

Structure et dynamique de l'eau confinée dans les matériaux géologiques

Le cas des argiles gonflantes

Éric Ferrage, Baptiste Dazas, Bruno Lanson, Mónica Jiménez-Ruiz, Alfred Delville et Laurent J. Michot

Résumé L'eau confinée dans les minéraux argileux gonflants représente une part importante de l'eau douce à la surface de la Terre. Du fait de son interaction avec les surfaces minérales, cette eau possède des propriétés organisationnelles et dynamiques mal connues et le plus souvent intermédiaires entre celles de l'eau solide et de l'eau liquide. Cet article présente comment la combinaison de méthodes expérimentales et numériques permet de mieux cerner la nature hétérogène du confinement des molécules d'eau dans les argiles gonflantes ainsi que leur organisation et leur dynamique au contact de ces surfaces minérales naturelles.

Mots-clés **Minéraux argileux gonflants, eau confinée, structure, dynamique, diffraction des rayons X et des neutrons, interstratification, modélisation moléculaire.**

Abstract **Structure and dynamics of water confined in geological materials: the case of swelling clay minerals**
Water confined in swelling clay minerals represent a large contribution to fresh water at the Earth's surface. Due to their interactions with mineral surfaces, little is known regarding structural and dynamical properties of these water molecules, which most often display intermediate properties between solid (ice) and liquid water. This paper describes the combination of experimental and numerical methods in an effort to unravel the heterogeneous nature of confined water in swelling clay minerals, as well as its organization and dynamics when in contact with natural mineral surfaces.

Keywords **Swelling clay minerals, confined water, structure, dynamic, X-ray and neutron diffraction, interstratification, molecular simulation.**

À la surface de la Terre, l'eau est présente à la fois sous forme salée et douce. Si les états solide (glace) et liquide sont prépondérants, l'eau est aussi impliquée dans l'hydratation des surfaces des phases organiques et inorganiques constitutives des roches et des sols. Les argiles gonflantes sont des phyllosilicates ubiquistes dans les environnements terrestres et marins et systématiquement présents dans les sols et roches sédimentaires. Ces minéraux sont le plus souvent formés de particules lamellaires poreuses de petite taille ($< 2 \mu\text{m}$), ce qui leur confère une grande surface réactive ($\sim 700\text{-}800 \text{ m}^2/\text{g}$) vis-à-vis de l'adsorption d'eau. À titre d'illustration, le volume d'un dé à jeu d'argile gonflante développe une surface équivalente à celle d'un terrain de rugby. En lien avec cette propriété unique et la présence de ces minéraux dans la plupart des roches constitutives des deux premiers kilomètres de la croûte terrestre, l'eau associée à l'hydratation des argiles gonflantes est estimée à dix fois la quantité d'eau douce présente dans tous les lacs à la surface de la Terre ou encore à deux fois la quantité totale d'eau potable.

La structure cristalline des argiles gonflantes est constituée de deux couches tétraédriques (T) silicatées de part et d'autre d'une couche octaédrique (O) alumineuse ou magnésienne (feuillelet TOT, *figure 1*). Du fait de substitutions isomorphiques dans les différentes couches par des cations de valence moindre, dont la nature et la quantité déterminent le

nom du minéral (montmorillonite, beidellite, nontronite, saponite, hectorite, vermiculite, etc.), le feuillelet TOT présente une charge négative. Cette charge est compensée par la présence de cations échangeables dans l'espace interfoliaire dont la valence et la taille contrôlent l'hydratation de l'espace interfoliaire et le gonflement de la structure. En fonction de l'humidité relative environnante, la structure cristalline de ces argiles présente un gonflement séquentiel correspondant à l'intercalation de 0, 1, 2 ou plus rarement 3 plans d'eau dans l'espace interfoliaire (*figure 1*). Conséquence de cette intercalation, la quantité d'eau dans les argiles gonflantes peut représenter jusqu'à 30 % de la masse du matériau.

Les propriétés structurales et dynamiques des molécules d'eau interfoliaires sont impactées par le confinement, conduisant à des propriétés intermédiaires entre celles connues pour les états solide et liquide de l'eau. Ces modifications de propriétés des molécules d'eau sont liées (i) à leur confinement bidimensionnel à l'échelle nanométrique entre deux feuillelets TOT, (ii) à leur polarisation à la surface du feuillelet TOT en lien avec le champ électrostatique négatif imposé par ce dernier ($-0,1$ à $-0,3 \text{ C/m}^2$), et (iii) à leurs interactions avec les cations interfoliaires. Le confinement et les modifications des propriétés structurales de l'eau dans les argiles gonflantes influent alors fortement sur le comportement dynamique de ces molécules d'eau. À plus grande échelle,

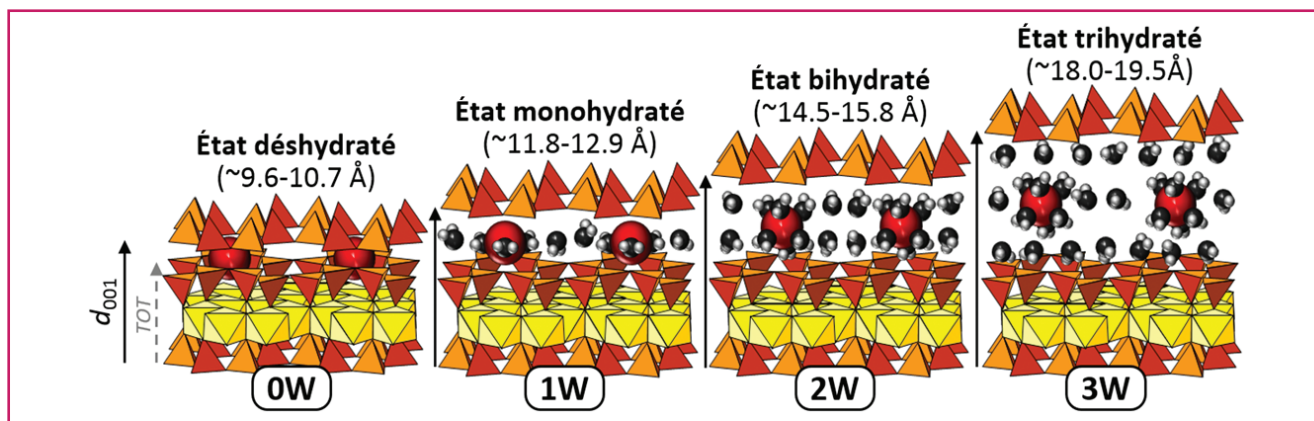


Figure 1 - Représentation simplifiée de la structure cristalline des différents hydrates dans les argiles gonflantes. État déshydraté (0W), monohydraté (1W), bihydraté (2W) et trihydraté (3W) et leur épaisseur caractéristique (aussi nommée distance basale, décrite par le paramètre d_{001}).

ce confinement bidimensionnel induit une forte dépendance directionnelle des processus de migration de l'eau et des solutés dans les matériaux géologiques contenant des argiles gonflantes tels que les roches ou les sols. Par ailleurs, cette propriété est à l'origine de l'utilisation des argiles gonflantes dans des barrières argileuses pour la gestion des déchets municipaux, industriels et radioactifs.

Du fait de l'important stock d'eau que représente l'eau d'hydratation des argiles gonflantes à la surface de la Terre, nos travaux visent à mieux comprendre les propriétés structurales et dynamiques de cette eau confinée dans l'espace interfoliaire. Ce travail repose sur une méthodologie couplant expérimentations et simulations. Les expérimentations sont cruciales pour prendre en compte l'hétérogénéité des échantillons naturels. Les simulations fournissent quant à elles des informations mécanistiques pour une interprétation approfondie des données expérimentales. De plus, une fois validées par l'expérience, ces simulations peuvent être utilisées pour prédire des propriétés structurales et dynamiques de l'eau dans des conditions ou à des échéances difficiles à atteindre expérimentalement.

Organisation de l'eau dans les argiles gonflantes

Le gonflement, ou dégonflement, séquentiel des argiles gonflantes *via* l'intercalation de plans de molécules d'eau (figure 1) en réponse aux variations d'humidité relative ou de température a été mis en évidence dès les années 1930 par l'analyse des diffractogrammes de rayons X expérimentaux [1]. Sur la base de leur distance basale (classiquement déterminée par la position de la raie (001), *i.e.* d_{001}), différents feuillets, correspondant aux différents états d'hydratation, ont été définis : état déshydraté (0W, $d_{001} = 9,6-10,7$ Å), monohydraté (1W, $d_{001} = 11,8-12,9$ Å), bihydraté (2W, $d_{001} = 14,5-15,8$ Å) et trihydraté (3W, $d_{001} = 18,0-19,5$ Å).

Cependant, les hétérogénéités cristallographiques dans la localisation de la charge foliaire (charges distribuées entre couches tétraédriques ou octaédriques) et/ou dans la quantité de charge (d'un feuillet à l'autre ou bien au sein d'un même feuillet) conduisent le plus souvent à la coexistence de plusieurs états d'hydratation au sein des cristaux. Les structures interstratifiées qui résultent de ces hétérogénéités d'hydratation possèdent une signature diffractométrique complexe qui limite l'analyse détaillée de la structure de l'eau interfoliaire. L'analyse quantitative des hétérogénéités d'hydratation

représente alors un préalable indispensable pour étudier finement la structure de l'eau dans les différents hydrates.

Pour pallier l'hétérogénéité chimique des argiles naturelles, nos travaux se sont focalisés sur l'utilisation d'échantillons de saponites synthétiques, de formule structurale générale $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{Mg}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{M}^+_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $0,80 < x < 2,0$. Pour ce type d'argile gonflante, la charge x du feuillet TOT provient de substitutions du silicium par de l'aluminium dans les couches tétraédriques. Cette charge x est compensée par la présence d'un cation (noté M^+) dans l'espace interfoliaire qui contient aussi n molécules d'eau.

Hétérogénéités d'hydratation des argiles gonflantes - Interstratification des hydrates

L'analyse fine de l'organisation de l'eau confinée dans les argiles gonflantes requiert au préalable l'étude de leurs propriétés d'hydratation. Il s'agit notamment de détecter la coexistence au sein des mêmes cristaux de plusieurs types de feuillets avec des états d'hydratation contrastés et d'en quantifier les proportions.

Ce type d'analyse est illustré en figure 2 pour une saponite sodique de formule structurale $(\text{Si}_{7,2}\text{Al}_{0,8})\text{Mg}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}^+_{0,8} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ le long d'une isotherme de désorption de vapeur d'eau [2]. L'étude qualitative des raies 00 l sur les diffractogrammes de rayons X expérimentaux pour les argiles gonflantes repose le plus souvent sur la mesure, dans la plage angulaire $2-10^\circ 2\theta$ $\text{CuK}\alpha$, de la position de la raie 001 (*i.e.* d_{001}), valeur classiquement utilisée pour déterminer l'état d'hydratation du minéral (figure 1). En général, cette analyse suppose une structure périodique composée à 100 % du même type de feuillets. Dans ce cas, les positions des harmoniques 00 l vérifient la relation $d_{001} = l x d_{00l}$ et la série de raies 00 l est dite « rationnelle ». À titre d'exemple, après un équilibre à une humidité relative de 75 % (figure 2A), le diffractogramme de rayons X de l'échantillon de saponite présente une série de huit raies 00 l (*i.e.* 001, 002, ..., 008 respectivement à 15,29 Å, 7,65 Å, ..., 1,91 Å) dont le produit $l x d_{00l}$ conduit systématiquement à une valeur proche de 15,3 Å, caractéristique d'une structure composée principalement de feuillets bihydratés (2W). Pour le même échantillon, l'équilibre à une humidité relative de 26 % (figure 2C) conduit à un diffractogramme présentant six raies 00 l dont le produit $l x d_{00l}$ indique la présence d'une structure composée essentiellement de feuillets monohydratés (1W) ayant une distance basale de ~ 12,4 Å. La présence d'hétérogénéités d'hydratation,

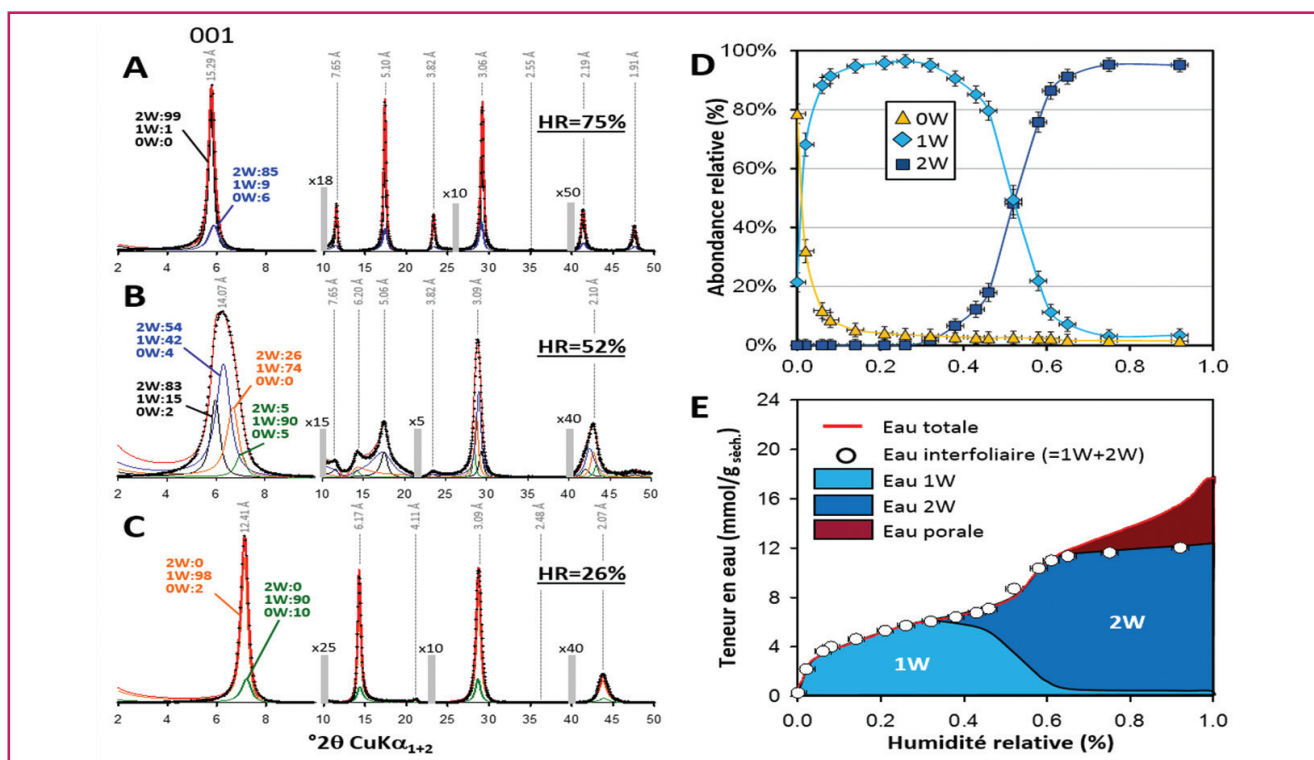


Figure 2 - Quantification des hétérogénéités d'hydratation dans les argiles gonflantes par diffraction des rayons X [2]. (A) à (C) Diffractogrammes expérimentaux (croix) enregistrés pour un échantillon de saponite sodique après équilibre à une humidité relative (HR) respectivement de 75, 52 et 26 %. Les positions des différents raies 00 l sont indiquées en gris. Les barres verticales grises indiquent un changement d'intensité par rapport à la région angulaire 2-10°2 θ . Les profils expérimentaux sont reproduits (ligne rouge) en considérant une sommation de plusieurs profils de diffraction théoriques calculés pour des structures présentant une interstratification de feuillets déshydratés (0W), monohydratés (1W) et bihydratés (2W) en proportion variable. (D) Évolution de la proportion relative des différents hydrates obtenue par modélisation des diffractogrammes de rayons X expérimentaux en fonction de l'humidité relative. (E) Bilan de distribution des différents types de confinement de l'eau (eau 1W, eau 2W, eau porale) en fonction de l'humidité relative.

impliquant la présence de structures interstratifiées, peut aussi être révélée qualitativement par diffraction des rayons X. Selon Méring [3], dans le cas d'une structure avec une interstratification aléatoire de deux types de feuillets ayant des distances basales (ou états d'hydratation) contrastées, les positions des raies 00 l de diffraction résultantes seront situées entre les positions des raies correspondant à chacune des structures périodiques. Ceci induit une perte de rationalité ($d_{001} \neq l \times d_{00l}$) et la série de raies 00 l est alors dite « irrationnelle ». Selon ce même principe, plus les positions 00 l des pôles purs sont éloignées, plus les raies de diffraction résultantes sont larges et peu intenses. Dans le cas de l'échantillon de saponite, l'interstratification est nettement visible sur le diffractogramme obtenu à une humidité relative de 52% (figure 2B). Ce diffractogramme présente une irrationalité importante dans les positions des raies 00 l de diffraction (*i.e.* $l \times d_{00l} \neq d_{001}$). L'élargissement important de la raie 001 et sa position à $\sim 14,1$ Å, intermédiaire entre celles des feuillets 1W et 2W, traduit également l'interstratification de ces deux types de feuillets.

L'analyse de la rationalité (*i.e.* $l \times d_{00l}$ vs. d_{001}) mais aussi de la forme des raies de diffraction X génère ainsi une information bien plus pertinente que la seule mesure de la valeur de d_{001} et peut permettre d'identifier la nature interstratifiée des structures cristallines observées et aux feuillets concernés. Cependant, cette analyse qualitative reste insuffisante pour quantifier les différents types de molécules d'eau (par ex. eau confinée dans des feuillets 1W et 2W) que seule la modélisation des raies 00 l de diffraction des rayons X expérimentaux permet d'appréhender. Cette modélisation (figure 2A-C)

est réalisée en utilisant des algorithmes de calcul spécifiques [4]. Elle permet de rendre compte de la structure des différents hydrates (distance basale et quantité d'eau des différents feuillets), ainsi que de la composition (proportion relative des différents hydrates) et du type d'interstratification (ségréguée, aléatoire ou ordonnée). Les diffractogrammes ainsi calculés sont comparés aux profils expérimentaux jusqu'à une reproduction la plus fidèle possible de ces derniers par une approche essai-erreur. Du fait de l'hétérogénéité intrinsèque des échantillons, plusieurs structures aléatoirement interstratifiées sont le plus souvent nécessaires pour reproduire les diffractogrammes expérimentaux (figure 2A-C) [5]. Sur la base du modèle structural obtenu, la proportion relative des feuillets 0, 1 ou 2W coexistant pour chaque diffractogramme est extraite. Par répétition de l'expérience à différentes valeurs d'humidité relative, l'évolution de la contribution des différents hydrates peut être tracée le long d'une isotherme d'adsorption ou de désorption de vapeur d'eau (figure 2D). À noter que, comme dans tout exercice de modélisation, la question de l'unicité du modèle structural se pose. Cependant, la répétition de l'exercice de modélisation sur le même échantillon après équilibre à différentes humidités relatives impose des contraintes fortes sur la validation des modèles structuraux obtenus (+/- 5 % sur les proportions de feuillets). Les quantités d'eau issues de la modélisation des raies 00 l de diffraction des rayons X peuvent également être comparées avec les quantités d'eau globales obtenues par gravimétrie de désorption de vapeur d'eau (figure 2E). Après soustraction de la contribution de l'eau adsorbée sur les surfaces externes des particules [6] des données gravimétriques,

cette confrontation permet de quantifier les différents types de molécules d'eau (eau des feuillets 1W ou 2W, eau porale) [2]. En effet, la combinaison de la proportion relative des feuillets 1W ou 2W et de leurs quantités d'eau respectives permet d'obtenir la distribution des différents types de molécules d'eau, la somme des deux correspondant alors à l'eau interfoliaire (ou eau cristalline, *figure 2E*). Pour les humidités relatives supérieures à 60 %, et avant la possible apparition des hydrates 3W en conditions quasi saturées, la structure cristalline des argiles gonflantes n'évolue pas ou peu (*figure 2D*), alors que les isothermes de sorption d'eau présentent une nette augmentation de la quantité d'eau (*figure 2E*). Sur cette gamme d'humidité relative, cette différence est attribuée à l'adsorption dans l'espace poral du matériau de molécules d'eau avec des propriétés plus proches de l'eau liquide.

Structure interfoliaire de l'eau confinée

Les premières études de la structure des argiles gonflantes ont proposé une organisation des couches d'eau interfoliaire sous forme d'un réseau hexagonal plan comprenant quatre molécules d'eau par maille [7]. Si un désordre dans l'organisation de ces molécules d'eau peut être mis en évidence par la modélisation des raies 00 l de diffraction des rayons X [8], cette approche reste limitée pour l'étude fine de l'organisation des espèces interfoliaires (*figure 2A-C*). Tout d'abord, ce type de modélisation essai-erreur limite le nombre de paramètres ajustables et conduit le plus souvent à un modèle simplifié d'organisation interfoliaire. De plus, la diffraction des rayons X est uniquement sensible aux électrons des atomes constitutifs de la structure, ce qui implique une sensibilité très faible pour les atomes d'hydrogène des molécules d'eau, ainsi que la quasi-impossibilité de déterminer avec précision la position des cations alcalins et alcalino-terreux légers (Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺).

L'utilisation couplée des techniques de diffraction des rayons X et des neutrons permet de préciser les modèles structuraux en jouant sur le contraste de ces différentes méthodes vis-à-vis des espèces interfoliaires. Dans le cas de la diffraction des rayons X, l'interaction rayonnement-matière se situe au niveau du nuage électronique des atomes et la contribution d'un atome de la structure à l'intensité diffractée est proportionnelle à son nombre d'électrons. Dans le cas de la diffraction des neutrons, cette interaction se situe au niveau du noyau atomique. Il en résulte une très grande différence dans la sensibilité de cette technique aux différents éléments ou même aux différents isotopes d'un même élément. La sensibilité pour l'eau interfoliaire peut ainsi être exacerbée si l'analyse est réalisée après échange de l'eau interfoliaire par de l'eau deutérée (D₂O) en raison de la différence de longueur de diffusion cohérente entre H et D (respectivement - 3,74 et 6,67 fm).

Les techniques de diffraction peuvent être également combinées aux données numériques issues de modélisations moléculaires (simulation Monte-Carlo, dynamique moléculaire). Ces méthodes théoriques décrivent de manière extrêmement fine l'organisation des cations et des molécules d'eau interfoliaires, mais nécessitent d'être validées *a posteriori* par une confrontation poussée avec des données expérimentales. Dans le cadre de nos travaux sur la saponite sodique, l'étude des propriétés d'hydratation a permis de déterminer que les humidités relatives de ~ 30 et ~ 75 % conduisaient respectivement à des états quasi-homogènes 1W et 2W (*figure 2D*). Les distances basales des feuillets 1W et 2W obtenues par modélisation des diffractogrammes de rayons X pour ces deux humidités sont ensuite utilisées pour contraindre des boîtes de simulation moléculaire (*figure 3A*) dans l'ensemble grand-canonique (GCMC ou μ, V, T) [9]. Pour ce type de simulations, le potentiel chimique de l'eau μ (*i.e.* l'humidité relative), les distances basales

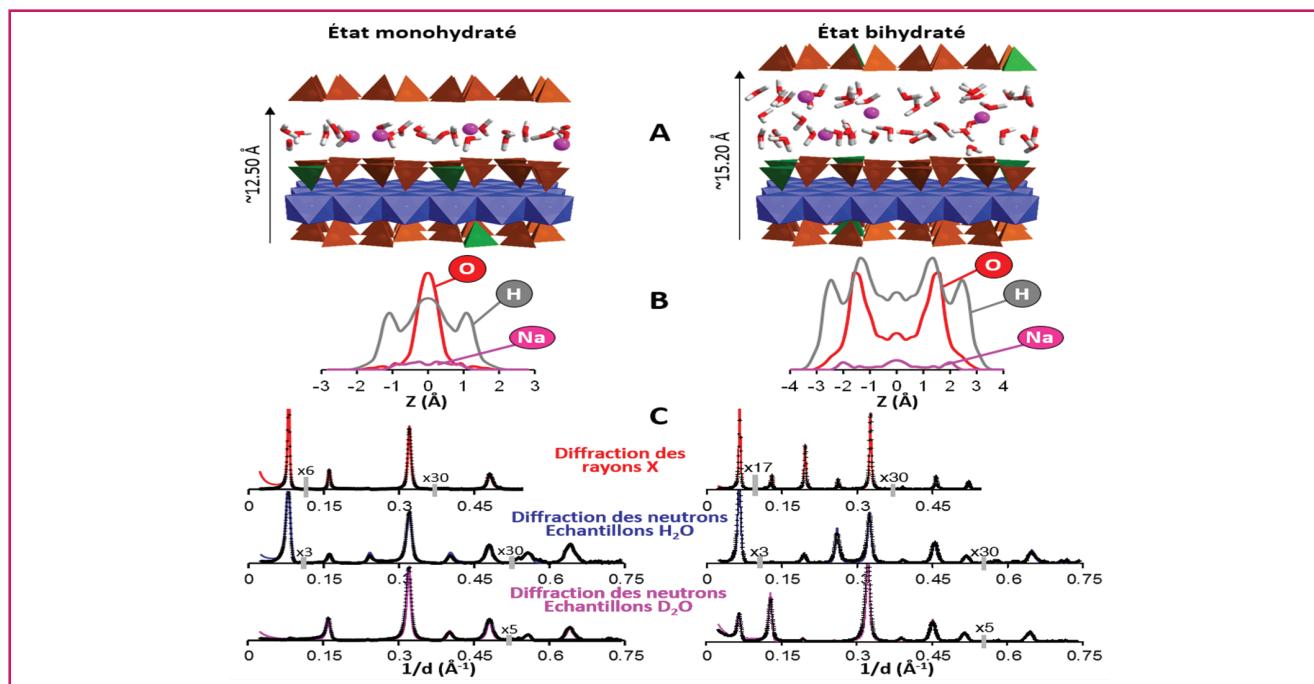


Figure 3 - Modélisation de l'organisation des espèces interfoliaires en fonction de l'état d'hydratation [9]. Gauche : état monohydraté, droite : état bihydraté pour un échantillon de saponite sodique. (A) Représentation de la structure de l'argile gonflante à l'issue de la modélisation moléculaire Monte-Carlo dans l'espace grand-canonique. (B) Profil de distribution des atomes de sodium (rose), d'oxygène (rouge) et d'hydrogène (gris) en fonction de l'axe Z (perpendiculaire au feuillet). La cote Z = 0 représente le plan médian de l'espace interfoliaire. (C) Comparaison entre les diffractogrammes de rayons X et neutrons expérimentaux (croix) et ceux générés à partir des profils de distribution atomiques (lignes). Les barres verticales grises indiquent un changement d'intensité par rapport à la région angulaire 0,05-0,10 Å⁻¹.

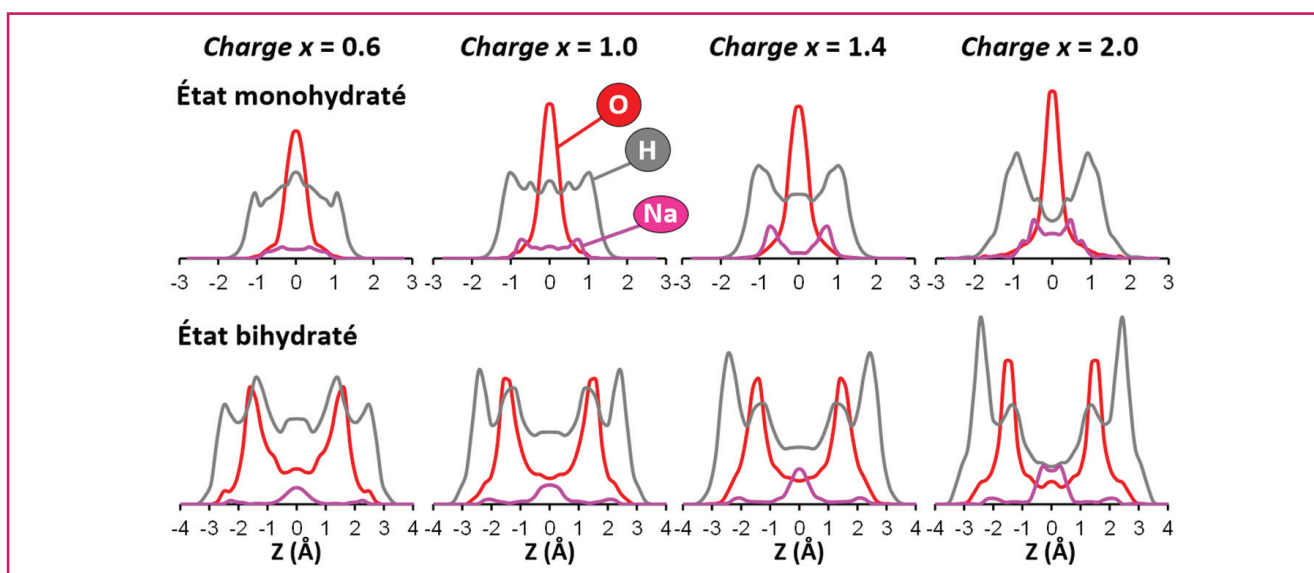


Figure 4 - Influence de la charge foliaire des argiles gonflantes sur l'organisation de l'eau à son contact [11]. La quantité de charge foliaire x est exprimée par maille. Les profils de densité des atomes de sodium (rose), oxygène (rouge) et hydrogène (gris) sont tracés en fonction de l'axe Z (perpendiculaire au feuillet, avec $Z = 0$ le plan médian de l'espace interfoliaire) pour les états monohydratés et bihydratés.

(i.e. volume V de la boîte de simulation) et la température sont des paramètres constants au cours de la simulation [10]. Ces simulations GCMC visent à déterminer la quantité d'eau interfoliaire ainsi que les positions d'équilibre des molécules d'eau et des cations pour une humidité relative et une distance basale donnée. À l'issue des simulations (figure 3A), les profils de densités atomiques des espèces interfoliaires sont extraits (figure 3B). Ces profils rendent compte de la distribution des atomes d'oxygène, d'hydrogène et des cations en fonction de la direction Z , perpendiculaire au plan d'allongement des feuillets. Dans le cadre de nos études, ces distributions ont été utilisées pour calculer des diffractogrammes théoriques et les comparer avec les données expérimentales de rayons X et de neutrons.

Le bon accord obtenu entre les diffractogrammes expérimentaux et ceux calculés à partir des simulations moléculaires (figure 3C) a permis de valider les profils de densités atomiques des espèces interfoliaires tout en optimisant les outils théoriques de prédiction de l'interaction argile-eau. Sur la base de ces simulations moléculaires validées par l'expérience, l'influence de la charge foliaire x (exprimée par maille) sur les propriétés structurales de l'eau confinée dans les feuillets 1W ou 2W a ensuite pu être étudiée [11]. Il a ainsi été possible de montrer que l'augmentation de la charge négative des feuillets était responsable d'une forte polarisation des molécules d'eau à l'interface avec le solide. Cet effet est illustré sur la figure 4 par l'augmentation de densité des atomes d'hydrogène à l'approche des surfaces argileuses.

Dynamique de l'eau dans les argiles gonflantes

En parallèle des travaux concernant l'influence du confinement bidimensionnel sur les propriétés organisationnelles des espèces interfoliaires, nous nous sommes attachés à décrire l'influence que pouvait avoir ce confinement sur leurs propriétés dynamiques. Ce travail a également été réalisé sur des saponites de synthèse. Nos expérimentations ont pour la plupart utilisé des spectromètres neutroniques 3-axes et des échantillons orientés (figure 5). Selon ce dispositif, deux

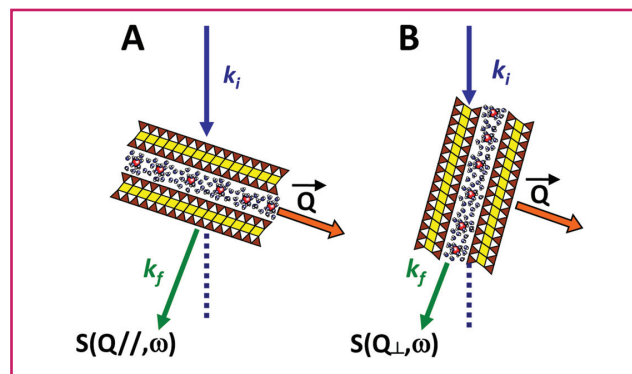


Figure 5 - Spectrométrie neutronique 3-axes pour l'analyse de la diffusion quasi-élastique des neutrons dans la direction [17]. Les propriétés dynamiques des molécules d'eau confinées sont extraites par la mesure du facteur de structure dynamique $S(Q, \omega)$ selon la direction (A) parallèle et (B) perpendiculaire aux feuillets (avec \vec{Q} : vecteur de diffusion et ω : énergie des neutrons diffusés).

axes permettent d'orienter les vecteurs d'onde k_i et k_f et le troisième oriente l'échantillon par rapport au vecteur de diffusion Q (avec $Q = 2\pi/d$) de façon à étudier la dynamique de l'eau selon une direction constante au sein de l'échantillon. Ainsi, l'analyse du facteur de structure dynamique $S(Q, \omega)$ (avec ω : différence d'énergie entre neutrons incident et diffusé) peut être réalisée selon la direction parallèle ou perpendiculaire aux feuillets (figure 5), respectivement nommés $S(Q//, \omega)$ et $S(Q\perp, \omega)$. La technique de diffusion quasi-élastique des neutrons permet la mesure des coefficients d'autodiffusion des molécules d'eau interfoliaire sur des gammes temporelles similaires à celles classiquement sondées par des simulations en dynamique moléculaire [12-16]. Comme illustré sur la figure 6 pour une saponite 1W et 2W ainsi que pour différentes valeurs de Q , les spectres expérimentaux de diffusion quasi-élastiques présentent généralement une forme pseudo-gaussienne. Dans le cadre de nos travaux, un apport méthodologique a consisté à générer des spectres de diffusion théoriques à partir des résultats de dynamique

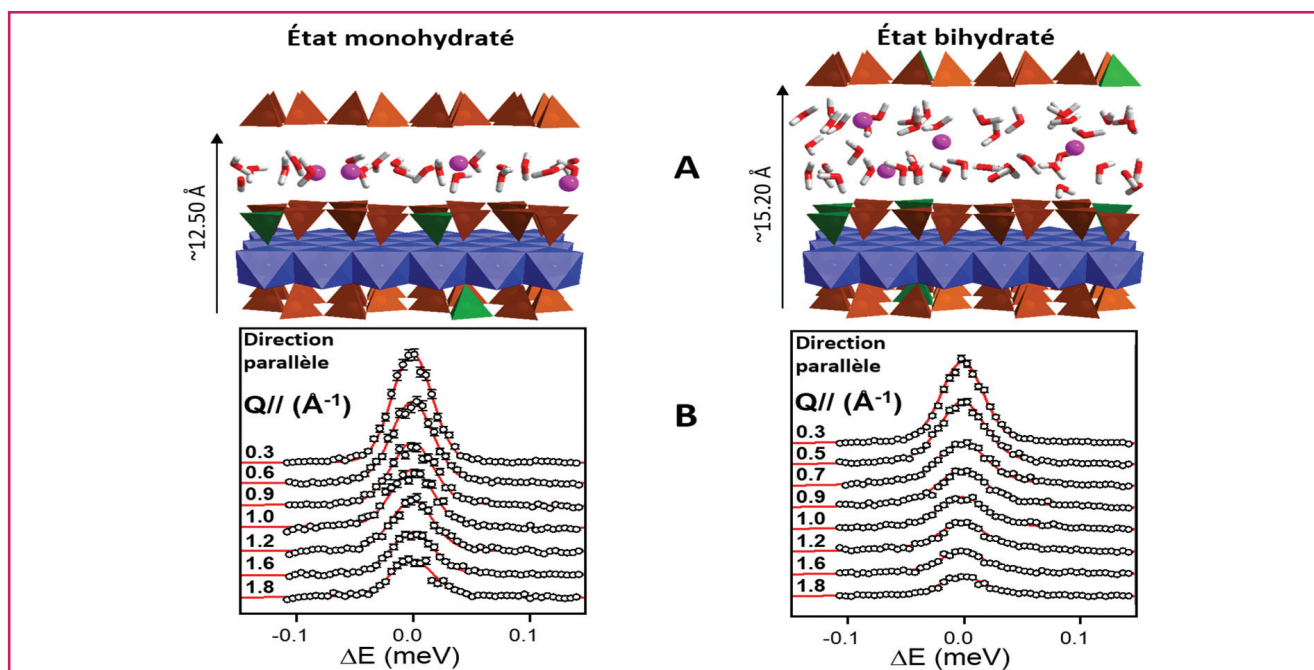


Figure 6 - Propriétés dynamiques des molécules d'eau confinées dans l'espace interfoliaire des argiles gonflantes [17]. Gauche : état monohydraté, droite : état bihydraté pour un échantillon de saponite sodique. (A) Représentation de la structure de l'argile gonflante à l'issue de la modélisation moléculaire Monte-Carlo dans l'espace grand-canonique. (B) Comparaison entre les spectres de diffusion quasi-élastique des neutrons expérimentaux (cercles) et ceux générés à partir de la simulation en dynamique moléculaire (lignes rouges) dans la direction parallèle aux feuillets.

moléculaire. Ces profils générés par la dynamique moléculaire sont en bon accord avec les données expérimentales (figure 6B), validant ainsi les simulations théoriques permettant de prédire les propriétés dynamiques de l'eau confinée.

L'analyse des résultats issus de la dynamique moléculaire sur les saponites de synthèse a permis de confirmer la nature complexe des processus dynamiques de l'eau et des ions dans l'espace interfoliaire des argiles gonflantes, impliquant des mouvements rotationnels et translationnels. Les mouvements rotationnels peuvent être décomposés sous la forme (i) de rotations rapides de molécules d'eau individuelles faiblement impactées par la cristalochimie de l'échantillon, et (ii) de rotations lentes attribuées à la rotation du cluster cation-eau [15, 17-18]. Ce dernier type de rotation est fortement influencé par l'état d'hydratation, la nature du cation et la charge foliaire, mais reste indépendant de la direction de diffusion (*i.e.* parallèle ou perpendiculaire aux feuillets). Les mouvements translationnels présentent des propriétés extrêmement anisotropes, en accord avec la littérature [12-16]. Les coefficients de diffusion des molécules d'eau dans la direction parallèle aux feuillets sont en effet réduits d'un facteur 2 à 100 par rapport à l'eau liquide [17]. Ces mouvements sont ralentis par l'augmentation de la charge en raison de la polarisation accrue des molécules d'eau (figure 4) ou par la diminution de l'état d'hydratation du fait du confinement plus important. Enfin, la dynamique moléculaire permet d'obtenir des informations sur la dynamique des différents types de molécules d'eau (liées ou non au cation interfoliaire) et sur les propriétés dynamiques de cations [17].

Conclusions

L'étude des propriétés structurales et dynamiques de l'eau confinée à l'échelle nanométrique dans les argiles gonflantes est un enjeu important pour la compréhension des processus de migration de l'eau dans les roches et les sols à la

surface de la Terre. La combinaison de données expérimentales et théoriques permet l'analyse détaillée des paramètres contrôlant les propriétés de l'eau au contact des surfaces argileuses. L'optimisation des outils théoriques à l'échelle moléculaire conduit ainsi à une meilleure prédiction des propriétés de diffusion de cette eau confinée. Afin de permettre la prédiction du transfert de l'eau dans les milieux naturels à des échelles de temps plus longues, un des enjeux principaux va maintenant consister à prendre en compte l'organisation, généralement anisotrope, des particules dans les milieux poreux argileux [19]. Par ailleurs, l'approche méthodologique présentée dans ce travail peut être transposée à d'autres matériaux lamellaires, comme les hydroxydes doubles lamellaires [20] ou les matériaux Mxènes [21], pour lesquels la compréhension des propriétés de confinement des molécules d'eau a des implications environnementales et industrielles.

Les auteurs remercient l'Institut Laue-Langevin (Grenoble) pour l'accès aux instruments basés sur les radiations neutroniques. Les travaux présentés ont été réalisés dans le cadre de différents projets tels que le programme européen de bourses de réintégration Marie Curie (contrat MERG-CT-2007-046413), un projet ANR-JCJC (contrat ANR-09-JCJC-0106-PorousClay) et par le programme interdisciplinaire « défi Needs » du CNRS (projets MPDYN et TRANSREAC).

Références

- [1] Bradley W.F., Grim R.E., Clark G.F., Study of the behavior of montmorillonite upon wetting, *Z. Kristallogr.*, **1937**, 97, p. 216.
- [2] Ferrage E., Lanson B., Michot L.J., Robert J.L., 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*, **2010**, 114, p. 4515.
- [3] Méring J., L'interférence des rayons X dans les systèmes à stratification désordonnée, *Acta Cryst.*, **1949**, 2, p. 371.
- [4] Sakharov B.A., Lanson B., X-ray identification of mixed-layer structures. Modelling of diffraction effects, in *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science. Part B: Techniques and Applications*, F. Bergaya, G. Lagaly (eds), Elsevier, **2013**, p. 51-135.

- [5] Ferrage E., Lanson B., Sakharov B.A., Drits V.A., Investigation of smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles. Part 1. Montmorillonite hydration properties, *Amer. Miner.*, **2005**, *90*, p. 1358.
- [6] Cases J.M., Bérend I., Besson G., François M., Uriot J.P., Thomas F., Poirier J.P., Mechanism of adsorption-desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. 1. The sodium exchanged form, *Langmuir*, **1992**, *8*, p. 2730.
- [7] Hendricks S.B., Jefferson M.E., Structures of kaolin and talc-pyrophyllite hydrates and their bearing on water sorption of the clays, *Amer. Miner.*, **1938**, *23*, p. 863.
- [8] Ferrage E., Lanson B., Malikova N., Plançon A., Sakharov B.A., Drits V.A., New insights on the distribution of interlayer water in bi-hydrated smectite from X-ray profile modeling of 00 ℓ reflections, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, p. 3499.
- [9] Ferrage E., Sakharov B., Michot L.J., Delville A., Bauer A., Lanson B., Grangeon S., Frapper G., Jiménez-Ruiz M., Cuello G., 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*, **2011**, *115*, p. 1867.
- [10] Delville A., Modeling the clay-water interface, *Langmuir*, **1991**, *7*, p. 547.
- [11] Dazas B., Lanson B., Delville A., Robert J.L., Komarmani S., Michot L.J., Ferrage E., Influence of tetrahedral layer charge on the organization of interlayer water and ions in synthetic Na-saturated smectites, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, p. 4158.
- [12] Cebula D.J., Thomas R.K., White J.W., Diffusion of water in Li-montmorillonite studied by quasi-elastic neutron scattering, *Clays Clay Miner.*, **1981**, *29*, p. 241.
- [13] Tuck J.J., Hall P., Hayes M.H.B., Ross D.K., Poinson C., Quasi-elastic neutron-scattering studies of the dynamics of intercalated molecules in charge-deficient layer silicates. Part 1. Temperature dependence of the scattering from water in Ca²⁺-exchanged montmorillonite, *J. Chem. Soc. Faraday T.*, **1984**, *80*, p. 309.
- [14] Malikova N., Cadene A., Marry V., Dubois E., Turq P., Diffusion of water in clays on the microscopic scale: modeling and experiment, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, p. 3206.
- [15] Michot L.J., Delville A., Humbert B., Plazanet M., Levitz P., Diffusion of water in a synthetic clay with Tetrahedral charges by combined neutron time-of-flight measurements and molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, p. 9818.
- [16] Marry V., Dubois E., Malikova N., Breu J., Haussler H., Anisotropy of water dynamics in clays: insights from molecular simulations for experimental QENS analysis, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, p. 15106.
- [17] Michot L.J., Ferrage E., Jiménez-Ruiz M., Boehm M., Delville A., Anisotropy features of water and ions dynamics in synthetic Na- and Ca-smectite with tetrahedral layer charge: a combined QENS and molecular dynamics simulations study, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, p. 16619.
- [18] Jiménez-Ruiz M., Ferrage E., Delville A., Michot L.J., Anisotropy on the collective dynamics of water confined in swelling clay minerals, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, p. 2379.
- [19] Ferrage E., Hubert F., Tertre E., Delville A., Michot L.J., Levitz P., Modeling the arrangement of particles in natural swelling-clay porous media using three-dimensional packing of elliptical disks, *Phys. Rev. E*, **2015**, *91*, 062210.
- [20] Lanson, B., Modelling of X-ray diffraction profiles: Investigation of defective lamellar structure crystal chemistry, in *Bulk and Surface Structures of Layer Silicates and Oxides: Theoretical Aspects and Applications*, M.F. Brigatti, A. Mottana, EMU Notes in Mineralogy 11, European Mineralogical Union, **2011**, p. 151-202.
- [21] Ghidoui M., Halim J., Kota S., Bish D., Gogotsi Y., Barsour M.W., Ion-exchange and cation solvation reactions in Ti₃C₂ MXene, *Chem. Mater.*, **2016**, *28*, p. 3507.



E. Ferrage



B. Dazas



B. Lanson



M. Jiménez-Ruiz



A. Delville

Éric Ferrage (auteur correspondant) est chargé de recherche CNRS à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers*.

Éric Ferrage a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2015.

Baptiste Dazas est post-doctorant à l'Université de Princeton, États-Unis.



L.J. Michot

Bruno Lanson est directeur de recherche CNRS à l'Institut des Sciences de la Terre (ISTerre) à Grenoble.

Mónica Jiménez-Ruiz est scientifique responsable d'instrument à l'Institut Laue-Langevin (ILL) de Grenoble.

Alfred Delville est directeur de recherche CNRS au laboratoire Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures (ICMN) à Orléans.

Laurent J. Michot est directeur de recherche CNRS au laboratoire Physicochimie des Électrolytes et Nanosystèmes interfaciaux (PHENIX) à Jussieu.

* Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, IC2MP-Hydrasa, UMR 7285 CNRS, Bâtiment B8, TSA 51106, Université de Poitiers, 5 rue Albert Turpain, F-86073 Poitiers Cedex 9.
Courriel : eric.ferrage@univ-poitiers.fr