés sur des bentonites naturelles poly-cationiques non purifiées. D'où l'intérêt de considérer pour les essais en température suivants des smectites pures homoionisées sodiques et calciques.

Kunipia-Na

Les graphes des [Figure V.4 \(a, b et c\)](#) illustrent respectivement les résultats des essais de gonflement réalisés sur des échantillons de Kunipia-Na compactés à des densités sèches de 1,4 ; 1,5 et 1,6 g/cm³ et saturés avec une solution de NaCl à 0,1 mol/L à des températures allant de 25°C à 100°C.

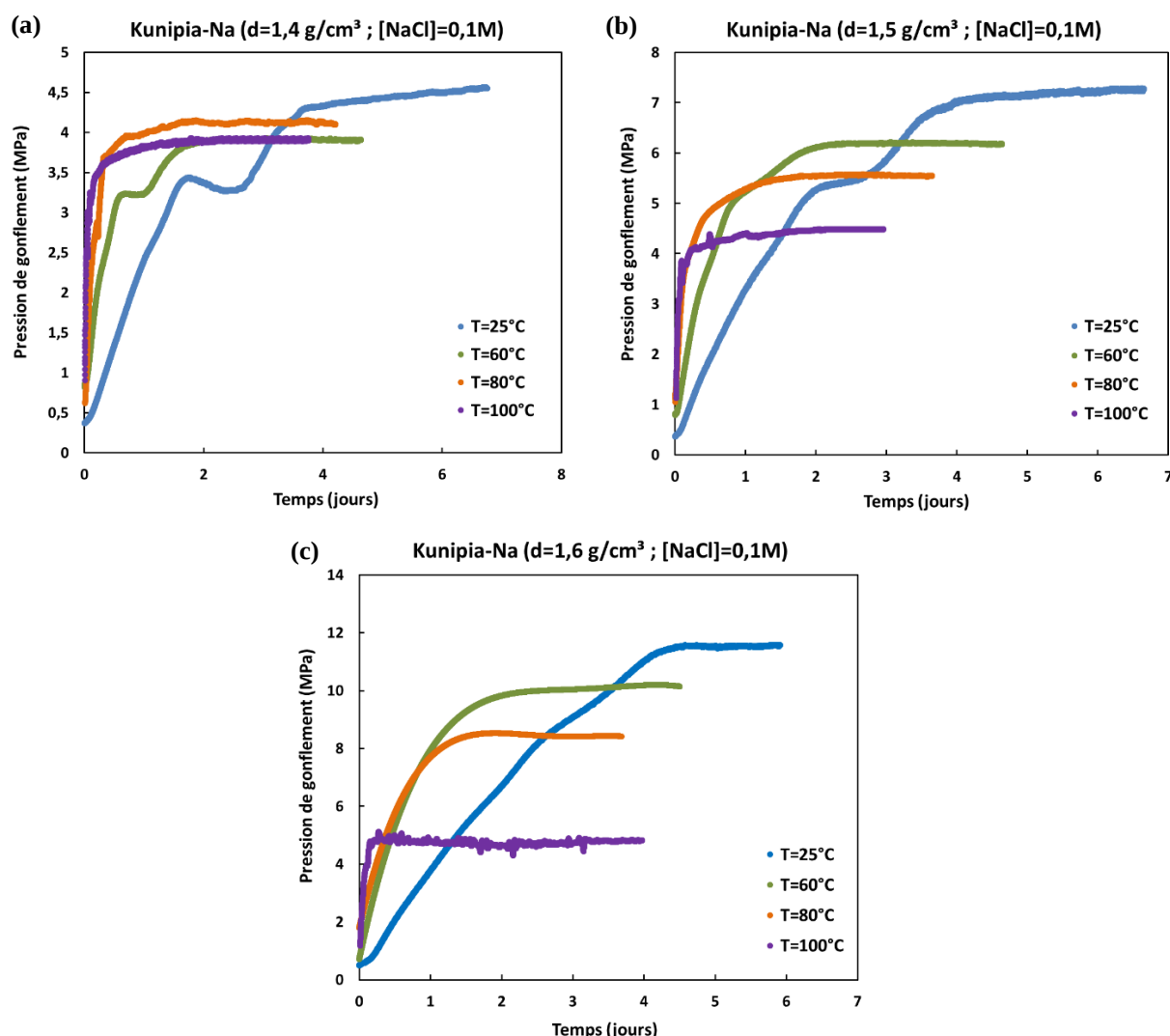


Figure V.4: Evolution de la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-Na compactés à des densités de (a) 1,4 g/cm³ ; (b) 1,5 g/cm³ et (c) 1,6 g/cm³ et hydratés par une solution de NaCl à 0,1 mol/L à des températures de 25°C ; 60°C ; 80°C et 100°C.

L'augmentation de la température a un effet cinétique sur l'évolution de la pression de gonflement. L'état d'équilibre est atteint plus rapidement avec l'augmentation de la température. Le temps mis par les échantillons de Kunipia-Na compactés à $d=1,4$; $1,5$ et $1,6 \text{ g/cm}^3$ pour atteindre l'équilibre diminue de 4 - 4,5 jours à 24 h en moyenne en augmentant la température de l'essai de 25°C à 100°C .

En effet, l'augmentation de la température fait augmenter l'énergie cinétique des molécules d'eau, et accélère la vitesse d'infiltration de l'eau dans l'échantillon (Lloret and Villar, 2007; Cui et al., 2018).

Le palier intermédiaire que l'on observe durant l'évolution de la pression de gonflement à température ambiante et surtout pour les faibles densités devient également moins prononcé en augmentant la température. Ainsi, à partir de $T=80^\circ\text{C}$, la pression de gonflement augmente d'une manière monotone jusqu'à atteindre l'équilibre ; Aucun palier intermédiaire n'est observé.

Les résultats acquis (Figure V.4) montrent que la pression de gonflement à saturation de la Kunipia-Na diminue avec l'augmentation de la température; Ainsi, pour un échantillon de Kunipia-Na compacté à $d=1,4 \text{ g/cm}^3$, quel que soit la température, la pression de gonflement diminue de $4,56 \text{ MPa}$ à $\pm \sim 4 \text{ MPa}$. L'incrément de température de 25 à 100°C , ne montre pas d'effet progressif de la température, avec une pression de gonflement mesurée à 80°C ($4,17 \text{ MPa}$) légèrement supérieure à celles obtenus à 60 et 100°C ($3,9 \text{ MPa}$). En revanche pour les pressions de gonflement acquises aux densités de $1,5$ et $1,6 \text{ g/cm}^3$, on constate une chute progressive de la pression de gonflement avec l'augmentation de la température. Cette chute de pression due à la montée de la température devient plus importante en augmentant la densité. C'est ainsi que la pression de gonflement d'un échantillon de Kunipia-Na compacté à $d=1,6 \text{ g/cm}^3$ diminue significativement de $11,47 \text{ MPa}$ à $4,79 \text{ MPa}$ quand la température augmente de 25°C à 100°C .

Le Tableau V.1 résume les valeurs des pressions de gonflement mesurées à l'équilibre dans chacun des essais représentés dans les graphes des Figure V.4 a, b et c. Ainsi, il est possible de calculer les diminutions relatives de la pression de gonflement dues aux différents incréments thermiques pour chacune des densités sèches initiales de la Kunipia-Na (Tableau V.2). Les teneurs en eau finales déterminées selon le protocole décrit dans le paragraphe III.2.1.2 sont également reportées dans le Tableau V.1. Ces mesures nous permettent d'évaluer l'effet de la température sur la quantité d'eau adsorbée pour un état stable de la pression de gonflement. A noter que pour $T > 25^\circ\text{C}$, la teneur en eau finale mesurée peut être légèrement inférieure à la valeur réelle, du fait du temps pris pour démonter la cellule de l'ensemble œdomètre + système chauffant et récupérer l'échantillon d'argile hydraté.

Tableau V.1: Valeurs des pressions de gonflement et teneurs en eau de la Kunipia-Na en fonction de la température et la densité.

	T=25°C		T=60°C		T=80°C		T=100°C	
	P _g (MPa)	w (%)	P _g (MPa)	w (%)	P _g (MPa)	w (%)	P _g (MPa)	w (%)
d=1,4 g/cm³	4,56	36,97	3,90	35,08	4,17	34,95	3,90	25,47
d=1,5 g/cm³	7,23	32,98	6,19	31,16	5,50	28,73	4,48	21,92
d=1,6 g/cm³	11,47	29,23	10,22	27,73	8,43	25,10	4,79	13,71

Le fait que la pression mesurée à $T=80^{\circ}\text{C}$ sur la Kunipia-Na compactée à $d=1,4\text{ g/cm}^3$ soit légèrement supérieure à celle mesurée à $T=60^{\circ}\text{C}$ peut être expliquée par l'erreur de mesure calculée pour ce type d'essais qui est de l'ordre de $\pm 5\%$.

Tableau V.2: Diminutions relatives de la pression de gonflement et de la teneur en eau de la Kunipia-Na avec l'augmentation de la température à différentes densités.

	(T=25°C → T=60°C)		(T=25°C → T=80°C)		(T=25°C → T=100°C)	
	ΔP_g (%)	Δw (%)	ΔP_g (%)	Δw (%)	ΔP_g (%)	Δw (%)
d=1,4 g/cm³	- 14,47	- 5,11	- 8,55	- 5,46	- 14,47	- 31,11
d=1,5 g/cm³	- 14,38	- 5,52	- 23,93	- 12,89	- 38,04	- 33,54
d=1,6 g/cm³	- 10,90	- 5,13	- 26,50	- 14,13	- 58,24	- 53,10

A partir des données du [Tableau V.2](#), on remarque que l'augmentation de la température de 25°C à 60°C a quasiment le même effet sur la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-Na compactés à 1,4 ; 1,5 et $1,6\text{ g/cm}^3$. C'est ainsi que la pression de gonflement de ces échantillons diminue approximativement de 14%. Cette diminution relative de la pression de gonflement due à l'augmentation de la température devient plus importante pour les plus fortes densités à partir de $T=80^{\circ}\text{C}$. Ainsi, pour une augmentation de la température de 25°C à 100°C , la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-Na compactés à $d=1,4$; 1,5 et $1,6\text{ g/cm}^3$ diminue respectivement de 14% ; 38% et 58%.

De même, on constate que la teneur en eau des échantillons de Kunipia-Na évolue d'une manière analogue à la pression de gonflement en fonction de la température et la densité. C'est ainsi que pour une augmentation de la température de 25°C à 60°C , la teneur en eau des échantillons de Kunipia-Na diminue de 5% aux différentes densités de compaction. Cette diminution relative de la teneur en eau augmente significativement pour les échantillons relativement denses quand la température atteint 100°C . Ainsi elle vaut respectivement 31% ; 34% et 53% pour les échantillons compactés à des densités de 1,4 ; 1,5 et $1,6\text{ g/cm}^3$ ([Tableau V.2](#)).

Comme pour les isothermes d'adsorption d'eau présentées dans la partie [IV.4](#) ([Figure IV.30a](#)), la teneur en eau diminue avec l'augmentation de la densité. Ainsi la teneur en eau de la Kunipia-Na à $T=25^{\circ}\text{C}$ vaut respectivement 37% ; 33% et 29% pour des densités sèches initiales de 1,4 ; 1,5 et $1,6\text{ g/cm}^3$.

Des essais de gonflement ont été également réalisés à 150°C . La solution de NaCl a été chauffée à cette température sous une pression de 5 bars, pour éviter le passage à une phase gazeuse, avant l'injection dans la cellule, elle-même maintenue à 150°C . Les résultats de ces essais sont présentés sur la [Figure V.5](#). Les résultats de ces essais montrent une fluctuation importante de la pression de gonflement enregistrée comme illustré sur les graphes des [Figure V.5 \(a,b,c\)](#). Cette fluctuation est plus probablement due à la forte inertie thermique du corps chauffant. Toutefois, les courbes de pression ont été moyennées comme illustré ci-dessous afin d'évaluer l'effet d'une température de 150°C sur la pression de gonflement de la Kunipia-Na.

Dès que la solution est injectée, la pression de gonflement augmente brusquement puis commence à fluctuer autour d'une valeur moyenne. L'état d'équilibre est donc atteint dès l'injection de la solution contrairement aux essais réalisés à $T=25^{\circ}\text{C}$ où la pression s'équilibre

au bout de 4 à 4,5 jours. A 150°C, la valeur de pression de gonflement mesurée est quasi identique, quel que soit la densité (1,4 ; 1,5 et 1,6 g/cm³) et se stabilise autour de 1,5 MPa.

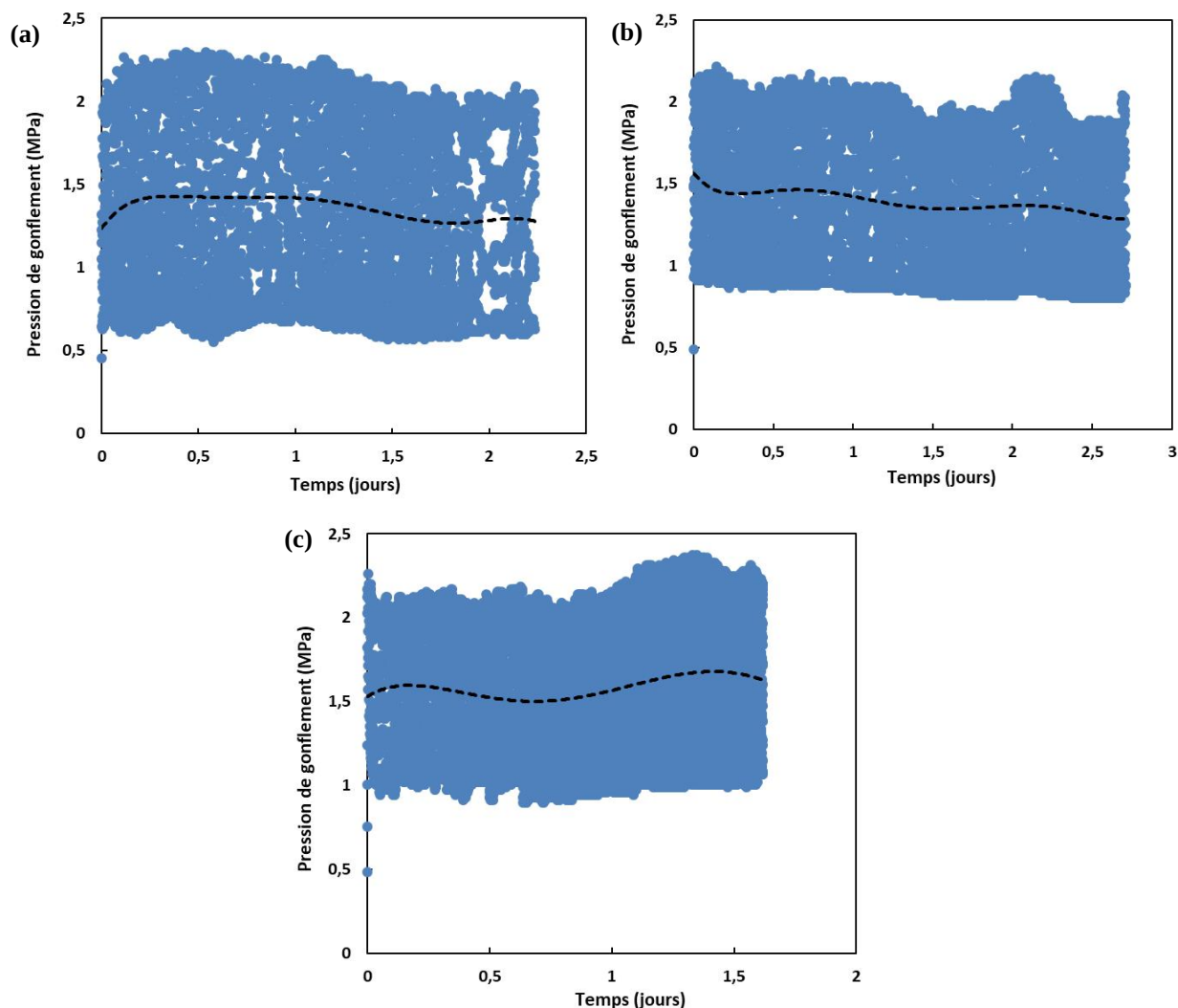


Figure V.5: Evolutions de la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-Na compactés à des densités de (a) 1,4 g/cm³ ; (b) 1,5 g/cm³ et (c) 1,6 g/cm³ et hydratés par une solution de NaCl de 0,1 mol/L à T=150°C.

Une comparaison des résultats des essais réalisés à T=150°C à ceux réalisés à de plus faibles températures a montré une forte dégradation de la pression de gonflement de la Kunipia-Na à T=150°C par rapport à celle mesurée à T=25°C quelle que soit la densité sèche initiale (Figure V.6 (a,b,c)).

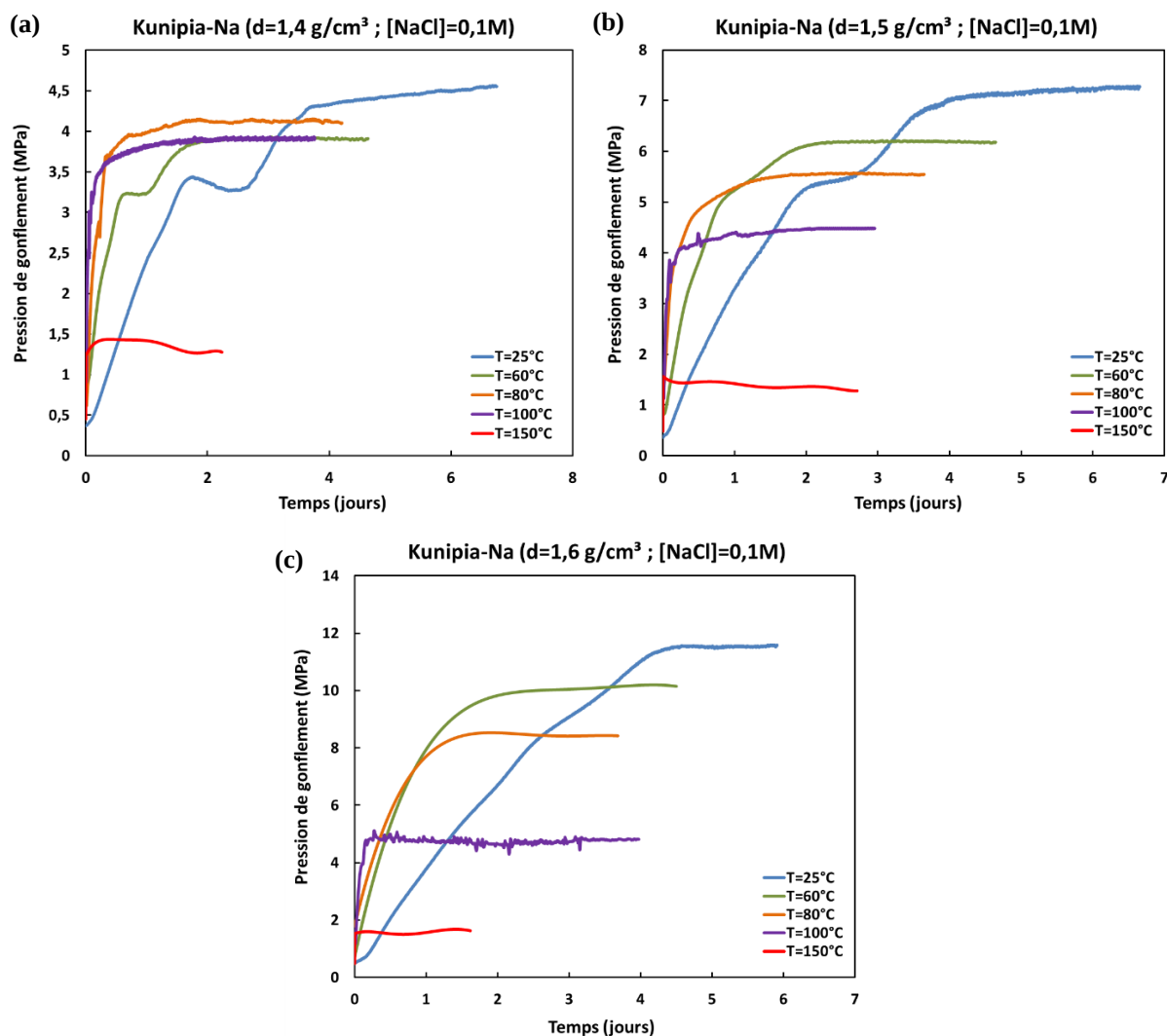


Figure V.6: Evolution de la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-Na compactés à des densités de (a) 1,4 g/cm³ ; (b) 1,5 g/cm³ et (c) 1,6 g/cm³ et hydratés par une solution de NaCl à 0,1 mol/L à des températures de 25°C ; 60°C ; 80°C ; 100°C et 150°C.

Plus précisément, à T=150°C, les pressions de gonflement des échantillons de Kunipia-Na compactés à des densités de 1,4; 1,5 et 1,6 g/cm³ diminuent respectivement de 72%, 81% et 86% par rapport à celles mesurée à T=25°C (Tableau V.3). Toutefois on remarque toujours que la chute de la pression due à l'augmentation de la température est d'autant plus importante que la densité est élevée.

Tableau V.3: Diminutions relatives de la pression de gonflement et la teneur en eau de la Kunipia-Na dues à l'augmentation de la température de 25°C à 150°C en fonction de la densité.

	T=25°C		T=150°C		(T=25°C → T=150°C)	
	P _g (MPa)	w (%)	P _g (MPa)	w (%)	ΔP _g (%)	Δw (%)
d=1,4 g/cm³	4,56	36,97	1,26	10,22	- 72,37	- 72,36
d=1,5 g/cm³	7,23	32,98	1,34	7,14	- 81,47	- 78,35
d=1,6 g/cm³	11,47	29,23	1,57	4,18	- 86,31	- 85,70

Il en est de même pour les teneurs en eau déterminées à la stabilisation de la pression de gonflement.

Kunipia-Ca

La force de gonflement générée par l'hydratation d'un échantillon de Kunipia-Ca compacté à une densité de $1,6 \text{ g/cm}^3$ dépassant la capacité maximale du capteur de force utilisé, seuls les résultats acquis à des densités de $1,4$ et $1,5 \text{ g/cm}^3$ nous permettent d'évaluer l'effet de la température sur la pression de gonflement de la Kunipia-Ca.

Les graphes des [Figure V.7 a et b](#) illustrent respectivement les résultats des essais de gonflement réalisés sur des échantillons de Kunipia-Ca compactés à des densités sèches de $1,4$ et $1,5 \text{ g/cm}^3$ et hydratés avec une solution de CaCl_2 à $0,1 \text{ mol/L}$ pour des températures allant de 25°C à 100°C .

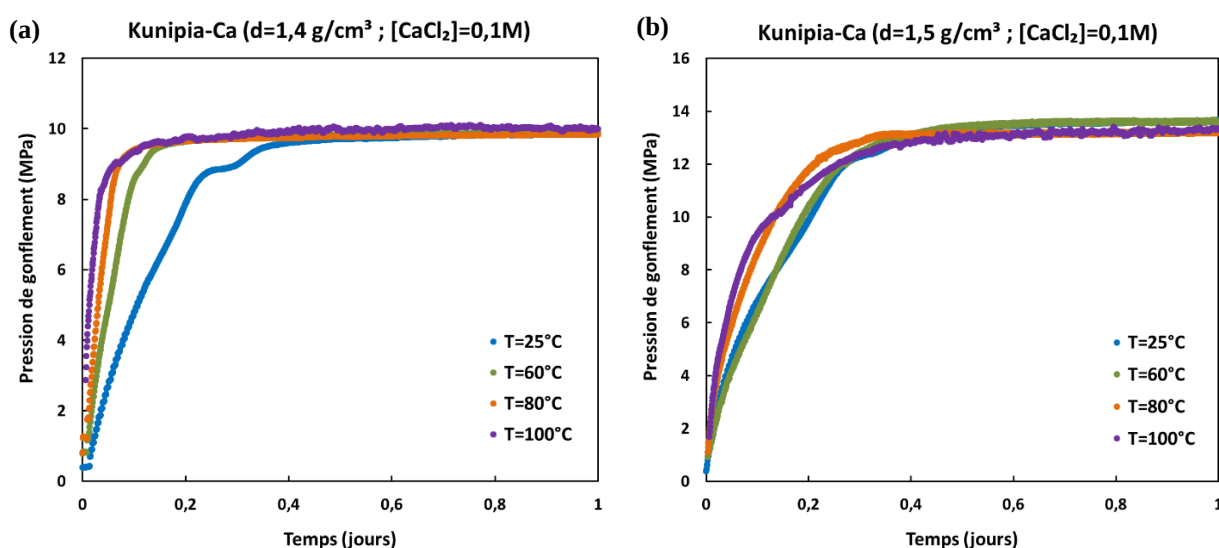


Figure V.7: Evolution de la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-Ca compactés à des densités de (a) $1,4 \text{ g/cm}^3$ et (b) $1,5 \text{ g/cm}^3$ et hydratés par une solution de CaCl_2 de $0,1 \text{ mol/L}$ à des températures de 25°C ; 60°C ; 80°C et 100°C .

Les mesures des pressions de gonflement obtenues sur la forme calcique ne présentent pas de variation avec l'augmentation de la température de 25°C à 100°C . La pression de gonflement mesurée, à la stabilisation de la pression de gonflement, sur l'échantillon de Kunipia-Ca compacté à une densité de $1,4 \text{ g/cm}^3$ et hydraté à $T=100^\circ\text{C}$ est de $9,98 \text{ MPa}$. Cette valeur est identique à celle mesurée à 25°C . Pour une densité sèche initiale de $1,5 \text{ g/cm}^3$, la pression enregistrée, à la stabilisation de la pression, est plus importante et vaut approximativement $13,5 \text{ MPa}$ pour $T=25^\circ\text{C}$; 60°C ; 80°C et 100°C .

Le [Tableau V.4](#) résume les pressions de gonflement enregistrées à l'équilibre dans chacun des cas ainsi que les teneurs en eau correspondantes déterminées par étuvage.

Tableau V.4: Valeurs des pressions de gonflement et teneurs en eau de la Kunipia-Ca en fonction de la température et la densité.

	T=25°C		T=60°C		T=80°C		T=100°C	
	P _g (MPa)	w (%)	P _g (MPa)	w (%)	P _g (MPa)	w (%)	P _g (MPa)	w (%)
d=1,4 g/cm³	9,86	39,20	9,93	39,84	9,87	39,72	9,98	39,80
d=1,5 g/cm³	13,68	35,52	13,52	35,65	13,20	36,31	13,20	35,47

On remarque que, analogiquement à la pression de gonflement, la teneur en eau à la stabilisation de la pression des différents échantillons de Kunipia-Ca ne varie pas quand la température augmente de 25°C à 100°C ; Elle reste respectivement de l'ordre de 40% et 35% pour des échantillons de Kunipia-Ca compactée à d=1,4 et 1,5 g/cm³.

Le seul effet observé ici de la température est l'effet cinétique. Ainsi pour un échantillon de Kunipia-Ca compacté à d=1,4 g/cm³, le temps mis pour atteindre l'équilibre diminue de 10h à 3h en augmentant la température de l'essai de 25°C à 100°C. Cet effet cinétique n'est pas observé à 1,5 g/cm³.

Le but de cette thèse étant d'évaluer l'effet des températures $\geq 150^\circ\text{C}$ sur l'hydratation des smectites, ces essais de gonflement ont été réalisés à une température de 150°C (Figure V.8 a et b).

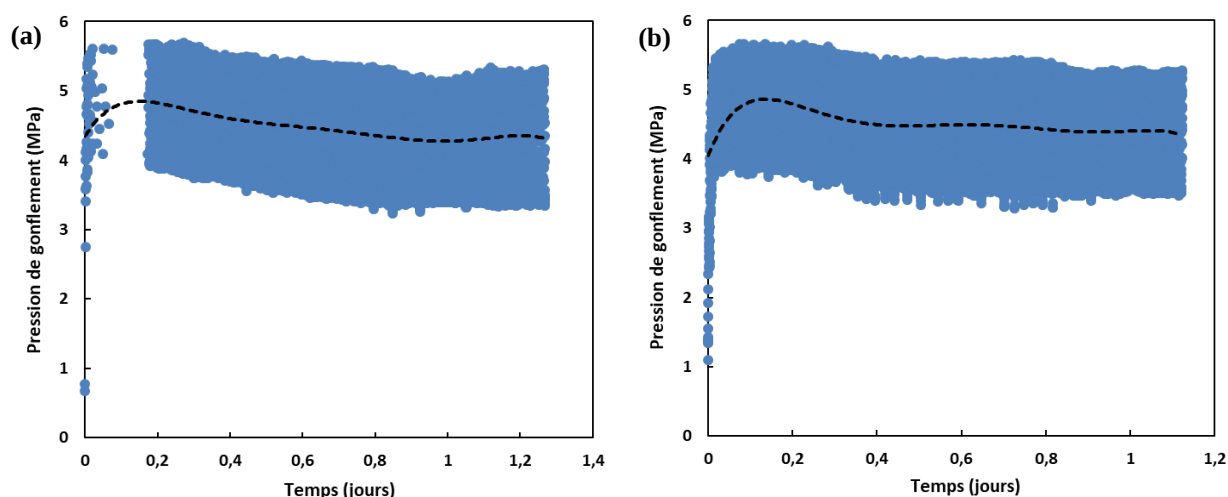


Figure V.8: Evolutions de la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-Ca compactés à des densités de (a) 1,4 g/cm³ et (b) 1,5 g/cm³ et hydratés par une solution de CaCl₂ à 0,1 mol/L à T=150°C

Comme pour la Kunipia-Na, ces courbes ont été moyennées puis comparées à celles enregistrées durant les essais de gonflement à de plus faibles températures comme illustré sur les graphes des Figure V.9 a et b.

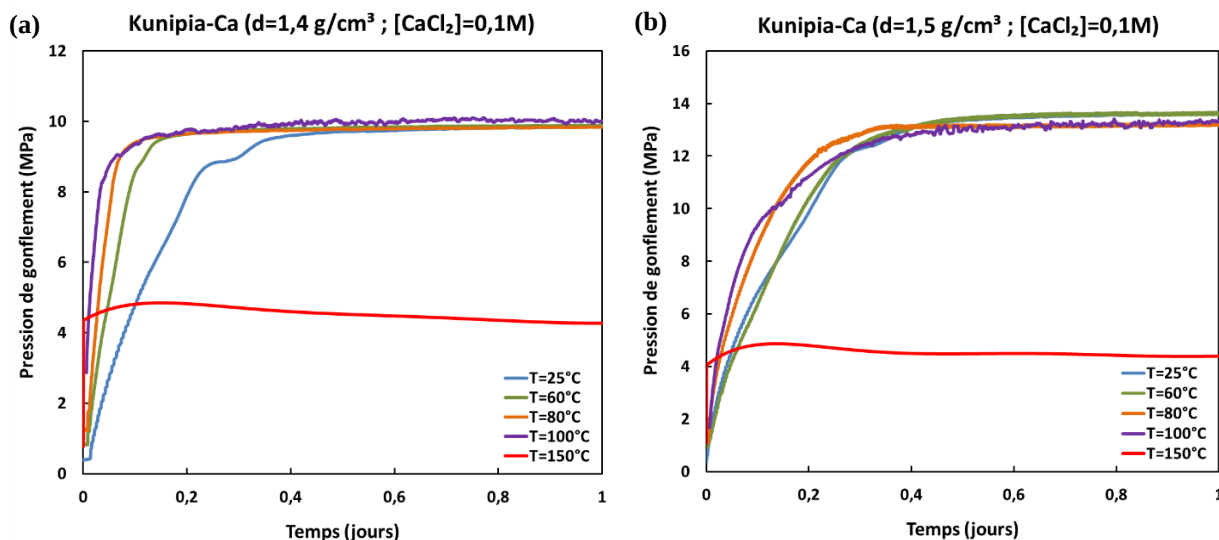


Figure V.9: Evolutions de la pression de gonflement des échantillons de Kunipia-Ca compactés à des densités de (a) 1,4 g/cm³ et (b) 1,5 g/cm³ et hydratés par une solution de CaCl₂ à 0,1 mol/L à des températures de 25°C ; 60°C ; 80°C ; 100°C et 150°C.

Une augmentation de la température de 25°C à 100°C ne génère aucune variation de la pression de gonflement stabilisée de la Kunipia-Ca. Par contre, une augmentation de la température jusqu'à 150°C induit une forte diminution de la pression de gonflement de la Kunipia-Ca. La pression de gonflement d'un échantillon compacté à une densité de 1,4 g/cm³ et saturé à 150°C est de 4,24 MPa contre 10 MPa mesurée à 25°C ; 60°C ; 80°C et 100°C. De même, la pression générée par l'hydratation d'un échantillon de Kunipia-Ca compacté à 1,5 g/cm³ passe de 14 MPa à 4,40 MPa. Comme pour la Kunipia-Na, la diminution relative de la pression de gonflement de la Kunipia-Ca due à l'augmentation de la température jusqu'à 150°C est autant plus importante que la densité est élevée. Ainsi elle vaut respectivement 57% et 68% pour des densités sèches initiales de 1,4 et 1,5 g/cm³ (Tableau V.5).

Tableau V.5: Diminutions relatives de la pression de gonflement et la teneur en eau de la Kunipia-Ca dues à l'augmentation de la température de 25°C à 150°C en fonction de la densité.

	T=25°C		T=150°C		(T=25°C → T=150°C)	
	P _g (MPa)	w (%)	P _g (MPa)	w (%)	ΔP _g (%)	Δw (%)
d=1,4 g/cm³	9,86	39,20	4,24	14,32	- 57,00	- 63,47
d=1,5 g/cm³	13,68	35,52	4,40	9,16	- 67,84	- 74,21

Les teneurs en eau mesurées à la stabilisation de la pression de gonflement, comme pour les essais réalisés avec la Kunipia-Na, chutent à 150°. Elles diminuent significativement de 63% et 74% quand la température augmente jusqu'à 150°C (Tableau V.5).

Bilan

Les résultats des essais de gonflement réalisés sur des échantillons compactés de Kunipia-Na et Ca à différentes températures ont montré que l'effet de la température sur la pression de gonflement des bentonites dépend largement de la nature du cation interfoliaire et de la densité.

Une augmentation de la température de 25°C à 100°C provoque une diminution de la pression de gonflement stabilisée de la Kunipia-Na. Par contre, la pression de gonflement de la Kunipia-Ca demeure quasi constante ne montrant aucun effet significatif de l'augmentation de la température jusqu'à 100°C. Il a été aussi remarqué que la diminution relative de la pression de gonflement de la Kunipia-Na due à l'augmentation de la température est autant plus importante que la densité est élevée.

Bien que la pression de gonflement de la Kunipia-Ca ne semble pas être impactée par la variation de la température, une augmentation de la température de l'essai jusqu'à 150°C peut également provoquer la diminution de la pression de gonflement de la Kunipia-Ca. Il a été aussi constaté, similairement à la Kunipia-Na, que cette diminution de pression de la Kunipia-Ca est autant plus importante que la densité est élevée. D'une autre part, une très forte dégradation de la pression de la Kunipia-Na a été observée à T=150°C.

Ces résultats sont interprétés dans le chapitre suivant afin d'identifier les mécanismes responsables de la diminution de la pression avec l'augmentation de la température et en quoi dépendent-ils de la nature des cations interfoliaires et la densité.

V.3 Isothermes d'adsorption d'eau à volume constant

Comme pour celles acquises à 25°C (paragraphe IV.4), des isothermes d'adsorption d'eau ont été réalisées sur la Kunipia –Na et –Ca à 42°C pour différentes densités sèches. En augmentant la température des essais, une condensation de la vapeur d'eau est susceptible d'avoir lieu si la régulation de la température de l'enceinte et du système d'injection de la vapeur d'eau n'est pas bien contrôlée. A 42°C, l'humidité relative maximum avant d'atteindre le point de rosée est de 70%. Ainsi les isothermes à 42°C sont déterminées pour une gamme d'humidité allant de 0 à 70%.

La Figure V.10 illustre les isothermes d'adsorption d'eau des échantillons de Kunipia-Na acquises à $T=42^{\circ}\text{C}$ pour des échantillons à volume libre (poudre) et à volume constant (compactés à $d=1,2$; $1,5$; $1,6$ et $1,9\text{ g/cm}^3$). L'isotherme acquise à 25°C sur la Kunipia-Na par Massat (2016) a été superposée aux données obtenues à 42°C. Sur la gamme 0-10% HR, les quantités d'eau adsorbées sur la surface externe des feuillets est du même ordre de grandeur que les masses mesurées à 25°C. Les pentes mesurées sur l'isothermes à 25°C et sur celles acquises à 42°C sont similaires, indiquant que la surface externe sondée est constante. Au-delà de cette plage d'humidité, et quel que soit l'état, dispersé ou confiné, on observe des quantités d'eau adsorbée beaucoup plus faible à 42°C. A 70% HR, la différence de teneur en eau est proche de 80% entre 25 et 42°C. Cette évolution indique que l'adsorption sur les surfaces internes est limitée.

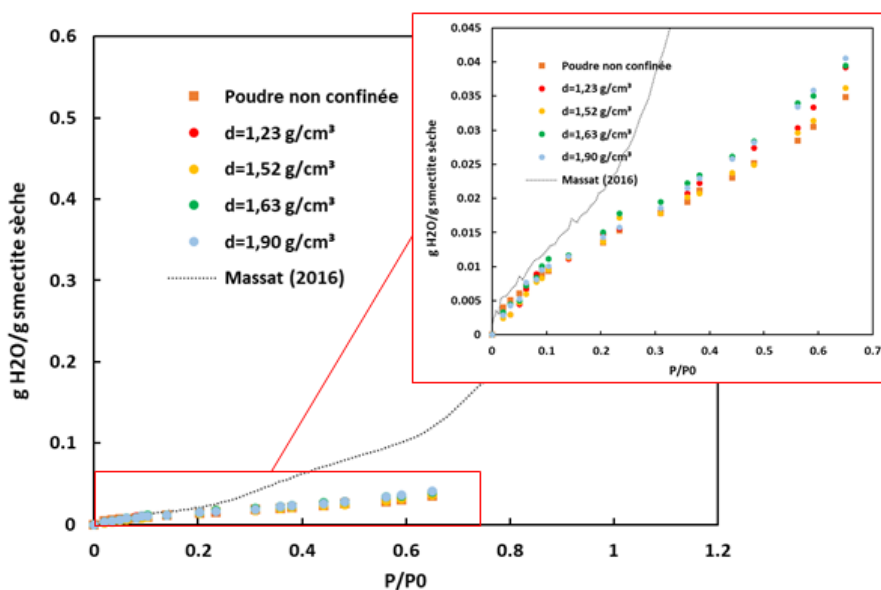


Figure V.10: Isothermes d'adsorption d'eau des échantillons de Kunipia-Na à 42°C et de l'isotherme acquise à 25°C par Massat (2016)

La Figure V.11 illustre les isothermes d'adsorption des échantillons de Kunipia-Ca à volume libre et à volume constant mesurées à $T=42^{\circ}\text{C}$. L'isotherme acquise à 25°C sur l'échantillon de poudre a été superposée à titre de comparaison. Comme pour les isothermes acquises sur la Kunipia-Ca, les quantités d'eau adsorbée sur la gamme 0-10% HR sont similaires à celles obtenues à 25°C. Au-delà de 10% HR, et quel que soit la densité, les quantités d'eau adsorbées sont plus faible à 42°C. A 70% HR, la différence d'eau adsorbée entre 25 et 42°C est de ~17%. Cette différence est beaucoup moins prononcée que les écarts mesurés sur la Kunipia-Na, pour laquelle la différence est de l'ordre de 80%.

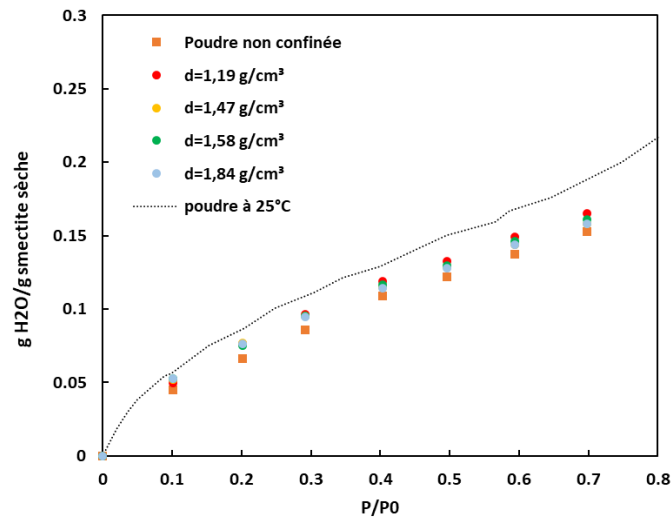


Figure V.11: Isothermes d'adsorption d'eau des échantillons de Kunipia-Ca à $T=42^{\circ}\text{C}$ et de l'isotherme acquise à 25°C pour une poudre dispersée.

A titre de comparaison, des isothermes acquises à la même densité, à 25 et 42°C sont présentés sur la Figure V.12 (a ; b) pour les formes sodiques et calciques. Cette figure permet d'illustrer le comportement différent entre la forme sodique et calcique quant à leur capacité d'adsorption d'eau en phase vapeur, en température.

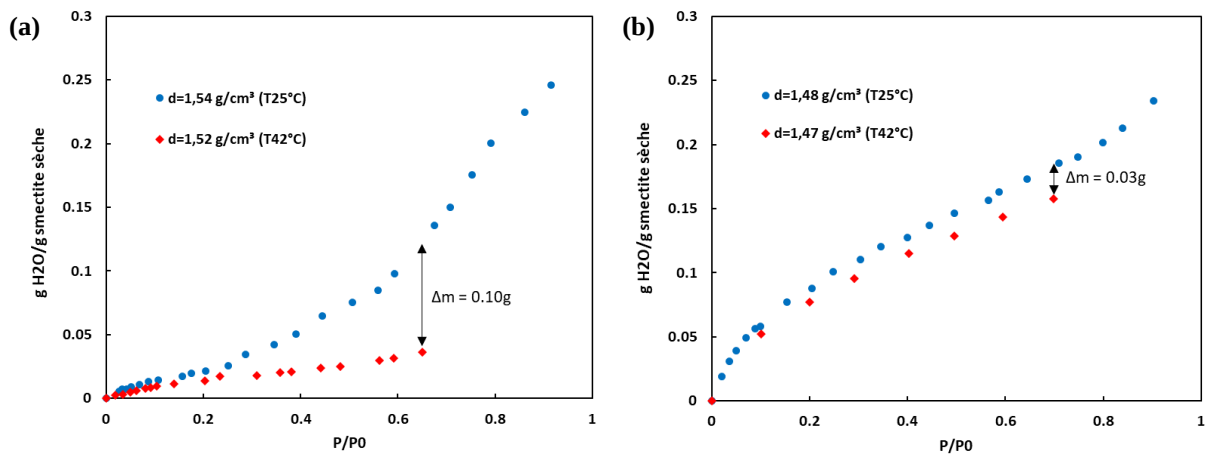


Figure V.12: Comparaison des isothermes d'adsorption d'eau acquises à 25°C et 42°C des échantillons de (a) Kunipia-Na et (b) Kunipia-Ca compactés à $1,5\text{ g/cm}^3$.

CHAPITRE VI

SYNTHESE ET DISCUSSION

VI.1 Bilan des résultats

Dans le cadre des études sur le stockage des déchets radioactifs, et l'utilisation des barrières ouvragées pour le confinement des déchets radioactifs, il est encore nécessaire de décrire et quantifier clairement les mécanismes hydrauliques, mécaniques, chimiques et minéralogiques ayant lieu dans les barrières de bentonite pour des températures entre 100 et 150°C. La thèse avait ainsi pour objectif de quantifier les pressions de gonflement d'une bentonite pour des températures supérieures à 100°C lors de son hydratation et de proposer une approche expérimentale permettant de comprendre les mécanismes physico-chimiques couplés, à différentes échelles d'organisation microstructurale (gonflement de l'argile et déshydratation des espaces interfoliaires des argiles) en jeu à l'interface eau/argile.

Des approches expérimentales couplées ont ainsi été développées dans le cadre de cette thèse permettant une acquisition macroscopique de la pression de gonflement tout en suivant l'évolution l'hydratation à l'échelle nanoscopique.

Pour atteindre ces objectifs, nous avons utilisé une smectite purifiée, la Kunipia-G pour ne pas prendre en compte l'effet des minéraux détritiques présents dans les bentonites. La Kunipia a été homoionisée sous une forme sodique (monovalente) et calcique (bivalente) pour étudier l'effet de la valence des cations sur l'hydratation et le comportement gonflant en température. Des essais œdométriques ont ainsi été réalisés sur ces lots d'argile à différentes densités (1,4 ; 1,5 ; 1,6 g/cm³) et à différentes températures (25 ; 60 ; 80 ; 100 ; 150°C).

Des acquisitions à 25°C ont été réalisées pour obtenir des données de référence qui nous permettront d'évaluer l'impact de la température sur les interactions eau/argile. L'objectif a été d'acquérir des données reproductibles, notamment sur les essais œdométriques, pour éviter les incertitudes et la dispersion des mesures.

Un effort important a été fait sur la préparation des lots homoionisés d'argile. Ce travail a permis de mettre en évidence l'impact de la surface spécifique sur la pression de gonflement, avec une augmentation de la force pour une surface spécifique croissante ([paragraphe IV.2.1](#)). Si une corrélation linéaire semble se tracer entre les différentes granulométries de la smectite-Na, la valeur mesurée de surface spécifique sur la fraction granulométrique 25-32 µm de la forme calcique (72 m²/g) pour une force mesurée de 10 MPa ne permet pas de corrélérer directement la force à la surface spécifique pour des smectites saturées avec différents cations ([Figure VI.1](#)).

Pour une même classe granulométrique (25-32 µm), la différence de surface spécifique entre la smectite-Na et -Ca peut s'expliquer par un nombre de feuillet empilé à l'état sec plus important pour la forme sodique que calcique. Cette caractérisation permet néanmoins de montrer l'effet non négligeable de la surface spécifique sur la force de gonflement avec une force mesurée deux fois plus importante pour la smectite-Ca. L'ensemble des essais œdométriques a ainsi été réalisé avec une fraction unique de 25-32 µm.

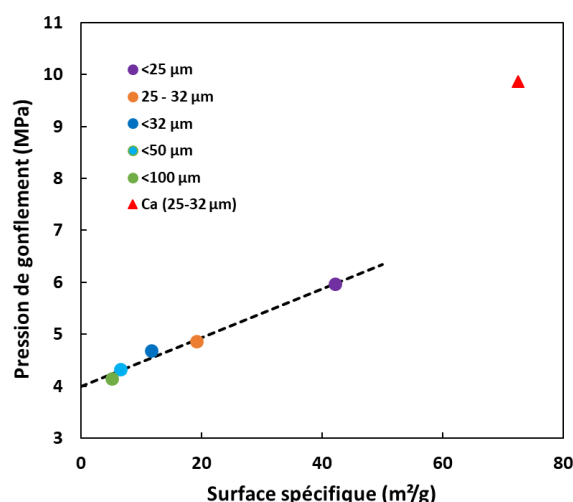


Figure VI.1: Pression de gonflement en fonction de la surface spécifique N₂ mesurée pour chaque granulométrie de la Kunipia-Na et pour la granulométrie 25-32 de la Kunipia-Ca.

Différents essais ont ensuite été réalisés pour des densités sèches de 1,4 ; 1,5 et 1,6 g/cm³ sur les lots –Na et –Ca, à deux forces ioniques différentes (0,1 et 0,0001 mol/L). Ces essais nous ont permis de mettre en évidence l’effet de la densité sur la pression de gonflement avec une relation exponentielle entre la pression de gonflement et la densité (Figure I.27 et Figure IV.13), cohérente avec les données de la littérature (Karnland et al., 2006; Villar et al., 2012; Massat et al., 2016).

Les résultats acquis montrent également que la force développée par la Kunipia-Ca, à une densité équivalente, est deux fois supérieure à celle mesurée avec la Kunipia-Na (Figure VI.2). Des données de pression de gonflement pour des formes homoionisées ont été publiées par Karnland et al. (2006) sur différents lots de Bentonite. Si ces données sont cohérentes avec les mesures rapportées par Karnland et al. (2006) sur la bentonite de Milos, elles sont contradictoires avec celles acquises avec la Wyoming (Karnland et al., 2006). Aucune mesure de surface n’a été effectuée par cette auteur et ne nous permet pas de conclure sur l’effet de la valence du cation sur la pression de gonflement.

L’effet de la force ionique sur la pression de gonflement est également un paramètre connu pour modifier l’épaisseur de la double couche diffuse en fonction de la salinité des solutions percolantes ; souvent liée à la composante osmotique de la force (Liu, 2013). Les données de pression de gonflement à 25°C pour des solutions de 0,1 et 10⁻⁴ mol/L montrent bien l’impact de la force ionique avec une augmentation de la pression en passant de 0,1 à 10⁻⁴ mol/L. Le ΔP est plus important dans le cas de la Kunipia-Na et tend à s’annuler à une densité de 1,6 g/cm³. Ce gradient est moins marqué dans le cas de la Kunipia-Ca où le delta de pression entre les deux concentrations est constant ~1% quel que soit la densité.

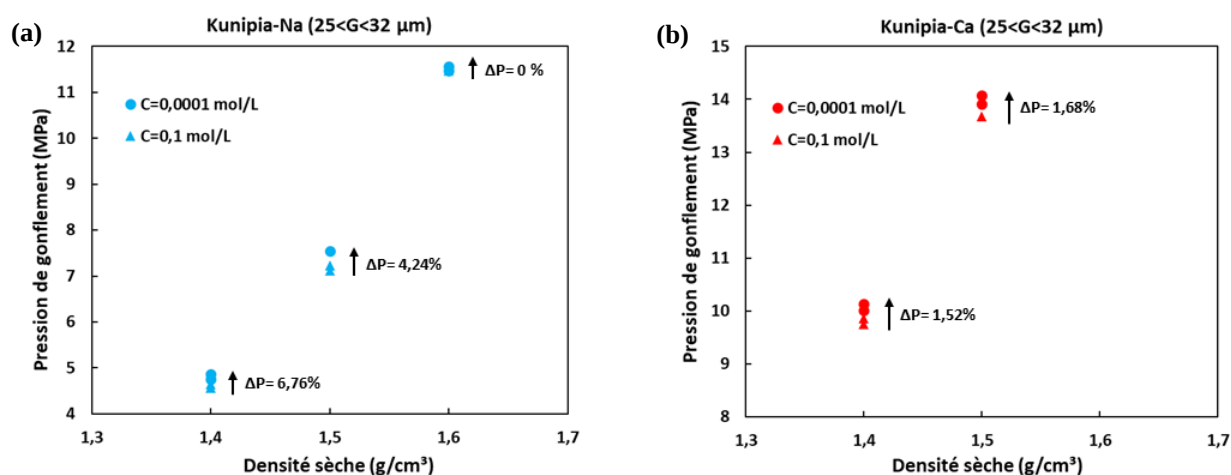


Figure VI.2: Pression de gonflement mesurée en fonction de la densité sur la (a) Kunipia-Na et (b) Kunipia-Ca saturée à deux concentrations différentes 0,1 et 0,0001 mol/L (NaCl et CaCl₂, respectivement).

Les analyses complémentaires (couplage WAXS/Pg, DRX et isotherme H₂O) réalisées pour expliquer l'évolution macroscopique de la pression de gonflement, nous ont permis d'expliquer l'évolution de la courbe au cours de la saturation. La succession 0 → 1 couche → 2 couches → 3 couches permet ainsi d'expliquer la montée en plusieurs étapes de la pression de gonflement. De même, il apparaît qu'à plus forte densité sèche (1,8 g/cm³), la contribution de 3 couches d'eau diminue conjointement avec l'augmentation de la contribution de 0 et 1 couche d'eau.

Les mêmes données WAXS acquises à une densité de 1,5 g/cm³ et saturés avec des solutions à 10⁻⁴ et 0,5 mol/L ont montré la baisse de la pression de gonflement conjointement avec la baisse de la contribution à 3 couches d'eau dans l'espace interfoliaire à forte salinité, montrant l'impact du flux osmotique sur la pression cristalline comme l'avait déjà montré [Kozaki et al. \(2001a\)](#).

Les données acquises avec les isothermes d'adsorption d'eau et les DRX acquis en humidité relative ont montré la plus grande affinité de l'eau pour les cations bivalents, cohérent avec les travaux de [Cases et al. \(1992\)](#), [Bihannic \(1998\)](#), [Ferrage et al. \(2005b\)](#), [Morodome et Kawamura \(2011\)](#) et [Holmboe et al. \(2012\)](#).

Ces résultats à 25°C permettent de prendre en compte l'effet des cations interfoliaires, de la densité sèche et de la force ionique sur l'expression de la pression de gonflement qui est contrôlé par l'hydratation/l'affinité de l'eau pour les cations interfoliaires et le flux osmotique qui va modifier l'état d'hydratation des couches d'eau interfoliaire. Ils nous permettent également de mettre en évidence la sensibilité de la pression de gonflement au regard de la préparation des échantillons et de s'assurer de la parfaite reproductibilité des essais.

Comme discuté précédemment ([paragraphe I.4.2.6](#)), les données publiées sur l'évolution des pressions de gonflement en température ne font pas consensus. Il est difficile à ce jour de prédire l'évolution du gonflement au regard des paramètres utilisés dans les données publiées ou par méconnaissance de ces derniers.

Les résultats acquis dans ce travail de thèse sur les essais de gonflement réalisés à T > 25°C, nous ont permis de constater que l'effet de la température sur la pression de gonflement des

smectites dépend largement de la nature des cations interfoliaires. C'est ainsi qu'une augmentation de la température de 25°C à 100°C induit une diminution de la pression de gonflement de la Kunipia-Na (Figure VI.3), contrairement à la Kunipia-Ca dont la pression reste quasi-constante (Figure VI.4). A titre d'exemple, la pression de gonflement d'un échantillon de Kunipia-Na compacté à $d=1,5 \text{ g/cm}^3$ diminue de 7,23 MPa à 4,48 MPa en augmentant la température de consigne de 25°C à 100°C. Au contraire, la pression mesurée à l'équilibre à $T=100^\circ\text{C}$ sur un échantillon de Kunipia-Ca compacté à $d=1,5 \text{ g/cm}^3$ est de 13,68 MPa, une valeur similaire à la pression mesurée à $T=25^\circ\text{C}$. Il a été aussi remarqué que la diminution relative de la pression de gonflement de la Kunipia-Na est autant plus importante que la densité est élevée. C'est ainsi que, pour une augmentation de la température de 25°C à 100°C, les pressions de gonflement des échantillons de Kunipia-Na compactés à des densités de 1,4 ; 1,5 et 1,6 g/cm^3 diminuent respectivement de 14% ; 38% et 58%. Bien que la pression de gonflement de la Kunipia-Ca semble indépendante de la température jusqu'à 100°C, les résultats des essais réalisés à très forte température ont montré qu'une augmentation de la température jusqu'à 150°C peut également générer une diminution de la pression de gonflement stabilisée à l'équilibre de la Kunipia-Ca. Par contre, une très forte dégradation de la pression de gonflement de la Kunipia-Na a été observée à $T=150^\circ\text{C}$ par rapport à celle mesurée à $T=25^\circ\text{C}$.

Ces résultats sont en accord avec les données de Pusch (1980), Ye et al. (2014) et Tripathy et al. (2015) qui montrent une diminution de la pression de gonflement des bentonites sodiques avec l'augmentation de la température mais en désaccord avec Pusch et al. (1990), Karnland et al. (2008) et Akinwunmi et al. (2019) qui indiquent une augmentation de la pression de gonflement des bentonites sodiques. Bien que les données de Villar et al. (2010) montrent une diminution de la pression de gonflement de la FEBEX calcique dès les premiers incréments de température, contrairement à nos résultats qui montrent une constance de cette dernière pour la Kunipia-Ca jusqu'à 100°C, Villar et al. (2010) montrent que l'effet de la température sur la pression de gonflement est plus prononcé à des densités élevées. Ceci est en accord avec nos résultats. La diminution de la pression de gonflement de la FEBEX calcique observée par Villar et al. (2010) dès les premiers incréments de température peut être due à la présence non négligeable des cations Na^+ (26%) dans la composition de la FEBEX.

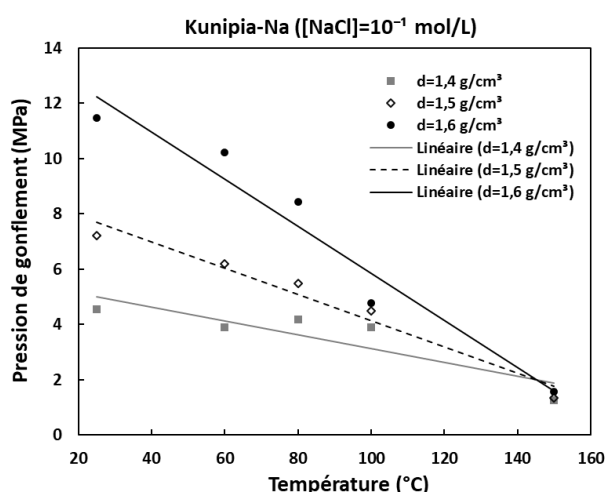


Figure VI.3: Evolution des pressions de gonflement des échantillons de Kunipia-Na compactés à $d=1,4$; 1,5 et 1,6 g/cm^3 en fonction de la température.

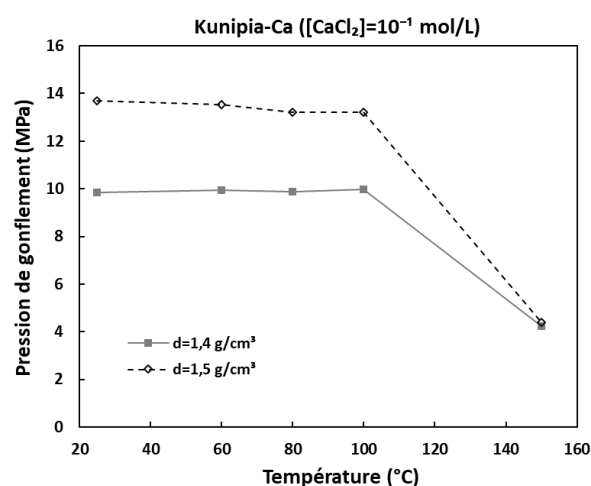


Figure VI.4: Evolution des pressions de gonflement des échantillons de Kunipia-Ca compactés à $d=1,4$ et 1,5 g/cm^3 en fonction de la température.

Les teneurs en eau des échantillons de Kunipia-Na et -Ca déterminées à la stabilisation de la pression de gonflement ont permis de calculer l'évolution du degré de saturation final en fonction de la température (Figure VI.5 a et b). Les résultats montrent que, à $T=25^{\circ}\text{C}$, les échantillons de Kunipia-Na et -Ca sont considérés saturés ($Sr_{\text{Kunipia-Na}} \approx 93\%$; $Sr_{\text{Kunipia-Ca}} \approx 100\%$) à l'état stable de pression. Pour $T > 25^{\circ}\text{C}$, le degré de saturation évolue de la même manière que la pression de gonflement avec l'augmentation de la température. En particulier, le degré de saturation des échantillons de Kunipia-Ca reste constant et égal à $\approx 100\%$ jusqu'à $T=100^{\circ}\text{C}$ (Figure VI.5b). Ceci permet de confirmer que notre protocole expérimental permet la saturation des échantillons jusqu'à 100°C . Par conséquent, la diminution observée du degré de saturation (teneur en eau) de la Kunipia-Na dès les premiers incréments de température (Figure VI.5a) suggère que la Kunipia-Na n'arrive plus à accommoder d'eau en augmentant la température contrairement à la Kunipia-Ca.

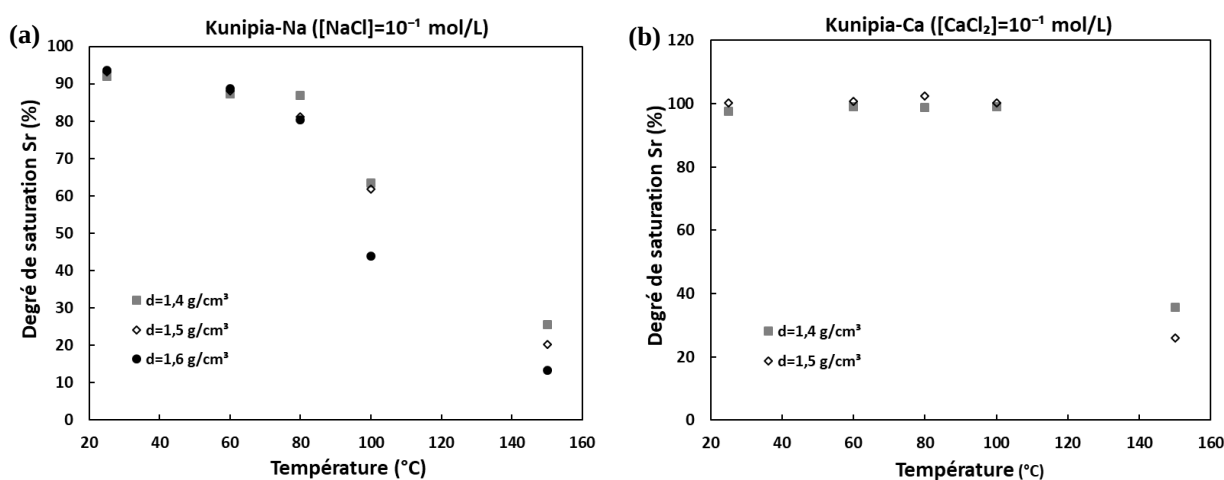


Figure VI.5: Evolution du degré de saturation final à la stabilisation de la pression de gonflement des essais œdométriques réalisés sur (a) la Kunipia-Na et (b) Kunipia-Ca en fonction de la température.

Ces résultats sont cohérents avec les résultats de diffraction en humidité contrôlée acquis en température (paragraphe V.1) montrant un déplacement de la $d(001)$ vers les grands angles qui peut s'expliquer par une diminution de la contribution des deux couches d'eau interfoliaire et une augmentation de la contribution de 1 couche d'eau dans le cas de la Kunipia-Na (Figure V.3a) ; alors que pour la Kunipia-Ca très peu de changements sont observés à 80°C (Figure V.3b). Les isothermes acquises en température montrent également un comportement différent entre la Kunipia-Na et -Ca, avec une baisse importante de l'adsorption d'eau pour la Kunipia-Na (Figure VI.6). Ces données sont cohérentes avec les travaux de Vieillard et al. (2019) et Gailhanou et al. (2017) qui ont montré cette tendance pour la Wyoming -Na et -Ca (Figure VI.7), à savoir une diminution de l'adsorption d'eau en température plus marquée pour la Kunipia Na que pour la Kunipia-Ca.

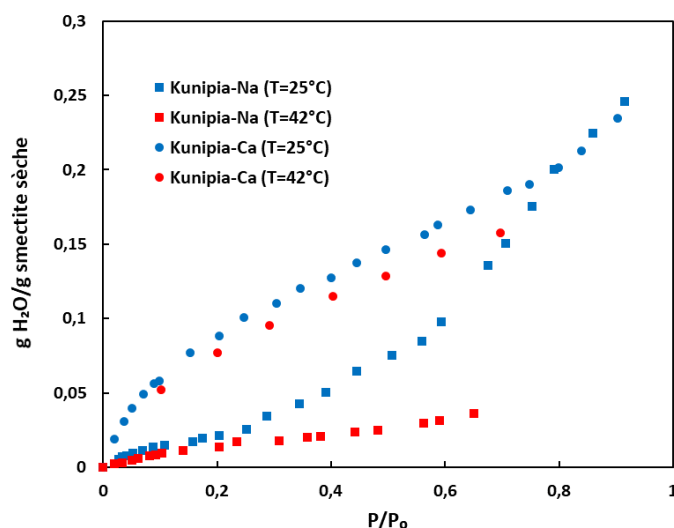


Figure VI.6: Comparaison des isothermes d'adsorption d'eau acquises à $T=25^{\circ}\text{C}$ et $T=42^{\circ}\text{C}$ sur des échantillons de Kunipia-Na et de Kunipia-Ca compactés à $d \approx 1,5 \text{ g/cm}^3$

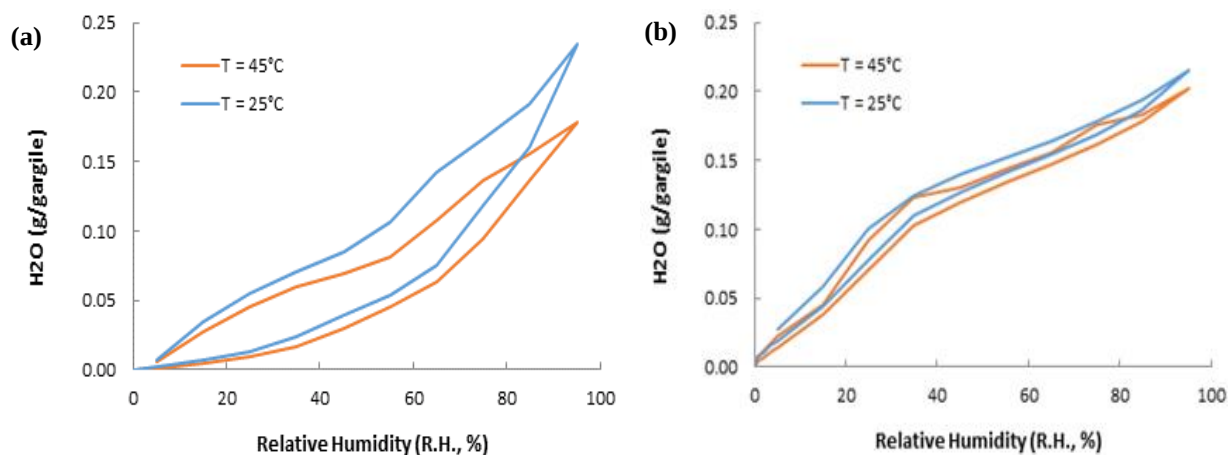


Figure VI.7: Isothermes d'adsorption d'eau pour la (a) WyMX-Na (Gailhanou et al., 2017) et pour la (b) WyMX-Ca (Vieillard et al., 2019).

A l'issu de ces résultats, on remarque que l'effet de la température sur la pression de gonflement totale dépend largement de la nature des cations interfoliaires mais aussi de la densité. On va chercher donc à comprendre quel est le mécanisme responsable de la diminution de la pression de gonflement observée avec l'augmentation de la température et en quoi dépend-il de la nature des cations interfoliaires et de la densité ?

Afin d'identifier ce mécanisme, il convient d'étudier séparément les effets de la température sur chacune des composantes principales du gonflement : le gonflement cristallin et le gonflement osmotique.

VI.2 Discussion

VI.2.1 Effet de la température sur le gonflement cristallin en milieu confiné

Comme mentionné auparavant, les résultats des essais de gonflement réalisés sur des échantillons compactés de Kunipia-Na et Ca sous différentes températures ont montré qu'une augmentation de la température de 25°C à 100°C provoque une diminution de la pression de gonflement stabilisée à l'équilibre de la Kunipia-Na. Par contre, la pression de gonflement de la Kunipia-Ca demeure quasi constante ne montrant aucun effet significatif de l'augmentation de la température jusqu'à 100°C sur la pression de gonflement des smectites bivalentes. Il a été aussi remarqué que la diminution relative de la pression de gonflement de la Kunipia-Na est autant plus importante que la densité est élevée.

Une première hypothèse peut être formulée à l'issue de ces résultats considérant que, en milieu confiné, l'augmentation de la température affecte principalement le gonflement cristallin des smectites monovalentes. En effet, et comme mentionné au paragraphe IV.2.3, à fur et à mesure que la densité augmente, la composante qui gouverne davantage le gonflement total des smectites est le gonflement cristallin. Or c'est en augmentant la densité que l'on observe un effet plus important de la température sur la pression de gonflement de la Kunipia-Na. On peut ainsi émettre l'hypothèse que l'augmentation de la température impacte principalement le gonflement cristallin des seules smectites monovalentes.

Cette hypothèse n'est cependant plus valide lorsque la température augmente jusqu'à 150°C, où l'on observe également une diminution de la pression de gonflement de la Kunipia-Ca. Il a été aussi constaté, similairement à la Kunipia-Na, que cette diminution de pression de la Kunipia-Ca est autant plus importante que la densité est élevée. Il convient alors de supposer que l'augmentation de la température affecte principalement le gonflement cristallin des smectites, qu'elles soient monovalentes ou bivalentes, toutefois pas de la même manière.

C'est ainsi qu'une augmentation de la température de 25°C à 100°C n'a induit aucune variation de la pression de gonflement stabilisée à l'équilibre de la Kunipia-Ca tandis que la pression de gonflement de la Kunipia-Na a diminué dès les premiers incréments de température. Toutefois, il a été nécessaire d'augmenter la température de l'essai jusqu'à 150°C pour observer une diminution de la pression de gonflement de la Kunipia-Ca. Par contre, une très forte dégradation de la pression de la Kunipia-Na a été observée à T=150°C.

Ces différences observées sur la capacité d'adsorption d'eau en température entre la Kunipia-Na et Kunipia-Ca, pourrait être expliqué aux différents effets de la température sur les énergies d'hydratation des cations Na⁺ et Ca²⁺.

L'énergie d'hydratation ou en d'autres termes l'enthalpie libre d'hydratation peut être déterminée à partir des courbes isothermes comme l'avait défini par la relation suivante (Tardy et al., 1980) sur la base de travaux faits sur des hectorites :

$$\Delta G_{\text{hydratation}} = \int_0^n RT \ln p/p_0 \quad (\text{VI.1})$$

Où

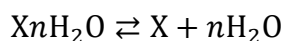
$R=8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, constante des gaz parfaits,

T est la température en Kelvin,

p/p_0 est l'humidité relative

p_0 est la pression partielle de vapeur saturante à la température T

n est le nombre de molécules d'eau engagées dans la réaction d'hydratation de l'argile X :



Ces travaux avaient permis de mettre en évidence l'énergie de liaison de l'eau en fonction de la valence du cation avec une eau fortement liée dans le cas des ions bivalents. La température de déshydratation dépend ainsi de cette énergie d'hydratation. Ces travaux sont cohérents avec nos résultats expérimentaux qui indiquent des évolutions différentes de la pression de gonflement et de la capacité de rétention d'eau de la Kunipia-Na et -Ca en fonction de la température.

A notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature des données concernant la variation des énergies d'hydratation des smectites sodiques et calciques en fonction de la température. Toutefois, afin d'expliquer la différence supposée entre les effets de la température sur l'affinité des cations Na^+ et Ca^{2+} à l'eau, il est possible de regarder les effets de la température sur la déshydratation des espaces interfoliaires des smectites sodiques et calciques.

Des analyses thermiques différentielles réalisées par [Guindy et al. \(1985\)](#) sur 7 montmorillonites homoioniques (Li^+ , Na^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+}) équilibrées initialement à la même humidité relative ont montré des résultats différents pour les températures de déshydratation ($50^\circ\text{C} - 150^\circ\text{C}$) ([Figure VI.8](#)). Ces différences de température des pics de déshydratation sont liées au nombre de molécules d'eau libérées et à l'énergie de liaison qui les maintient entre les particules argileuses ou à la surface des cations.

Selon [Boenisch \(1965\)](#), ces molécules d'eau sont classées en trois types : l'eau libre, l'eau de surface et l'eau interfoliaire. Le pic ayant la température la plus élevée correspond à la température de déshydratation de l'eau interfoliaire, étant donné que c'est l'eau la plus fortement liée et qui nécessite la plus grande énergie pour être libérée.

Les calculs ont montré qu'il existe des relations linéaires entre la densité de charge surfacique des cations et la température de déshydratation des espaces interfoliaires des smectites monovalentes et bivalentes ([Figure VI.9](#)). En effet, la densité de charge surfacique affecte, dans une large mesure, les forces de liaison entre les couches d'eau adsorbées et la surface du cation. Conséquemment elle affecte la température de déshydratation de l'eau interfoliaire. On constate ainsi que, plus la densité de charge est élevée, plus la température de déshydratation de l'eau interfoliaire est élevée.

Or étant donné que la densité de charge surfacique de Ca^{2+} ($2,6 \text{ C.m}^{-2}$) est plus élevée que celle de Na^+ ($1,4 \text{ C.m}^{-2}$), la température de déshydratation de l'eau interfoliaire de la montmorillonite calcique est donc plus importante que celle de la montmorillonite sodique. Ceci pourrait expliquer pourquoi il a été nécessaire d'atteindre une température de 150°C pour observer une diminution de la pression de gonflement de la Kunipia-Ca. Par contre, la pression de gonflement de la Kunipia-Na diminue dès les premiers incréments de température.

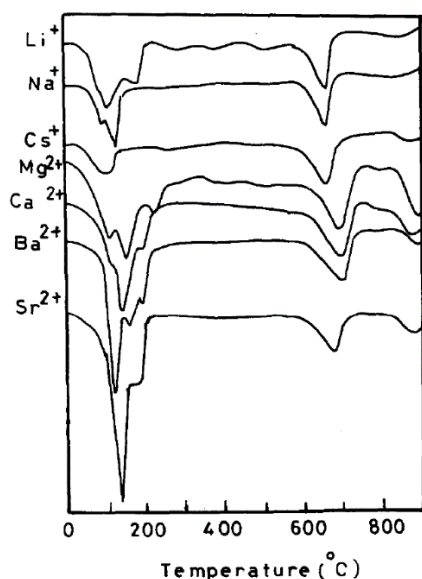


Figure VI.8: Analyses thermiques différentielles sur 7 lots de montmorillonite de Jolsovy-Potok saturés en (Li^+ , Na^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+}) (Guindy et al., 1985)

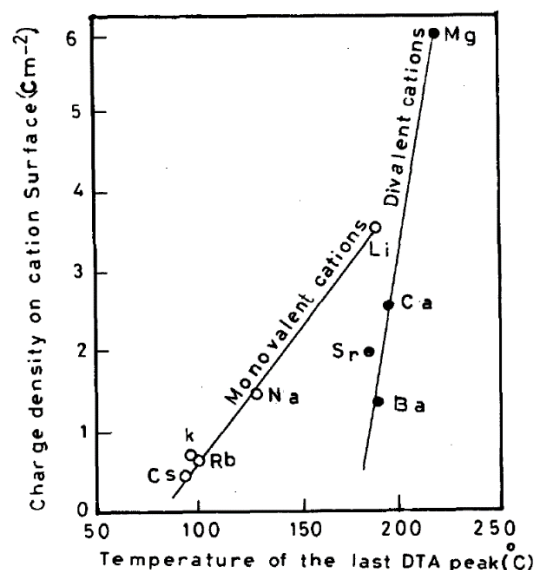


Figure VI.9: Variation de la température du pic de déshydratation le plus élevé en fonction de la densité de charge surfacique des cations (Guindy et al., 1985)

D'une autre part, des essais de déshydratation réalisés par Bray et al. (1998) sur une montmorillonite calcique ont montré qu'à partir d'un état d'hydratation à 3 couches ($d \approx 18 \text{ \AA}$), une augmentation de la température jusqu'à 100°C entraîne une diminution de la distance basale jusqu'à $\approx 15 \text{ \AA}$ (2 couches). Cette distance basale atteint ensuite un état quasi-stable (Figure VI.10).

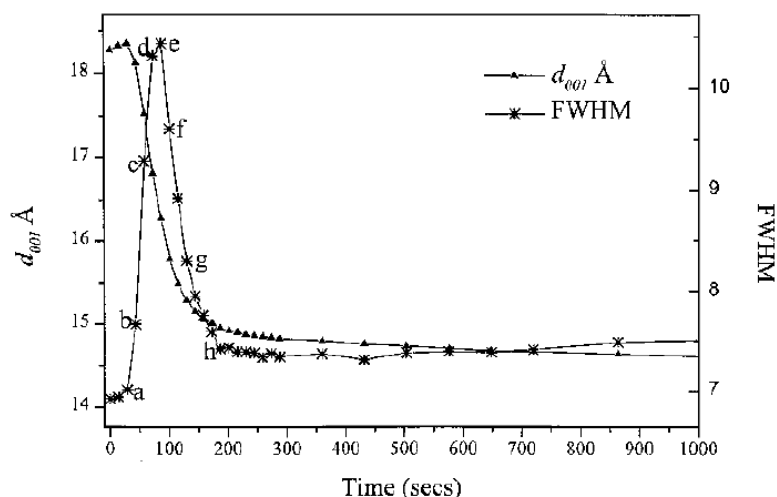


Figure VI.10: Evolution de la distance basale apparente d'une montmorillonite-Ca en fonction du temps durant un séchage à $T=100^\circ\text{C}$ (Bray et al., 1998)

Une température de 100°C ne provoque pas donc la déshydratation des 2 couches d'eau restantes dans les espaces interfoliaires de la montmorillonite-Ca. Or dans le cadre des essais de gonflement à volume constant réalisés dans cette thèse, et comme montré dans le paragraphe IV.3.1, l'état d'hydratation atteint à la saturation en milieu confiné est constitué majoritairement de 2 couches d'eau. Ceci pourrait donc expliquer pourquoi on n'a pas observé un effet de

l'augmentation de la température jusqu'à 100°C sur la pression de gonflement de la Kunipia-Ca.

VI.2.2 Effet de la température sur le gonflement osmotique

L'effet de la température sur le gonflement osmotique reste discuté dans la littérature. Le gonflement osmotique est souvent évalué sur la base de la théorie de la double couche diffuse, une approche microscopique permettant de quantifier les interactions électrostatiques dans le système argile-eau (Chapman, 1913; Olphen, 1977). Ainsi, Cho et al. (2000) et Pusch et al. (1990) avancent que l'augmentation de la température amplifie la répulsion des couches diffuses et fait donc augmenter la pression osmotique. A l'inverse, Mitchell (2005) et Tripathy et al. (2015) ont constaté une diminution de cette dernière, du fait d'une diminution de l'extension de la couche diffuse avec la température. Dans ce paragraphe, des calculs préliminaires de l'effet de la température sur le gonflement osmotique sont réalisés et discutés dans le cadre des expériences réalisées avec les smectites Kunipia-Na et Kunipia-Ca.

La variation de la température impacte principalement la longueur de Debye (l'épaisseur maximale de la double couche diffuse) définie comme suit:

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r RT}{2c v^2 F^2}} \quad (\text{VI.2})$$

Où v , la valence moyenne des cations échangeables ; F , la constante de Faraday; ε_0 , la permittivité du vide ; ε_r , la constante diélectrique de l'eau porale, c , la concentration ionique de l'eau porale en mol/m³ ; R la constante des gaz et T la température absolue en Kelvin (K).

Parmi ces paramètres, la constante diélectrique et la concentration ionique de la solution hydratante dépendent de la température. La variation de la constante diélectrique de la solution porale peut être décrite en fonction de la température $T(K)$ selon la relation rapportée par Langmuir (1997):

$$\varepsilon_r(T) = 2727,586 + 0,6224107 T - 466,9151 \ln T - \frac{52000,87}{T} \quad (\text{VI.3})$$

Ainsi, une augmentation de la température induit une diminution de la constante diélectrique de la solution hydratante.

La densité de l'eau est également impactée par la variation de la température. La relation $\rho(T)$ suivante permet de reproduire l'évolution des valeurs de densité de l'eau pure entre 0 et 100°C (De Marsily, 1986):

$$\rho(T) = -0,0036 T^2 - 0,0675 T + 1000,6 \quad (\text{VI.4})$$

Avec ρ (kg/m³) et $T(^{\circ}\text{C})$;

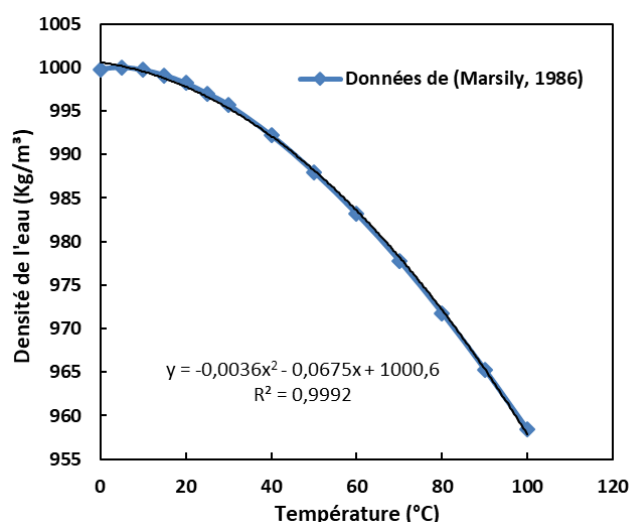


Figure VI.11: Variation de la densité de l'eau en fonction de la température (d'après (De Marsily, 1986))

La densité de l'eau diminuant avec la température, la concentration de la solution hydratante varie donc également en fonction de la température. Un calcul réalisé avec le code de calcul PHREEQC a permis de déterminer les différentes valeurs des concentrations des solutions de NaCl et CaCl₂ pour des températures de 60°C ; 80°C ; 100°C et 150°C et une molalité de 0,1 mol/kgw (Tableau VI.1). La diminution de la concentration de la solution hydratante avec la température favorise ainsi l'augmentation de longueur de Debye lorsque la température augmente (équation (VI.2)).

Tableau VI.1 : Variation de la concentration des solutions hydratantes NaCl et CaCl₂ en fonction de la température

T (°C)	[NaCl] (mol/L)	[CaCl ₂] (mol/L)
25	1,00E-01	1,00E-01
60	9,87E-02	9,92E-02
80	9,76E-02	9,81E-02
100	9,62E-02	9,67E-02
150	9,21E-02	9,27E-02

L'augmentation de la température induit donc des effets opposés sur l'évolution de l'épaisseur de la double couche diffuse: d'une part une augmentation de la longueur de Debye ; et, d'autre part, une diminution de la constante diélectrique de la solution hydratante et donc une diminution de la longueur de Debye. Afin de déterminer quel effet prédomine sur l'autre, la longueur de Debye est calculée pour chacune des smectites Kunipia-Na et Ca hydratées à des températures de 25°C ; 60°C ; 80°C ; 100°C et 150°C (Tableau VI.2). Ce calcul indique que dans le cadre de nos essais, la longueur de Debye de la Kunipia-Na et Ca diminue avec l'augmentation de la température.

Tableau VI.2: Valeurs de la longueur de Debye de la Kunipia-Na et Ca hydratées par des solutions salines de concentration 0,1 M sous différentes températures.

T (°C)	κ^{-1} Kunipia-Na (nm)	κ^{-1} Kunipia-Ca (nm)
25	8,25E-01	4,84E-01
60	8,08E-01	4,74E-01
80	7,99E-01	4,68E-01
100	7,89E-01	4,63E-01
150	7,68E-01	4,50E-01

Pour quantifier l'effet de la diminution de la longueur de Debye sur P_{DDL} , l'effet de la température est implémenté dans le modèle proposé par Liu (2013) dont les équations constitutives ont été présentées dans le paragraphe 1.4.1.2.1. Ce modèle, basé sur la théorie de la double couche diffuse, introduit une dépendance à la température sur la seule composante osmotique de la pression totale (équation (VI.5)).

$$P_{DDL} = 2cRT(\cosh y^m - 1) \quad (VI.5)$$

Les effets de la température sur la constante diélectrique (équation (VI.3)) et la concentration de la solution hydratante (Tableau VI.1) sont ainsi implémentées dans les expressions de κ (équation (VI.2)) et P_{DDL} (équation (VI.5)).

Le potentiel à mi-distance entre deux particules y^m dépend également de la longueur réciproque de Debye κ (T) et il est exprimé comme suit :

$$y^m = \sinh^{-1} \left[2 \sinh y_{\infty}^m + \frac{4}{\kappa h} \sinh \left(\frac{y_{\infty}^h}{2} \right) \right] \quad (VI.6)$$

Où

$$y_{\infty}^m = 4 \tanh^{-1} \left[\tanh \left(\frac{y_{\infty}^0}{4} \right) \exp \left(\frac{-\kappa h}{2} \right) \right] \quad (VI.7)$$

Et

$$y_{\infty}^h = 4 \tanh^{-1} \left[\tanh \left(\frac{y_{\infty}^0}{4} \right) \exp(-\kappa h) \right] \quad (VI.8)$$

$$y_{\infty}^0 = 2 \sinh^{-1} \left(\frac{vF\sigma^0}{2\varepsilon_0\varepsilon_r\kappa RT} \right) \quad (VI.9)$$

Il est ainsi possible de déterminer la pression osmotique générée par l'hydratation des échantillons de Kunipia-Na et Ca compactés à $d=1,4$; $1,5$ et $1,6$ g/cm³ par des solutions salines de concentration 0,1 M en fonction de la température. Les résultats sont illustrés dans les Tableau VI.3 et Tableau VI.4.

Tableau VI.3: Variation de la pression osmotique P_{DDL} des échantillons de Kunipia-Na compactés à différentes densités en fonction de la température.

	P_{DDL} (MPa)					ΔP_{DDL} (%)
	T=25°C	T=60°C	T=80°C	T=100°C	T=150°C	T=25°C → T=150°C
d=1,4 g/cm³	2,392	2,650	2,764	2,870	3,105	+ 29,790
d=1,5 g/cm³	3,147	3,498	3,657	3,805	4,141	+ 31,578
d=1,6 g/cm³	4,067	4,536	4,751	4,955	5,421	+ 33,283

Tableau VI.4: Variation de la pression osmotique P_{DDL} des échantillons de Kunipia-Ca compactés à différentes densités en fonction de la température.

	P_{DDL} (MPa)					ΔP_{DDL} (%)
	T=25°C	T=60°C	T=80°C	T=100°C	T=150°C	T=25°C → T=150°C
d=1,4 g/cm³	0,573	0,621	0,640	0,656	0,689	+ 20,348
d=1,5 g/cm³	0,921	1,007	1,042	1,073	1,138	+ 23,617
d=1,6 g/cm³	1,388	1,526	1,586	1,639	1,753	+ 26,282

La prise en compte de l'effet de la température dans le modèle proposé par Liu (2013) suggère que la pression osmotique de la Kunipia-Na et Ca augmente légèrement avec l'augmentation de la température. Quand la température augmente de 25°C à 150°C, la pression osmotique de la Kunipia-Na augmente approximativement de 30%, quant à celle de la Kunipia-Ca, elle augmente de l'ordre de 25%. Toutefois, cette légère augmentation de la pression osmotique n'a pas un effet significatif sur la pression totale des échantillons de Kunipia-Na et Ca étudiés ici étant donné la faible contribution du gonflement osmotique au gonflement total, tel que calculé avec le modèle proposé par Liu (2013) (Tableau VI.5). L'augmentation de la pression osmotique avec la température peut seulement limiter la diminution de la pression totale due à la diminution de la pression cristalline en fonction de la densité.

En effet, et comme évoqué dans le paragraphe IV.2.3, lorsque la densité augmente, le gonflement cristallin gouverne davantage le gonflement total. Ainsi, pour un échantillon de Kunipia-Na compacté à 1,6 g/cm³, la contribution de la composante osmotique induisant une augmentation de la pression totale avec l'augmentation de T est plus faible que celle à une densité de 1,4 g/cm³. Par conséquent, la chute de pression totale due à la diminution de la pression cristalline est autant plus importante à d=1,6 g/cm³ que à d=1,4 g/cm³. D'autre part, la contribution de la composante osmotique au gonflement total de la Kunipia-Ca est significativement moins importante que celle de la Kunipia-Na (Tableau VI.5).

Tableau VI.5: Variations relatives de la pression osmotique (calculées avec le modèle proposé par Liu) et de la pression de gonflement totale expérimentale avec l'augmentation de la température

	Kunipia-Na			Kunipia-Ca		
	(%) P_{DDL}	ΔP_{DDL} (%)	ΔP_g exp (%)	(%) P_{DDL}	ΔP_{DDL} (%)	ΔP_g exp (%)
	25°C	25°C→150°C	25°C→150°C	25°C	25°C→150°C	25°C→150°C
d=1,4 g/cm³	51,88	+ 29,79	- 72,37	8,71	+ 20,35	- 57,00
d=1,5 g/cm³	36,39	+ 31,58	- 81,47	5,77	+ 23,62	- 67,84
d=1,6 g/cm³	26,38	+ 33,28	- 86,31	-	-	-

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale et perspectives

Dans l'état des lieux « critique » des performances des barrières de bentonite en température, [Wersin et al. \(2007\)](#) avaient pointé l'absence d'informations fiables sur les modifications hydrauliques, mécaniques et minéralogiques à des températures supérieures à 100°C. Des modifications minéralogiques (illitisation, chloritisation, cimentation...) limitées avec la température sont attendues, mais il reste fondamental de décrire et caractériser l'impact d'une haute température (jusqu'à 150°C) sur les mécanismes liés aux interactions physico-chimiques à l'interface eau/argile. Des mesures de pression de gonflement à ces températures manquent encore, et sont d'autant plus nécessaires que des expériences menées jusqu'à 80°C ont montré un impact sur la pression de gonflement ([Villar et al., 2010](#)).

L'objectif de cette thèse était donc de quantifier les pressions de gonflement d'une bentonite pour des températures supérieures à 100°C lors de son hydratation. Pour atteindre cet objectif, des dispositifs expérimentaux ont été développés pour suivre en temps réel et simultanément l'évolution de la pression de gonflement et l'état d'hydratation à l'échelle de la particule argileuse. Ce couplage expérimental, corrélé à de la modélisation de diffraction X, nous ont ainsi permis d'expliquer l'évolution de la pression de gonflement jusqu'à la saturation, en décrivant l'état d'hydratation de l'espace interfoliaire au cours de l'essai œdométrique.

Les données acquises sur des smectites purifiées et homoioniques nous ont montré l'impact de la valence des cations sur les propriétés de gonflement. Les différences de pression de gonflement entre des smectites sodiques et calciques sont liées à différents états d'hydratation interfoliaire. Ces mêmes données acquises à différentes densités nous ont permis de quantifier la distribution du nombre de couches d'eau interfoliaire et de montrer la diminution du nombre de feuillets à 3 couches d'eau, corrélés à l'augmentation des feuillets à 0 et 1 couche d'eau avec l'augmentation de la densité. Enfin, il a été démontré, en calculant la distance basale moyenne à saturation, que la porosité interfoliaire occupait la totalité du volume poral pour des densités $\geq 1,8 \text{ g/cm}^3$.

Les essais œdométriques à 25°C, acquis pour différentes densités ont également permis de mettre en évidence la diminution de l'effet osmotique pour des densités croissantes avec un effet qui s'annule pour des densités $\geq 1,6 \text{ g/cm}^3$. Pour les essais réalisés en température, les résultats des essais de gonflement à volume constant réalisés ont également montré un comportement différent en fonction de l'occupation cationique des espaces interfoliaires. Si les pressions de gonflement diminuent pour la Kunipia-Na en augmentant la température de 25 à 100°C, celles mesurées pour la Kunipia-Ca restent stables jusqu'à 100°C. La diminution de la pression de gonflement pour la Kunipia-Na est d'autant plus marquée que la densité augmente. Pour une température de 150°C, les pressions de gonflement s'effondrent quel que soit la valence du cation. Ces données sont mises en cohérence avec des acquisitions d'isothermes d'adsorption d'eau pour des états compactés similaires à ceux utilisés pour les essais œdométriques. Les résultats montrent à nouveau l'effet de la valence cationique sur la capacité d'adsorption d'eau. En température, la forme sodique adsorbe moins d'eau qu'à température ambiante. Cette évolution est en accord avec les données de diffraction acquises à humidité contrôlée en température.

Ainsi, compte tenu des résultats acquis à 25° et en température : (i) avec l'occupation du volume poral total par l'espace interfoliaire pour des densités proches de 1,8 g/cm³, (ii) la diminution de la force de gonflement pour la smectite sodique, et pour des densités croissantes, (iii) la diminution de la quantité d'eau adsorbée pour la smectite sodique en température; l'interprétation de ces résultats permettrait de supposer que la température impacte principalement le gonflement cristallin des smectites sodiques et calciques. Les différences de comportement entre la smectite-Na et -Ca pourraient être liées aux effets différents de la température sur l'affinité à l'eau pour Na⁺ et Ca²⁺. De même, la légère augmentation de la pression osmotique avec la température, prédite selon un modèle d'évaluation de la pression de gonflement basé sur la théorie de la double couche diffuse ([Liu, 2013](#)), confirmerait une diminution de la pression cristalline alors que la pression de gonflement totale diminue.

Les analyses WAXS réalisées au cours de l'hydratation à volume constant ont permis d'évaluer les effets de plusieurs conditions physico-chimiques sur le gonflement cristallin à T=25°C. L'adaptation du dispositif aux essais en température est actuellement en cours et permettra de confirmer l'hypothèse de l'effet de la température sur le gonflement cristallin des smectites en milieu confiné, avec l'acquisition de sets de données à différentes températures et densités. Enfin, une approche thermodynamique sur la base des isothermes acquises en température permettrait d'enrichir nos connaissances sur l'énergie d'hydratation des cations et d'estimer les pressions de gonflement des bentonites en température pour des matériaux dont la pression de gonflement est gouvernée par la pression cristalline.

Bibliographie

- AB, S.K., 2010. Choice of method–evaluation of strategies and systems for disposal of spent nuclear fuel.
- Abdullah, I., Mhaidib, A., 1998. Prediction of swelling potential of an expansive shale, in: *Proceedings of the Second International Conference on Unsaturated Soils*. pp. 27–30.
- Aboushook, M., 1984. Contribution à l'étude quantitative du gonflement des sols argileux: application à des sols intacts de la zone urbaine du Caire.
- Agus, S.S., Schanz, T., 2008. A method for predicting swelling pressure of compacted bentonites. *Acta Geotech.* 3, 125–137. <https://doi.org/10.1007/s11440-008-0057-0>
- Akinwunmi, B., Sun, L., Hirvi, J.T., Kasa, S., Pakkanen, T.A., 2019. Influence of temperature on the swelling pressure of bentonite clay. *Chem. Phys.* 516, 177–181. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.09.009>
- Al-Mhaidib, A.I., 1998. Swelling behaviour of expansive shales from the middle region of Saudi Arabia. *Geotech. Geol. Eng.* 16, 291–307.
- Alonso, E. E., Gens, A. & Josa, A., 1990. A constitutive model for partially saturated soils. *Geotechnique* 40, No. 3, 405–430. <https://doi.org/10.1680/geot.1990.40.3.405>
- Alonso, E.E., Gens, A., Hight, D.W., 1987. General report. Special problem soils, in: *Proceedings of the 9th European Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering*, Dublin. pp. 1087–1146.
- Alonso, E.E., Lloret, A., Gens, A., Yang, D.Q., 1995. Experimental behaviour of highly expansive double-structure clay, in: *PROCEEDINGS OF THE FIRST INTERNATIONAL CONFERENCE ON UNSATURATED SOILS/UNSAT'95/PARIS/FRANCE/6-8 SEPTEMBER 1995. VOLUME 1*.
- Alonso, E.E., Vaunat, J., Gens, A., 1999. Modelling the mechanical behaviour of expansive clays. *Eng. Geol.* 54, 173–183. [https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(99\)00079-4](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(99)00079-4)
- Amorim, C.L.G., Lopes, R.T., Barroso, R.C., Queiroz, J.C., Alves, D.B., Perez, C.A., Schelin, H.R., 2007. Effect of clay–water interactions on clay swelling by X-ray diffraction. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 580, 768–770.
- Attom, M.F., Abu-Zreig, M.M., Obaidat, M.T., 2001. Changes in clay swelling and shear strength properties with different sample preparation techniques. *Geotech. Test. J.* 24.
- Aylmore, L.A.G., 1960. The Structural Status of Clay Systems. *Clays Clay Miner.* 9, 104–130. <https://doi.org/10.1346/ccmn.1960.0090107>
- Bachmann, J., Horton, R., Grant, S.A., van der Ploeg, R.R., 2002. Temperature Dependence of Water Retention Curves for Wettable and Water-Repellent Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 44–52. <https://doi.org/10.2136/sssaj2002.4400>
- Bag, R., Rabbani, A., 2017. Effect of temperature on swelling pressure and compressibility characteristics of soil. *Appl. Clay Sci.* 136, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.043>
- Bailey, S.W., 1988. Introduction, hydrous phyllosilicates. *Rev Miner. Geochem* 19, 1–8.
- Barden, L., Madedor, A.O., Sides, G.R., 1969. Volume change characteristics of unsaturated clay. *J. Soil Mech. Found. Div.* 95, 33–51.
- Basma, A.A., Al-Homoud, A.S., Husein, A., 1995. Laboratory assessment of swelling pressure of expansive soils. *Appl. Clay Sci.* 9, 355–368.
- Berend, I., 1991. Les mécanismes d'hydratation de montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95.
- Bérend, I., Cases, J.-M., François, M., Uriot, J.-P., Michot, L., Masion, A., Thomas, F., 1995.

- Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites: 2. The Li⁺ Na⁺, K⁺, Rb⁺ and Cs⁺-exchanged forms. *Clays Clay Miner.* 43, 324–336.
- Bihannic, I., 1998. Structure et microtexture du gonflement cristallin de la montmorillonite.
- Blackmore, A. V., Miller, R.D., 1961. Tactoid size and osmotic swelling in calcium montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 25, 169–173.
- Boenisch, D., 1965. No Title. Third Natl. Foundrymen Conv. Sydney.
- Börjesson, L., Pusch, R., 1987. Rheological properties of a calcium smectite.
- Brackley, I.J., 1973. Swell pressure and free swell in compacted clay. National Building Research Institute, Council for Scientific and Industrial
- Brackley, I.J.A., 1983. An empirical equation for the prediction of clay heave, in: *Proceedings, 7th Asian Regional Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering*, Haifa. pp. 8–14.
- Bray, H.J., Redfern, S.A.T., Clark, S.M., 1998. The kinetics of dehydration in Ca-montmorillonite: an in situ X-ray diffraction study. *Mineral. Mag.* 62, 647–656. <https://doi.org/10.1180/002646198548034>
- Brown, G., Brindley, G., 1980. *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*. Mineral. Soc. London 361–410.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319.
- Bucher, F., Mayor, P.A., 1989. Medium-scale experiments on highly-compacted bentonites, in: *Congrès International de Mécanique Des Sols et Des Travaux de Fondations*. 12. pp. 583–585.
- Caballero, E., Jiménez de Cisneros, C., Linares, J., 2004. Physicochemical properties of bentonite: effect of the exchangeable cations. Pp. 40–47 in: *FEBEX II Project. THG Laboratory Experiments* (T. Missana, editor). Publicación Técnica ENRESA 9, 2004.
- Cadene, A., Durand-Vidal, S., Turq, P., Brendle, J., 2005. Study of individual Na-montmorillonite particles size, morphology, and apparent charge. *J. Colloid Interface Sci.* 285, 719–730. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.12.016>
- Carof, C., 2002. Étude du gonflement d'un mélange bentonite-limon. Influ. la teneur en eau, la Press. Compact. la succion. Rapp. DEA PAE3S l'ENSG-INPL.
- Carol, I., Prat, P., 1995. A multirack model based on the theory of multisurface plasticity and two fracture energies.
- Cases, J.M., Bérend, I., Besson, G., Francois, M., Uriot, J.P., Thomas, F., Poirier, J.E., 1992. Mechanism of Adsorption and Desorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonite. 1. The Sodium-Exchanged Form. *Langmuir* 8, 2730–2739. <https://doi.org/10.1021/la00047a025>
- Cases, J.M., Bérend, I., François, M., Uriot, L.P., Michot, L.J., Thomas, F., 1997. Mechanism of Adsorption and Desorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonite: 3. The Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺ Exchanged Forms. *Clays Clay Miner.* 45, 8–22. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1997.0450102>
- Chapman, D.L., 1913. LI. A contribution to the theory of electrocapillarity. London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. 25, 475–481.
- Charlton, S.R., Parkhurst, D.L., 2011. Modules based on the geochemical model PHREEQC for use in scripting and programming languages. *Comput. Geosci.* 37, 1653–1663. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2011.02.005>
- Chenmin Ma, Hueckel, T., 1992. Stress and pore pressure in saturated clay subjected to heat from radioactive waste: a numerical simulation. *Can. Geotech. J.* 29, 1087–1094. <https://doi.org/10.1139/t92-125>
- Chipera, S.J., Carey, J.W., Bish, D.L., 1995. Controlled-humidity XRD analyses: Application to the study of smectite expansion/contraction. *Adv. X-ray Anal.* 39, 713–722.

- Cho, W.J., Lee, J.O., Kang, C.H., 2000. Influence of temperature elevation on the sealing performance of a potential buffer material for a high-level radioactive waste repository. *Ann. Nucl. Energy* 27, 1271–1284. [https://doi.org/10.1016/S0306-4549\(99\)00124-3](https://doi.org/10.1016/S0306-4549(99)00124-3)
- Christidis, G.E., Eberl, D.D., 2003. Determination of layer-charge characteristics of smectites. *Clays Clay Miner.* 51, 644–655. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2003.0510607>
- Cui, S., Du, Y., Wang, X., Huang, S., Xie, W., 2018. Influence of temperature on swelling deformation characteristic of compacted GMZ bentonite-sand mixtures. *J. Cent. South Univ.* 25, 2819–2830.
- Cui, Y.-J., Tang, A.M., Loiseau, C., Delage, P., 2008. Determining the unsaturated hydraulic conductivity of a compacted sand–bentonite mixture under constant-volume and free-swell conditions. *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C* 33, S462–S471.
- Cui, Y.J., Yahia-Aissa, M., Delage, P., 2002. A model for the volume change behaviour of heavily compacted swelling clays. *Eng. Geol.* 64, 233–250. [https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(01\)00113-2](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(01)00113-2)
- Dazas, B., Ferrage, E., Delville, A., Lanson, B., 2014. Interlayer structure model of tri-hydrated low-charge smectite by X-ray diffraction and Monte Carlo modeling in the Grand Canonical ensemble. *Am. Mineral.* 99, 1724–1735.
- De Boer, J.H., Lippens, B.C., Linsen, B.G., Broekhoff, J.C.P., Van den Heuvel, A., Osinga, T.J., 1966. Thet-curve of multimolecular N₂-adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 21, 405–414.
- De Marsily, G., 1986. Quantitative hydrogeology. Paris School of Mines, Fontainebleau, United States.
- Delage, P., Cui, Y.J., 2000. L'eau dans les sols non saturés, techniques de l'ingénieur. *Trait. Constr. C* 301.
- Delage, P., Howat, M.D., Cui, Y.J., 1998. The relationship between suction and swelling properties in a heavily compacted unsaturated clay. *Eng. Geol.* 50, 31–48. [https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(97\)00083-5](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(97)00083-5)
- Delage, P., Marcial, D., Cui, Y.J., Ruiz, X., 2006. Ageing effects in a compacted bentonite: a microstructure approach. *Géotechnique* 56, 291–304.
- Derjaguin, B. V., Karasev, V. V., Khromova, E.N., 1986. Thermal expansion of water in fine pores. *J. Colloid Interface Sci.* 109, 586–587.
- Devineau, K., Bihannic, I., Michot, L., Villières, F., Masrouri, F., Cuisinier, O., Fragneto, G., Michau, N., 2006. In situ neutron diffraction analysis of the influence of geometric confinement on crystalline swelling of montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 31, 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.08.006>
- Di Maio, C., 1996. Exposure of bentonite to salt solution: Osmotic and mechanical effects. *Geotechnique* 46, 695–707. <https://doi.org/10.1680/geot.1996.46.4.695>
- Di Maio, C., Santoli, L., Schiavone, P., 2004. Volume change behaviour of clays: The influence of mineral composition, pore fluid composition and stress state. *Mech. Mater.* 36, 435–451. [https://doi.org/10.1016/S0167-6636\(03\)00070-X](https://doi.org/10.1016/S0167-6636(03)00070-X)
- Didier, G., Laréal, P., Gielly, J., 1973. Prévision du potentiel et de la pression de gonflement des sols. *Comptes rendus du congrès mécanique des sols des Trav. Fond.* 2, 3.
- Dixon, D.A., Gray, M.N., Graham, J., 1996. Swelling and hydraulic properties of bentonites from Japan, Canada and the USA, in: *Environmental Geotechnics*. pp. 43–48.
- Dubacq, B., Vidal, O., de Andrade, V., 2010. Dehydration of dioctahedral aluminous phyllosilicates: Thermodynamic modelling and implications for thermobarometric estimates. *Contrib. to Mineral. Petrol.* 159, 159–174. <https://doi.org/10.1007/s00410-009-0421-6>
- Edil, T.B., Alanazy, A.S., 1992. Lateral swelling pressures, in: *International Conference on Expansive Soils*. pp. 227–232.

- Enresa, 2006. FEBEX Full-scale Engineered Barriers Experiment, Updated Final Report 1994–2004. Publicación Técnica ENRESA 05-0/2006. Madrid.
- Ferrage, E., 2004. Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 00l de diffraction des rayons X. Implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argilite du site Meuse-Haute Marne.
- Ferrage, E., Lanson, B., Malikova, N., Plançon, A., Sakharov, B.A., Drits, V.A., 2005a. New insights on the distribution of interlayer water in bi-hydrated smectite from X-ray diffraction profile modeling of 00 l reflections. *Chem. Mater.* 17, 3499–3512.
- Ferrage, E., Lanson, B., Michot, L.J., Robert, J.-L., 2010. Hydration properties and interlayer organization of water and ions in synthetic Na-smectite with tetrahedral layer charge. Part 1. Results from X-ray diffraction profile modeling. *J. Phys. Chem. C* 114, 4515–4526.
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., Drits, V.A., 2005b. Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I: Montmorillonite hydration properties. *Am. Mineral.* 90, 1358–1374. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1776>
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., Geoffroy, N., Jacquot, E., Drits, V.A., 2007. Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: Influence of layer charge and charge location. *Am. Mineral.* 92, 1731–1743. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2273>
- Ferrage, E., Sakharov, B.A., Michot, L.J., Delville, A., Bauer, A., Lanson, B., Grangeon, S., Frapper, G., Jiménez-Ruiz, M., Cuello, G.J., 2011. Hydration properties and interlayer organization of water and ions in synthetic Na-smectite with tetrahedral layer charge. Part 2. Toward a precise coupling between molecular simulations and diffraction data. *J. Phys. Chem. C* 115, 1867–1881.
- Gailhanou, H., Vieillard, P., Blanc, P., Lassin, A., Denoyel, R., Bloch, E., De Weireld, G., Gaboriau, S., Fialips, C.I., Madé, B., 2017. Methodology for determining the thermodynamic properties of smectite hydration. *Appl. Geochemistry* 82, 146–163.
- Gens, A., Alonso, E.E., 1992. A framework for the behaviour of unsaturated expansive clays. *Can. Geotech. J.* <https://doi.org/10.1139/t92-120>
- Gens, A., Valleján, B., Sánchez, M., Imbert, C., Villar, M. V., van Geet, M., 2011. Hydromechanical behaviour of a heterogeneous compacted soil: Experimental observations and modelling. *Geotechnique* 61, 367–386. <https://doi.org/10.1680/geot.SIP11.P.015>
- Glaeser, R., Mantine, I., Méring, J., 1967. Observations sur la beidellite. *Bull. du Groupe Français des Argiles* 19, 125–130.
- Glaeser, R., Méring, J., 1968. Domaines d'hydratation homogène des smectites. *CR Acad. Sci. Paris* 267, 463–466.
- Gouy, M., 1910. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys. Théorique Appliquée* 9, 457–468. <https://doi.org/10.1051/jphystap:019100090045700>
- Graham, J., Blatz, J.A., Alfaro, M.C., Sivakumar, V., 2001. Behavioral influence of specimen preparation methods for unsaturated plastic compacted clays, in: *International Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering*. pp. 633–638.
- Gray, M.N., Cheung, S.C.H., Dixon, D.A., 1984. The influence of sand content on swelling pressures and structure developed in statically compacted Na-bentonite. *Atomic Energy of Canada Ltd.*
- Grim, R.E., 1968. *The clay mineralogy* 2nd edition mac graw hill. New York 596.
- Gromko, G.J., 1974. Review of expansive soils. *J. Geotech. Eng. Div.* 100, 667–687.
- Guimaraes, L. do N., Gens, A., Sánchez, M., Olivella, S., 2001. Chemo-mechanical modelling of expansive clays, in: *6th International Workshop on Key Issues on Waste Isolation Research*.
- Guimaraes, L.D.N., 2002. Análisis multi-componente no isoterma en medio poroso deformable

- no saturado.
- Guindy, N.M., El-Akkad, T.M., Flex, N.S., El-Massry, S.R., Nashed, S., 1985. Thermal dehydration of mono- and di-valent montmorillonite cationic derivatives. *Thermochim. Acta* 85, 211–214. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)85566-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)85566-0)
- Guiras-Skandaji, H., 1996. Déformabilité des sols argileux non saturés: étude expérimentale et application à la modélisation.
- Guyonnet, D., Gaucher, E., Gaboriau, H., Pons, C.-H., Clinard, C., Norotte, V., Didier, G., 2005. Geosynthetic clay liner interaction with leachate: correlation between permeability, microstructure, and surface chemistry. *J. Geotech. Geoenvironmental Eng.* 131, 740–749.
- Hachichi, A., Fleureau, J.-M., 1999. Caractérisation et stabilisation de quelques sols gonflants d'Algérie. *Rev. française géotechnique* 37–51.
- Harjupatana, Tero Alaraudanjoki, J., Kataja, M., 2015. X-ray tomographic method for measuring three-dimensional deformation and water content distribution in swelling clays. *Appl. Clay Sci.* 114, 386–394.
- Harward, M.E., Brindley, G.W., 1964. Swelling properties of synthetic smectites in relation to lattice substitutions. *Clays Clay Miner.* 13, 209–222.
- Harward, M.E., Carstea, D.D., Sayegh, A.H., 1969. Properties of vermiculites and smectites: Expansion and collapse. *Clays Clay Miner.* 16, 437–447. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1969.0160605>
- Herbert, H.J., Kasbohm, J., Sprenger, H., Fernández, A.M., Reichelt, C., 2008. Swelling pressures of MX-80 bentonite in solutions of different ionic strength. *Phys. Chem. Earth* 33. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2008.10.005>
- Holmboe, M., Wold, S., Jonsson, M., 2012. Porosity investigation of compacted bentonite using XRD profile modeling. *J. Contam. Hydrol.* 128, 19–32. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.10.005>
- Imbert, C., Olchitzky, E., Lassabatère, T., Dangla, P., Courtois, A., 2005. Evaluation of a thermal criterion for an engineered barrier system. *Eng. Geol.* 81, 269–283. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2005.06.019>
- Imbert, C., Villar, M.V., 2006. Hydro-mechanical response of a bentonite pellets/powder mixture upon infiltration. *Appl. Clay Sci.* 32, 197–209. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.01.005>
- Israelachvili, J., 1992. Intermolecular and Surface Forces. (No Title).
- Jenni, A., Mäder, U., 2018. Coupling of chemical and hydromechanical properties in bentonite. *Appl. Geochemistry* 97, 147–156. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.08.013>
- Justo Alpañés, J.L. de, Delgado Trujillo, A., Ruiz Carvajal, J., 1984. The influence of stress path in the collapse swelling of soils at the laboratory, in: *Fifth International Conference on Expansive Soils* (1984), p 67-71.
- Kanno, T., Wakamatsu, H., 1993. Moisture adsorption and volume change of partially saturated bentonite buffer materials. *Materials Research Society, Pittsburgh, PA (United States)*.
- Kanno, T., Wakamatsu, H., 1992. Water uptake and swelling properties of unsaturated bentonite buffer materials. *Can. Geotech. J.* 29, 1102–1107.
- Karalis, T.K., 1977. Constitutive equations of non-saturated expansive clay, in: *Proc. 9th Int. Conf. on Soil Mech. and Found. Eng.* pp. 97–103.
- Karnland, O., Muurinen, A., Karlsson, F., 2005. Bentonite swelling pressure in NaCl solutions: Experimentally determined data and model calculations, in: *International Symposium on Large Scale Field Tests in Granite*. Taylor & Francis, pp. 241–256.
- Karnland, O., Nilsson, U., Weber, H., Wersin, P., 2008. Sealing ability of Wyoming bentonite pellets foreseen as buffer material - Laboratory results. *Phys. Chem. Earth* 33, 472–475. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2008.10.024>
- Karnland, O., Olsson, S., Nilsson, U., 2006. Mineralogy and sealing properties of various

- bentonites and smectite-rich clay materials. Tr-06-30 1–112.
- Karnland, O., Olsson, S., Nilsson, U., Sellin, P., 2007. Experimentally determined swelling pressures and geochemical interactions of compacted Wyoming bentonite with highly alkaline solutions. *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C* 32, 275–286. <https://doi.org/10.1016/J.PCE.2006.01.012>
- Keren, R., Shainberg, I., 1975. WATER VAPOR ISOTHERMS AND HEAT OF IMMERSION OF Na/Ca-MONTMORILLONITE SYSTEMS - 1. HOMOIONIC CLAY. *Clays Clay Miner.* 23, 193–200. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1975.0230305>
- Kittrick, J.A., 1969. Quantitative Evaluation of the Strong-Force Model for Expansion and Contraction of Vermiculite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 33, 222–225.
- Komine, H., Ogata, N., 2003. New equations for swelling characteristics of bentonite-based buffer materials. *Can. Geotech. J.* 40, 460–475. <https://doi.org/10.1139/t02-115>
- Komine, H., Ogata, N., 1999. Experimental study on swelling characteristics of sand-bentonite mixture for nuclear waste disposal. *Soils Found.* 39, 83–97.
- Komine, H., Ogata, N., 1996. Prediction for swelling characteristics of compacted bentonite. *Can. Geotech. J.* 33, 11–22.
- Komine, H., Ogata, N., 1994. Experimental study on swelling characteristics of compacted bentonite. *Can. Geotech. J.* 31, 478–490.
- Komine, H., Ogata, N., 1992. Swelling characteristics of compacted bentonite, in: *International Conference on Expansive Soils*. pp. 216–221.
- Komine, H., Yasuhara, K., Murakami, S., 2009. Swelling characteristics of bentonites in artificial seawater. *Can. Geotech. J.* 46, 177–189. <https://doi.org/10.1139/T08-120>
- Komornik, A., David, D., 1969. Prediction of swelling pressure of clays. *J. Soil Mech. Found. Div.* 95, 209–226.
- Kozaki, T., Inada, K., Sato, S., Ohashi, H., 2001a. Diffusion mechanism of chloride ions in sodium montmorillonite. *J. Contam. Hydrol.* 47, 159–170. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(00\)00146-7](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(00)00146-7)
- Kozaki, T., Suzuki, S., Kozai, N., Sato, S., Ohashi, H., 2001b. Observation of Microstructures of Compacted Bentonite by Microfocus X-Ray Computerized. *J. Nucl. Sci. Technol.* 3131. <https://doi.org/10.1080/18811248.2001.9715085>
- Laird, D.A., 2006. Influence of layer charge on swelling of smectites. *Appl. Clay Sci.* 34, 74–87. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.01.009>
- Laird, D.A., 1996. Model for crystalline swelling of 2:1 phyllosilicates. *Clays Clay Miner.* 44, 553–559. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1996.0440415>
- Laird, D.A., Shang, C., Thompson, M.L., 1995. Hysteresis in crystalline swelling of smectites. *J. Colloid Interface Sci.* <https://doi.org/10.1006/jcis.1995.1173>
- Langmuir, D., 1997. *Aqueous environmental Geochemistry*. Geochemistry Prentice Hall Up. Saddle River, NJ 600.
- Le Forestier, L., Muller, F., Villieras, F., Pelletier, M., 2010. Textural and hydration properties of a synthetic montmorillonite compared with a natural Na-exchanged clay analogue. *Appl. Clay Sci.* 48, 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.038>
- Lefevre, I., Lajudie, A., 1987. Détermination des capacités d'échange des argiles. Corrélation avec certaines propriétés physico-chimiques. *Note Tech. CEA, SESD/87.11*.
- Leong, E.C., Rahardjo, H., 2002. Soil-water characteristic curves of compacted residual soils, in: *Unsaturated Soils. Proceedings of the 3rd International Conference on Unsaturated Soils (UNSAT 2002)*, Recife, Brazil. pp. 271–276.
- Likos, W.J., 2004. Measurement of crystalline swelling in expansive clay. *ASTM Geotech. Test. J.* 27, 540–546.
- Likos, W.J., Lu, N., 2006. Pore-scale analysis of bulk volume change from crystalline interlayer swelling in Na⁺- and Ca²⁺-smectite. *Clays Clay Miner.* 54, 515–528.

- <https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540412>
- Likos, W.J., Wayllace, A., 2010. Porosity evolution of free and confined bentonites during interlayer hydration. *Clays Clay Miner.* 58, 399–414. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2010.0580310>
- Lin, L.-C., Benson, C.H., 2000. Effect of wet-dry cycling on swelling and hydraulic conductivity of GCLs. *J. Geotech. Geoenvironmental Eng.* 126, 40–49.
- Liu, L., 2013. Prediction of swelling pressures of different types of bentonite in dilute solutions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 434, 303–318. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.068>
- Liu, L., Neretnieks, I., 2008. Homo-interaction between parallel plates at constant charge. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 317, 636–642. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.11.055>
- Lloret, A., Villar, M. V., 2007. Advances on the knowledge of the thermo-hydro-mechanical behaviour of heavily compacted “FEBEX” bentonite. *Phys. Chem. Earth* 32, 701–715. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2006.03.002>
- Lloret, A., Villar, M. V., Sánchez, M., Gens, A., Pintado, X., Alonso, E.E., 2003. Mechanical behaviour of heavily compacted bentonite under high suction changes. *Geotechnique* 53, 27–40. <https://doi.org/10.1680/geot.2003.53.1.27>
- Luckham, P.F., Rossi, S., 1999. Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 82, 43–92. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00005-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00005-6)
- Ma, C., Hueckel, T., 1993. Thermomechanical effects on adsorbed water in clays around a heat source. *Int. J. Numer. Anal. Methods Geomech.* 17, 175–196. <https://doi.org/10.1002/nag.1610170304>
- Madsen, F.T., 1998. Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay Miner.* 33, 109–129.
- Madsen, F.T., Müller-Vonmoos, M., 1989. The swelling behaviour of clays. *Appl. Clay Sci.* 4, 143–156.
- Maio, C. Di, Fenellif, G.B., 1994. Residual strength of kaolin and bentonite: the influence of their constituent pore fluid. *Geotechnique* 44, 217–226.
- Marcial, D., Delage, P., 2003. Comportement hydromécanique et microstructural des matériaux de barrière ouvragée. PhD thesis. ENPC Paris, Fr. (In French).
- Marcial, D., Delage, P., Cui, Y.J., 2002. On the high stress compression of bentonites. *Can. Geotech. J.* 39, 812–820. <https://doi.org/10.1139/t02-019>
- Martin, R.T., 1960. A review of adsorbed water on clay, in: 9th National Conference on Clays and Clay Minerals.
- Massat, L., 2016. Influence de la chimie sur les propriétés multi-échelles du gonflement d’une bentonite compactée.
- Massat, L., Cuisinier, O., Bihannic, I., Claret, F., Pelletier, M., Masrouri, F., Gaboreau, S., 2016. Swelling pressure development and inter-aggregate porosity evolution upon hydration of a compacted swelling clay. *Appl. Clay Sci.* 124–125, 197–210. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.002>
- Meiller Clémentine, 2013. THESE DE DOCTORAT DE L ’ UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE Mlle Clémentine MEILLER Pour obtenir le grade de DOCTEUR de l ’ UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE DE SOLUTIONS SOLIDES DE.
- Méring, J., Glaeser, R., 1954. Sur le rôle de la valence des cations échangeables dans la montmorillonite. *Bull. Minéralogie* 77, 519–530.
- Michaux, L., Loubignac, J.M., 1995. Etude microstructurale du matériau Fo-Ca, Evolution de la microstructure de l’argile Fo-Ca 7 compactée lors d’un cycle d’hydratation/dehydratation à 25° C. CEA NT-SESD/95.37.

- Michot, L.J., Bihannic, I., Thomas, F., Lartiges, B.S., Waldvogel, Y., Caillet, C., Thieme, J., Funari, S.S., Levitz, P., 2013. Coagulation of Na-montmorillonite by inorganic cations at neutral pH. A combined transmission X-ray microscopy, small angle and wide angle X-ray scattering study. *Langmuir* 29, 3500–3510. <https://doi.org/10.1021/la400245n>
- Michot, L.J., Villiéras, F., 2002. Assessment of surface energetic heterogeneity of synthetic Naponites. The role of layer charge. *Clay Miner.* 37, 39–57. <https://doi.org/10.1180/0009855023710016>
- Michot, L.J., Villiéras, F., François, M., Bihannic, I., Pelletier, M., Cases, J.-M., 2002. Water organisation at the solid–aqueous solution interface. *Comptes Rendus Geosci.* 334, 611–631. [https://doi.org/10.1016/s1631-0713\(02\)01801-1](https://doi.org/10.1016/s1631-0713(02)01801-1)
- Mills, J.G., Zwarich, M.A., 1973. Tactoid Size and Ion Exclusion in Flocculated Clays. *J. Soil Sci.* 24, 94–103. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1973.tb00744.x>
- Mitchell, J.K., 2005. behavior jk mitchell amp k soja Fundamentals of Soil Behavior.
- Mohamed, A.M.O., Yong, R.N., Cheung, S.C.H., 1992. Temperature dependence of soil water potential. *Geotech. Test. Journal*; (United States) 15.
- Molina, A.G., Pastallé, S.O., Sole, A.G., 1996. Un modelo constitutivo para suelos no saturados sometidos a variaciones térmicas: formulación, implementación y aplicaciones, in: *Métodos Numéricos En Ingeniería: [Comunicaciones Presentadas Al III Congreso de Métodos Numéricos En Ingeniería, Celebrado En Zaragoza Durante Los Días 3-6 de Junio de 1996]*. Sociedad Española de Métodos Numéricos en Ingeniería, pp. 502–512.
- Mooney, R.W., Keenan, A.G., Wood, L.A., 1952. Adsorption of Water Vapor by Montmorillonite. II. Effect of Exchangeable Ions and Lattice Swelling as Measured by X-Ray Diffraction. *J. Am. Chem. Soc.* 74, 1371–1374. <https://doi.org/10.1021/ja01126a002>
- Moore, D.M., Reynolds Jr, R.C., 1989. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press (OUP).
- Morodome, S., Kawamura, K., 2011. In situ X-ray diffraction study of the swelling of montmorillonite as affected by exchangeable cations and temperature. *Clays Clay Miner.* 59, 165–175.
- Morodome, S., Kawamura, K., 2009. Swelling behavior of Na- and Ca-montmorillonite up to 150°C by in situ x-ray diffraction experiments. *Clays Clay Miner.* 57, 150–160. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2009.0570202>
- Moslemizadeh, A., Khezerloo-ye Aghdam, S., Shahbazi, K., Zendehboudi, S., 2017. A triterpenoid saponin as an environmental friendly and biodegradable clay swelling inhibitor. *J. Mol. Liq.* 247, 269–280. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.10.003>
- Mrad, M., 2005. Modélisation du comportement hydromécanique des sols gonflants non saturés.
- Müller-Vonmoos, M., Løken, T., 1989. The shearing behaviour of clays. *Appl. Clay Sci.* 4, 125–141. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(89\)90004-5](https://doi.org/10.1016/0169-1317(89)90004-5)
- Musso, G., Romero Morales, E., Gens, A., Castellanos, E., 2003. The role of structure in the chemically induced deformations of FEBEX bentonite. *Appl. Clay Sci.* 23, 229–237. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00107-8)
- Muurinen, A., 2009. Studies on the chemical conditions and microstructure in the reference bentonites of alternative buffer materials project (ABM) in Äspö. POSIVA Work. Rep.
- Muurinen, A., Karnland, O., Lehtikainen, J., 2004. Ion concentration caused by an external solution into the porewater of compacted bentonite. *Phys. Chem. Earth* 29, 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2003.11.004>
- Nakamura, H., 2015. Colloidal Crystals -Self-Assembly of Monodispersed Colloidal Particles Colloidal Crystals -Self-Assembly of Monodispersed Colloidal Particles-.
- Neaman, A., Pelletier, M., Villieras, F., 2003. The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding

- purified montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 22, 153–168. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(02\)00146-1](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(02)00146-1)
- Norrish, K., 1954a. The swelling of montmorillonite. *Discuss. Faraday Soc.* 18, 120–134. <https://doi.org/10.1039/DF9541800120>
- Norrish, K., 1954b. Crystalline swelling of montmorillonite: Manner of swelling of montmorillonite. *Nature* 173, 256–257. <https://doi.org/10.1038/173256a0>
- Nowamooz, H., 2008. RETRAIT / GONFLEMENT DES SOLS ARGILEUX COMPACTES ET NATURELS Hossein Nowamooz 223.
- Olphen, H. van, 1977. An introduction to clay colloid chemistry, for clay technologists, geologists, and soil scientists.
- Ormerod, E.C., Newman, A.C.D., 1983. WATER SORPTION ON CA-SATURATED CLAYS: II. INTERNAL AND EXTERNAL SURFACES OF MONTMORILLONITE. *Clay Miner.* 289–299.
- Orsini, L., Rémy, J.C., 1976. The use of the chloride of cobaltihexamine for the simultaneous determination of the exchange capacity and exchangeable bases in soils. *Sci. Sol* 4, 269–275.
- Oscarson, D.W., Dixon, D.A., Gray, M.N., 1990. Swelling capacity and permeability of an unprocessed and a processed bentonitic clay. *Eng. Geol.* 28, 281–289.
- Pusch, R., 1982. Mineral–water interactions and their influence on the physical behavior of highly compacted Na bentonite. *Can. Geotech. J.* 19, 381–387.
- Pusch, R., 1980. Swelling pressure of highly compacted bentonite. *Svensk Kaernbraenslefoerserjning AB*.
- Pusch, R., Karnland, O., Hökmark, H., 1990. GMM-a general microstructural model for qualitative and quantitative studies of smectite clays. *Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co*.
- Ransom, B., Helgeson, H.C., 1994. A chemical and thermodynamic model of aluminous dioctahedral 2: 1 layer clay minerals in diagenetic processes; regular solution representation of interlayer dehydration in smectite. *Am. J. Sci.* 294, 449–484.
- Richard, L.A., 1931. Capillary conduction of liquids through porous mediums. *Physics (College. Park. Md)*. 1, 318–333.
- Richards, L.A., 1941. A pressure-membrane extraction apparatus for soil solution. *Soil Sci.* 51, 377–386. <https://doi.org/10.1097/00010694-194105000-00005>
- Rinnert, E., Carteret, C., Humbert, B., Fragneto-Cusani, G., Ramsay, J.D.F., Delville, A., Robert, J.L., Bihannic, I., Pelletier, M., Michot, L.J., 2005. Hydration of a synthetic clay with tetrahedral charges: A multidisciplinary experimental and numerical study. *J. Phys. Chem. B* 109, 23745–23759. <https://doi.org/10.1021/jp050957u>
- Romero, E., Gens, A., Lloret, A., 2003. Suction effects on a compacted clay under non-isothermal conditions. *Geotechnique* 53, 65–81. <https://doi.org/10.1680/geot.2003.53.1.65>
- Romero, E., Gens, A., Lloret, A., 2001. Temperature effects on the hydraulic behaviour of an unsaturated clay. *Geotech. Geol. Eng.* 19, 311–332. <https://doi.org/10.1023/A:1013133809333>
- Romero Morales, E.E., 1999. Characterisation and thermo-hydro-mechanical behaviour of unsaturated Boom clay: an experimental study. *Universitat Politècnica de Catalunya*.
- Roscoe, K., Burland, J.B., 1968. On the generalized stress-strain behaviour of wet clay.
- Saiyouri, N., 1996. Approche microstructurale et modélisation des transferts d'eau et du gonflement dans les argiles non saturées.
- Saiyouri, N., Hicher, P.Y., Tessier, D., 2000. Microstructural approach and transfer water modelling in highly compacted unsaturated swelling clays. *Mech. Cohesive-Frictional Mater.* 5, 41–60. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1484\(200001\)5:1<41::AID-CFM75>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1484(200001)5:1<41::AID-CFM75>3.0.CO;2-N)

- Sakharov, B.A., Naumov, A.S., Drits, V.A., 1982. X-ray diffraction by mixed-layer structures with a random distribution of stacking faults, in: *Soviet Physics Doklady*. p. 523.
- Salager, S., Rizzi, M., Laloui, L., 2011. An innovative device for determining the soil water retention curve under high suction at different temperatures 135–142. <https://doi.org/10.1007/s11440-011-0141-8>
- Samingan, A.S., 2005. An experimental study on hydro-mechanical characteristics of compacted bentonite-sand mixtures.
- Sánchez, M., Gens, A., do Nascimento Guimarães, L., Olivella, S., 2005. A double structure generalized plasticity model for expansive materials. *Int. J. Numer. Anal. Methods Geomech.* 29, 751–787. <https://doi.org/10.1002/nag.434>
- Santamarina, J.C., Klein, K.A., Palomino, A., Guimaraes, M.S., 2001. Micro-scale aspects of chemical-mechanical coupling–interparticle forces and fabric. *Chemo-mechanical coupling clays from nano-scale to Eng. Appl.* 47–64.
- Sato, H., 2008. Thermodynamic model on swelling of bentonite buffer and backfill materials. *Phys. Chem. Earth* 33, 538–543. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2008.10.022>
- Sato, T., Watanabe, T., Otsuka, R., 1992. Effects of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites. *Clays Clay Miner.* 40, 103–113. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1992.0400111>
- Sauzéat, E., Guillaume, D., Villiéras, F., Dubessy, J., François, M., Pfeiffert, C., Pelletier, M., Ruck, R., Barrès, O., Yvon, J., 2001. Caractérisation minéralogique, cristallographique et texturale de l'argile MX-80 C RP 0LEM 01–001. French.) ANDRA.
- Schanz, T., Khan, M.I., Al-Badran, Y., 2013. An alternative approach for the use of DDL theory to estimate the swelling pressure of bentonites. *Appl. Clay Sci.* 83, 383–390.
- Schanz, T., Tripathy, S., 2009. Swelling pressure of a divalent-rich bentonite: Diffuse double-layer theory revisited. *Water Resour. Res.* 45, 1–9. <https://doi.org/10.1029/2007WR006495>
- Segad, M., Jonsson, B., Åkesson, T., Cabane, B., 2010. Ca/Na montmorillonite: structure, forces and swelling properties. *Langmuir* 26, 5782–5790.
- Seiphoori, A., 2015. Thermo-hydro-mechanical characterisation and modelling of Wyoming granular bentonite. Nagra Wettingen, Switzerland.
- Sheng, D., 2003. Non-convexity of the Barcelona Basic Model - Comment on S. J. Wheeler, D. Gallipoli and M. Karstunen (2002;26:1561-1571). *Int. J. Numer. Anal. Methods Geomech.* 27, 879–881. <https://doi.org/10.1002/nag.299>
- Sing, K.S.W., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* 57, 603–619.
- Slade, P.G., Quirk, J.P., Norrish, K., 1991. Crystalline swelling of smectite samples in concentrated NaCl solutions in relation to layer charge. *Clays Clay Miner.* 39, 234–238.
- Sposito, G., 1972. Thermodynamics of swelling clay-water systems. *Soil Sci.* 114, 243–249.
- Sposito, G., Prost, R., 1982. Structure of Water Adsorbed on Smectites. *Chem. Rev.* 82, 553–573. <https://doi.org/10.1021/cr00052a001>
- Sridharan, A., Jayadeva, M.S., 1982. Double layer theory and compressibility of clays. *Geotechnique* 32, 133–144. <https://doi.org/10.1680/geot.1982.32.2.133>
- Sridharan, A., Rao, A.S., Sivapullaiah, P. V., 1986. Swelling pressure of clays. *Geotech. Test. J.* 9, 24–31.
- Studds, P.G., 1998. The Effects of Salt Solutions on the Properties of Bentonite-Sand Mixtures. *Clay Miner.* 33, 651–660. <https://doi.org/10.1180/claymin.1998.033.4.12>
- Suzuki, S., Prayongphan, S., Ichikawa, Y., Chae, B.G., 2005. In situ observations of the swelling of bentonite aggregates in NaCl solution. *Appl. Clay Sci.* 29, 89–98. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.11.001>

- Tambach, T.J., Bolhuis, P.G., Hensen, E.J.M., Smit, B., 2006. Hysteresis in clay swelling induced by hydrogen bonding: Accurate prediction of swelling states. *Langmuir* 22, 1223–1234. <https://doi.org/10.1021/la051367q>
- Tamura, K., Yamada, H., Nakazawa, H., 2000. Stepwise hydration of high-quality synthetic smectite with various cations. *Clays Clay Miner.* 48, 400–404.
- Tang, A.M., 2005. Temperature effect on the behaviour of engineered clay barriers - Effet de la température sur le comportement des barrières de confinement.
- Tardy, Y., Lesniak, P., Duplay, J., Prost, R., 1980. Énergies d'hydratation des argiles. Application à l'hectorite. *Bull. Minéralogie* 103, 217–223.
- Tessier, D., 1984. Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation.
- Tessier, D., Lajudie, A., Petit, J.C., 1992. Relation between the macroscopic behavior of clays and their microstructural properties. *Appl. Geochemistry* 7, 151–161. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(09\)80071-1](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(09)80071-1)
- Tomioka, S., Kozaki, T., Takamatsu, H., Noda, N., Nisiyama, S., Kozai, N., Suzuki, S., Sato, S., 2010. Analysis of microstructural images of dry and water-saturated compacted bentonite samples observed with X-ray micro CT. *Appl. Clay Sci.* 65–71.
- Tournassat, C., Appelo, C.A.J., 2011. Modelling approaches for anion-exclusion in compacted Na-bentonite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 3698–3710. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.04.001>
- Tournassat, C., Neaman, A., Villéras, F., Bosbach, D., Charlet, L., 2003. Nanomorphology of montmorillonite particles: Estimation of the clay edge sorption site density by low-pressure gas adsorption and AFM observations. *Am. Mineral.* 88, 1989–1995. <https://doi.org/10.2138/am-2003-11-1243>
- Tremosa, J., Gailhanou, H., Chiaberge, C., Castilla, R., Gaucher, E.C., Lassin, A., Gout, C., Fialips, C., Claret, F., 2020. Effects of smectite dehydration and illitisation on overpressures in sedimentary basins: A coupled chemical and thermo-hydro-mechanical modelling approach. *Mar. Pet. Geol.* 111, 166–178. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.08.021>
- Tripathy, S., Bag, R., Thomas, H.R., 2015. Enhanced Isothermal Effect on Swelling Pressure of Compacted MX80 Bentonite BT - Engineering Geology for Society and Territory - Volume 6, in: Lollino, G., Giordan, D., Thuro, K., Carranza-Torres, C., Wu, F., Marinos, P., Delgado, C. (Eds.), . Springer International Publishing, Cham, pp. 537–539.
- Tripathy, S., Rao, K.S.S., Fredlund, D.G., 2002. Water content-void ratio swell-shrink paths of compacted expansive soils. *Can. Geotech. J.* 39, 938–959.
- Van Geet, M., Volckaert, G., Roels, S., 2005. The use of microfocus X-ray computed tomography in characterising the hydration of a clay pellet/powder mixture. *Appl. Clay Sci.* 29, 73–87.
- van Olphen, H., 1965. Thermodynamics of interlayer adsorption of water in clays. I.-Sodium vermiculite. *J. Colloid Sci.* 20, 822–837. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(65\)90055-3](https://doi.org/10.1016/0095-8522(65)90055-3)
- Vidal, O., Dubacq, B., 2009. Thermodynamic modelling of clay dehydration, stability and compositional evolution with temperature, pressure and H₂O activity. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6544–6564. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.07.035>
- Vieillard, P., Gailhanou, H., Lassin, A., Blanc, P., Bloch, E., Gaboreau, S., Fialips, C.I., Made, B., 2019. A predictive model of thermodynamic entities of hydration for smectites: Application to the formation properties of smectites. *Appl. Geochemistry* 110, 104423.
- Villar, M., 2002. Thermo-hydro-mechanical characterisation of a bentonite from Cabo de Gata. A study applied to the use of bentonite as a sealing material in high-level waste repositories.
- Villar, M.V., Gómez-Espina, R., 2007. Retention curves of two bentonites at high temperature,

- in: *Experimental Unsaturated Soil Mechanics*. Springer, pp. 267–274.
- Villar, M.V., Gómez-Espina, R., Lloret, A., 2010. Experimental investigation into temperature effect on hydro-mechanical behaviours of bentonite. *J. Rock Mech. Geotech. Eng.* 2, 71–78. <https://doi.org/10.3724/SP.J.1235.2010.00071>
- Villar, M. V., 2007. Water retention of two natural compacted bentonites. *Clays Clay Miner.* 55, 311–322. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2007.0550307>
- Villar, M. V., Gómez-Espina, R., Gutiérrez-Nebot, L., 2012. Basal spacings of smectite in compacted bentonite. *Appl. Clay Sci.* 65–66, 95–105. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.05.010>
- Villar, M. V., Lloret, A., 2004. Influence of temperature on the hydro-mechanical behaviour of a compacted bentonite. *Appl. Clay Sci.* 26, 337–350. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2003.12.026>
- Wang, Q., Tang, A.M., Cui, Y.J., Delage, P., Gatmiri, B., 2012. Experimental study on the swelling behaviour of bentonite/claystone mixture. *Eng. Geol.* 124, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2011.10.003>
- Warkentin, B.P., Schofield, R.K., 1961. OF Na-MONTMORILLONITE I N NaCl SOLUTIONS 13.
- Watanabe, T., Sato, T., 1988. Expansion characteristics of montmorillonite and saponite under various relative humidity conditions. *Clay Sci.* 7, 129–138.
- Wersin, P., Curti, E., Appelo, C.A.J., 2004. Modelling bentonite-water interactions at high solid/liquid ratios: Swelling and diffuse double layer effects. *Appl. Clay Sci.* 26, 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2003.12.010>
- Wersin, P., Johnson, L.H., McKinley, I.G., 2007. Performance of the bentonite barrier at temperatures beyond 100 C: A critical review. *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C* 32, 780–788.
- Wheeler, S.J., Gallipoli, D., Karstunen, M., 2002. Comments on use of the Barcelona Basic Model for unsaturated soils. *Int. J. Numer. Anal. Methods Geomech.* 26, 1561–1571. <https://doi.org/10.1002/nag.259>
- Wilson, J., Wilson, L., 2014. Clay mineralogy and shale instability: An alternative conceptual analysis. *Clay Miner.* 49. <https://doi.org/10.1180/claymin.2014.049.2.01>
- Wu, W., Li, X., Charlier, R., Collin, F., 2004. A thermo-hydro-mechanical constitutive model and its numerical modelling for unsaturated soils. *Comput. Geotech.* 31, 155–167. <https://doi.org/10.1016/j.compgeo.2004.02.004>
- Yahia-Aissa, M., Delage, P., Cui, Y.J., 2001. Suction-water relationship in swelling clays, in: *Clay Science for Engineering, IS-Shizuoka International Symposium on Suction, Swelling, Permeability and Structure of Clays*, Balkema. pp. 65–68.
- Yamada, H., Nakazawa, H., Hashizume, H., Shimomura, S., Watanabe, T., 1994. Hydration behavior of Na-smectite crystals synthesized at high pressure and high temperature. *Clays Clay Miner.* 42, 77–80. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1994.0420110>
- Ye, W.-M., Cui, Y.-J., Qian, L.-X., Chen, B., 2009. An experimental study of the water transfer through confined compacted GMZ bentonite. *Eng. Geol.* 108, 169–176.
- Ye, W.M., Wan, M., Chen, B., Chen, Y.G., Cui, Y.J., Wang, J., 2013. Temperature effects on the swelling pressure and saturated hydraulic conductivity of the compacted GMZ01 bentonite. *Environ. Earth Sci.* 68, 281–288. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1738-4>
- Ye, W.M., Zheng, Z.J., Chen, B., Chen, Y.G., Cui, Y.J., Wang, J., 2014. Effects of pH and temperature on the swelling pressure and hydraulic conductivity of compacted GMZ01 bentonite. *Appl. Clay Sci.* 101, 192–198. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.08.002>
- Yong, R.N., Warkentin, B.P., 1966. Introduction to soil behavior.
- Zhang, X., Lytton, R.L., 2009a. Modified state-surface approach to the study of unsaturated soil behavior. Part I: Basic concept. *Can. Geotech. J.* 46, 536–552.

- Zhang, X., Lytton, R.L., 2009b. Modified state-surface approach to the study of unsaturated soil behavior. Part II: General formulation. *Can. Geotech. J.* 46, 553–570.
- Zhi, L., Xiang, W., Huang, W., Cui, D.S., Schanz, T., 2017. Applied Clay Science An experimental study on oven-drying methods for laboratory determination of water content of a calcium-rich bentonite. *Appl. Clay Sci.* 150, 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.09.022>

Annexe

Article soumis à Applied Clay Science

In-operando X-ray scattering characterization of smectite swelling experiments

R. Chaaya^{1,2}, S. Gaboreau^{1*}, F. Milet², N. Maubec¹, J. Tremosa¹, H. Raimbourg², E. Ferrage³

¹ BRGM, F-45060 Orléans Cedex 2, France

² Observatoire des sciences de l'Univers (ISTO), Campus Géosciences, 1A rue de la Férollerie - 45071 Orléans

³ UMR CNRS 7285 IC2MP, Université de Poitiers, Equipe HydrASA, 5 rue Albert Turpain, Bat B8, 86022 Poitiers, France

*corresponding author: s.gaboreau@brgm.fr

Abstract

Swelling capacity of smectite was studied over decades regarding its application as barrier in disposal of nuclear wastes in geological repositories as well as the induced volume change potential in soils according to moisture. In order to improve our knowledge in the swelling capacity of smectite, a miniaturized oedometer was developed to combine swelling pressure measurement with wide angle X-ray scattering (WAXS) characterization in real time during hydration of smectite. This coupled set up allowed studying hydration of smectite up to saturation under confined conditions and related crystalline swelling to pressure at different density. The modeling of the WAXS patterns gave also quantitative information in the relative proportion of the different interlayer water types at saturation. In situ and operando data were acquired for homo-ionic Na^+ - and Ca^{2+} - smectite at two different densities (1.5 and 1.8 g/cm³). The results showed that the swelling pressure rise was correlated to a sequence of water layer transitions from 0W to interstratification of 2W/3W layers, depending on the density. The cation valency controlled the kinetic of hydration with faster hydration in the case of divalent saturated cation. At saturation with increasing density, the amount of 3W layers decreased to the gain of 1W and 0W layers. Results also confirmed that at saturation and a density of 1.8 g/cm³, the interlayer porosity represented the total one. Finally, this development provided opportunity to knock down main issues in the swelling mechanism of compacted swelling clay materials upon hydration.

Key-words: smectite, hydration, swelling capacity, in-operando, X-ray scattering, microstructure

1.Introduction

Clay swelling and microstructure change are crucial parameters in the hydro-mechanical and chemical coupling behavior in compacted clayey materials used in engineered barriers in many environmental and energy applications (i.e. oil and gas recovery, building materials, environmental remediations and radioactive waste disposal).

The swelling capacity of clays is mainly due to the abundant presence of smectite, a 2:1 phyllosilicates as described by Bergaya and Lagaly (2013) in soils or bentonite. The structure of swelling 2:1 or TOT phyllosilicates consists in a parallel stacking of layers separated by an interlayer space. The layer structure is represented as one octahedral sheet (O) sandwiched between two tetrahedral sheets (T). In the tetrahedral and octahedral sheets, the isomorphic substitution of cations by others of lower valency results in a permanent negative charged layer, compensated by cations in the interlayer space. The solvation of these counterions, adsorbed on the interlayer surface clay sheets, plays a major role in the swelling properties of clays, depending on cations, density and/or the volume expansion limits.

The two main mechanisms responsible for the swelling of smectite-based materials were most often referred to crystalline and osmotic swelling (Laird, 1996, 2006; Laird et al., 1995; Liu, 2013; Luckham and Rossi, 1999; Meleshyn and Bunnenberg, 2005; Norrish, 1954) also called disjoining pressure (Gonçalvès and Trémosa, 2010). Crystalline swelling results in an increase of the interlayer space as a function of the activity of water and evolves from 9.5 – 10.0 Å at the dry state (0W layer) to 12.3 - 12.7 Å for one layer of water molecules (1W layer), 15.0 – 15.8 Å for 2 layers (2W layer) and 18.0-18.9 Å for 3 layers (3W layer) (Dazas et al., 2014; Ferrage et al., 2005a; Laird, 2006; Likos and Wayllace, 2010; Villar, 2007). The 4W hydration state is uncommon and has only been reported for MX-80 bentonite, not for homo-ionic Na- or Ca-montmorillonites and only in dilute systems (Fernández and Rivas, 2005; Norrish, 1954; Saiyouri et al., 2018).

The swelling that occurs beyond an interlayer spacing of 40 Å in dilute solution was called osmotic swelling (Norrish, 1954; Wang et al.; Wang et al., 2022; Zhang and Low, 1989). Interlayer spacing for sodium montmorillonites rapidly exceeds 40 Å and then progresses

linearly with increasing water (Meleshyn and Bunnenberg, 2005; Michot et al., 2004; Norrish, 1954). This swelling is associated with the development of osmotic repulsive forces as the system tends to reach the saturation state. More precisely, these electrostatic interactions are generated between the clay layers but also between the montmorillonite particles (Chapman, 1913; Gouy, 1916; Gouy, 1910; Lubetkin et al., 1984; Stern, 1924). Note that the internal osmotic swelling could result in the subdivision of clay particles into smaller particles consisting of only 1 to 2 layers, so called tactoids in the case of a dilute system (Bergaya and Lagaly, 2013; Lagaly, 1993; Laird, 2006; Segad et al., 2012). This was not the case for divalent smectites where the osmotic swelling is significantly restrained in the interlayers space due to the high bonding energy of the divalent cations (Jellander et al., 1988; Wang et al., 2011).

In confined conditions, the swelling force generated during the hydration of smectite at constant volume is thus the contribution of repulsive forces mainly composed of both crystalline and osmotic swelling regimes. The expression of these different contribution to overall swelling process depends on the distance between adjacent particles and on various physico-chemical parameters such as density, nature of interlayer cations, ionic strength and temperature (Bag and Rabbani, 2017; Karnland et al., 2006).

Smectite hydration have been extensively characterized by X-ray diffraction (XRD) to understand the evolution of the interlayer distance under variable activity of water (Bérend et al., 1995; Ferrage et al., 2005a; Ferrage et al., 2010; Glaeser and Méring, 1954; Glaeser and Méring, 1968; Harward and Brindley, 1964; Harward and Carstea, 1967; Laird, 1996; Norrish, 1954; Sato et al., 1992; Sposito and Prost, 1982; Tamura et al., 2000; Watanabe and Sato, 1988; Yamada et al., 1994). Given the difficulty of performing XRD acquisitions during hydration in confined conditions, most of these analyses were carried out on clay powders or dispersed oriented preparations under free swelling conditions. Few studies to date have reported diffraction data on crystalline swelling of montmorillonite saturated either directly from the aqueous phase or through water vapor adsorption under confined conditions. XRD devices, in reflection configuration, have been developed to follow swelling pressure

simultaneously to hydration evolution (Takahashi et al., 2015; Viani et al., 1983; Wang et al.; Wang et al., 2022). Torikai et al. (1996) have studied the thermodynamic properties of water in compacted sample and Ichikawa et al. (2004) the effect of consolidation on saturated bentonite at dry densities of 1.2 and 1.4 g/cm³, respectively. Kozaki et al. (1998) and Kozaki et al. (2010) have been interested in the diffusion of ions in compacted montmorillonites according to density (1.0-1.8 g/cm³). All these studies have characterized the presence of interstratification with three and two layer hydrate. Muurinen et al. (2004) used small angle X-ray scattering (SAXS) to study Wyoming MX-80 Bentonite microstructure and anion diffusion. Devineau et al. (2006) and Holmboe et al. (2012) studied the hydration of smectite studying Wyoming MX-80 Bentonite. Both reported the presence of three layers of water up to density of 1.7 g/cm³. Villar et al. (2012) have studied the basal spacing of two compacted bentonites saturated with divalent cations (FEBEX bentonite) and monovalent one (MX-80). They reported different hydration behavior, according to water content and cation valency, with the interstratification of different layers of hydrates. Nevertheless, the samples were dismantled prior to X-ray acquisitions. The study of Holmboe et al. (2012) and Warr and Berger (2007) were the sole to date to have modeled the experimental X-ray patterns and proposed a distribution of layer hydrates from various densities. Holmboe et al. (2012) reported that the transition between crystalline and osmotic interlayer swelling (i.e. basal spacings >19 Å) occurred at density below 1.4 g/cm³ for Na⁺-smectite, as previously shown by Muurinen (2009). But, as for some previous studies the confinement condition was not maintained during the XRD acquisitions. Most of these published data gave key insights in the hydration mechanism of smectite according to dry densities and type of counterions, despite none of them provided quantitative description of hydration state correlated to macroscopic behavior such as the swelling pressure measurement. The objective of this research is to use laboratory-scale small-Angle-X-ray Scattering and Wide-Angle-X-ray-Scattering (SAXS/WAXS) set up in combination with in-situ and operando miniaturized oedometers to study in real time hydration of Na⁺- and Ca²⁺- smectites at different dry densities, to rely for the first time the evolution of

the crystal structure, with modeled quantitative data of hydration state, to the development of swelling pressure in confined conditions from dry to fully saturated states.

2. Materials and Methods

2.1. Samples

The smectite used for this study is the Kunipia-G, a highly pure montmorillonite (>95%) (Kozaki et al., 1998; Sato, 2008; Wilson et al., 2004) provided by Kunimine Industries and issued from the purification of the natural bentonite Kunigel-VI. The structural formula of this montmorillonite $\text{Na}_{0.41}\text{K}_{0.01}\text{Ca}_{0.04}(\text{Si}_{3.92}\text{Al}_{0.08})(\text{Al}_{1.51}\text{Mg}_{0.37}\text{Fe}_{0.12})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with a negative layer charge of 0.5 per half unit-cell was determined by Massat et al. (2016). The same smectite batch was used in the present work.

The cation exchange capacity (CEC) is 109 cmol(+)/kg with the following distribution of exchangeable cations: Na 83%, Ca 12%, Mg 5%. The specific surface area (A_s) determined from a nitrogen adsorption experiment is 40 m²/g, similar to that founded by (Kozaki et al., 1998; Massat et al., 2016). Based on the desorption branch of water isotherm, and assuming that interlayer is accessible, total surface area (S_a) was estimated at 660 m²/g (Massat et al., 2016), closed to the value of 700 m²/g, measured with ethylene glycol mono ethyl ether (Kozaki et al., 1999). The solid density (ρ_s) of Kunipia-G determined by helium pycnometry is 2.71 g/cm³.

The smectite was preliminary, washed and homo-ionized in Na- and Ca-form (saturation procedure was given in supplementary data). The CEC and cation population were given in Table 1. The sample were denominated Na⁺-smectite and Ca²⁺-smectite.

Table 1 Measured CECs and exchangeable cations (ec) for the Kunipia-G, Na⁺-smectite and Ca²⁺-smectite

	Cation distribution				CEC (Σ_{ec})	CEC
	Na ⁺ (%)	Ca ²⁺ (%)	Mg ²⁺ (%)	K ⁺ (%)	cmol(+)/kg	cmol(+)/kg
Kunipia-G	83	12	5	0	110	109
Na ⁺ -smectite	95	1	4	0	108	109
Ca ²⁺ -smectite	1	97	2	0	108	110

Both smectite samples are then oven dried for two days at 150°C and finely hand ground in an agate mortar at a grain size sieved between 25 and 32 µm.

NaCl and CaCl₂ solutions at a concentration of 10⁻⁴ mol.L⁻¹ are used respectively with the Na⁺- and Ca²⁺-smectite in order to avoid any possible cation exchange through the hydration process.

2.2.X-ray diffraction

Oriented samples, 9 mg clay/cm², were prepared for both Na⁺- and Ca²⁺-smectite. XRD patterns were then recorded using a Bruker D8 Advance Da Vinci diffractometer equipped with CuK α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) operating at 40 kV and 40 mA and a LynXeye XE 1D detector coupled to an Anton Paar CHC+ chamber and with a Modular Humidity Generator (MHG) produced by Projekt Messtechnik. Samples were measured in Bragg Brentano reflection mode over the 3.5-40°2 θ CuK α angular range and a step size of 0.03°2 θ . After being introduced into the CHC+ chamber, samples were maintained at the desired relative humidity (RH) over 60 minutes at 25°C, and were then analyzed by maintaining these (T, RH) conditions. Several acquisitions were done each 15 minutes to evaluate any changes of the (00 l) Bragg positions. RH was controlled with a hygrometer located close to the sample. All acquisitions were done starting from a dry state by heating the sample at 150°C for hours, when no displacement of the (00 l) Bragg peaks are measurable. Different adsorption cycles were done step by step from dry state to 95% RH.

2.3.In-operando oedometer/WAXS coupled set up

A miniaturized oedometer set up, oedometer cell and load frame, modified from (Massat et al., 2016) was developed and validated to continuously monitor the evolution of both the swelling pressure and the interlayer spacing using WAXS acquisitions throughout hydration at constant volume. The designed set up is displayed on Figure 1.

The sample diameter was significantly reduced compared to conventional oedometers. The smectite, on which WAXS acquisitions were performed, is compacted inside a small sample holder with an inner diameter of 4.95 mm placed into the cell ring in order to obtain a reasonable acquisition time with a good signal to noise ratio. The sample height was set at 9

mm and remained constant through the hydration experiment. All the parts of the cell were machined in black polyetheretherketone (PEEK).

Swelling experiments were performed in the miniaturized oedometer cell (Figure 1) on either Na^+ - or Ca^{2+} -smectite at both dry densities of 1.5 and 1.8 g/cm^3 .

Before hydration, the sample was oven dried at 150°C for 48 hours. Then, the cell was placed on a load frame to monitor the sample swelling pressure using a load sensor. Solutions were injected into the cell through the lower piston using a constant hydraulic head of 1 bar. All the experiments were performed under constant volume and drained conditions and at room temperature of $25 \pm 1.5^\circ\text{C}$. Vacuum was imposed inside the pistons before the beginning of each test to avoid air bubbles being trapped at the base of the sample, or in the lower piston. The dimensions and position of this swelling device were adapted to the available space in the WAXS instrument.

Several tests were carried out first in the same conditions to ensure their repeatability as well as the load sensor's sensitivity. Moreover, this device was validated by comparing our data to those acquired using a conventional standard oedometer (Figure S2, supplementary data).

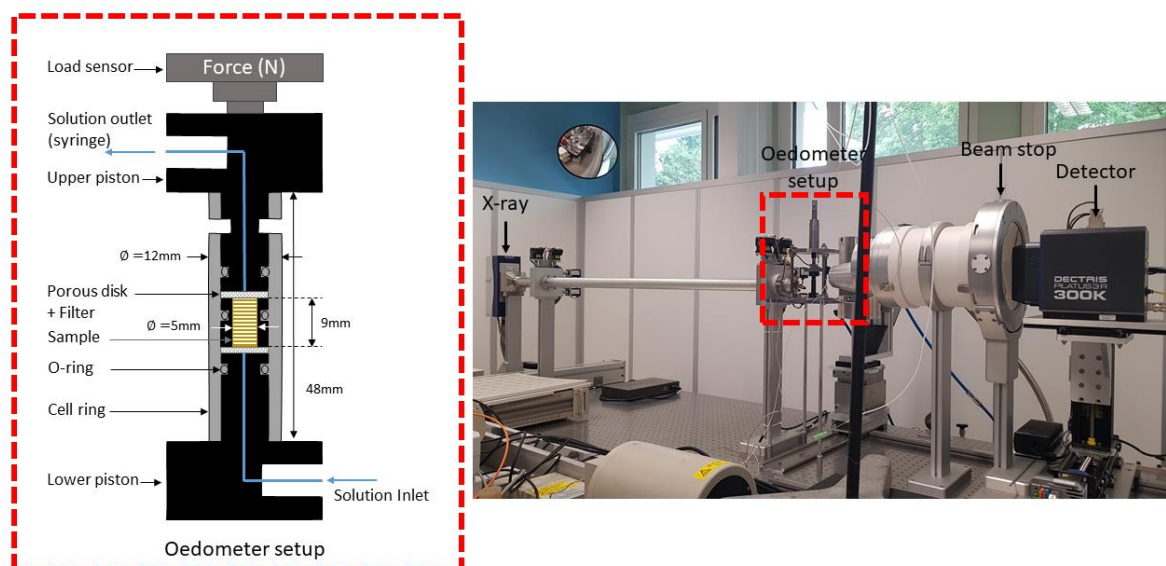


Figure 1 Representation of the schematic layout of the oedometer cell at constant volume and (b) oedometer set up installed in the laboratory SAXS/WAXS instrument.

The laboratory WAXS experiments were performed at ISTO laboratory (Orléans, France) on a Xeuss 2.0 model provided by the Xenocs Company. This instrument was composed by a monochromatic Molybdenum X-ray source with a wavelength $\lambda = 0.71078 \text{ \AA}$ and an associated

$E = 17,8$ keV, a collimation system or scatterless enabling to focus the incident beam, a beamstop to protect detector exposure from the direct beam intensity, a diffracted beam tube and a two-dimensional (2D) Pilatus 3R 300K detector. For all experiments, the "high flux" collimation mode (intermediate opening of slits ($1,2 \times 1,2$ mm² and $0,8 \times 0,8$ mm²) was chosen because it offers sufficient photon rate and a better counting acquisition. The sample to detector distance was 600 mm and depending of this parameter the accessible angular window range from $2\theta = 0.18^\circ$ to 10° . This range was large enough as scattered intensities for the different smectite hydrates were measured at low angles ($<2^\circ$) with the considered wavelength. The beam was focalized in the middle height of the sample. Fifty scattering patterns were acquired with an exposure time of 1 hour per pattern and a cycle time of 1 minute between 2 successive ones.

For the data treatment, 2D images were reduced using « Foxtrot » software developed by SOLEIL synchrotron in order to previsualize, reduce and pre-analyze X-ray scattering data. The data processing method for all scattering patterns was as follows: a mask was first applied on the image to exclude all detector dead zones and dead pixels, image was second reduced using the azimuthal integration intensity function, the last-mentioned allows the conversion of the 2D Debye-scherrer rings to a 1D diffraction pattern. Finally, only the $d_{(001)}$ Bragg reflexion of smectite was analyzed as the effect of platelets hydration was specifically noticeable for this plan.

2.4.XRD patterns modelling

The experimental XRD patterns of Montmorillonite were modeled in the $3-11^\circ$ 2θ Cu $K\alpha$ range using the algorithms developed by Sakharov et al. (1982) to determine the relative proportion of different hydration states commonly reported in smectites. In the fitting process, discrete hydration state were introduced as follow, with dehydrated layers (0W layers, layer thickness at 9.6-10.1 Å), mono-hydrated layers with one plane of H₂O molecules in the interlayer (1W layers at 12.3-12.7 Å), bihydrated layers (2W layers at 15.0-15.8 Å) and trihydrated layers (3W layers at 18.0-18.9 Å). According to the results of the fit, and to reproduce the experimental XRD

pattern we can consider unique periodic structure, and or contribution of randomly interstratified mixed-layer structure containing different layer types. The fitting procedure was described in detail elsewhere (Ferrage et al., 2005a; Ferrage et al., 2010; Ferrage et al., 2011b). For all patterns, structural parameters, such as the number of and relative proportion of the different interstratified structures (limited to four here), their composition (relative proportions of the different layer types), and the mean number of layers in the coherent scattering domain size along the c^* -axis, were adjusted to fit the experimental XRD pattern. The mean number of layers in the coherent scattering domain sizes was found to range between 7 and 4 layers for all patterns investigated.

3.Results and discussion

3.1.XRD patterns

Figure 2 shows the evolution of the XRD patterns as a function of RH for unconfined powders of Na^+ - and Ca^{2+} -smectite. Usual discrete hydration states 00l positions for smectite are superimposed on Figure 2, i.e. 0, 1, 2 and 3W layers (Ferrage et al., 2010). For both experiments (Na^+ - and Ca^{2+} -smectite), the 001 reflection varied as a function of RH, with a usual stepwise evolution, starting from an hydration state close to 0W domain, with maximum intensity values at 9.75, as typically observed for Na^+ -smectites (Bérend et al., 1995; Cases et al., 1992; Ferrage et al., 2005b; Mooney et al., 1952; Norrish, 1954) and 10.12 Å for the Ca-form. At RH of 95% both XRD patterns showed an assymetric reflection with maximum intensity values of the 001 reflection at ~18.9 Å, close to 3W layers domain. The main difference occurred in the rate of hydration between Na and Ca experiments. In the case of Na^+ -smectite, the transition between 0 and 1 layer of H_2O molecules occurs at RH of 50%, while for Ca experiment, the transition 0-1 layer was achieved at a RH of 10% and the two 2 layers of H_2O molecule was reached at a RH of 50%. In between these two discrete positions, different hydration states or transition between two discrete hydrations states followed one another. The broadening of the full width at half maximum intensity (FWHM), for the different

XRD patterns, revealed the hydration heterogeneity (Ferrage et al., 2005b) with the coexistence of smectite layers at given hydration steps.

To determine quantitatively the relative proportions of the different layer types, the experimental XRD patterns at RH of 95% were modeled. Results are given in Table 2.

Table 2 Distribution of the layers type in Na⁺- and Ca²⁺-smectite at RH ~ 95%

	% (0W)	% (1W)	% (2W)	% (3W)
Kunipia G Na	2	7	28	63
Kunipia G Ca	2	6	28	64

At RH of 95%, as described above with the assymmetric 001 reflection, both Na⁺- and Ca²⁺-smectite form were constituted of mixed layer with quite identical proportion of 3W (63%) and 2W (28%) layers producing high angle asymmetry. Some proportion of 1W and 0W layers were still quantified. As demonstrated by Dazas et al. (2014), homogeneous 3 W hydration state could be reached at RH of 98% up to 5 hours ramps of hydration. It means that in our conditions at constant relative humidity, the sample were not fully hydrated. This difference can be tentitatively assigned to (i) the difference in RH values considered (98% in the study of Dazas et al. (2014) versus 95% RH here), and/or (ii) the lower charge of the Wyoming montmorillonite used by Dazas et al. (2014) compared to the higher layer charge of the Kunipia montmorillonite used here, which somehow limits the hydration properties of the sample (Emmerich et al., 2018).

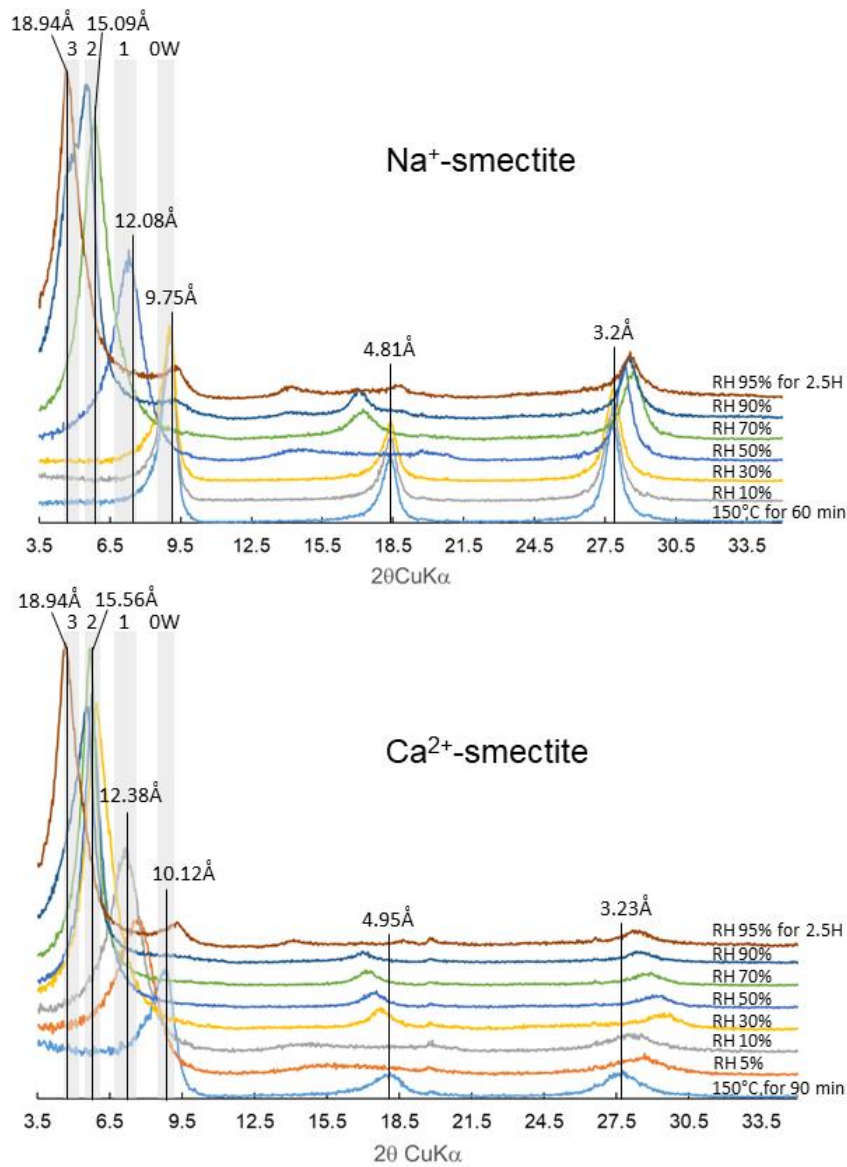


Figure 2 Experimental XRD patterns as a function of relative humidity of Na⁺- and Ca²⁺-smectite at T=25°C. Lines indicate the position of the maxima as indicated

3.2. In situ and operando swelling experiments

The swelling force was systematically recorded from dry to saturation states. At the same time, a cyclical WAXS acquisition was achieved to follow the hydration of smectite. A first acquisition was carried out prior to hydration to get a reference dry state pattern. This was referred as the "Initial state". When the measured swelling pressure reached its steady state and the scattering signal stops evolving, the sample was considered at equilibrium and stopped. Figure 3 displays x-ray scattering patterns evolution as a function of time and so hydration of a compacted smectite sample during swelling pressure measurements.

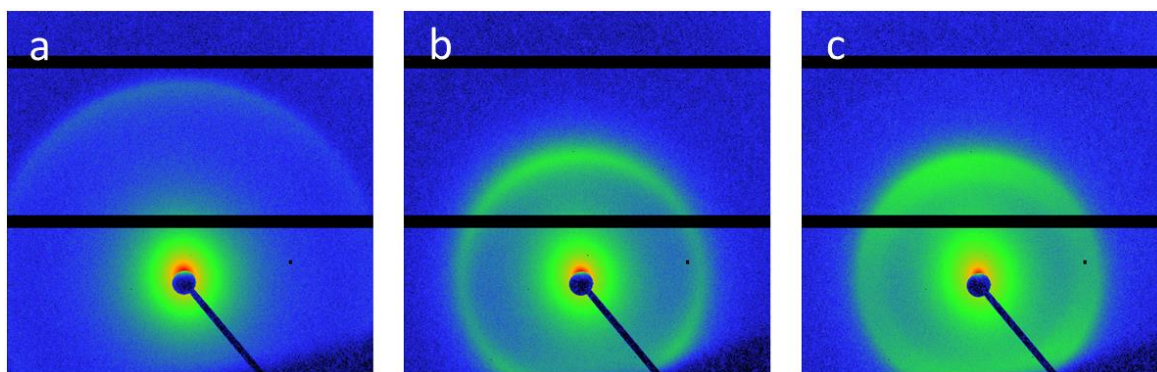


Figure 3 2D WAXS patterns for the compacted smectite at initial dry state (a), after 10 (b) and 20 hours of hydration (c)

The one dimensional scattering intensities versus q ($\text{\AA}^{-1}$) (i.e. $I(q)$) presented in (Figure 3) resulted from the radial integration of the 2D data presented in Figure 3. All the experiments were acquired with the same procedure. As described in the experimental set up, the X-ray beam was focalized on the middle height of the sample, with a beam size of $1 \times 1 \text{ mm}^2$. The evolution of the WAXS pattern according to time gave an overview of the smectite hydration at a single point but did not allow to spatialize the water migration and did not allow to follow the hydration over the height of the sample.

Results of a combined acquisition of WAXS patterns acquired simultaneously with the swelling pressure were displayed on Figure 4 and Figure 5.

Some selected WAXS patterns were presented on the Figure 4a and Figure 5a acquired at different time of hydration of the swelling experiment in oedometric conditions. The time of acquisitions of the different WAXS data were reported on the swelling pressure plot obtained simultaneously (Figure 4b and Figure 5b). At initial state, the smectite was characterized by a strong Bragg reflection position at $q = 0.65 \text{ \AA}^{-1}$ (Figure 4a and Figure 5a) in the WAXS region, corresponding to the (001) d-spacing ($d(001)$) of $9.6 \text{ \AA}$. With increasing time, and so hydration of the smectite, WAXS patterns shifted towards smaller q values, indicating higher d-spacings. After 4 hours of hydration, the diffraction pattern displayed a broadening with hump at low angle compared to the initial state. Over time, the position of the d-spacing shifted progressively at $q \approx 0.51, 0.4$ and $0.35 \text{ \AA}^{-1}$, corresponding to apparent d-spacing with maximum intensity values at $12.3, 15.7$ and $17.9 \text{ \AA}$. Beyond 20 hours, the WAXS signal did not present

any evolution with a large diffraction peak ranging from 0.52 up to 0.32 Å⁻¹, i.e., 12.06 to 19.5 Å.

At the same time, the swelling pressure of Na⁺-smectite compacted at a density of 1.5 g/cm³ rapidly increased once the hydration process started and then reached a quasi constant value (5 MPa) within approximately 3 hours. The swelling pressure raised again around 10 hours until reaching a steady state regime at a pressure of 6.5 MPa over 18 hours. This stepwise swelling pressure curve, with two distinct steps, was typical to those described in the literature (Gens et al., 2011; Imbert and Villar, 2006; Komine and Ogata, 2003; Massat et al., 2016; Pusch, 1982; Schanz and Tripathy, 2009; Wang et al., 2022).

The same protocol was applied at a dry density of 1.8 g/cm³. The WAXS and swelling pressure results were overlayed on the data obtained at a density of 1.5 g/cm³ (Figure 4). The WAXS patterns displayed the same behavior with a progressive shift toward smaller q values upon hydration. Over time, the position of the d-spacing shifted at $q \approx 0.4$ and 0.35 Å⁻¹ progressively, corresponding to d-spacing of 15.7 and 17.9 Å. No transition at $q \approx 0.51$ Å⁻¹ were measured for this density. The associated swelling pressure experiment displayed a similar aspect than the test done at 1.5 g/cm³, with a double step evolution. This latter was not so marked in the case of Na⁺-smectite compacted at a density of 1.8 g/cm³. More particularly, the corresponding swelling pressure rised very quickly in the first hour, but then proceeded to increase more slowly until it reached the equilibrium value (i.e. 14.34 MPa) up to 44 hours. The occurrence or not of this double step aspect was identical to that found by (Cho et al., 2000).

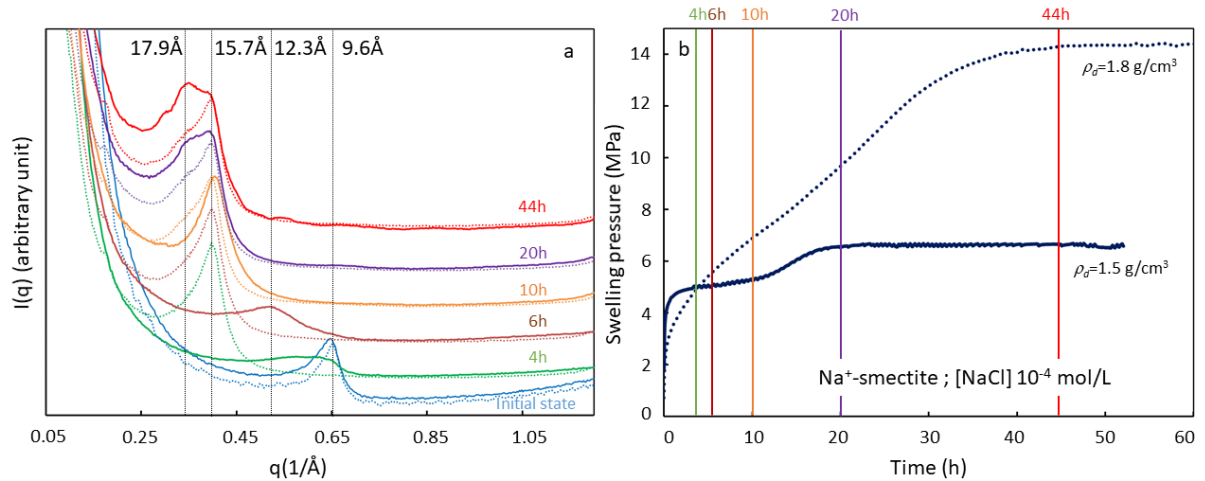


Figure 4: In-operando WAXS acquisitions and swelling pressure experiment: (a) WAXS patterns and (b) swelling pressure during hydration of Na⁺-smectite compacted at a dry density of 1.5 (solid line) and 1.8 (dotted line) g/cm³ with a solution of NaCl at a concentration of 10⁻⁴ M.

Experiments were also performed with the Ca²⁺-smectite at both 1.5 and 1.8 g/cm³. The WAXS patterns acquired at $t = 0; 3; 6; 10; 20$ and 44 hours while monitoring the swelling pressure are displayed on Figure 5. As for the Na-form, WAXS patterns followed the same evolution upon hydration with a progressive shift toward smaller q value. At initial state, the maximum intensity value of the peak was close to 9.6 Å. After 3 hours of hydration, a broadening of the diffraction signal was observed, ranging from 0.65 to 0.34 Å⁻¹, with no distinctive discrete position. According to time increase, the (001) d-spacing shifted progressively at $q \approx 0.51, 0.4$ and 0.34 Å⁻¹, corresponding to d-spacing of 12.3, 15.7 and 18.5 Å. Concurrently, swelling pressure was monitored following the same behavior as Na⁺-smectite, except that Ca²⁺-smectite generated higher pressures. As in the case of Na⁺-smectite at a density of 1.8 g/cm³, no stepwise evolution was observed for both swelling experiment of Ca²⁺-smectite at densities of 1.5 and 1.8 g/cm³. At 1.5 g/cm³, the swelling pressure increased rapidly once the hydration process started then reached a short steady state at 7 MPa within almost three hours. The swelling pressure started to increase again up to 6 hours and stabilized at 8 MPa over 10 hours (Figure 5). For Ca²⁺-smectite compacted at a density of 1.8 g/cm³; the swelling pressure increased in a quasi-monotonic way to stabilize at around 16.2 MPa within approximatively 20 h.

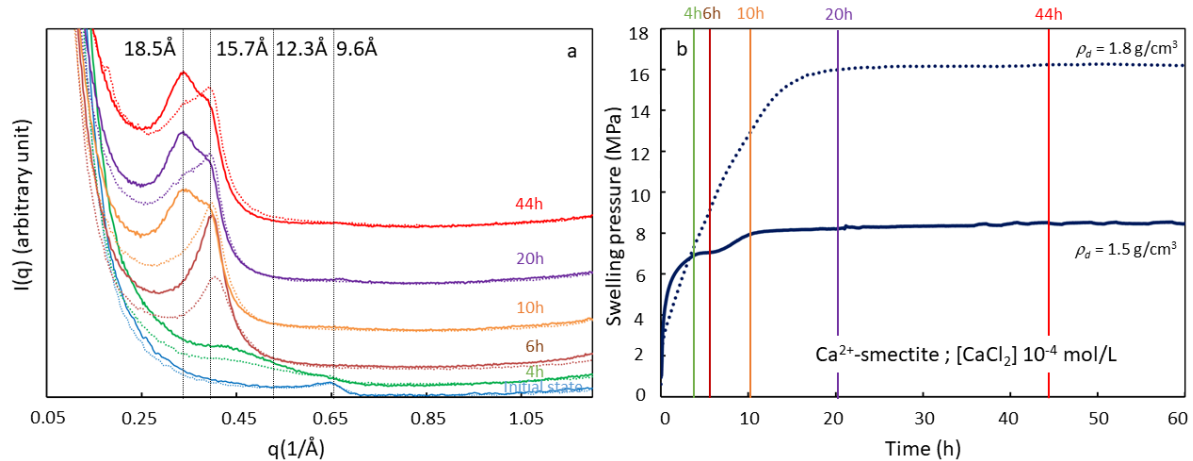


Figure 5 : In-operando WAXS acquisitions and swelling pressure experiment: (a) WAXS patterns and (b) swelling pressure during hydration of Ca^{2+} -smectite compacted at a dry density of 1.5 (solid line) and 1.8 (dotted line) g/cm^3 with a solution of CaCl_2 at a concentration of 10^{-4} M.

The different swelling pressures probed for the four set of data were in good agreement with the published data and the exponential behavior according to increasing dry density (Karnland et al., 2006; Massat et al., 2016; Schanz and Tripathy, 2009; Villar et al., 2012). Regardless the density, the swelling pressure of Ca^{2+} -smectite were always higher than Na one.

3.3.WAXS patterns modeling results

Figure 6 showed the relative proportion of the different interlayer types obtained for the four set of swelling experiments (Na^+ -smectite at 1.5 and 1.8 g/cm^3 and Ca^{2+} -smectite at 1.5 and 1.8 g/cm^3) over time. An example of comparisons between experimental and calculated profiles on selected XRD patterns is reported in supplementary data (Figure S1). The methodology, extensively validated on a large number of samples and experimental conditions (Dazas et al., 2014; Dazas et al., 2015; Ferrage, 2016; Ferrage et al., 2005a; Ferrage et al., 2005b; Ferrage et al., 2011a; Kelch et al., 2019; Kelch et al., 2021) is found to be sufficient to reproduce all patterns collected in the present study (Figure 6). The three experiments started in dry conditions with 95% of 0W states. In the case of Na^+ -smectite at a density of 1.8 g/cm^3 , the initial state consisted of 62% of 0 W layer, 16% of 1 W layer and 22% of 2 W layer, indicating that the sample was partially hydrated at the starting of the experiment.

Starting from the lowest dry density investigated, 1.5 g/cm^3 , for the Na^+ -smectite, the first swelling pressure increase was concomitant to the development of 1W state up to 35% of layers. At this maximum of 1W state, a gradual increase of 2W layers proceeds, while the 1W

layers decreased, and reached 80% of layers to stabilize at a value close to 75%. The stabilization of the 2W state corresponded to the increase of the 3W state and coincided to the second swelling pressure increase. Over 20 hours of experience, the swelling pressure stabilized and the modeling of the WAXS patterns gave similar ratio with a hydration state composed of 75% of 2W layers and 22% of 3W layers. Small amount of 1W layers were always quantified.

In the case of Ca^{2+} -smectite, at the same density, quite the same sequence of hydration was observed. The first increase of the swelling pressure was concomitant to the increase of 1W state. In this experiment, the increase of the 2W layers started at almost the same time than the 1W state. The proportion of 1W layers decreased while the 2W layers gradually increased up to a maximum of 73%. At this time of experience, the 3W layers gradually increased as well as the second swelling pressure increased, associated to a decrease of the 2W layers before stabilizing at 60%. As for the previous experiment, the swelling pressure stabilized and the modeling of the WAXS patterns gave similar ratio with a hydration state composed of 60% of 2W layers and 32% of 3W layers. As for the previous experience on Na^{+} -smectite, small amounts of 1W and 0 layers were detected (~4%).

At the highest dry density, for both Na and Ca experiments, the stepwise evolution of the swelling pressure was not so marked. The swelling pressure increased gradually before reaching a steady state behaviour. This evolution was consistent with a rapid increase of the 1W state, concomitant with the 2W state. Like for the lowest densities, two distinct stepwise of hydration were evidenced, i.e., the decrease of the 1W layers with the increase of the 2W layers and the stabilization of the 2W state with the increase of 3W layers.

In the case of Na^{+} -smectite, the swelling pressure tended to stabilize over quite 50 hours with a hydration state of the smectite particles mixed of 78% of 2W, 18% of 1W and 4% of 0W layers. For the Ca^{2+} -smectite, the swelling pressure reached a maximum over 20 hours with a ratio of water layers consisted of ~61% of 2W, ~23% of 3W, 9% of 0W and 6% of 1W layers. All these results were consistent with previous published data (Holmboe et al., 2012; Villar et

al., 2012) showing the interstratification of 2W and 3W layers at similar dry densities. The stabilization period, i.e., period over which the swelling pressure reached a maximum, was divided by 2 in the case of Ca^{2+} -smectite experiments. This behavior was already described by (Villar et al., 2012) with a faster transition from the 1W to 2W layers in the case of divalent bentonite. At the same time, the stabilization period was twice for the highest densities compared to experiments done at density of 1.5 g/cm^3 .

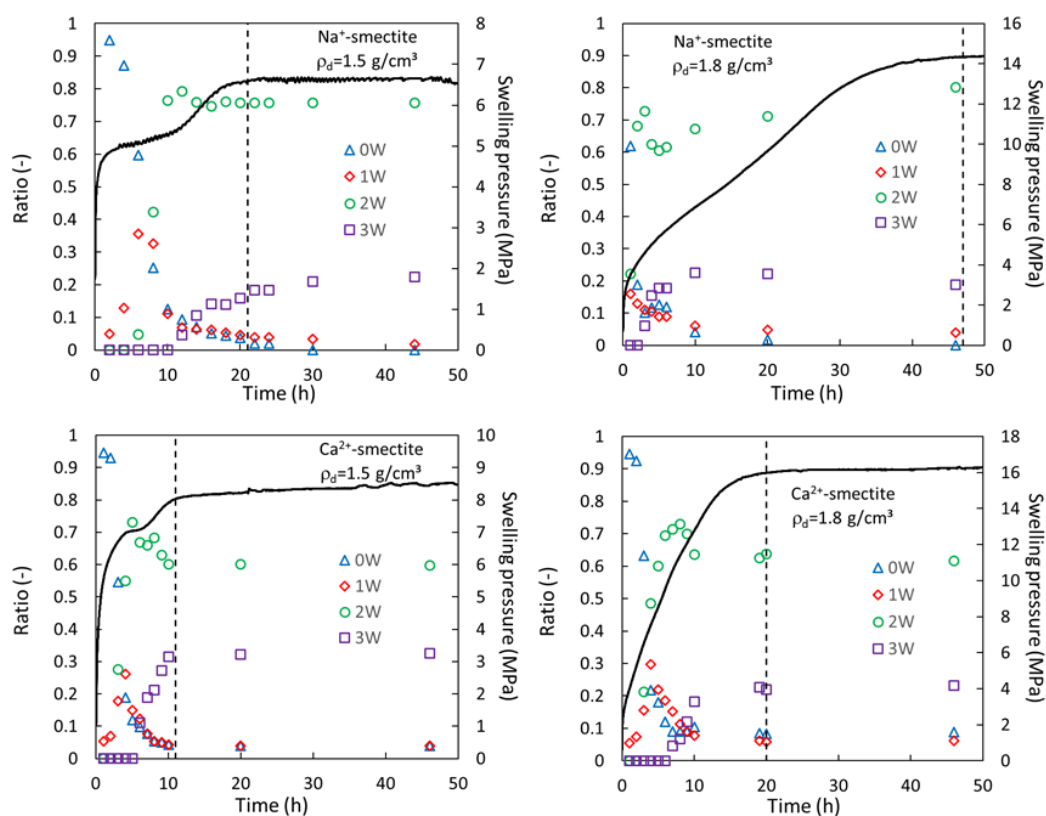


Figure 6 Distribution of water interlayer types for the four set of swelling pressure experiments as a function of time. The relative proportion of different interlayer water types are summarized in Table 3. The data were given for the four set of experiments, when the swelling pressure was stabilized, i.e. in water saturated conditions of the samples. The overall crystalline swelling was also given in Table 3. The latter consisted of the overall mean interlayer distance calculated as the mean d-spacing of different layer types (0W, 1W, 2W, 3W) weighted by their respective relative proportion. In both Na experiments, the relative proportion of 2W layers was quite similar with a value close to 76%. The difference was the decrease of 3 W layers with the increase of the density concomitant to the increase of 1W state. This led to a small decrease of the overall

crystalline swelling. In the case of Ca experiments, the same behavior was observed with the same proportion of 2W layers close to 60% for both densities and the decrease of 3W layers with the higher density leading to the slight increase of 1W and 0W layers (Table 3). These relative proportion were totally different from what was obtained in the case of non-confined acquisition with the predominance of 3W layers (Figure 2, Table 2).

The distribution of water interlayer types were coherent with published data (Holmboe et al., 2012; Villar et al., 2012) with the interstratification of different layers of hydrates in the range of the studied densities. The ratio between 2W and 3W of layers was somewhat different from values published by Holmboe et al. (2012), for which 3W states was predominant.

Table 3 Distribution of water interlayer types for the four set of swelling pressure experiments at saturation and associated calculated crystalline swelling (average basal spacing)

	Dry density (g/cm ³)	% 0W	% 1W	% 2W	% 3W	Crystalline swelling (Å)*
Kunipia-Na	1.5	0	1.8	75.8	22.4	16.1
Kunipia-Na	1.8	0	3.9	77.8	18.3	15.9
Kunipia-Ca	1.5	3.9	3.9	59.7	32.5	16.1
Kunipia-Ca	1.8	8.8	6.2	61.6	23.2	15.4

*crystalline swelling was calculated considering theoretical 0W, 1W, 2W and 3W states at values of 9.6, 12.5, 15.5 and 18.5Å

3.4. Microstructural model

In the literature, different microstructural model have been proposed (Holmboe et al., 2012; Liu, 2013; Madsen, 1998; Pusch et al., 1990; Sauzeat et al., 2001) to estimate the contribution of the different porosity domains that constituted compacted bentonite (interlayer, interparticle porosities...). Considering geometric approach or mass balance, models could be formulated based on some hypothesis or approximation due to the lack of quantitative data. Studying saturated compacted swelling materials was challenging and some microstructural properties, as the interlayer at saturation, without loosing the confinement, were not well established.

Madsen (1998), based on the stacking layers theory of Pusch et al. (1990), reported values of interlayer water contribution as a function of dry density and showed that above 1.6 g/cm³ the total porosity corresponds to the interlayer water content. Based on the latter geometric assumption, considering a homogeneous system with the same distribution of layers in stacks

and in the case where the interlayer porosity equaled the total ones, Sauzeat et al. (2001) proposed from the following equation (Equation 1) estimating the maximum theoretical interlayer distance as:

$$d_{max}(001) = \frac{d_{(001)d}}{\left(\frac{1}{\phi_T} - 1\right)} + d_{(001)d} \text{ with the total porosity } \phi_T = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_s} \quad \text{Equation 1}$$

where $d_{(001)d}$ is the dry interlayer distance (9.6 Å), ρ_d is the dry density and ρ_s the solid density.

The latter was measured at 2.71 g/cm³ for a dry state while for hydrated particle, Sauzeat et al. (2001), based on unit cell dimensions, calculated that the solid density was closed to 3.2 g/cm³, when considering only the layer without interlayer. The estimation of the maximum theoretical interlayer distance was done with both values (2.71 and 3.2 g/cm³) and displayed in the Figure 7A.

The same estimation was done from the equation given by Holmboe et al. (2012) considering planar surfaces and total surface area (S_a) :

$$d_{max}(001) = \frac{1}{(\rho_d \times \frac{S_a}{2})} - d_{(001)d} \quad \text{Equation 2}$$

In this work S_a was considered at a value of 660 m²/g, obtained from water desorption isotherm (saturated state) on Kunipia-G sample (Massat et al., 2016). Figure 7 displays the $d_{max}(001)$ calculated from Equation 1 and 2 according to dry densities. The estimation from both equation were in quite good agreement when considering a solid density of 3.2 g/cm³. Average basal spacing obtained from the present data were plotted on Figure 7. At a density of 1.8 g/cm³, the average basal spacing was coherent with theoretical estimation (with a solid density of 3 g/cm³), meaning that the total porosity corresponded to the interlayer spacing. At a density of 1.5 g/cm³, the calculated average basal spacing of 16.1 Å implied that interlayer volume represents 80% of the total porosity. In a similar way, based on geometric assumptions, Liu (2013) proposed a model, which enabled, among others properties, estimating the distance between montmorillonite particles. The formalism took care of the void ratio and numbers of layers (n_s) constituting a montmorillonite stack. The expression considered an average and homogeneous interlayer distance. Interparticle distance (d_{ip}) were calculated according to dry

densities (variable void ratio) for different n_s and with an average interlayer distance of 16 Å, coherent with the results of the present work (Table 3). The results are shown in the Figure 7. Interlayer distances, acquired from the four sets of experiment at saturation, were reported in Figure 7. This comparison between estimated interparticle and measured average interlayer distances allowed confirming that at a density of 1.8 g/cm³, the interparticle distance equaled the interlayer one, meaning that all the porosity was occupied by the interlayer.

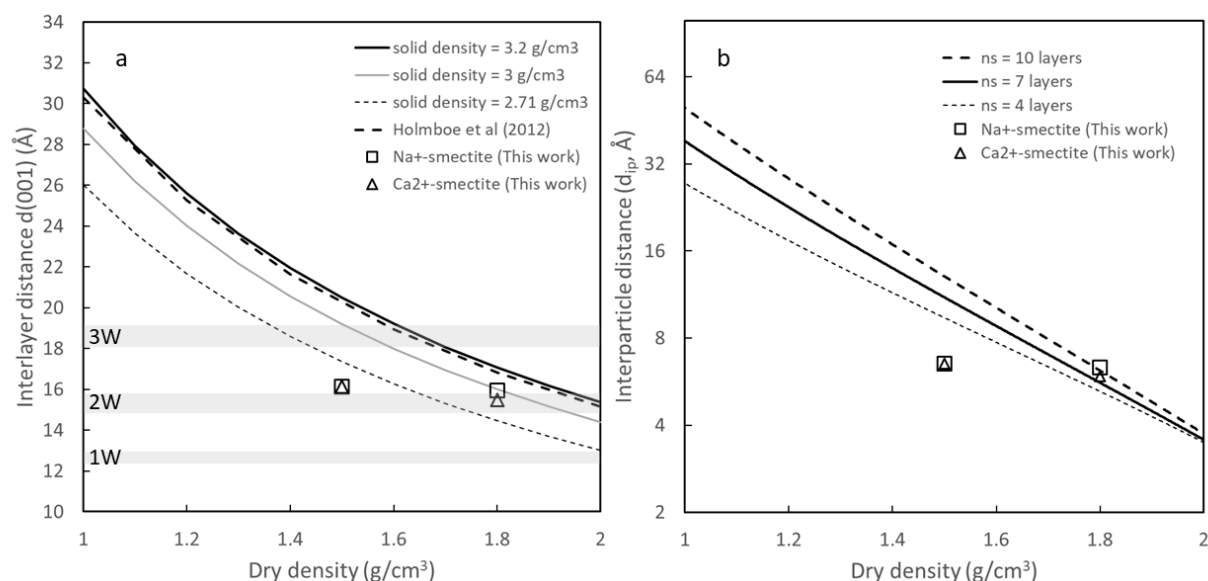


Figure 7 A-Theoretical interlayer distance considering that total porosity was assumed by the interlayer according to the dry density. The theoretical interlayer distance for 1W, 2W and 3W states were added as indication. B-Theoretical interparticle distance according to the dry density.

4. Conclusion

A miniaturized oedometer set up was developed in the present work to acquire in operando and in real time coupled data of swelling pressure and WAXS pattern to follow the hydration of the smectites, without any volume deformation. Na⁺- and Ca²⁺-smectite, compacted at dry densities of 1.5 and 1.8 g/cm³, were used to give insights into the dynamic evolution of the compacted montmorillonite-water system from a dry to a saturated state. All the WAXS data were modeled and provided quantitative data in the proportion of interlayer water types over time and at saturation.

The combined acquisitions of laboratory-scale WAXS patterns and swelling pressure allowed thus deciphering a sequence of hydration correlated to the stepwise evolution of the smectite capacity at low density (i.e. 1.5 g/cm³). The sharp rise of swelling pressure was concomitant

with the development of 1W layer, up to the formation of 2W layers. At this step, the development of the 3W layers was correlated to the second increase of swelling pressure, up to the steady state. Hydration of divalent cation led in faster transition from the 1 to the 2W layers and thus in the rise of swelling pressure and also in higher swelling capacity. The latter could be related to the higher ratio of 3W layers. At saturation, the interstratification of 2W and 3W layers was modeled for the four set of experiments with more or less 1W and 0W layers. The ratio depended on the densities, with a decrease of 3W layers with increasing density, correlated to the increase of 1 and 0W layers.

These sets of data contributed to improve our knowledge in the microstructure of compacted and water saturated smectite, which was a proxy of bentonite. From the overall crystalline swelling calculated from the acquired data (Table 3), the density of smectite particle could be estimated to be close to 3 g/cm³ at saturation. At a density of 1.8 g/cm³, the overall crystalline swelling of 16 Å confirmed that the total porosity was controlled by the interlayer with an interlayer thickness of 0.64 nm.

Over these results, the successful development of this miniaturized oedometer coupled to laboratory-scale SAXS/WAXS acquisitions and the quantitative distribution of water interlayer type gave access to high quality in situ diffraction data of hydrated swelling clay materials under confined conditions. In situ and operando oedometer experiments will allow to acquire hydration data in real time and provide key insight in the crystalline/osmotic mechanism of engineered barriers.

Acknowledgement

This research was performed in the framework of the EURAD project – WP7 HITEC (<http://www.ejp-eurad.eu/>), which receives funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 847593. The authors gratefully acknowledge Rémi Champallier for providing experimental support for the combined WAXS/swelling measurement at the ISTO laboratory. The authors acknowledge support from

both LabEx VOLTAIRE (ANR-10-LABX-100-01) and EquipEx PLANEX (ANR-11-EQPX-0036) projects.

5. References

- Bag, R., Rabbani, A., 2017. Effect of temperature on swelling pressure and compressibility characteristics of soil. *Applied Clay Science* 136, 1-7.
- Bérend, I., Cases, J.-M., François, M., Uriot, J.-P., Michot, L., Masion, A., Thomas, F., 1995. Mechanism of Adsorption and Desorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonites: 2. The Li+ Na+, K+, Rb+ and Cs+-Exchanged Forms. *Clays and Clay Minerals* 43, 324-336.
- Bergaya, F., Lagaly, G., 2013. *Handbook of Clay Science*, second edition ed.
- Cases, J.M., Berend, I., Besson, G., Francois, M., Uriot, J.P., Thomas, F., Poirier, J.E., 1992. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. 1. The sodium-exchanged form. *Langmuir* 8, 2730-2739.
- Chapman, D.L., 1913. LI. A contribution to the theory of electrocapillarity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 25, 475-481.
- Cho, W.-J., Lee, J.-O., Kang, C.-H., 2000. Influence of temperature elevation on the sealing performance of a potential buffer material for a high-level radioactive waste repository. *Annals of Nuclear Energy* 27, 1271-1284.
- Dazas, B., Ferrage, E., Delville, A., Lanson, B., 2014. Interlayer structure model of tri-hydrated low-charge smectite by X-ray diffraction and Monte Carlo modeling in the Grand Canonical ensemble. *American Mineralogist* 99, 1724-1735.
- Dazas, B., Lanson, B., Delville, A., Robert, J.-L., Komarneni, S., Michot, L.J., Ferrage, E., 2015. Influence of Tetrahedral Layer Charge on the Organization of Interlayer Water and Ions in Synthetic Na-Saturated Smectites. *The Journal of Physical Chemistry C* 119, 4158-4172.
- Devineau, K., Bihannic, I., Michot, L., Villieras, F., Masrouri, F., Cuisinier, O., Fragneto, G., Michau, N., 2006. In situ neutron diffraction analysis of the influence of geometric confinement on crystalline swelling of montmorillonite. *Applied Clay Science* 31, 76-84.
- Emmerich, K., Giraudo, N., Schuhmann, R., Schnetzer, F., Kaden, H., Thissen, P., 2018. On the Prediction of Water Contents in Na-Saturated Dioctahedral Smectites. *The Journal of Physical Chemistry C* 122, 7484-7493.
- Fernández, A.M., Rivas, P., 2005. Analysis and distribution of waters in the compacted FEBEX bentonite: pore water chemistry and adsorbed water properties, in: Alonso, L.E. (Ed.), *Advances in Understanding Engineered Clay Barriers*. Taylor and Francis Group, Barcelona, pp. 257-275.
- Ferrage, E., 2016. Investigation of the Interlayer Organization of Water And Ions in Smectite from the Combined Use of Diffraction Experiments and Molecular Simulations. A Review of Methodology, Applications, and Perspectives. *Clays and Clay Minerals* 64, 348-373.
- Ferrage, E., Lanson, B., Malikova, N., Plancon, A., Sakharov, B.A., Drits, V.A., 2005a. New insights on the distribution of interlayer water in bi-hydrated smectite from X-ray diffraction profile modeling of 00l reflections. *Chemistry of Materials* 17, 3499-3512.
- Ferrage, E., Lanson, B., Michot, L.J., Robert, J.L., 2010. Hydration Properties and Interlayer Organization of Water and Ions in Synthetic Na-Smectite with Tetrahedral Layer Charge. Part 1. Results from X-ray Diffraction Profile Modeling. *Journal of Physical Chemistry C* 114, 4515-4526.
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., Drits, V.A., 2005b. Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist* 90, 1358-1374.
- Ferrage, E., Sakharov, B.A., Michot, L.J., Delville, A., Bauer, A., Lanson, B., Grangeon, S., Frapper, G., Jimenez-Ruiz, M., Cuello, G.J., 2011a. Hydration Properties and Interlayer Organization of Water and Ions in Synthetic Na-Smectite with Tetrahedral Layer Charge. Part 2. Toward a Precise Coupling between Molecular Simulations and Diffraction Data. *Journal of Physical Chemistry C* 115, 1867-1881.

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

Gens, A., Vallejan, B., Sánchez, M., Imbert, C., Villar, M.V., Geet, M.V., 2011. Hydromechanical behaviour of a heterogeneous compacted soil: experimental observations and modelling. *Geotechnique* 61, 367-386.

Glaeser, R., Méring, J., 1954. Sur le rôle de la valence des cations échangeables dans la montmorillonite. *Bulletin de Minéralogie*, 519-530.

Glaeser, R., Méring, J., 1968. Domaines d'hydratation des smectites. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* 267, 463-466.

Gonçalvès, J., Trémosa, J., 2010. Estimating thermo-osmotic coefficients in clay-rocks: I. Theoretical insights. *Journal of Colloid and Interface Science* 342, 166-174.

Gouy, G., 1916. Sur la fonction électrocapillaire. *Ann. Phys.* 9, 5-36.

Gouy, M., 1910. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys. Theor. Appl.* 9, 457-468.

Harward, M.E., Brindley, G.W., 1964. Swelling Properties of Synthetic Smectites in Relation to Lattice Substitutions. *Clays and Clay Minerals* 13, 209-222.

Harward, M.E., Carstea, D.D., 1967. Properties of Vermiculites and Smectites: Expansion and Collapse. *Clays and Clay Minerals* 15, 179-179.

Holmboe, M., Wold, S., Jonsson, M., 2012. Porosity investigation of compacted bentonite using XRD profile modeling. *Journal of Contaminant Hydrology* 128, 19-32.

Ichikawa, Y., Kawamura, K., Theramast, N., Kitayama, K., 2004. Secondary and tertial consolidation of bentonite clay: consolidation test, molecular dynamics simulation and multiscale homogenization analysis. *Mechanics of Materials* 36, 487-513.

Imbert, C., Villar, M.V., 2006. Hydro-mechanical response of a bentonite pellets/powder mixture upon infiltration. *Applied Clay Science* 32, 197-209.

Jellander, R., Marčelja, S., Quirk, J.P., 1988. Attractive double-layer interactions between calcium clay particles. *Journal of Colloid and Interface Science* 126, 194-211.

Karnland, O., Olsson, S., Nilsson, U., 2006. Mineralogy and sealing properties of various bentonites and smectite-rich clay materials, Sweden.

Kelch, S.E., Ferrage, E., Lanson, B., Charlet, L., Aristilde, L., 2019. Water Trapping Dynamics in Carbohydrate-Populated Smectite Interlayer Nanopores. *The Journal of Physical Chemistry C* 123, 28816-28827.

Kelch, S.E., Youngman, R.E., Ferrage, E., Basinski, J.J., Wang, J., Aristilde, L., 2021. Quantitative Spectroscopic Analysis of Water Populations in the Hydrated Nanopore Environments of a Natural Montmorillonite. *The Journal of Physical Chemistry C* 125, 26552-26565.

Komine, H., Ogata, N., 2003. New equations for swelling characteristics of bentonite-based buffer materials. *Canadian Geotechnical Journal* 40, 460-475.

Kozaki, T., Saito, N., Fujishima, A., Sato, S., Ohashi, H., 1998. Activation energy for diffusion of chloride ions in compacted sodium montmorillonite. *Journal of Contaminant Hydrology* 35, 67-75.

Kozaki, T., Sato, Y., Nakajima, M., Kato, H., Sato, S., Ohashi, H., 1999. Effect of particle size on the diffusion behavior of some radionuclides in compacted bentonite. *Journal of Nuclear Materials* 270, 265-272.

Kozaki, T., Sawaguchi, T., Fujishima, A., Sato, S., 2010. Effect of exchangeable cations on apparent diffusion of Ca²⁺ ions in Na- and Ca-montmorillonite mixtures. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 35, 254-258.

Lagaly, C., 1993. From Clay Mineral crystals to colloidal clay mineral dispersions. *Surfactant Science Series, Coagulation and Flocculation* 47, 427-494.

Laird, D.A., 1996. Model for Crystalline Swelling of 2:1 Phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals* 44, 553-559.

Laird, D.A., 2006. Influence of layer charge on swelling of smectites. *Applied Clay Science* 34, 74-87.

Laird, D.A., Shang, C., Thompson, M.L., 1995. Hysteresis in Crystalline Swelling of Smectites. *Journal of Colloid and Interface Science* 171, 240-245.

Likos, W.J., Wayllace, A., 2010. Porosity Evolution of Free and Confined Bentonites during Interlayer Hydration. *Clays and Clay Minerals* 58, 399-414.

Liu, L., 2013. Prediction of swelling pressures of different types of bentonite in dilute solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 434, 303-318.

Lubetkin, S.D., Middleton, S.R., Ottewill, R.H., Barnes, P.J., Nadeau, P., Fripiat, J., Fowden, L., Barrer, R.M., Tinker, P.B., 1984. Some properties of clay-water dispersions. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 311, 353-368.

Luckham, P.F., Rossi, S., 1999. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science* 82, 43-92.

Madsen, F.T., 1998. Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay Minerals* 33, 109-129.

Massat, L., Cuisinier, O., Bihannic, I., Claret, F., Pelletier, M., Masrouri, F., Gaboreau, S., 2016. Swelling pressure development and inter-aggregate porosity evolution upon hydration of a compacted swelling clay. *Applied Clay Science* 124, 197-210.

Meleshyn, A., Bunnenberg, C., 2005. The gap between crystalline and osmotic swelling of Na-montmorillonite: A Monte Carlo study. *The Journal of Chemical Physics* 122, 034705.

Michot, L.J., Bihannic, I., Porsch, K., Maddi, S., Baravian, C., Mougél, J., Levitz, P., 2004. Phase Diagrams of Wyoming Na-Montmorillonite Clay. Influence of Particle Anisotropy. *Langmuir* 20, 10829-10837.

Mooney, R.W., Keenan, A.G., Wood, L.A., 1952. Adsorption of Water Vapor by Montmorillonite. II. Effect of Exchangeable Ions and Lattice Swelling as Measured by X-Ray Diffraction. *Journal of the American Chemical Society* 74, 1371-1374.

Muurinen, A., 2009. Studies on the chemical conditions and microstructure in reference bentonites of alternative buffer materials project (ABM) in Äspö, in: Report, P.W. (Ed.), Posiva Working Report. Posiva, Äspö, p. 46.

Muurinen, A., Karnland, O., Lehtikainen, J., 2004. Ion concentration caused by an external solution into the porewater of compacted bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 29, 119-127.

Norrish, K., 1954. Crystalline Swelling of Montmorillonite: Manner of Swelling of Montmorillonite. *Nature* 173, 256-257.

Pusch, R., 1982. Mineral-water interactions and their influence on the physical behavior of highly compacted Na bentonite. *Canadian Geotechnical Journal* 19, 381-387.

Pusch, R., Karnland, O., Hoekmark, H., 1990. GMM - a general microstructural model for qualitative and quantitative studies of smectite clays, Sweden, p. 95.

Saiyouri, N., Tessier, D., Hicher, P.Y., 2018. Experimental study of swelling in unsaturated compacted clays. *Clay Minerals* 39, 469-479.

Sakharov, B.A., Naumov, A.S., Drits, V.A., 1982. X-ray diffraction by mixed-layer structures with a random distribution of stacking faults. *Soviet Physics Doklady* 27, 523.

Sato, H., 2008. Thermodynamic model on swelling of bentonite buffer and backfill materials. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 33, S538-S543.

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

Sauzeat, E., Guillaume, D., Villieras, F., Dubessy, J., Francois, M., Pfeiffert, C., Pelletier, M., Ruck, R., Barrès, O., Yvon, J., Cathelineau, M., 2001. Caractérisation minéralogique, cristallographique et texturale de l'argile MX-80. CREGU, p. 95.

Schanz, T., Tripathy, S., 2009. Swelling pressure of a divalent-rich bentonite: Diffuse double-layer theory revisited. *Water Resources Research* 45.

Segad, M., Jönsson, B., Cabane, B., 2012. Tactoid Formation in Montmorillonite. *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 25425-25433.

Sposito, G., Prost, R., 1982. Structure of water adsorbed on smectites. *Chemical Reviews* 82, 553-573.

Stern, O., 1924. ZUR THEORIE DER ELEKTROLYTISCHEN DOPPELSCHICHT. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 30, 508-516.

Takahashi, Y., Kawamura, K., Sato, T., Kobayashi, I., Ichikawa, Y., 2015. In situ X-ray diffraction observation of smectite hydration under constant volume. *Journal of Nuclear Science and Technology* 52, 1470-1479.

Tamura, K., Yamada, H., Nakazawa, H., 2000. Stepwise Hydration of High-Quality Synthetic Smectite with Various Cations. *Clays and Clay Minerals* 48, 400-404.

Torikai, Y., Sato, S., Ohashi, H., 1996. Thermodynamic Properties of Water in Compacted Sodium Montmorillonite. *Nuclear Technology* 115, 73-80.

Viani, B.E., Low, P.F., Roth, C.B., 1983. Direct measurement of the relation between interlayer force and interlayer distance in the swelling of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 96, 229-244.

Villar, M.V., 2007. Water retention of two natural compacted bentonites. *Clays and Clay Minerals* 55, 311-322.

Villar, M.V., Gomez-Espina, R., Gutierrez-Nebot, L., 2012. Basal spacings of smectite in compacted bentonite. *Applied Clay Science* 65-66, 95-105.

Wang, H., Ito, D., Shirakawabe, T., Ruan, K., Komine, H., On swelling behaviours of a bentonite under different water contents. *Géotechnique* 0, 1-17.

Wang, H., Komine, H., Gotoh, T., 2022. A swelling pressure cell for X-ray diffraction test. *Géotechnique* 72, 675-686.

Wang, Z., Liu, L., Neretnieks, I., 2011. A novel method to describe the interaction pressure between charged plates with application of the weighted correlation approach. *The Journal of Chemical Physics* 135.

Warr, L., Berger, J., 2007. Hydration of bentonite in natural waters: Application of “confined volume” wet-cell X-ray diffractometry. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 32, 247-258.

Watanabe, T., Sato, T., 1988. Expansion characteristics of montmorillonite and saponite under various relative humidity conditions. *Clay Science* 7, 129-138.

Wilson, J., Cuadros, J., Cressey, G., 2004. An In situ Time-Resolved XRD-PSD Investigation into Na-Montmorillonite Interlayer and Particle Rearrangement during Dehydration. *Clays and Clay Minerals* 52, 180-191.

Yamada, H., Nakazawa, H., Hashizume, H., Shimomura, S., Watanabe, T., 1994. Hydration Behavior Of Na-Smectite Crystals Synthesized At High Pressure And High Temperature. *Clays and Clay Minerals* 42, 77-80.

Zhang, Z.Z., Low, P.F., 1989. Relation between the heat of immersion and the initial water content of Li-, Na-, and K-montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 133, 461-472.

Roy CHAAYA

COUPLAGE ENTRE PROCESSUS MECANIQUES ET CHIMIQUES LORS DE L'HYDRATATION D'UNE BENTONITE EN TEMPERATURE

Résumé :

Les matériaux argileux naturels ou ouvragés sont utilisés dans de nombreux environnements sensibles autour de l'usage et de l'exploitation du sol et du sous-sol (stockage d'énergie, de déchets radioactifs, séquestration du CO₂). Les propriétés géochimiques et mécaniques des argiles, notamment les bentonites, font l'objet d'études depuis des décennies pour le stockage à long terme des déchets nucléaires dans des formations géologiques. En effet, la faible perméabilité et le potentiel de gonflement des matériaux argileux assure au moins une partie des fonctions de sûreté pour le confinement des radionucléides.

Si l'activité de l'eau ou la chimie de l'eau sont connues pour affecter les propriétés de gonflement des bentonites, très peu d'études ont été menées sur l'effet de la température sur l'hydratation. L'effet de la température sur le comportement gonflant des bentonites reste ainsi un sujet de recherche peu étudié, alors que ces matériaux pourraient être exposés à des températures proches de 100°C au niveau des alvéoles de stockage. Ainsi, cette thèse s'intéresse au gonflement des argiles lorsqu'elles sont hydratées à des températures pouvant atteindre 150°C.

Le gonflement des argiles résulte des interactions eau-smectite à différentes échelles, de l'espace interfoliaire à l'espace interparticulaire, et est fonction des conditions physico-chimiques à la surface des feuillets. On cherche ainsi à évaluer expérimentalement l'effet de la température sur l'hydratation à différentes échelles d'interaction eau/argile, à savoir la composante cristalline et osmotique responsables du gonflement des bentonites. Dans ce contexte, des cellules œdométriques miniaturisées ont été développées pour pouvoir réaliser simultanément des mesures de pression de gonflement et des analyses de diffraction de rayons X aux grands angles (WAXS) au cours de l'hydratation à volume constant. On peut ainsi suivre l'évolution de la microstructure à l'échelle sub-nanométrique avec la distribution des couches moléculaires d'eau adsorbées entre les feuillets.

Des essais de gonflement drainés à volume constant ont été réalisés sur des échantillons de montmorillonites (Kunipia-G (Na) et Kunipia-G (Ca)) compactés à des densités apparentes sèches de 1,4 ; 1,5 ; 1,6 et 1,8 g/cm³ et hydratées à des températures de 25°C à 150°C.

Les résultats montrent qu'une augmentation de la température de 25°C à 100°C provoque une diminution de la pression de gonflement de la Kunipia-Na. Par contre, la pression de gonflement de la Kunipia-Ca demeure quasi constante. Il faut atteindre une température de 150°C pour observer une diminution de la pression de gonflement de la forme calcique alors que la pression s'effondre à 150°C pour la forme sodique. Nos essais montrent également que la pression de gonflement diminue d'autant plus avec la température que la densité est élevée. Ces résultats sont corroborés par des isothermes d'adsorption d'eau acquises, pour des montmorillonites saturées sodiques ou calciques, à l'état compacté, à 25°C et 42°C qui montrent une diminution de la capacité de rétention d'eau pour la Kunipia-Na avec l'augmentation de la température. Ces données sont confrontées à des modèles thermodynamiques sur l'hydratation des argiles pour expliquer le comportement macroscopique des argiles sous l'effet de la température.

L'interprétation de ces résultats suggère que la température impacte principalement le gonflement cristallin des smectites sodiques et calciques pour des milieux compactés (> 1,2 g/cm³). Les différences mesurées entre ces matériaux sont potentiellement liées à une affinité à l'eau différente des cations Na⁺ et Ca²⁺ avec la température. L'hypothèse que la diminution de la pression cristalline avec la température explique la baisse observée de la pression de gonflement est renforcée par le fait que la température induit une légère augmentation de la pression osmotique.

Mots clés : pression de gonflement, température, hydratation, bentonite.

COUPLING OF MECHANICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF BENTONITE UPON HYDRATION IN TEMPERATURE

Summary :

Natural and engineered clay materials are used in many sensitive environments for the use and exploitation of soil and subsoil (energy and radioactive waste storage, CO₂ sequestration). The geochemical and mechanical properties of clays, especially bentonites, were studied for decades for the long-term disposal of nuclear waste in geological repositories. In fact, the low permeability and the swelling potential of clay materials ensures at least part of the safety functions for radionuclide confinement.

While water activity or water chemistry are known to impact the swelling capacity of bentonites, very few studies have been conducted regarding the effect of temperature on hydration. The effect of temperature on hydration and thus on swelling of bentonites remains poorly documented, while these barriers could be exposed to temperatures close to 100°C in the near field of radioactive waste. Hence, this thesis focuses on the swelling of smectite when hydrated at temperatures up to 150°C.

The swelling of smectite results from water-smectite interactions at different scales, from interlayer to interparticle space, and depends of the physicochemical conditions at the surface of the layers. Therefore, we aim to evaluate experimentally the effect of temperature on hydration at different scales of water-smectite interaction, mainly the crystalline and osmotic swelling regime. In this context, miniaturized odometer cells were developed to simultaneously obtain swelling pressure measurements and in-operando wide angle X-ray scattering (WAXS) characterization during hydration at constant volume. We can thus follow the evolution of the microstructure at the sub-nanometric scale by monitoring the distribution of the different interlayer water types.

Oedometric swelling experiments under drained conditions were performed on montmorillonite samples (Kunipia-G (Na) and Kunipia-G (Ca)) compacted at apparent dry densities of 1.4; 1.5; 1.6 and 1.8 g/cm³ and hydrated at temperatures ranging from 25°C to 150°C.

Results show that an increase in temperature from 25°C to 100°C induces a decrease in the swelling pressure of Na-Kunipia. However, the swelling pressure of Ca-Kunipia remains almost constant. A temperature of 150°C is necessary to observe a decrease of the swelling pressure in the Ca-form, whereas the pressure collapses at 150°C for the sodium one. Our results also show that the effect of temperature is more pronounced with increasing density. These results are in agreement with water adsorption isotherms acquired, for saturated sodium or calcium montmorillonites, under confined conditions, at 25°C and 42°C showing a decrease in water retention capacity for Na-Kunipia with increasing temperature. These data are compared with thermodynamic models for clay hydration in order to explain the macroscopic behavior of clays under the effect of temperature.

These results suggests that temperature mainly impacts the crystalline swelling of both Na and Ca smectites in compacted forms (> 1.2 g/cm³). The measured differences between both homoionized materials are potentially related to a different water affinity according to cation valency as a function of temperature. Assuming that the decrease of crystalline swelling with temperature explains the observed decrease of swelling pressure is enhanced by the fact that a temperature increase induces a slight increase of osmotic swelling.

Keywords : swelling pressure, temperature, hydration, bentonite.



Bureau de recherches géologiques et minières

3 Avenue Claude-Guillemin - 45060 Orléans - France

