

## THÈSE

Pour l'obtention du grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS  
UFR des sciences fondamentales et appliquées  
Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers - IC2MP  
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac  
Secteur de recherche : Terre solide et enveloppe superficielle

Présentée par :  
Michaël Faurel

### **Conception et mise en place d'expériences de diffusion de l'eau et de solutés dans des milieux poreux modèles d'argiles gonflantes**

Directeur(s) de Thèse :  
Alain Meunier, Dimitri Prêt

Soutenue le 19 décembre 2012 devant le jury

#### Jury :

Président	<b>Jocelyne Brendle</b>	Professeur des Universités, Université de Mulhouse
Rapporteur	<b>Frédéric Villiéras</b>	Directeur de recherche CNRS, LEM de Nancy
Rapporteur	<b>Sébastien Savoye</b>	Ingénieur de recherche, CEA L3MR, Saclay
Membre	<b>Alain Meunier</b>	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Membre	<b>Dimitri Prêt</b>	Maître de conférences, Université de Poitiers
Membre	<b>Emmanuel Tertre</b>	Maître de conférences, Université de Poitiers

#### **Pour citer cette thèse :**

Michaël Faurel. *Conception et mise en place d'expériences de diffusion de l'eau et de solutés dans des milieux poreux modèles d'argiles gonflantes* [En ligne]. Thèse Terre solide et enveloppe superficielle. Poitiers : Université de Poitiers, 2012. Disponible sur Internet <<http://theses.univ-poitiers.fr>>

# THESE

Pour l'obtention du Grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS**

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)  
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale : Sciences pour l'Environnement Gay Lussac  
Secteur de Recherche : Terre solide et enveloppe superficielle

Présentée par :

Michaël FAUREL

*Maître ès Sciences*

\*\*\*\*\*

## Conception et mise en place d'expériences de diffusion de l'eau et de solutés dans des milieux poreux modèles d'argiles gonflantes

\*\*\*\*\*

Directeur de Thèse : Alain Meunier

Co-directeur de thèse : Dimitri Prêt

\*\*\*\*\*

Soutenue prévue le 19 décembre 2012 devant la Commission d'Examen

\*\*\*\*\*

### JURY

<b>F. Villieras</b>	Directeur de recherche CNRS, LEM Nancy	Rapporteur
<b>S. Savoye</b>	Ingénieur de recherche HDR, CEA L3MR Saclay	Rapporteur
<b>J. Brendlé-Miehé</b>	Professeur, Université de Haute-Alsace	Examineur
<b>E. Tertre</b>	Maître de conférences, Université de Poitiers	Examineur
<b>A. Meunier</b>	Professeur, Université de Poitiers	Directeur de thèse
<b>D. Prêt</b>	Maître de conférences, Université de Poitiers	Co-directeur



---

# Sommaire

<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Etude bibliographique sur la diffusion de l'eau et de quelques anions dans des minéraux argileux</b> .....	<b>5</b>
I.1-Classification des minéraux argileux .....	5
I.2-Principes de la diffusion .....	8
1.2.1 Diffusion moléculaire en solution aqueuse.....	8
1.2.2 Diffusion moléculaire dans un milieu poreux.....	9
I.3-Dispositifs expérimentaux pour mesurer des coefficients de diffusion effectifs à l'échelle macroscopique.....	12
I.3.1 Principe d'une expérience de « through diffusion ».....	13
I.3.2 Dispositifs récemment proposés dans la littérature pour mener des expériences de « through diffusion ». ....	17
I.4-Etudes de la diffusion de l'eau dans des minéraux argileux gonflants.....	20
I.4.1 A l'échelle macroscopique .....	20
I.4.2 A l'échelle microscopique .....	22
I.4.3 Couplage échelles microscopiques/macroscopiques.....	23
I.5-Etudes de la diffusion d'anions « halogénures » (Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> ) dans des minéraux argileux gonflants .....	24
<b>Chapitre II : Choix du milieu poreux modèle d'argile gonflante et caractérisation associée</b> .....	<b>27</b>
II.1-Choix du milieu poreux modèle d'argile gonflante.....	27

II.2-Propriétés d'hydratation et de gonflement de la vermiculite de Santa Olalla saturée Na en conditions non saturées en eau.....	29
II.2.1 Gonflement cristallin et bilan de distribution des différents types d'eau.....	29
II.2.2 Comparaison entre gonflement cristallin et gonflement macroscopique.....	32
II.3-Préparation et caractérisation de milieux modèles d'argile gonflante à partir de vermiculite triée en taille.....	33
II.3.1 Broyage par sonication et fractionnement granulométrique de la vermiculite de Santa Olalla naturelle.....	33
II.3.2 Analyse morphologique et cristallographique des particules de vermiculite triées en tailles et obtenues par sonication.....	35
II.3.3 Comportement des fractions de vermiculite triées en taille en conditions saturées en eau après saturation Na.....	38
II.3.4 Anisotropie d'orientation des particules dans les milieux poreux modèles de vermiculite Na.....	40
II.4-Ce qu'il faut retenir des principales propriétés physico-chimiques des milieux poreux modèles considérés .....	43
<b>Chapitre III : Dispositif expérimental de diffusion et validité.....</b>	<b>45</b>
III.1-Dispositif expérimental de diffusion.....	45
III.1.1 Conception de la cellule.....	45
III.1.2 Optimisation mécanique de la cellule .....	47
III.1.3 Mise en place des échantillons dans la cellule.....	50
i) Préparation par voie sèche .....	50
ii) Préparation par voie humide .....	52
III.1.4 Dispositif de l'expérience de through-diffusion.....	53
III.2- Méthodes d'analyse .....	55
III.2.1 Analyseur d'isotope d'eau liquide (LWIA).....	55
III.2.2 Chromatographie ionique en phase liquide pour le brome .....	57
III.2.3 Méthodes pour calculer les flux diffusés lors des expériences de « through diffusion ».....	58
III.2.4 Radiographie aux rayons X .....	59
III.3- Validation du dispositif expérimental .....	60
III.3.1 Vérification de l'homogénéité des échantillons par radiographie aux rayons X.....	60

i) Préparation par voie sèche .....	61
ii) Préparation par voie humide .....	63
iii) Compaction.....	68
iv) Vérification du confinement.....	69
III.3.2 Test des débits.....	71
III.3.3 Test d'advection .....	72
III.3.4 Tests osmotique et de diffusion de sel .....	74
<b>Chapitre IV : Premiers résultats d'expériences de diffusion et discussion</b>	
<b>associée .....</b>	<b>77</b>
IV.1-Présentation des expériences réalisées et stratégie de modélisation.....	77
IV.1.1 Choix des échantillons et objectifs .....	77
IV.1.2 Stratégie considérée pour modéliser les résultats de diffusion.....	79
IV.2-Diffusion de H <sub>2</sub> O dans un échantillon de kaolinite KGa-2.....	80
IV.3-Diffusion de Br <sup>-</sup> dans les milieux poreux modèles de vermiculite-Na de Santa Olalla .....	84
IV.3.1 Diffusion de Br <sup>-</sup> dans la fraction 10-20 µm de vermiculite-Na.....	85
IV.3.2 Diffusion de Br <sup>-</sup> dans la fraction 1-2 µm de vermiculite-Na à deux densités apparentes .....	88
<b>Conclusions &amp; Perspectives .....</b>	<b>97</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>101</b>
<b>Annexe .....</b>	<b>113</b>
Article : Morphological properties of vermiculite particles in size-selected fractions obtained by sonication	



# Introduction

Les propriétés physico-chimiques des matériaux géologiques présents à la surface de la Terre et à sa subsurface (roches, sols) sont fortement liées à celles des minéraux qu'ils contiennent, en particulier vis-à-vis de leurs propriétés de dissolution/précipitation, d'hydratation et de sorption d'éléments. Pour anticiper les modifications des propriétés des matériaux géologiques dans le temps et l'espace sous l'action de perturbations chimiques, thermiques, mécaniques et/ou hydriques, il est nécessaire de pouvoir prédire le transport réactif des espèces mobiles qui y sont présentes (eau, espèces chimiques dissoutes, colloïdes). Dans le cas de roches sédimentaires argileuses ou bien de barrières ouvragées compactées riches en argiles, le processus de transport dominant est la diffusion (peu ou pas d'advection), en lien avec les faibles perméabilités intrinsèques généralement rencontrées dans ces milieux (de  $10^{-22}$  à  $10^{-18}$  m<sup>2</sup> pour une bentonite selon Marty (2006) par exemple).

L'amélioration de notre compréhension des mécanismes de diffusion d'eau et de solutés dans les milieux naturels complexes nécessite d'intégrer différentes informations, telles que la minéralogie, la texture du matériau et les réactions chimiques qui s'y opèrent. Les minéraux argileux, de par leur petite taille et leur grande surface spécifique, sont connus pour être parmi les composants inorganiques les plus réactifs des milieux naturels de surface (sol, roches altérées). Parmi ces minéraux argileux, les espèces gonflantes (smectites) présentent de plus la capacité d'adsorber de l'eau et des ions dans leur structure cristalline. Pour ces raisons, les argiles gonflantes, même en faibles proportions, peuvent contrôler en grande partie les propriétés physiques et chimiques des environnements/roches dans lesquels elles sont présentes (Tessier et al., 1992; Harris et al., 1994; Vasseur et al., 1995; Tertre et al., 2009 parmi d'autres). Enfin, les minéraux argileux possèdent généralement une morphologie de plaquettes plus ou moins souples qui conduit le plus souvent à des textures spécifiques, le plus souvent anisotropes, des roches ou sols dans lesquels ils sont présents. Ceci peut donc impacter fortement les chemins préférentiels de diffusion d'eau et de solutés dans les

environnements dans lesquels elles sont présentes (par exemple dans une argilite selon Robinet, 2009).

Plusieurs études expérimentales ont porté sur la diffusion de l'eau et de solutés dans des roches naturelles plus ou moins complexes (granite, argilite, basalte, etc...). Pour une espèce chimique et une température donnée, ces travaux ont systématiquement montré des coefficients de diffusion effectifs plus faibles que ceux obtenus dans l'eau pure (Sato et al., 1997; Boving et al., 2001). L'impact de la distribution spatiale de la phase argileuse et des autres minéraux présents complique fortement l'interprétation des données macroscopiques de diffusion (Robinet et al., 2012). Par ailleurs, de nombreuses études ont été réalisées pour comprendre la diffusion de l'eau et de solutés dans des échantillons reconstitués et composés d'un seul type de minéral argileux (illite, kaolinite, smectite). Dans ce cadre, pour une même densité apparente, les coefficients de diffusion effectifs les plus faibles, pour une espèce chimique donnée neutre (eau) ou anionique, ont été obtenus pour des argiles gonflantes (González Sánchez et al., 2008; Glaus et al., 2010). Dans le cas des espèces cationiques, leur diffusion peut être au contraire plus rapide pour des argiles gonflantes. Par conséquent, la diffusion dans ces minéraux, même si ceux-ci sont parfois présents en faibles quantités dans certains matériaux géologiques de surface, peut contrôler la vitesse globale de diffusion dans ces systèmes. Ainsi étudier les processus de diffusion dans des échantillons uniquement constitués d'argiles gonflantes pures est crucial pour mieux comprendre la diffusion de l'eau et des solutés, aussi bien dans des roches sédimentaires riches en argile (argilite) que dans d'autres type de roches (granite, basalte) dans lesquelles les argiles gonflantes ne sont pas les minéraux majoritaires.

Les travaux entrepris dans le cadre de cette thèse consistent à concevoir et mettre en place un dispositif expérimental permettant l'étude de la diffusion de l'eau et de solutés dans des milieux poreux modèles d'argiles gonflantes. Le manuscrit se compose de quatre chapitres :

- Le premier chapitre présente des définitions, non exhaustives, de cristallographie des minéraux argileux ainsi que les principales notions nécessaires pour étudier la diffusion d'un soluté dans des solides poreux. Puis, différents dispositifs expérimentaux proposés dans la littérature pour étudier la diffusion d'un soluté (ou de l'eau) dans des solides poreux sont reportés. Les formalismes mathématiques les plus souvent utilisés pour interpréter les résultats obtenus avec ces types de dispositifs sont également décrits. Enfin, ce chapitre détaille les données disponibles dans la littérature traitant de l'influence de différents paramètres physico-chimiques (porosité de l'échantillon,

anisotropie d'organisation et taille des particules, force ionique de la solution, etc...) sur les coefficients de diffusion effectifs des isotopes de l'eau (HTO essentiellement) et de quelques anions halogénés ( $\text{Cl}^-$  essentiellement) dans des argiles gonflantes.

- Sur la base du travail bibliographique décrit dans le premier chapitre, le deuxième chapitre présente les critères physico-chimiques retenus pour le choix du milieu modèle d'argile gonflante. Ce choix s'est porté sur la vermiculite de Santa Olalla (Huelva, Espagne), triée en taille (0.1-0.2, 1-2 et 10-20  $\mu\text{m}$ ) et saturée en ions sodium. Les principaux résultats issus de la caractérisation des milieux modèles préparés à partir de ces différentes fractions granulométriques sont présentés. Cette caractérisation concerne : les propriétés d'hydratation en conditions non saturées en eau, la relation du gonflement micro-macro à l'échelle du cristal, la morphologie et l'organisation des particules dans les différents milieux modèles préparés.
- Le troisième chapitre décrit la cellule et le montage de diffusion développés, ainsi que les différents tests effectués sur le dispositif mis en place dans cette étude. Dans un premier temps, les différentes contraintes considérées pour la conception de la cellule sont présentées en détail (bonne résistance mécanique vis-à-vis des pressions de gonflement des argiles, préparation des échantillons par voie sèche ou humide, possibilité de vérifier l'état de saturation en eau et l'homogénéité de compaction de l'échantillon). Puis, le dispositif de diffusion dans lequel la cellule est insérée est reporté tout comme les différentes techniques permettant (i) de vérifier l'homogénéité de compaction et de saturation en eau des échantillons (microtomographie de rayons X) et (ii) d'analyser les concentrations des espèces dissoutes choisies pour la diffusion ( $\text{HDO}$  et  $\text{Br}^-$ ). Enfin, le chapitre présente les résultats de différents tests (test d'homogénéité de l'échantillon, test des débits, test d'advection, test osmotique et de diffusion de sels).
- Finalement le quatrième et dernier chapitre présente les premiers résultats d'expériences de diffusion obtenus dans le cadre de ce travail de thèse. Une première partie est dédiée à l'étude de la diffusion de  $\text{HDO}$  dans un échantillon modèle de kaolinite, ainsi qu'à la comparaison des résultats obtenus avec ceux déjà publiés dans la littérature afin de valider le dispositif utilisé. Dans un second temps, les premiers résultats de diffusion de  $\text{Br}^-$  dans trois échantillons modèles préparés à partir de la vermiculite de Santa Olalla seront présentés et discutés. Les fractions granulométriques et les densités apparentes de ces trois échantillons ont été choisies afin de valider définitivement l'intérêt du dispositif et des systèmes modèles de vermiculite proposés. Il s'agit notamment de

pouvoir découpler finement les processus additionnels à la diffusion (sorption, advection) pouvant impacter le transport.

# Chapitre I : Etude bibliographique sur la diffusion de l'eau et de quelques anions dans des minéraux argileux

## I.1-Classification des minéraux argileux

Cette première section rappelle les définitions des termes qui ont rapport avec la cristallographie des minéraux argileux et que nous avons jugé nécessaires de rappeler au lecteur pour une bonne compréhension du manuscrit. En revanche, les informations apportées dans cette section ne sont en aucun cas exhaustives, aussi bien sur la cristallographie de ces minéraux que sur leurs propriétés (hydratation, échange cationique). De plus, seules la cristallographie et quelques propriétés d'hydratation des minéraux argileux utilisés dans cette étude seront décrites.

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates ; leurs cristaux sont lamellaires et constitués d'empilement de feuillets. Chaque feuillet est lui-même composé d'au moins une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. La couche tétraédrique est formée de tétraèdres associant 4 oxygènes à un cation central ( $\text{Si}^{4+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  le plus souvent, figure I.1). Les tétraèdres sont agencés entre eux par le partage de 3 oxygènes, le 4ème étant appelé oxygène apical. Les oxygènes forment des cavités siloxanes à symétrie hexagonale.

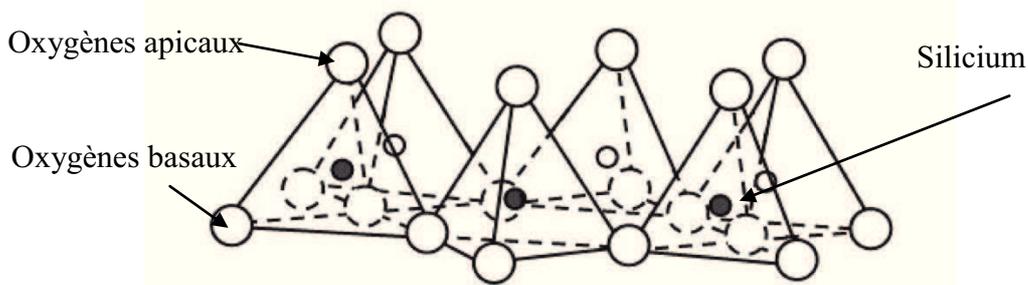


Figure I.1 : Structure cristalline de la couche tétraédrique.

La couche octaédrique est quant à elle formée par l'agencement d'octaèdres d'oxygènes (et/ou d'hydroxyles) comportant des cations centraux le plus souvent trivalents ou divalents ( $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ ). Dans le cas des minéraux trioctaédriques, chaque site octaédrique est occupé par un cation divalent, alors que 2 sites sur 3 sont occupés par un cation trivalent pour les minéraux dioctaédriques (figure I.2).

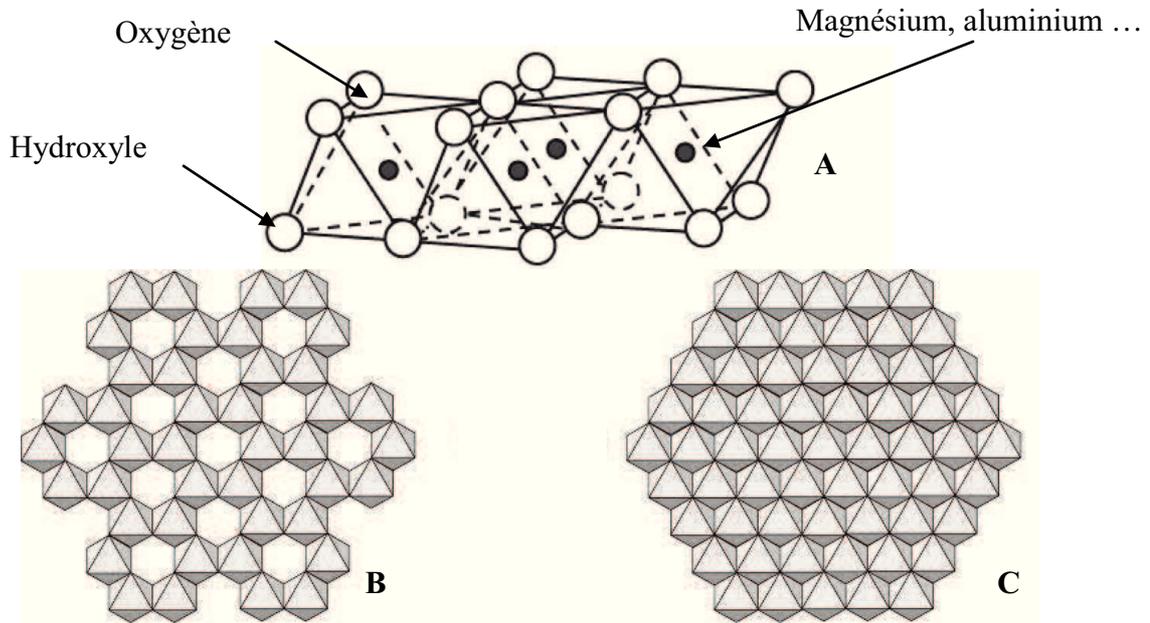


Figure I.2 : Structure cristalline des couches octaédriques (A) pour les minéraux dioctaédriques (B) et trioctaédriques (C).

En fonction de l'agencement de ces couches, deux types de structure de feuillets élémentaires peuvent être définis. On distingue les feuillets 1:1 des feuillets 2:1. Pour les premiers, le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique reliée à une couche octaédrique. Les feuillets 2:1 sont quant à eux constitués de 2 couches tétraédriques de part et d'autres d'une couche octaédrique. Dans les deux cas, les couches tétraédriques sont reliées aux couches octaédriques par les oxygènes apicaux des tétraèdres. La charpente en anions des feuillets est chargée négativement. Lorsque cette charge est compensée par celle des cations, la charge globale du feuillet est nulle. C'est le cas par exemple de la kaolinite, constituée de feuillets de type 1:1, pour lequel la charge portée par les  $\text{H}^+$ , les  $\text{Si}^{4+}$  des couches tétraédriques et les  $\text{Al}^{3+}$  des couches octaédriques compense exactement la charge négative des oxygènes (figure I.3A). En revanche, des substitutions isomorphes peuvent avoir lieu dans la structure. C'est le cas par exemple lors de substitutions  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  dans les tétraèdres, ou  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$  dans les octaèdres. Dans ce cas, la charge négative portée par les oxygènes n'est pas entièrement compensée par les charges des cations. La compensation de cette charge est

assurée par la présence, dans l'espace interfoliaire, soit de couches octaédriques à base d'aluminium, de magnésium ou de fer (cas des minéraux de type chlorites) soit par des cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). Ce dernier cas correspond à la structure des smectites, des vermiculites (figure I.3B) et des illites. Ces 3 types de phyllosilicates diffèrent par la valeur de leur charge foliaire. Dans le cas des illites, celle-ci est élevée (généralement supérieure à 0.75, charge par demi maille  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$ ) et est compensée par du potassium non échangeable. Notons que dans ce cas, ces minéraux ne présentent pas de gonflement cristallin (pas d'adsorption d'eau dans les espaces interfoliaires). En revanche, les smectites et les vermiculites, présentant des charges foliaires inférieures, entre -0.3 et -0.6 charge /  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$  pour les smectites et entre -0.6 et -0.75 /  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$  pour les vermiculites (selon Meunier, 2005), peuvent s'hydrater et présenter un gonflement cristallin.

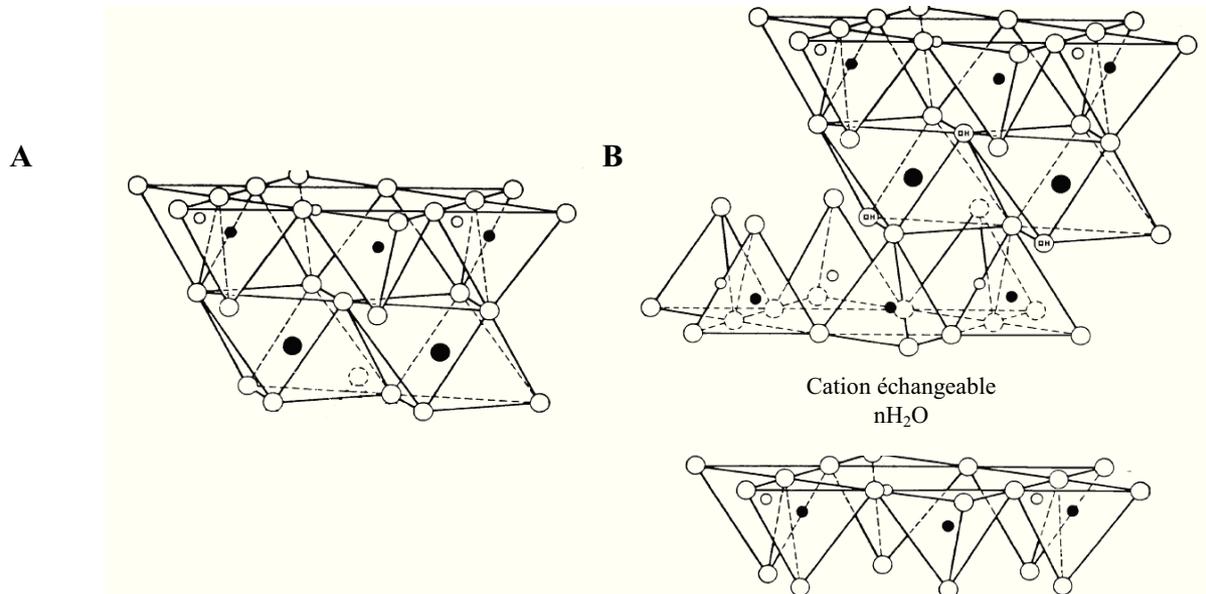


Figure I.3 : Exemples de la structure cristalline d'une kaolinite (A) et d'une smectite ou vermiculite (B) d'après Grim et al. (1968).

Les propriétés d'hydratation, et le gonflement cristallin associé, des smectites en fonction de l'humidité relative a fait l'objet de très nombreuses études. A l'échelle cristalline, la diffraction des rayons X a en effet permis, dès les années 30, de déterminer que le processus d'hydratation s'effectuait par l'intercalation de une, deux ou trois couches d'eau dans l'espace interfoliaire (Bradley et al., 1937; Mooney et al., 1952; Norrish, 1954). Les smectites saturées par des cations interfoliaires monovalents de petite taille (i.e.,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Li}^+$ ) présentent en plus un gonflement osmotique en conditions saturées en eau qui correspond à l'incorporation d'un nombre plus important de couche d'eau interfoliaires (Norrish, 1954).

Dans cet état, la définition géométrique des particules ou cristallites devient difficile. Notons que plusieurs auteurs ont mis en évidence la présence quasi-systématique d'hétérogénéités d'hydratation correspondant à la coexistence au sein du même cristal de feuillets avec différentes couches d'eau (Méring et Glaeser, 1954; Glaeser et al., 1967; Sato et al., 1992a, 1996). Le développement des méthodes numériques de modélisation des diffractogrammes de rayons X expérimentaux a permis d'obtenir plus de précision sur la quantification de ces différents types d'eau et sur les structures des smectites en fonction de l'humidité relative (Bérend et al., 1995; Cases et al., 1997; Ferrage et al., 2005, 2007, 2010).

## I.2-Principes de la diffusion

### 1.2.1 Diffusion moléculaire en solution aqueuse

En présence d'un gradient de concentration dans une solution, il apparaît un flux de matière tendant à équilibrer ces concentrations. Ce processus est appelé diffusion moléculaire et est régi, comme tout processus diffusif, par la première loi de Fick. Dans le cas d'un gradient de concentration dans une seule direction de l'espace («  $x$  » ici), cette loi peut s'écrire :

$$J = -D_0 \frac{\partial C}{\partial x}, \quad \text{Equation I.1}$$

avec  $J$  le flux de l'espèce diffusante à travers une surface de référence ( $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ),  $D_0$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) le coefficient de diffusion de l'espèce diffusante en solution (molécule d'eau, ions) et  $C$  la concentration de l'espèce ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ). Selon cette définition, on suppose que la solution a un comportement idéal, c'est à dire que l'activité de l'espèce diffusante est assimilée à sa concentration. Ceci est légitime tant que les forces ioniques des solutions utilisées sont faibles (typiquement  $<1 \text{ mol/L}$ ) comme ce sera le cas dans cette étude.

Le coefficient de diffusion  $D_0$  peut être calculé à partir de l'expression de Nernst :

$$D_0 = \frac{RT\xi_0}{\mathfrak{F}^2|z|}, \quad \text{Equation I.2}$$

avec  $R$  la constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J}/\text{mol}\cdot\text{K}$ ),  $T$  la température absolue (K),  $\xi_0$  la conductivité limite de la solution (conductivité de la solution contenant l'ion étudié à dilution infinie en  $\text{S}/\text{m}$ ),  $\mathfrak{F}$  la constante de Faraday ( $9.65 \cdot 10^4 \text{ C}/\text{mol}$ ) et  $z$  la valence de l'ion.

L'équation de Stokes-Einstein peut aussi être utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion  $D_0$  :

$$D_0 = \frac{RT}{6\pi N \eta r} = \frac{k_B T}{6\pi \eta r} \quad \text{Equation I.3}$$

avec  $N$  le nombre d'Avogadro ( $6.022 \cdot 10^{23}$  atomes/mol),  $\eta$  la viscosité de la solution (Pa.s),  $r$  le rayon hydraté de l'ion (m) et  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K).

A partir de ces relations, de nombreux auteurs (Wang et al., 1953; Mills, 1972; Li et Gregory, 1973 ; Dufey et Laudelout, 1975) ont calculé les coefficients de diffusion dans l'eau ( $D_0$ ) des principales espèces présentes dans les milieux naturels. A titre d'illustration, le tableau I.1 reporte certaines valeurs proposées à 25°C par Li et Grégory (1973) pour des ions et par Wang et al. (1953) et Mills et al. (1972) pour les isotopes de l'eau.

Espèce	$D_0$ (m <sup>2</sup> /s)
H <sub>2</sub> O dans H <sub>2</sub> O	$2.30 \cdot 10^{-9}$
HDO dans H <sub>2</sub> O	$2.27 \cdot 10^{-9}$
HTO dans H <sub>2</sub> O	$2.24 \cdot 10^{-9}$
Ca <sup>2+</sup>	$7.93 \cdot 10^{-10}$
Mg <sup>2+</sup>	$7.05 \cdot 10^{-10}$
Na <sup>+</sup>	$1.33 \cdot 10^{-10}$
Cl <sup>-</sup>	$2.03 \cdot 10^{-9}$
Br <sup>-</sup>	$2.01 \cdot 10^{-9}$

Tableau I.1 : Coefficients de diffusion dans l'eau de quelques espèces chimiques à 25°C et à dilution infinie (d'après Wang et al., 1953; Mills et al., 1972; Li et Grégory, 1973).

## I.2.2 Diffusion moléculaire dans un milieu poreux

La diffusion moléculaire dans un milieu poreux est régie, comme en solution aqueuse, par la première loi de Fick. Cette dernière peut donc s'écrire :

$$J = -D_e \frac{\partial C}{\partial x}, \quad \text{Equation I.4}$$

avec  $D_e$  (m<sup>2</sup>/s) le coefficient de diffusion effectif de l'espèce diffusante dans le milieu poreux

et  $C$  sa concentration en solution dans l'espace poral (mol/L). Les autres paramètres ont été définis dans l'équation I.1.

Pour une température donnée, le coefficient de diffusion d'une espèce dans un milieu poreux est relié à son coefficient de diffusion en solution aqueuse par un paramètre empirique nommé diffusibilité ( $\Phi$ ). Ce paramètre sans dimension est ainsi défini :

$$\Phi = \frac{D_e}{D_0} \quad \text{Equation I.5}$$

Pour un milieu poreux homogène et isotrope, Van Brakel et Heertjes (1974) ont tenté de relier la diffusibilité à des paramètres physiques caractérisant le réseau poreux. La relation empirique proposée par ces auteurs est la suivante :

$$\Phi = \frac{\varepsilon \delta}{\tau^2}, \quad \text{Equation I.6}$$

avec  $\varepsilon$  la porosité spécifique disponible pour la diffusion,  $\delta$  la constrictivité égale au rapport entre la plus grande et la plus petite section transversale d'un volume représentatif de l'espace poral ( $\delta \leq 1$ ) et  $\tau$  la tortuosité du milieu ( $\tau \geq 1$ ). La tortuosité (sans dimension) peut être considérée comme la distance moyenne principale de diffusion :

$$\tau = \frac{l_e}{l}, \quad \text{Equation I.7}$$

avec  $l_e$  la longueur réelle du chemin de diffusion et  $l$  la distance la plus courte à travers le milieu (Porter et al., 1960; Olsen and Kemper, 1968; Bear, 1972; Clennell, 1997).

Il existe d'autres relations empiriques entre la diffusibilité et les paramètres physiques du milieu poreux (Boving et Grathwohl, 2001; Van Loon et al., 2003a). Citons par exemple la relation empirique d'Archie reportée ci-dessous :

$$\Phi = \varepsilon^m, \quad \text{Equation I.8}$$

avec  $\varepsilon$  la porosité du milieu et  $m$  le facteur de cimentation lié à la forme des particules.

La diffusibilité d'un système poreux pour une espèce donnée reste un paramètre difficile à mesurer expérimentalement. Quelques essais ont été tentés dans la littérature pour des matériaux supposés homogènes et isotropes en utilisant des mesures de conductivité électrique (Kumpulainen et al., 1990; Ohlsson et Neretnieks, 1998). Dans ce cadre, la relation suivante a été utilisée :

$$\Phi = \frac{\xi_p}{\xi}, \quad \text{Equation I.9}$$

avec  $\xi_p$  et  $\xi$  les conductivités électriques du milieu poreux et de la solution.

Pour un milieu poreux homogène et isotrope, le rapport  $\frac{\delta}{\tau^2}$  est parfois appelé facteur de forme « F »; ce paramètre ne dépend alors que de la géométrie du milieu poreux. Notons que certains auteurs ont estimé ce paramètre en fonction de la porosité pour une bentonite sodique, constituée à plus de 99% de montmorillonite (Sato et al., 1992b; Torikai et al., 1996; Kozaki et al., 1999a). Ces auteurs ont montré que ce paramètre F diminuait lorsque la porosité diminuait; notons qu'aucune explication claire d'un point de vue mécanistique et/ou géométrique n'a été proposée pour expliquer cette tendance.

Le transfert par diffusion d'une espèce chimique dans un matériau poreux de porosité connectée  $\varepsilon$  est régi par la deuxième loi de Fick. Dans le cas d'un gradient de concentration unidirectionnel ( $\frac{\partial C}{\partial x}$  ici) et pour une espèce chimiquement inerte, cette loi peut s'écrire :

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = D_e \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Equation I.10}$$

avec t le temps (s) et les autres paramètres définis dans les paragraphes précédents.

Notons que dans le cas d'une espèce interagissant chimiquement dans le solide poreux (par sorption et/ou précipitation), un terme supplémentaire intervient dans l'équation 1.10 et la relation reportée ci-dessous peut être utilisée :

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_s \cdot \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = D_e \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad \text{Equation I.11}$$

avec  $\bar{C}$  la concentration adsorbée (ou précipitée) de l'espèce diffusante dans le solide poreux (mol/kg<sub>solide</sub>) et  $\rho_s$  la masse volumique du solide sec (kg/m<sup>3</sup>). Très souvent dans la littérature la concentration adsorbée  $\bar{C}$  est reliée à un coefficient de distribution  $K_d$  (L/kg<sub>solide</sub>) par l'équation suivante :

$$\bar{C} = K_d \cdot C, \quad \text{Equation I.12}$$

avec C la concentration de l'espèce diffusante dans l'espace poral (mol/L). La réaction de sorption lors de la diffusion est prise en compte par un terme appelé « facteur de capacité de roche »  $\alpha$  (rock capacity factor en anglais) défini simplement à partir des paramètres précédemment définis :

$$\alpha = \varepsilon + \rho_s \cdot K_d, \quad \text{Equation I.13}$$

L'équation I.12 est linéaire, ce qui implique implicitement un rapport constant entre la concentration de l'espèce adsorbée et celle résiduelle dans l'espace poral. Pour la diffusion

d'un élément trace (typiquement  $<10^{-6}$  mol/L) ce cas est souvent vérifié. Par contre, à l'échelle des majeurs (typiquement  $>10^{-4}$  mol/L), cette approximation est souvent mise en défaut (voir discussions notamment dans Jakob et al., 2009; Tertre et al., 2011, Savoye et al., 2012). Dans ce cas, une sorption non-linéaire doit être prise en compte. Néanmoins, ce cas ne sera pas développé ici étant donné que nous étudierons la diffusion de molécules parfaitement inertes chimiquement (cas de l'isotope de l'eau HDO) ou d'anions très faiblement sorbés (cas de  $\text{Br}^-$ ). Quelques  $K_d$  obtenus pour  $\text{Br}^-$  et pour d'autres halogénures ( $\text{I}^-$ ), pouvant être considérés comme des analogues chimiques de  $\text{Br}^-$ , sont reportés de la littérature dans le tableau I.2 pour différentes phases minérales pures et assemblages minéralogiques complexes.

Type d'halogénure	Minéral argileux	$K_d$ (mL/g)	Référence
$\text{Cl}^-$	Argilite (Callovo-Oxfordien)	0	Garcia-Gutiérrez et al. (2008)
$\text{Br}^-$	Argilite (Opalinus Clay)	0	Appelo et al. (2010)
$\text{I}^-$	Vermiculite	0.8	Kaplan et al. (2000)
$\text{I}^-$	Montmorillonite	0	Kaplan et al. (2000)
$\text{I}^-$	Argilite (Tournemire)	0.2	Devivier et al. (2004)
$\text{I}^-$	Argilite (Opalinus Clay)	0.02	Van Loon et al. (2003b)
$\text{I}^-$	Argilite (Opalinus Clay)	0	Wersin et al. (2008)

Tableau I.2 : Quelques  $K_d$  d'halogénures ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) reportés de la littérature pour des minéraux argileux purs et des roches.

Notons que ces  $K_d$  sont très faibles, certains étant même égaux à 0 ; ceci illustre bien le fait que la sorption potentielle du  $\text{Br}^-$  (et/ou de ces analogues chimiques) sur les principaux minéraux argileux reste encore un débat dans la communauté scientifique à l'heure actuelle.

### I.3-Dispositifs expérimentaux pour mesurer des coefficients de diffusion effectifs à l'échelle macroscopique

Plusieurs dispositifs expérimentaux ont été proposés dans la littérature (Cheung, 1989; Shackelford, 1991; Melkior, 2000; parmi d'autres) pour déterminer les coefficients de diffusion effectifs ( $D_e$ ) d'espèces chimiques dans les minéraux argileux. Tous les dispositifs considèrent un échantillon d'argile en contact avec un ou des réservoirs aqueux. Généralement, l'espèce diffusante est présente initialement dans le solide poreux et est absente des réservoirs aqueux, ou inversement. De ce fait, un gradient de concentration existe entre le solide poreux (argile) et le ou les réservoirs aqueux. La concentration de l'espèce

diffusante dans le solide et/ou dans le ou les réservoirs aqueux est alors mesurée en fonction du temps. Des états transitoires et/ou permanents de diffusion sont obtenus et interprétés en résolvant les équations de Fick reportées ci-dessus. Les paramètres issus de ces interprétations sont : le coefficient de diffusion effectif de l'espèce diffusante (i.e.,  $D_e$ ), la porosité accessible à la diffusion ( $\varepsilon$ ) et éventuellement le facteur de capacité de roche (i.e.,  $\alpha$ ) dans le cas d'une espèce interagissant chimiquement avec le solide poreux (e.g. une espèce pouvant s'adsorber par exemple ; cf. chapitre I.2.2).

Le but de cette section n'est pas de décrire de manière exhaustive chacun de ces dispositifs expérimentaux. Nous nous focaliserons ici sur des dispositifs de « through diffusion » qui permettent d'obtenir à la fois les régimes transitoires et permanents puis d'en extraire  $D_e$  et  $\varepsilon$ . Le principe de ces dispositifs est détaillé ci-dessous.

### I.3.1 Principe d'une expérience de « through diffusion »

Dans ces expériences, l'échantillon d'argile est placé entre deux réservoirs aqueux (figure I.4). L'un deux, appelé réservoir « amont » contient l'espèce chimique d'intérêt alors que le second, appelé réservoir « aval », en est exempt. L'espèce chimique d'intérêt va alors diffuser à travers le solide poreux jusqu'à atteindre le réservoir « aval ». Il est alors possible de suivre la diffusion de l'espèce chimique par des mesures de concentration, en particulier dans le réservoir « aval » et de mesurer éventuellement le profil de concentration de l'espèce dans le solide poreux. Le plus souvent, un gradient de concentration constant entre les deux réservoirs est imposé. Ceci est réalisé en considérant une concentration constante dans le réservoir « amont » tout le long de l'expérience et une concentration quasi-nulle en aval. Notons que cette dernière doit néanmoins être significative pour être correctement quantifiée. Une concentration en aval inférieure ou égale à 1% de celle de la concentration amont est un critère généralement utilisé pour respecter cette condition limite.

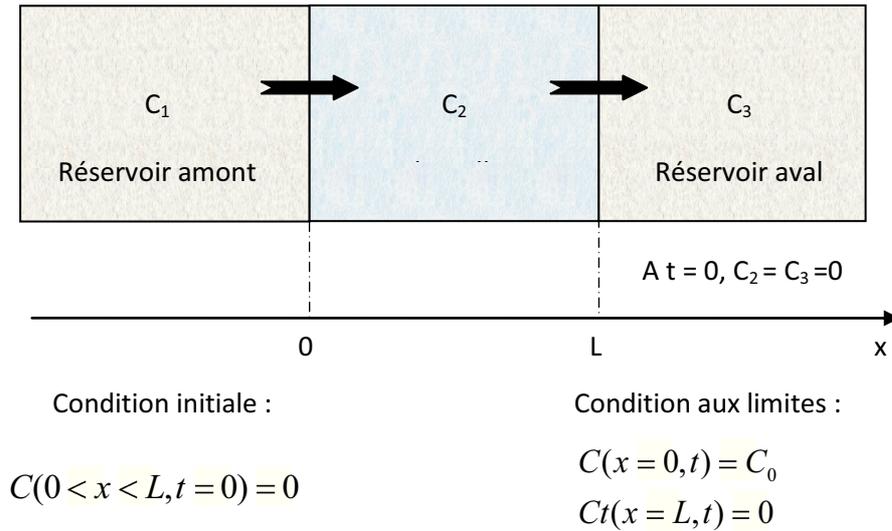


Figure I.4 : Représentation schématique d'une expérience de « through diffusion » avec les conditions limites associées.

Les paramètres de diffusion (coefficient de diffusion effectif, porosité accessible et éventuellement facteur de capacité de roche) sont alors généralement déterminés par modélisation inverse de la courbe de flux obtenue dans le réservoir aval. La quantité d'espèce diffusante accumulée dans ce réservoir peut également être utilisée pour obtenir les paramètres de diffusion. Dans le cas d'un matériau homogène et isotrope, l'expression analytique proposée par Crank (1975) peut être utilisée pour interpréter la quantité cumulée en fonction du temps. Cette expression est rappelée ci-dessous.

$$Q(t) = SC_0L \left[ \frac{D_e t}{L^2} - \frac{\varepsilon}{6} - \frac{2\varepsilon}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2}{L^2} t\right) \right] \quad \text{Equation I.14}$$

avec Q la quantité de traceur cumulé dans le réservoir aval (mol), S la surface de l'échantillon perpendiculaire à la direction principale de diffusion (m<sup>2</sup>), C<sub>0</sub> la concentration dans le réservoir amont à t=0 (mol/m<sup>3</sup>), L l'épaisseur de l'échantillon dans la direction parallèle à l'axe principale de diffusion (m), D<sub>e</sub> le coefficient de diffusion effectif (m<sup>2</sup>/s), t le temps (s) et ε la porosité accessible à la diffusion. A titre d'illustration, la figure I.5 reporte la quantité cumulée dans le réservoir aval calculée à partir de cette expression dans le cas d'un échantillon d'épaisseur centimétrique, de porosité 20%, de surface 2 cm<sup>2</sup>, en considérant un D<sub>e</sub> égal à 10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>/s et une concentration constante dans le réservoir amont de 1 mol/L (trait plein).

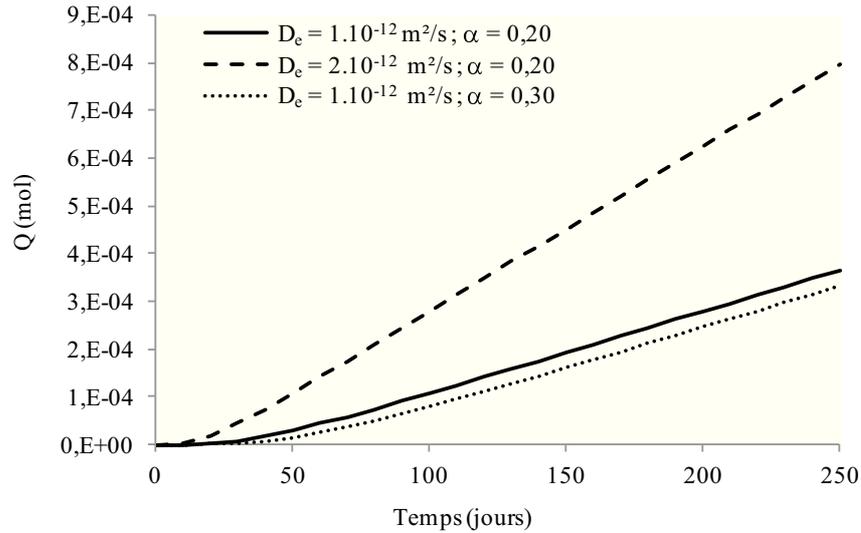


Figure I.5: Evolution de la quantité de traceur cumulée dans le réservoir aval dans le cas d'une expérience de « through diffusion ». Le calcul est réalisé en utilisant l'expression analytique de Crank (1975) pour un échantillon d'épaisseur centimétrique, ayant une porosité de 20%, une surface de  $2 \text{ cm}^2$ , un  $D_e$  égal à  $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  et en considérant une concentration dans le réservoir amont de  $1 \text{ mol/L}$  (trait plein). Les courbes en pointillés et en tiret illustrent la sensibilité du modèle respectivement à la porosité (30% à la place des 20%) et au coefficient de diffusion effectif ( $D_e = 2.10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  à la place de  $1.10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ).

Pour un temps suffisamment grand, une relation linéaire existe entre la quantité cumulée et le temps :

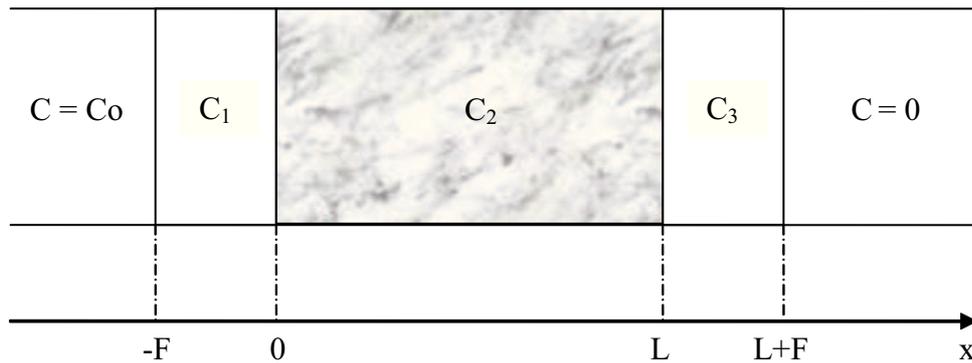
$$Q(t) = S.C_0.L \left[ \frac{D_e.t}{L^2} - \frac{\varepsilon}{6} \right], \quad \text{Equation I.15}$$

avec les paramètres définis précédemment.

Pour illustrer la sensibilité de ce modèle simple à la porosité accessible et au coefficient de diffusion (i.e.,  $D_e$ ), 2 autres courbes cumulées ont été calculées. Le premier calcul a été réalisé en considérant une porosité de 30% à la place de 20% initialement (les autres paramètres restants égaux, courbe en pointillés) alors que le second a été effectué en imposant un  $D_e$  égal à deux fois la valeur initiale, les autres paramètres égaux par ailleurs (courbe en tirets). Pour une même porosité (0.2), lorsque le coefficient de diffusion est doublé ( $D_e = 1.10^{-12}$  à  $2.10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ), on observe figure I.5 que la quantité cumulée est environ triplée au bout de 100 jours. Par conséquent, la valeur du  $D_e$  impactera fortement les courbes cumulées qui pourront être mesurées. D'autre part, pour un même coefficient de diffusion ( $D_e = 1.10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ), on s'aperçoit que la quantité cumulée calculée en imposant une porosité de 0.3 est

significativement plus faible à 80 jours ( $<1.10^{-4}$  mol) que celle calculée avec une porosité de 0.2 pour la même durée d'expérience ( $>1.10^{-4}$  mol). Une faible variation de porosité aura donc également un effet significatif sur les courbes cumulées qui pourront être mesurées.

Nous verrons par la suite que certains auteurs utilisent des frittés (ou poreux) métalliques pour confiner leur échantillon lorsqu'ils réalisent des expériences de « through diffusion » pour des matériaux dont la cohésion est dégradée dans l'eau telles que les argiles. Dans ce cas, l'expérience peut être schématisée selon la figure I.6 :



$$C_1(-F, t) = C_0$$

$$\varepsilon_f \frac{\partial C_1}{\partial t} = D_f \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2}$$

$$C_1(0, t) = C_2(0, t)$$

$$\frac{D_f}{\varepsilon_f} \frac{\partial C_1}{\partial x}(0, t) = \frac{D_e}{\varepsilon_e} \frac{\partial C_2}{\partial x}(0, t)$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_2}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2}$$

$$C_2(L, t) = C_3(L, t)$$

$$\frac{D_e}{\varepsilon_e} \frac{\partial C_2}{\partial t}(L, t) = \frac{D_f}{\varepsilon_f} \frac{\partial C_3}{\partial x}(L, t)$$

$$\varepsilon_f \frac{\partial C_3}{\partial t} = D_f \frac{\partial^2 C_3}{\partial x^2}$$

$$C_3(L + F, t) = 0$$

Figure I.6 : Représentation schématique d'une expérience de « through diffusion » en considérant des poreux métalliques pour confiner l'échantillon. Les conditions limites sont également précisées avec  $\varepsilon_f$  et  $\varepsilon$  les porosités respectives des poreux et de l'échantillon,  $F$  l'épaisseur des poreux et  $L$  l'épaisseur de l'échantillon.

La démonstration de l'équation analytique qui permet d'interpréter les données expérimentales mesurées dans le réservoir aval est détaillée dans la thèse de Melkior (2000). Nous rappelons juste ici l'expression du cumul dans le réservoir aval :

$$Q(t) = S.C_0 \cdot \frac{D_e t}{L(1+\beta k)} - \varepsilon L \frac{\beta k^2 + \frac{3}{2}(1+\beta^2)k^2 + 3\beta k + 1}{6(1+\beta k^2)} - 2\varepsilon L \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left(-\tau_n^2 \frac{t D_e}{\varepsilon L^2}\right)}{\tau_n^2 (a(1+k)\cos(\tau_n(1+k)) + b(1-k)\cos(\tau_n(1-k)) - \cos \tau_n)}$$

Equation I.16

avec  $\alpha = \frac{1}{4}(1+\beta)^2$ ,  $b = \frac{1}{4}(\beta-1)^2$ ,  $c = \frac{1}{2}(\beta^2-1)$ ,  $k = \frac{2rF}{L}$ ,  $r = \sqrt{\frac{\varepsilon_f D_e}{\varepsilon D_f}}$ ,  $\beta = \sqrt{\frac{\varepsilon D_e}{\varepsilon_f D_f}}$

et  $C_0$  la concentration initiale dans le réservoir ( $\text{mol/m}^3$ ),  $Q$  la quantité cumulée de traceur dans le réservoir aval ( $\text{mol}$ ),  $\varepsilon$  la porosité de l'échantillon,  $D_e$  le coefficient de diffusion effectif dans l'échantillon argileux ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $L$  la longueur de l'échantillon ( $\text{m}$ ),  $S$  la surface de l'échantillon ( $\text{m}^2$ ),  $\varepsilon_f$  la porosité du poreux,  $D_f$  le coefficient de diffusion du poreux ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) et  $F$  l'épaisseur du poreux ( $\text{m}$ ).

Ci-dessous nous détaillons les dispositifs expérimentaux de « through diffusion » les plus récents de la littérature (Melkior, 2000; Melkior et al., 2009; Van Loon et al., 2003b, 2007; Glaus et al., 2010) en s'attachant à expliquer pourquoi le dispositif type « Van Loon » a été retenu dans cette étude.

### I.3.2 Dispositifs récemment proposés dans la littérature pour mener des expériences de « through diffusion ».

Les dispositifs proposés par Melkior (2000) sont reportés dans la figure I.7.

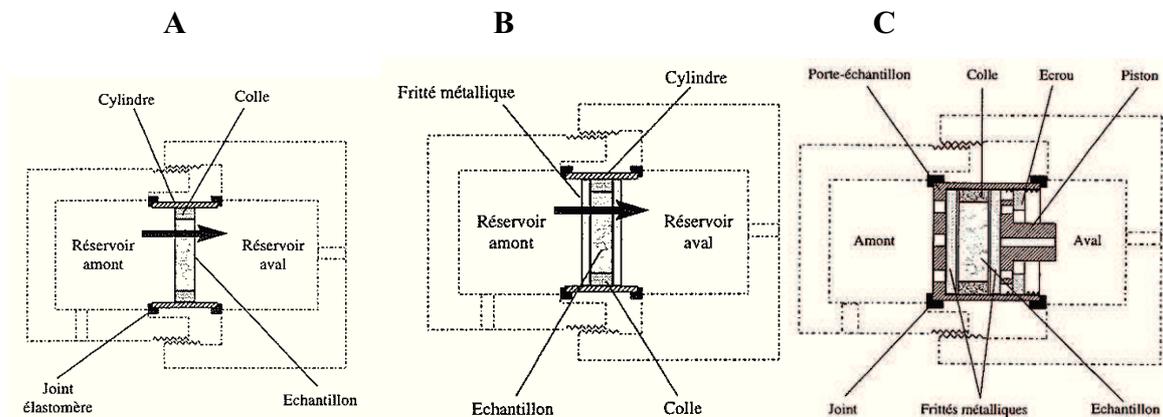


Figure I.7 : Trois dispositifs de « through-diffusion » proposés par Melkior (2000) sans poreux métalliques (A), avec poreux métalliques (B) et avec poreux métalliques + piston (C).

Le premier système (figure I.7A) est très simple puisque l'échantillon poreux est mis en contact directement entre les deux réservoirs aqueux. Avec ce dispositif, le solide poreux peut facilement être endommagé lors des remplissages et prélèvements des réservoirs. Par conséquent, il n'est pas adapté aux échantillons fragiles et gonflants que sont les solides poreux constitués d'argiles. Dans le deuxième dispositif (figure I.7B), des frittés en acier inox sont placés de part et d'autre de l'échantillon. Ceci permet un meilleur confinement de ce dernier et donc une meilleure tenue mécanique. Néanmoins, les contraintes mécaniques appliquées à l'échantillon sont difficilement contrôlables ; ceci peut s'avérer problématique pour les minéraux argileux gonflants, tels que ceux envisagés dans cette étude (vermiculite). Le troisième dispositif proposé figure I.7C permet de s'affranchir des inconvénients mentionnés ci dessus pour le deuxième dispositif. Dans ce cas, l'échantillon est maintenu entre 2 poreux métalliques (ou en céramique) à l'aide d'un piston bloqué par des écrous. Ce dispositif empêche donc l'échantillon argileux de gonfler et il est possible de connaître précisément le volume occupé par le solide poreux. Par conséquent la densité apparente du solide (ou sa porosité globale) est parfaitement connue et peut être maintenue constante tout au long de l'expérience. En revanche, l'inconvénient majeur de ce dispositif, comme pour le deuxième d'ailleurs, est de devoir prendre en compte les paramètres de diffusion des poreux métalliques (porosité et coefficient de diffusion) pour l'interprétation des courbes de flux et cumulées mesurées dans le réservoir aval. De plus, ces deux derniers dispositifs peuvent engendrer une désaturation de l'échantillon argileux lors des protocoles de remplissage et de vidange des réservoirs. Notons que même si des expériences spécifiques peuvent être menées pour caractériser les paramètres de diffusion des poreux métalliques (ou de céramique), il n'est pas évident de pouvoir utiliser ces paramètres en tant que tels lorsque ces poreux sont en contact direct avec un échantillon d'argile. En effet, dans ce cas, un « clogging » des poreux par des fines particules peut intervenir et modifier fortement les paramètres de diffusion de ces poreux. Par exemple, González Sánchez et al. (2008) ont montré que le  $D_e$  de HTO dans un poreux métallique pouvait varier d'un facteur d'au moins deux, selon que le poreux ait été mis en contact avec une montmorillonite ou pas. Notons de plus que ce « clogging » est le plus souvent aléatoire, donc difficile à contrôler.

Une représentation schématique du dispositif proposé par Van Loon et al. (2003b) est reportée dans la figure I.8.

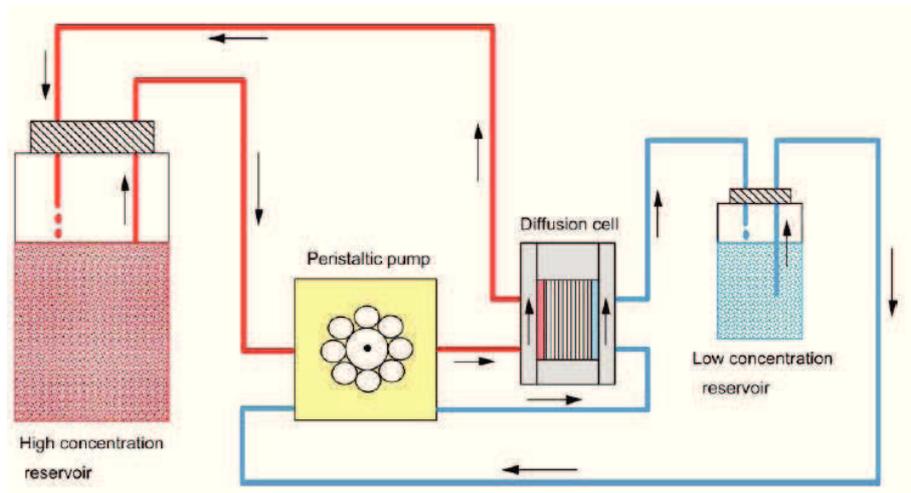


Figure I.8 : Schéma du dispositif de « through diffusion » proposé par Van Loon et al. (2003b). L'échantillon d'argile est confiné entre deux poreux métalliques dans une cellule de diffusion de volume connu et contraint pendant toute la durée de l'expérience (non perceptible sur le schéma).

Par rapport au troisième dispositif proposé par Melkior (2000), une circulation de solution dans les poreux permet de garantir les conditions limites souhaitées (concentration constante d'espèce diffusante à l'interface réservoir aqueux/échantillon argileux). Cette circulation est assurée par une pompe péristaltique aussi bien au niveau du poreux « amont » qu'au niveau du poreux « aval ». De plus, ce dispositif permet de prélever des aliquotes de solutions (quelques mL) dans les réservoirs, sans désaturer l'échantillon argileux. Cependant, une circulation imposée au travers des frittés peut entraîner des processus advectifs dans l'échantillon lui-même. Une circulation à la surface des frittés est généralement préférée. Il en résulte une migration du traceur par diffusion à travers les frittés qui doivent être considérés dans les modèles.

Pour les avantages mentionnés ci-dessus, nous avons donc fait le choix d'utiliser un dispositif de type « Van Loon ». Néanmoins, certaines modifications seront apportées à ce dispositif afin de répondre à notre problématique portant sur la diffusion dans des argiles gonflantes à taille de particules contrôlée (cf. chapitre III.1).

## I.4-Etudes de la diffusion de l'eau dans des minéraux argileux gonflants

### I.4.1 A l'échelle macroscopique

De nombreux auteurs ont étudié la diffusion des isotopes de l'eau dans des minéraux argileux en utilisant des dispositifs expérimentaux tels que ceux mentionnés dans les paragraphes précédents. Les données sont généralement obtenues pour l'isotope HTO (isotope radioactif appelé souvent eau tritiée) à l'échelle des ultra traces (concentration dans le réservoir amont  $< 10^{-10}$  mol/L), pour lequel il est aisé de mesurer de très faibles concentrations (et/ou activités radiométriques) dans le réservoir aval. C'est le cas par exemple de Miyahara et al. (1991), Oscarson (1994), Kozaki et al. (1999a, 1999b), Suzuki et al. (2001, 2004), Sato et Suzuki (2003), González Sánchez et al. (2008), Melkior et al. (2009) et Glaus et al. (2010).

Melkior et al. (2009) ont compilé les coefficients de diffusion effectifs (i.e.,  $D_e$ ) proposés dans la littérature pour la diffusion de HTO dans différentes bentonites, saturées par différents cations interfoliaires (Na et Ca) à température ambiante. Notons que tous les  $D_e$  compilés sont très inférieurs à celui de HTO dans l'eau à 25°C ( $D_o(\text{HTO})$  à 25°C =  $2.24 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s ; cf. tableau I.1). Les bentonites sont principalement constituées de minéraux argileux gonflants, de type montmorillonite. Par conséquent, les faibles valeurs de  $D_e$  proposées dans la littérature illustrent bien le fait que les propriétés dynamiques de HTO dans l'espace interfoliaire sont drastiquement différentes de celle dans l'eau libre. Signalons par exemple, que l'eau présente dans des montmorillonites saturées Na et Ca semble principalement localisée dans les espaces interfoliaires (à 95%) lorsque les densités apparentes sèches sont supérieures à 1.9 (Pusch, 2001). De plus, les  $D_e$  compilés par Melkior et al. (2009) diminuent drastiquement quand la densité apparente sèche de la bentonite augmente (i.e., quand la porosité diminue). A titre d'illustration un  $D_e$  égal à environ à  $2 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s est obtenu à une densité apparente sèche de 1.1 contre un  $D_e$  proche de  $5 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s à une densité de 2.0. Melkior et al. (2009) montrent également une grande variabilité du  $D_e$  pour des bentonites saturées avec le même cation interfoliaire et ayant la même densité apparente. Par exemple, le  $D_e$  de HTO peut varier de  $4 \cdot 10^{-11}$  à  $6 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s dans le cas d'une diffusion dans des bentonites-Na à une densité apparente sèche de 1.6. Cette variabilité peut être interprétée

notamment par le fait que certaines des bentonites étudiées peuvent contenir des proportions significatives de minéraux accessoires, telle que de la cristobalite notamment. Par ailleurs, pour une même densité apparente, les  $D_e$  sont dépendants de la nature du cation interfoliaire : par exemple les  $D_e$  de HTO sur des bentonites saturées Na sont inférieurs à ceux obtenus avec des échantillons saturés Cs ( $1.10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s avec des bentonites Cs contre  $5.10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s avec des bentonites Na à une densité apparente égale à 1.6). Cet effet est généralement interprété par des différences de texture entre échantillons.

Pour ce type de densité apparente en conditions saturées en eau, il est facilement admis par exemple que les bentonites-Na forment des gels (gonflement osmotique; Mouchid et al., 1995; Abend et Lagaly, 2000; Michot et al., 2008) alors que les bentonites césiques ont une hydratation plus limitée (typiquement une couche d'eau ; Melkior et al., 2009). González Sánchez et al. (2008) montrent également un effet de la nature du cation interfoliaire. En effet, les  $D_e$  proposés pour HTO dans une montmorillonite-Na sont systématiquement plus faibles que ceux obtenus pour une montmorillonite-Ca pour une même densité apparente d'échantillon. Des textures d'échantillon différentes sont également invoquées pour interpréter ces évolutions. Notons enfin que pour une même densité apparente, González Sánchez et al. (2008) mettent également en évidence que les  $D_e$  de HTO sur des minéraux argileux non gonflants (kaolinite et illite) sont systématiquement supérieurs à ceux obtenus sur des minéraux argileux gonflants (Na et Ca montmorillonite). Ceci confirme bien que les propriétés dynamiques de HTO dans les interfoliaires des argiles gonflantes sont drastiquement différentes de celles dans l'eau libre.

L'effet de la force ionique sur les  $D_e$  de HTO a été étudié notamment par González Sánchez et al. (2008) en utilisant différents minéraux argileux (montmorillonite Na et Ca, illite et kaolinite). Excepté pour la kaolinite, les auteurs ont conclu que les  $D_e$  ne semblaient pas dépendre de la force ionique (moins de 10% de différence sur les  $D_e$  obtenus à des forces ioniques différentes d'au moins deux ordres de grandeurs). Il existe tout de même une tendance qui montre que les coefficients de diffusion sont plus grands lorsque les forces ioniques sont plus grandes (Melkior et al., 2009).

L'effet de la taille des particules sur les  $D_e$  de HTO ont globalement été peu étudiés en ce qui concerne les minéraux argileux gonflants. Pour deux densités apparentes contrastées (1.0 et 1.8), Kozaki et al. (1999a) ont montré que le  $D_e$  augmentait légèrement quand la taille des particules diminuait. Par exemple, à une densité apparente sèche de 1.8, le  $D_e$  est égal à  $7.91.10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s pour des particules de taille inférieures à 45 µm contre  $5.09.10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s pour des particules de taille comprise entre 75 et 150 µm. Les auteurs mentionnent que le

développement de modèles « double milieu » contraint (espace interfoliaire et eau libre) serait un plus pour interpréter leurs données. Notons néanmoins que les données de Kozaki et al. (1999a) ont été obtenues avec une bentonite-Na susceptible de présenter un gonflement osmotique (formation de gel). Par conséquent, la notion de taille de particule dans ces conditions est une notion discutable. Pour tenter de répondre à la question d'un éventuel effet de la taille des particules sur le  $D_e$  d'une espèce dans un minéral argileux gonflant, il faudrait donc disposer d'un minéral pour lequel différentes classes granulométriques pourrait être préparées et qui ne présenterait pas de gonflement osmotique en conditions saturées en eau. Une argile gonflante saturée en ions sodium serait également « un plus » étant donné que le sodium aqueux est souvent contrôlé par des mécanismes d'échange d'ions et de diffusion dans les argiles gonflantes en contexte naturel sédimentaire (Beaucaire et al., 2012). De plus, il s'agit du cation interfoliaire rencontré dans les argiles envisagées comme barrière ouvragée.

L'effet de l'orientation (et/ou organisation) des particules sur le coefficient de diffusion de HTO dans des argiles gonflantes a également été peu étudié. Il est généralement admis que le  $D_e$  est significativement plus important dans la direction parallèle au plan de sédimentation (Sato et Suzuki, 2003), et ce quel que soit le taux de compaction. Par exemple, pour une bentonite compactée à 1.5, le  $D_e$  mesuré parallèlement au plan de sédimentation est de l'ordre de  $1.3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  contre  $3.3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  perpendiculairement au plan du litage. Avec des minéraux lamellaires gonflants (principaux minéraux des bentonites), un litage se forme très facilement lors de la préparation des échantillons (Cebula et al., 1979; Hall et al., 1983). Cette organisation anisotrope amène à des jeux de données de diffusion différents selon la direction choisie (parallèle ou perpendiculaire au plan de compaction). Ces effets sont parfois interprétés par des différences de tortuosité et de constrictivité entre les 2 directions (Sato et Suzuki, 2003). Rappelons néanmoins que ces notions restent des paramètres empiriques et difficiles à mesurer expérimentalement (cf. chapitre I.2.2).

## I.4.2 A l'échelle microscopique

A l'échelle microscopique, de nombreuses études ont porté sur la dynamique de l'eau et des ions dans les espaces interfoliaires des smectites. Ces études réalisées par dynamique moléculaire couplée (ou non) à des mesures expérimentales par diffusion des neutrons ont montré une très grande variabilité dans les coefficients de diffusion de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$ . En effet, la diffusion de  $\text{H}_2\text{O}$  dans les espaces interfoliaires est systématiquement plus faible que

dans l'eau libre ( $2.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) et varie en fonction de plusieurs paramètres cristallographiques : charge du feuillet (i.e., charge foliaire), nature du cation interfoliaire et état d'hydratation.

Par exemple, les coefficients de diffusion de  $\text{H}_2\text{O}$  dans une smectite sodique avec une couche d'eau sont de l'ordre de 1 à  $3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  (Marry et al., 2002; Malikova et al., 2005; Skipper et al., 2006; Michot et al., 2012; parmi d'autres) et sont systématiquement plus faibles que ceux proposés dans le cas de smectites-Na avec deux couches d'eau (i.e., 3 à  $8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Cette évolution est directement à mettre en relation avec un confinement plus important des molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  dans un état à une couche que dans un état à deux couches d'eau. Quelle que soit la charge foliaire, les coefficients de diffusion de  $\text{H}_2\text{O}$  sont systématiquement plus faibles dans des smectites calciques (saponites) que dans des smectites sodiques (Michot et al., 2012 et références incluses).

### I.4.3 Couplage échelles microscopiques/macrosopiques

Peu d'études à notre connaissance ont tenté d'utiliser des données obtenues à l'échelle microscopique pour interpréter des données expérimentales à l'échelle macroscopique. Par dynamique moléculaire, Bourg et al. (2008) ainsi que Bourg et Sposito (2010) ont cependant montré une réduction de la mobilité des molécules d'eau à l'interface eau-smectite. Pour une smectite-Na avec deux couches d'eau, ces auteurs proposent un rapport entre le coefficient de diffusion de  $\text{H}_2\text{O}$  dans l'interfoliaire et celui de  $\text{H}_2\text{O}$  dans l'eau libre de l'ordre de  $0.172 \pm 0.023$ . Par ailleurs, Bourg et Sposito (2007, 2010) ont émis l'hypothèse d'un continuum et ont différencié le facteur de forme des macropores du facteur de forme de l'interfoliaire (nommé nanopores par les auteurs). Il leur a été alors possible de calculer une distribution de pores « interfoliaire », pour laquelle ils ont imposé le coefficient de diffusion calculé par dynamique moléculaire. Pour l'eau restant dans les macropores, le coefficient de diffusion dans l'eau libre a été choisi. Avec ce modèle « double milieu », les auteurs ont pu interpréter les données macroscopiques de diffusion de HTO obtenues par différents auteurs (Sato et Suzuki, 2003; Nakashima, 2000; Nakashima et Mitsumori, 2005; Suzuki et al., 2004) sur des bentonites, et ce à différentes densités apparentes. Néanmoins, notons que ce modèle a été testé sur des données expérimentales obtenues pour des smectites-Na basses charges. Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, de tels solides forment facilement des gels aux forces ioniques et rapports solide/solution utilisés pour les expériences de diffusion (Mourchid et al., 1995;

Abend et Lagaly, 2000; Michot et al., 2008). Il est ainsi relativement délicat de considérer ces systèmes comme de véritables systèmes « double milieu ».

## **I.5-Etudes de la diffusion d'anions « halogénures » (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) dans des minéraux argileux gonflants**

Beaucoup d'études portent sur la diffusion des halogénures dans des minéraux argileux gonflants (Oscarson, 1992; Choi and Oscarson, 1996; Sato, 2005; Van Loon et al., 2003a et 2003b; Kozaki et al., 1999a, 2001; Appelo et al., 2010). Le plus étudié est l'ion Cl<sup>-</sup>, en raison du fait que l'isotope radioactif <sup>36</sup>Cl<sup>-</sup> se dose très bien en solution par scintillation liquide (cf. par exemple Van Loon et al., 2003a).

Pour une argile gonflante et une densité apparente sèche donnée, les résultats macroscopiques de diffusion pour un anion, tel que Cl<sup>-</sup>, sont souvent interprétés avec une porosité nettement inférieure à celle nécessaire pour interpréter la diffusion d'espèces neutre (isotopes de l'eau par exemple). Dans ce cas, les anions ont également des coefficients de diffusion effectifs (i.e., D<sub>e</sub>) plus faibles que ceux des espèces neutres (Henrion et al., 1991; Kozaki et al., 1999a; Van Loon et al., 2003a et 2003b). D'après Oscarson et al. (1992), cet écart est dû à la répulsion électrostatique entre les surfaces chargées des argiles et les anions dissous : c'est ce qui est communément appelé « l'effet d'exclusion anionique ». La migration des anions se ferait dans la double couche diffuse des particules. Le déficit d'anions dans cette double couche expliquerait pourquoi ceux-ci diffusent plus lentement que les espèces neutres (gradient de concentration plus faible ; Lehikoinen et al., 1999; Ochs et al., 2001; Leroy et al., 2006; Jougnot et al., 2009). Ce phénomène est parfois appelé aussi « diffusion » de surface par certains auteurs (Muurinen et al., 1985; Berry and Bond, 1992; Kim et al., 1993; Eriksen and Jansson, 1996; Lee et al., 1997).

Les D<sub>e</sub> des anions diminuent avec la densité apparente (Kozaki et al., 2001), comme ceux des isotopes de l'eau (cf. chapitre 1.4.1). Par ailleurs, les D<sub>e</sub> des anions augmentent généralement lorsque la force ionique augmente, tout autre paramètre égal par ailleurs (Sato, 2005, Van Loon et al., 2007). Ceci est en accord avec la théorie de Van Olphen (1965). En effet, l'épaisseur de la double couche électrique est d'autant plus restreinte que la force ionique du milieu est importante ; ceci implique une zone d'exclusion moins importante à forte force ionique et donc une augmentation des D<sub>e</sub>. Néanmoins, dans certains cas les D<sub>e</sub> diminuent lorsque la force ionique augmente (Sato, 2005). C'est le cas de I<sup>-</sup> par exemple

lorsque la diffusion est étudiée parallèlement au plan des feuillets de smectite à faibles densités apparentes (typiquement 1.0). Dans ce cas, le concept basé uniquement sur celui de la double couche électrique est mis en défaut pour interpréter les données. D'autres modèles ont été proposés pour interpréter les évolutions des  $D_e$  et des porosités accessibles en fonction de la densité apparente et/ou de la force ionique. Ochs et al. (2001) a par exemple proposé des constrictivités réduites pour les anions et Birgersson et Karnland (2009) des concentrations réduites, mais non nulles, pour les anions dans les espaces interfoliaires. Ces concentrations ont été calculées en prenant en compte les effets Gibbs-Donnan qui permettent de générer des discontinuités de concentrations d'ions entre l'interfoliaire et la solution.

Par ailleurs, Kozaki et al. (1999a) ont montré que le  $D_e$  de  $\text{Cl}^-$  augmentait légèrement quand la taille des particules diminuait, comme ils l'avaient montré pour HTO (cf. chapitre I.4.1). Par ailleurs, Sato (2005) a étudié la diffusion de  $\Gamma$  parallèlement et perpendiculairement au plan de feuillets de smectite. Quelle que soit la densité apparente testée, aucune tendance claire n'a pu être dégagée. Comme nous l'avons déjà détaillé (cf. chapitre I.4.1), les notions de préservation de forme des particules dans ces expériences sont des sujets discutables étant donné que des smectites basses charges Na ont été utilisées (possibilité de gonflement osmotique et d'exfoliation complète des particules en conditions saturées en eau).



## Chapitre II : Choix du milieu poreux modèle d'argile gonflante et caractérisation associée

### II.1-Choix du milieu poreux modèle d'argile gonflante

En lien avec les informations issues de la littérature (cf. chapitre I), plusieurs critères physico-chimiques ont été considérés dans le choix du milieu poreux d'argile gonflante utilisé dans nos expériences de diffusion.

L'un des principaux critères que nous avons considéré est que ce milieu modèle d'argile gonflante devait se limiter à un **système « double milieu »**, avec un compartiment poral et un compartiment interfoliaire, dont les propriétés géométriques et dynamiques puissent être facilement quantifiables (cf. chapitre I.4). Ceci implique l'absence de gonflement osmotique en conditions saturées en eau ainsi que la **préservation de la forme des particules**. L'obtention d'un tel milieu poreux pourrait nous permettre *in fine* (i) de borner quantitativement les porosités accessibles aux différents éléments (eau, anions, cations), (ii) de s'affranchir des problèmes classiquement rencontrés lors de l'utilisation de montmorillonites sodiques (présence de phase gel, difficulté de détermination de l'espacement interfoliaire réel et donc de la porosité interparticulaire, etc...) et enfin (iii) d'obtenir une représentation relativement simple mais réaliste du milieu poreux (particules dont l'arrangement mutuel gouverne la porosité et l'anisotropie du milieu).

Le second critère que nous avons considéré concerne la possibilité de pouvoir **contrôler l'anisotropie d'organisation du milieu poreux modèle** (orientation des particules, taille et forme des pores) et son influence sur les propriétés de diffusion de l'eau et des solutés (Kozaki et al., 1999a, cf. chapitre I.4). Pour ce faire, nous nous sommes inspirés des travaux de Hall et al. (1983) qui avaient montré pour des montmorillonites sodiques que la taille des particules (pour différentes fractions granulométriques  $< 2 \mu\text{m}$ ) était le principal paramètre contrôlant l'anisotropie du milieu. Afin de limiter les problèmes liés à l'utilisation de

montmorillonites, nous avons choisit d'utiliser la vermiculite de Santa Olalla (Huelva, Espagne) de formule structurale :  $[(Mg_{4.92}Fe_{0.44}Al_{0.60}Ti_{0.04})(Si_{5.66}Al_{2.34})O_{20}(OH)_4](Mg_{0.76}Ca_{0.06}Na_{0.04}) \cdot 7.63 H_2O$  (Argüelles et al., 2010). Comme cette vermiculite se présente sous forme de monocristaux centimétriques, il est *a priori* possible d'étendre la gamme en taille des différentes fractions par rapport à celles utilisées par Hall et al. (1983) tout en espérant garder une cristallochimie similaire des particules dans toutes les fractions granulométriques. De plus, il est possible de considérer que le changement de taille des particules pourrait impliquer une **grande variabilité dans les valeurs de surfaces externes des particules**. Cette variabilité offre des perspectives d'intérêt dans l'optique de **considérer ou non les phénomènes associés au développement d'une double couche diffuse** à la surface des particules. Enfin, de la Calle et al. (1978) avaient démontré l'absence de gonflement osmotique de ce minéral immergé dans l'eau, propriété prometteuse pour satisfaire notre critère de système « double milieu ».

Le choix du cation interfoliaire s'est porté sur le sodium pour plusieurs raisons. En effet, dans des conditions non-saturées en eau, l'hydratation de la vermiculite de Santa Olalla sodique présente des plateaux, correspondant aux états d'hydratation zéro, une et deux couches d'eau, bien définis (de la Calle et al., 1978). De plus, d'un point de vue chimique, ce cation monovalent possède la faculté de ne pas former de paires d'ions, permettant *a priori* d'exclure la présence dans l'espace interfoliaire de ces espèces chimiques, pouvant contenir les éléments  $Br^-$ ,  $I^-$  ou  $Cl^-$ , et ainsi d'espérer de **plus facilement traiter les phénomènes d'exclusion anionique** (cf. chapitre I.5). Enfin, l'utilisation de ce cation pourra nous permettre de comparer nos résultats de diffusion obtenus avec ceux abondamment décrits dans la littérature sur la base du même cation interfoliaire.

L'obtention des informations décrites ci-dessous concernant la caractérisation de ce milieu poreux d'argile gonflante à partir de la vermiculite de Santa Olalla est le fruit d'un travail de groupe au sein de l'équipe HydrASA de l'IC2MP, et d'une étroite collaboration avec le Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM, Nancy). Dans la caractérisation présentée ci-dessous il s'agit tout d'abord de déterminer (i) les propriétés d'hydratation de la vermiculite Santa Olalla sodique dans des conditions non saturées en eau et (ii) la relation entre le gonflement cristallin et celui à l'échelle d'une particule. Ensuite, une méthode permettant l'obtention de différentes fractions granulométriques sur la base du procédé de sonication sera présentée avec une caractérisation morphologique des particules au sein de ces différentes fractions. Après avoir vérifié l'absence de gonflement osmotique pour ces fractions Na, une étude sur l'orientation des particules au sein de milieux poreux modèles de

vermiculite Na sera présentée. Toutes ces informations seront utilisées pour définir les principales propriétés physico-chimiques des milieux poreux pour leur utilisation dans le cadre d'expériences de diffusion.

## **II.2-Propriétés d'hydratation et de gonflement de la vermiculite de Santa Olalla saturée Na en conditions non saturées en eau**

Dans le cadre de mon stage de Master II, mon travail avait consisté en l'étude des propriétés d'hydratation d'une poudre <50  $\mu\text{m}$  de vermiculite Santa Olalla (fournie par Dr. Philippe Cambier, INRA, Versailles) saturée Na en utilisant la modélisation des raies 00 $\ell$  de diffraction des rayons X obtenues le long d'un isotherme de sorption de vapeur d'eau (Faurel, 2009). Sur la base du couplage entre les quantités d'eau interfoliaire et les quantités d'eau globales obtenues par gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau (collaboration Manuel Pelletier, LEM, Nancy), un bilan de distribution des différents types d'eau avait été proposé. En parallèle, la mesure du gonflement macroscopique d'un monocristal de la même vermiculite par microtomographie de rayons X en fonction de l'humidité relative, le long d'une isotherme de sorption de vapeur d'eau, avait été réalisé. La confrontation des mesures obtenues par diffraction et microtomographie de rayons X avait alors permis l'estimation de la relation micro/macro du gonflement. Les principaux résultats obtenus dans le cadre de cette étude de Master II sont présentés ci-dessous.

### **II.2.1 Gonflement cristallin et bilan de distribution des différents types d'eau**

Dans le cas des vermiculites et notamment de la vermiculite de Santa Olalla, plusieurs études ont permis d'affiner la compréhension de l'organisation de l'eau et des cations dans l'espace interfoliaire et le type d'empilement 3D des feuillets au sein des cristaux. Ainsi, de la Calle et al. (1977, 1978, 1985, 1988) et de la Calle et Suquet (1988) ont montré que la vermiculite de Santa Olalla pouvait présenter différents types d'empilements des feuillets en fonction de la nature du cation interfoliaire et de l'état d'hydratation. Cependant, ces travaux se sont principalement focalisés sur des états d'hydratation homogènes (états zéro, une ou deux couches de molécules d'eau) sur des monocristaux millimétriques et la présence d'hétérogénéité d'hydratation n'a pas pu être révélée pour ces échantillons.

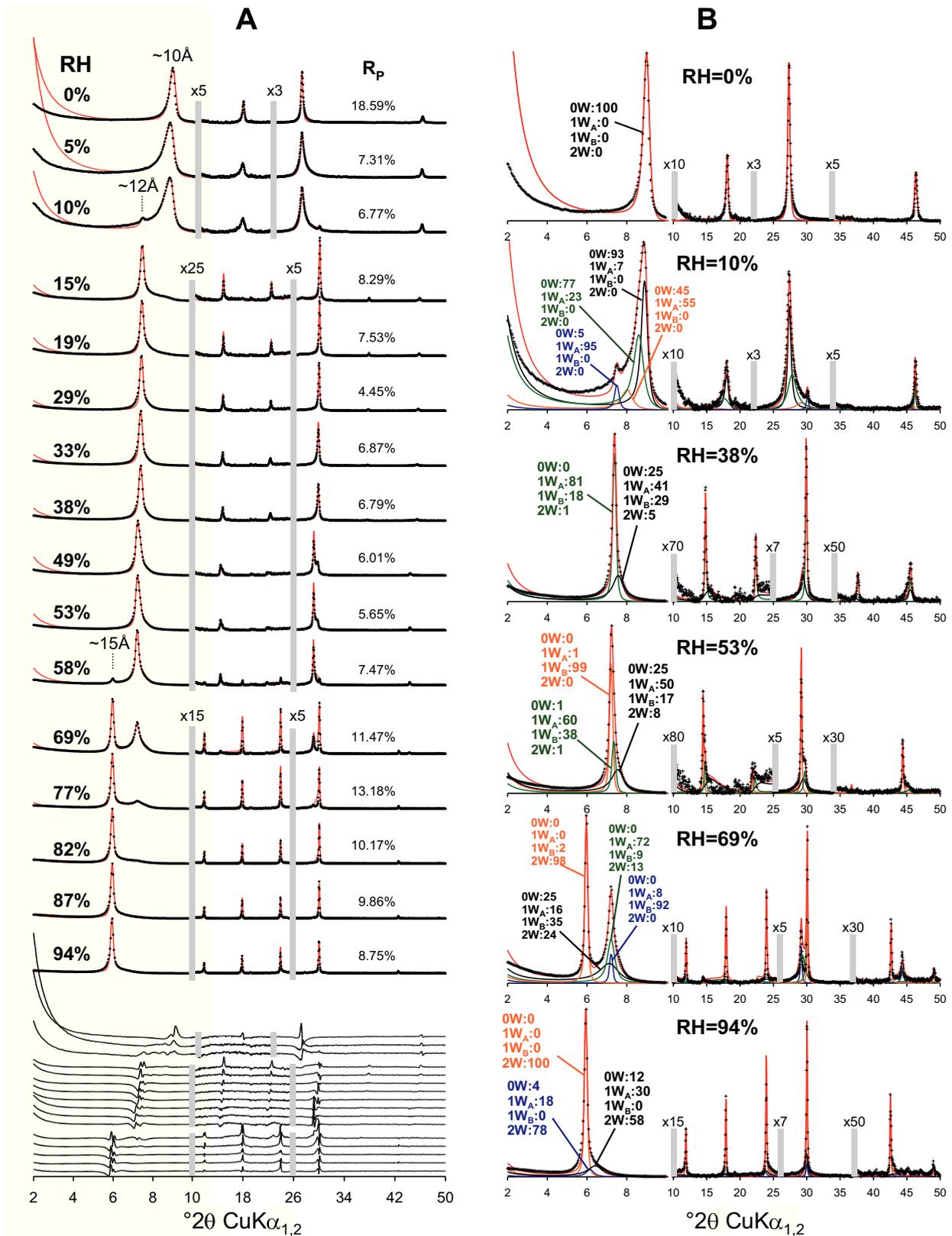


Figure II.1 : **A** : Comparaison entre profils de diffraction de rayons X expérimentaux (croix) et calculés (ligne rouge) de la poudre <math>< 50 \mu\text{m}</math> de vermiculite Na en fonction de l'humidité relative (isotherme d'adsorption de vapeur d'eau). **B** : Exemples de combinaisons des différentes structures interstratifiées utilisées pour la modélisation et leur composition (0W : zéro couche, 1W : une couche, 2W : deux couches d'eau), d'après Faurel (2009).

Dans le cadre de ce projet de recherche de Master II, 16 diffractogrammes de rayons X avaient été enregistrés en conditions d'adsorption de vapeur d'eau et modélisés (figure II.1A). Pour ce faire, la méthodologie développée par Ferrage et al. (2005), basée sur la combinaison de plusieurs structures interstratifiées et pouvant contenir des feuillets avec des états d'hydratation contrastés, avait été utilisée. Un bon accord entre profils expérimentaux et calculés avait été obtenu pour chaque humidité relative (figure II.1A). Ce travail avait permis de déterminer les proportions des feuillets avec zéro (0W), une (1W) et deux couches d'eau (2W) (figure II.2A), ainsi que la quantité d'eau interfoliaire correspondante pour les feuillets hydratés. Cette eau interfoliaire avait été additionnée à la quantité d'eau multicouche externe déterminée en considérant la méthode de Cases et al. (1997) et comparée avec les données issues de la gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau. Pour les humidités relatives inférieures à 80%, un bon accord avait été obtenu entre les deux méthodes, hormis dans la région concernée par la transition zero-une couche d'eau, en lien avec une différence de température de prétraitement de l'échantillon entre les deux méthodes (figure II.2B). Pour les humidités relatives supérieures à 80% la différence entre les quantités d'eau obtenues par gravimétrie avec celles issues de la sorption sur les surfaces externes et dans les espaces interfoliaires avait été attribuée à l'eau porale. A l'issue de ce travail, un bilan de distribution de l'eau dans les différents compartiments avait pu être proposé (figure II.2B).

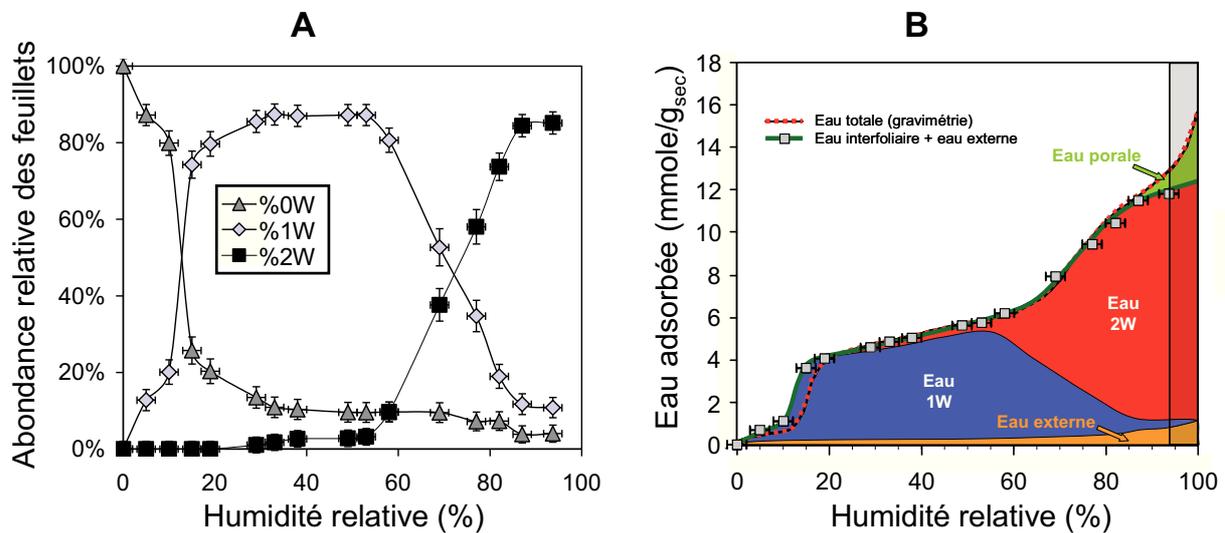


Figure II.2 : **A.** Evolution de la proportion relative des différents types de feuillets (0W : zéro couche, 1W : une couche, 2W : deux couches d'eau) en fonction de l'humidité relative de la poudre <math>< 50 \mu\text{m}</math> de vermiculite Na. **B.** Bilan de distribution des différents types d'eau en fonction de l'humidité relative (la zone grisée aux hautes humidités relatives correspond à une extrapolation du gonflement cristallin à 100% de feuillets 2W), d'après Faurel (2009).

Outre la détermination d'un tel bilan de distribution des différents types d'eau, ce travail avait également permis de montrer pour ces vermiculites la présence d'hétérogénéités d'hydratation comme précédemment décrits pour d'autres smectites saturées Na, quelles que soient la charge ou sa localisation (Ferrage et al., 2005, 2010; Bérend et al., 1995). De plus, cette étude avait permis de confirmer la très bonne cristallinité de ces échantillons, facilitant ainsi la détermination de la distance basale sur les diffractogrammes expérimentaux. Enfin, ces travaux avaient montré qu'en conditions insaturées en eau le gonflement cristallin semblait limité à un 'état à deux couches d'eau'.

## II.2.2 Comparaison entre gonflement cristallin et gonflement macroscopique

La détermination du taux de gonflement à l'échelle macroscopique avait été réalisé par microtomographie de rayons X de laboratoire sur un monocristal de vermiculite de Santa Olalla épais de seulement 350  $\mu\text{m}$ , saturé Na pendant 11 mois (figure II.3). L'analyse des coupes virtuelles du monocristal de vermiculite à l'état sec et aux différents états hydratés montre un gonflement apparemment progressif au cours de la montée en humidité relative, s'effectuant uniquement selon l'axe cristallographique  $c^*$  du cristal (figure II.3A). Pour une même quantité d'eau interfoliaire, les mesures quantitatives du gonflement macroscopique ainsi obtenues avaient montré une bonne corrélation avec celles déterminées à l'échelle des feuillets élémentaires par modélisation des diffractogrammes de rayons X expérimentaux (figure II.3B).

La comparaison quantitative du gonflement aux échelles microscopiques et macroscopiques réalisée dans le cadre de mon stage de Master II apporte des données importantes dans l'optique d'utiliser la vermiculite de Santa Olalla comme milieu poreux modèle dans des expériences de diffusion. En effet ces résultats montrant des gonflements comparables à l'échelle du feuillet et du monocristal permettent de valider l'hypothèse d'utiliser les mesures de gonflement cristallin déterminées par diffraction des rayons X pour calculer le gonflement macroscopique d'une particule de vermiculite. Une telle hypothèse sera utilisée i) lors de l'analyse morphologique des particules de vermiculite triées selon la taille, notamment dans les calculs de densité servant à comparer des mesures expérimentales de surfaces obtenues à l'état sec et hydraté (cf. chapitre II.3.2), et ii) dans l'estimation de la porosité résiduelle (hors interfoliaire) après saturation en eau pour les expériences de diffusion de solutés (cf. chapitre IV.3).

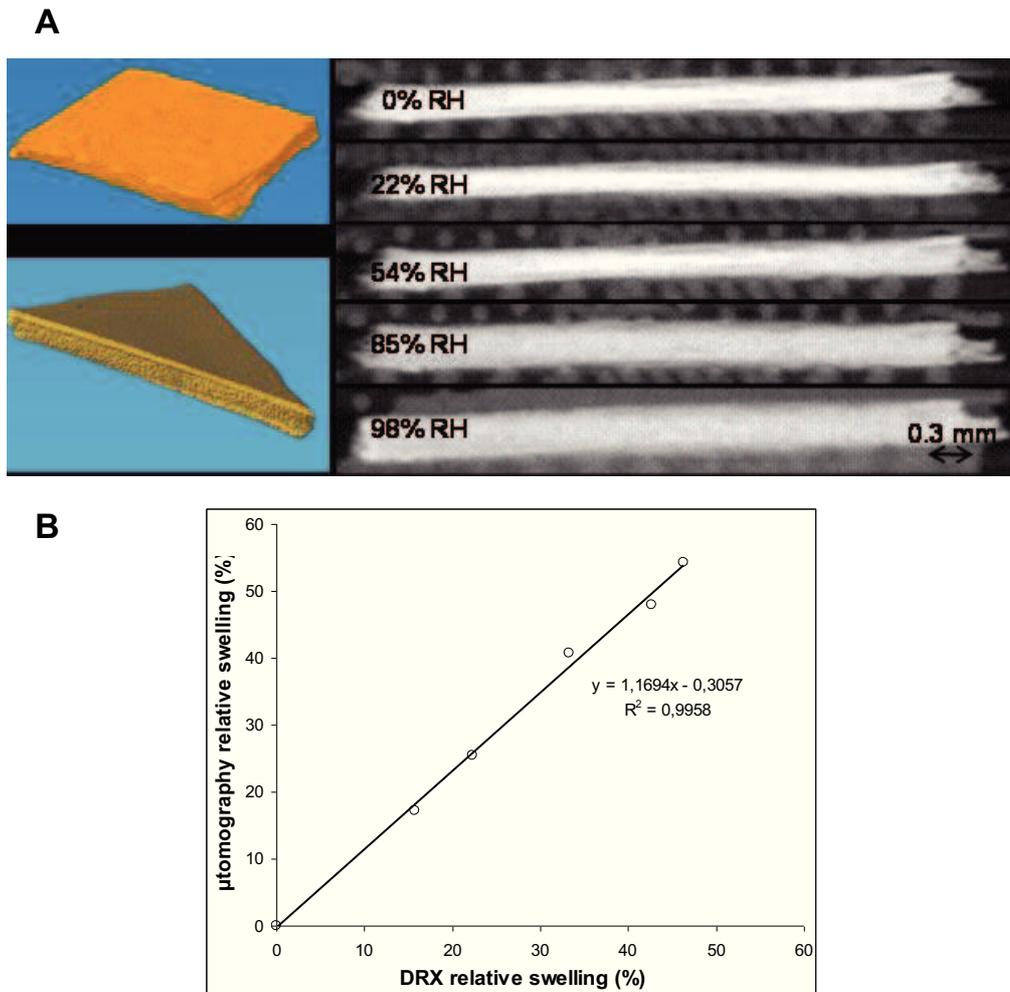


Figure II.3 : **A.** Coupes de l'échantillon de vermiculite le long d'une isotherme d'adsorption de vapeur d'eau par microtomographie de rayons X de laboratoire. Images obtenues selon un même plan de coupe à différentes humidités relatives avec les mêmes paramètres d'acquisition et de traitement. **B.** Confrontation des mesures de gonflement relatif obtenues par microtomographie de rayons X avec celles obtenues par diffraction des rayons X.

## II.3-Préparation et caractérisation de milieux modèles d'argile gonflante à partir de vermiculite triée en taille

### II.3.1 Broyage par sonication et fractionnement granulométrique de la vermiculite de Santa Olalla naturelle

La plupart des techniques de broyage, manuelles ou mécaniques, conduisent le plus souvent à une amorphisation des minéraux argileux pour les tailles inférieures au micromètre. Dans le cas de la vermiculite de Santa Olalla, plusieurs auteurs ont montré que le procédé de sonication pouvait permettre de réduire très significativement la taille des particules sans

affecter les structures cristallines des produits obtenus (Pérez-Maqueda et al., 2001, 2004; Pérez-Rodríguez et al., 2002; Wiewióra et al., 2003). Ce procédé de broyage a donc été choisi et le long travail de préparation des différentes fractions a été réalisé en collaboration avec Fabien Hubert (HydrASA-IC2MP, Poitiers).

Des échantillons pluri-centimétriques de vermiculite (fournies par Dr. Jacques Ranger, INRA, Nancy) ont tout d'abord été cassés et tamisés à sec pour obtenir un stock de particules ayant des dimensions entre 1 et 4 mm. Ce stock a ensuite été immergé dans une solution d'acide chlorhydrique (1 g d'échantillon dans 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à  $10^{-4}$  mol/L pendant 5 min) pour éliminer les carbonates alors que les oxydes ont été retirés à l'aide d'un barreau aimanté. Après lavage dans de l'eau osmosée, cette fraction purifiée de vermiculite a subi un traitement de sonication en utilisant une canne à ultrasons en titane de Sonics and Materials® opérant à une puissance de 750W et une fréquence de 20 kHz. Avec ce dispositif, la tête de la canne à ultrasons est immergée dans un bécher en verre de 4 cm de diamètre et contenant 3 g de fraction 1-4 mm dans 50 mL d'eau osmosée. Durant les 10 h de sonication, la température est maintenue à  $\sim 30^{\circ}\text{C}$  à l'aide d'un système de refroidissement par circulation d'eau en circuit ouvert. Cette procédure a été répétée 40 fois, soit sur un stock de 120 g de vermiculite 1-4 mm, avant le fractionnement en taille.

Les trois fractions choisies dans le cadre de cette étude (10-20, 1-2 et 0.1-0.2  $\mu\text{m}$ ) sont représentatives du large spectre de tailles de particules couramment rencontrés pour les argiles gonflantes dans les milieux naturels (sols et/ou roches sédimentaires argileuses). Le procédé de fractionnement a été adapté pour chaque fraction afin de tenter de limiter au maximum la variabilité en taille au sein d'une même fraction. Dans un premier temps, les plus grosses particules avec des tailles supérieures à 200  $\mu\text{m}$  puis celles aux dimensions  $>50 \mu\text{m}$  ont été séquentiellement séparées par tamisage en voie humide. Sur la base de cette suspension  $<50 \mu\text{m}$ , une première série de séparation a été réalisée pour extraire la fraction  $<0.1 \mu\text{m}$ . Pour ce faire,  $\sim 3$  g de fraction  $<50 \mu\text{m}$  est immergée dans 400 mL d'eau osmosée. La séparation de la fraction  $<0.1 \mu\text{m}$  est alors réalisée à l'aide de plusieurs cycles de centrifugation (centrifugeuse Biofuge stratos®) jusqu'à obtention d'un surnageant clair ( $\sim 5$  cycles). Une fois la fraction  $<0.1 \mu\text{m}$  extraite, celle-ci subit alors un dernier cycle de centrifugation de façon à récupérer les plus grosses particules ( $> 0.1 \mu\text{m}$ ) potentiellement restantes, qui sont remises dans la suspension  $<50 \mu\text{m}$  initiale. Après avoir appliqué ce procédé pour l'ensemble de la suspension  $<50 \mu\text{m}$ , la même méthode a été utilisée pour extraire les fractions 0.1-0.2  $\mu\text{m}$  et 1-2  $\mu\text{m}$ . Dans le cas de la fraction 10-20  $\mu\text{m}$ , la séparation granulométrique a été réalisée en allonge de 1L selon la loi de Stokes. A partir de la suspension restante 2-50  $\mu\text{m}$ , deux coupes

granulométriques (10 et 20  $\mu\text{m}$ ) ont été réalisées jusqu'à épuisement de façon à extraire la dernière fraction 10-20  $\mu\text{m}$ .

A l'issue de ce procédé de séparation granulométrique, les différentes fractions ainsi obtenues ont été reconcentrées par centrifugation puis évaporation à l'étuve (60°C) et enfin pesées. Les résultats reportés dans le tableau II.1, indiquent qu'un rendement proche de 10% est obtenu pour les 3 fractions choisies.

fraction ( $\mu\text{m}$ )	<0.1	0.1-0.2	0.2-1	1-2	2-10	10-20	20-50	50-200	>200
% massique*	2.6	10.9	20.5	9.7	21.9	10.0	5.7	2.7	2.0

\*Rendement total: 85.9%

*Tableau II.1 : Rendements massiques des différentes fractions granulométriques obtenues après 10 h de sonication de monocristaux millimétriques (~1-4 mm).*

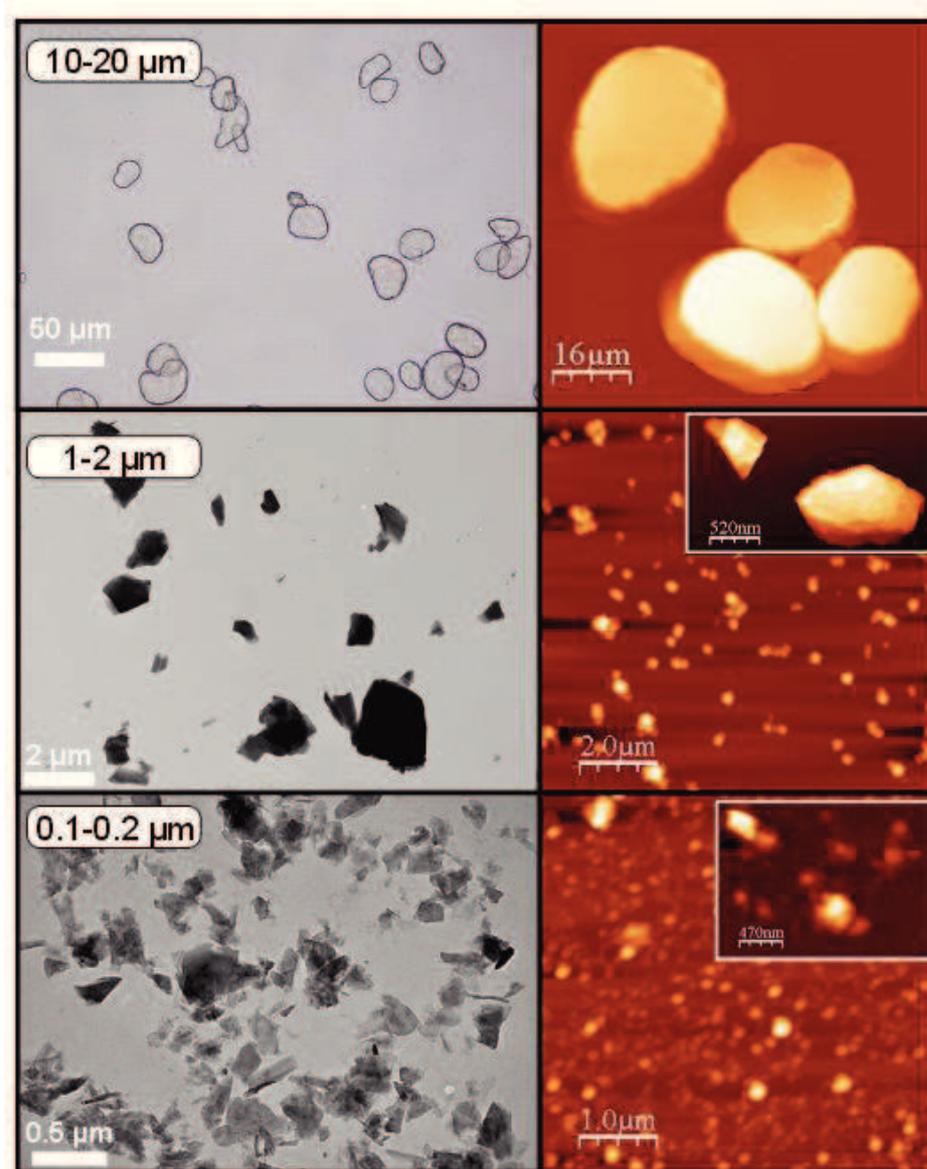
### II.3.2 Analyse morphologique et cristallographique des particules de vermiculite triées en tailles et obtenues par sonication

Une étude plus poussée concernant la morphologie et la cristallographie des particules présentes dans les trois fractions granulométriques, obtenues selon le protocole détaillé ci-dessus, a été menée. A l'issue de ce travail, réalisé principalement par Marc Reinholdt (HydrASA-IC2MP, Poitiers) et avec lequel j'ai collaboré dans la préparation des échantillons utilisés, une publication a été soumise à *Applied Clay Science* (cf. annexe). Les principaux résultats de ce travail sont décrits ci-dessous.

Les trois tailles de particules considérées précédemment (10-20, 1-2 et 0.1-0.2  $\mu\text{m}$ ) avec leur garniture interfoliaire originelle (principalement Mg) ont tout d'abord été caractérisées par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et par des mesures de CEC de façon à sonder de possibles modifications dans la cristallographie des particules issues du procédé de sonication. Hormis une légère augmentation de la quantité de fautes d'empilement dans la fraction la plus fine (0.1-0.2  $\mu\text{m}$ ), les résultats obtenus ne montrent aucune évidence de changement drastique, ni dans la chimie du feuillet TOT ni dans celle de l'interfoliaire.

La morphologie des particules a été analysée à l'aide de différentes techniques. Des mesures de surfaces externes ont été effectuées par adsorption basse pression d'argon sur des échantillons secs. La modélisation des isothermes dérivées par rapport au logarithme de la pression a permis l'analyse quantitative des surfaces basales et latérales des particules (collaboration Angela Razafitianamaharavo, Manuel Pelletier, LEM, Nancy). Ces données ont

ensuite été comparées à des mesures morphologiques obtenues par microscopie à force atomique (collaboration Gregory Francius, LCPME, Nancy) en conditions hydratées (figure II.4). Enfin des analyses par microscopie optique (pour la fraction 10-20  $\mu\text{m}$ ) et par microscopie électronique à transmission (fractions 0.1-0.2 et 1-2  $\mu\text{m}$ ) ont été réalisées afin d'obtenir des informations supplémentaires sur la forme de la surface des particules (figure II.4).



*Figure II.4 : Morphologie des particules obtenues dans les trois fractions granulométriques. Gauche : microscopie optique (fraction 10-20  $\mu\text{m}$ ) et électronique à transmission (fractions 0.1-2 et 1-2  $\mu\text{m}$ ). Droite : microscopie à force atomique pour les 3 fractions.*

En considérant la relation micro/macro validée dans le chapitre II.2.2, il a été possible d'estimer la correspondance en conditions hydratées des surfaces basales et latérales obtenues à l'état sec par adsorption d'argon basse pression afin de pouvoir les comparer aux données

obtenues par microscopie à force atomique, acquises à humidité ambiante. Ces données ont ainsi pu être comparées aux mesures morphologiques par microscopie à force atomique. Un bon accord entre les deux techniques a pu être obtenu. Ce couplage a permis de contraindre les valeurs des surfaces spécifiques relatives aux surfaces externes (latérales et basales) ainsi que le rapport entre ces deux surfaces ( $S_{lat}/S_{bas}$ ). Ces données sont reportées dans le tableau II.2. Une très importante augmentation de la surface spécifique totale (externe) avec la diminution de la taille des particules a été mise en évidence. En effet, une valeur inférieure à  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  pour la fraction  $10\text{-}20 \text{ }\mu\text{m}$  a été obtenue, alors qu'une valeur proche de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  a été obtenue pour la fraction  $0.1\text{-}0.2 \text{ }\mu\text{m}$  (tableau II.2).

Fraction		0.1 - 0.2 $\mu\text{m}$	1 - 2 $\mu\text{m}$	10 - 20 $\mu\text{m}$	
Microscopie à force atomique	Surface spécifique en conditions hydratés ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	S. Latérales	18.0	3.0	
		S. Basales	76.2	11.7	
	S. Totales (externes)		94.2	14.7	0.44
	$S_{lat}/S_{bas}$		0.24	0.26	0.20

Tableau II.2 : Surfaces spécifiques latérales, basales et totales (externes) obtenues par microscopie à force atomique en conditions hydratées et rapport entre surfaces latérales et basales pour les trois fractions granulométriques étudiées.

Malgré cette importante variation dans les surfaces totales externes, l'analyse par microscopie à force atomique a permis de révéler que les rapports surfaces latérales/basales étaient similaires pour les trois fractions et proches de 0.23.

Fraction	0.1 - 0.2 $\mu\text{m}$	1 - 2 $\mu\text{m}$	10 - 20 $\mu\text{m}$
Surface basale ( $\mu\text{m}^2$ ) <sup>a</sup>	0.010	0.222	944.40
Épaisseur ( $\mu\text{m}$ ) <sup>a</sup>	$6.130 \cdot 10^{-3}$	0.045	2.26
Diamètre équivalent disque ( $\mu\text{m}$ )	$81.330 \cdot 10^{-3}$	0.420	23.79
Rapport épaisseur/diamètre (équivalent disque)	0.083	0.093	0.097
Grand axe ellipse ( $\mu\text{m}$ ) <sup>b</sup>	$213.47 \cdot 10^{-3}$	$841.48 \cdot 10^{-3}$	26.07
Petit axe ellipse ( $\mu\text{m}$ ) <sup>b</sup>	$115.57 \cdot 10^{-3}$	$541.77 \cdot 10^{-3}$	19.88
excentricité	0.816	0.738	0.630

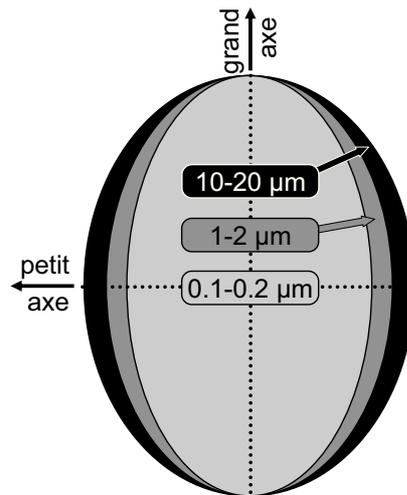
a : microscopie à force atomique, b : microscopie optique ou microscopie électronique à transmission

Tableau II.3 : Valeurs médianes des distributions log-normales ou normales pour les différents paramètres morphologiques des trois fractions granulométriques (saturation Mg, état deux couches d'eau).

Sur la base des analyses en microscopie à force atomique réalisées pour chaque particule dans les différentes fractions, les distributions des différents paramètres

morphologiques (surface, épaisseur, diamètre équivalent disque et rapport épaisseur/diamètre) ont été reproduites en utilisant des lois normales ou log-normales dont les médianes sont reportées dans le tableau II.3. Ces données révèlent des rapports épaisseur/diamètre (équivalent disque) semblables pour toutes les fractions alors que les surfaces basales et les épaisseurs moyennes varient de plusieurs ordres de grandeurs.

Les images obtenues en microscopie optique ou électronique à transmission ont enfin permis l'estimation de la forme de surface des particules dans le plan (a,b) pour les différentes fractions. Pour ce faire, un fit de chaque surface de particule par une ellipse de surface équivalente a été réalisé. Les médianes des distributions correspondantes aux grands et petits axes de ces ellipses sont également reportées dans le tableau II.3. A noter que sur la base de ces données et notamment de l'évolution du paramètre d'excentricité en fonction de la taille, il a été possible de mettre en évidence une très légère évolution de la forme de surface des particules. En effet, avec la réduction en taille, les particules tendent à présenter une surface plus allongée, comme représenté schématiquement dans la figure II.5.



*Figure II.5 : Illustration de la modification de la forme de surface dans le plan (a,b) des particules dans les trois fractions.*

### II.3.3 Comportement des fractions de vermiculite triées en taille en conditions saturées en eau après saturation Na

Comme évoqué précédemment, de la Calle et al. (1978) avaient observé un gonflement cristallin limité à deux couches d'eau pour des monocristaux de vermiculite de Santa Olalla saturés Na immergés dans de l'eau osmosée. Les résultats obtenus en conditions non-saturées dans le cadre de mon stage de Master II avaient également montré l'absence de gonflement au-delà de deux couches d'eau à des humidités relatives proches de 95% dans le

cas d'une poudre <50 µm de cette même vermiculite (Faurel, 2009). Afin de définitivement éliminer l'hypothèse d'un gonflement osmotique qui pourrait être lié à la taille des particules, des analyses en diffraction des rayons X ont été réalisées en conditions saturées en eau pour les trois fractions décrites ci-dessus après saturation Na.

Les trois fractions ont tout d'abord été saturées Na selon 3 cycles de saturation dans une solution de NaCl 3 mol/L puis rincées (élimination d'excès d'ions chlorure). Des suspensions ont ensuite été préparées en immergeant environ 20 mg d'argile dans 1 mL de solution à  $10^{-3}$  mol/L de NaCl (force ionique similaire à celle utilisée dans les expériences de diffusion). Pour ces rapports solide/solution, les diagrammes de phases classiquement obtenus sur plusieurs types de smectites saturées Na, y compris des montmorillonites, indiquent que ces conditions conduiraient à la présence d'une phase gel (Mourchid et al., 1995; Abend et Lagaly, 2000; Michot et al., 2008). Cependant, pour les trois fractions de vermiculite Na, une sédimentation avec une séparation solide-liquide a été systématiquement observée.

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur un montage en capillaire avec les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour caractériser les poudres issues du procédé de sonication (cf. annexe). A la différence des capillaires utilisés pour l'analyse des poudres et qui présentaient un diamètre interne de 0.7 mm (cf. annexe), ceux utilisés pour l'analyse des suspensions ont un diamètre de 0.5 mm seulement afin de limiter les phénomènes d'absorption des rayons X. Les diffractogrammes obtenus présentent dans la région de la raie 001 des pics caractéristiques de l'état deux couches d'eau (figure II.6).

A noter la présence pour la fraction la plus grossière d'un dédoublement de cette raie 001 probablement en lien avec une variation des modes d'empilement au sein des cristaux comme déjà décrit pour ces mêmes fractions avant saturation Na (cf. annexe). Des diagrammes de phase plus complets pour ces différentes fractions de vermiculite saturées Na permettraient d'obtenir plus d'informations sur les propriétés colloïdales de ces objets. Cependant, la présence d'un état à deux couches d'eau ainsi que l'observation d'une séparation solide-liquide dans les suspensions initiales semblent confirmer un comportement très différent en conditions saturées en eau de celui des montmorillonites (i.e., smectites basses charge Na) classiquement utilisées dans les expériences de diffusion. Cette absence de gonflement osmotique est particulièrement intéressante dans l'optique de considérer les milieux poreux de vermiculite Na comme des systèmes « double milieu ».

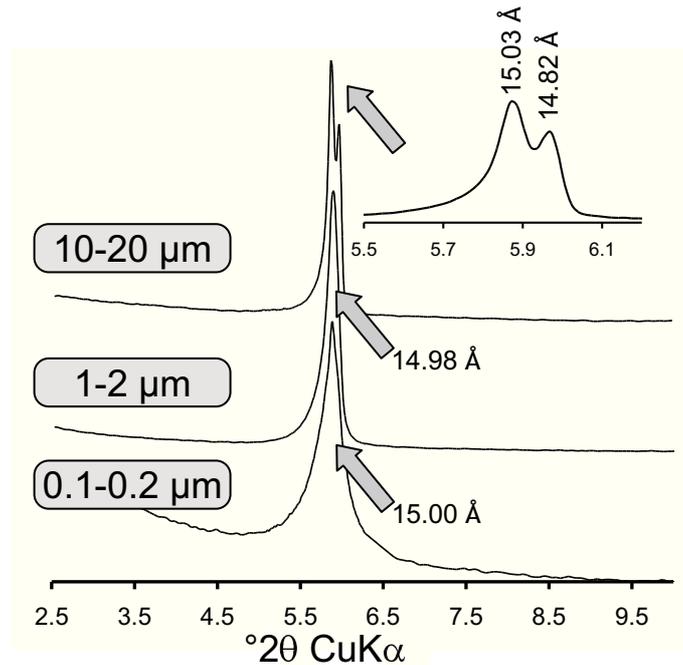


Figure II.6 : Diffractogrammes de rayons X obtenus pour les suspensions de vermiculite triées en taille et saturées Na.

### II.3.4 Anisotropie d'orientation des particules dans les milieux poreux modèles de vermiculite Na

L'étude concernant l'influence de la taille des particules et de leur état d'hydratation sur l'organisation des milieux poreux modèles de vermiculite Na a été réalisée par Fabien Hubert (HydrASA-IC2MP, Poitiers) en collaboration avec Isabelle Bihannic (LEM, Nancy). Les principaux résultats d'intérêt pour ces travaux de thèse sont résumés ci-dessous.

Pour chacune des trois fractions, les milieux poreux modèles de vermiculite Na ont été préparés par sédimentation en voie humide et introduits dans des porte-échantillons spécifiquement conçus pour des analyses en diffusion des neutrons aux petits angles (instrument D16 de l'Institut Laue-Langevin, Grenoble). Pour chaque échantillon, l'intensité diffusée/diffractée a été analysée dans une gamme spatiale située entre 241.66 et 2.83 Å. De plus une analyse quantitative de l'orientation des particules a été réalisée sur la base d'acquisition et de traitement de 'rocking curves' expérimentales. Ce type d'analyse consiste en la mesure de l'intensité diffractée pour une position  $\theta/2\theta$  donnée (correspondant au pic de Bragg de la raie 001) en tournant l'échantillon d'un angle  $\alpha$  par rapport au plan de sédimentation (pour  $\alpha=0$  la particule est posée à plat sur le plan de sédimentation).

Si ce travail a révélé une faible influence de l'état d'hydratation sur l'organisation des particules au sein du milieu poreux, il a pu être mis en évidence un contrôle significatif de la taille des particules sur leur orientation. Comme illustré dans la figure II.7, les images 2D de diffusion aux petits angles obtenus pour des états d'hydratation à deux couches d'eau ont révélé des halos centraux très allongés pour la fraction la plus fine (0.1-0.2  $\mu\text{m}$ ) devenant plus circulaires pour les grandes tailles (1-2 et 10-20  $\mu\text{m}$ ). Cette évolution a été interprétée comme le résultat d'une organisation des particules de plus en plus isotropes avec l'augmentation de la taille des fractions, en accord avec les travaux de Hall et al. (1983) réalisés sur différentes fractions d'une montmorillonite Na (fractions <0.05, 0.05-0.2, 0.2-0.5 et 0.5-2  $\mu\text{m}$ ).

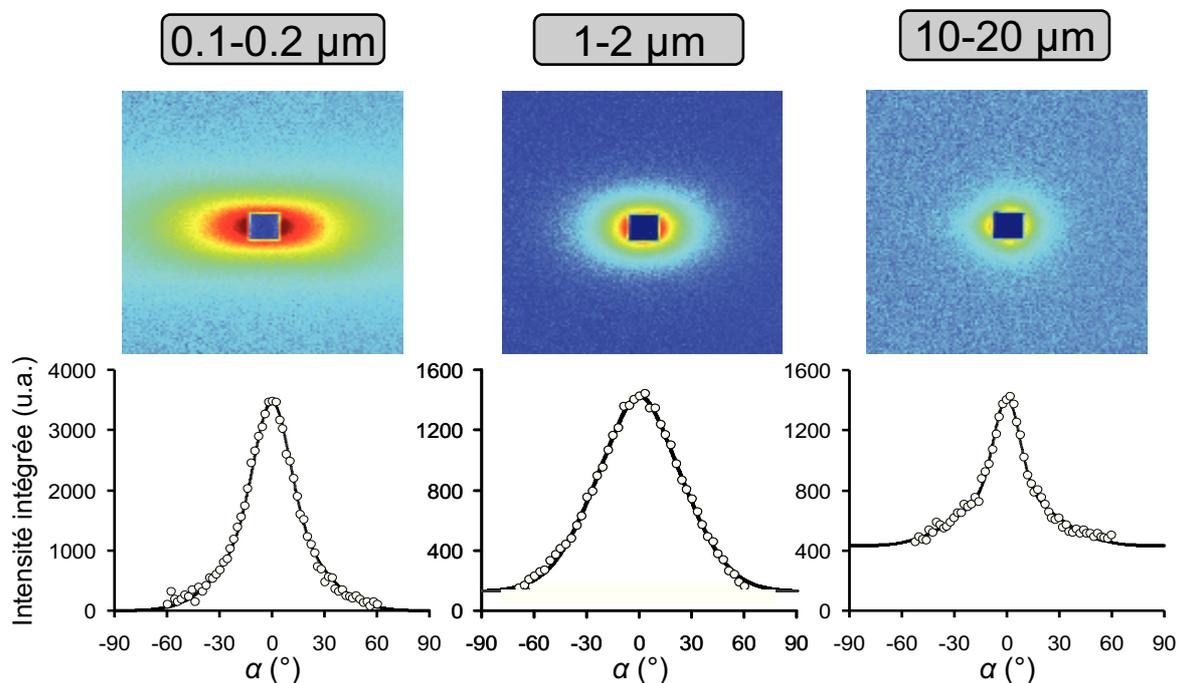


Figure II.7 : Images 2D de l'intensité diffusée des neutrons aux petits angles (haut) et rocking curves expérimentales (bas) pour les trois fractions granulométriques saturées Na dans l'état deux couches d'eau.

L'évolution de l'anisotropie d'organisation a pu être quantifiée à partir du traitement des 'rocking curves' expérimentales (figure II.7). Les données expérimentales ont été décomposées en utilisant trois fonctions de distributions. Les deux premières ( $g_1$  et  $g_2$ ) sont des fonctions gaussiennes typiques d'une organisation anisotrope selon laquelle les particules sont posées à plat sur le plan de sédimentation (largeur de la gaussienne  $g_1$  inférieure à celle de la  $g_2$ ). La dernière fonction (i.e.,  $cst$ ) prend quant à elle la forme d'une constante et peut être attribuée à une organisation isotrope (Cebula et al., 1979). Comme reportée dans le tableau II.4, le degré d'anisotropie d'orientation des particules avec la taille se reflète dans

l'évolution des contributions relatives de ces trois fonctions. En effet, la contribution isotrope, absente pour la fraction la plus fine, devient prépondérante pour la fraction 10-20  $\mu\text{m}$ . Ces résultats indiquent que pour cette fraction, le milieu modèle est proche d'un système purement isotrope. En ce qui concerne la fraction 0.1-0.2  $\mu\text{m}$ , l'analyse quantitative confirme la présence d'une organisation anisotrope des particules. Il est intéressant de noter également que les profils des 'rocking curves' expérimentales obtenus pour cette taille sont très similaires à ceux décrits dans la littérature pour la montmorillonite-Na (Cebula et al., 1979; Hall et al., 1983).

Fractions	$cont_{g1}$ (%)	$cont_{g2}$ (%)	$cont_{cst}$ (%)
0.1-0.2 $\mu\text{m}$	19	81	0
1-2 $\mu\text{m}$	1	62	37
10-20 $\mu\text{m}$	2	13	85

*Tableau II.4 : Contributions relatives des trois fonctions de distribution ( $g1$ ,  $g2$  et  $cst$ ) pour les trois fractions granulométriques saturées Na dans l'état deux couches d'eau. Selon le traitement des « rocking curves » expérimentales,  $g1$  et  $g2$  correspondent à des organisations anisotropes des particules, alors que la contribution  $cst$  correspond à une organisation isotrope.*

Cette étude de l'anisotropie d'orientation des particules dans les milieux poreux modèles de vermiculite Na a été réalisée en conditions 'libre' de gonflement et d'orientation. A ce titre, les informations quantitatives obtenues (tableau II.4) ne sont probablement pas directement transposables pour l'interprétation des expériences de diffusion réalisées en conditions compactées. Cependant il est possible de considérer que la tendance générale d'une augmentation de l'isotropie dans l'orientation des particules avec la taille pour des milieux modèles préparés en voie humide (cf. chapitre III.3.1) sera similaire dans nos expériences de diffusion. Ainsi les milieux modèles obtenus par sédimentation des trois fractions de vermiculite Na présentent des organisations extrêmement contrastées, justifiant l'utilisation de ces milieux poreux modèles pour l'étude de la diffusion d'eau et de solutés.

## **II.4-Ce qu'il faut retenir des principales propriétés physico-chimiques des milieux poreux modèles considérés**

A l'issue de ce travail de caractérisation, les résultats obtenus semblent conforter que la vermiculite de Santa Olalla triée en taille et saturée Na puisse répondre aux critères préalablement définis pour le choix du milieu poreux modèle d'argile gonflante.

Au sein des trois fractions granulométriques considérées (0.1-0.2, 1-2 et 10-20  $\mu\text{m}$ ), les particules présentent des facteurs de forme similaires mais les surfaces externes obtenues varient significativement (de  $<1$  à  $\sim 100$   $\text{m}^2/\text{g}$ , respectivement pour les fractions 10-20 et 0.1-0.2  $\mu\text{m}$ ). Ainsi dans le cadre d'expériences de diffusion, la double couche diffuse pourra être négligée pour la fraction la plus grossière alors que celle-ci sera probablement à prendre en compte pour les plus petites fractions granulométriques.

L'analyse du comportement de ces différentes fractions granulométriques en conditions saturées en eau a confirmé un gonflement cristallin limité à deux couches d'eau. Cette observation confirme l'absence d'un gonflement osmotique ainsi que la probable préservation de la forme des particules, propriétés bien différentes de celles connues pour une montmorillonite sodique. Ainsi, ces résultats confirment que dans le cas de milieu poreux modèle de vermiculite Na, le système peut être représenté par des particules dont l'arrangement mutuel gouvernera la porosité et l'anisotropie du milieu. De plus, grâce à la validation de la relation entre le gonflement cristallin et celui obtenu à l'échelle de la particule, les variations volumiques de chaque particule lors de l'hydratation et la modification résultante de la porosité devraient pouvoir être prises en compte.

Enfin, la caractérisation de l'orientation des particules au sein de ces milieux modèles préparés par sédimentation a révélé des propriétés d'organisation extrêmement contrastées en fonction de la taille des particules. Pour la fraction la plus fine (0.1-0.2  $\mu\text{m}$ ) l'organisation très anisotrope est similaire à celle décrite dans la littérature pour une montmorillonite sodique (Hall et al., 1983), alors que pour la fraction la plus grossière, le système est proche d'un milieu purement isotrope. Cette variation dans les propriétés d'organisation est particulièrement intéressante pour interpréter des résultats issus d'expérience de diffusion de solutés.



# Chapitre III : Dispositif expérimental de diffusion et validité

## III.1-Dispositif expérimental de diffusion

### III.1.1 Conception de la cellule

Pour caractériser la diffusion au sein d'échantillons compactés de vermiculite, il faut pouvoir contrôler plusieurs paramètres expérimentaux ayant une influence sur les processus de diffusion tels que le taux de compaction de l'échantillon argileux (exprimé à partir de la densité apparente sèche), la taille et l'organisation des particules, ainsi que la force ionique de la solution diffusante. Une nouvelle cellule répondant à tous ces critères a été développée avec Benoit Nauleau et Dimitri Prêt sur la base de celle proposée par Van Loon et al. (2003b). De plus, elle permet (i) une analyse *in situ* des échantillons par microtomographie de rayons X, (ii) la possibilité de sédimentation d'une suspension d'argile, (iii) la compaction *in situ* et (iv) une résistance aux pressions de gonflement des argiles (figure III.1).

Cette cellule est composée d'un socle sur lequel vient s'emboîter un cylindre creux en PEEK. Une bride métallique vissée dans le socle vient assurer le maintien de ces deux pièces. Un capot-piston vient coulisser dans le cylindre creux et a une course suffisante pour compacter des échantillons à une épaisseur minimale de 4 mm. Les ajustements normalisés permettent le montage et remontage de la cellule sans détérioration des pièces. Après une expérience de through-diffusion à un taux de compaction fixé, il est possible de garder le même échantillon et de le recompacter à une densité supérieure sans avoir à le sortir de la cellule. En effet, le capot-piston ainsi que le socle possèdent un système de canalisation intégré permettant d'expulser le fluide de l'échantillon lors des étapes de compaction successives. De plus, ces canalisations sont utilisées pour assurer une circulation de fluide

aussi bien lors des phases de saturation en eau que lors des expériences de « through diffusion » proprement dites.

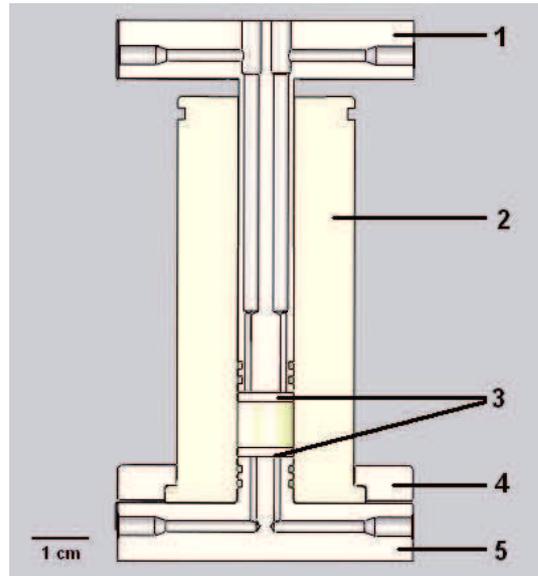


Figure III.1: Vue en coupe de la cellule : capot-piston en 1, cylindre creux en 2, fritté, grilles et filtre en 3, bride en 4 et socle en 5.

Des frittés sont placés aux interfaces argile/solution. Grâce à leur bonne résistance mécanique, ils contraignent le volume pris par l'échantillon argileux et évitent le relargage des particules vers le circuit de circulation. Pour une espèce chimique donnée, les frittés doivent avoir un coefficient de diffusion et une porosité plus grands que celui de l'échantillon étudié. De plus, ils doivent avoir une épaisseur minimale afin de limiter leur impact sur le transfert du soluté d'intérêt, tout en étant suffisamment épais pour résister aux pressions de gonflement des argiles. Des frittés métalliques (acier inoxydable 316L), de diamètre de pore de 10  $\mu\text{m}$ , de diamètre 9.52 mm et d'épaisseur 1.6 mm de MOTT Industrial Division, Farmington<sup>®</sup> ont été sélectionnés. Leur porosité ( $\varepsilon_f$ ) est de 28% et leur coefficient de diffusion pour HTO est de  $2.3 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s (Glaus et al., 2008). Ces valeurs seront utilisées lorsque le modèle avec poreux (cf. chapitre I.3.1) sera sélectionné pour modéliser nos résultats (cf. chapitre IV). Notons que des frittés usagés peuvent avoir des coefficients de diffusion différents de 30 à 50% par rapport à ceux de frittés neufs suite à leur colmatage au cours des expériences (Glaus et al., 2008). Une variation continue des propriétés de transfert des poreux au cours des expériences est donc possible. Pour limiter cet effet, des filtres Millipore<sup>®</sup> ont été placés entre l'échantillon argileux et les frittés métalliques bien que leur présence ne soit que rarement mentionnée dans les dispositifs décrits dans la littérature (Diaz, 2009). Des filtres Millipore<sup>®</sup> de diamètre de pore 0.1  $\mu\text{m}$  et 0.22  $\mu\text{m}$  ont été utilisés dans cette étude.

Afin d'assurer une bonne homogénéisation de la solution au contact des frittés et de l'échantillon, c'est-à-dire obtenir les bonnes conditions aux limites et imiter un réservoir infini, un circuit de canalisation à l'extrémité du piston, sur sa partie en contact avec le fritté, a été proposé dans la littérature (Glaus et al., 2008). Le modèle développé sous CASTEM<sup>®</sup> par Melkior (2000) a également montré un artefact d'origine expérimentale si la surface du fritté en contact avec le réservoir aval est trop limitée. Pour éviter toute fragilisation de la cellule et des frittés tout en simplifiant sa conception, l'utilisation de deux grilles en PEEK (espace nominal de 280 et 450  $\mu\text{m}$  pour des diamètres de monofils respectifs de 120 et 200 $\mu\text{m}$ ) a été préférée et celles-ci ont été placées entre le bout du piston et les poreux métalliques. L'échantillon est donc confiné des deux côtés dans la cellule par un filtre, suivi d'un poreux métallique puis de deux grilles en PEEK de tailles différentes.

### III.1.2 Optimisation mécanique de la cellule

Le matériau de la cellule doit être résistant d'un point de vue chimique, peu atténuant aux rayons X (pour de bonnes acquisitions en microtomographie) et résistant aux pressions de gonflement des argiles : le PEEK semble être la meilleure option pour répondre à ces besoins. Ceci est d'autant plus important qu'une modification du volume suite à la déformation de la cellule amène à une variation de la densité apparente et donc de la porosité de l'échantillon étudié. D'après Madsen (1998), les pressions de gonflement des bentonites sont de l'ordre de 40 à 50 MPa à une densité apparente sèche de 2 (figure III.2).

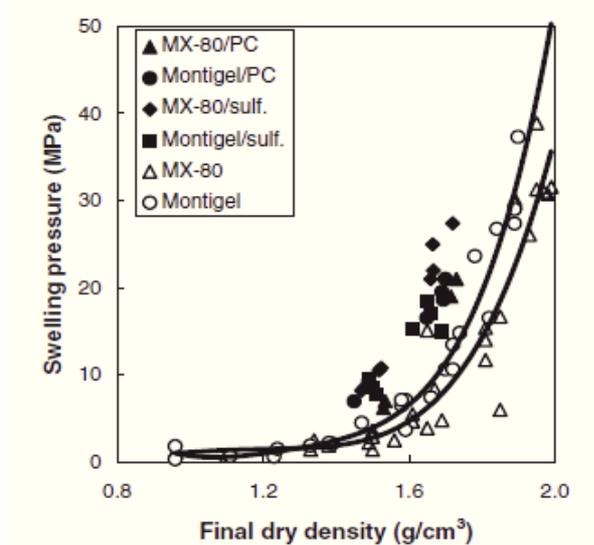


Figure III.2 : Pression de gonflement d'une MX-80, de Montigel, de MX-80 et Montigel modifiés en fonction de la densité sèche finale d'après Madsen (1998).

Il faut une épaisseur du cylindre creux (figure III.1) qui soit à la fois suffisamment grande pour résister aux pressions de gonflement et suffisamment faible afin de limiter l'atténuation des rayons X lors de l'analyse des échantillons par microtomographie de rayons X.

Des modélisations mécaniques des contraintes et déformations locales dues au gonflement de l'argile ont été effectuées avec Stephen Hédan à l'aide du logiciel COSMOSWorks<sup>®</sup>. Plusieurs cas ont été étudiés avec différents matériaux et différentes épaisseurs. Le PEEK ayant un module de Young bien plus faible que celui de l'acier inoxydable, les premières modélisations avec toutes les pièces de la cellule en PEEK montraient des déplacements de l'ordre du millimètre, incompatibles avec un volume contraint. Pour le passage en microtomographie aux rayons X, seul le cylindre a besoin d'être en PEEK ; le capot-piston ainsi que le socle ont donc été usinés en inox. La résistance à la traction du PEEK (contrainte à la rupture) est de 100MPa sans atteindre de déformation plastique. Le critère de plasticité (exprimé en MPa ou N/m<sup>2</sup> comme dans la figure III.3) est un critère permettant de savoir, sous des sollicitations données, si la pièce se déforme localement en restant dans le domaine élastique en le comparant à la résistance à la rupture. Une pression de gonflement de l'argile isotrope dans les trois directions de 100MPa avec un coefficient de sécurité de 2 par rapport aux pressions de gonflement mesurées, a été choisie. En faisant la modélisation avec un cylindre creux PEEK de diamètre extérieur 3 cm et diamètre intérieur 0.95 cm, un socle et un capot-piston inox, on s'aperçoit que les contraintes approchent localement la résistance à la rupture (figure III.3). Si on diminue le diamètre extérieur à 2cm, on arrive à des contraintes bien trop importantes même avec le coefficient de sécurité utilisé pour les pressions de gonflement. Le déplacement résultant (URES) est très faible pour ces deux épaisseurs de cylindre creux (environ  $4.10^{-3}$  mm ; figure III.4). Les déformations obtenues restent acceptables (<0.1mm) par rapport à la taille centimétrique de l'échantillon dans les deux configurations. Une épaisseur de 3cm a donc été choisie afin d'éviter la rupture des cellules lors du gonflement des argiles.

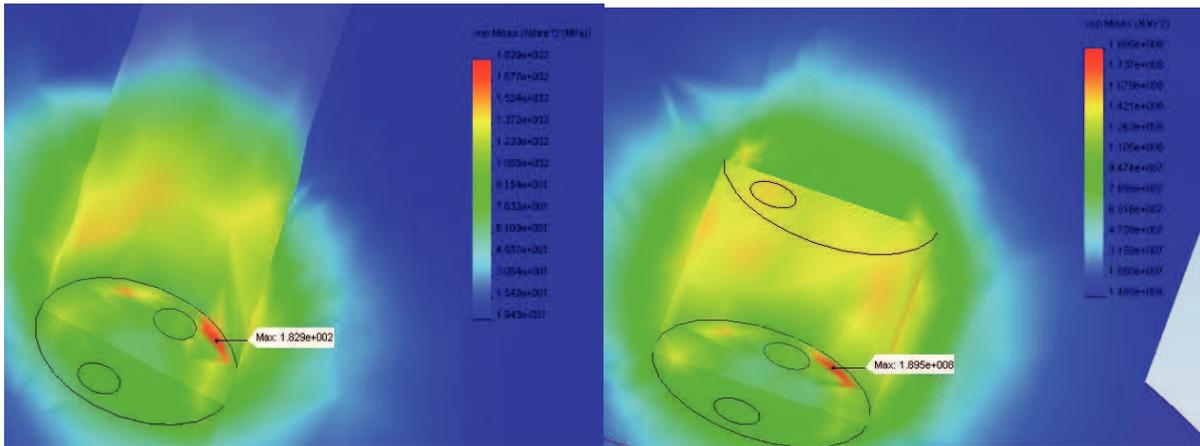


Figure III.3 : Simulation 3D de la distribution des contraintes (critère de von Mises ( $N/m^2$ )) au niveau du cylindre PEEK de diamètre interne 0.95cm, du bas du capot-pison et du haut du socle entourant l'échantillon ; cas d'un diamètre externe de 3 cm (à gauche) et 2 cm (à droite).

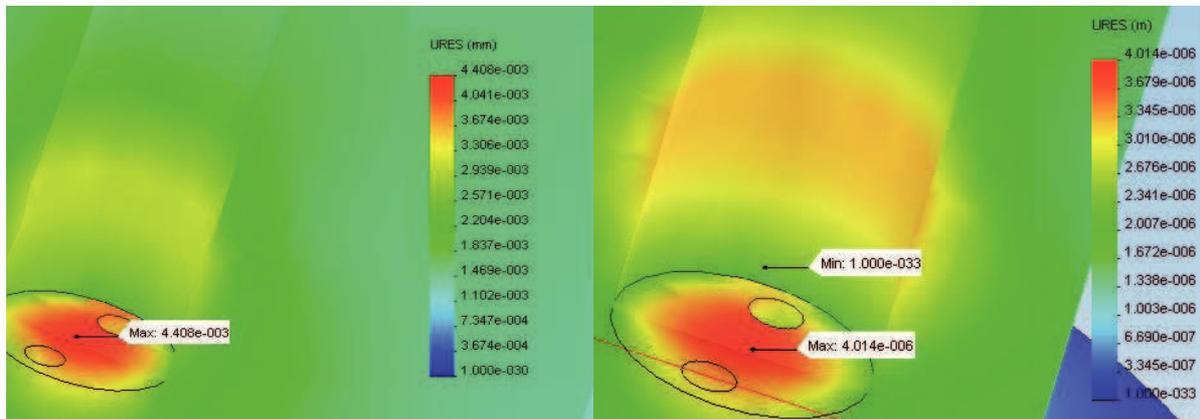


Figure III.4 : Déplacement résultant (URES en mm) au niveau du cylindre PEEK de diamètre interne 0.95cm, du bas du capot-pison et du haut du socle entourant l'échantillon ; cas d'un diamètre externe de 3cm (à gauche) et 2cm (à droite).

Cette épaisseur de 3cm du cylindre creux devant être compatible avec un taux de transmission des rayons X suffisant afin de permettre les acquisitions en microtomographie de rayons X, la modélisation de l'atténuation des rayons X à travers la cellule a donc été nécessaire. Le logiciel XCOM permettant le calcul des coefficients d'atténuation linéiques du PEEK, de l'argile et de la solution porale (cf. chapitre III.2.3), les taux de transmission théoriques à travers la cellule remplie pour différents taux de compaction ont pu être calculés. Ceux-ci étant toujours systématiquement supérieurs à 10%, l'épaisseur du cylindre creux de 3cm a donc été validée.

### III.1.3 Mise en place des échantillons dans la cellule

Généralement, les modes de préparation des échantillons pour les expériences de diffusion se font pas voie sèche et à l'extérieur de la cellule. Parfois, l'échantillon est consolidé en l'enrobant d'une résine avant d'être placé dans la cellule. Dans notre cas, la préparation de l'échantillon sera réalisée directement dans la cellule que ça soit par voie sèche ou par voie humide (i.e., à partir d'une suspension). L'échantillon occupe tout le volume disponible sans résine périphérique tout en pouvant être recompressé *in situ* à différents taux de compaction.

#### i) Préparation par voie sèche

Une pesée de l'échantillon avant et après passage à l'étuve avec une montée à 150°C par palier successifs puis refroidissement sous dessiccateur, fournit la teneur en eau de la poudre séchée à l'air. Cette donnée permet de déterminer la masse de poudre nécessaire pour atteindre la masse volumique apparente sèche ( $\rho_{\text{app.sèche}}$ ) souhaitée dans la cellule. Cette poudre séchée à l'air est ensuite équilibrée avec une atmosphère où l'humidité relative est fixée à 75% grâce à une solution saline de NaCl avant d'être placée dans la cellule puis compactée. L'épaisseur de l'échantillon pendant la compaction (figure III.5) est ajustée pour une  $\rho_{\text{app.sèche}}$  donnée en fonction de la masse de poudre introduite.

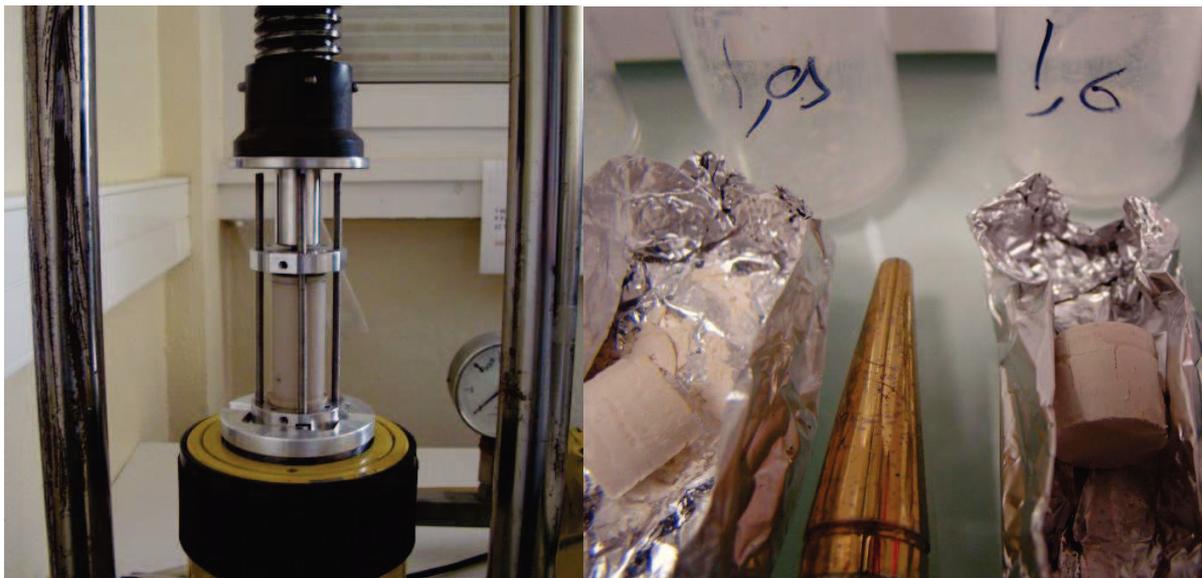


Figure III.5 : Photos du dispositif de compaction (à gauche) et image de l'échantillon après compaction à deux densités apparentes: 1.6 et 1.9 (à droite).

Le piston est enfoncé progressivement afin d'obtenir la hauteur d'échantillon désirée. L'épaisseur de l'échantillon est contrôlée à l'aide d'un micromètre électronique par différence de mesure. La gamme de  $\rho_{\text{app.sèche}}$  varie dans un domaine très large allant de celle de la poudre non compactée de  $0.6 \text{ g/cm}^3$  jusqu'à  $2.1 \text{ g/cm}^3$  qui est la densité maximale possible vis-à-vis de la résistance mécanique de la cellule. Le volume occupé par la poudre correspond au volume de l'échantillon qui sera saturé. Le « capot-piston » est bloqué par l'intermédiaire de quatre tiges filetées vissées sur le socle afin d'éviter les variations de volume lors de la saturation et de la circulation du fluide.

La cellule est ensuite équipée de vannes en Téflon ou en PEEK résistantes à des températures élevées au niveau des quatre sorties de canalisations. La poudre dans la cellule est compactée puis celle-ci est placée dans une étuve jusqu'à une température de  $150^\circ\text{C}$  par paliers successifs pendant une journée puis mise sous vide pendant une nuit. La cellule est ensuite refroidie dans un dessiccateur sous silica-gel puis branchée sur le système de saturation (figure III.6).

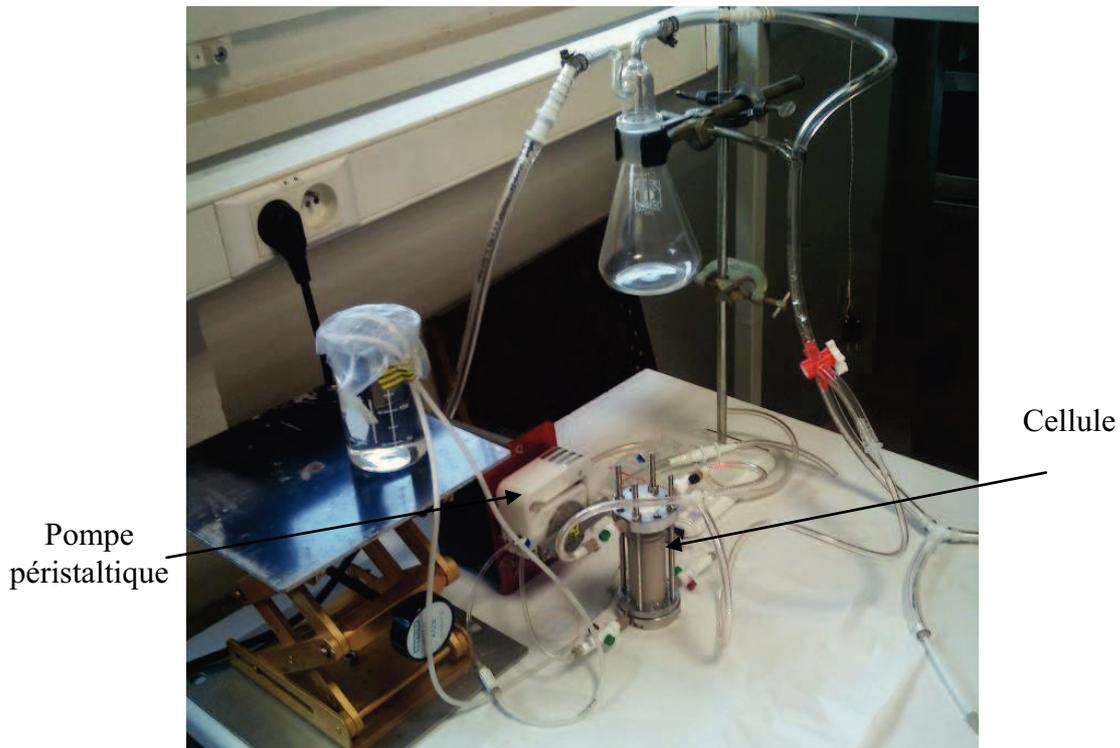


Figure III.6 : Photos du dispositif de saturation en  $\text{NaCl } 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  de la cellule (pompe à vide non représentée).

Ce système est composé d'une pompe péristaltique permettant une circulation de NaCl  $5.10^{-2}M$  (force ionique des expériences de diffusion) au contact du fritté de la face inférieure de l'échantillon. Le réservoir est situé plus haut que l'échantillon permettant ainsi une ascension capillaire facilitée à travers tout l'échantillon. La face supérieure est mise sous vide en connectant la cellule sur une pompe à vide pendant plusieurs jours jusqu'à l'apparition d'eau dans les tuyaux supérieurs. Cette méthode permet d'éviter le piégeage des bulles dans l'échantillon. Après saturation sur le dispositif, les vannes sont fermées et la cellule hydratée est placée sur le système de through-diffusion. On verra dans un chapitre suivant que ces différentes étapes de saturation ont été contrôlées à l'aide de la radiographie de rayons X. Pour des argiles peu denses ( $\rho_{app.sèche}=1.1 \text{ g/cm}^3$ ), une semaine suffit pour une saturation (cf. figure III.19). Pour des argiles plus compactées ( $\rho_{app.sèche} =1.9 \text{ g/cm}^3$ ), il faut trois à quatre semaines (Kozaki et al., 1999a; Melkior, 2000; Van Loon et al., 2003a).

## **ii) Préparation par voie humide**

La préparation par voie sèche est la plus couramment utilisée dans la littérature. La mise en place de l'échantillon par voie humide est une nouvelle méthode de préparation qui est rendue possible par notre cellule. La suspension d'argile est préparée autour de 250 g/L à l'aide d'une solution NaCl  $1.10^{-3} \text{ mol/L}$ . Un soin particulier est apporté lors de la préparation des suspensions (cf. chapitre III.3.1).

Après avoir obtenu une suspension homogène, celle-ci est délicatement introduite dans la cellule à l'aide d'une pipette en évitant le piégeage de bulles dans la cellule. Cette suspension contient l'équivalent de la masse sèche nécessaire pour avoir des épaisseurs d'échantillon supérieures à 8 mm à une  $\rho_{app.sèche}$  de  $2.1 \text{ g/cm}^3$ . Contrairement à la préparation par voie sèche, la mise en place de l'échantillon dans la cellule est plus délicate. A l'aide d'une presse hydraulique 10 tonnes, une pression croissante (jusqu'à 80 MPa) est appliquée progressivement sur le capot-piston pour qu'il s'enfonce de 1 mm toutes les 10 minutes (ce qui correspond à un volume d'environ 0.1 mL). L'eau résiduelle sort par les canalisations situées dans le capot-piston et le socle. La limpidité de l'eau évacuée de la cellule est vérifiée pour s'assurer qu'aucune particule ne franchit l'ensemble « filtre-fritté-grilles » qui assure l'étanchéité. La compaction est très lente et dure environ 10 heures car la perméabilité des filtres est relativement faible. La cellule ainsi préparée peut être placée directement sur le dispositif de through-diffusion puisque l'échantillon est déjà saturé et homogène. On verra

dans un chapitre suivant que ces différentes étapes ont été contrôlées à l'aide de la radiographie de rayons X.

### III.1.4 Dispositif de l'expérience de through-diffusion

Pour étudier la diffusion du brome (à l'échelle des majeurs) et du deutérium (à l'échelle des traces) dans une kaolinite et une vermiculite à 22°C, nous avons utilisé le dispositif de through-diffusion proposé par Van Loon et al. (2003b, cf. figure I.8). Nous y avons apporté quelques modifications en vue de minimiser les phénomènes d'advection potentiellement significatifs lors d'expériences de diffusion menées avec des grosses particules (10-20 $\mu$ m). Pour cela, le niveau des solutions dans les flacons amont et aval sont placés dans un même plan horizontal (utilisation d'un niveau) comme sur la figure III.7.

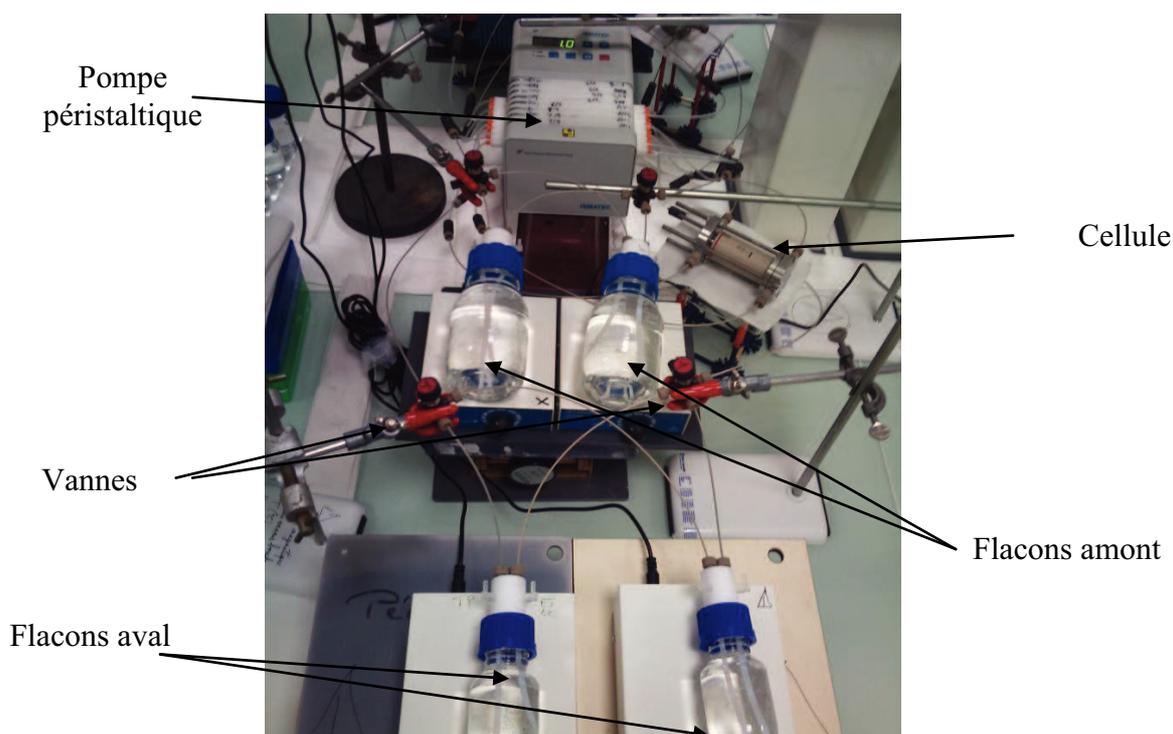


Figure III.7 : Dispositif expérimental utilisé pour les expériences de through-diffusion.

Pour respecter les conditions aux limites du modèle utilisé (cf. chapitre I.3), les réservoirs amont et aval doivent avoir un volume conséquent pour que les variations relatives de concentration en cours d'essai soient négligeables (290 mL pour l'amont et 68 mL pour l'aval). Il faut cependant pouvoir mesurer les concentrations en aval de manière quantitative (bonne précision analytique) tout en ayant une concentration de l'élément diffusant faible

(concentration dans le réservoir aval inférieure à 1% de la concentration dans le réservoir amont). Les solutions amont et aval doivent également être homogènes en composition. Pour cela, un barreau aimanté a été placé dans chacun des réservoirs. De plus, une pompe péristaltique Ismatec® IP ISM 940 permet le renouvellement de la solution au contact des grilles PEEK de chaque côté de la cellule. Deux dispositifs de diffusion utilisant la même pompe ont été créés.

Une fois l'argile saturée en eau (par l'utilisation d'une solution de NaCl  $5.10^{-2}$  mol/L), la cellule est placée sur le dispositif. Afin d'éviter les bulles dans les tuyaux et réservoirs et afin de s'assurer que la chimie de l'eau porale soit la même que celle des réservoirs (avec une concentration NaCl de  $5.10^{-2}$  mol/L), une phase d'équilibre de la cellule sur le dispositif de deux à quatre jours a été imposée. A la fin de la mise à l'équilibre, les flacons amont et aval sont remplacés; le réservoir amont est rempli de la solution à diffuser (NaBr  $5.10^{-2}$  mol/L et D<sub>2</sub>O à l'échelle des traces) et le compartiment aval de NaCl  $5.10^{-2}$  mol/L. La même valeur de force ionique a été choisie ( $5.10^{-2}$  mol/L) pour les solutions des réservoirs amont et aval afin de s'assurer que la diffusion de la molécule d'H<sub>2</sub>O (osmose) soit négligeable à l'échelle macroscopique lors des expériences de diffusion. Le remplacement quotidien des flacons aval s'effectue par l'intermédiaire de vannes qui permettent de les changer sans avoir à arrêter la circulation de la solution au contact des grilles lors de chaque prélèvement. Les concentrations des réservoirs sont analysées en chromatographie ionique pour le brome et analyseur liquide d'isotope de l'eau pour le deutérium (voir détails dans les chapitres III.2.1 et III.2.2).

Après avoir atteint un régime permanent dans le réservoir aval, une expérience d'out-diffusion est menée avant de réaliser une autre expérience de through-diffusion avec le même échantillon à une densité apparente supérieure. Les flacons amont et aval sont alors renouvelés tous les jours et analysés systématiquement en Br<sup>-</sup> et HDO. L'expérience d'out-diffusion est considérée comme terminée lorsque les concentrations dans les réservoirs amont et aval sont largement inférieures pendant trois jours consécutifs au plus petit étalon utilisé lors des analyses (0.1 ppm pour le brome et  $\delta = -47$  ‰ pour HDO).

## III.2- Méthodes d'analyse

### III.2.1 Analyseur d'isotope d'eau liquide (LWIA)

Pour quantifier le deutérium présent dans les réservoirs amont et aval, un analyseur liquide d'isotope de l'eau (LWIA DLT-100 de Los Gatos Research) du CEA Saclay a été utilisé avec l'aide de Guillaume Berthe (doctorant au L3MR du CEA). Le LWIA DLT-100 fonctionne comme une spectroscopie d'absorption infrarouge traditionnelle. La longueur d'onde du laser est réglée à 1.39  $\mu\text{m}$  sur une des bandes de déformation de HDO. L'échantillon d'eau à analyser est injecté dans une cavité, appelée cellule d'absorption, puis évaporé. Cette cellule dispose de miroirs hautement réfléchissants à ces deux extrémités permettant des longueurs efficaces de trajet optique de plusieurs kilomètres ; ceci permet d'analyser des quantités très faibles de deutérium dans l'échantillon. Un photodétecteur enregistre les intensités laser transmises et, combiné avec la température et la pression du gaz mesurée dans la cellule, détermine les rapports de mélange de deutérium et d'hydrogène (IAEA, 2009 ; Sturm et Knohl, 2010; Baer et al., 2002).

La composition isotopique d'un échantillon  $\delta$  est mesurée relativement à un standard de composition connue :

$$\delta(\text{‰}) = 1000 * \left( \frac{R}{R_s} - 1 \right) \quad \text{Equation III.1}$$

avec  $R$  le rapport isotopique de l'échantillon et  $R_s$  le rapport isotopique connu du standard (VSMOW). Pour des milieux aqueux contenant de faibles quantités de deutérium (<1%), l'espèce diffusante est la molécule HDO (Kakiuchi, 2000). Le rapport isotopique  $R$  mesuré doit donc être ramené à une concentration en HDO (mol/L) pour pouvoir appliquer notre modèle :

$$[HDO] = 111.R \quad \text{Equation III.2}$$

avec 111 le nombre de moles d'atomes d'hydrogène dans un litre d'eau (en considérant que un litre est égal à 1 kg car le deutérium est à l'échelle des traces dans la solution). Les concentrations de nos échantillons ont été corrigées du deutérium présent naturellement dans le sel de fond ( $\text{NaCl } 5.10^{-2} \text{ mol/L}$  préparé avec de l'eau ultra-pure). Les étalons en deutérium ont été préparés en mélangeant différentes proportions d'eau ultra-pure ( $\delta_a = -47\text{‰}$ ) et de solution mère de deutérium ( $\delta_b = 5.78.10^6 \text{‰}$ ). Ils ont pour  $\delta$  moyen :

$$\delta(\text{‰}) = \delta_a(1 - x_b) + \delta_b \cdot x_b \quad \text{Equation III.3}$$

avec  $x_b$  la fraction molaire de deutérium dans le mélange.

Avec le LWIA, pour une température donnée, la valeur du  $\delta$  d'un échantillon dépend de la pression du gaz analysée et donc du nombre de molécules d'eau injectées. Plusieurs tests de reproductibilité ont été réalisés avec un étalon à  $\delta = -40$  ‰. Les différentes mesures ont montré une très grande variabilité du  $\delta$  mesuré en fonction du nombre de molécules injectées (figure III.8). Pour obtenir un  $\delta$  environ égal à  $-40$  ‰, le nombre de molécules d'eau analysé doit être compris entre  $3.2$  et  $3.8 \cdot 10^{16}$  (correspondant à environ  $0.75 \mu\text{L}$ ).

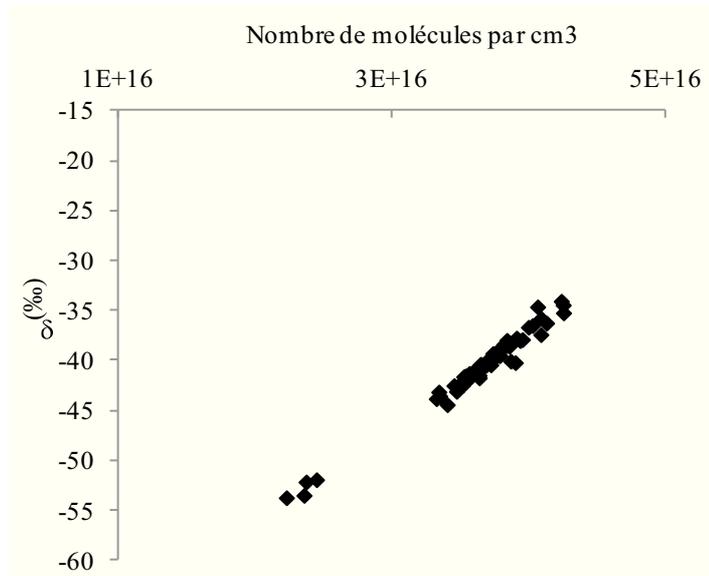


Figure III.8 : Influence du nombre de molécules d'eau sur le  $\delta D$  mesuré pour différentes analyses d'un même étalon à  $-40$  ‰.

Par conséquent, pour tous les échantillons analysés durant cette étude, nous ne garderons que ceux dont le nombre de molécules analysés sont dans une gamme acceptable à  $\pm 0.1 \cdot 10^{16}$  de la moyenne des nombres de molécules de la série et compris dans tous les cas entre  $3 \cdot 10^{16}$  et  $4 \cdot 10^{16}$ .

Pour une température et un nombre de molécules d'eau injectés fixés, des tests de reproductibilité en fonction du temps ont été réalisés pour quatre étalons différents lors d'une même acquisition. Ces résultats sont représentés figure III.9. Pour les étalons considérés, après avoir calculé l'écart-type  $\sigma$  du  $\delta$ (‰) de chaque étalon, nous pouvons déterminer l'incertitude absolue du  $\delta$  mesuré qui est estimée à  $\pm 1$ ‰ ( $\pm 2\sigma$ ).

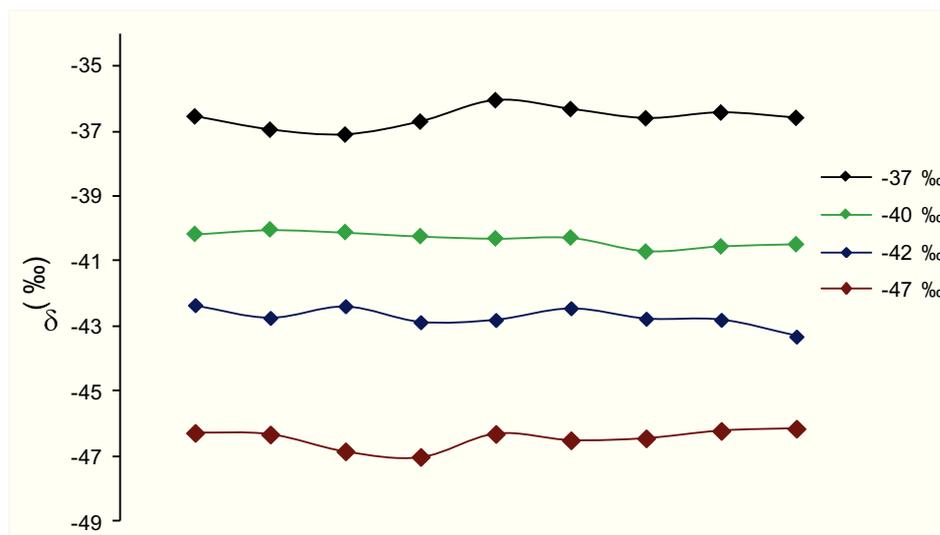


Figure III.9 : Variation du  $\delta$  (‰) pour différents étalons à -37, -40, -42 et -47‰.

Compte-tenu de la sensibilité des mesures aux variations de volume d'échantillons injectés et à la dérive temporelle de la machine, en calculant les écarts-types des  $\delta$  (‰) des étalons à différentes dates, une incertitude absolue de 2‰ ( $\pm 2\sigma$ ) est considérée sur la valeur mesurée.

### III.2.2 Chromatographie ionique en phase liquide pour le brome

La chromatographie ionique en phase liquide est une technique d'analyse pour séparer les constituants d'un mélange aqueux. L'échantillon à analyser est entraîné dans une colonne chromatographique (phase stationnaire) par un fluide que l'on appelle phase mobile. Les molécules de l'échantillon sont alors fixées sur cette phase stationnaire. Elles sont désorbées de la colonne suivant des critères de sélectivité propres à chaque colonne et éluant utilisé. La rétention plus ou moins longue des différentes molécules sur le support fixe permet d'obtenir des chromatogrammes.

Nous avons analysé les anions majeurs  $\text{Br}^-$  par cette technique. Ces anions ont été séparés sur une colonne Metrohm A-Sup-5 avec un éluant  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (9 mmol/L) à un débit de 0,1 mL/min. La détection des anions à la sortie de colonne a été réalisée par conductimétrie. Pour le brome (temps d'éluion de 11 minutes), des aires significatives pour des étalons entre 0,2 et 20 ppm ont été obtenues. C'est donc cette gamme d'étalonnage qui sera utilisée pour nos analyses. Des tests de dérive ont été effectués sur des solutions à 0,2 et 2 ppm de brome. Ces échantillons, appartenant à une même série, ont été analysés le même jour (figure III.10) puis à des jours différents (figure III.11).

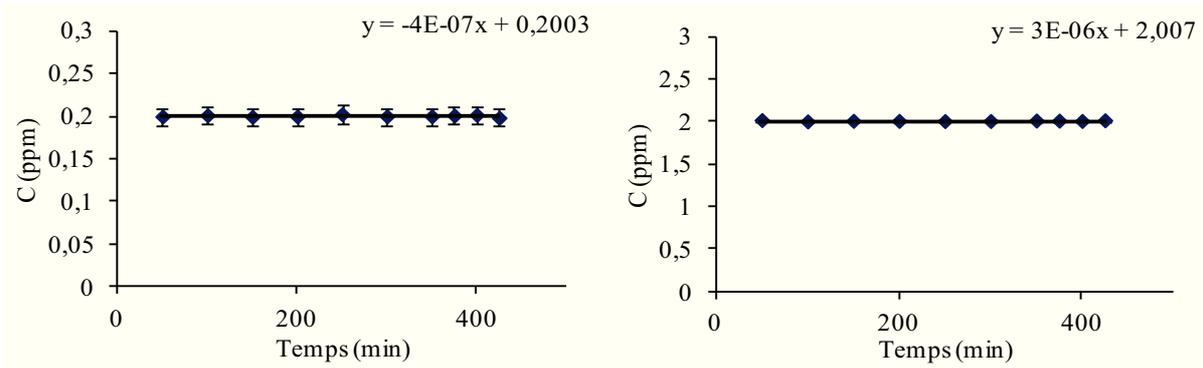


Figure III.10 : Concentrations mesurées au cours du temps pour deux étalons de brome (0.2 et 2 ppm) d'une même série.

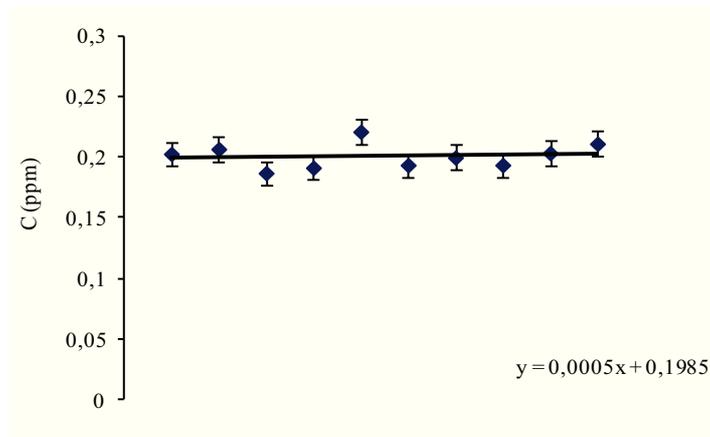


Figure III.11 : Concentrations mesurées d'un étalon 0.2 ppm lors de séries différentes.

Les tests de reproductibilité montrent dans les deux cas une incertitude relative de 14% ( $\pm 2\sigma$ ). Compte-tenu du résultat de ces tests, une barre d'erreur de 14% sera reportée sur les analyses.

### III.2.3 Méthodes pour calculer les flux diffusés lors des expériences de « through diffusion »

Les concentrations mesurées dans les réservoirs aval peuvent être ramenées à une quantité de matière en connaissant les volumes de ces réservoirs. La quantité de traceur  $q_{1 \rightarrow 2}$  (mol) diffusée dans un réservoir aval entre les instants  $t_1$  et  $t_2$  (s) est définie par

$$q_{1 \rightarrow 2} = (C_2 - C_1) \cdot V_{aval} \quad \text{Equation III.4}$$

avec  $C_2$  et  $C_1$  les concentrations des espèces d'intérêt ( $\text{Br}^-$  ou HDO) (en  $\text{mol/m}^3$ ) aux instants  $t_2$  et  $t_1$ , et  $V_{aval}$  le volume du réservoir aval (en  $\text{m}^3$ ). Dans notre cas, les réservoirs avals ont été changés à chaque prélèvement (cf. chapitre III.1.3). Par conséquent,  $C_1$  est égal à 0 pour les

expériences menées avec le brome (pas de brome dans les solutions de NaCl  $5.10^{-2}$  mol/L préparées avec de l'eau ultrapure). Dans le cas des expériences menées avec de l'eau deutérée,  $C_1$  est égal à la concentration naturelle de deutérium dans NaCl  $5.10^{-2}$  mol/L qui est fabriquée avec de l'eau ultrapure. Le flux  $J$  (mol/m<sup>2</sup>.s) de l'élément d'intérêt (Br<sup>-</sup> ou HDO) diffusé dans le réservoir aval entre  $t_1$  et  $t_2$  est donc calculé selon :

$$J = \frac{q_{1 \rightarrow 2}}{S.(t_2 - t_1)} \quad \text{Equation III.5}$$

avec  $S$  la surface de l'échantillon (m<sup>2</sup>).

### III.2.4 Radiographie aux rayons X

La radiographie aux rayons X permet d'obtenir après traitement une cartographie du taux de transmission : les variations d'intensité d'une radio reflètent la quantité de rayons X transmis et dépendent à la fois de l'épaisseur et du coefficient d'atténuation des structures traversées. L'équipement de radiographie de rayons X utilisé est un système Viscom X8050-16 avec un tube de rayons X T9160 à tête directionnelle. Afin d'optimiser la qualité de l'image, l'ensemble des conditions suivantes ont été utilisées : une tension d'émission de 100 kV, un courant d'émission de 1 mA et un gain de 80. Les images obtenues sont initialement encodées en 16 bit puis traitées quantitativement avec le logiciel ImageJ.

Basé sur la loi de Beer-Lambert, le rapport entre la quantité de photons transmis à travers l'échantillon  $I$  et la quantité de photons incidents  $I_o$  est calculé le long d'un trajet donné à travers l'échantillon. Ce rapport correspond à un taux de transmission local et varie en fonction de la composition et de l'épaisseur du matériau traversé. La normalisation des radios permet de s'affranchir de certains artefacts liés au détecteur (bruit associé à la température, inhomogénéité spatiale de détection, ...) et de calculer une cartographie quantitative des taux de transmission. Ce traitement est effectué à l'aide de radios de flat  $I_f$  et de dark  $I_d$  acquises avant radiographie de l'échantillon  $I_s$  : le flat est une image à vide sans échantillon et le dark est une image à vide sans rayons X permettant de s'affranchir du bruit ambiant du détecteur (le faisceau est arrêté par une plaque de plomb). Le taux de transmission est alors calculé pour chaque pixel de l'image en appliquant la relation suivante

$$\frac{I}{I_o} = \frac{I_s - I_d}{I_f - I_d} \quad \text{Equation III.6}$$

Ce taux de transmission local est directement relié aux coefficients d'atténuation linéique  $\mu$  (cm<sup>-1</sup>) et épaisseur des matériaux utilisés. Les différents coefficients d'atténuation

de l'air, de l'eau, du PEEK et de la vermiculite de Santa Olalla sont donnés figure III.12 en fonction de l'énergie des rayons X. Dans notre cas, les conditions utilisées fournissent un faisceau polychromatique dont les énergies se distribuent entre 0 et 100 KeV. Les cartographies de taux transmission obtenues reflètent donc, pour des zones d'épaisseurs équivalentes, des hétérogénéités de coefficient d'atténuation linéique moyen. Ceux-ci sont notamment fonction des proportions respectives des différents constituants dont les coefficients d'atténuation diffèrent.

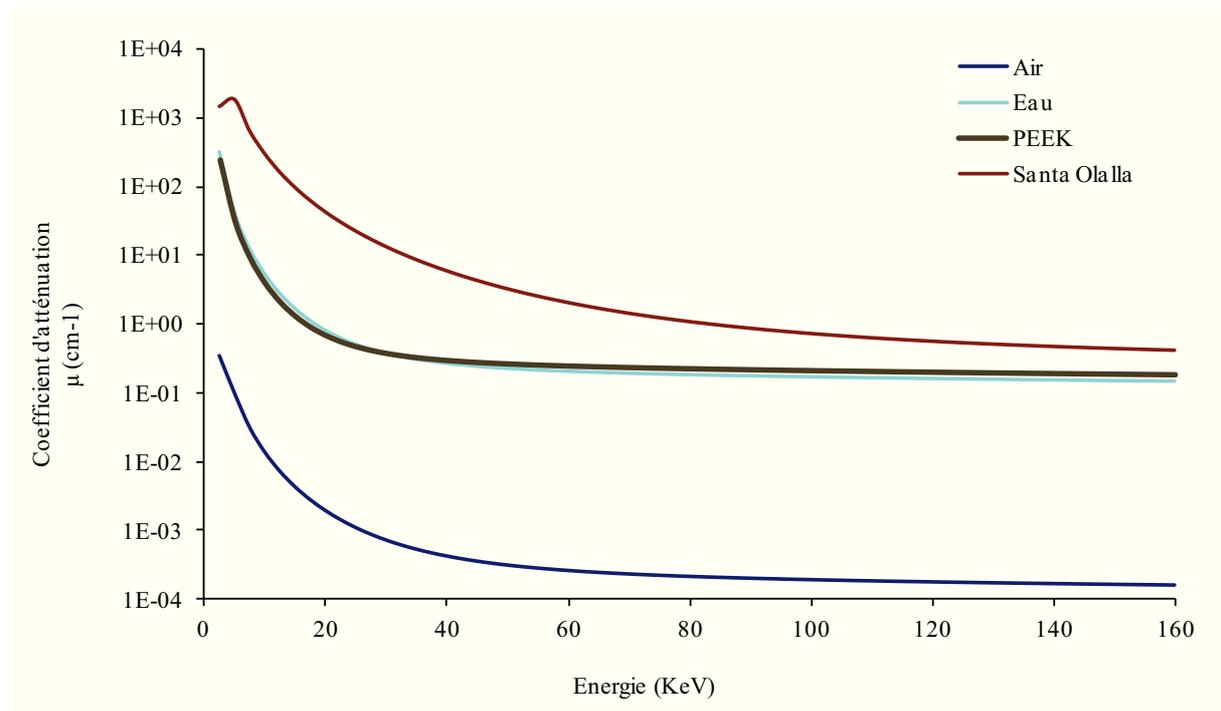


Figure III.12 : Valeurs des coefficients d'atténuation linéiques de l'air, de l'eau, du PEEK et de la Santa Olalla en fonction de l'énergie des rayons X calculés avec le logiciel XCOM.

### III.3- Validation du dispositif expérimental

#### III.3.1 Vérification de l'homogénéité des échantillons par radiographie aux rayons X

Il est nécessaire de vérifier l'état des échantillons dans la cellule pour s'assurer de l'homogénéité de l'échantillon et donc respecter les hypothèses des modèles analytiques qui sont utilisées afin de simuler les résultats expérimentaux de diffusion. Notamment, ces modèles supposent que l'échantillon présente des coefficients de diffusion, teneur en eau et porosité qui sont spatialement homogènes dans tout l'échantillon.

### i) Préparation par voie sèche

Il faut s'assurer que le taux de compaction de la poudre dans la cellule soit homogène, puis que la saturation en eau le soit également. Pour cela, la cartographie du taux de transmission de rayons X a été réalisée sur une poudre de vermiculite-Na 10-20 $\mu\text{m}$  compactée à une  $\rho_{\text{app.sèche}} = 1.1 \text{ g/cm}^3$  avant et après saturation en eau (figure III.13). Globalement, les échantillons semblent homogènes. Néanmoins, l'extraction des profils de taux de transmission le long de l'axe des échantillons révèle des taux de transmission légèrement supérieurs en haut de l'échantillon qui reflète des porosités supérieures. La poudre s'est donc légèrement tassée par gravité au bas de la cellule.

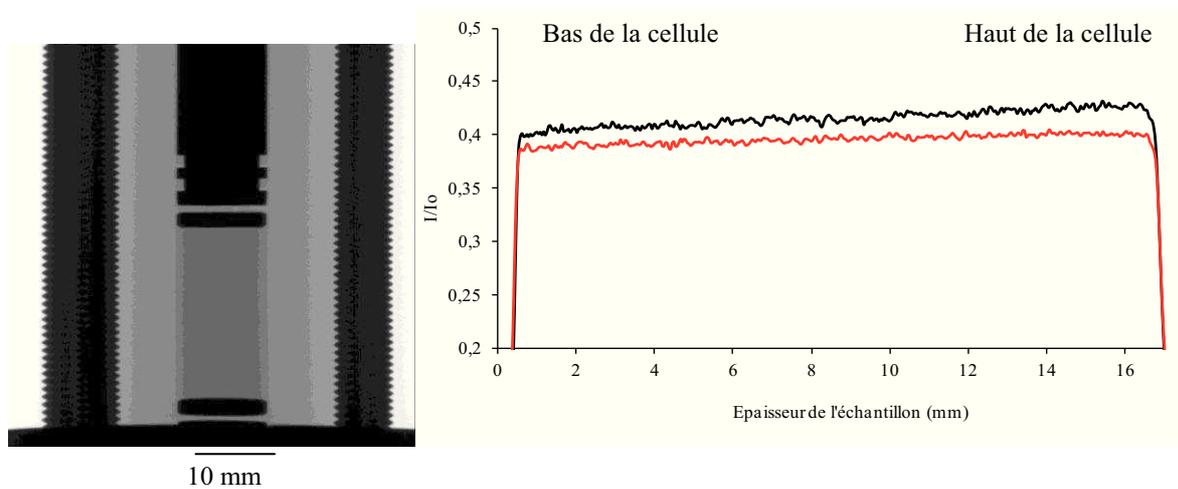


Figure III.13 : Cartographie (gauche) et profils verticaux (droite) du taux de transmission à travers l'échantillon de vermiculite-Na de Santa Olalla 10-20 $\mu\text{m}$  à une densité apparente égale à 1.1 – Echantillon préparé par voie sèche avant réhydratation (en noir) et après réhydratation pendant une semaine (en rouge). Ce dernier correspond à l'échantillon cartographié (gauche).

Lors de la saturation en eau de l'échantillon de vermiculite, l'hétérogénéité semble diminuer et le taux de transmission diminue (courbe en rouge dans la figure III.13). Ceci peut être expliqué par le fait que le coefficient d'atténuation linéique de l'eau est très proche de celui de l'argile et est beaucoup plus élevé que celui de l'air (cf. figure III.12). Le contraste entre des zones de porosité différente au sein de l'échantillon est très inférieur lorsque les pores sont remplis d'eau en comparaison à un échantillon sec. La diminution de pente observée sur les profils entre les états sec et saturé ne peut donc être attribuée à une meilleure homogénéisation du système lors de la saturation en eau. Elle résulte simplement d'une modification de contraste puisque le profil de l'échantillon hydraté présente toujours une pente. Cependant, étant donnée la différence de taux de transmission existant entre un même

échantillon sec et saturé, le profil obtenu en saturé exclue la présence de zones au sein de l'échantillon où la saturation serait partielle.

Les tests préliminaires de compaction par voie sèche réalisés pour une kaolinite KGa-2 montrent une hétérogénéité de taux de transmission et donc de porosité plus marquée, même après resaturation en eau (figure III.14). Pour une  $\rho_{app.s\grave{e}che}$  faible ( $1.39 \text{ g/cm}^3$ ), on observe toujours une pente faible au centre de l'échantillon due au tassement de la poudre lors de la compaction qui correspond néanmoins à des taux de transmission beaucoup plus élevés qu'aux deux extrémités : la porosité est plus grande au centre de l'échantillon. Ce phénomène est identifiable sur les cartographies de taux de transmission par des zones plus sombres (i.e., des taux de transmission plus faibles) au contact des frittés. La contrainte appliquée sur l'échantillon lors de la compaction provoque un tassement préférentiel de l'échantillon aux extrémités qui reste clairement observable après saturation en eau. Notons néanmoins sur la figure III.14 que la poudre est bien plus homogène après recompaction à plus haute densité ( $\rho_{app.s\grave{e}che} = 2.13 \text{ g/cm}^3$ ).

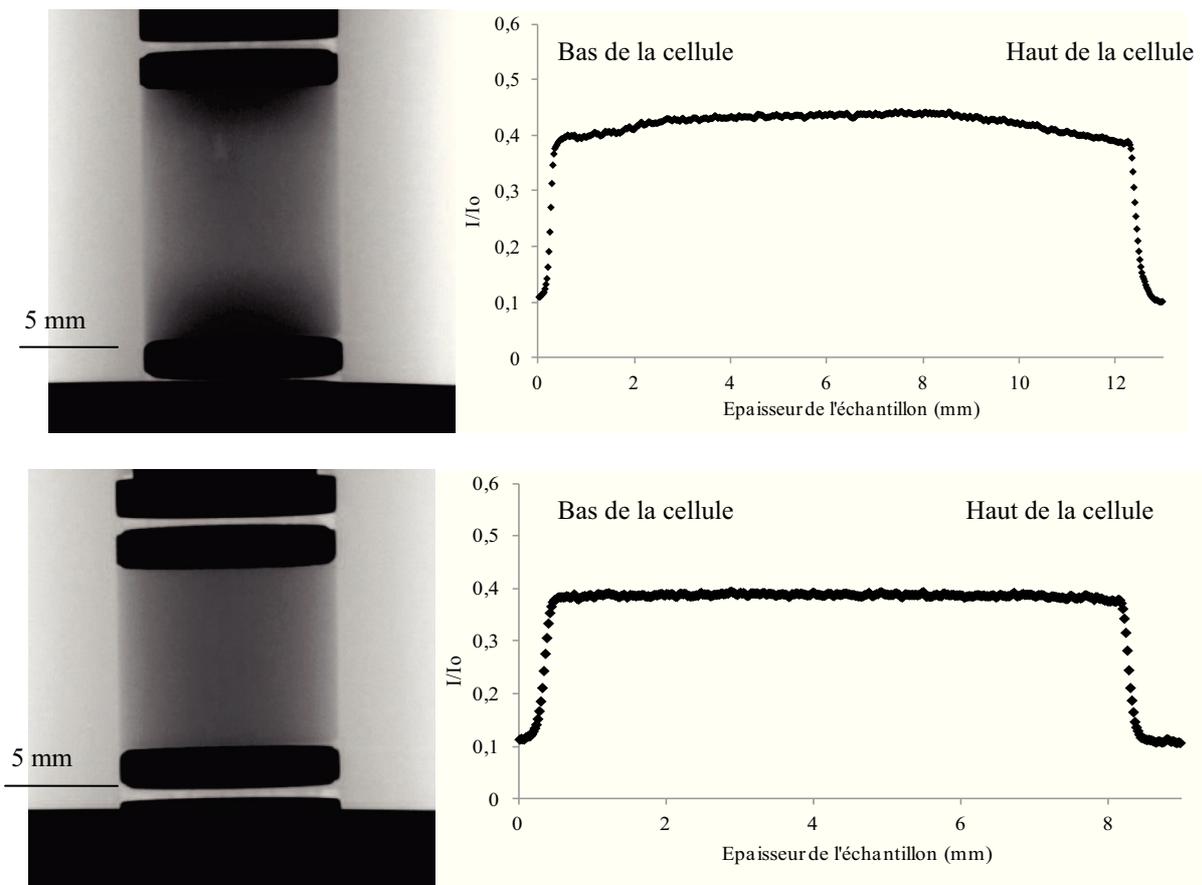


Figure III.14 : Cartographie (gauche) et profil vertical (droite) du taux de transmission le long de l'axe de l'échantillon de kaolinite KGa-2 à une  $\rho_{app.s\grave{e}che}$  de  $1.39 \text{ g/cm}^3$  (en haut) et  $2.13 \text{ g/cm}^3$  (en bas).

## **ii) Préparation par voie humide**

La suspension initiale doit être homogène et son mode de préparation doit être parfaitement contrôlé. Sans agitation particulière, la suspension présente des bulles (figure III.15A). Par conséquent il a fallu trouver un (ou des) moyens d'homogénéiser les suspensions afin d'éviter des bulles d'air. A titre d'illustration, la figure III.15 reporte les radiographies de rayons X obtenues pour des suspensions homogénéisées en utilisant différentes techniques : passage au vortex<sup>®</sup>, tube agité manuellement, ultrasons, vortex<sup>®</sup> puis ultrasons, vortex<sup>®</sup> puis plateau d'agitation et ultrasons. Chaque type de préparation dure de 5 à 15 minutes. On observe des bulles d'air de tailles variables pour l'ensemble des modes de préparation à l'exception de la méthode consistant en une succession de vortex<sup>®</sup>, de plateau d'agitation et d'ultrasons en bain-marie de courte durée. C'est donc cette méthode d'homogénéisation de suspension qui sera utilisée par la suite lors de la préparation des échantillons par voie humide.

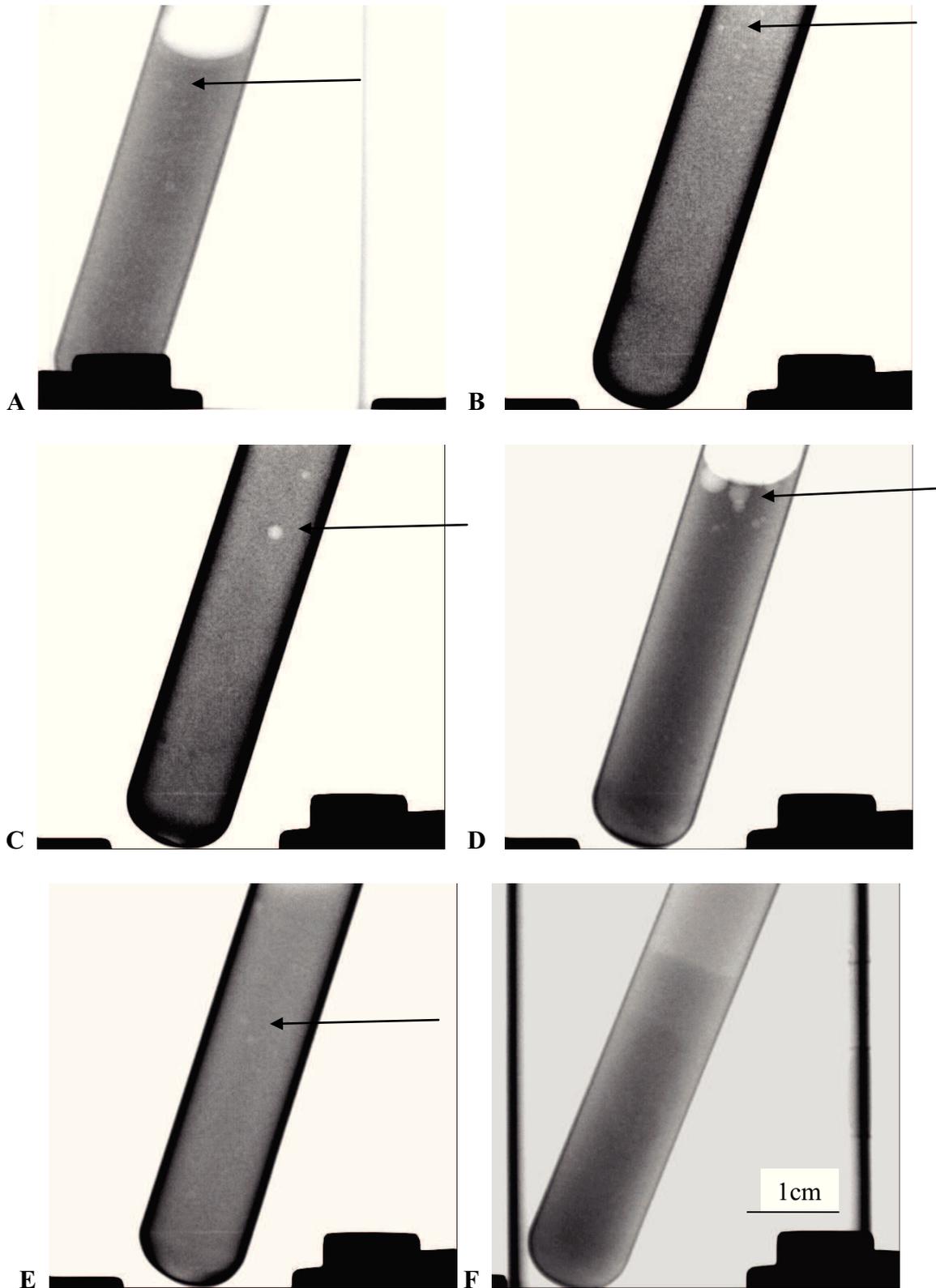
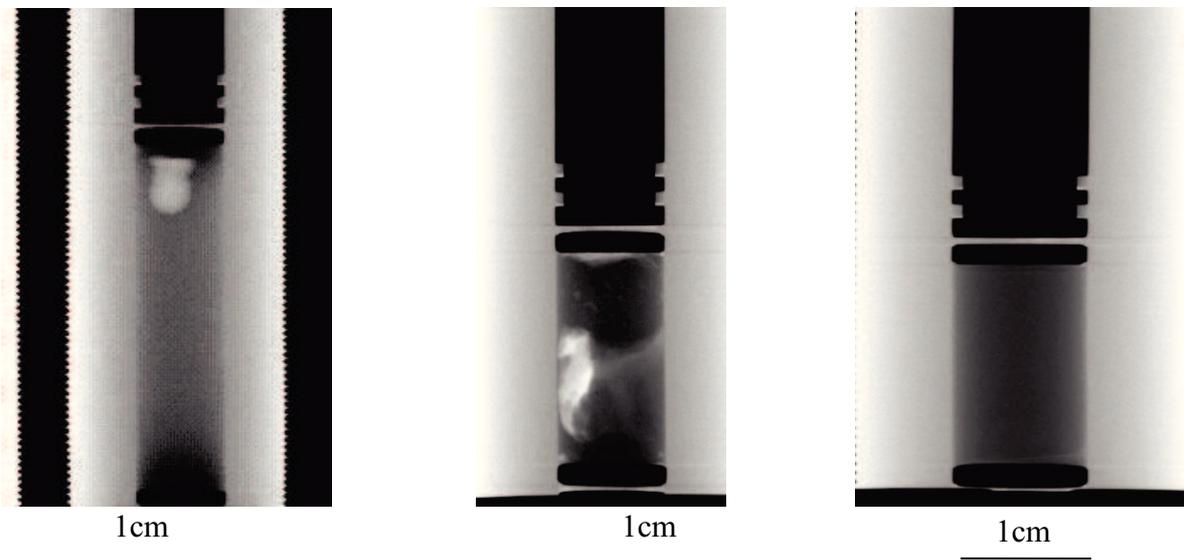


Figure III.15 : Cartographie du taux de transmission des rayons X (contrastes ajustés) pour une suspension de kaolinite KGa-2 après différents modes de préparation : A) aucune agitation particulière, B) passage au vortex<sup>®</sup>, C) tube agité manuellement, D) passage aux

*ultrasons, E) passage au vortex<sup>®</sup> puis ultrasons, F) vortex<sup>®</sup> puis plateau d'agitation et ultrasons. Les flèches indiquent la présence de bulles.*

Il faut également s'assurer que les échantillons soient correctement placés dans la cellule de façon homogène. Les problèmes les plus courants sont la présence de bulles suite à une mise en place trop rapide de la suspension dans la cellule (figure III.16). Ces bulles d'air ne peuvent être éliminées a posteriori. Si la cellule est passée dans un bac à ultrasons, ces bulles génèrent des voiles d'eau au sein de l'échantillon qui devient alors très hétérogène. La mise en place très progressive de la suspension initiale, homogénéisée selon la méthode décrite ci-dessus, à l'aide d'une pipette, permet d'éviter ce phénomène.



*Figure III.16 : Cartographie du taux de transmission des rayons X pour trois échantillons de kaolinite KGa-2 préparées par voie humide: présence de bulles dans la suspension mise en place (gauche), formation de voiles après passage aux ultrasons (milieu) et cas d'un échantillon homogène (droite).*

L'élimination du surnageant se fait par descente progressive du piston qui peut être suivie dynamiquement par radiographie de rayons X (figure III.17). Dans le cas d'une suspension de vermiculite-Na 1-2  $\mu\text{m}$ , l'échantillon comporte souvent deux phases : une phase argileuse sédimentée en bas de cellule et une phase moins dense au dessus. Cette phase surnageante présente des taux de transmission très proches de ceux observés de part et d'autre de l'échantillon, à savoir ceux correspondant au cylindre creux en PEEK. Les coefficients d'atténuation du PEEK et de l'eau étant très proches (cf. figure III.12), cette phase surnageante comporte donc très peu d'argile. Ces deux phases coexistent jusqu'à des hauteurs de piston équivalentes à des  $\rho_{\text{app.sèche}}$  de 1.7  $\text{g}/\text{cm}^3$  si les échantillons étaient homogènes

(figure III.17). Cette  $\rho_{\text{app.sèche}}$  de  $1.7 \text{ g/cm}^3$  correspond au taux de compaction minimum qui peut être sondé pour la vermiculite-Na  $1\text{-}2\mu\text{m}$  avec ce type de préparation.

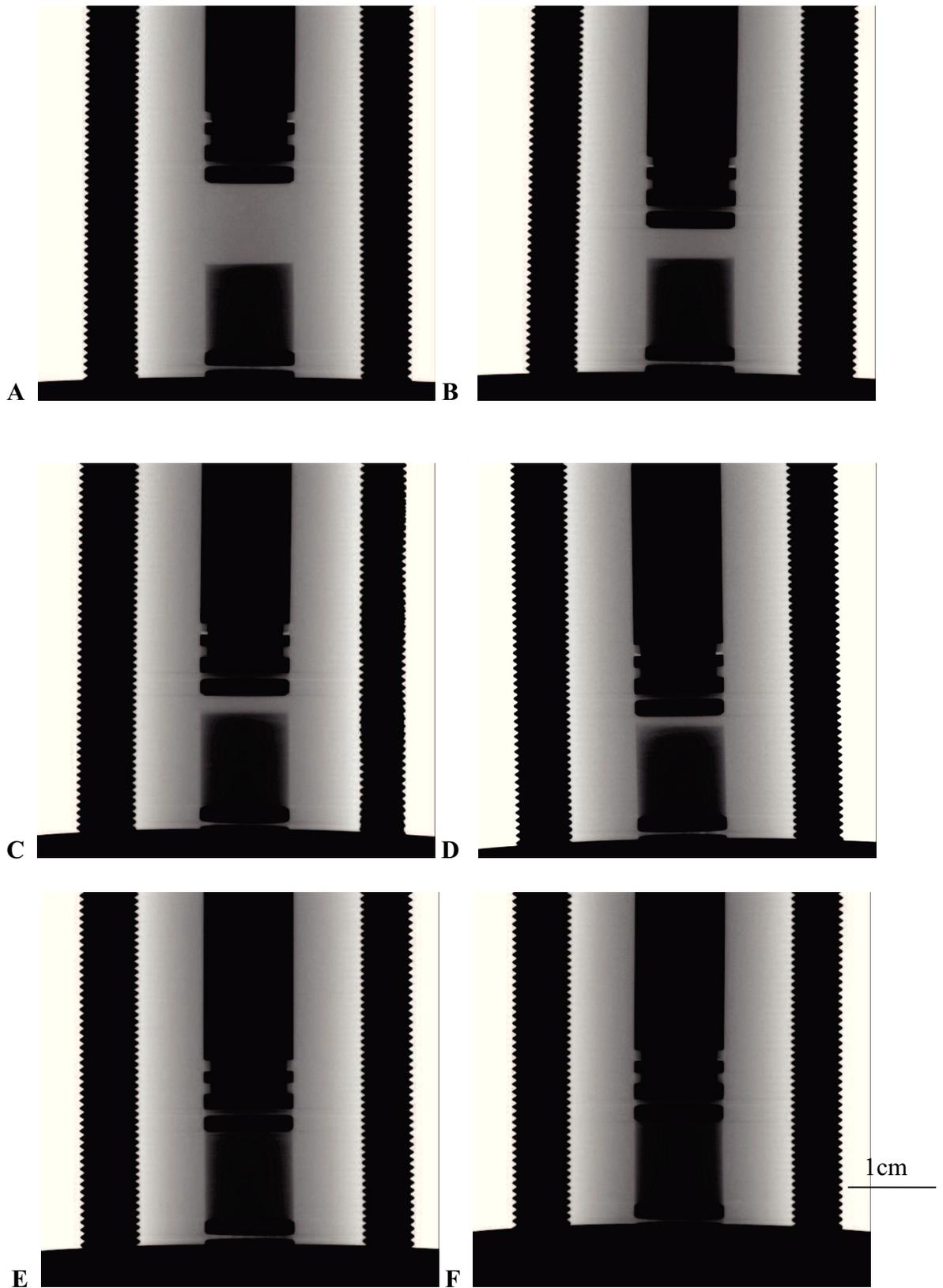


Figure III.17 : Cartographie du taux de transmission en radiographie de rayons X pour un échantillon de vermiculite-Na de Santa Olalla 1-2 $\mu\text{m}$  préparée par voie humide à différentes  $\rho_{\text{app.sèche}}$  équivalentes à A) 0.96, B) 1.36, C) 1.47, D) 1.61, E) 1.79 et F) 1.84  $\text{g/cm}^3$ .

L'observation des profils de taux de transmission axiaux reflète également parfaitement ce phénomène et montre que le taux de transmission de la phase sédimentée ainsi que la position de l'interface n'évoluent pas au cours de l'évacuation de la phase surnageante (figure III.18). La  $\rho_{\text{app.sèche}}$  minimale des échantillons compactés que l'on peut obtenir par voie humide dépend de la taille des particules puisque les mêmes tests réalisés pour une vermiculite-Na 10-20 $\mu\text{m}$  fournissent une valeur de  $\rho_{\text{app.sèche}}$  minimale de 1.02  $\text{g/cm}^3$ .

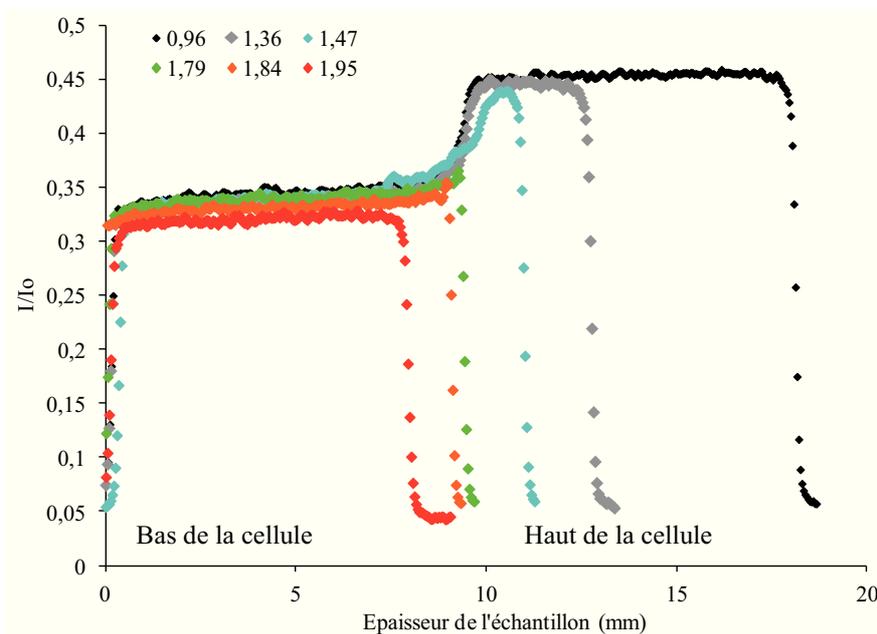


Figure III.18 : Profils verticaux du taux de transmission à travers l'échantillon de vermiculite-Na de Santa Olalla 1-2 $\mu\text{m}$  à différentes  $\rho_{\text{app.sèche}}$  équivalentes ( $\text{g/cm}^3$ ).

Afin de comparer l'homogénéité des échantillons préparés par voie sèche et par voie humide, des profils axiaux du taux de transmission ont été mesurés pour des échantillons de vermiculite-Na 10-20  $\mu\text{m}$  à une  $\rho_{\text{app.sèche}} = 1.1 \text{ g/cm}^3$  préparés selon ces deux méthodes (figure III.19). Lors de la mise en place de la poudre avant compaction par voie sèche, celle-ci se tasse par effet gravitaire. Après saturation, nous avons vu que la pente du profil du taux de transmission due à l'hétérogénéité verticale de porosité reste présente. Cette hétérogénéité de porosité peut être importante étant donné le faible contraste de coefficients d'atténuation entre l'eau et la vermiculite. Le taux de transmission moyen est similaire pour les deux échantillons. Cependant, l'état obtenu avec une préparation par voie humide est plus homogène car les taux de transmission sont stables à travers tout l'échantillon.

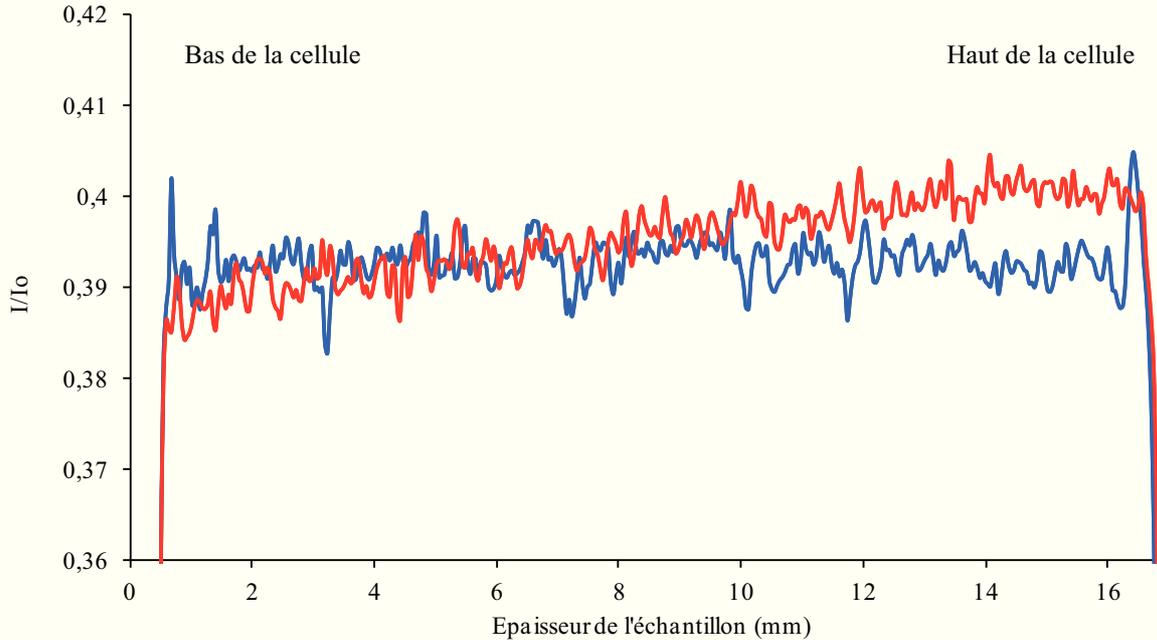


Figure III.19 : Profils verticaux du taux de transmission à travers l'échantillon de vermiculite-Na de Santa Olalla 10-20 $\mu\text{m}$  à une  $\rho_{\text{app.sèche}} = 1.1 \text{ g/cm}^3$  par voie humide (bleu) et par voie sèche (après réhydratation pendant une semaine en rouge).

### iii) Compaction

Les profils axiaux du taux de transmission obtenus pour une vermiculite-Na 1-2  $\mu\text{m}$  à différentes  $\rho_{\text{app.sèche}}$  sont donnés figure III.20. Les mesures ont été réalisées avec 2 cellules différentes : la première pour laquelle les densités apparentes investiguées ont été de 1.74 et 2.01 alors qu'avec la seconde des densités apparentes de 1.79, 1.84 et 1.95 ont été utilisées. Globalement, on observe une diminution du taux de transmission de 34% à 31% lorsque la  $\rho_{\text{app.sèche}}$  augmente de 1.79 à 1.95  $\text{g/cm}^3$ . Le coefficient d'atténuation linéique de l'eau étant plus faible que celui de la vermiculite, une augmentation de la compaction implique une diminution de la proportion de pores remplis d'eau et donc du taux de transmission. On notera cependant une légère variation verticale du taux de transmission traduisant une faible hétérogénéité. L'effet de la compaction par voie humide pour la vermiculite 10-20  $\mu\text{m}$  est similaire (figure III.21) à l'exception du fait que les échantillons sont parfaitement homogènes verticalement tel que nous l'avons déjà discuté.

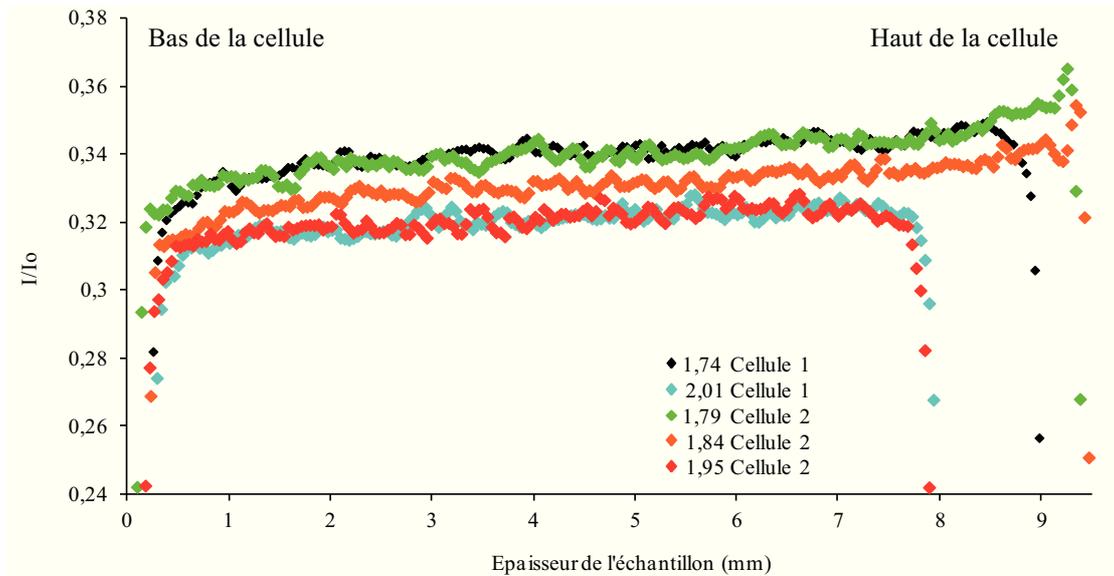


Figure III.20 : Profils verticaux du taux de transmission à travers deux échantillons de vermiculite-Na de Santa Olalla 1-2 $\mu$ m compactés à différentes densités apparentes obtenus par voie humide.

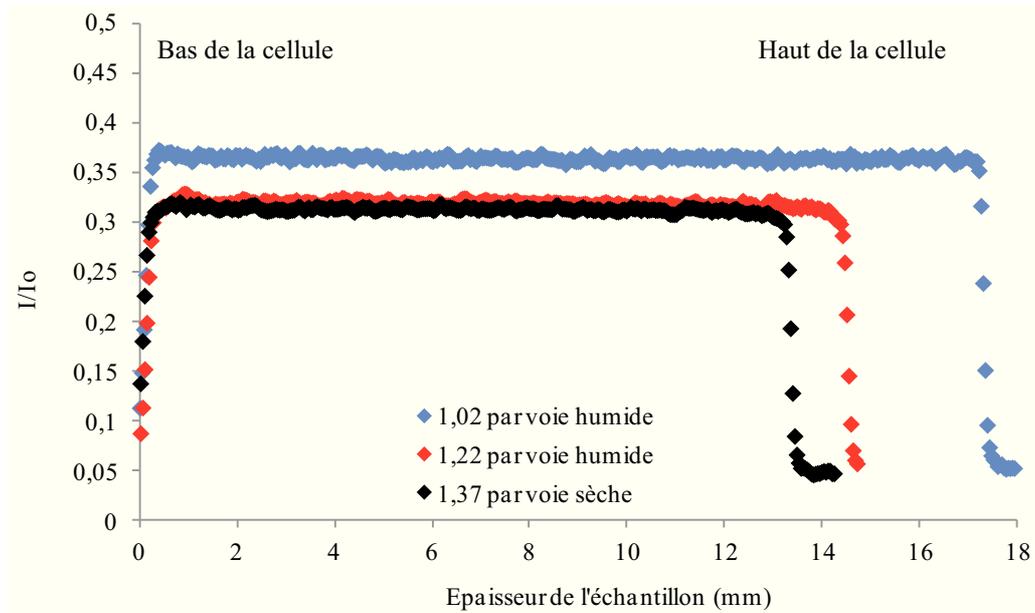


Figure III.21 : Profils verticaux du taux de transmission à travers l'échantillon de vermiculite-Na de Santa Olalla 10-20 $\mu$ m à différentes  $\rho_{app.sèche}$  – Echantillons saturés en eau, préparés soit par voie sèche ou par voie humide.

#### iv) Vérification du confinement

Après compaction, la cartographie du taux de transmission a été réalisée spécifiquement à l'interface "fritté-grille-piston" afin de vérifier l'efficacité du confinement de la cellule aux forts taux de compaction (figure III.22). Pour un échantillon de vermiculite-Na

1-2  $\mu\text{m}$  de  $\rho_{\text{app.sèche}} = 1.95 \text{ g/cm}^3$ , l'utilisation de filtre Millipore<sup>®</sup> 0.22 $\mu\text{m}$  avec une compaction rapide d'une heure entraîne la présence de faibles taux de transmission similaires à ceux de l'échantillon au niveau des grilles PEEK (zone plus sombre indiquée par une flèche sur la figure III.22 gauche). Cette observation est incompatible avec la présence d'une solution de NaCl  $5.10^{-2} \text{ mol/L}$  au sein de la grille PEEK et traduit la migration de particules argileuses à travers le complexe filtre-poreux. L'utilisation de filtres Millipore<sup>®</sup> 0.1  $\mu\text{m}$  suivie d'une compaction lente sur une durée de 10 heures a permis d'éviter ce problème puisque les taux de transmission mesurés entre le fritté et le piston sont similaires à ceux de la cellule PEEK environnante et sont compatibles avec ceux de l'eau (figure III.22 droite) Des filtres 0.1  $\mu\text{m}$  ont donc été utilisés systématiquement.

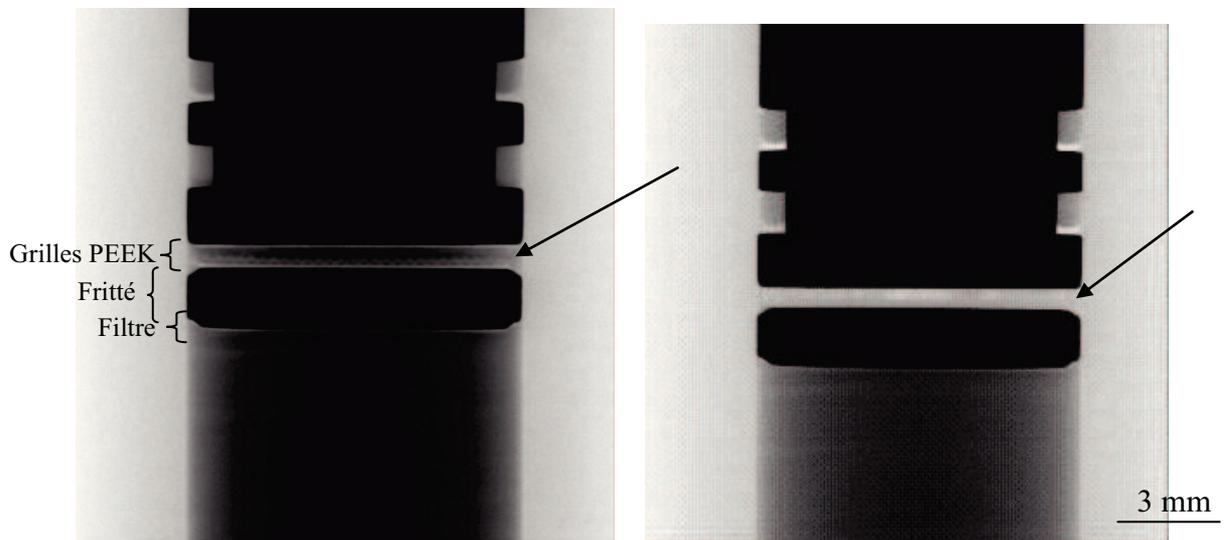


Figure III.22 : Cartographie du taux de transmission en radiographie de rayons X pour un échantillon de vermiculite-Na de Santa Olalla 1-2 $\mu\text{m}$  au niveau de l'interface « poreux-piston-grille ». Des filtres Millipore<sup>®</sup> 0.22 $\mu\text{m}$  et 0.1 $\mu\text{m}$  ont été respectivement utilisés à gauche et à droite. De plus, la durée de compaction est plus rapide à gauche (1h) qu'à droite (10h).

Il est important de noter qu'un poreux de taille de pore 10  $\mu\text{m}$ , même avec ajout de filtre 0.22  $\mu\text{m}$ , ne suffit pas à assurer le confinement des fines particules argileuses au sein de la cellule. Cette observation est en accord avec la baisse de porosité des poreux observés par Glaus et al. (2008) et implique des variations continues des propriétés de transfert des frittés au cours des expériences de diffusion. Il semble que ce soit le cas pour la plupart des études proposées dans la littérature où aucun contrôle *in situ* de l'état de confinement des échantillons n'a été mis en œuvre.

### III.3.2 Test des débits

Le débit utilisé doit être suffisamment important pour que la concentration en soluté soit toujours constante au niveau des grilles PEEK mais suffisamment faible pour ne pas entraîner d'advection. Pour cela, des tests de débit ont été réalisés. Le débit est stable et présente une bonne reproductibilité avec différentes configurations du système (suivant les positions des vannes) lorsqu'il est fixé à 0.1 et 0.8 mL/min (figure III.23). Lorsque les tuyaux sont trop anciens (trois semaines d'utilisation minimum), le débit est très instable et peut avoir des variations de l'ordre de 40% contre moins de 5% de variation pour les tuyaux neufs.

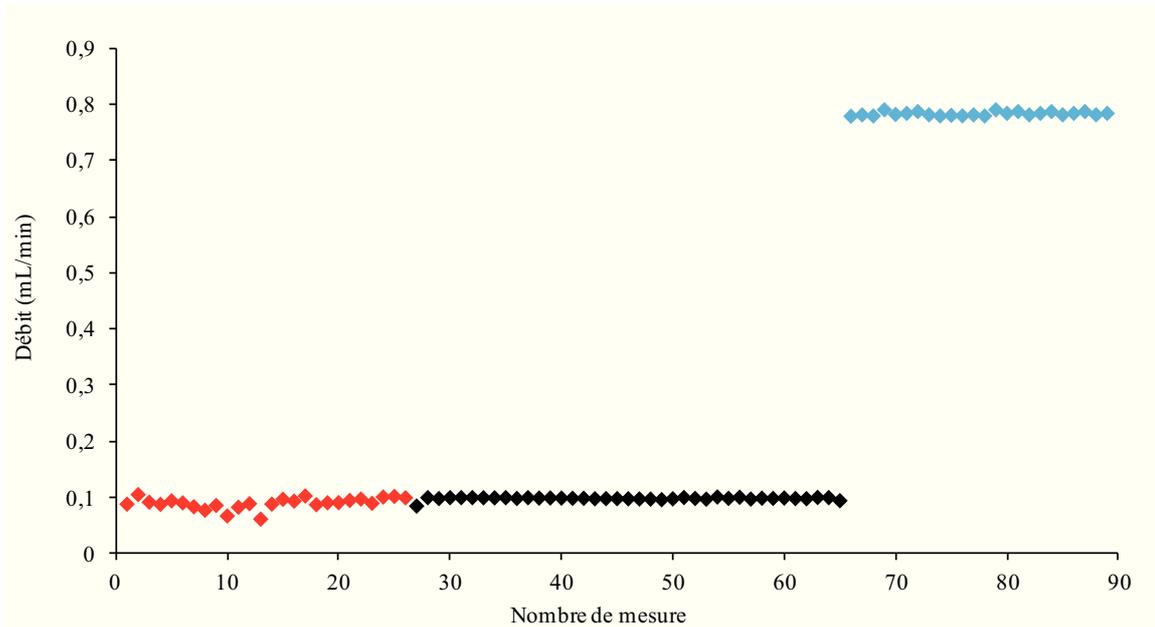


Figure III.23 : Débit mesuré en fonction du temps pour différentes configurations du dispositif expérimental (tuyaux Tygon<sup>®</sup> âgés de trois semaines à 0.1 mL/min en rouge, tuyaux neufs à 0.1 mL/min et à 0.8 mL/min respectivement en noir et en bleu).

Pour évaluer l'effet d'un apport constant ou non de l'élément diffusant au contact des grilles PEEK, une expérience de through-diffusion avec une vermiculite (10-20  $\mu\text{m}$ ,  $\rho_{\text{app.sèche}} = 1.37 \text{ g/cm}^3$ ) a été réalisée. Pour cela, la pompe a été arrêtée pendant 8 heures au cours de l'expérience puis remise en marche. Compte-tenu des faibles quantités diffusées à travers l'échantillon pendant ce laps de temps, les conditions aux limites de la cellule ont été respectées. On s'aperçoit qu'à 1.8 jours, la concentration aval est nulle (figure III.24). Puis, à 2.3 jours, le flux mesuré est égal à deux fois celui de l'état stationnaire obtenu avant l'arrêt de la pompe. La quantité de brome qui n'a pas pu diffuser jusqu'au flacon aval lors de cet arrêt s'est alors additionnée à la quantité de brome diffusée après le redémarrage de la pompe. On

s'aperçoit de plus que le débit de 0.1 mL/min permet d'obtenir un flux similaire à celui obtenu avant l'arrêt de la pompe. Ceci suggère que ce débit permet un apport constant et suffisant d'élément diffusant au niveau des grilles PEEK (une des hypothèses de notre modèle).

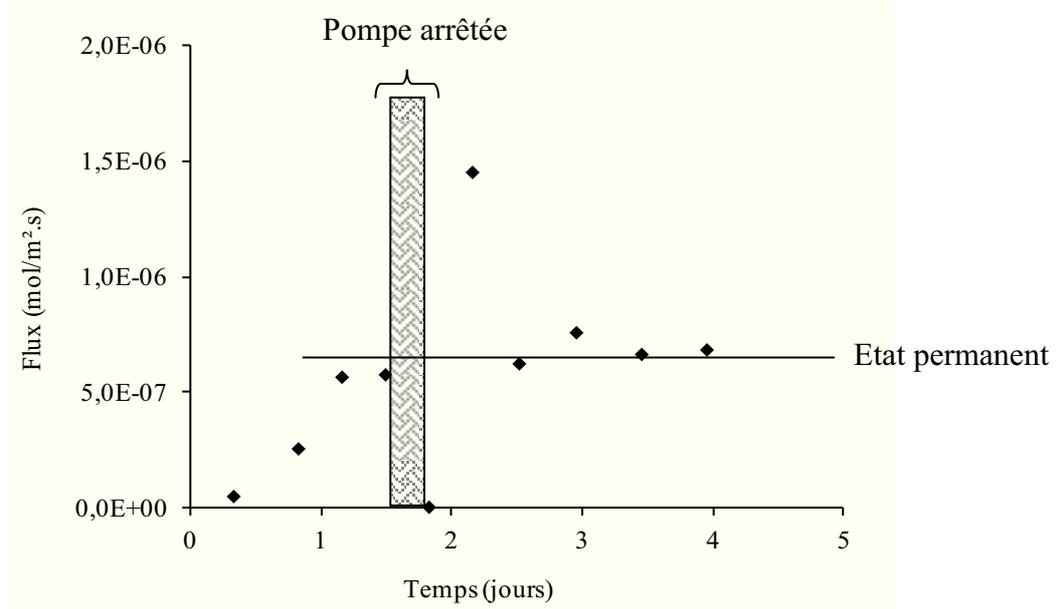


Figure III.24 : Flux du brome mesuré en fonction du temps pour une expérience de through-diffusion réalisé avec une vermiculite-Na de Santa Olalla 10-20 $\mu$ m à une  $\rho_{app.sèche} = 1.37g/cm^3$ .

### III.3.3 Test d'advection

Le processus de diffusion doit être le mécanisme dominant dans nos expériences (gradient de charge hydraulique nul). Pour réduire au maximum les phénomènes d'advection, il faut que la longueur de l'échantillon soit supérieure à une longueur minimale où l'advection peut être considérée comme négligeable (González Sánchez et al., 2008 parmi d'autres).

En accord avec la loi de Darcy, la distance  $x_{advec}$  parcourue par un soluté dans une argile pendant un temps  $t$  est donnée par l'équation :

$$x_{advec} = \frac{v_D}{\varepsilon} t = -K_h \frac{\Delta h}{\Delta x} \frac{t}{\varepsilon} \quad \text{Equation III.7}$$

avec  $v_d$  (m/s) la vitesse de Darcy,  $K_h$  la conductivité hydraulique (m/s),  $\varepsilon$  la porosité et  $\Delta h/\Delta x$  le gradient de charge hydraulique.

A titre d'illustration, nous avons calculé le front advectif pour un échantillon centimétrique de MX-80 (saturé Na) soumis à un gradient de charge hydraulique de 5 mm

pendant 15 jours. Nous avons choisi trois valeurs possibles de conductivités hydrauliques :  $1.10^{-10}$  m/s à une  $\rho_{app.sèche}$   $1.2\text{g/cm}^3$ , de  $1.10^{-11}$  m/s à  $1.6\text{ g/cm}^3$  et  $1.10^{-12}$  m/s à  $1.8\text{ g/cm}^3$  (Madsen, 1998; Pusch, 2001). Dans ces conditions, nous calculons un front advectif de 2 à 200  $\mu\text{m}$ . Cet effet est donc négligeable par rapport aux phénomènes de diffusion pour un échantillon d'épaisseur centimétrique.

Dans notre cas, les milieux les plus poreux sont des particules de vermiculite de 10-20  $\mu\text{m}$  dont les densités apparentes sont proches de 1. Nous avons donc voulu estimer le front advectif dans ce cas. Nous ferons l'hypothèse que la conductivité hydraulique des particules de vermiculite de 10-20  $\mu\text{m}$  à faible densité apparente (1.1) peut se rapprocher de celle des sables à  $10^{-8}$  -  $10^{-9}$  m/s (Freeze et Cherry, 1979). Le front advectif calculé pour un échantillon d'épaisseur centimétrique soumis à un gradient de charge hydraulique de 5 mm pendant un jour est compris entre 0.2 et 2 mm, ce qui n'est pas négligeable.

Une expérience de « through diffusion » du brome a donc été menée avec une vermiculite-Na (10-20  $\mu\text{m}$  ; densité apparente de 1.1) soumise à trois gradients de charge hydraulique différents successifs (5 mm, 1 mm et 2 mm). Ces charges hydrauliques reflètent tout simplement la différence de niveau d'eau qu'il peut y avoir entre les réservoirs amont et aval (avec l'aval au niveau le plus bas). La figure III.25 reporte les résultats de ce test en termes de flux mesuré dans le réservoir aval en fonction du temps dans une représentation semi-logarithmique. Quel que soit le gradient de charge hydraulique imposé au départ, on s'aperçoit que le flux chute systématiquement de façon linéaire dans cette représentation semi-logarithmique, traduisant une décroissance exponentielle du flux avec le temps. Ce type d'évolution est caractéristique d'un régime transitoire d'écoulement puisque le flux advectif est relié linéairement au gradient de charge. L'amortissement rapide du flux en 1 à 2 jours est dû à une remise à niveau progressive des niveaux d'eau entre réservoir amont et aval et illustre bien le fait que l'advection est significative pour des différences de niveau supérieures au millimètre. On notera également que les flux obtenus sont très importants puisque compris entre des valeurs de  $10^{-4}$  à  $10^{-5}$  mol/m<sup>2</sup>.s.

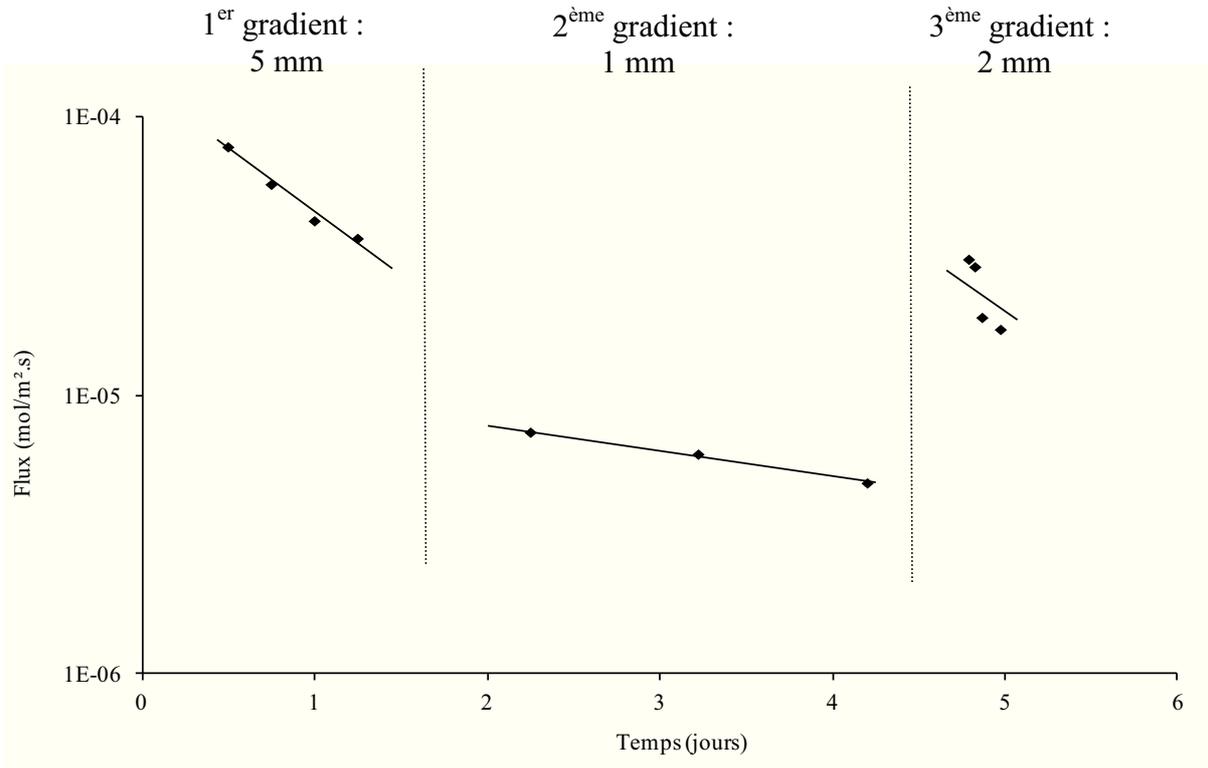


Figure III.25 : Flux de brome mesuré en fonction du temps dans le réservoir aval pour une expérience de through-diffusion avec une vermiculite-Na 10-20µm compactée à une densité apparente de 1.1 et soumis à trois gradients de charge hydraulique successifs différents (5 mm, 1 mm et 2 mm).

Par conséquent, il faudra donc minimiser le plus possible le gradient de charge hydraulique lors des expériences de diffusion (les différences de niveau d'eau dans les réservoirs amont et aval doivent être bien inférieures à 1 mm). Notons de plus qu'un gradient de charge hydraulique opère un transfert de masse entre les flacons amont et aval et amène donc des surpressions dans le système. Ceci est facilement visible par l'apparition de bulles dans les flacons.

### III.3.4 Tests osmotique et de diffusion de sel

A l'échelle des majeurs, une petite différence de concentration totale d'éléments dissous entre les réservoirs amont et aval peut provoquer des phénomènes d'osmose (eau qui diffuse) et de diffusion de sel (anion et cation qui diffusent simultanément). Pour étudier ces effets, deux expériences de through-diffusion à travers une vermiculite-Na 1-2 µm ( $\rho_{app.sèche} = 1.7 \text{ g/cm}^3$ ) ont été effectuées : dans un premier cas, des concentrations de  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  de NaCl en aval et de  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  de NaBr en amont (expérience A) ont été utilisées alors que dans le second cas,  $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  de NaCl en aval et  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  de NaBr en amont (expérience B)

ont été imposées. Etant donné que les coefficients de diffusion dans l'eau pure de  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$  sont très proches (cf. tableau I.1), on considérera que la diffusion du cation  $\text{Na}^+$  et de la molécule d'eau sont négligeables à l'échelle macroscopique dans l'expérience A. Dans l'expérience B, la diffusion du sel NaBr est donc susceptible de se produire (diffusion de  $\text{Na}^+$  et de  $\text{Br}^-$ ) d'amont en aval tout comme celle de la molécule d'eau (osmose) d'aval en amont. La figure III.26 montre le flux de brome mesuré dans le réservoir aval, normalisé par rapport à la concentration initiale, en fonction du temps, pour ces deux expériences. Malgré la grande variabilité des mesures, un état stationnaire apparaît au bout de 4 jours environ lors des deux expériences. Néanmoins, le flux mesuré dans l'expérience B est 40% plus grand environ que celui mesuré lors de l'expérience A.

Cet important écart entre les deux courbes peut être dû à la fois à une diffusion du sel NaBr (migration simultanée de  $\text{Br}^-$  et de  $\text{Na}^+$  qui tend à accélérer la diffusion de  $\text{Br}^-$ ) d'amont vers l'aval et de la molécule d'eau d'aval vers l'amont qui tendrait à concentrer le réservoir aval en ions. Le but de cette étude étant la diffusion de  $\text{Br}^-$ , il faudra donc s'assurer de maintenir des concentrations totales en éléments dissous égales dans les réservoirs amont et aval (même force ionique).

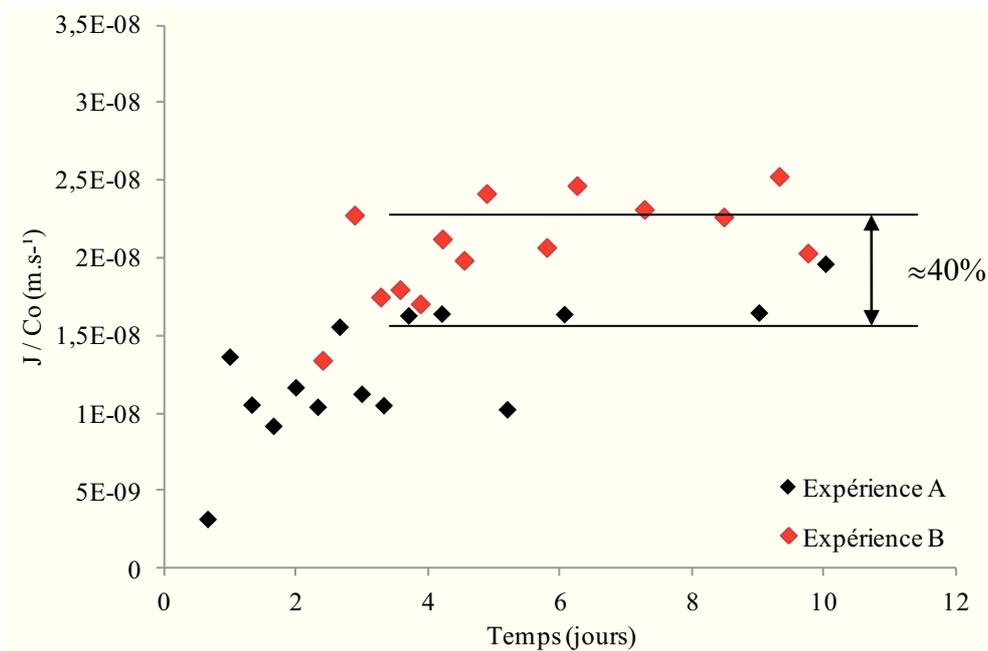


Figure III.26 : Flux de brome, normalisés par rapport à la concentration initiale, mesurés dans le réservoir aval lors de deux expériences de through-diffusion réalisées avec une vermiculite-Na de Santa Olalla 1-2 $\mu\text{m}$  à une densité apparente de 1.7. L'expérience A a été réalisée avec  $5 \cdot 10^{-2}$  mol/L de NaBr en amont et  $5 \cdot 10^{-2}$  mol/L de NaCl en aval (symboles noirs) et l'expérience B avec  $2 \cdot 10^{-2}$  mol/L de NaBr en amont et  $6 \cdot 10^{-3}$  mol/L de NaCl en aval (symboles rouges).



## **Chapitre IV : Premiers résultats d'expériences de diffusion et discussion associée**

### **IV.1-Présentation des expériences réalisées et stratégie de modélisation**

#### **IV.1.1 Choix des échantillons et objectifs**

Dans ce chapitre, les résultats de quatre expériences de « through diffusion » réalisées avec la cellule et le dispositif décrits dans le chapitre précédent sont présentés. Dans ces expériences, les réservoirs avals ont été changés une à deux fois par jour, comme indiqué en détail dans le chapitre III.1.3, afin de respecter les conditions limites imposées (gradient de concentration constant entre réservoirs amont et aval). Ces changements de réservoirs ont été assurés par moi-même et par Emmanuel Tertre. Les réservoirs amont et aval ont par ailleurs été remplis totalement et les hauteurs ajustées à l'aide d'un niveau à bulle. De plus, avant chaque expérience, une cartographie des taux de transmission aux rayons X a été réalisée selon la méthode décrite dans le chapitre III afin de s'assurer que le taux de compaction tout comme la saturation en eau étaient bien homogènes au sein de la cellule (hypothèses implicites à tout modèle de diffusion).

La première expérience a été réalisée en vue de valider le dispositif expérimental. Pour cela, nous avons réalisé une expérience de diffusion de HDO à travers une kaolinite KGa-2 compactée à une  $\rho_{\text{app.sèche}}$  de  $1.9 \text{ g/cm}^3$ . Ce type de kaolinite ainsi que sa densité apparente ont été choisies afin de permettre une comparaison des résultats obtenus avec ceux précédemment décrits dans la littérature pour ce même échantillon (données de HTO proposées par González Sánchez et al. (2008)).

Une fois la cellule et le dispositif validés, trois autres expériences ont alors été mises en place. Celles-ci ont été réalisées en faisant diffuser du brome ( $\text{Br}^-$ ), à l'échelle des majeurs, à travers les deux fractions granulométriques les plus grossières (10-20  $\mu\text{m}$  et 1.2  $\mu\text{m}$ ) de la vermiculite de Santa Olalla saturée Na :

➤ La fraction 10-20  $\mu\text{m}$  a été choisie car elle présente des propriétés physico-chimiques permettant de se situer dans des conditions (i) les plus contraignantes vis-à-vis d'un gradient de charge hydraulique et (ii) où la sorption potentielle de  $\text{Br}^-$  devrait être très limitée. En effet parmi les différentes fractions granulométriques, cette fraction 10-20  $\mu\text{m}$  présente les plus grosses particules ainsi qu'une très faible surface spécifique externe (cf. chapitre II.3.2) limitant ainsi pour cette fraction (i) la sorption du  $\text{Br}^-$  sur les bordures des particules de vermiculite (Kaplan et al., 2000) mais aussi (ii) la contribution des phénomènes d'exclusion anionique associés au développement d'une double couche diffuse. De plus, ces particules de grande taille présentent une organisation quasi-isotrope au sein de ce milieu poreux modèle (cf. chapitre II.3.4). Il semble donc logique de considérer que ces différents paramètres risquent de conduire, pour un échantillon faiblement compacté ( $\rho_{\text{app.sèche}} = 1.37 \text{ g/cm}^3$  pour nos expériences), à une perméabilité importante du milieu et donc à une composante advective potentiellement importante vis-à-vis du transport de  $\text{Br}^-$  en cas de gradient de charge hydraulique significatif ( $> 1 \text{ mm}$ ) entre les deux réservoirs (cf. chapitre III.3.3).

➤ La fraction 1-2  $\mu\text{m}$  a été choisie car cette fraction présente des tailles de particules plus comparables avec celles des échantillons classiquement considérés dans la littérature, notamment pour la kaolinite et l'illite. Pour cette fraction, la surface spécifique externe proche de 15  $\text{m}^2/\text{g}$  (cf. chapitre II.3.2) pourra nous conduire à prendre en compte les phénomènes de sorption sur les bordures de particules et d'exclusion anionique dans la double couche diffuse. Cependant l'organisation des particules au sein de cette fraction présente des propriétés plus isotropes que celles classiquement observées pour des échantillons avec des tailles de particules plus petites. Bien que moins importante que pour la fraction la plus grossière, la contribution de phénomènes advectifs ne peut être exclue vu les tailles de particules considérées qui restent proches de celles des sables. Afin de limiter ce dernier effet, deux  $\rho_{\text{app.sèche}}$  élevées, de 2.0 et 2.2  $\text{g/cm}^3$ , ont été choisies pour tester la sensibilité des coefficients de diffusion et porosités effectifs obtenus pour de faibles variations de densité apparente.

Il est à noter que compte tenu du temps limité dans le cadre de ce travail de Thèse dédié à la réalisation de ces premières expériences de diffusion, notre choix s'est porté sur les deux fractions les plus grossières, au détriment de la fraction la plus fine (fraction 0.1-0.2  $\mu\text{m}$ ). Si cette fraction fine nous aurait permis de fortement limiter voir d'éliminer les problèmes potentiels de gradient de charge hydraulique, les résultats obtenus auraient probablement été très dépendants des phénomènes de sorption du  $\text{Br}^-$  sur les bordures de particules en lien avec la très grande surface spécifique externe de cet échantillon ( $\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ , cf. chapitre II.3.2). En écartant dans un premier temps cette fraction 0.1-0.2  $\mu\text{m}$ , nous avons donc choisi de ne pas dépendre fortement de la sorption du  $\text{Br}^-$  étant donné que la prise en compte de ce phénomène nous aurait conduit à réaliser des expériences supplémentaires en batch afin de contraindre les coefficients de sélectivité entre  $\text{Br}^-$  et les autres anions présents dans le système ( $\text{OH}^-$  et  $\text{Cl}^-$ ).

#### IV.1.2 Stratégie considérée pour modéliser les résultats de diffusion

Toutes nos expériences ont utilisé des frittés métalliques (cf. chapitre III.1). Nous avons déjà signalé que ces frittés avaient leurs propres propriétés de diffusion pour une espèce chimique donnée (coefficient de diffusion et porosité) et que ces propriétés devaient être prises en compte dans l'interprétation des courbes de flux (ou des courbes cumulées) qui étaient mesurées dans le réservoir aval du dispositif. Cette interprétation est possible en connaissant les propriétés de ces poreux et en résolvant les équations du modèle « avec poreux » décrit précédemment dans le chapitre I.2.2. Si ceci a pu être réalisé dans le cas du régime stationnaire, il ne nous a cependant pas été possible de trouver les solutions analytiques permettant de calculer le régime transitoire de diffusion avec le même modèle. Néanmoins, une stratégie a été développée pour interpréter nos données expérimentales de diffusion, aussi bien pour celles obtenues en régime stationnaire qu'en régime transitoire. Elle a été appliquée à l'ensemble des résultats qui seront présentés par la suite.

Dans un premier temps, un flux moyen dans l'état stationnaire ( $J_{ss}$ ) a été calculé à partir des mesures expérimentales. Ensuite, le coefficient de diffusion effectif de l'espèce d'intérêt (HDO ou  $\text{Br}^-$  dans nos cas) a été obtenu à partir de la formule analytique simple proposée par Melkior et al. (2007) qui tient compte des propriétés des poreux. Celle-ci est rappelée ci-dessous :

$$D_e = \frac{LJ_{ss}}{C_0 - 2.J_{ss} \frac{F}{\alpha_f D_0}} \quad \text{Equation IV.1}$$

avec  $J_{ss}$  le flux à l'état stationnaire ( $\text{mol/m}^2.\text{s}$ ),  $\alpha_f$  le facteur de capacité des poreux et  $F$  l'épaisseur des poreux (m). Les autres paramètres ont été définis précédemment. Pour les poreux, que l'on a considéré non colmatés par l'argile, les paramètres détaillés dans le chapitre III.1.1 ont été utilisés ( $\alpha_f = \varepsilon_f = 0.28$ ,  $D_e(\text{HTO}) = 2.3.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ).

Le coefficient de diffusion effectif obtenu a ensuite été utilisé dans le modèle « avec poreux » (cf. chapitre I.2.2) qui tient compte des propriétés des poreux et pour lequel nous avons réussi à résoudre l'équation analytique pour le régime permanent. La porosité accessible (ou le facteur de capacité de roche  $\alpha$  pour les espèces pouvant se sorber, voir équation I.12) a alors été ajustée de telle façon à ce que la quantité cumulée de traceur dans le réservoir aval prédite avec ce modèle soit le plus proche de la courbe cumulée expérimentale. Nous avons donc obtenus un couple ( $D_e$ ;  $\alpha$ ) qui interprète correctement nos données expérimentales dans l'état stationnaire (aussi bien en représentation flux que cumulée). L'état transitoire n'a pu être interprété avec ce modèle pour les raisons mentionnées dans le paragraphe précédent. Pour pallier à cela, nous avons utilisé le modèle « sans poreux » pour lequel nous avons pu résoudre complètement les équations, y compris celles permettant le calcul du régime transitoire. Le calcul a été réalisé en injectant le couple ( $D_e$ ;  $\alpha$ ) précédemment obtenu pour l'état stationnaire et une épaisseur d'échantillon correspondante à celle de l'ensemble « échantillon argileux + poreux » (cf. équation I.14). Il est cependant important de noter que les états transitoires calculés avec cette méthode devront être pris avec une grande précaution étant donné que ce calcul n'a de sens que si les propriétés de diffusion des poreux et de l'échantillon ( $D_e$  et  $\alpha$ ) sont relativement proches.

## IV.2-Diffusion de HDO dans un échantillon de kaolinite KGa-2

Cette expérience consiste à faire diffuser HDO à travers un échantillon de kaolinite KGa-2 compactée à une  $\rho_{\text{app.sèche}}$  de  $1.9 \text{ g/cm}^3$  (porosité de 26%) et préparée par voie sèche. L'homogénéité de l'échantillon dans la cellule a été vérifiée par radiographie de rayons X (figure IV.1).

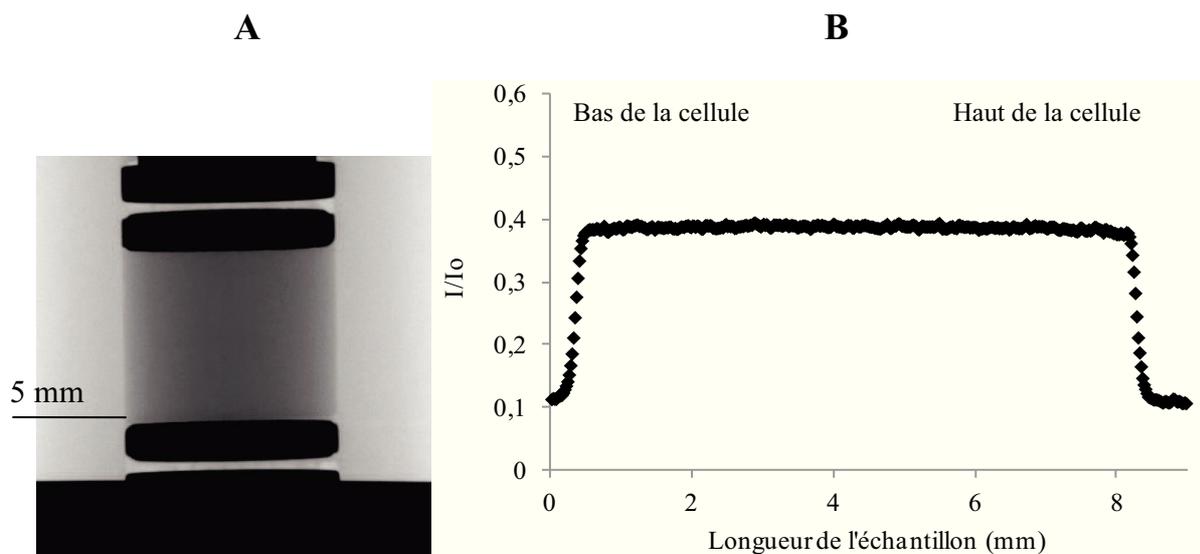
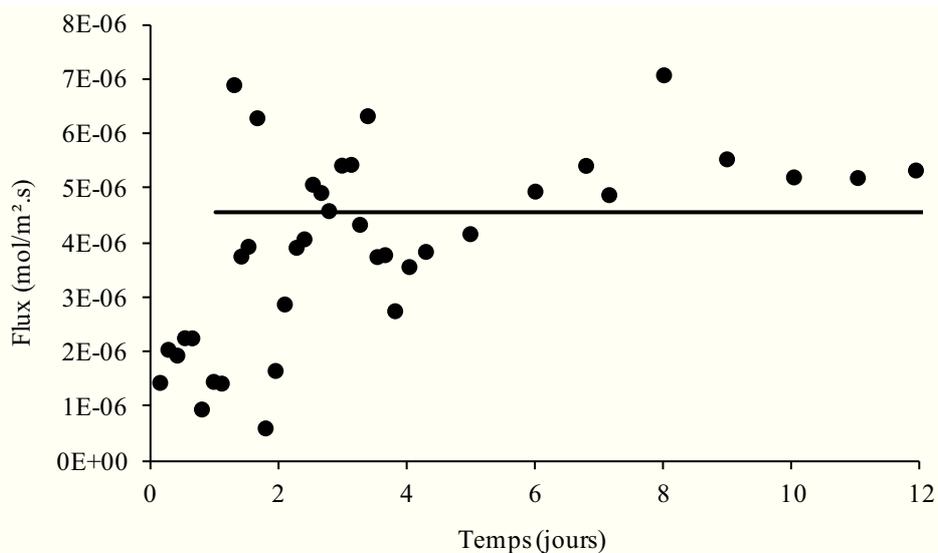


Figure IV.1 : Cartographie (gauche) et profil vertical (droite) du taux de transmission à travers l'échantillon de kaolinite KGa-2 compacté par voie sèche à une  $\rho_{\text{app.sèche}}$  de  $1.9 \text{ g/cm}^3$ .

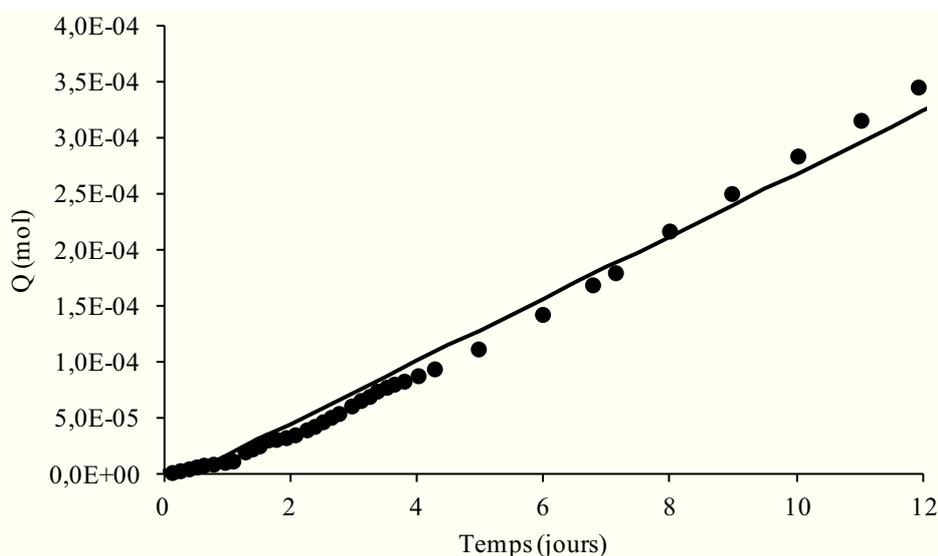
La concentration initiale de HDO dans le réservoir amont, fixée à +20 000 ‰, a été maintenue constante pendant toute la durée de l'expérience. Les effets osmotiques ont été rendus négligeables en utilisant des solutions dans les réservoirs amont et aval ayant la même force ionique ( $10^{-3} \text{ mol/L NaCl}$ ). Les figures IV.2A et B reportent respectivement les flux et quantités cumulées de HDO mesurés en fonction du temps dans le réservoir aval.

Les courbes expérimentales présentent une grande variabilité des flux mesurés en fonction du temps (figure IV.2A). Une telle variabilité pourrait provenir d'un biais analytique lors de la mesure du  $\delta D$  en raison des variations de température et du nombre de molécules d'eau injectées lors de l'analyse du  $\delta D$ . Néanmoins, toutes les mesures ont été représentées car elles sont nécessaires au calcul de la quantité cumulée en fonction du temps (figure IV.2B).

A :



B :



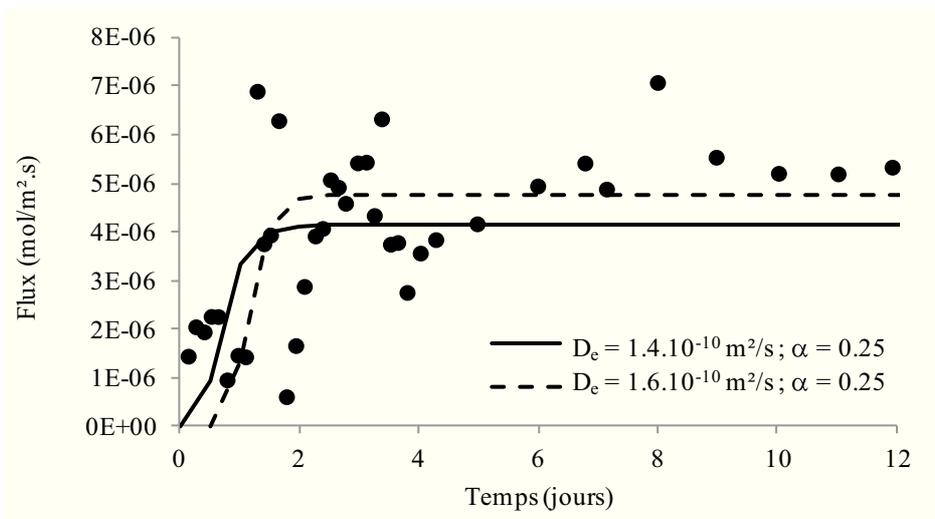
Figures IV.2 : Résultats expérimentaux (symboles) mesurés dans le réservoir aval pour la diffusion de HDO à travers une kaolinite KGa-2 compactée à une  $\rho_{app.sèche}$  de  $1.9 \text{ g/cm}^3$ . (A) représentation en flux, (B) représentation en quantité cumulée. Les courbes en ligne continue représentent les prédictions du modèle « avec poreux » comme expliqué en détail dans le texte ( $D_e(\text{HDO}) = 1.4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  ;  $\alpha = 0.25$ ).

Malgré la variabilité des mesures, un état stationnaire semble se dessiner à partir de 4 jours (cf. figure IV.2A). Nous avons donc pu calculer un flux moyen d'état stationnaire. Une valeur de  $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$  a pu être estimée en prenant la valeur moyenne des flux mesurés entre 4 et 12 jours. A partir de cette valeur et des propriétés des poreux, un  $D_e$  de HDO égal à  $1.4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  est proposé (utilisation de la formule de Melkior et al. (2007) rappelée au chapitre IV.1.2). Avec ce coefficient de diffusion et le modèle « avec poreux », un facteur de capacité de roche de 0.25 (équivalent au 26 % de porosité théorique totale) est proposé pour

ajuster au mieux la courbe cumulée simulée à celle mesurée expérimentalement (figure IV.2B). Par ailleurs, le flux simulé avec ces paramètres de modélisation est comparé à celui mesuré expérimentalement dans la figure IV.2A. Finalement, la figure IV.3A compare les courbes de flux expérimentale et simulée lorsque cette dernière est calculée avec le modèle « sans poreux ». Pour ce dernier calcul, le couple ( $D_e(\text{HDO})=1.4.10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s ; facteur de capacité de roche de 0.25) obtenu précédemment a été utilisé et l'épaisseur de l'échantillon prise en compte a été celle de l'ensemble « poreux + épaisseur de kaolinite » (courbe en trait plein dans la figure IV.3A). Sur cette figure, une courbe simulée avec un  $D_e$  de HDO de  $1.6.10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s est également reportée pour juger de la sensibilité de la prédiction à la valeur du  $D_e(\text{HDO})$  tout autre paramètre égal par ailleurs (courbe en traits pointillés dans la figure IV.3A). La figure IV.3B reporte les mêmes résultats que ceux de la figure IV.3A mais en représentation cumulée.

Sur la base de ce calcul nous constatons qu'une variation d'environ 15 % sur le  $D_e(\text{HDO})$  impacte significativement les états stationnaire et transitoire qui peuvent être prédits. Le couple ( $D_e=1.4.10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s ; facteur de capacité de roche de 0.25) est celui proposé par González Sánchez et al. (2008) pour interpréter les données de HTO sur le même solide à une même  $\rho_{\text{app.sèche}}$  de 1.9 g/cm<sup>3</sup>, alors que le couple ( $D_e(\text{HDO})=1.6.10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s ; facteur de capacité de roche de 0.25) est celui qui interprète au mieux les mesures dans le domaine transitoire. Etant donné que les  $D_o$  (coefficients dans l'eau pure) de HDO et HTO sont très proches (cf. tableau I.1), nous avons conclu que nos résultats pouvaient être comparés à ceux de González Sánchez et al. (2008). Le faible écart existant entre les paramètres de modélisation qui interprètent au mieux nos données ( $D_e(\text{HDO})=1.6.10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s ;  $\alpha=0.25$ ) et ceux proposés par González Sánchez et al. (2008) ( $D_e(\text{HDO})=1.4.10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s ;  $\alpha=0.25$ ), nous amène à écarter une quelconque influence significative d'un gradient de charge hydraulique dans cette expérience. Le biais engendré par la non prise en compte d'un coefficient de diffusion effectif différent dans les frittés lors de la modélisation de l'état transitoire peut expliquer les écarts constatés puisque les données obtenues en stationnaire avec prise en compte des frittés sont similaires à celles de González Sánchez et al. (2008). Un biais analytique (faible variation du nombre de molécules d'eau injectées lors des analyses de  $\delta D$ ) est également suspecté pour nos mesures dans l'état stationnaire étant donné la forte variabilité des flux mesurés. En conséquence et malgré ce biais analytique, nous pouvons conclure que notre dispositif est validé puisque nous retrouvons bien les ordres de grandeurs de González Sánchez et al. (2008).

A :



B :

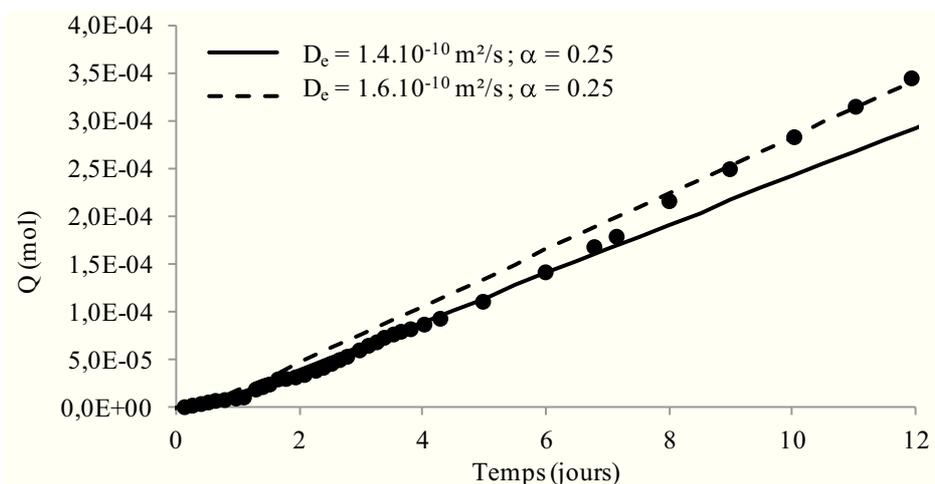


Figure IV.3 : Comparaison entre les données mesurées et calculées avec le modèle « sans poreux » pour la diffusion de HDO à travers une kaolinite KGa-2 compactée à une  $\rho_{app.sèche}$  de  $1.9 \text{ g/cm}^3$  et préparée à partir de l'état sec. Voir texte pour le détail de la simulation (A) représentation en flux ; (B) représentation en quantité cumulée.

### IV.3-Diffusion de $\text{Br}^-$ dans les milieux poreux modèles de vermiculite-Na de Santa Olalla

Toutes les expériences de « through diffusion » de  $\text{Br}^-$  dans les échantillons de vermiculite ont été réalisées avec une concentration constante en NaBr dans le réservoir amont de  $5.10^{-2} \text{ mol/L}$ . Les réservoirs avals dans lesquels les analyses de  $\text{Br}^-$  ont été effectuées étaient remplis systématiquement de NaCl  $5.10^{-2} \text{ mol/L}$  afin de maintenir une force ionique constante de part et d'autre de l'échantillon (pas de diffusion macroscopique de

l'eau ; pas d'osmose). L'anion  $\text{Br}^-$  doit donc diffuser d'amont en aval et l'anion  $\text{Cl}^-$  d'aval vers l'amont. Etant donné que les coefficients de diffusion dans l'eau pure de  $\text{Br}^-$  et  $\text{Cl}^-$  sont très proches (cf. tableau I.1), nous avons considéré que la diffusion de  $\text{Br}^-$  de l'amont vers l'aval n'était pas perturbée par la diffusion de  $\text{Cl}^-$  dans l'autre sens. Par ailleurs, la diffusion du contre-ion (ici  $\text{Na}^+$ ) a été considérée comme négligeable lors de nos expériences étant donné (i) que la même teneur en ions  $\text{Na}^+$  a été imposée dans les deux réservoirs, et (ii) que nos échantillons de vermiculite étaient saturés en ions  $\text{Na}^+$  (pas d'échange d'ions). De plus, en tenant compte des résultats des tests de gradient de charge hydraulique détaillés dans le chapitre III.3.3, un gradient de charge hydraulique inférieur à 1 mm a été maintenu constant pendant toutes ces expériences (i.e., différence des niveaux d'eaux des réservoirs amont et aval inférieure à 1 mm par l'utilisation d'un niveau à bulle).

### IV.3.1 Diffusion de $\text{Br}^-$ dans la fraction 10-20 $\mu\text{m}$ de vermiculite-Na

L'échantillon de vermiculite 10-20  $\mu\text{m}$  a été préparé par voie humide à une  $\rho_{\text{app.sèche}}$  de  $1.37\text{g/cm}^3$ , ce qui correspond à une porosité de 54 %. L'homogénéité de l'échantillon dans la cellule a été vérifiée par cartographie des taux de transmission aux rayons X (figure IV.4).

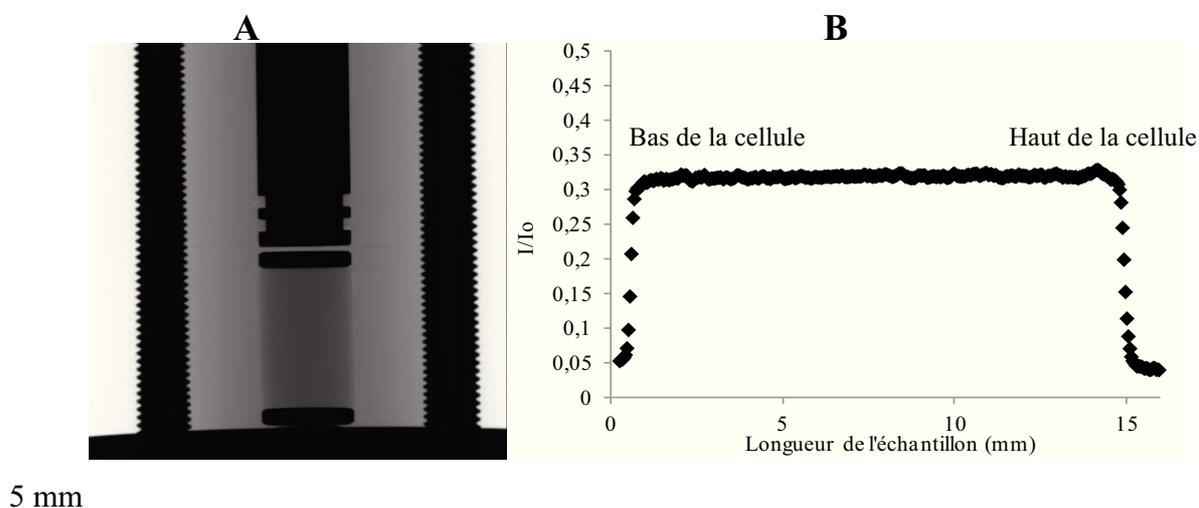
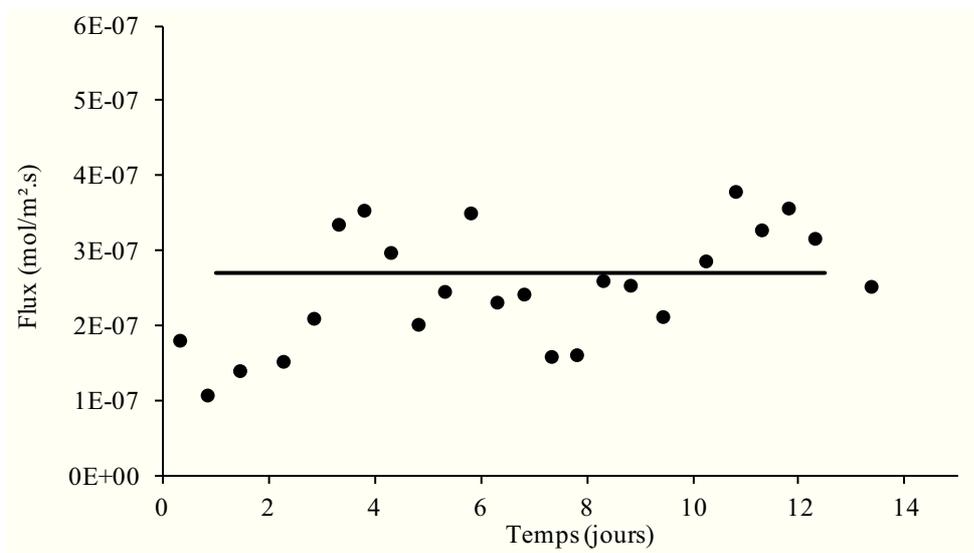


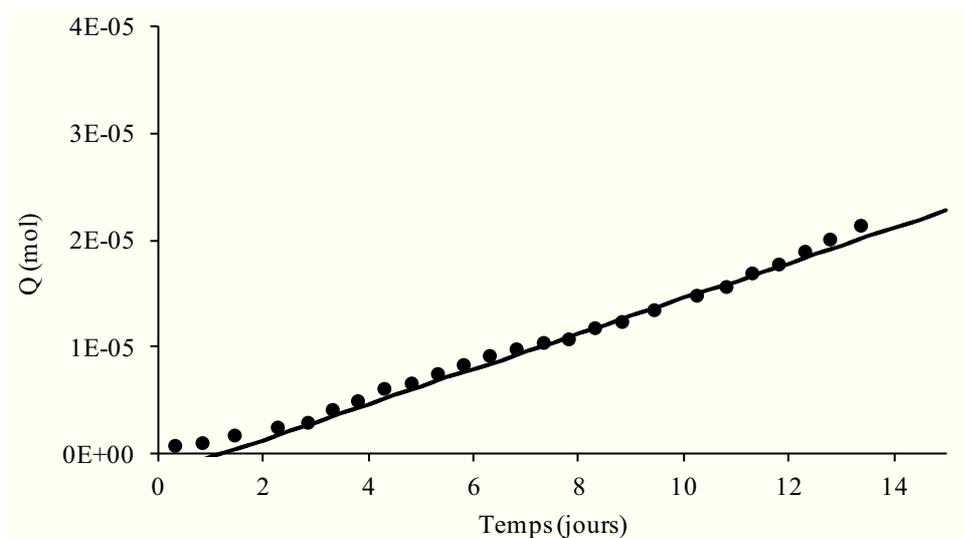
Figure IV.4 : Cartographie (gauche) et profil vertical (droite) du taux de transmission à travers l'échantillon de vermiculite-Na 10-20  $\mu\text{m}$  compacté par voie humide à une  $\rho_{\text{app.sèche}}$  de  $1.37\text{g/cm}^3$ .

Les résultats expérimentaux mesurés dans le réservoir aval (flux et quantités cumulées de  $\text{Br}^-$ ) sont reportés en fonction du temps dans la figure IV.5.

**A :**



**B :**



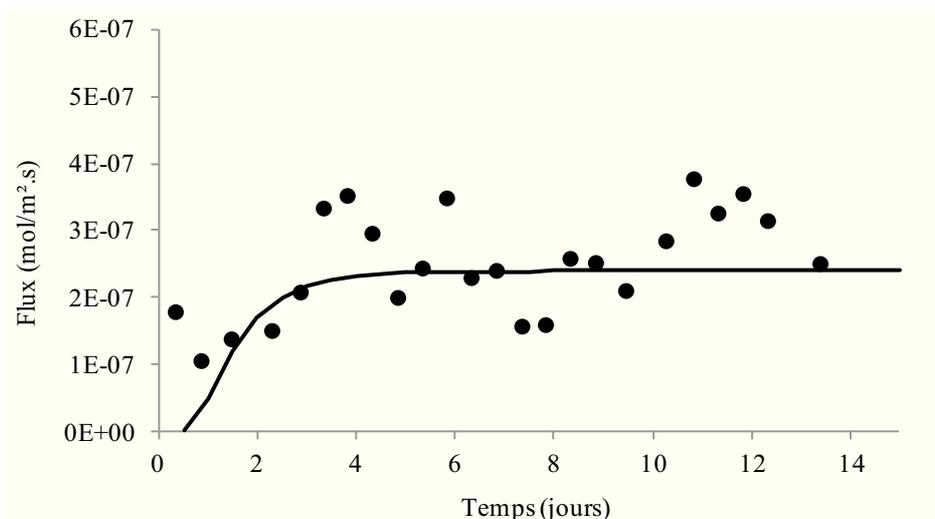
Figures IV.5 : Résultats expérimentaux (symboles) mesurés dans le réservoir aval pour la diffusion de  $\text{Br}^-$  à travers une vermiculite-Na 10-20  $\mu\text{m}$  compactée à une  $\rho_{\text{app.sèche}}$  de 1.37 g/cm<sup>3</sup>. (A) représentation en flux, (B) représentation en quantité cumulée. Les courbes en ligne continue représentent les prédictions du modèle « avec poreux » comme détaillé dans le texte ( $D_e(\text{Br}^-) = 8.4 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s ;  $\alpha = 0.20$ ).

Selon la stratégie de modélisation exposée précédemment (cf. chapitre IV.1.2), un flux moyen d'état stationnaire compris entre  $2.5$  et  $2.9 \cdot 10^{-7}$  mol/m<sup>2</sup>.s a été estimé à partir des données expérimentales. Ces valeurs ont amené à des  $D_e(\text{Br}^-)$  compris entre  $7.5 \cdot 10^{-11}$  et  $9.3 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s. Pour 3 valeurs de  $D_e(\text{Br}^-)$  compris dans cette gamme ( $7.9$ ,  $8.4$  et  $9.3 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s),

les courbes de quantités cumulées dans l'aval ont pu être interprétées avec une valeur de  $\alpha$  (facteur de capacité de roche) de 0.20. Le couple ( $D_e(\text{Br}^-)=8.4.10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  ;  $\alpha= 0.20$ ) est celui qui permet d'interpréter au mieux le régime stationnaire mesuré, aussi bien en représentation flux (figure IV.5A) qu'en représentation cumulée (figure IV.5B). Nous constatons que la valeur du facteur de capacité de roche ( $\alpha=0.20$ ) nécessaire pour interpréter nos données expérimentales est très inférieure à la porosité calculée à partir de la densité apparente (0.51). Ceci est interprété par le fait que les ions  $\text{Br}^-$  sont des anions qui n'ont pas accès à toute la porosité connectée, en particulier la porosité interfoliaire. Comme indiqué précédemment (cf. chapitre IV.1.1), la proportion d'eau correspondant à celle de la double couche diffuse pour cette fraction grossière peut être considérée comme négligeable et ne peut donc pas expliquer cette différence importante entre porosité totale et valeur de  $\alpha$  nécessaire pour interpréter nos données. Le couple ( $D_e(\text{Br}^-)=8.4.10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  ; facteur de capacité de roche de 0.20) a donc été utilisé dans le modèle « sans poreux » afin de prédire l'état transitoire. Cet état transitoire, en représentations flux et cumulée, est comparé aux données expérimentales dans la figure IV.6.

Il est intéressant de noter, pour cette expérience de diffusion sur la fraction 10-20  $\mu\text{m}$ , (i) que la valeur du coefficient de diffusion effectif nécessaire pour interpréter les données expérimentales est de l'ordre de  $10^{-10}/10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  et (ii) la présence d'un flux relativement constant dans l'état stationnaire très inférieur aux valeurs mesurées lors des tests d'advection ( $10^{-4}$  à  $10^{-5} \text{ mol}/\text{m}^2.\text{s}$ ). Ces deux observations suggèrent un gradient de charge hydraulique non significatif lors de cette expérience et donc l'absence de phénomène d'advection.

**A :**



**B :**

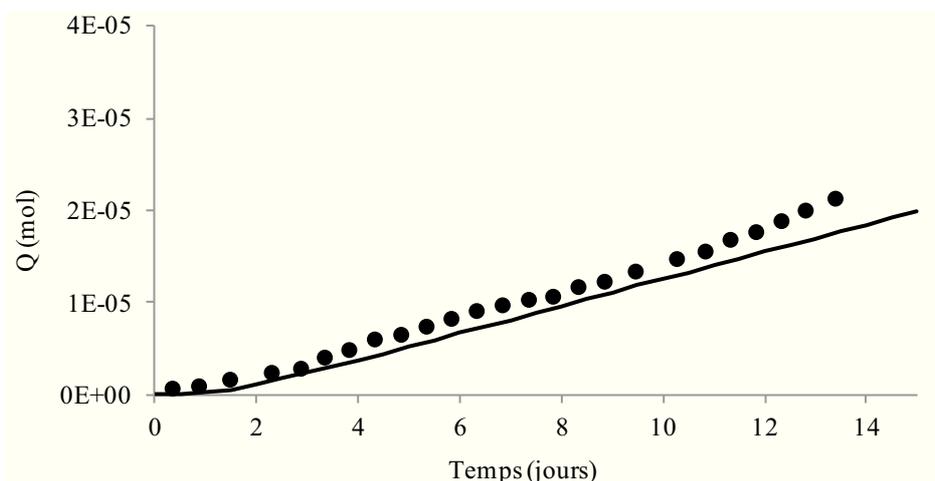


Figure IV.6 : Comparaison entre les données mesurées (symboles) et calculées (courbe en trait plein) avec le modèle « sans poreux » pour la diffusion de  $\text{Br}^-$  à travers une vermiculite-Na 10-20  $\mu\text{m}$  compactée à une  $\rho_{\text{app.sèche}}$  de  $1.37 \text{ g/cm}^3$  et préparée par voie humide. Voir texte pour le détail de la simulation ( $D_e(\text{Br}^-) = 8.4.10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  ;  $\alpha = 0.20$ ) - (A) représentation en flux ; (B) représentation en quantité cumulée.

### IV.3.2 Diffusion de $\text{Br}^-$ dans la fraction 1-2 $\mu\text{m}$ de vermiculite-Na à deux densités apparentes

Comme indiqué précédemment (cf. chapitre IV.1.1), deux expériences de diffusion de  $\text{Br}^-$  ont été réalisées avec la fraction granulométrique 1-2  $\mu\text{m}$  de la vermiculite saturée Na (préparation par voie humide) : une avec une  $\rho_{\text{app.sèche}}$  de  $2.2 \text{ g/cm}^3$  et l'autre avec une  $\rho_{\text{app.sèche}}$

de  $2.0 \text{ g/cm}^3$ . Après compaction à une densité apparente de 2.0, l'expérience de through-diffusion a été effectuée. Puis une fois l'expérience d'out-diffusion achevée, l'échantillon a été recompacté à la densité supérieure ( $2.2 \text{ g/cm}^3$ ). L'homogénéité de l'échantillon dans la cellule avant et après ces deux expériences a été vérifiée par cartographie des taux de transmission aux rayons X (figure IV.7).

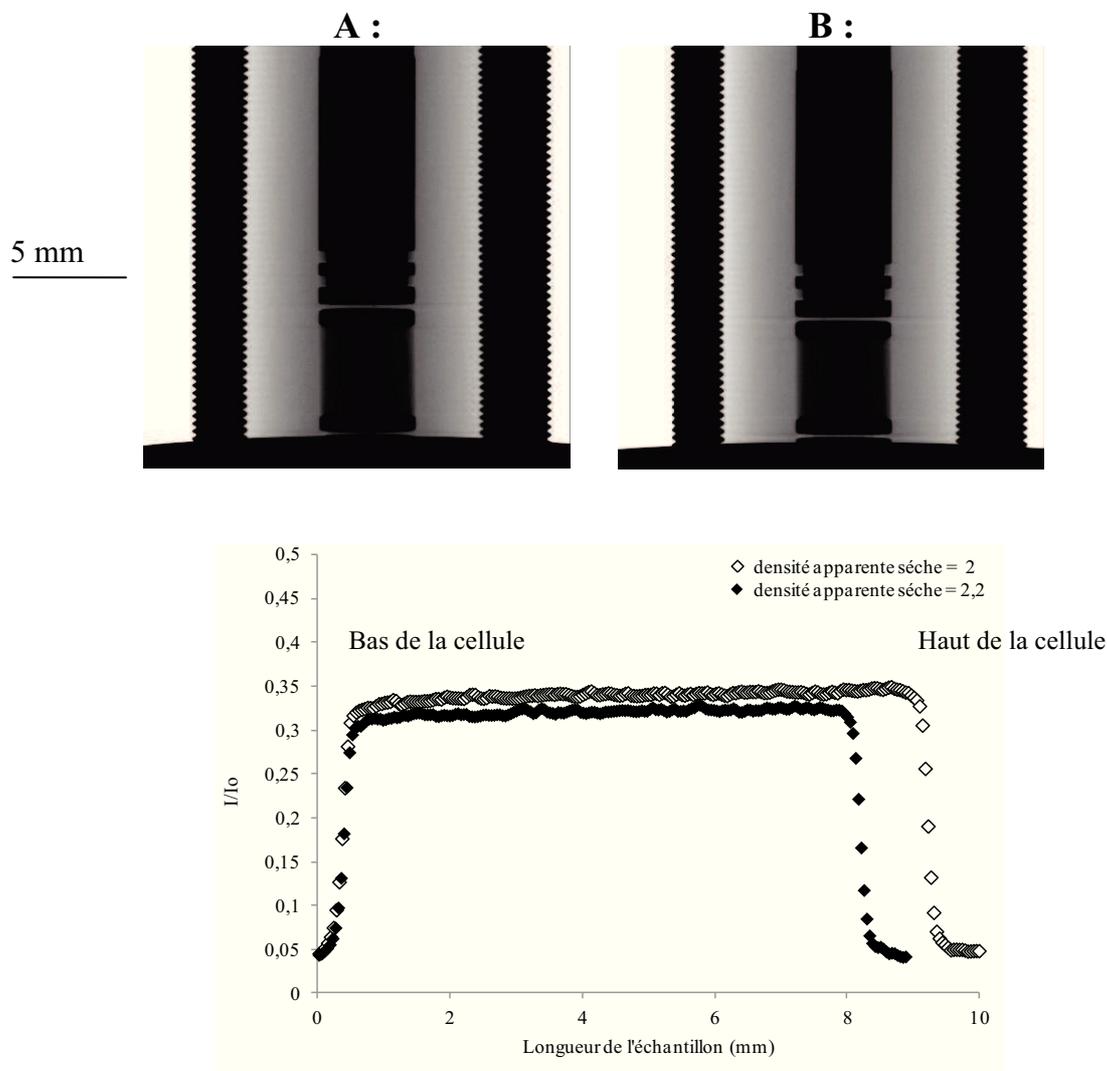
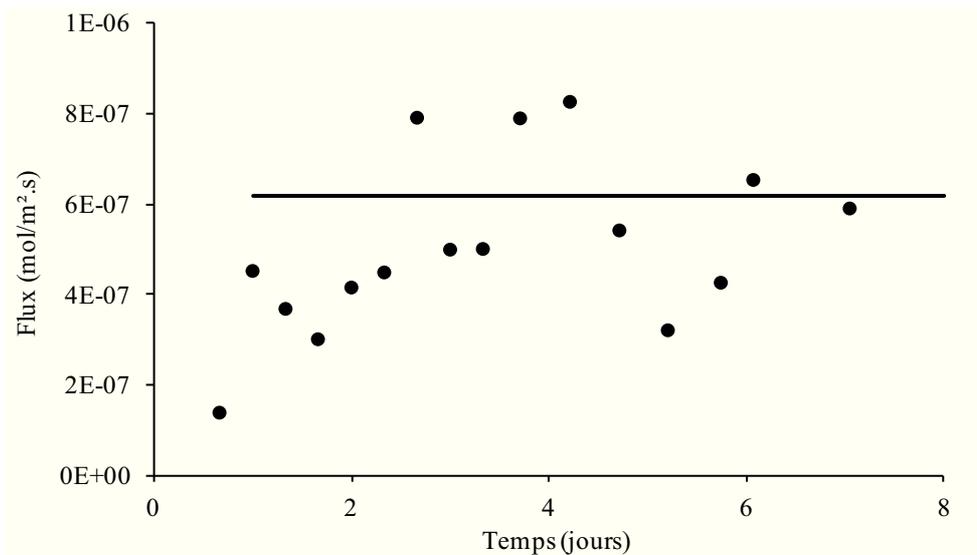


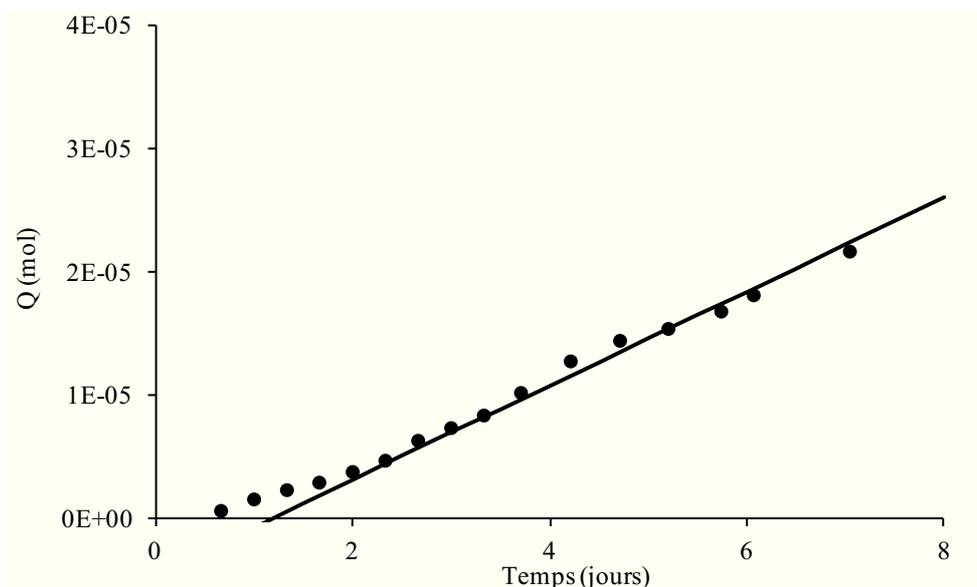
Figure IV.7 : Cartographies (en haut) et profil vertical (en bas) du taux de transmission à travers l'échantillon de vermiculite-Na  $1-2 \mu\text{m}$  compacté par voie humide à  $\rho_{\text{app.sèche}}$  de  $2.0 \text{ g/cm}^3$  (A) et  $2.2 \text{ g/cm}^3$  (B).

Pour l'expérience réalisée à une  $\rho_{\text{app.sèche}}$  de  $2.0 \text{ g/cm}^3$  (porosité totale de 29%), les résultats sont reportés dans la figure IV.8. Selon la même méthode que celle utilisée pour les précédentes expériences, un couple avec  $D_e(\text{Br}^-)=1.4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  et un  $\alpha=0.7$  permet d'interpréter les données obtenues dans l'état stationnaire.

**A :**



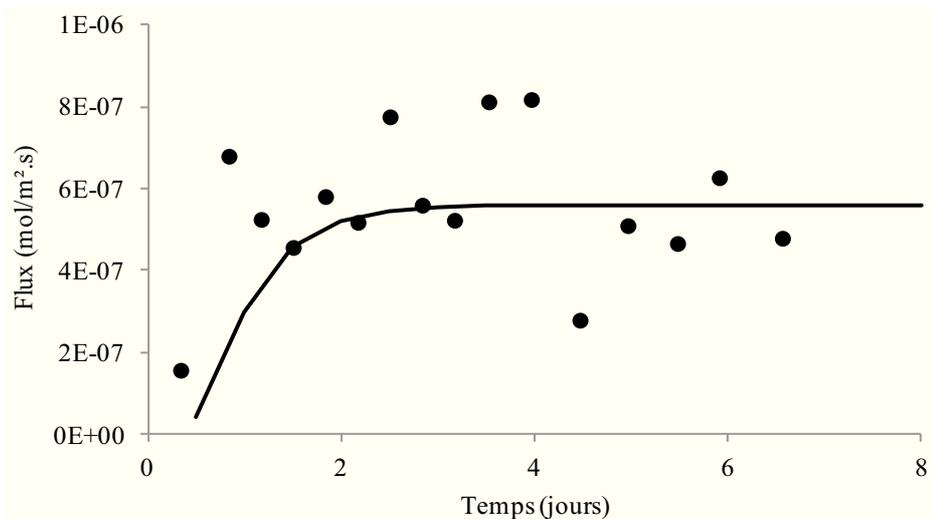
**B :**



Figures IV.8 : Résultats expérimentaux (symboles) mesurés dans le réservoir aval pour la diffusion de  $Br^-$  à travers une vermiculite-Na 1-2  $\mu\text{m}$  compactée à une  $\rho_{\text{app.sèche}}$  de 2.0 g/cm<sup>3</sup>. (A) représentation en flux, (B) représentation en quantité cumulée. Les courbes en ligne continue représentent les prédictions du modèle « avec poreux » comme expliqué en détail dans le texte ( $D_e(Br^-) = 1.4 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s ;  $\alpha = 0.7$ ).

La simulation des états transitoires et stationnaires, calculée avec le modèle « sans poreux » est quant à elle comparée aux données expérimentales dans la figure IV.9.

**A :**



**B :**

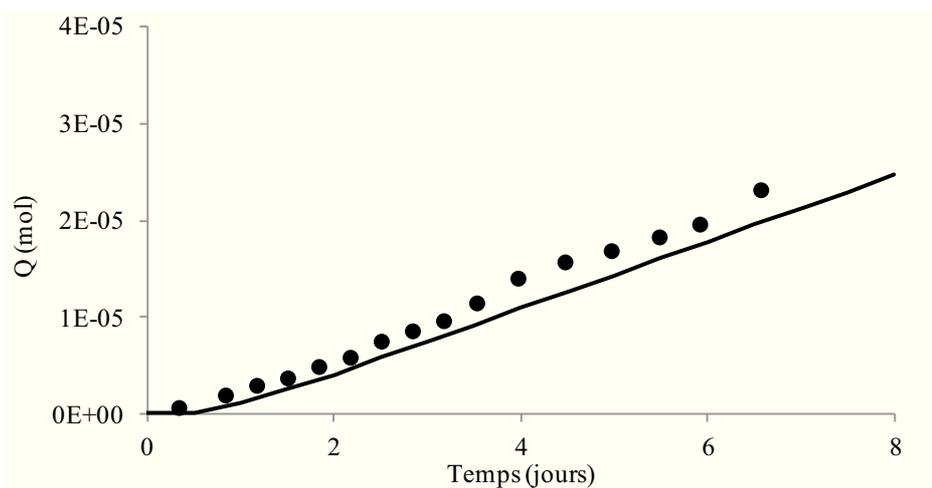
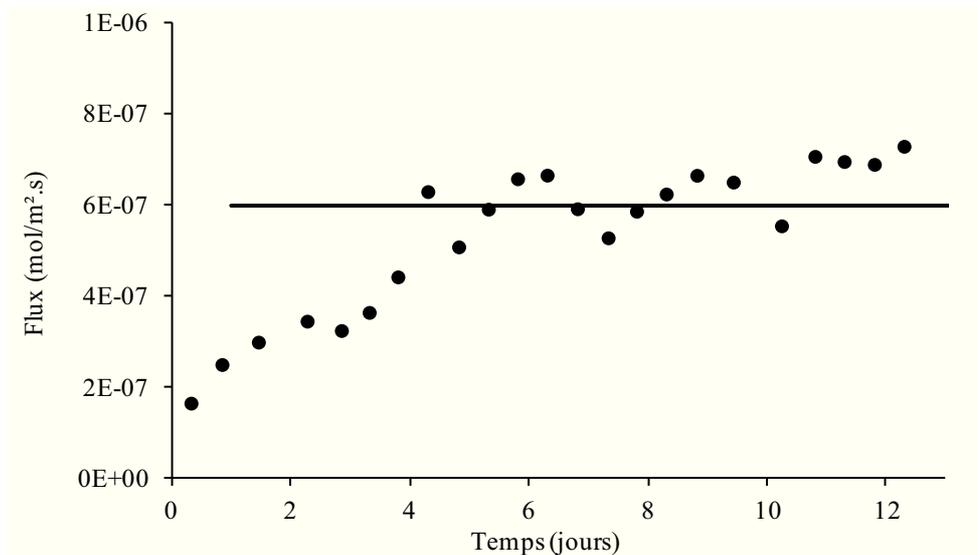


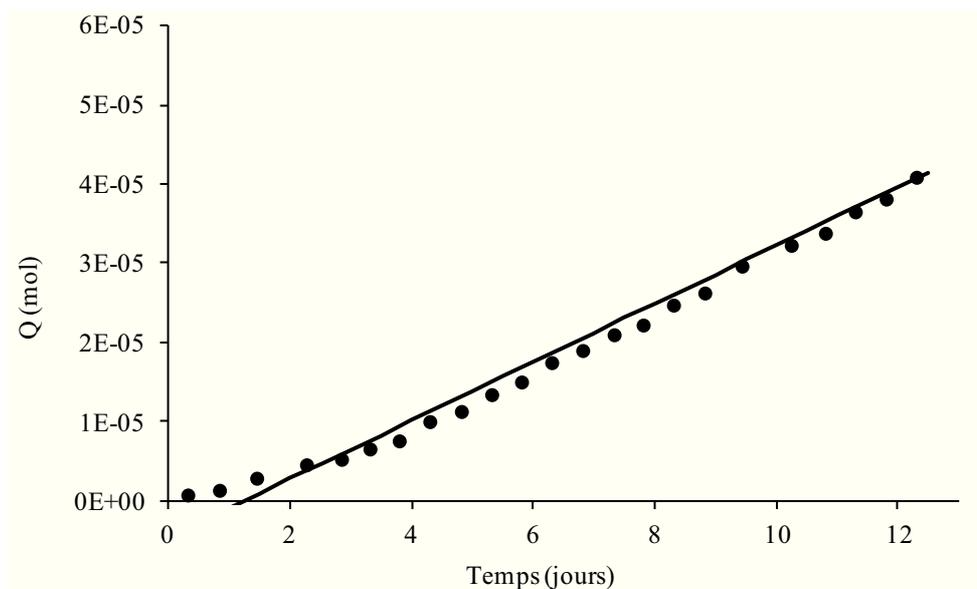
Figure IV.9 : Comparaison entre les données mesurées (symboles) et calculées (courbe en trait plein) avec le modèle « sans poreux » pour la diffusion de  $Br^-$  à travers une vermiculite-Na 1-2  $\mu m$  compactée à une  $\rho_{app,s\grave{e}che}$  de  $2.0 \text{ g/cm}^3$ . Voir texte pour le détail de la simulation ( $D_e(Br^-) = 1.4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  ;  $\alpha = 0.7$ ) - (A) représentation en flux ; (B) représentation en quantité cumulée.

Pour l'expérience à une  $\rho_{app,s\grave{e}che}$  de  $2.2 \text{ g/cm}^3$  (porosité totale de 21%), les résultats expérimentaux sont reportés dans la figure IV.10.

**A :**



**B :**

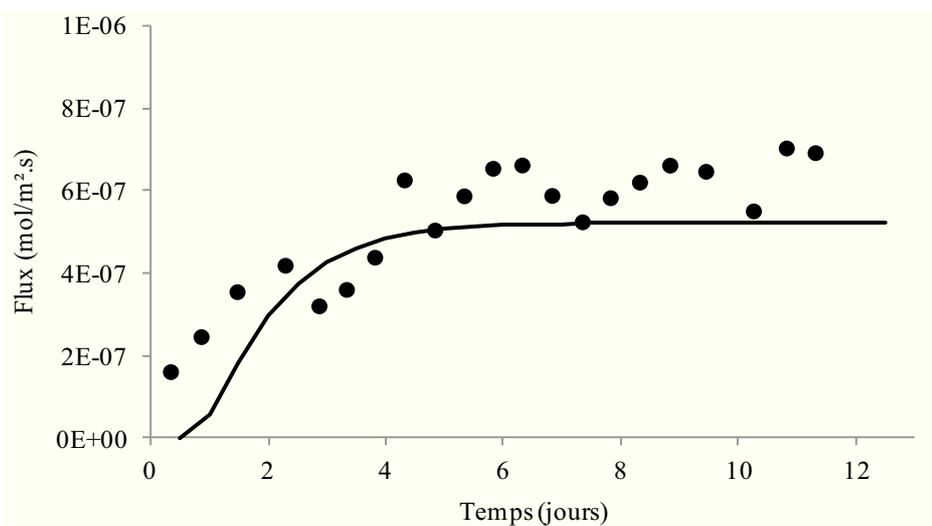


Figures IV.10 : Résultats expérimentaux (symboles) mesurés dans le réservoir aval pour la diffusion de  $\text{Br}^-$  à travers une vermiculite- $\text{Na}$  1-2  $\mu\text{m}$  compactée à une  $\rho_{\text{app.sèche}}$  de 2.2  $\text{g/cm}^3$ . (A) représentation en flux, (B) représentation en quantité cumulée. Les courbes en ligne continue représentent les prédictions du modèle « avec poreux » comme expliqué en détail dans le texte ( $D_e(\text{Br}^-) = 1.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  ;  $\alpha = 0.9$ ).

Des flux moyens d'état stationnaire compris entre  $5.9$  et  $6.3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$  ont été estimés et correspondent à des valeurs une nouvelle fois très inférieures aux valeurs mesurées lors des tests d'advection ( $10^{-4}$  à  $10^{-5} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ ). Ces flux estimés ont conduit à des valeurs de  $D_e(\text{Br}^-)$  comprises entre  $1.0 \cdot 10^{-10}$  et  $1.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ . Pour interpréter au mieux l'état stationnaire

quand la représentation cumulée est choisie, une valeur de porosité accessible (ou de  $\alpha$ ) égale à 0.9 est nécessaire quand un  $D_e(\text{Br}^-)=1.2.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  est sélectionné (figure IV.10B). Le couple ( $D_e(\text{Br}^-)=1.2.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  ;  $\alpha=0.9$ ) a alors été utilisé dans le modèle « sans poreux » pour simuler l'état transitoire. La comparaison entre la courbe simulée avec ce couple de valeur et la courbe mesurée est reportée dans la figure IV.11A en représentation flux et dans la figure IV.11B en représentation cumulée. Notons que pour ces deux densités apparentes, les valeurs de  $\alpha$  obtenues sont cette fois supérieures à la porosité théorique.

**A :**



**B :**

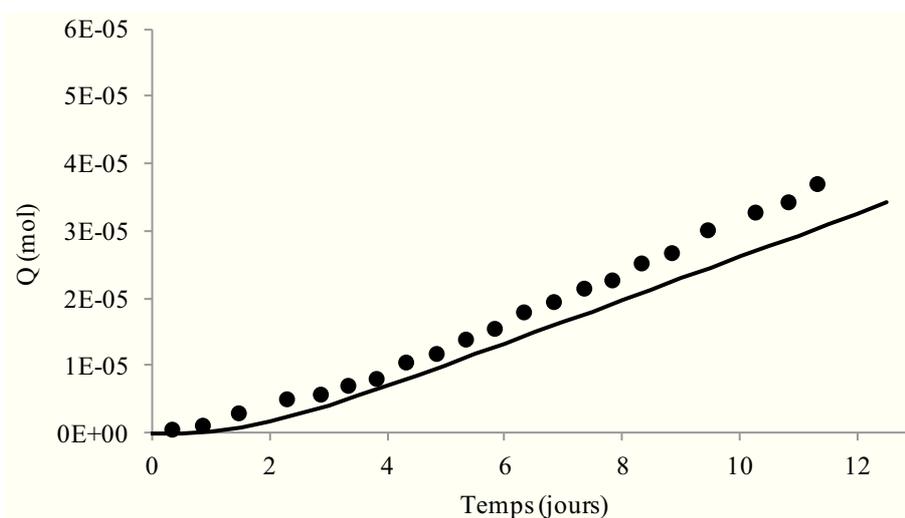


Figure IV.11 : Comparaison entre les données mesurées (symboles) et calculées (courbe en trait plein) avec le modèle « sans poreux » pour la diffusion de  $\text{Br}^-$  à travers une vermiculite- $\text{Na}$  1-2  $\mu\text{m}$  compactée à une  $\rho_{\text{app.sèche}}$  de  $2.2 \text{ g/cm}^3$ . Voir texte pour le détail de la simulation ( $D_e(\text{Br}^-) = 1.2.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  ;  $\alpha = 0.9$ ) - (A) représentation en flux ; (B) représentation en quantité cumulée.

### IV.3.3 Discussion des premiers résultats issus de la modélisation de la diffusion de $\text{Br}^-$ à travers les fractions 10-20 et 1-2 $\mu\text{m}$ de la vermiculite-Na.

Hormis les problèmes analytiques identifiés pour le dosage de HDO, le test réalisé sur l'échantillon de kaolinite compactée a permis de valider le dispositif de diffusion mis en place, ce qui représentait un des objectifs de ce travail. Des prélèvements ont été réalisés dans le but de doser la quantité de HDO diffusant à travers les échantillons de vermiculite simultanément à la migration de  $\text{Br}^-$ . La qualité de préparation des échantillons du point de vue de leur homogénéité étant vérifiable par radiographie de rayons X, ces données concernant HDO auraient permis d'interpréter des résultats d'expérience de diffusion sur de réelles argiles gonflantes à « double milieu » dont la porosité accessible était connue. En effet,  $\alpha$  correspond à la porosité effective et donc à la porosité totale théorique dans le cas de l'eau (Glaus et al., 2010). Néanmoins, les problèmes analytiques non résolus quant au dosage de HDO n'ont pas permis d'exploiter ces résultats qui représentaient pourtant une étape préliminaire vis-à-vis de l'étude de la migration d'un anion tel que le  $\text{Br}^-$ . En effet, l'exclusion anionique de la double couche diffuse et l'accessibilité limitée des anions aux espaces interfoliaires entraîne une incertitude sur la porosité effective théorique pour des systèmes pourtant parfaitement contraints tels que ceux utilisés. Les mécanismes de sorption des anions doivent être également pris en compte. L'interprétation des résultats de diffusion du  $\text{Br}^-$  est donc plus complexe.

Nous constatons que pour les trois expériences de diffusion de  $\text{Br}^-$  réalisées avec la vermiculite, les valeurs de  $\alpha$  nécessaires pour interpréter nos données sont soit nettement inférieures à la porosité totale (cas de l'expérience avec les 10-20  $\mu\text{m}$ ) soit nettement supérieures (cas des expériences menées avec les 1-2  $\mu\text{m}$  où  $\alpha$  est égale à 0.7 ou 0.9). Il est important de rappeler que la valeur de  $\alpha$  n'a pas toujours de sens physique en terme de porosité car celle-ci comporte une contribution due à la sorption du  $\text{Br}^-$  ( $\alpha = \varepsilon_{\text{acc}} + \rho_s \cdot K_d$ , avec  $\varepsilon_{\text{acc}}$  porosité accessible aux anions). Dans le cas de la fraction 10-20  $\mu\text{m}$ , l'hypothèse d'une exclusion de l'anion  $\text{Br}^-$  de l'espace interfoliaire a déjà été évoquée et la sorption en bordure des particules peut être considérée comme négligeable ( $K_d=0$  et donc  $\alpha = \varepsilon_{\text{acc}}$ ). La porosité théorique de l'échantillon testé étant de 0.54, il est possible d'estimer une porosité interfoliaire puisque les particules de vermiculites sont préservées à l'état saturé en eau contrairement aux montmorillonites-Na. Des mesures en diffraction des rayons X sur des

vermiculites en suspension (expérience en capillaire, cf. chapitre II.3.3) ont fourni une distance basale de 15 Å qui peut être comparée à une distance basale de 9.8 Å correspondant à l'état sec. Cet écart correspond à un taux de gonflement des cristaux relatif à l'état sec de 53% et traduit leur augmentation de volume si les espaces interfoliaires sont inclus dans le volume des cristaux. A partir de la porosité totale théorique, cette augmentation de volume des cristaux permet d'estimer la porosité hors espaces interfoliaires autour de 0.25. Cette valeur est très proche du  $\alpha$  nécessaire pour interpréter les données de diffusion ( $\alpha = 0.2$ ). Ceci semble donc valider l'inaccessibilité des espaces interfoliaires aux anions et l'intérêt du système modèle d'argile gonflante proposé.

Dans le cas de la fraction 1-2  $\mu\text{m}$ , les fortes valeurs de  $\alpha$  peuvent être interprétées par une sorption significative de  $\text{Br}^-$  sur les bords des particules de 1-2  $\mu\text{m}$  dont la surface spécifique externe n'est plus négligeable. En effet, la littérature mentionne des  $K_d$  non nuls et très variables de  $\text{Br}^-$  sur des particules de vermiculite de taille non contrôlée finement (voir tableau I.2). La prise en compte d'un  $K_d$  moyen de  $8.10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$ , valeur issue de la littérature (Kaplan et al., 2000), et de porosités accessibles inférieures à celle de la porosité totale (pour mimer l'exclusion du  $\text{Br}^-$  de la porosité interfoliaire) permet d'obtenir les valeurs de  $\alpha$  nécessaires à l'interprétation de nos données expérimentales ( $\alpha=0.7$  ou  $0.9$  pour des densités apparentes respectivement de 2.0 et 2.2). Il est à noter que plusieurs valeurs pour le couple ( $K_d$  ; porosité accessible  $\varepsilon_{\text{acc}}$ ) permettent d'obtenir la même valeur de  $\alpha$ . Les valeurs de  $K_d$  sont extrêmement dépendantes de la taille et donc des surfaces spécifiques externes des particules impliquant la CEC des bords de cristaux. L'étude de l'impact du terme de sorption sur les valeurs de  $\alpha$  obtenues s'avère donc déterminante en fonction de la densité de site de bords mise en jeu pour la sorption des anions. Pour répondre à cet objectif, l'utilisation de fractions granulométriques contrôlées dont les surfaces latérales sont connues, serait une piste intéressante rendue possible par les systèmes modèles utilisés dans cette étude. Par absence de contraintes supplémentaires actuellement disponibles sur les valeurs de  $K_d$ , nous ne présenterons pas ici différentes valeurs potentielles pour ce couple ( $K_d$  ; porosité accessible  $\varepsilon_{\text{acc}}$ ).

La figure IV.12 reporte les différentes valeurs de  $D_e(\text{Br}^-)$  obtenues sur les deux fractions granulométriques étudiées (10-20  $\mu\text{m}$  et 1-2  $\mu\text{m}$ ) en fonction de la valeur de  $\alpha$ . Sur cette figure sont aussi reportées les valeurs proposées par Glaus et al. (2010) pour interpréter la diffusion de HTO et  $\text{Cl}^-$  sur une argile gonflante (montmorillonite Na) et une illite Na.

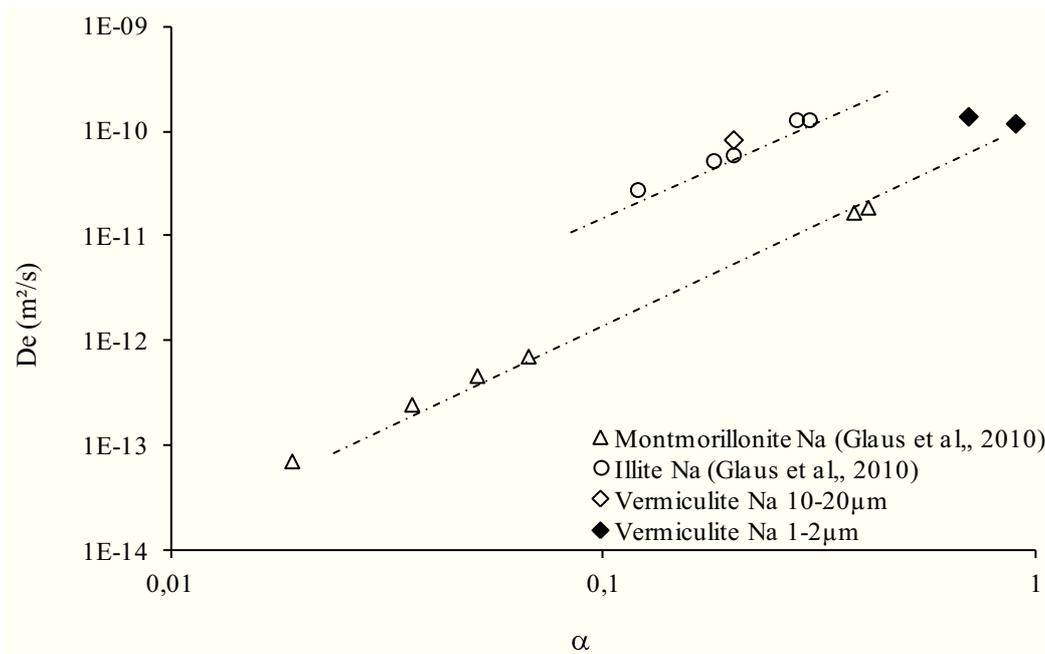


Figure IV.12 : Coefficients de diffusion effectif et facteur de capacité de roche ( $\alpha$ ) proposés pour  $Br^-$  pour interpréter les données expérimentales de diffusion obtenues dans cette étude sur les fractions 10-20 et 1-2  $\mu m$  de la vermiculite-Na. Les données proposées par Glaus et al. (2010) pour  $Cl^-$  et HTO sur une montmorillonite-Na et une illite-Na sont également reportées.

On notera que ces auteurs ont proposé des relations de type Archie différentes pour les argiles gonflantes (i.e., montmorillonite) et non gonflantes (i.e., illite) afin d'ajuster les points expérimentaux alignés sur des droites dans la représentation log-log utilisée. Les données obtenues pour la fraction 1-2  $\mu m$  de vermiculite s'alignent sur la droite de tendance proposée pour la montmorillonite. Par contre, il est surprenant que le résultat obtenu pour la fraction 10-20  $\mu m$  soit en accord avec la droite de tendance associée aux minéraux non gonflant. Les illites présentant généralement des tailles de cristaux supérieures à celles des montmorillonites, ces deux relations linéaires proposées pourraient refléter un effet de la taille des cristaux plutôt que du caractère gonflant ou non. L'utilisation des systèmes modèles proposés dans cette étude sur des gammes de taux de compaction large permettrait de répondre à cette question.

## **Conclusions & Perspectives**

L'analyse bibliographique exposée dans ce manuscrit de thèse montre que les études existantes sur la diffusion d'eau et de solutés dans les argiles ont été réalisées le plus souvent sur des argiles gonflantes. Celles-ci sont principalement des smectites basses charges (type montmorillonite) qui ont des propriétés de gonflement osmotique dans l'eau. Ce ne sont pas, de ce fait, les meilleures candidates pour étudier les mécanismes de diffusion de l'eau et de solutés dans des matériaux argileux. En effet, du fait de leur gonflement osmotique en conditions saturées en eau, ces smectites de type montmorillonite ne présentent pas de forme de particules ni de gonflement cristallin bien contraints et facilement mesurables. Il en résulte que les données expérimentales de diffusion obtenues ne sont pas les plus à même d'être interprétées par des modèles « double milieu » pouvant être contraints par des mesurables classiquement considérés dans la caractérisation des minéraux argileux (orientation et forme des particules, surfaces externes et interfoliaires associées, volumes poreux interfoliaires et inter-particulaires).

Cette analyse bibliographique nous a alors amené à considérer la vermiculite de Santa Ollala (argile gonflante haute charge) comme argile gonflante modèle. En effet, cette vermiculite ne présente pas de gonflement osmotique mais des états d'hydratation en conditions saturées en eau similaires à ceux classiquement obtenus pour de fortes humidités relatives. Pour cette raison, la vermiculite n'est peut être pas la plus représentative des smectites utilisées dans les barrières ouvragées ou observée dans les bassins sédimentaires riches en argiles et peu enfouis (dominés le plus souvent par des smectites basses charges pouvant présenter des gonflements osmotiques lorsqu'elles sont sodiques). Cependant, l'étude de la vermiculite représente un atout crucial dans l'optique de contraindre et valider les modèles de diffusion « double milieu ». Différentes fractions granulométriques, avec des particules de même cristalochimie, ont pu être préparées (10-20, 1-2 et 0.1-0.2  $\mu\text{m}$ ). La morphologie des particules au sein de chacune de ces fractions a été caractérisée, notamment vis-à-vis des surfaces associées aux différents sites de sorption (interfoliaire, latéral et basal).

De plus, la caractérisation de l'orientation des particules au sein de milieux modèles préparés par sédimentation de ces différentes fractions granulométriques a révélé des propriétés d'organisation extrêmement contrastées en fonction de la taille des particules (augmentation de l'isotropie d'orientation avec la taille des particules). Les travaux réalisés apportent des informations qui pourront *in fine* être prises en compte pour contraindre les modèles « double milieu » qui seront utilisés pour interpréter des données macroscopiques de diffusion obtenues sur ces milieux poreux modèles d'argile gonflante. En particulier, il s'agira de tenter d'intégrer dans ces modèles (i) les propriétés de diffusion de l'eau et des solutés propres au compartiment poral inter-particulaire ainsi qu'à celui de l'interfoliaire (ce dernier pouvant être contraint par des calculs en dynamique moléculaire), (ii) les phénomènes d'exclusion anionique sur la base des surfaces externes des particules obtenues expérimentalement, et enfin (ii) les mécanismes de sorption des cations sur la base de mesures d'isothermes de sorption en conditions très diluées (expériences batch). Dans cette perspective, des expériences supplémentaires viseront à tenter de rationaliser les coefficients de sélectivité des cations et anions en prenant en compte les densités de sites de sorption (interfoliaire, latéral et basal) déterminées pour chacune des trois fractions. Cette étude sera facilitée par la préservation de particules bien identifiées et identiques que ce soit en conditions très diluées (i.e., cas des mesures batch) ou pour des échantillons compactés (i.e., cas des expériences de diffusion).

Outre une caractérisation fine des échantillons d'argiles gonflantes préparées à partir de la vermiculite, un des apports importants de cette thèse a été la conception et la réalisation d'une cellule de diffusion permettant de répondre à plusieurs contraintes. Les atouts majeurs de cette cellule sont (i) de pouvoir préparer des échantillons *in situ* dans la cellule afin de s'assurer que le volume de la cellule soit intégralement occupé par l'échantillon, (ii) de résister aux pressions de gonflement des argiles gonflantes (même pour celles présentant un gonflement osmotique), (iii) de résister aux pressions nécessaires à la compaction *in situ* de l'échantillon (iv) de pouvoir préparer l'échantillon par voie sèche ou humide afin de contrôler l'organisation des particules en son sein (filtration d'une suspension pour mimer les litages des milieux naturels par exemple) et enfin (v) de pouvoir suivre par microtomographie de rayons X l'homogénéité de la saturation en eau et de la compaction de l'échantillon (hypothèses implicites à tout modèle de diffusion).

Sur la base du dispositif de « through diffusion » considéré dans cette étude, des tests ont été réalisés en particulier pour évaluer de possibles phénomènes d'advection pendant les expériences. Ceux-ci ont été réalisés étant donné les fortes perméabilités de certains

échantillons envisagés pour les expériences de diffusion, notamment ceux fabriqués avec les particules de 10-20  $\mu\text{m}$  (la fraction la plus grossière) à forte porosité ( $\sim 56\%$ ). Ces tests nous ont permis de définir une valeur seuil de gradient de charge hydraulique (différence de niveau d'eau entre les réservoirs amont et aval) de l'ordre du millimètre pour limiter au maximum les phénomènes d'advection dans nos expériences. Ceci nous a conduit à envisager un développement expérimental sur le dispositif de « through diffusion » pour imposer des pressions dans les réservoirs amonts et avals similaires et constantes dans le temps.

Les premiers résultats des expériences obtenus dans cette étude sont prometteurs. En effet, une expérience de diffusion de HDO (isotope deutéré de la molécule d'eau) a tout d'abord été réalisée avec un échantillon de kaolinite pour lequel des données expérimentales existaient déjà dans la littérature. Nous avons pu interpréter nos résultats expérimentaux avec un coefficient de diffusion effectif très proche de ce qui avait été publié, tout autre paramètre égal par ailleurs. Cette première expérience nous a donc permis de valider le dispositif expérimental choisi. Néanmoins, signalons qu'un biais analytique entraînant des fluctuations des flux mesurés a clairement été mis en évidence mais non résolu pour le moment.

Afin de s'affranchir des problèmes analytiques de mesures de HDO, l'anion  $\text{Br}^-$ , espèce qui ne pose pas de problème de quantification en chromatographie ionique, a été choisi comme espèce diffusante pour des expériences menées pour deux fractions granulométriques de la vermiculite Na (10-20 et 1-2  $\mu\text{m}$ ). Toutes les expériences de diffusion de  $\text{Br}^-$  ont été réalisées avec un gradient de charge hydraulique inférieure au millimètre. Par ailleurs, étant donné que nous avons étudié la diffusion de  $\text{Br}^-$  à l'échelle des majeurs, une attention toute particulière a aussi été portée sur le fait de rendre négligeable les phénomènes d'osmose (diffusion des molécules d' $\text{H}_2\text{O}$ ) et de diffusion de sel (diffusion conjointe du cation et de l'anion) dans les expériences. Ceci a été possible en utilisant des réservoirs aqueux ayant la même force ionique, la même teneur en contre-ions ( $\text{Na}^+$  dans notre cas) et en utilisant des anions à coefficient de diffusion dans l'eau très proches ( $\text{Br}^-$  en amont et  $\text{Cl}^-$  en aval dans notre cas).

Une première expérience a été réalisée avec un échantillon de vermiculite très poreux (10-20  $\mu\text{m}$  à une  $\rho_{\text{app. sèche}}$  de 1.37  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) pour lequel l'advection pouvait être significative, et ce même pour un gradient de charge hydraulique inférieur ou égal au millimètre. Aucune des données mesurées n'ont permis de mettre en évidence la présence d'un phénomène d'advection dans notre expérience. Par conséquent, nous avons considéré que même pour cet échantillon très poreux, seule la diffusion de  $\text{Br}^-$  avait été le mécanisme dominant. Ceci a été

également attesté par le fait que les données expérimentales ont pu être interprétées avec un coefficient de diffusion effectif typique de diffusion ( $D_e(\text{Br}^-)$ ) de l'ordre de  $10^{-11}/10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s) et une porosité accessible typique d'un anion (porosité accessible moitié moins importante que la porosité totale de l'échantillon due à l'exclusion des anions des espaces interfoliaires). Pour les expériences menées avec des échantillons préparés avec la fraction 1-2  $\mu\text{m}$ , les  $D_e(\text{Br}^-)$  nécessaires pour interpréter les données expérimentales sont en accord avec les lois d'Archie fréquemment proposées dans la littérature pour interpréter l'évolution des coefficients de diffusion effectif des espèces chimiques avec la porosité accessible (ou avec le facteur de capacité de roche  $\alpha$ ). Signalons que nos données de flux expérimentaux ont systématiquement montré une fluctuation statistique relativement significative, fluctuation n'impactant pas les coefficients de diffusion effectifs obtenus. Dans la perspective de tenter de minimiser ce biais expérimental, une option pourrait être de thermostatier le dispositif expérimental de façon à limiter les fluctuations de températures pouvant impacter les valeurs des flux diffusifs d'eau et de solutés au sein de la cellule.

Les paramètres de diffusion obtenus dans cette étude ( $D_e(\text{Br}^-)$  et  $\alpha$ ) pour des échantillons fabriqués avec les deux fractions granulométriques les plus grossières (10-20  $\mu\text{m}$  et 1-2  $\mu\text{m}$ ) ont donc été reportés dans une représentation type « Archie ». De façon surprenante, les résultats de la fraction 10-20 $\mu\text{m}$  sont en accord avec ceux classiquement obtenus dans la littérature pour des argiles non gonflantes (illite) alors que ceux de la fraction 1-2 $\mu\text{m}$  sont plus cohérents avec ceux des argiles gonflantes. Cette observation pourrait indiquer en première hypothèse que les différentes lois d'Archie proposées dans la littérature pour les argiles gonflantes et non gonflantes, reflèteraient plutôt des effets de tailles de particule. Ainsi l'utilisation du milieu poreux modèle d'argile gonflante considéré dans le cadre de ces travaux de thèse pourrait être particulièrement intéressante pour mieux appréhender les paramètres contrôlant les propriétés de diffusion de l'eau et des solutés dans les différents types d'argile. Dans cette optique, et après l'amélioration du dispositif considéré pour nos expériences de diffusion sur la base des quelques pistes décrites ci-dessus, il serait intéressant d'envisager une étude plus complète en terme (i) de nombre d'échantillons (trois fractions granulométriques, chacune à quatre densités apparentes) et (ii) en prenant en compte la diffusion des anions, cations mais aussi d'un isotope de l'eau (HDO).

## **Références bibliographiques**

- Abend, S., Lagaly, G., 2000. Sol–gel transitions of sodium montmorillonite dispersions. *Applied Clay Science*, 16, 201-227.
- Appelo, C.A.J., Van Loon, L.R. Wersin, P., 2010. Multicomponent diffusion of a suite of tracers (HTO, Cl, Br, I, Na, Sr, Cs) in a single sample of Opalinus Clay. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 1201-1219.
- Argüelles, A., Leoni, M., Blanco, J.A., Marcos, C., 2010. Semi-ordered crystalline structure of the Santa Olalla vermiculite inferred from X-ray powder diffraction. *American Mineralogist*, 95, 126-134.
- Baer, D. S., Paul, J. B., Gupta, M., O’Keefe, A., 2002. Sensitive absorption measurements in the near-infrared region using off-axis integrated-cavity-output spectroscopy. *Applied Physics B*, 75, 261-265.
- Bear, J., 1972. *Dynamics of fluids in porous media*. American Elsevier, 764 pp.
- Beaucaire, C., Tertre, E., Ferrage, E., Grenut, B., Pronier, S., Madé, B., 2012. A thermodynamic model for the prediction of pore water composition of clayey rock at 25 and 80°C – Comparison with results from hydrothermal alteration experiments. *Chemical Geology*, 334, 62-76.
- Bérend, I., Cases, J.M., François, M., Uriot, J.P., Michot, L.J., Masion, A., Thomas, F., 1995. Mechanism of adsorption and desorption of water vapour by homoionic montmorillonites: 2. The Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup> exchanged forms. *Clays and Clay Minerals*, 43, 324–336.
- Berry, J. A., Bond, K. A., 1992. Studies of the extent of surface diffusion in the migration of radionuclides through geological materials. *Radiochimica Acta*, 58/59, 329-335.
- Birgersson, M., Karnland, O., 2009. Ion equilibrium between montmorillonite interlayer space and an external solution-Consequences for diffusional transport. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 1908-1923.

- Bourg, I. C., Sposito, G., Bourg, A. C. M., 2007. Modeling Cation Diffusion in Compacted Water-Saturated Sodium Bentonite at Low Ionic Strength. *Environmental Science & Technology*, 41, 8118-8122.
- Bourg, I. C., Sposito, G., Bourg, A. C. M., 2008. Modeling the diffusion of Na<sup>+</sup> in compacted water-saturated Na-bentonite as a function of pore water ionic strength. *Applied Geochemistry*, 23, 3635-3641.
- Bourg, I. C., Sposito, G., 2010. Connecting the Molecular Scale to the Continuum Scale for Diffusion Processes in Smectite-Rich Porous Media. *Environmental Science & Technology*, 44, 2085-2091.
- Boving, T. B., Grathwohl, P., 2001. Tracer diffusion coefficients in sedimentary rocks: correlation to porosity and hydraulic conductivity. *Journal of Contaminant Hydrology*, 53, 85-100.
- Bradley, W.F., Grim, R.E., Clark, G.F., 1937. A study of the behavior of montmorillonite on wetting. *Zeitschrift Kristallographie*, 97, 260-270.
- de la Calle, C., Pezerat, H., Gasperin, M., 1977. Problèmes d'ordre désordre dans les vermiculites-Structure du minéral calcique hydraté à 2 couches. *Journal de Physique* 38, 128-133.
- de la Calle, C., Suquet, H., Dubernat, J., Pezerat, H., 1978. Mode d'Empilement des feuillets dans les vermiculites hydratées à « deux couches ». *Clay Minerals*, 13, 275-297.
- de la Calle, C., Suquet, H., Pezerat, H., 1985. Vermiculites hydratées à une couche. *Clay Minerals*, 20, 221-230.
- de la Calle, C., Suquet, H., 1988. Vermiculite, in: Bailey, S.W., (Ed.), *Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas)*, *Reviews in Mineralogy*, Mineralogical Society of America, Chantilly, Virginia, 19, pp. 455-496.
- de la Calle, C., Suquet, H., Pons, C.H., 1988. Stacking order in a 14.30 Å Mg-vermiculite. *Clays and Clay Minerals*, 36, 481-490.
- Cases, J.M., Bérend, I., François, M., Uriot, J.P., Michot, L.J., Thomas, F., 1997. Mechanism of adsorption and desorption of water vapour by homoionic montmorillonite: 3. The Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> exchanged forms. *Clays and Clay Minerals*, 45, 8-22.
- Cebula, D. J., Thomas, R. K., Harris, N. M., Tabony, J., White, J. W., 1978. Neutron scattering from colloids. *Discussions of the Faraday Society*, 65, 76-91.

- Cebula, D.J., Thomas, R.K., Middleton, S., Ottewill, R.H., White, J.W., 1979. Neutron diffraction from clay-water systems. *Clays and Clay Minerals*, 27, 39-52.
- Cheung, S. C. H., 1989. Methods to measure apparent diffusion coefficients in compacted bentonite clays and data interpretation. *Canadian journal of civil engineering*, 16, 434-443.
- Choi, J.-W., Oscarson, D. W., 1996. Diffusive transport through compacted Na- and Ca-bentonite. *Journal of Contaminant Hydrology*, 22, 189-202.
- Clennell, M.B., 1997: Tortuosity: a guide through the maze. *Developments in Petrophysics*, Geological Society Special Publication No. 122, 299-344.
- Crank, J., 1975. *The mathematics of diffusion*, Second Edition. Oxford University Press, London, 414 pp.
- Devivier, K., Devol-Brown, I., Savoye, S., 2004. Study of iodide sorption to the argillite of Tournemire in alkaline media. *Applied Clay Science* 26, 171-179.
- Diaz, N., 2009. Modélisation prédictive de la migration des anions par description de la microstructure de la roche : application à l'argilite du Callovo-Oxfordien. Thèse de l'université Paris VI.
- Dufey, J. E., Laudelout, H. G., 1975. Self-diffusion of sodium on clay surfaces as influenced by two other alkali cations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 52, 340-344.
- Eriksen, T. E., M. Jansson, 1996. Diffusion of  $\Gamma^-$ ,  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Sr}^{2+}$  in compacted bentonite – Anion exclusion and surface diffusion. SKB Report TR 96-16.
- Faurel, M., 2009. Relation entre gonflement cristallin et gonflement macroscopique des argiles expansibles. Rapport de stage, Master Recherche (M2) Géomatériaux-Eaux, Université de Poitiers.
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., Drits, V.A., 2005. Investigation of smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles. Part 1. Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist*, 90, 1358-1374.
- 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. *American Mineralogist*, 92, 1731-1743.

- 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.
- Freeze, R.A., Cherry, J.A., 1979. *Groundwater*. Hemel Hempstead: Prentice-Hall International, pp 604.
- García-Gutiérrez, M., Cormenzana, J. L., Missana, T., Mingarro, M., Alonso, U., Samper, J., Yang, Q., Yi, S., 2008. Diffusion experiments in Callovo-Oxfordian clay from the Meuse/Haute-Marne URL, France. Experimental setup and data analyses. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C - Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement*, 33, 125-130.
- Glaeser, R., Mantine, I., Méring, J., 1967. Observations sur la beidellite. *Bulletin du Groupe Français des Argiles*, 19, 125-130.
- Glaus, M. A., Rosse, R., Van Loon, L. R., Yaroshchuk, A. E., 2008. Tracer diffusion in sintered stainless steel filters Measurement of effective diffusion coefficients and implications for diffusion studies with compacted clays. *Clays and Clay Minerals*, 56, 677-685.
- Glaus, M. A., Frick, S., Rossé, R., Van Loon, L. R., 2010. Comparative study of tracer diffusion of HTO,  $^{22}\text{Na}^+$  and  $^{36}\text{Cl}^-$  in compacted kaolinite, illite and montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 1999-2010.
- González Sánchez, F., Van Loon, L. R., Gimmi, T., Jakob, A., Glaus, M. A., Diamond, L. W., 2008. Self-diffusion of water and its dependence on temperature and ionic strength in highly compacted montmorillonite, illite and kaolinite. *Applied Geochemistry* 23, 3840-3851.
- Grim, R.E., 1968. *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill International Series in the Earth and Planetary Sciences, Second Edition, 596 pp.
- Hall, P. L., Harrison, R., Hayes, M. H. B., Tuck, J. J., Ross, D. K., 1983. Particle orientation distributions and stacking arrangements in size-fractionated montmorillonite measured by neutron and X-ray diffraction. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, 79, 1687-1700.
- Harris, G. L., Nicholls, P. H., Bailey, S. W., Howse, K. R., Mason, D. J., 1994. Factors Influencing the Loss of Pesticides in Drainage from a Cracking Clay Soil. *Journal of Hydrology* 159, 235-253.

- Henrion, R. N. P., Van Gompel, M. J., 1991. The influence of compaction on the diffusion of non-sorbed species in Boom clay. *Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle*, 16, 1-14.
- IAEA, 2009. *Laser Spectroscopic Analysis of Liquid Water Samples for Stable Hydrogen and Oxygen Isotopes*. Training Course Series 35.
- Jakob, A., Pfingsten, W., Van Loon, L., 2009. Effects of sorption competition on caesium diffusion through compacted argillaceous rock. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 2441-2456.
- Jougnot, D., Revil, A., Leroy, P., 2009. Diffusion of ionic tracers in the Callovo-Oxfordian clay-rock using the Donnan equilibrium model and the formation factor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 2712-2726.
- Kakiuchi, M., 2000. Distribution of isotopic water molecules, H<sub>2</sub>O, HDO, and D<sub>2</sub>O, in vapor and liquid phases in pure water and aqueous solution systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 1485-1492.
- Kaplan, D. I., Serne, R.J., Parker, K.E., Kutnyakov, I.V., 2000. Iodide sorption to subsurface sediments and illitic minerals. *American Chemical Society*, 34, 399-405.
- Kim, H.T., Suk, T.W. Park, S.H., Lee, C.S., 1993. Diffusivities for ions through compacted Na-bentonite with varying dry bulk density. *Waste Management*, 13, 303-308.
- Kozaki, T., Sato, Y., Nakajima, M., Kato, H., Sato, S., Ohashi, H., 1999a. Effect of particle size on the diffusion behavior of some radionuclides in compacted bentonite. *Journal of Nuclear Materials*, 270, 265-272.
- Kozaki, T., Sato, H., Sato, S., Ohashi, H., 1999b. Diffusion mechanism of cesium ions in compacted montmorillonite. *Engineering Geology*, 54, 223-230.
- Kozaki, T., Inada, K., Sato, S., Ohashi, H., 2001. Diffusion mechanism of chloride ions in sodium montmorillonite. *Journal of Contaminant Hydrology*, 47, 159-170.
- Kumpulainen, H., Muurinen, A. , Uusheimo, K., 1990. Diffusion porosity and diffusivity of radionuclides in granitic rocks. Part II: diffusivity and electrical resistivity Mmeasurements in rock matrix around fractures. *MRS Proceedings*, 212, 655.
- Lee, J. O., Lee, K. J., Cho, W. J., 1997. Sorption and diffusion of <sup>125</sup>I<sup>-</sup> and <sup>90</sup>Sr<sup>-</sup> in a mixture of bentonite and crushed granite backfill of a radioactive waste repository. *Radiochimica Acta*, 76, 143–151.

- Lehikoinen, J., Muurinen, A., Valkiainen, M., 1999. A consistent model for anion exclusion and surface diffusion. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 556, 663-670.
- Leroy, P., Revil, A., Coelho, D., 2006. Diffusion of ionic species in bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296, 248-255.
- Li, Y.H., Gregory, S., 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38, 703-714.
- Madsen, F. T., 1998. Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay minerals*, 33, 109-129.
- Malikova, N., Cadéne, A., Marry, V., Dubois, E., Turq, P., Zanotti, J.-M., Longeville, S., 2005. Diffusion of water in clays - microscopic simulation and neutron scattering. *Chemical Physics*, 317, 226-235.
- Marry, V., Turq, P., Cartailier, T., Levesque, D., 2002. Microscopic simulation for structure and dynamics of water and counterions in a monohydrated montmorillonite, *Journal of Chemical Physics*, 117, 3454-3463.
- Marty, N., 2006. Modélisation couplée (transport - réaction) des interactions fluides - argiles et de leurs effets en retour sur les propriétés physiques de barrières ouvragées en bentonite. Thèse de l'Université Louis Pasteur Strasbourg 1, 314 pp.
- Melkior, T., 2000. Etude méthodologique de la diffusion de cations interagissants dans les argiles. Application ; mise en oeuvre expérimentale et modélisation du couplage chimie-diffusion d'alcalins dans une bentonite synthétique. Thèse de l'Ecole Centrale Paris, 179 pp.
- Melkior, T., Yahiaoui, S., Thoby, D., Motellier, S., Barthès, V., 2007. Diffusion coefficients of alkaline cations in Bure mudrock. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32, 453-462.
- Melkior, T., Gaucher, E. C., Brouard, C., Yahiaoui, S., Thoby, D., Clinard, Ch., Ferrage, E., Guyonnet, D., Tournassat, C., Coelho, D., 2009. Na<sup>+</sup> and HTO diffusion in compacted bentonite: Effect of surface chemistry and related texture. *Journal of Hydrology*, 370, 9-20.
- Méring, J., Glaeser, R., 1954. Sur le rôle de la valence des cations échangeables dans la montmorillonite. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et Cristallographie*, 77, 519-530.
- Meunier, A., 2005. *Clays*. Springer-Verlag, 472 pp.

- Michot, L.J., Bihannic, I., Maddi, S., Baravian, C., Levitz, P., Davidson, P., 2008. Sol/gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. Influence of particle anisotropy. 1. Features of the I/N transition. *Langmuir*, 24, 3127-3139.
- Michot, J. L., Ferrage, E., Jimenez-Ruiz, M., Boehm, M., Delville, A., 2012. Anisotropic features of water and ion dynamics in synthetic Na- and Ca-smectites with tetrahedral layer charge. A combined quasi-elastic neutron-scattering and molecular dynamics simulations study. *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 16619-16633.
- Mills, R., 1973. Self-diffusion in normal and heavy water in the range 1-45 degrees. *The Journal of Physical Chemistry*, 77, 685-688.
- Miyahara, K., Ashida, T., Kohara, Y., Yusa, Y., Sasaki, N., 1991. Effect of bulk density on diffusion for cesium in compacted sodium bentonite. *Radiochimica Acta*, 52, 293-297.
- Mooney, R.W., Keenan, A.G., Wood, L.A., 1952. Adsorption of water by montmorillonite. II. Effect of exchangeable ions and lattice swelling as measured by X-ray diffraction. *Journal of American Chemical Society*, 74, 1371-1374.
- Mourchid, A., Delville, A., Lambard, J., LeColier, E., Levitz, P., 1995. Phase diagram of colloidal dispersions of anisotropic charged particles: equilibrium properties, structure, and rheology of laponite suspensions. *Langmuir*, 11, 1942-1950.
- Muurinen, A., Penttilä-Hiltunen, P., Rantanen, J., 1985. Diffusion mechanisms of strontium, cesium and cobalt in compacted sodium bentonite. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, IX, 617-624.
- Nakashima, Y., 2000. The use of X-ray CT to measure diffusion coefficients of heavy ions in water-saturated porous media. *Engineering Geology*, 56, 11-17.
- Nakashima, Y., Mitsumori, F., 2005. H<sub>2</sub>O self-diffusion restricted by clay platelets with immobilized bound H<sub>2</sub>O layers: PGSE NMR study of water-rich saponite gels. *Applied Clay Science*, 28, 209-221.
- Norrish, K., 1954. The swelling of montmorillonite. *Discussions of the Faraday society*, 18, 120-133.
- Ochs, M., Lothenbach, B., Wanner, H., Sato, H., Yui, M., 2001. An integrated sorption diffusion model for the calculation of consistent distribution and diffusion coefficients in compacted bentonite. *Journal of Contaminant Hydrology*, 47, 283-296.
- Ohlsson, Y., Neretnieks, I., 1998. Some evidence for surface ion mobility in rock. *Journal of Contaminant Hydrology*, 35, 91-100.

- Olsen, S.R., Kemper, W.D., 1968. Movement of nutrients to plant roots. *Advances in Agronomy*, 20, 91-151.
- Oscarson, D. W., Hume, H.B., Sawatsky, N.G., Cheung, S.C.H., 1992. Diffusion of iodide in compacted bentonite. *Soil Science Society of America Journal*, 56, 1400-1406.
- Oscarson, D. W., 1994. Surface diffusion: is it an important transport mechanism in compacted clays? *Clays and Clay Minerals*, 42, 534-543.
- Pérez-Maqueda, L.A., Caneo, O.B., Poyato, J., Pérez-Rodríguez, J.L., 2001. Preparation and characterization of micron and sub-micron sized vermiculite. *Physics and Chemistry of Minerals*. 28, 61-66.
- Pérez-Maqueda, L.A., Jiménez de Haro, M.C., Poyato, J., Pérez-Rodríguez, J.L., 2004. Comparative study of ground and sonicated vermiculite. *Journal of Material Sciences*, 39, 5347-5351.
- Pérez-Rodríguez, J.L., Carrera, F., Poyato, J., Pérez-Maqueda, L.A., 2002. Sonication as a tool for preparing nanometric vermiculite particles. *Nanotechnology*, 13, 382-387.
- Porter, L. K., Kemper, W. D., Jackson, R. D., Stewart, B. A., 1960. Chloride diffusion in soils as influenced by moisture content. *Proceedings - Soil Science Society of America*, 24, 400-403.
- Pusch, R., 2001. The microstructure of MX-80 clay with respect to its bulk physical properties under different environmental conditions. SKB Report.
- Robinet, J.C., 2009. Minéralogie, porosité et diffusion des solutés dans l'argilite du Callovo-Oxfordien de Bure (Meuse, Haute-Marne, France) de l'échelle centimétrique à micrométrique. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 249 pp.
- Robinet, J.-C., Sardini, P., Coelho, D., Parneix, J.-C., Prêt, D., Sammartino, S., Boller, E., Altmann, S., 2012. Effects of mineral distribution at mesoscopic scale on solute diffusion in a clay-rich rock: Example of the Callovo-Oxfordian mudstone (Bure, France). *Water Resources Research*, 48, 5554-5571.
- Sato, H., Ashida, T., Kohara, Y., Yui, M., Sasaki, N., 1992b. Effect of dry density on diffusion of some radionuclides in compacted sodium bentonite. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 29, 873-882.
- Sato, H., Shibutani, T., Yui, M., 1997. Experimental and modeling studies on diffusion of Cs, Ni and Sm in granodiorite, basalt and mudstone. *Journal of Contaminant Hydrology* 26, 119-133.

- Sato, H., Suzuki, S., 2003. Fundamental study on the effect of an orientation of clay particles on diffusion pathway in compacted bentonite. *Applied Clay Science Clay Microstructure. Proceedings of a Workshop held in Lund, Sweden, 15-17 October 2002*, 23, 51-60.
- Sato, H., 2005. Effects of the orientation of smectite particles and ionic strength on diffusion and activation enthalpies of  $\Gamma$  and  $\text{Cs}^+$  ions in compacted smectite. *Applied Clay Science*, 29, 267-281.
- Sato, T., Watanabe, T., Otsuka, R., 1992a. Effects of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals*, 40, 103-113.
- Sato, T., Murakami, T., Watanabe, T., 1996. Change in layer charge of smectites and smectite layers in illite/smectite during diagenetic alteration. *Clays and Clay Minerals*, 44, 460-469.
- Savoie, S., Beaucaire, C., Fayette, A., Herbette, M., Coelho, D., 2012. Mobility of Cesium through the Callovo-Oxfordian Claystones under Partially Saturated Conditions. *Environmental Science & Technology*, 46, 2633-2641.
- Shackelford, C. D., 1991. Laboratory diffusion testing for waste disposal - A review. *Journal of Contaminant Hydrology*, 7, 177-217.
- Shackelford, C. D., Daniel, D. E., 1991. Diffusion in Saturated Soil. I: Background. *Journal of Geotechnical Engineering*, 117, 467-484.
- Skipper, N. T., Lock, P. A., Titiloye, J. O., Swenson, J., Mirza, Z. A., Howells, W. S., Fernandez-Alonso, F., 2006. The structure and dynamics of 2-dimensional fluids in swelling clays. *Chemical Geology*, 230, 182-196.
- Sturm, P., Knohl, A., 2010. Water vapor  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  measurements using off-axis integrated cavity output spectroscopy. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3, 67-77
- Suzuki, S., Sato, H., Ishidera, T., Fujii, N., 2004. Study on anisotropy of effective diffusion coefficient and activation energy for deuterated water in compacted sodium bentonite. *Journal of Contaminant Hydrology*, 68, 23-37.
- Tertre, E., Beaucaire, C., Coreau, N., Juery, A., 2009. Modeling Zn(II) sorption onto clayey sediments using a multi-site ion exchange model. *Appl. Geochem.* 24, 1852-1861.

- Tertre, E., Ferrage, E., Bihannic, I., Michot, L. J., Prêt, D., 2011. Influence of the ionic strength and solid/solution ratio on Ca(II) for Na<sup>+</sup> exchange on montmorillonite. Part 2: Understanding the effect of the m/V ratio. Implications for pore water composition and element transport in natural media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363, 334-347.
- Tessier, D., Bouzigues, B., Favrot, J. C., Valles, V., 1992. Influence of Decimetric Microrelief on Clay Texture Evolution of Hydromorphic Soils of the Garonne River - Differentiation of Vertic and Prismatic Structures. *Comptes Rendus De L'Academie Des Sciences Serie Ii* 315, 1027-1032.
- Torikai, Y., Sato, S., Ohashi, H., 1996. Thermodynamic properties of water in compacted sodium montmorillonite. *Nuclear Technology*, 115, 73-80.
- Van Brakel, J., Heertjes, P. M., 1974. Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 17, 1093-1103.
- Van Loon, L. R., Soler, J. M., Bradbury, M.H., 2003a. Diffusion of HTO, <sup>36</sup>Cl<sup>-</sup> and <sup>125</sup>I<sup>-</sup> in Opalinus Clay samples from Mont Terri: Effect of confining pressure. *Journal of Contaminant Hydrology 8th International Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere - Migration 01*, 61, 73-83.
- Van Loon, L. R., Soler, J. M., Bradbury, M.H., 2003b. Effect of confining pressure on the diffusion of HTO, <sup>36</sup>Cl<sup>-</sup> and <sup>125</sup>I<sup>-</sup> in a layered argillaceous rock (Opalinus Clay): diffusion perpendicular to the fabric. *Applied Geochemistry*, 18, 1653-1662.
- Van Loon, L. R., Glaus, M. A., Müller, W., 2007. Anion exclusion effects in compacted bentonites: Towards a better understanding of anion diffusion. *Applied Geochemistry*, 22, 2536-2552.
- Van Olphen, H., 1965. Thermodynamics of interlayer adsorption of water in clays. I. *Journal of Colloid Science*, 20, 822-837.
- Vasseur, G., Djeranmaigre, I., Grunberger, D., Rousset, G., Tessier, D., Velde, B., 1995. Evolution of Structural and Physical Parameters of Clays During Experimental Compaction. *Marine and Petroleum Geology* 12, 941-954.
- Wang, J. H., Robinson, C. V., Edelman, I. S., 1953. Self-diffusion and structure of liquid water. III. Measurement of the self-diffusion of liquid water with <sup>2</sup>H, <sup>3</sup>H and <sup>18</sup>O as tracers. *Journal of the American Chemical Society*, 75, 466-470.

- Wersin, P., Soler, J. M., Van Loon, L., Eikenberg, J., Baeyens, B., Grolimund, D., Gimmi, T., Dewonck, S., 2008. Diffusion of HTO, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, Cs<sup>+</sup>, <sup>85</sup>Si<sup>2+</sup> and <sup>60</sup>Co<sup>2+</sup> in a clay formation: Results and modelling from an in situ experiment in Opalinus Clay. *Applied Geochemistry*, 23, 678-691.
- Wiewióra, F., Pérez-Rodríguez, J.L., Pérez-Maqueda, L.A., Drapała, J., 2003. Particle size distribution in sonicated high- and low-charge vermiculites. *Applied Clay Science*, 24, 51-58.



**Annexe**

**Article : Morphological properties of vermiculite  
particles in size-selected fractions obtained by  
sonication**

SOU MIS A APPLIED CLAY SCIENCE

Marc X. Reinholdt <sup>a</sup>, Fabien Hubert <sup>a</sup>, Michaël Faurel <sup>a</sup>, Emmanuel Tertre <sup>a</sup>, Angelina Razafitianamaharavo <sup>b</sup>, Gregory Francius <sup>c</sup>, Dimitri Prêt <sup>a</sup>, Sabine Petit <sup>a</sup>, Emile Béré <sup>a,d</sup>,  
Manuel Pelletier <sup>b</sup>, Eric Ferrage <sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Université de Poitiers, CNRS, IC2MP, UMR 7285, HydrASA, 86022 Poitiers cedex, France

<sup>b</sup> Université de Lorraine, CNRS, Laboratoire Environnement et Minéralurgie, UMR7569 Vandoeuvre-lès-Nancy, F-54500, France

<sup>c</sup> Université de Lorraine, CNRS, Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, LCPME, UMR 7564, Villers-lès-Nancy, F-54600, France

<sup>d</sup> ImageUP, Université de Poitiers - SFA, Bâtiment B37 - PBS, 1 rue Georges Bonnet - BP 633, 86022 Poitiers cedex

## **Abstract**

The objective of this study is to determine the morphological properties of vermiculite particles obtained by sonication followed by separation into different size fractions (0.1-0.2, 1-2 and 10-20  $\mu\text{m}$ ). These size fractions were chosen because they represent the wide range of particle sizes encountered in natural media. As previously reported, the crystal-chemistry of this vermiculite from Santa Olalla (Huelva, Spain) was found to be unaffected by the sonication process, although an increase in the arbitrary translational and rotational defects was noted in the crystal structure of the finest size fraction. Using low-pressure argon adsorption analyses and a suite of microscopy techniques (i.e., atomic force, optical and transmission electron microscopy), the geometrical properties of the particles, including the distribution of the basal and lateral surfaces and aspect ratios, were obtained. Good agreement was observed between the gas adsorption experiments when applying the derivative isotherm summation procedure and the atomic force or optical microscopy analyses. However, the surface area was overestimated by transmission electron microscopy, which was attributed to the sample preparation technique. All of these data demonstrated that the particle aspect ratios are similar for all fractions, and the finest particles tend to show slightly more elongated surface morphologies than the coarser particles. Finally, a comparison of the distribution of lateral, basal and interlayer sorption sites to the experimental cation-exchange capacity (CEC) showed that only the basal and interlayer sites are available in the conditions of CEC analysis. Based on these findings, the pertinence of using these size fractions as models to better understand the interactions between swelling clay minerals and water/solutes is discussed.

**Keywords:** vermiculite, sonication, atomic force microscopy, gas adsorption, specific surface area, particle aspect ratio.

## 1. Introduction

The crystal-structure of swelling clay minerals consists of an octahedral sheet (Al, Mg, Fe, and Li, among others) in-between two tetrahedral (Si, Al) sheets to form the so-called TOT layer. Isomorphic substitutions in either the tetrahedral or octahedral sites induce a permanent negative layer charge, which is compensated for by the presence of hydrated cations in the interlayer. The moderate charge of the layers allows water molecules to penetrate the interlayer space and hydrate the interlayer cations, which results in a swelling of the crystal structure. As a function of the water activity, this water sorption induces a stepwise expansion of the interlayer space leading to the presence of different hydration states, i.e., dehydrated (0W), mono-hydrated (1W), or bihydrated (2W) states, corresponding to the intercalation of 0, 1, or 2 planes of water molecules (Ferrage et al., 2010, 2011 and references therein).

Swelling clay minerals are ubiquitous in both terrestrial and marine surface environments, where they often represent one of the dominant mineral components. In soil environments, these lamellar minerals can display a wide range of particle sizes (from ~10 nm to ~20  $\mu\text{m}$ , Dixon and Weed, 1989; Hubert et al. 2012). Owing to their anisometric particle shape, the presence of swelling clay particles and their mutual arrangement in porous media is most often associated with the development of anisotropy in pore network organization. Such an organization in turn governs both the physical and chemical properties of the natural system and has a strong effect on the directional dependence of hydraulic permeability, thereby leading to preferential fluid and solute transfer (Vasseur et al., 1995). Moreover, swelling/de-swelling behavior resulting from the hydration/dehydration process is the underlying mechanism of numerous problems in civil engineering and soil science because the shrinkage effect can strongly affect the mechanical properties of a material and can generate additional preferential pathways for water/contaminant transfer (Harris et al., 1994; Tessier et al., 1992).

In the general context of understanding fluid transfer anisotropy in natural media, we have been able to prepare synthetic model systems for swelling clay porous media, in which the orientation of particles, and thus the global anisotropy of the material, could be varied (Hubert et al., 2013). These synthetic systems were prepared by the sedimentation of size-selected clay particle fractions using a log-scale progression (0.1-0.2, 1-2 and 10-20  $\mu\text{m}$ ) and obtained from the sonication of millimeter-scale high-charge vermiculite monocrystals. The results from small-angle neutron scattering analyses revealed an almost purely isotropic

system for the coarsest fraction, whereas the finest fractions showed a more anisotropic organization. These results were consistent with those previously obtained for natural low-charge montmorillonite samples (Cebula et al., 1979; Hall et al., 1983, Stucki and Banwart, 1980).

In addition to the particle orientation, the surface property of an individual particle is a crucial parameter that controls the migration and/or retention of solutes diffusing in the porous media. In the specific case of phyllosilicates, particles exhibit two types of surfaces, i.e., edges and basal surfaces, that have contrasting sorption properties towards water and ions. To further assess the use of size-selected vermiculite fractions as a model system for the study of fluid transfer, this study aims to provide a comprehensive characterization of the particle morphologies of the fractions obtained from sonication process. A number of studies have clearly demonstrated that the sonication process is a useful method that allows for a stronger reduction in the particle size while better maintaining an unaltered crystal-structure relative to common grinding methods (Pérez-Maqueda et al., 2001, 2004; Wiewióra et al., 2003).

This paper presents the morphological characterization of particles in three size-selected vermiculite fractions (0.1-0.2, 1-2 and 10-20  $\mu\text{m}$ ) obtained by sonication. The crystal-chemistry of these fractions is assessed to confirm the lack of significant changes due to the particle size reduction. The three-dimensional morphology of particles is then investigated using atomic force microscopy (AFM) and compared with data obtained from low-pressure argon adsorption isotherms. Additional information on the particle morphology in the *ab* plane is obtained from optical microscopy (OM) in the case of the 10-20  $\mu\text{m}$  fraction and from transmission electron microscopy (TEM) for 0.1-0.2 and 1-2  $\mu\text{m}$  fractions. All of these results are then used to derive the surface properties of particles in the different size fractions. Finally, the suitability of using these materials as models to better understand the interactions between swelling clay minerals and water/solutes is discussed.

## **2. Experimental**

### *2.1. Material description*

The swelling clay sample investigated in the present study is a natural vermiculite from Santa Olalla (Huelva, Spain) resulting from the alteration of well-crystallized phlogopite (de la Calle et al., 1977; González García and García Ramos, 1960). The structural formula was recently reported by Argüelles et al. (2010) and is in agreement with previous reports

(de la Calle et al., 1977; Marcos et al., 2003):



This vermiculite is mainly Mg-saturated and exhibits a tetrahedral charge deficit resulting from Al-for-Si substitutions.

## 2.2. Preparation of selected particle-sized samples

Pluri-centimetric vermiculite monocrystals were first transformed into 1-4 mm flakes by knife milling followed by dry sieving. The flakes were then immersed in hydrochloric acid (1 g of sample in 20 mL of  $10^{-4}$  mol/L HCl solution for 5 min) to dissolve carbonates and washed three times in distilled water. Finally, sub-millimetric oxides were removed from the obtained suspension using a magnetic bar.

The purified 1-4 mm flakes were sonicated using a high-intensity Sonics and Materials<sup>®</sup> ultrasonic titanium-tipped disruptor horn (13 mm diameter) operating at 750 W output and with a 20 kHz converter. The tip of the horn was lowered into a cylindrical glass tube (4 cm diameter) containing 3 g of vermiculite flakes immersed in 50 mL of distilled water (Pérez-Maqueda et al., 2001, 2004; Wiewióra et al., 2003). During the 10-hour sonication event, the temperature of the solution was maintained at approximately 30°C using a jacketed cylindrical cooling cell. This procedure was applied to a total of ~12 g of initial 1-4 mm flakes to obtain a sufficient amount of sonicated suspension stock prior to particle-size separation.

Three particle-sized fractions were chosen in the present study: 10-20, 1-2 and 0.1-0.2  $\mu\text{m}$ . These size fractions were chosen because they represent a wide spectrum of particle sizes encountered for swelling clay minerals in natural media (Hubert et al., 2012). The separation process was adapted for each fraction to obtain the most restricted particle size distribution. First, the  $>200$  and  $>50$   $\mu\text{m}$  particles were sequentially separated from the suspension stock by wet sieving. The smaller fractions were then sequentially separated using a Biofuge Stratos<sup>®</sup> centrifuge (Heraeus) starting from the smallest  $<0.1$   $\mu\text{m}$  particles. In this step, the  $<50$   $\mu\text{m}$  clay fraction was immersed in 600 mL of water and 5 centrifugation cycles were applied to extract the  $<0.1$   $\mu\text{m}$  fraction until the supernatant became clear. A second cycle of centrifugation was performed on the obtained  $<0.1$   $\mu\text{m}$  suspension to recover the remaining coarser particles ( $>0.1$   $\mu\text{m}$ ) that were returned to the stock suspension. After this procedure was applied to the entire stock suspension, the 0.1-0.2 and 1-2  $\mu\text{m}$  fractions were sequentially obtained using the same separation method. In the case of the last 10-20  $\mu\text{m}$  fraction, separation was achieved by settling the dispersed residual stock 2-50  $\mu\text{m}$  material in

a glass column (at 20°C) and siphoning the <10 µm and >20 µm particles according to Stoke's law.

After the separation process, all fractions were freeze dried and then weighted at ambient humidity to calculate the conversion yields. The obtained yields for the different fractions are reported in Table 1. Each of the three particle-sized fractions investigated in the present study represents ~10% of the initial sonicated material, corresponding to ~1.2 g of sample in each fraction.

**Table 1:** Relative mass contributions of the different size fractions after 10 h of sonication.

Vermiculite fraction (µm)	<0.1	0.1-0.2	0.2-1	1-2	2-10	10-20	20-50	50-200	>200
% conversion*	2.6	10.9	20.5	9.7	21.9	10.0	5.7	2.7	2.0

\*Total yield: 85.9%.

### 2.3. Crystal-chemistry characterization

#### 2.3.1. X-ray diffraction on unoriented powders

For the X-ray diffraction (XRD) analysis, air-dried powder samples were passed through a <20 µm sieve and introduced into a Lindemann cylindrical glass capillary having an internal diameter of 0.5 mm and a 10 µm wall thickness. The XRD patterns were recorded on a Panalytical X-Pert Pro MPD diffractometer equipped with a graded parabolic X-ray mirror incident beam optic module, and a X'Celerator detector operating with an aperture of 2.127°. The divergence slit, antiscatter slit and two Soller slits were configured at 0.5°, 0.5°, 2.3° and 2.3°, respectively. The patterns were recorded on rotating capillaries over the 3-65°2θ CuKα<sub>1+2</sub> angular range. For the 0.1-0.2 µm size fraction, the scanning conditions used a 0.0335°2θ step size and a 5000 s counting time per step, whereas for the larger size fractions (1-2 and 10-20 µm), the step size and time per step were 0.01675°2θ and 2800 s, respectively. The obtained XRD patterns were corrected based on the scattering from empty capillaries after the subtraction of the Kα<sub>2</sub> contribution.

#### 2.3.2. Near-infrared (NIR) spectroscopy

The NIR spectra were obtained by averaging 100 scans recorded at a resolution of 4 cm<sup>-1</sup> between 4000 and 8000 cm<sup>-1</sup> using a Nicolet 6700 FTIR spectrometer (Thermo Scientific®) equipped with a CaF<sub>2</sub> beam splitter and a smart NIR Integrated Sphere using the

onboard InGaAs detector. Air-dried powder samples were directly analyzed in reflectance mode, and the spectra were displayed without additional data treatment.

### 2.3.3. Cation-exchange capacity (CEC) measurements

For each size fraction, the CEC was measured by displacing cations on the interlayer (essentially Mg and Ca) and on edge/basal sites using ammonium ions. In this procedure, ~30 mg of air-dried Mg-vermiculite was dispersed in ~10 mL of a 1 mol/L ammonium acetate solution. During the exchange process, the pH of the suspension was controlled and maintained at  $7 \pm 0.1$  by the addition of small volumes of a  $10^{-4}$  mol/L HCl or  $\text{NH}_3$  solution. Suspensions were shaken for one week and then centrifuged to separate the solution from the clay slurry. To assess the potential kinetic effect, possibly caused by the diffusion of species in coarser particles (e.g., for the 10-20  $\mu\text{m}$  size fraction), several exchange cycles lasting one week were performed. Exchange with  $\text{NH}_4^+$  ions was considered complete when no additional aqueous Mg and Ca species were detected in the supernatants. The aqueous concentrations of Na, K, Ca and Mg in the supernatants were measured using an atomic absorption spectrophotometer (AAS) (Varian AA240FS) (see Tertre et al., 2011a for additional details regarding this procedure). The CEC values were then calculated by considering all sorbed Mg(II) and Ca(II) as occurring in their  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  forms (i.e.,  $\text{MgCl}^+$  and  $\text{CaCl}^+$  ion pairs were not considered). Furthermore, the CECs are expressed in meq/100 g and were calculated by considering that the mass due to interlayer water represented approximately 14.7 wt% of the air-dried mass of the solid for each size fraction (see the structural formula above). Additional experiments were also performed to assess the possible influence of mineral dissolution in the CEC determinations. For example, trioctahedral Mg-expandable clay minerals (such as vermiculite) are known to be more reactive towards dissolution processes than dioctahedral Al-expandable clay minerals (such as montmorillonite). The aforementioned experiments were repeated at pH=7 with  $\text{NH}_4^+$  with the exception that the 1 mol/L ammonium acetate solution was replaced by pure water (Millipore 18-m $\Omega$ /cm water solution). The concentrations of released aqueous Mg(II) due to the dissolution of the TOT layers were then measured by AAS, and the corresponding values normalized to the mass of the dried solid were subtracted from the calculated CEC values at pH=7.

### 2.4. Low-pressure argon adsorption at liquid nitrogen temperature

Low-pressure argon adsorption isotherms were recorded using a custom-built automatic quasi-equilibrium volumetric system at the Laboratoire Environnement et

Minéralurgie (LEM, Nancy, France). A detailed description of the instrument configuration has been published elsewhere (Michot et al., 1990; Villiéras et al., 1992, 1997). For the 0.1-0.2 and 1-2  $\mu\text{m}$  size fractions, 350 mg and 1 g of sample, respectively, were first outgassed at  $10^{-5}$  Pa and 150 °C for approximately 18 h in a Pyrex adsorption cell. Because the experimental configuration requires a minimum total surface area of approximately 8-10  $\text{m}^2$  in the adsorption cell, the amount of available material for the 10-20  $\mu\text{m}$  fraction was not sufficient. Consequently, the adsorption isotherm measurement was performed following the same procedure using 2 g of this fraction in its Na-saturated form (Hubert et al., 2013). After outgassing, the cell was placed at -196 °C in liquid nitrogen for at least 4 h prior introducing a slow and continuous flow of argon into the adsorption cell to allow for quasi-equilibrium conditions. In the case of phyllosilicates, it has been demonstrated (Bardot et al., 1998; Michot and Villiéras, 2002; Sayed Hassan, 2006; Tournassat, 2003) that such low-pressure adsorption experiments followed by a careful analysis of experimental adsorption isotherms allows for the determination of the lateral and basal surface areas and, consequently, the determination of a shape factor related to the aspect ratio (i.e., the ratio between the thickness and the diameter of a particle).

Data processing was performed using the derivative isotherm summation (DIS) procedure designed by Villiéras et al. (Villiéras et al. 1992, 1997), which allows for the examination of the surface energetic heterogeneity of the samples by simulating the total derivative adsorption isotherm based on several local theoretical derivative adsorption isotherms using the BET/Hill formalism. These local isotherms can be attributed to basal or lateral adsorption sites depending on their solid-gas and gas-gas interaction energies. The following parameters can be deduced from each local isotherm: the position of the peak ( $\ln P/P_0$ ), an apparent gas-gas interaction parameter  $\omega$  and a monolayer capacity  $V_m$ . The later may be converted to surface area by considering the cross-sectional area of the adsorbate, i.e., 13.8  $\text{\AA}^2$  in the case of Ar.

## *2.5. Particle morphology characterization using microscopy imaging techniques*

### *2.5.1. Optical microscopy*

This technique was applied for the largest (10-20  $\mu\text{m}$ ) vermiculite size fraction. A fraction of the particles was first dispersed in ethanol ( $\sim 1$  g/L). A few droplets of suspended material were deposited on clean microscope glass slides. After particle settling and solvent evaporation, the glass slides were examined using a Nikon<sup>®</sup> Eclipse E600-POL optical microscope working in transmission mode and either 20 $\times$  or 40 $\times$  objective lenses. The

microscope was equipped with a Nikon Digital Sight DS-5M digital camera, and micrograph collection was performed at the required magnifications using the NIS-Elements 3.00 imaging software provided by Nikon.

Image processing was performed using the ImageJ 1.44p software (W. Rasband, NIH; Abràmoff et al., 2004; Rasband, 1997). Automated processing of the images was conducted using the following procedures. RGB 24-bit images were first transformed into an 8-bit grayscale format. To smooth the images, a Gaussian filter was applied with a standard deviation of 2 pixels. For image segmentation, the Otsu method was applied to obtain an automatic thresholding of the particles border, and the original grayscale images were transformed into binary images. The thresholded particle edges corresponded to a fringe width of a few pixels. Hence, the obtained images were skeletonized to detect the exact position of particle edges. The resulting elliptic rings were then filled according to a hole-filling procedure so that the entire particles were recovered. The elimination of isolated pixels or small groups of pixels was achieved using a seven-pixel width morphological opening. Finally, Watershed segmentation was applied on the distance image to separate overlapping particles. The resulting binary images were used for the analysis of the particles dimensions using ellipse fitting routines implemented in ImageJ software. This allowed for different information to be obtained for each particle adjusted using one ellipse (e.g., the surface, perimeter, minor and major axis dimensions of each particle).

### *2.5.2. Transmission electron microscopy*

In the case of the 0.1-0.2 and 1-2  $\mu\text{m}$  particle size fractions, particles were dispersed in water at a concentration of 0.1 g/L. All attempts to obtain satisfactorily well-dispersed particles on the TEM grid by letting a droplet of the clay suspension dry directly onto the grid proved unsuccessful regardless of the clay concentration of the suspension, the nature of the solvent or the type of substrate for the TEM grid. The best dispersion of the clay particles was obtained by placing a suspension droplet on a piece of Parafilm while a TEM nickel grid, covered with formvar film, was quickly deposited on top of the droplet with the resin film in contact with the liquid. The TEM grid was maintained in this position for 1 or 2 min and was then rapidly removed and allowed to dry by solvent evaporation. In this procedure, the vermiculite particles were electrostatically attracted by the grid sitting on top of the water droplet, thereby allowing a better dispersion of the particles than in the case of a typical solvent evaporation technique. However, due to gravitational and/or electrostatic repulsion

effects, such a preparation does not guarantee that the obtained deposit is fully representative of the original sample, as discussed below.

The grids were examined using a JEOL<sup>®</sup> JEM-1010 microscope equipped with a precentered tungsten cathode. An accelerating voltage of 80 kV was used. Images were acquired using the ITEM imaging platform from Olympus<sup>®</sup>. The images processing was performed using the ImageJ software according to the same procedure as for the optical microscopy image. However, due to the low contrast of the images, and because particles tended to touch each other, it was not possible to use the automatic particle segmentation procedure. Consequently, the morphological analysis was performed by hand-drawing the particles boundaries. As for the larger size fraction, this procedure allowed for the determination of the particle surfaces as well as the major and minor axis dimensions according to the fit of the particles to an elliptic shape.

### 2.5.3. Atomic force microscopy

For all size fractions, particles were first dispersed in ethanol (0.1 g/L), and droplets of the resulting suspensions were quickly deposited on freshly cleaved mica substrates. After 10 to 15 min of solvent evaporation, dehydration was further promoted using a stream of compressed nitrogen. AFM images were collected at ambient temperature and pressure using an MFP3D-BIO instrument from Atomic Force F&E GmbH (Mannheim, Germany). Two types of cantilevers were used: silicon nitride MLCT-AU cantilevers (spring constant of ~10 pN/nm) in contact mode and MPP-13200-10 cantilevers (resonant frequency of ~525 kHz, spring constant ~200 N/nm) in tapping mode. Both types of cantilevers were provided by Bruker<sup>®</sup> Nano AXS (Palaiseau, France). Images were acquired at a scan rate of 1 Hz with a 512×512 pixel resolution and scan sizes of 5×5, 20×20 and 90×90  $\mu\text{m}^2$  for the 0.1-0.2, 1-2 and 10-20  $\mu\text{m}$  fractions, respectively, using the IGOR Pro 6.22A (WaveMetrics, Lake Oswego, OR, USA) operating software. For the 10-20  $\mu\text{m}$  fraction, images were recorded in contact mode, whereas tapping mode was used for the 0.1-0.2 and 1-2  $\mu\text{m}$  size fractions. A parabolic flatten filter using WSxM 5.0 (Nanotec Electronica S.L., Madrid, Spain; Horcas et al., 2007) software was applied to each image to flatten the image background.

In the case of the 0.1-0.2 and 1-2  $\mu\text{m}$  fractions, for which 8 and 9 images were recorded, respectively, image processing was achieved using the WSxM software, and associated automatic routines, i.e., the flooding routine followed by the Find Hills process applied with a minimum height, were used to detect the largest number of objects per image. This procedure allowed for the determination of the surface area, volume, perimeter and

average and maximum heights of all objects. A final data filtering step was performed to remove objects with either insufficiently small dimensions (measurements artifacts) or objects corresponding to particles aggregates. Consequently, the following limitations were applied to the data. For the 0.1-0.2  $\mu\text{m}$  fraction, only particles with surface areas between 500 and  $1.5 \cdot 10^5 \text{ nm}^2$  and with a minimum height of 0.65 nm (at least approximately one TOT layer thickness) were considered. Similarly, surface areas ranging between  $10^{-2}$  and  $10 \mu\text{m}^2$  were considered for the 1-2  $\mu\text{m}$  fraction. A total of 39 images were collected for the 10-20  $\mu\text{m}$  fraction. For this size fraction, the grayscale level distribution of the particles border did not allow for a precise determination of the edges using the WSxM automatic procedures. Thus, the extraction of the particle dimensions was performed manually by measuring the average height over a total of four to eight different cross-sections for each object. Information on the in-plane dimensions (e.g., the surface, perimeter, minor and major axes dimensions) of these particles was further obtained using the ImageJ software and the associated automatic routines described above.

#### 2.5.4. Morphological data distribution fitting

The morphological and dimensional parameters were extracted from the AFM analysis of 614, 286 and 99 particles for the 0.1-0.2, 1-2 and 10-20  $\mu\text{m}$  vermiculite fractions, respectively. Similarly, 398 particles were characterized from OM images for the 10-20  $\mu\text{m}$  fraction, whereas 438 and 539 particles were analyzed by TEM for the 0.1-0.2 and 1-2  $\mu\text{m}$  vermiculite fractions, respectively.

All distributions of morphological parameters obtained by the three techniques were then fitted according to normal ( $N(x)$ , Equation 1) and/or log-normal ( $LN(x)$ , Equation 2) functions using a best-fit approach:

$$N(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad \text{Eq. (1)}$$

$$LN(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}} \quad \text{Eq. (2)}$$

where  $\mu$  and  $\sigma$  are the mean and the standard deviation, respectively, of either the variable  $x$  (i.e., a normal distribution) or logarithm  $\ln(x)$  (i.e., a log-normal distribution). To

compare data related to these two types of distribution functions, the median  $m$  was considered. In the case of a normal distribution, the median  $m$  is equal to  $\mu$ , whereas  $m = \exp(\mu)$  for a log-normal distribution.

### 3. Results

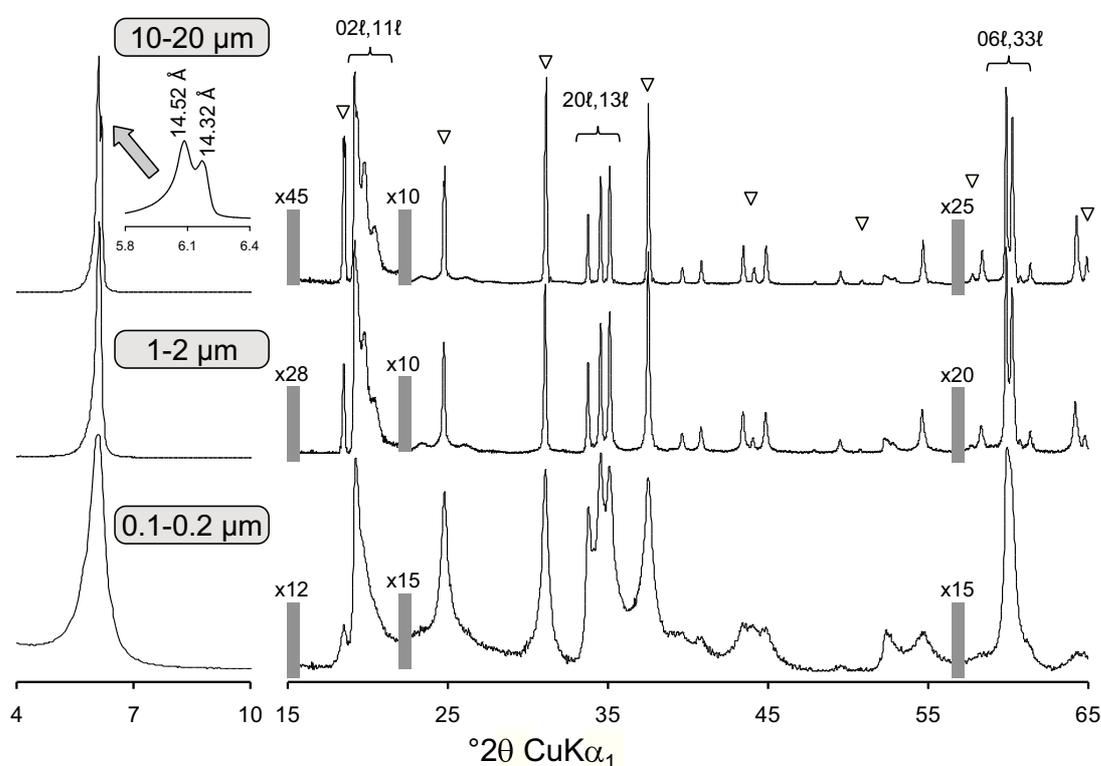
#### 3.1. Bulk powder characterizations

##### 3.1.1. X-ray diffraction on unoriented powders

The crystal structure of vermiculite has been extensively studied since the original work of Gruner (1934). In a series of papers, de la Calle et al. (1977, 1978, 1985; de la Calle and Suquet, 1988) showed that a wide range of possible layer stacking configurations could be observed, which are mainly governed by hydration state and the nature of the cation. For Mg-vermiculite, the layer stacking sequence (i.e., the shift between two successive 2:1 layers) was described as being  $-a/3$  along the x-axis with random translational defects along the y-axis of  $+b/3$  and  $-b/3$  (i.e., stacking mode  $V_I$ ; de la Calle et al., 1988; Argüelles et al., 2010). Thus, the structure was described as semi-ordered, whereas the presence of the two types of translations over the y-axis led to the consideration of two types of layers (A and B; de la Calle et al., 1988; Argüelles et al. 2010). These two layers, having the same d-spacing, only differ by the site occupied by  $Mg^{2+}$  cations ( $m_1$  and  $m_2$ , respectively; de la Calle et al., 1988; Argüelles et al. 2010). The coexistence of the A and B layers in the same structure was attributed to the similar environment of the Mg interlayer cation as well as the hydration shell in both layer types (Alcover and Gatineau, 1980).

The X-ray powder diffraction patterns collected for all particle size fractions displayed typical  $hk\ell$  intensities corresponding to a  $V_I$  stacking mode. For the coarsest fraction (10-20  $\mu\text{m}$ , Fig. 1), note the presence of two rational  $00\ell$  reflections series depicted by the split of the 001 and 004 reflections. This result corresponds to the presence of two structures that are strongly segregated in the powder. The main contribution, with  $d_{001}=14.32 \text{ \AA}$ , corresponds to the  $V_I$  stacking mode that has been repeatedly described for Mg-vermiculite (de la Calle and Suquet, 1988). The second contribution with a higher d-spacing value ( $d_{001}=14.52 \text{ \AA}$ , Fig. 1) can be tentatively assigned to the  $V_{III}$  stacking mode. Such a layer stacking sequence corresponding to two adjacent layers with face-to-face ditrigonal cavities ( $-a/3$  and  $0$  translations along the x and y axes, respectively) has been previously described for Ca-vermiculite (de la Calle et al., 1977, 1978; de la Calle and Suquet, 1988) as well as for Mg-trioctahedral swelling clay minerals with a lower layer charge (i.e., saponite; Suquet, 1978).

For this latter, it was shown that a  $V_{III}$ -for- $V_I$  transition occurred with increasing relative humidity (Suquet et al., 1975; Suquet, 1978; Suquet and Pezerat, 1987; de la Calle and Suquet, 1988). For the smaller particle sizes, the obtained profiles displayed a broadening of the  $hkl$  reflections (Fig. 1), which is in agreement with a reduction in size of the coherent scattering domains. In addition, a loss of the  $02l$ ,  $11l$ ,  $20l$ ,  $13l$ ,  $06l$  and  $33l$  reflections as well as a change in relative intensities is observed as the particle size decreases. This feature, which was previously described by Suquet (1978) for Ca-saponite submitted to different grinding procedures, is related to the increase in the proportion of arbitrary translational defects and possibly to rotational defects in the structure. Thus, the XRD pattern obtained for the finest fraction was very similar to that of a completely disordered (turbostratic) structure.

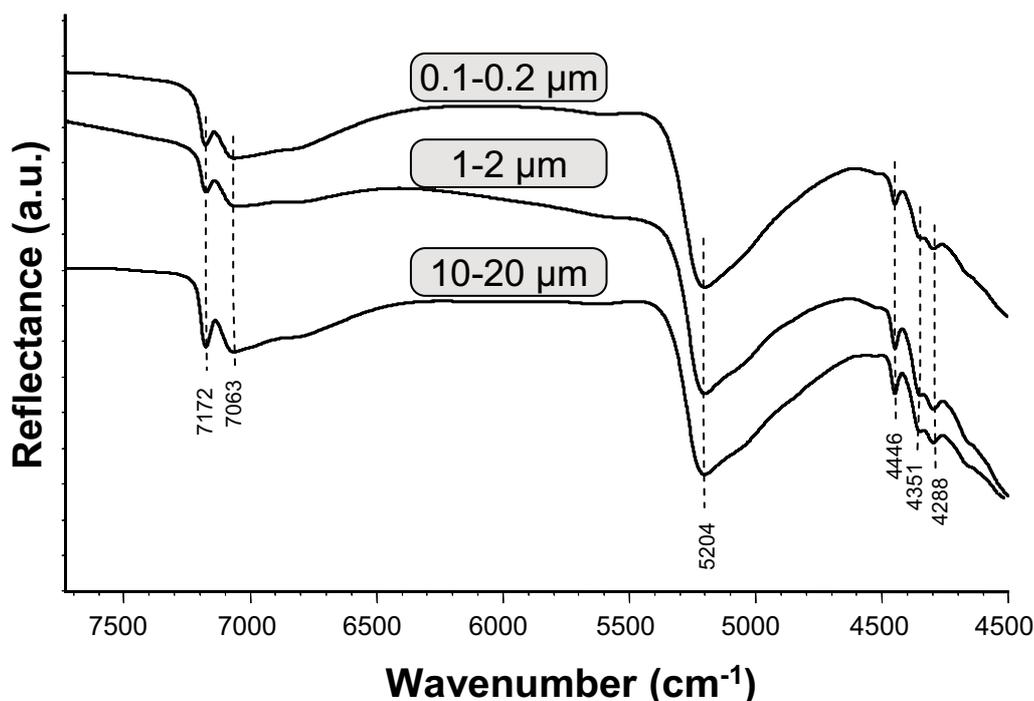


**Fig. 1:** X-ray diffraction patterns obtained for unoriented powders of Mg-vermiculite as a function of the particle size. The vertical gray bars indicate a modified scale factor for the high-angle regions compared to the  $4\text{-}10^\circ 2\theta$  angular range. Open triangles indicate the positions of the  $00l$  reflections.

An analysis of the three-dimensional structure of the size-selected fractions of Mg-vermiculite indicates layer stacking modes that are in agreement with those previously described in the literature. No evidence of amorphization, even for the finest fractions, was detected; however, an increase in the arbitrary translational and rotational defects occurred during sonication and particle size reduction.

### 3.1.2. Near-infrared spectroscopy

The NIR spectra obtained for the three size fractions, shown in Fig. 2, are typical of trioctahedral vermiculite (Madejová et al., 2010). The band located at  $7172\text{ cm}^{-1}$  corresponds to the first overtone of the vermiculite structural OH stretching vibrations. More precisely, this band is attributed to  $\text{Mg}_3\text{OH}$  group vibrations ( $2\nu\text{Mg}_3\text{OH}$ ; Petit et al., 2004). In the combination region, the presence of bands at  $4446$ ,  $4351$  and  $4288\text{ cm}^{-1}$  also confirms the trioctahedral structure of the samples (Madejová et al., 2010). The presence of water is indicated by the broad band at  $7063\text{ cm}^{-1}$  due to the first harmonic of the OH stretching band ( $2\nu\text{H}_2\text{O}$ ) and the strong hydroxyl combination band ( $(\nu + \delta)\text{H}_2\text{O}$ ) band at  $5204\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 2). When comparing the obtained NIR spectra, difference between the size fractions are not evident. These results suggest the absence of modifications in the crystal-chemistry (e.g., iron oxidation) during the sonication process, in agreement with the results of Poyato et al. (2009).



**Fig. 2:** Near-infrared spectra obtained for the different size fractions of Mg-vermiculite.

### 3.1.3. Cation-exchange capacity measurements

The experimental CEC values obtained at  $\text{pH}=7$  prior to the dissolution correction were 179, 223 and 235 meq/100 g for the 10-20  $\mu\text{m}$ , 1-2  $\mu\text{m}$  and 0.1-0.2  $\mu\text{m}$  size fractions, respectively. For all fractions, the contributions of  $\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+$  cations to the measured CEC were negligible, whereas the contribution of  $\text{Ca}^{2+}$  cations was up to 15 % of the measured CEC for the finest particles (i.e., the 0.1-0.2  $\mu\text{m}$  size fraction). The cation concentrations resulting from dissolution were equal to 3, 11 and 15 meq/100 g for the 10-20  $\mu\text{m}$ , 1-2  $\mu\text{m}$

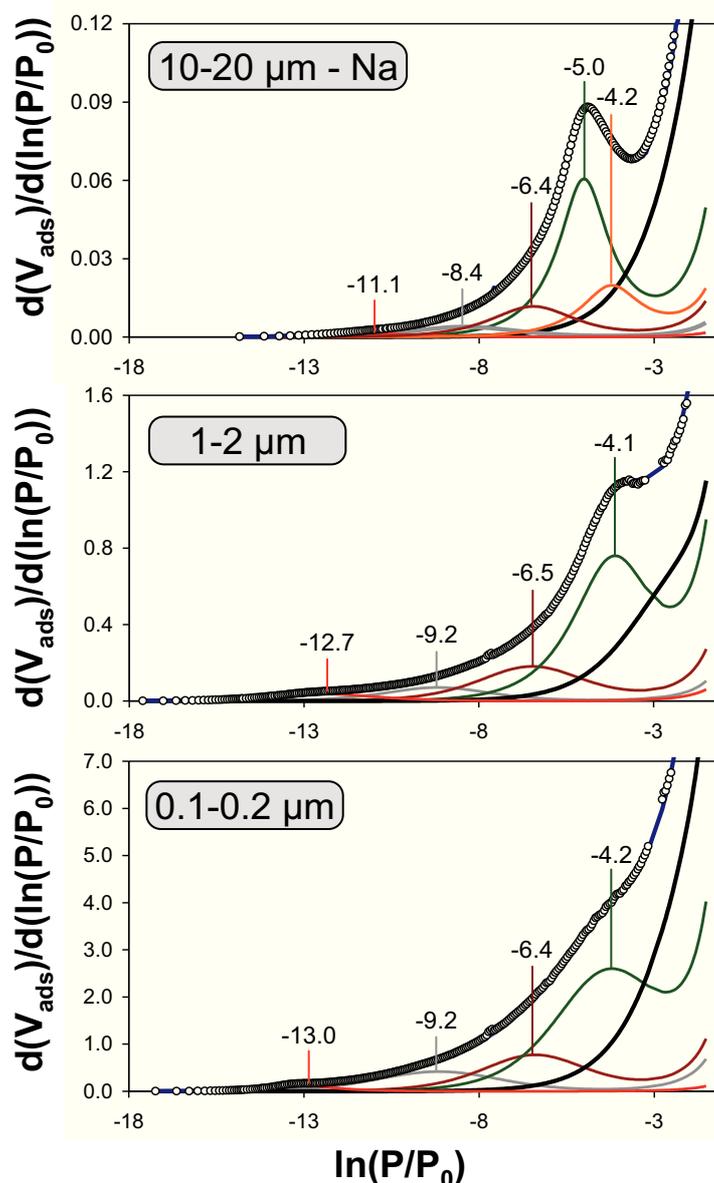
and 0.1-0.2  $\mu\text{m}$  size fractions, respectively. As expected, the finest particles (i.e., 0.1-0.2  $\mu\text{m}$ ) were more sensitive to dissolution processes, and Mg(II) aqueous concentrations measured during the CEC experiments were overestimated by up to 6% due to the dissolution of TOT layer. By subtracting these contributions to the experimental values, corrected CECs at pH=7 were estimated to be 176, 212 and 220 meq for 100 g of dried clay for the 10-20  $\mu\text{m}$ , 1-2  $\mu\text{m}$  and 0.1-0.2  $\mu\text{m}$  size fractions, respectively. When considering the uncertainty of the CEC measurements (i.e.,  $\sim 10\%$ ), the latter two values are similar to the 205 and 214 meq/100 g CEC values deduced from de la Calle et al. (1978) and Argüelles et al. (2010), respectively, and calculated on the basis of the structural formula. In the case of the 10-20  $\mu\text{m}$  fraction, additional XRD data (not shown) revealed the presence of remaining non-exchanged interlayer  $\text{Mg}^{2+}$  cations, explaining the small underestimation of the experimental CEC compared to that expected from the structural formula (176 vs. 205/214 meq/100 g). Furthermore, note that for the two finest fractions (i.e., 0.1-0.2  $\mu\text{m}$  and 1-2  $\mu\text{m}$ ), the obtained XRD patterns were typical of  $\text{NH}_4$ -exchanged vermiculite, thereby suggesting the complete exchange of interlayer cations during the CEC experiments. Thus, in agreement with results obtained from XRD and infrared spectroscopy analysis, the crystal-chemistry and interlayer contents did not substantially differ between the different size fractions.

### 3.2. Low-pressure argon adsorption isotherm decomposition

The derivative low-pressure argon adsorption isotherms of the three different vermiculite fractions are presented, together with their DIS decompositions, in Fig. 3. The DIS modeling parameters are given in Table 2. The derivative isotherms are typical of phyllosilicates and present characteristic features such as a peak at medium energy, corresponding to adsorption on basal surfaces ( $-6 \geq \ln(P/P_0) \geq -7$ ), a tail at high energy ( $\ln(P/P_0) \leq -7$ ), assigned to adsorption on edge surfaces, and an exponential increase at low energy corresponding to low-energy adsorption sites and multilayer adsorption ( $\ln(P/P_0) \geq -6$ ) (Bardot et al., 1998; Michot and Villieras, 2002; Sayed Hassan et al., 2006; Tournassat et al., 2003). The intensity of the derivative isotherms decreases as the particles size increases. The total specific surface areas (total SSA from Ar adsorption, corresponding to the sum of the lateral and basal contributions) were determined to be equal to 108.9, 20.1 and 2.0  $\text{m}^2$  per g of dried clay for the 0.1-0.2, 1-2 and 10-20  $\mu\text{m}$  vermiculite fractions, respectively.

For all vermiculite fractions, the derivative isotherms are decomposed into five to six contributions (Fig. 3, Table 2): one highly energetic domain attributed to sorption in micropores ( $-13.0 \leq \ln(P/P_0) \leq -11.1$ ), two contributions corresponding to sorption on lateral

surfaces ( $-9.2 \leq \ln(P/P_0) \leq -6.4$ ), and two (or three for 10-20  $\mu\text{m}$  fraction) contributions attributed to Ar sorption on basal surfaces ( $-5.0 \leq \ln(P/P_0) \leq -2.0$ ). The differences noted for the positions of the basal surface contributions (Table 2) between the two finest fractions (0.1-0.2 and 1-2  $\mu\text{m}$ ) and the 10-20  $\mu\text{m}$  fraction may be related to the nature of the interlayer cation (Bardot et al., 1998), i.e.,  $\text{Mg}^{2+}$  or  $\text{Na}^+$ , respectively. However, as shown by Bardot et al. (1998), the nature of the cation has a negligible influence on the total SSA value as well as the distribution between the lateral and basal surfaces obtained from DIS treatment.



**Fig. 3:** Experimental low-pressure Ar derivative adsorption isotherms obtained at 77 K for the three size fractions (open circles) together with their derivate isotherm summation (DIS) decompositions. The results obtained for the 0.1-0.2 and 1-2  $\mu\text{m}$  Mg-vermiculite size fractions and Na-exchanged vermiculite for the 10-20  $\mu\text{m}$  size fraction.

**Table 2:** Main parameters obtained from the application of the DIS method to low-pressure Ar adsorption isotherms for the three size fractions of vermiculite.

Vermiculite fraction	Position $\ln(P/P_0)$	$V_m$ (cm <sup>3</sup> /g)	$\omega/kT^a$	Specific surface of adsorption <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Adsorption surface attribution
0.1-0.2 $\mu\text{m}$	-13.0	0.31	1.2	1.2	Microporosity
	-9.2	1.92	-0.6	7.1	Lateral
	-6.4	3.07	0.0	11.4	Lateral
	-4.2	9.84	0.0	36.5	Basal
	-2.2	14.19	0.0	52.7	Basal
1-2 $\mu\text{m}$	-12.7	0.16	-0.3	0.60	Microporosity
	-9.2	0.28	0.0	1.1	Lateral
	-6.5	0.72	0.0	2.7	Lateral
	-4.1	2.27	0.8	8.4	Basal
	-2.5	1.98	0.0	7.3	Basal
10-20 $\mu\text{m}^c$	-11.1	0.005	0.4	0.02	Microporosity
	-8.4	0.015	0.0	0.06	Lateral
	-6.4	0.04	0.7	0.14	Lateral
	-5.0	0.13	1.7	0.50	Basal
	-4.2	0.05	1.4	0.18	Basal
	-2.0	0.29	0.0	1.1	Basal

a:  $\ln \omega/kT$ ,  $\omega$  is an apparent gas-gas interaction parameter, depending on real gas-gas interaction energy and the spreading of solid-gas interaction energies, whereas  $k$  and  $T$  correspond to Boltzman constant (J/K) and temperature (K), respectively (Villieras et al. 1992, 1997).

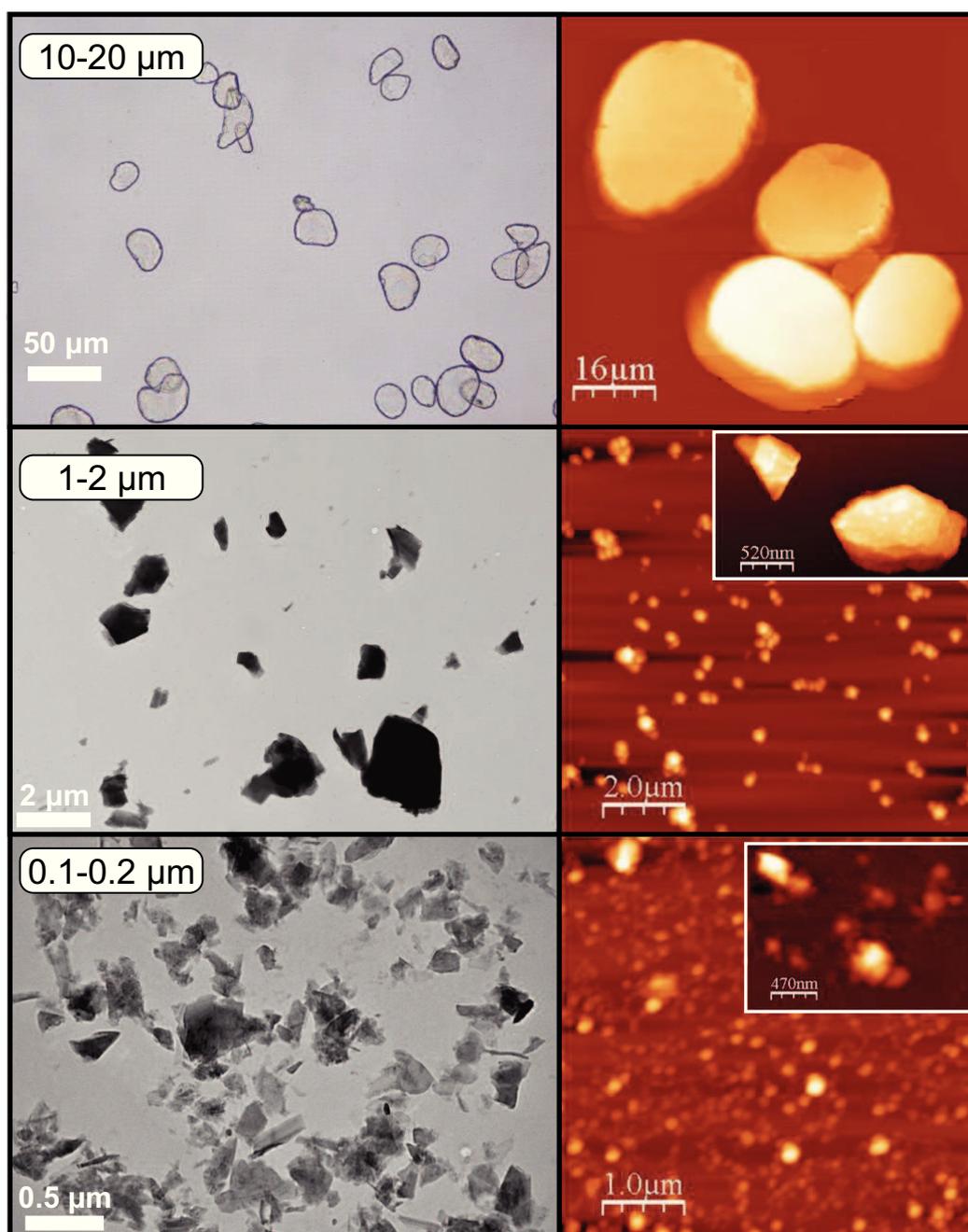
b: total specific surface areas (SSA from Ar adsorption) are the sum of the lateral and basal contributions.

c: For this fraction, measurements were performed on Na-saturated sample (uncertainty on total SSA  $\pm 1$  m<sup>2</sup>/g).

### 3.3. Morphological characterizations

#### 3.3.1. Qualitative description of the particles shapes

The three vermiculite fractions were analyzed by AFM, TEM or OM to obtain information regarding the particle dimensions. The microscopic images provided an indication of the shapes of the particles. For the 10-20  $\mu\text{m}$  fraction, both OM and AFM showed that the particles possessed an ellipsoidal morphology with somewhat regular shapes (Fig. 4). The size range of the particles was on the order of a few tens of  $\mu\text{m}$ . For the 0.1-0.2 and 1-2  $\mu\text{m}$  fractions, TEM and AFM show that the particles exhibited irregular polygonal morphologies (Fig. 4). The sizes of the particles were of the order of one  $\mu\text{m}$  or less for the 1-2  $\mu\text{m}$  fraction and approximately 100 nm for the 0.1-0.2  $\mu\text{m}$  fraction.

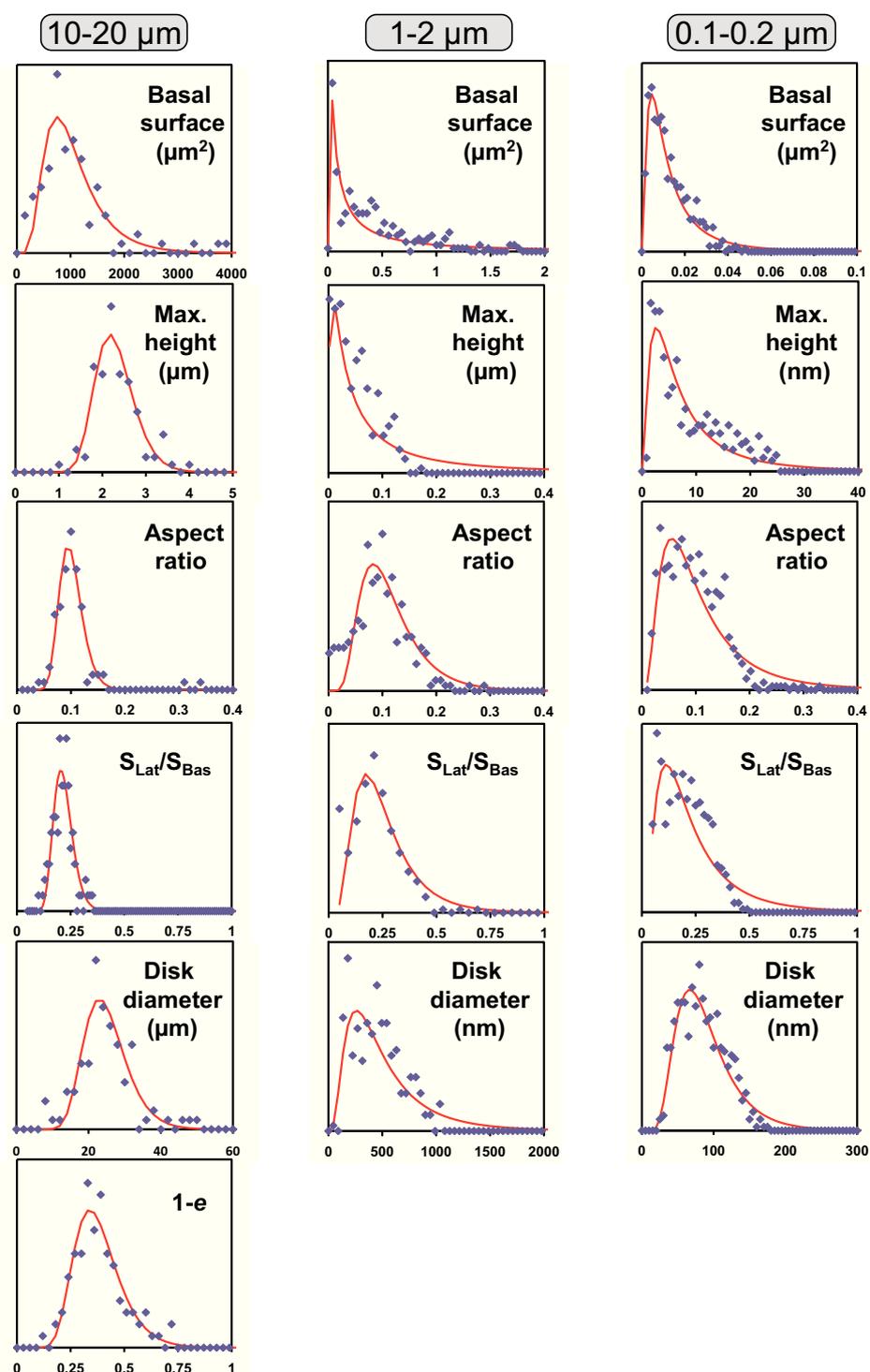


**Fig. 4:** Selected images obtained for the three size fractions. Left: optical (10-20  $\mu\text{m}$  size fraction) or transmission electron microscopy (0.1-0.2 and 1-2  $\mu\text{m}$  size fractions). Right: atomic force microscopy (AFM) images. Insets in the AFM images are magnified images of the particles.

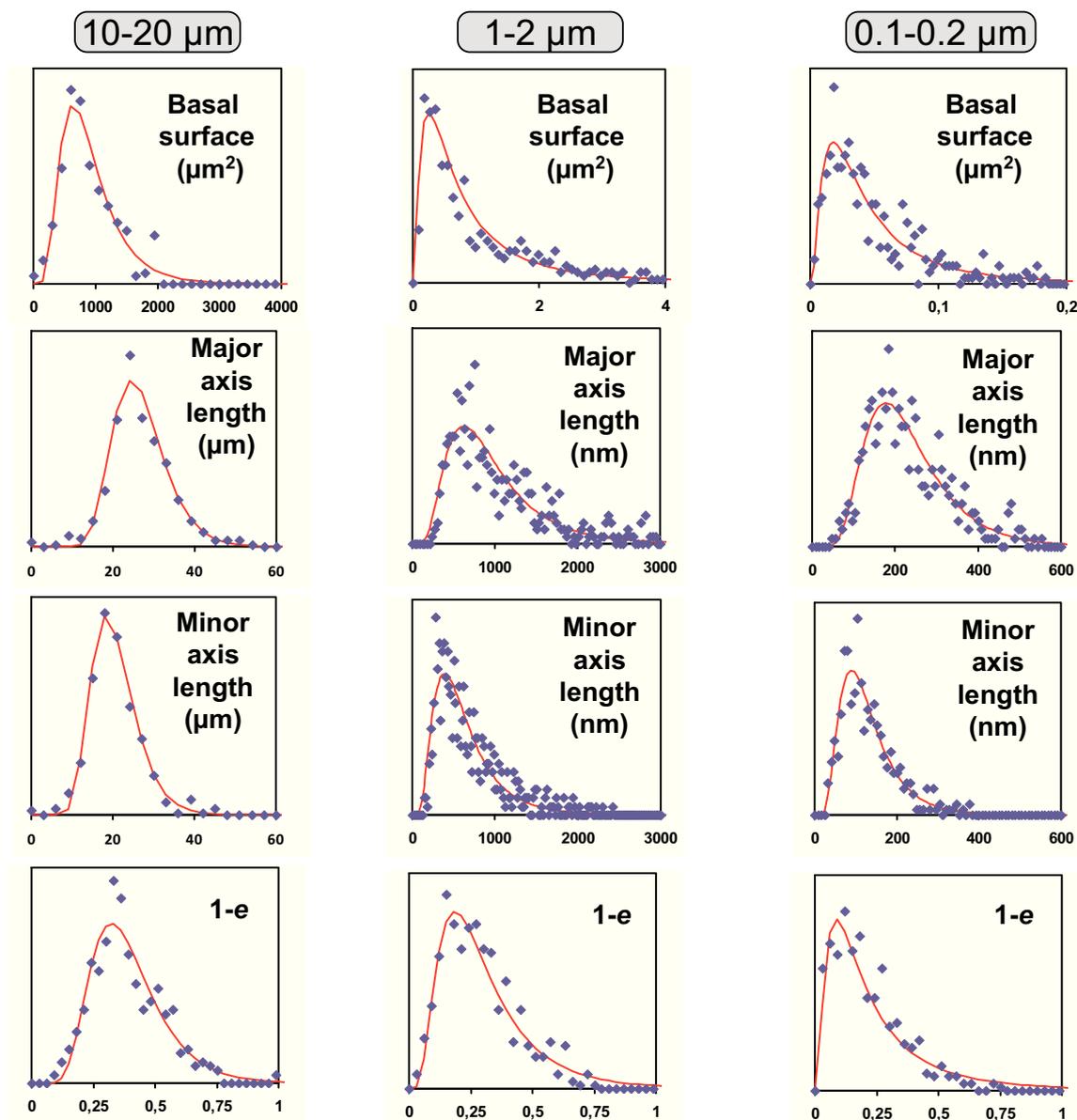
### 3.3.2. Particle dimension analysis

The full set of particle morphology parameter distributions derived from the AFM and OM/TEM analyses are shown in Figs. 5 and 6, respectively, together with the corresponding

best-fit curves. The best-fit results (based on the distribution function, median and standard deviation) of the morphological distributions are given in Table 3.



**Fig. 5:** Distribution of the characteristic particle morphology parameters derived from atomic force microscopy together with the best-fit curves for the 10-20, 1-2 and 0.1-0.2  $\mu\text{m}$  Mg-vermiculite size fractions. For the eccentricity ( $e$ ) parameter, the distribution of  $1-e$  is shown.



**Fig. 6:** Distribution of the characteristic particle morphology parameters derived from optical (10-20  $\mu\text{m}$  size fraction) and transmission electron microscopy (0.1-0.2 and 1-2  $\mu\text{m}$  size fractions) together with their best-fit curves. For the eccentricity ( $e$ ) parameter, the distribution of  $1-e$  is shown.

For all size fractions and all microscopy techniques, the basal surface and equivalent surface disk diameter distributions all fit well with log-normal distributions. Regarding the 10-20  $\mu\text{m}$  fraction, the median basal surfaces obtained by AFM and OM were of the same order of magnitude. However, in the case of the 0.1-0.2 and 1-2  $\mu\text{m}$  fractions, the basal

surface obtained by AFM was smaller by a factor of 3 to 4 when compared to the TEM results (Figs. 5 and 6, Table 3). The particle height distributions obtained by AFM were all also best fitted by log-normal functions, corresponding to median values of  $\sim 6.2$  nm,  $\sim 45$  nm and  $\sim 2.26$   $\mu\text{m}$  for the 0.1-0.2, 1-2 and 10-20  $\mu\text{m}$  fractions, respectively. The aspect ratio and  $S_{\text{lat}}/S_{\text{bas}}$  ratio distributions were fitted according to Gaussian functions (Fig. 5). The aspect ratio, corresponding to the ratio between the thickness and the diameter of a surface equivalent disk, was found to be similar for all fractions ( $\sim 0.09$ ; Fig. 5, Table 3), whereas the  $S_{\text{lat}}/S_{\text{bas}}$  ratio increased slightly with increasing particle size (from  $\sim 0.17$  to  $\sim 0.21$  for the 0.1-0.2 and 10-20  $\mu\text{m}$  fractions, respectively; Fig. 5, Table 3). When fitting the basal surface particle shape by a surface equivalent ellipse, the obtained distributions of major and minor axes length were best fitted by log-normal functions (Fig. 6, Table 3). In this case, consistent results were obtained using both AFM and OM for the 10-20  $\mu\text{m}$  size fraction, corresponding to a mean particle diameters (calculated as the average of the major and minor axes lengths) of approximately 24 and 23  $\mu\text{m}$ , respectively (Table 3). For the other fractions, the mean particle diameters calculated based on the major and minor axes lengths obtained by TEM yielded values of  $\sim 160$  and  $\sim 690$  nm for the 0.1-0.2 and 1-2  $\mu\text{m}$  size fractions, respectively. In agreement with the aforementioned difference in basal surface values obtained by the TEM and AFM techniques, the surface equivalent disk diameter from AFM data corresponded to lower values ( $\sim 81$  and  $\sim 420$  nm for the 0.1-0.2 and 1-2  $\mu\text{m}$  size fractions, respectively). Finally, the distributions of the eccentricity parameter  $e$  (calculated as  $e = \sqrt{(a^2 - b^2)} / a$ , where  $a$  and  $b$  are the halves of the major and minor axes, respectively) systematically displayed an asymmetry towards lower values (Figs. 5 and 6). To account for this asymmetry, distributions were plotted as  $(1-e)$  and then fitted using log-normal functions for all of the fractions. The obtained results showed a slight increase in the  $(1-e)$  median values with increasing particle size, thereby implying a slightly more elongated shape for the finest particles (Table 3).

**Table 3:** Best-fit results of the AFM, TEM and OM morphological distributions for the various vermiculite fractions.

Distribution type	AFM			TEM or OM		
	Function <sup>a</sup>	Median $m^b$	Standard deviation $\sigma$	Function <sup>a</sup>	Median $m^b$	Standard deviation $\sigma$
0.1-0.2 $\mu\text{m}$ size fraction						
Basal surface <sup>c</sup> ( $\mu\text{m}^2$ )	LN	0.010	0.912	LN	0.038	0.872
Height (nm)	LN	6.129	0.932	-	-	-
Aspect ratio	N	0.083	0.054	-	-	-
$S_{\text{lat}}/S_{\text{bas}}$	N	0.172	0.120	-	-	-
Disk diameter <sup>d</sup> (nm)	LN	81.335	0.446	-	-	-
Major axis length <sup>e</sup> (nm)	-	-	-	LN	213.468	0.433
Minor axis length <sup>e</sup> (nm)	-	-	-	LN	115.572	0.504
1-Eccentricity	-	-	-	LN	0.184	0.875
1-2 $\mu\text{m}$ size fraction						
Basal surface <sup>c</sup> ( $\mu\text{m}^2$ )	LN	0.222	2.057	LN	0.696	1.010
Height ( $\mu\text{m}$ )	LN	0.045	1.379	-	-	-
Aspect ratio	N	0.093	0.048	-	-	-
$S_{\text{lat}}/S_{\text{ba}}$	N	0.195	0.111	-	-	-
Disk diameter <sup>d</sup> (nm)	LN	420.963	0.697	-	-	-
Major axis length <sup>e</sup> (nm)	-	-	-	LN	841.480	0.544
Minor axis length <sup>e</sup> (nm)	-	-	-	LN	541.767	0.571
1-Eccentricity	-	-	-	LN	0.262	0.593
10-20 $\mu\text{m}$ size fraction						
Basal surface <sup>c</sup> ( $\mu\text{m}^2$ )	LN	944.404	0.488	LN	816.375	0.494
Height ( $\mu\text{m}$ )	LN	2.258	0.195	-	-	-
Aspect ratio	N	0.097	0.020	-	-	-
$S_{\text{lat}}/S_{\text{bas}}$	N	0.210	0.045	-	-	-
Disk diameter <sup>d</sup> ( $\mu\text{m}$ )	N	23.791	5.810	-	-	-
Major axis length <sup>e</sup> ( $\mu\text{m}$ )	N <sup>f</sup>	27.136	6.394	LN	26.075	0.244
Minor axis length <sup>e</sup> ( $\mu\text{m}$ )	N <sup>f</sup>	20.886	5.321	LN	19.880	0.271
1-Eccentricity	LN	0.368	0.286	LN	0.370	0.371

a: N and LN stands for normal (Gaussian) and log-normal distributions respectively.

b: The median is calculated as  $\mu$  and  $\exp(\mu)$  for N and LN functions, respectively.

c: Basal surface corresponds to twice the surface measured by AFM, OM or TEM.

d: Disk diameter calculated as one of a disk having a surface equivalent to the one measured by AFM.

e: Major and minor axis calculated as those of an ellipse having an equivalent surface to the one measured by AFM, OM or TEM.

f: Distributions are well fitted by both N and LN functions, though the fit is slightly better for the N function.

## 4. Discussion

### 4.1. Morphological characterization

#### 4.1.1. Quantitative comparison between AFM and DIS data

Various studies have been devoted to the comparison between clay particle morphologies obtained by AFM and external surfaces (lateral vs. basal surface) derived from DIS treatment

(Bickmore et al., 2002; Sayed Hassan et al., 2006; Sutheimer et al., 1999; Tournassat et al., 2003). It was shown that such a comparison is strongly dependent on the manner in which the surfaces of particles are determined based on AFM analyses. For example, calculations based on the mean values of the basal length and thickness (as reported in Table 3 in the present study) were shown to substantially differ from DIS results. This deviation is related to the fact that the mean particle morphology can be strongly influenced by the presence of few large particles that have a negligible contribution to the overall surface contained in a sample, leading to a systematic underestimation of the SSA values when following such a procedure (Jodin et al., 2004). A more accurate comparison can be performed by weight-averaging individual particle specific surface areas. According to this method, three different approaches for determining the lateral and basal areas of individual particles have been used. On the basis of the horizontal partitioning of individual particles into a series of slices, the first method is based on the determination of the top of the particle by selecting the height corresponding to an inflection point detected in the variation of the slices perimeter (Jodin et al., 2004). The second method considers the bottom half of the particle to be a mirror image of the top half, and the latter is analyzed using the cutout method (Bickmore et al., 2002; Jodin et al., 2004; Sayed Hassan et al., 2006). Finally, the third method is more straight-forward and based on the consideration of the maximum height and surface area of individual particles (Tournassat et al., 2003) without further horizontal partitioning of the particles.

The third methodology was applied in the present study. The partitioning of each particle into slices was not possible with the software used here, and thus, the height of the particle was determined directly and used without modification. Because previous studies have shown that the weight-average approach is a meaningful methodology, this approach was applied here for the calculation of the lateral and basal specific surface areas using the following equations:

$$\langle LSA \rangle_{AFM}^H = \frac{\sum_i^N A_{lat}^i}{\rho_{verm}^H \times \sum_i^N V^i} \quad \text{Eq. (3)}$$

$$\text{and } \langle BSA \rangle_{AFM}^H = \frac{\sum_i^N A_{bas}^i}{\rho_{verm}^H \times \sum_i^N V^i} \quad \text{Eq. (4)}$$

where  $\langle LSA \rangle_{AFM}^H$  and  $\langle BSA \rangle_{AFM}^H$  are the weight-average lateral and basal specific surface areas, respectively, under hydrated conditions (in  $\text{m}^2/\text{g}$ ). The weight-average total specific surface areas under hydrated conditions  $\langle TSA \rangle_{AFM}^H$  correspond to the sum of these two contributions.  $A_{lat}^i$  and  $A_{bas}^i$  are the lateral and basal areas of a given particle  $i$ , with a volume  $V^i$ , over a total number of particles  $N$ . Note that in Equation 4,  $A_{bas}^i$  corresponds to the sum of the upper and lower surfaces of a given particle, i.e., twice the surface measured by AFM. Finally,  $\rho_{verm}^H$  is the mass density of hydrated vermiculite ( $\rho_{verm}^H = 2.182 \text{ g/cm}^3$ ), which is calculated based on the structural formula and water content given above considering the unit-cell parameter proposed by Argüelles et al. (2010), i.e.,  $a=5.343 \text{ \AA}$ ,  $b=9.254 \text{ \AA}$  and  $c^*=14.34 \text{ \AA}$ . The weight-average surface calculation was applied to the three vermiculite fractions using the same mass density value because the bulk characterizations demonstrated a lack of significant crystallographic or chemical changes in the samples.

The specific surface area values deduced from AFM measurements are given in Table 4. As expected, all three lateral, basal and total surfaces values increased with decreasing particle size. However, the  $S_{lat}/S_{bas}$  ratios are of the same order of magnitude for all three fractions. This indicates that the shapes of the particles are relatively similar, in agreement with the similar aspect ratios obtained for the different size fractions (Table 3).

The specific surface areas deduced from the DIS treatment for the basal ( $BSA_{Ar}^D$ ) or lateral ( $LSA_{Ar}^D$ ) surfaces were obtained from low-pressure Ar adsorption experiments performed after expelling all of the interlayer water from the sample, i.e., in dried conditions (Table 4). All surface area values were of the same order of magnitude and showed the same increasing trend with decreasing particle size as observed by AFM. However, to precisely compare the surfaces obtained by these two methods, it was necessary to recalculate the corresponding surfaces associated with the DIS treatment after the hydration of the interlayer space. In the case of the basal surfaces, the associated correction is simply related to the mass uptake due to water sorption during hydration:

$$BSA_{Ar}^H = \frac{BSA_{Ar}^D \times M_{verm}^D}{M_{verm}^H} \quad \text{Eq. (5)}$$

where  $BSA_{Ar}^H$  and  $BSA_{Ar}^D$  are the basal surface area in hydrated and dried conditions, respectively.  $M_{verm}^D$  and  $M_{verm}^H$  are the molar masses of the vermiculite unit cell in dried and hydrated conditions, respectively ( $M_{verm}^D = 794.2 \text{ g/mol}$  and  $M_{verm}^H = 931.6 \text{ g/mol}$ ). For the

lateral surfaces, the same mass correction must be used to account for the differences between the dried and hydrated conditions. In addition, one must account for the unidirectional swelling of the crystal interlayers:

$$LSA_{Ar}^H = \frac{LSA_{Ar}^D \times M_{Verm}^D \times LT_{verm}^H}{M_{verm}^H \times LT_{verm}^D} \quad \text{Eq. (6),}$$

where  $LSA_{Ar}^H$  and  $LSA_{Ar}^D$  are lateral surface area in hydrated and dried conditions, respectively.  $LT_{Verm}^D$  and  $LT_{Verm}^H$  correspond to the layer thickness (including TOT layer and interlayer thickness) in dried and hydrated conditions, respectively ( $LT_{verm}^D=9.8 \text{ \AA}$  and  $LT_{verm}^H=14.34 \text{ \AA}$ ; Ferrage et al., 2010; Argüelles et al., 2010).

**Table 4:** Comparison between the lateral (LSA), basal (BSA) and total specific (TSA) surface areas obtained by low-pressure Ar adsorption and AFM for the different vermiculite size fractions.

Fraction			0.1 - 0.2 $\mu\text{m}$	1 - 2 $\mu\text{m}$	10 - 20 $\mu\text{m}^a$
Ar low pressure adsorption in dried conditions	SSA <sup>D</sup> (m <sup>2</sup> /g)	$LSA_{Ar}^D$	18.5	3.8	0.2
		$BSA_{Ar}^D$	89.2	15.7	1.8
		$TSA_{Ar}^D$	107.7	19.5	2.0
	$S_{lat}/S_{bas}$		0.21	0.24	0.11
Ar low pressure adsorption after correction of interlayer hydration	SSA <sup>H</sup> (m <sup>2</sup> /g)	$LSA_{Ar}^H$	23.1	4.7	0.3
		$BSA_{Ar}^H$	76.0	13.4	1.5
		$TSA_{Ar}^H$	99.1	18.1	1.8
	$S_{lat}/S_{bas}$		0.30	0.34	0.16
AFM <sup>b</sup>	SSA <sup>H</sup> (m <sup>2</sup> /g) <sup>c</sup>	$\langle LSA \rangle_{AFM}^H$	18.0 (-22.0)	3.0 (-37.0)	0.07 (-71.9)
		$\langle BSA \rangle_{AFM}^H$	76.2 (+0.2)	11.7 (-12.6)	0.37 (-75.9)
		$\langle TSA \rangle_{AFM}^H$	94.2 (-5.0)	14.7 (-18.9)	0.44 (-75.3)
	$S_{lat}/S_{bas}$		0.24 (-20.9)	0.26 (-24.1)	0.20 (+23.1)

a: Adsorption isotherms recorded on a Na-exchanged vermiculite, (uncertainty on total SSA  $\pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$ )

b: Samples conditioned at room humidity

c: Values in brackets correspond to the percentage of evolution compared to the results obtained for the Ar low pressure adsorption corrected from interlayer hydration

A comparison between hydrated specific surface area values obtained by AFM or DIS reported in Table 4 revealed differences under these conditions. For the 0.1-0.2 and 1-2  $\mu\text{m}$  size fractions, the total SSAs obtained from these two techniques are in good agreement despite slight differences in the  $S_{lat}/S_{bas}$  ratios. Differences in the  $S_{lat}/S_{bas}$  ratios, attributed to

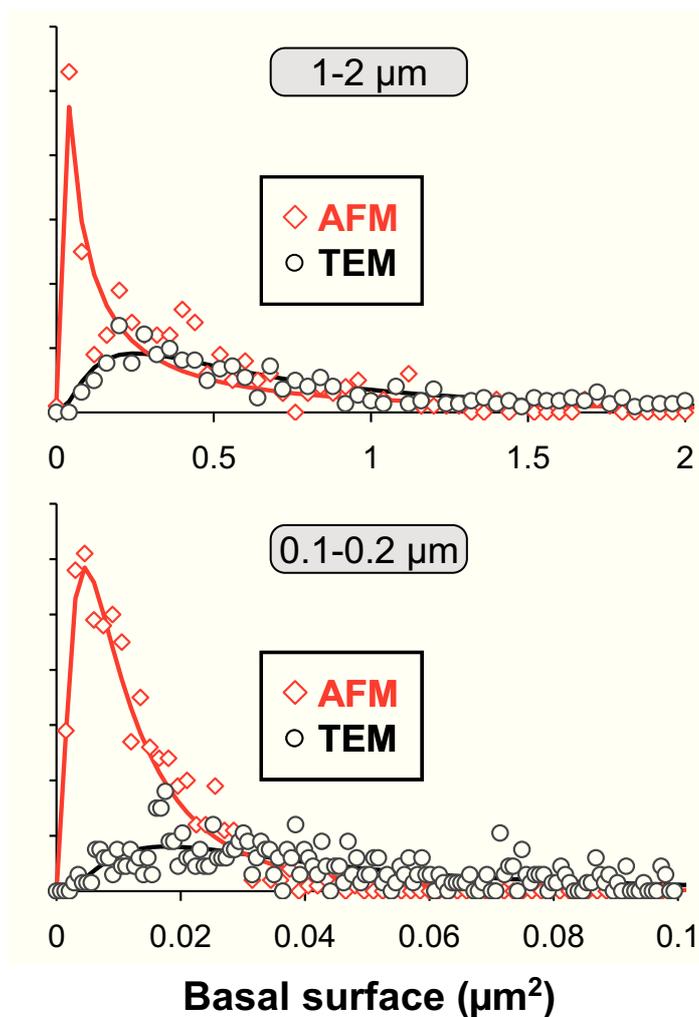
smaller lateral surface areas obtained by AFM relative to the DIS method, have been frequently reported in the literature for swelling and non-swelling clay minerals (Sayed Hassan et al., 2006; Tournassat et al., 2003). Such an effect has been systematically assigned to an underestimation of lateral surfaces when using AFM (Sayed Hassan et al., 2006; Tournassat et al., 2003). However, note that DIS treatment, which is based on the decomposition of low-pressure Ar adsorption isotherms, is strongly dependent on the attribution of the middle ranged adsorption energy component at  $\sim -6.5 \ln(P/P_0)$  (Fig. 3, Table 1). This component is generally attributed to the adsorption on lateral surfaces, although a different attribution or a splitting into two components, which are differently attributed to the basal and lateral surfaces, would strongly modify the values obtained for lateral specific surface areas and  $S_{\text{lat}}/S_{\text{bas}}$  ratios. For the two finest fractions, the differences in the total specific surface areas between the DIS and AFM data (Table 4) are of the same order or smaller than previously reported values (Jodin et al., 2004; Sayed Hassan et al., 2006; Tournassat et al., 2003). This good agreement can be attributed to the reduced polydispersity in the particle size for the different fractions characterized here. Regarding the 10-20  $\mu\text{m}$  size fraction, a significant discrepancy between the AFM and DIS data was noted (Table 4). This difference is attributed to the limited total SSA of this sample, which imposes a level of uncertainty on the specific surface areas obtained by low-pressure Ar adsorption of the same order of the total SSA value itself. This interpretation is supported by a  $\text{N}_2$  BET SSA value of  $<1 \text{ m}^2/\text{g}$  obtained for the same sample (Hubert et al., 2013).

#### 4.1.2. Quantitative comparison between AFM and TEM/OM data

The comparison between AFM and low-pressure Ar adsorption data presented above reveals consistent results regarding the lateral and basal surface areas, particles heights and aspect ratios. Additional in-plane information on the particle shape and particularly the eccentricity of the equivalent surface elliptic shape can be obtained from TEM and OM analyses. For the 10-20  $\mu\text{m}$  fraction, this comparison is useful to definitively address the origin of the difference noticed between the SSAs values determined from AFM or DIS. For the finer fractions (0.1-0.2 and 1-2  $\mu\text{m}$ ), TEM analysis is also necessary because the ellipse dimensions and eccentricity cannot be deduced from the automated processing of the AFM results.

For the 10-20  $\mu\text{m}$  fraction, all of the parameters obtained by OM analysis, i.e., the basal surface, major and minor axis and eccentricity distributions, are in excellent agreement with those derived from AFM data (Figs. 5 and 6, Table 3). Such an agreement between the

two data sets further confirms the accuracy of the particle dimensions derived from AFM results. Moreover, this finding allows for the definitive confirmation of the overestimation of the total SSA values based on low-pressure Ar adsorption data due to the uncertainty ( $\pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$ ) related to the insufficient amount of total surface used in the adsorption cell for this size fraction.

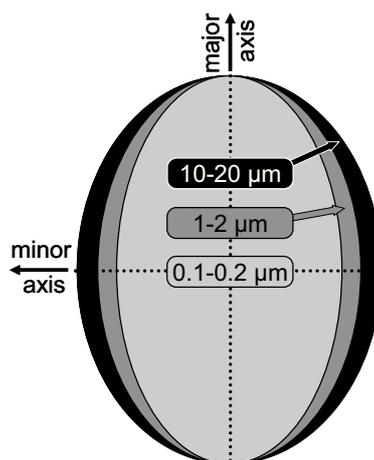


**Fig. 7:** Comparison between the AFM- and TEM-based distributions of the basal surfaces. The TEM-based distribution is normalized to the AFM-based distribution for basal surfaces greater than  $0.02$  and  $0.2 \mu\text{m}^2$  for the  $0.1\text{-}0.2$  and  $1\text{-}2 \mu\text{m}$  size fractions, respectively. The difference between the two distributions is attributed to the fine particles that were not detected in the TEM analysis.

The TEM results for the other two fractions, i.e.,  $0.1\text{-}0.2$  and  $1\text{-}2 \mu\text{m}$ , correspond to much larger basal surfaces and in-plane particles dimensions than those obtained by AFM (Figs. 5 and 6, Table 3). The median values were drastically different (Table 3) with 3- to 4-fold differences observed for the basal surface values and an approximately 2-fold difference

for the particles dimensions when comparing the TEM and AFM data. However, the AFM-based specific surface area values for these two size fractions are in good agreement with those deduced from low-pressure Ar adsorption. If one considers the higher in-plane dimensions as those obtained by TEM analysis with the same aspect ratio determined from AFM data, the total SSAs would dramatically decrease and thus would not be consistent with the DIS data (Tables 3 and 4). Alternatively, the SSA values could be higher if one considers the TEM in-plane dimensions but with a significantly lower aspect ratio (or  $S_{lat}/S_{bas}$  values) of the particles. Again, such an assumption is unrealistic because the  $S_{lat}/S_{bas}$  values obtained by AFM are already lower than those obtained by DIS method (Table 4). Therefore, the noted differences between the TEM and AFM in-plane particles dimensions for these two fractions is likely attributed to an overestimation of the TEM median values. Additional information can be obtained by normalizing the TEM and AFM basal surface distributions. This normalization is shown in Fig. 7 for basal surfaces greater than 0.02 and 0.2  $\mu\text{m}^2$  for the 0.1-0.2 and 1-2  $\mu\text{m}$  size fractions, respectively. Such a comparison indicates that the differences can be attributed to the lack of detection of  $\sim 30$  and  $\sim 70\%$  of the smallest particles for 1-2 and 0.1-0.2  $\mu\text{m}$  fractions, respectively. Two factors may account for the noticed difference and the lack of detection of the smallest particles in the TEM analysis. First, this loss of material could be attributed to the preparation of the samples for TEM analysis. As noticed above, the preparation of the TEM grids was complicated by the tendency of particles to form aggregates. By depositing the TEM grid on the top of a water droplet containing the dispersed particles, one obtains more dispersed particles on the grid, although the obtained preparation may not be fully representative of the entire range of particle sizes. Second, the TEM particle dimension measurement was performed manually, and the noted difference could be related to an operator bias leading to the unintentional selection of largest particles, thereby resulting in the overestimation of the size distribution shown in Figs. 5 and 6.

Although a portion of the smallest particles were not considered during the TEM analysis of the 0.1-0.2 and 1-2  $\mu\text{m}$  fractions, these results can be used to assess the evolution of the eccentricity parameter in the different fractions. As illustrated in Fig. 8 for elliptic particle shapes normalized to an equal major axis length, the eccentricity of the vermiculite particles increases with decreasing size fractions, leading to a slight elongation of particles in the 0.1-0.2  $\mu\text{m}$  size fraction.



**Fig. 8:** Illustration of the in-plane changes in the shapes of the three size fractions. Particles are idealized as equivalent surface elliptic shapes and normalized to the major axis length.

#### 4.2. Assessment of the different size fractions for their use as model systems

##### 4.2.1. Influence of the sonication process

Numerous studies have examined the use of a sonication process for different types of phyllosilicates to reduce the particle size and increase the specific surface area (based on  $N_2$  adsorption; Franco et al., 2003, 2004a, 2004b, 2007; de Haro et al., 2005; Jamil and Palaniandy, 2011; Pérez-Maqueda et al., 2001, 2004; Pérez-Rodríguez et al., 2002; Poyato et al., 2009, 2012; Wiewióra et al., 2003). In the case of the vermiculite from Santa Olalla, sonication was demonstrated to be a very useful method that allowed for a stronger reduction in the particle size while maintaining the unaltered crystal-structure relative to common grinding methods (Pérez-Maqueda et al., 2001, 2004; Wiewióra et al., 2003). Due to the use of different size fractions, the results obtained in the present study present further evidence of a lack of significant effects on the crystal chemistry of Santa Olalla vermiculite due to sonication. In addition, all previous studies on Santa Olalla vermiculite have focused on the characterization of the bulk products resulting from the sonication of an initial powder, i.e., a product that displays a wide range of particle sizes. Without further size separation of the obtained particles, one may consider that certain local modifications in finest particles could be hindered in the analysis of the obtained bulk powder. However, results obtained in the present study confirms that despite the introduction of certain defects in the layer stacking mode for the finest size fraction, as shown by XRD analysis, this process does not induce an amorphization of the structure. Moreover, results from NIR and CEC measurements

confirmed the similar cation distribution in the octahedral sheet of the TOT layer and the similar interlayer cation content (i.e., the similar layer charge) for all fractions.

Geometrical measurements of particles obtained from AFM analysis allow for the identification of the actual size separation for the different fractions. As shown in the distribution histograms of the equivalent surface disk diameters (Fig. 5), the actual particle size limits of the 0.1-0.2  $\mu\text{m}$  fraction was contained within the 0.02-0.2  $\mu\text{m}$  range. For the 1-2 and 10-20  $\mu\text{m}$  fractions, these boundaries were 0.1-1 and 10-40  $\mu\text{m}$ , respectively (Fig. 5). When compared to previously published results, the use of size-selected fractions allows for a broadening of the range of specific surface areas. For example, the results of Pérez-Maqueda et al. (2001) and Wiewióra et al. (2003) indicated that SSA values reached a limit of  $\sim 22 \text{ m}^2/\text{g}$  after 10 h of sonication. The SSA values obtained for the same duration in the present study based on AFM analysis ranged between  $\sim 1$  and  $\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$  for the 10-20 and 0.1-0.2  $\mu\text{m}$  fractions. Moreover, this increase in the exposed surface was obtained for particles having similar aspect ratios. This finding is consistent with the conclusions of Wiewióra et al. (2003) that for sonication durations ranging from 10 to 100 h, a modification in the aspect ratio is not observed for Santa Olalla vermiculite. This feature is particularly interesting for the interpretation of the extent of anisotropy/isotropy of the swelling clay porous media prepared from these different size fractions. Indeed, small-angle neutron scattering results from Hubert et al. (2013) showed that porous medium prepared from the 0.1-0.2  $\mu\text{m}$  fraction exhibited an anisotropic organization, whereas for the coarsest (10-20  $\mu\text{m}$ ) fractions resulted in an almost purely isotropic system. Information derived from numerical modeling of particle sedimentation indicates that only a significant change in aspect ratio (lateral/thickness dimensions of particle) could lead to such a variation in the particle orientation (Coelho et al., 1997; Zou and Yu, 1996). Consequently, results obtained in the present study concerning aspect ratio of particles rather indicate that this parameter does not have a direct influence on the observed contrasted organizations for the different fractions.

This study provides several key insights into the use of these different fractions to investigate fluid transfer anisotropy in a model system of swelling clay porous media. The results show that particles in the different fractions have the same crystal chemistry and the same aspect ratios. Moreover, the use of size-selected fractions allows for the assessment of compounds that have very different surface properties. The range of obtained SSA values covers that obtained for clay minerals encountered in natural sedimentary systems and soil environments. Therefore, the dynamic features of water transfer in these swelling clay porous media will mainly depend on size and shape of the porous network associated with the mutual

organization of the particles. Moreover, concerning the behavior of sorbing species (i.e., cations and anions) during solute transfer, the model must account for the specific sorption properties of the different types of surfaces (i.e., lateral, basal and interlayer surfaces). For this purpose, the morphological characterization of particles performed here can be used to assess the contrasting reactivity of the different size fractions towards sorbing species.

#### 4.2.2. Implications for sorption properties

The variation in the particle morphologies in the different size fractions implies a change in the relative proportions of lateral, basal and interlayer sorption sites, which, in turn can strongly affect the reactive properties of the material towards ions sorption (see discussions in Bradbury and Baeyens, 1997; Tertre et al., 2009, 2011b; Tournassat et al., 2004 among others). For example, the median particle thickness values were 6.1, 45 and 2258 nm for the 0.1-0.2, 1-2 and 10-20  $\mu\text{m}$  size fractions, respectively (Table 3). Considering the layer thickness of vermiculite in the bi-hydrated state ( $LT_{\text{verm.}}^H = 14.34 \text{ \AA}$ ), these values correspond to  $\sim 4$ ,  $\sim 31$  and  $\sim 1579$  individual layers, respectively. Although the ratio between the basal and lateral surfaces is similar for all of the fractions (Table 4), the presence of a small number of layers in the particles of the 0.1-0.2  $\mu\text{m}$  fraction implies a significant increase in the proportion of lateral and basal surfaces relative to the interlayer sorption sites.

Based on the detailed AFM morphological characterization performed here, and mimicking the work of Tournassat et al. (2003), theoretical CEC values can be calculated for the different size fractions. This calculation requires an estimate of the site density on the basal/interlayer ( $\sigma_{B/IS}^H$ ) and lateral ( $\sigma_{LS}^H$ ) surfaces. For the basal/interlayer surfaces, a value of 1.71 sites per  $\text{nm}^2$  was calculated based on the structural formula and cell parameters given by (Argüelles et al. 2010). Regarding the lateral surfaces, an approximate value can be obtained using the calculation performed by Bickmore et al. (2001) for trioctahedral hectorite based on the periodic bond chain (PBC) theory (Tournassat et al., 2003, 2004; White and Zelazny, 1988) and assuming that particles have a hexagonal shape made of (010), (110) and ( $1\bar{1}0$ ) faces. When considering the layer thickness of vermiculite in the bi-hydrated state, the site density for the lateral surfaces ( $\sigma_{LS}^H$ ) is estimated to be  $\sim 12.7$  per  $\text{nm}^2$ . On the basis of AFM measurements, the calculation of the weight-average CEC values (in  $\text{meq}/100 \text{ g}$ ) associated with the interlayer ( $\langle CEC_{IS} \rangle_{AFM}^D$ ), basal ( $\langle CEC_{BS} \rangle_{AFM}^D$ ) and lateral ( $\langle CEC_{LS} \rangle_{AFM}^D$ ) surfaces in dried conditions is obtained as follows:

$$\langle CEC_{LS} \rangle_{AFM}^D = \frac{\sigma_{LS}^H \times M_{verm}^H \times \sum_i^N A_{lat}^i}{M_{verm}^D \times \rho_{verm}^H \times \sum_i^N V^i} \quad \text{Eq. (7)}$$

$$\langle CEC_{BS} \rangle_{AFM}^D = \frac{\sigma_{B/IS}^H \times M_{verm}^H \times \sum_i^N A_{bas}^i}{M_{verm}^D \times \rho_{verm}^H \times \sum_i^N V^i} \quad \text{Eq. (8)}$$

$$\langle CEC_{IS} \rangle_{AFM}^D = \frac{\sigma_{B/IS}^H \times M_{verm}^H \times \sum_i^N (h_{max}^i / LT_{verm}^H - 1) \times A_{bas}^i}{M_{verm}^D \times \rho_{verm}^H \times \sum_i^N V^i} \quad \text{Eq. (9)}$$

where  $h_{max}^i$  corresponds to the thickness of a particle  $i$ . Thus,  $(h_{max}^i / LT_{verm}^H - 1) \times A_{bas}^i$  corresponds to the interlayer surface of a particle after the subtraction of the surfaces contributing to the basal sites. The remaining symbols are defined above.

**Table 5:** Comparison between the experimental and calculated cation exchange capacities.

Fraction	0.1-0.2 $\mu\text{m}$	1-2 $\mu\text{m}$	10-20 $\mu\text{m}$
Experimental CEC (meq/100g) at pH=7	220	212	176
Total theoretical CEC (meq/100g)	258.2	221.1	213.7
<i>from interlayer surfaces</i> $\langle CEC_{IS} \rangle_{AFM}^D$	188.2	209.6	213.4
<i>from basal surfaces</i> $\langle CEC_{BS} \rangle_{AFM}^D$	25.3	3.9	0.1
<i>from lateral surfaces</i> $\langle CEC_{LS} \rangle_{AFM}^D$	44.7	7.5	0.2
Theoretical lateral/Total CEC	17.3 %	3.4 %	0.1 %

As shown in Table 5, a decrease in the particle size induces an increase in the total calculated CEC value from  $\sim 210$  to  $\sim 260$  meq/100 g for the 10-20 and 0.1-0.2  $\mu\text{m}$  size fractions, respectively. In the case of the coarsest (10-20  $\mu\text{m}$ ) fraction, the total CEC corresponds almost exclusively to the interlayer sorption sites, whereas for the finest fraction, a large contribution of external surfaces (lateral + basal) is observed. Note that for this latter fraction, the relative contribution of the lateral surfaces to the total CEC of approximately 17% is consistent with the empirical value of 10–15% that is commonly used to model chemical sorption experiments (Fletcher et Sposito, 1989; Tertre et al., 2011b, 2012; Tournassat et al., 2003, 2004; among others). Despite the estimated uncertainty of the

experimental CECs of 10% (including the reproducibility, analytical error and uncertainty related to the correction from dissolution), one may compare these values with those calculated based on the particle morphologies (Table 5). As mentioned above, additional XRD results indicated an incomplete  $\text{NH}_4$ -for-Mg exchange in the interlayer of the 10-20  $\mu\text{m}$  fraction. Regarding the 1-2 and 0.1-0.2  $\mu\text{m}$  fractions, one may tentatively attribute the slight increase in the CEC values between these two fractions to the difference in particle morphology. Such an effect has been reported in the case of size-selected saponite samples for which an increase in CEC value from  $\sim 69$  to  $\sim 81$  meq/100 g was reported for 1-2 and  $<0.05$   $\mu\text{m}$  size fractions, respectively (Grim, 1953). For the two finest fractions investigated here, XRD results after  $\text{NH}_4$  exchange revealed that all of the interlayer sorption sites were probed. Due to their similar surface properties and interlayer sites, basal sites can also be considered as having exchanged during CEC measurements. As a consequence, the difference between the experimental and calculated CEC values can be attributed to an extremely limited extent of  $\text{NH}_4^+$  sorption on the lateral sites (Table 5). This finding appears logical considering the pH at which the CECs were measured (pH=7). For example, a  $\text{pK}_{a2}$  value for  $>\text{MgOH}$  sites on lateral surfaces of approximately 12 (Sverjensky and Sahai, 1998) suggests a systematic protonation of these sites at pH=7, thereby precluding them from exchange with  $\text{NH}_4^+$  and excluding them from detection in the CEC measurements. Similarly, reported  $\text{pK}_{a2}$  values for  $>\text{SiOH}$  and  $>\text{AlOH}$  sites are between 8 and 10 and between 10 and 12, respectively (Sverjensky and Sahai, 1998), suggesting that these two types of edge sites are also likely not fully probed during CEC measurements at pH=7.

Future investigations will be performed to improve the interpretation of vermiculite sorption isotherms on the basis of the morphological characterization of particles performed here. This work will be achieved through the experimental measurement of a full Na/H sorption isotherm for each size fraction. The use of Na-saturated vermiculite samples will allow for the discrimination between cations resulting from interlayer desorption and those resulting from clay dissolution. Moreover, equilibration at different pH values will allow for the probing of contrasting lateral site contributions (e.g.,  $>\text{MgOH}$  vs.  $>\text{SiOH}$ ). The obtained isotherms will be interpreted based on the morphological constraints determined here while allowing for the estimation of the contribution of the different edge sorption sites during the ion-exchange process.

---

## Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge Jacques Ranger for kindly providing the vermiculite samples used in this study. The results presented here were obtained during the post-doctoral term of M.X.R., which was granted and financially supported by a French ANR "Jeunes Chercheurs" program (contract no. ANR-09-JCJC-0106-PorousClay).

## References

Abràmoff, M.D., Magalhães, P.J., Ram, S.J., 2004. Image Processing with ImageJ. *Biophotonics Int.* 11, 36-42.

Alcover, J.F., Gatineau, L., 1980. Structure de l'espace interlamellaire de la vermiculite Mg bicouche. *Clay Miner.* 15, 25-35.

Argüelles, A., Leoni, M., Blanco, J.A., Marcos, C., 2010. Semi-ordered crystalline structure of the Santa Olalla vermiculite inferred from X-ray powder diffraction. *Am. Mineral.* 95, 126-134.

Bardot, F., Villiéras, F., Michot, L.J., François, M., Gérard, G., Cases, J.M., 1998. High resolution gas adsorption study on illites permuted with various cations: assesment of surface energetic properties. *J. Dispersion Sci. Technol.* 19, 739-759.

Bickmore, B.R., Bosbach, D., Hochella, M.F., Jr., Charlet, L., Rufe, E., 2001. In situ atomic force microscopy study of hectorite and nontronite dissolution: Implications for phyllosilicate edge surface structures and dissolution mechanisms. *Am. Mineral.* 86, 411-423.

Bickmore, B.R., Nagy, K.L., Sandlin, P.E., Crater, T.S., 2002. Quantifying surface areas of clays by atomic force microscopy. *Am. Mineral.* 87, 780-783.

Bradbury, M.H., Baeyens, B., 1997. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Namontmorillonite. Part II: modeling. *J. Contam. Hydrol.* 27, 223-248.

de la Calle, C., Pezerat, H., Gasperin, M., 1977. Problèmes d'ordre désordre dans les vermiculites-Structure du minéral calcique hydraté à 2 couches. *Journal de Physique* 38, 128-133.

de la Calle, C., Suquet, H., Dubernat, J., Pezerat, H., 1978. Mode d'Empilement des feuilletts dans les vermiculites hydratées à « deux couches ». *Clay Miner.* 13, 275-297.

de la Calle, C., Suquet, H., Pezerat, H., 1985. Vermiculites hydratées à une couche. *Clay Miner.* 20, 221-230.

- de la Calle, C., Suquet, H., 1988. Vermiculite, in: Bailey, S.W., (Ed.), *Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas)*, Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Chantilly, Virginia, 19, pp. 455-496.
- de la Calle, C., Suquet, H., Pons, C.H., 1988. Stacking order in a 14.30 Å Mg-vermiculite. *Clays Clay Miner.* 36, 481-490.
- Cebula, D.J., Thomas, R.K., Middleton, S., Ottewill, R.H., White, J.W., 1979. Neutron-Diffraction from Clay-Water Systems. *Clays Clay Miner.* 27, 39-52.
- Coelho, D., Thovert, J.F., Adler, P.M., 1997. Geometrical and transport properties of random packings of spheres and aspherical particles. *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.* 55, 1959-1978.
- Dixon, J.B., Weed, S.B., 1989. *Minerals in Soil Environments*. n° 1. Soil Science Society of America Inc. USA. , Madison.
- 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., Sakharov, B.A., Michot, L.J., Delville, A., Bauer, A., Grangeon, S., Frapper, G., Jimenez-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. Towards a precise coupling between molecular simulations and diffraction data. *J. Phys. Chem. C* 115, 1867-1881.
- Fletcher, P., Sposito, G., 1989. The chemical modeling of clay/electrolyte interactions for montmorillonite. *Clay Miner.* 24, 375-391.
- Franco, F., Pérez-Maqueda, L.A., Pérez-Rodríguez, J.L., 2003. In situ atomic force microscopy study of hectorite and nontronite dissolution: Implications for phyllosilicate edge surface structures and dissolution mechanisms. *Thermochim. Acta* 404, 71-79.
- Franco, F., Pérez-Maqueda, L.A., Pérez-Rodríguez, J.L., 2004a. The effect of ultrasound on the particle size and structural disorder of a well-ordered kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.* 274, 107-117.
- Franco, F., Pérez-Maqueda, L.A., Pérez-Rodríguez, J.L., 2004b. Influence of the particle-size reduction by ultrasound treatment on the dehydroxylation process of kaolinites. *J. Therm. Anal. Calorim.* 78, 1043-1055.

- Franco, F., Cecila, J.A., Pérez-Maqueda, L.A., Pérez-Rodríguez, J.L., Gomes, C.S.F., 2007. Particle-size reduction of dickite by ultrasound treatments: Effect on the structure, shape and particle-size distribution. *Appl. Clay Sci.* 35, 119-127.
- González García, F., García Ramos, G., 1960. On the genesis and transformations of vermiculite. *Transactions 7th International Congress of Soil Science, Madison, Wisconsin. International Society of Soil Science* 4, 482-491.
- Grim, R.E., 1953. *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill Book Company, New York.
- Gruner, J.W., 1934. The structures of vermiculites and their collapse by dehydration. *Am. Mineral.* 19, 557-575.
- Hall, P.L., Harrison, R., Hayes, M.H.B., Tuck, J.J., Ross, D.K., 1983. Particle orientation distributions and stacking arrangements in size-fractionated montmorillonite measured by neutron and X-ray diffraction. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 79, 1687-1700.
- de Haro, M.C.J., Pérez-Rodríguez, J.L., Poyato, J., Pérez-Maqueda, L.A., Ramírez-Valle, V., Justo, A., Lerf, A., Wagner, F.E., 2005. Effect of ultrasound on preparation of porous materials from vermiculite. *Appl. Clay Sci.* 30, 11-20.
- Harris, G.L., Nicholls, P.H., Bailey, S.W., Howse, K.R., Mason, D.J., 1994. Factors influencing the loss of pesticides in drainage from a cracking clay soil. *J. Hydrol.* 159, 235-253.
- Horcas, I., Fernández, R., Gómez-Rodríguez, J.M., Colchero, J., Gómez-Herrero, J., Baro, A.M., 2007. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* 78, 013705/1-013705/8.
- Hubert, F., Caner, L., Meunier, A., Ferrage, E., 2012. Unraveling complex <2  $\mu\text{m}$  clay mineralogy from soils using X-ray diffraction profile modeling on particle-size sub-fractions: Implications for soil pedogenesis and reactivity. *Am. Mineral.* 97, 384-398.
- Hubert, F., Bihannic, I., Prêt, D., Tertre, E., Nauleau, B., Pelletier, M., Demé, B., Ferrage, E., 2013. Investigating the anisotropic features of particle orientation in synthetic swelling clay porous media. *Microporous Mesoporous Mater.* Submitted.
- Jamil, N.H., Palaniandy, S., 2011. Comparative study of water-based and acid-based sonications on structural changes of talc. *Appl. Clay Sci.* 51, 399-406.

Jodin, M.-C., Gaboriaud, F., Humbert, B., 2004. Repercussions of size heterogeneity on the measurement of specific surface areas of colloidal minerals: Combination of macroscopic and microscopic analyses. *Am. Mineral.* 89, 1456-1462.

Madejová, J., Balan, E., Petit, S., 2010. Application of vibrational spectroscopy to the characterization of phyllosilicates and other industrial minerals. *Advances in the characterization of Industrial Minerals*, G. Christidis (Ed.), 9, Mineralogical Society.

Marcos, C., Argüelles, A., Ruíz-Conde, A., Sánchez-Soto, P.J., Blanco, J.A., 2003. Study of the dehydration process of vermiculites by applying a vacuum pressure: Formation of interstratified phases. *Mineral. Mag.* 67, 1253-1268.

Michot, L.J., François, M., Cases J.M., 1990. Continuous procedure for gas adsorption. A mean to study surface heterogeneity. *Langmuir* 6, 677-681.

Michot, L.J., Villiéras F., 2002. Assessment of surface energetic heterogeneity of synthetic Na-Saponites. The role of layer charge. *Clay Miner.* 37, 39-57.

Pérez-Maqueda, L.A., Caneo, O.B., Poyato, J., Pérez-Rodríguez, J.L., 2001. Preparation and characterization of micron and sub-micron sized vermiculite. *Phys. Chem. Miner.* 28, 61-66.

Pérez-Maqueda, L.A., Jiménez de Haro, M.C., Poyato, J., Pérez-Rodríguez, J.L., 2004. Comparative study of ground and sonicated vermiculite. *J. Mater. Sci.* 39, 5347-5351.

Pérez-Rodríguez, J.L., Carrera, F., Poyato, J., Pérez-Maqueda, L.A., 2002. Sonication as a tool for preparing nanometric vermiculite particles. *Nanotechnology* 13, 382-387.

Petit, S., Martin, F., Wiewióra, A., de Parseval, P., Decarreau, A., 2004. Crystal-chemistry of talcs: a NIR and MIR spectroscopic approach. *Am. Mineral.* 89, 319-326.

Poyato, J., Perez-Rodriguez, J.L., Ramírez-Valle, V., Lurf, A., Wagner, F.E., 2009. Sonication induced reduction of the Ojen (Andalucia, Spain) vermiculite. *Ultrason. Sonochem.* 16, 570-576.

Poyato, J., Perez-Rodriguez, J.L., Lurf, A., Wagner, F.E., 2012. Sonication induced reduction of the Ojen (Andalucia, Spain) vermiculite under air and under nitrogen. *Ultrason. Sonochem.* 19, 373-375.

Rasband, W.S., 1997. ImageJ, U.S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, [imagej.nih.gov/ij/](http://imagej.nih.gov/ij/), 1997-2011 (last accessed on 07/02/2012).

- Sayed Hassan, M., Villiéras, F., Gaboriaud, F., Razafitianamaharavo, A., 2006. AFM and low-pressure argon adsorption analysis of geometrical properties of phyllosilicates. *J. Colloid Interface Sci.* 296, 614-623.
- Stucki, J.W., Banwart, W.L., 1980. *Advanced Chemical Methods for Soil and Clay Minerals Research. Series C: Mathematical and Physical Sciences*, 63. D. Reidel Publishing Company, Boston.
- Suquet, H., 1978. Propriétés de gonflement et structure de la saponite. Comparaison avec la vermiculite. Ph.D. thesis, Université Paris VI, France.
- Suquet, H., De la Calle, C., Pezerat, H., 1975. Swelling and structural organization of saponite. *Clays Clay Miner.* 23, 1-9.
- Suquet, H., Pezerat, H., 1987. Parameters influencing layer stacking types in saponite and vermiculite: a review. *Clays Clay Miner.* 35, 353-362.
- Sutheimer, S.H., Maurice, P.A., Zhou, Q., 1999. Dissolution of well- and poorly crystallized kaolinites: Al speciation and effects of surface characteristics. *Am. Mineral.* 84, 620-628.
- Sverjensky, D.A., Sahai, N., 1998. Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 3773-3797.
- Tertre, E., Beaucaire, C., Coreau, N., Juery, A., 2009. Modeling Zn(II) sorption onto clayey sediments using a multi-site ion exchange model. *Appl. Geochem.* 24, 1852-1861.
- Tertre, E., Prêt, D., Ferrage, E., 2011a. Influence of the ionic strength and solid/solution ratio on Ca(II)-for-Na<sup>+</sup> exchange on montmorillonite. Part 1: Chemical measurements, thermodynamic modeling and potential implications for trace elements geochemistry. *J. Colloid Interf. Sci.* 353, 248-256.
- Tertre, E., Ferrage, E., Bihannic, I., Michot, L.J., Prêt, D., 2011b. Influence of the ionic strength and solid/solution ratio on Ca(II)-for-Na<sup>+</sup> exchange on montmorillonite. Part 2: Understanding the effect of m/V ratio. Implications for pore water composition and element transport in natural media. *J. Colloid Interf. Sci.* 363, 334-347.
- Tertre, E., Hubert, F., Bruzac, S., Pacreau, M., Ferrage, E., Prêt, D., 2012. Ion-exchange reactions on clay minerals coupled with advection/dispersion processes. Application to Na<sup>+</sup>/Ca(II) exchange on vermiculite: reactive-transport modeling, batch and mix-flow reactor experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* Submitted.

- Tessier, D., Bouzigues, B., Favrot, J.C., Valles, V., 1992. Influence of Decimetric Microrelief on Clay Texture Evolution of Hydromorphic Soils of the Garonne River - Differentiation of Vertic and Prismatic Structures. *C. R. Acad. Sci. Paris, Série II* 315, 1027-1032.
- Tournassat, C., Neaman, A., Villiéras, F., Bosbach, D., Charlet, L., 2003. Nanomorphology of montmorillonite particles: estimation of the edge sorption site density by low-pressure gas adsorption and AFM observations. *Amer. Mineral.*, 88, 1989-1995.
- Tournassat, C., Ferrage, E., Poinsignon, C., Charlet, L., 2004. The titration of clay minerals. Part II. Structural-based model and implications for clay reactivity. *J. Colloid Interface Sci.* 273, 234-246.
- Vasseur, G., Djeran-Maigre, I., Grunberger, D., Rousset, G., Tessier, D., Velde, B., 1995. Evolution of Structural and Physical Parameters of Clays During Experimental Compaction. *Marine Pet. Geol.* 12, 941-954.
- Villiéras, F., Cases, J.M., François, M., Michot, L.J., Thomas, F., 1992. Texture and surface energetic heterogeneity of solids from modeling of low pressure gas adsorption isotherms. *Langmuir* 8, 1789-1795.
- Villiéras, F., Michot, L.J., Bardot, F., Cases, J.M., François, M., Rudzinski, W., 1997. An improved Derivative Isotherm Summation method to study surface heterogeneity of clay minerals. *Langmuir* 13, 1104-1117.
- White, G.N., Zelazny, L.W., 1988. Analysis and implications of the edge structure of dioctahedral phyllosilicates. *Clays Clay Miner.* 36, 141-146.
- Wiewióra, F., Pérez-Rodríguez, J.L., Pérez-Maqueda, L.A., Drapała, J., 2003. Particle size distribution in sonicated high- and low-charge vermiculites. *Appl. Clay Sci.* 24, 51-58.
- Zou, R.P., Yu, A.B., 1996. Evaluation of the packing characteristics of mono-sized non-spherical particles. *Powder Technol.* 88, 71-79.



**Résumé :**

La plupart des données existantes de diffusion d'eau et de solutés sont obtenues pour des roches argileuses extrêmement complexes ou des échantillons en apparence plus simples préparés à base d'argiles gonflantes sodiques de type smectite. Ces dernières pouvant présenter des organisations très variables et encore mal comprises (phase gel-floc-suspension stable) en conditions saturées, il reste très difficile de contraindre les modèles à double milieu (eau porale ou interfoliaire) parfois avancés pour interpréter des expériences de diffusion. Un système modèle d'argiles gonflantes reflétant réellement un double milieu a pu être obtenu à partir de trois fractions granulométriques d'une vermiculite-Na. Celles-ci ne présentent pas de phase gel en conditions saturées mais des particules bien définies dont la morphologie et l'organisation ont pu être caractérisées. Un dispositif de diffusion a été développé afin d'étudier la diffusion de HDO et Br<sup>-</sup> pour ces différentes fractions en fonction de la porosité. L'avantage majeur de ce dispositif est de pouvoir préparer des échantillons par sédimentation analysables en tomographie de rayons X afin de valider leur homogénéité organisationnelle ; hypothèse considérée dans les modélisations. Les résultats obtenus démontrent que cette nouvelle voie de préparation conduit à des échantillons plus homogènes par rapport aux méthodes classiques. Les premières perspectives quant à l'utilisation de ces doubles milieux modèles se dégagent à travers les premiers résultats de diffusion obtenus puisque leurs caractéristiques géométriques parfaitement contrôlées peuvent permettre de pondérer l'impact des différents processus de transport potentiels.

**Abstract :**

Most of existing data on diffusion of water and solutes were obtained either on extremely complex clayey rocks or on seemingly more simple samples prepared from sodium-saturated swelling clay minerals, namely smectites. Because these latter can exhibit in water-saturated conditions various organizations not yet fully understood (gel phase-floc-stable suspension), it is still difficult to constrain dual-porosity media modeling (pore or interlayer water) sometimes considered for interpreting results from diffusion experiments. A model system for swelling clay minerals, mimicking a true dual-porosity medium, was obtained by using three size fractions of a Na-vermiculite. These fractions do not exhibit gel-like behavior in water-saturated conditions but rather well defined particles, whose morphology and organization have been characterized. An experimental set-up was designed for the investigation of HDO and Br<sup>-</sup> diffusion in these size fractions as a function of porosity. The main advantage of this set-up is that it allows assessing for the organizational homogeneity of a sample prepared by sedimentation through X-ray tomography measurements; an assumption considered for diffusion modeling. The obtained results showed that this new method for sample preparation leads to more homogeneous samples as compared to classical procedures. The first perspectives concerning the use of these dual-porosity model systems are drawn from the first diffusion results obtained, as the well-controlled geometrical characteristics of these model systems successfully help in balancing the contribution of the different potential transport processes.