Transport dans les argiles : une étude microscopique

Virginie Marry, Natalie Malikova, Pierre Turq et Éric Giffaut

Résumé Dans le cadre d'un stockage souterrain des déchets radioactifs, l'argile compactée est envisagée comme barrière entre le colis de déchets et le milieu naturel. Il est donc indispensable de mieux comprendre les phénomènes de transport des solutés et de l'eau dans ces milieux. Dans ce travail, des simulations microscopiques de type Monte Carlo et dynamique moléculaire sont entreprises pour décrire les espaces interfoliaires de montmorillonites sodiques et césiques très compactées. On constate que l'eau proche des surfaces des feuillets est structurée. Na⁺ a un comportement moins défini que Cs⁺ qui se déplace de site en site à la surface. Les coefficients d'autodiffusion calculés sont dix fois plus faibles que dans l'eau « bulk » pour l'argile monohydratée, mais augmentent avec le degré d'hydratation et la température. L'augmentation de température ne modifie cependant pas le comportement général des cations. Les coefficients d'autodiffusion calculés sont liées à des temps de diffusion de neutrons. Quant aux cations, les valeurs expérimentales disponibles sont liées à des temps de diffusion macroscopiques qui ne sont pas directement comparables avec les simulations. Cependant, l'introduction des coefficients simulés dans un modèle macroscopique donne des résultats en bon accord avec les expériences de traceurs.

Mots-clés Argiles, simulation numérique, diffusion.

Abstract Microscopic study of transport properties in clay

A better understanding of the diffusive transport of solutes and water in compacted clays is of prime interest for the disposal of radioactive waste. In this work, microscopic simulations are undertaken in interlayer spacings of Na- and Cs-montmorillonites in mono- and bihydrated states corresponding to very compacted clays. Water is rather structured towards sheets' surfaces, Cs⁺ exhibits a site-to-site diffusion on the surface but preferential sites are less defined for Na⁺. Calculated diffusion coefficients are ten times lower than in bulk water for monohydrated state but increase with hydration and with temperature. Increasing temperature does not modify the main features of each cation behavior. Self-diffusion coefficients of water are in agreement with short time coefficients measured by neutron scattering. For the ions, the experimental values are related to macroscopic long time motions and are not directly comparable with simulations. But the introduction of simulated values in macroscopic models gives results quite in agreement with tracers' experiments.

Keywords Clays, numerical simulation, diffusion.

Les argiles* sont l'un des composants principaux de la zone superficielle de l'écorce terrestre. Il existe une grande variété de minéraux argileux parmi lesquels les smectites, argiles dites « gonflantes », dont la particularité est d'augmenter de volume au contact de l'eau par gonflement intra- et interparticulaire. Les smectites constituent le principal composant des bentonites, matériaux dont l'utilisation est envisagée pour confiner les radionucléides* dans le cadre des études sur un éventuel stockage de déchets radioactifs en formation géologique profonde. Les bentonites fortement compactées sont identifiées pour la fabrication de barrières ouvragées entourant les colis de déchets et pour les ouvrages de fermeture des infrastructures de stockage (bouchons d'alvéole, scellements de galerie ou de puits d'accès). En effet, à densité élevée, ces matériaux mis en place constituent un milieu poreux homogène de faible perméabilité et de grande capacité de rétention. Ainsi, ces barrières ouvragées argileuses limitent les flux d'eau et la diffusion des radionucléides relâchés par les colis de déchets.

A titre d'exemple, les concepts d'alvéoles étudiés pour les combustibles usés prévoient des anneaux de bentonite compactée autour des colis (*figure 1*). Outre ses capacités de



Figure 1 - Élément de barrière ouvragée en argile compactée.

rétention, les avantages de l'argile sont multiples. Au contact de l'eau des sols, elle s'hydrate. Parce qu'elle est en milieu contraint, elle ne peut pas gonfler, mais exerce alors sur l'extérieur une forte pression de gonflement, ce qui lui confère des propriétés colmatantes. De plus, naturellement proche du milieu géologique, elle constitue un tampon physico-chimique entre le colis de déchets et l'environnement et limite ainsi les perturbations dues à l'introduction de ces déchets.

Dans l'optique d'un tel stockage, l'Andra étudie les phénomènes de rétention et de transport de l'eau et des radionucléides dans ces matériaux. Les expériences de diffusion de traceurs dans les argiles compactées permettent d'évaluer les propriétés diffusives des traceurs les plus mobiles, mais elles sont difficiles à mettre en œuvre et les résultats restent peu accessibles pour des traceurs interagissant avec le milieu, dont les temps caractéristiques de transfert sont très longs à l'échelle même des expériences. Parmi les traceurs mobiles, les espèces anioniques et les éléments alcalins sont identifiés. Le comportement diffusif des premières est sensible aux processus électrostatiques intervenant au sein des pores argileux ; pour les alcalins, notamment le césium, la diffusion est accélérée par rapport à l'eau. Dans les deux cas, l'interprétation des mesures reste délicate et repose sur des mécanismes nanométriques difficiles à appréhender à une échelle globale qui est celle des échantillons. Enfin, l'argile jouxtant les colis HA* peut être soumise à une élévation de température ; les dispositions conceptuelles retenues par l'Andra limitent la température à 100 °C. L'effet d'une augmentation de température sur la diffusion est évalué expérimentalement, mais reste non complètement interprété.

L'objectif de notre travail est donc d'aider, d'une part à la compréhension des phénomènes de transport dans ces matériaux, d'autre part au calcul de coefficients de diffusion, grâce à des simulations de type Monte Carlo et dynamique moléculaire au niveau microscopique, c'est-à-dire à l'échelle intraparticulaire. L'eau au sein d'un milieu poreux tel que les argiles compactées présente des propriétés sensiblement différentes de l'eau libre (ou eau « bulk »). Quelle est alors l'influence du confinement sur les mécanismes de diffusion des espèces dans les pores ? Comment une élévation de température les modifie-t-elle ? Les simulations microscopiques offrent une vision certes locale mais détaillée d'un milieu qui ne peut être décrit globalement que par des modèles plus macroscopiques et moins précis ne permettant pas toujours d'interpréter les expériences.

Le système argile-eau

Structure générale de l'argile

Les argiles gonflantes sont des phyllosilicates (du grec τό $\phi v \lambda \lambda o v$, la feuille) dont la structure de base est le feuillet. Ils sont dits 2:1 car ils sont composés d'une couche appelée octaédrique (O), prise en sandwich entre deux couches tétraédriques (T). Dans la couche T, des cations de coordination tétraédrique Si⁴⁺ sont liés à quatre atomes d'oxygène dont trois sont communs à d'autres atomes de silicium ; les atomes de silicium liés entre eux par des atomes d'oxygène forment ainsi un réseau hexagonal en surface du feuillet. Des atomes di- ou trivalents (Al³⁺, Mg²⁺) sont au centre des couches octaédriques. Ils sont entourés de six atomes d'oxygène, dont certains sont communs avec la couche tétraédrique et les autres liés à des atomes d'hydrogène, formant ainsi des groupements hydroxyles. Les smectites font partie de la série des argiles dites dioctaédriques, où les ato-





mes de la couche octaédrique sont trivalents, en l'occurrence Al³⁺ et dans une moindre mesure Fe³⁺. La formule idéale de ce type de phyllosilicate est donc Si₈Al₄O₂₀(OH)₄ : on l'appelle la pyrophyllite. La structure d'une maille élémentaire du feuillet a été déterminée par diffraction de rayons X [1]. La figure 2 représente deux feuillets parallèles de la pyrophyllite.

Dans la réalité, une partie des ions Si^{4+} et Al^{3+} est substituée par des cations de valence inférieure (Al^{3+} , et Mg^{2+} ou Fe^{2+} , respectivement) conférant ainsi au feuillet une charge négative, compensée par des contre-ions naturels, le plus souvent Na⁺ et Ca²⁺.

La charge, plus ou moins élevée, ainsi que sa localisation (tétraédrique ou octaédrique) peut être à l'origine des différences de comportement physico-chimique entre les minéraux argileux.

La montmorillonite, qui appartient à la famille des smectites, est caractérisée par une charge plutôt localisée en position octaédrique, comprise entre - 1,2 e et - 0,4 e par maille. La montmorillonite MX80 étudiée par l'ANDRA a pour formule :

Na_{0,36}Ca_{0,2}[Si_{7,96}Al_{0,04}](Al_{3,1}Mg_{0,56}Fe^{II}_{0,16}Fe^{III}_{0,18})O₂₀(OH)₄

Sa charge, compensée par Na⁺ et Ca²⁺, cations naturels issus des équilibres eau-roche, est de - 0,76 e et provient majoritairement de la substitution de 0,72 Al³⁺ par 0,56 Mg²⁺ et 0,16 Fe²⁺.

Les feuillets s'empilent ensuite pour former des particules appelées tactoïdes, constituées de 2 à 20 feuillets selon le système. Ces particules sont de formes très variables (fibres, plaquettes), mais toujours très étendues latéralement (jusqu'au micron) comparé à leur épaisseur. La porosité située entre les feuillets d'une même particule est dite interfoliaire ou intraparticulaire. Les particules forment des agrégats entre elles, à l'origine d'une porosité intra-agrégat ou interparticulaire, puisque les agrégats eux-mêmes s'assemblent, définissant ainsi une porosité inter-agrégat. La structure multiporeuse de l'argile est résumée dans la *figure 3*.

Mécanismes d'hydratation de la montmorillonite

En présence d'eau ou de vapeur d'eau, l'argile s'hydrate. L'eau s'adsorbe d'une part sur les surfaces externes des particules dans les micropores (diamètre < 20 Å), les mésopores (20 Å < diamètre < 500 Å) et macropores (diamètre > 500 Å) par capillarité. D'autre part, les forces de Van der Waals assurant la cohésion entre feuillets d'une même particule sont suffisamment faibles pour que l'hydratation favorable des contre-ions situés entre les feuillets permette l'adsorption de l'eau dans les espaces interfoliaires. C'est ce mécanisme qui provoque le gonflement de ce type d'argile. Pour de faibles



Figure 3 - Schéma de la multiporosité de l'argile.

degrés d'hydratation, le gonflement est dit de type cristallin, c'est-à-dire discret : tout d'abord, les feuillets s'écartent juste pour permettre la formation d'une monocouche d'eau entre eux. La distance entre les feuillets reste quasiment constante jusqu'à ce que cette couche d'eau soit complète. Ensuite peut se former une bicouche, puis une tricouche, etc. La formation de ces couches dépend essentiellement de la nature du cation compensateur et de son aptitude à être hydraté. Lorsqu'on continue à hydrater l'argile, ce n'est plus le contrebalancement entre l'énergie de cohésion des feuillets et la capacité d'hydratation du cation, mais les échanges osmotiques qui deviennent le moteur de l'hydratation. On parle alors de gonflement osmotique.

Compacter une argile, c'est diminuer forcément la taille des espaces non occupés par le solide, c'est-à-dire les pores de l'argile. Le degré de compactage joue essentiellement sur la taille des macropores, redistribués en méso- et microporosités. En revanche, la nanoporosité constituée par les espaces interfoliaires est peu affectée. En conséquence, la fraction de la porosité provenant des nanopores augmente avec le degré de compactage et atteindrait 77 % pour une masse volumique de 1,8 kg/L [2]. Une estimation de la taille des pores d'une bentonite contenant 50 % d'argile gonflante conduit à une valeur de 6,6 Å pour une masse volumique de 2 kg/L [3]. De tels pores pourraient être bien représentés par des espaces interfoliaires bihydratés de la montmorillonite, l'épaisseur d'une couche d'eau étant d'environ 3 Å.

L'étude de la diffusion au sein des bentonites compactées et en particulier celle des radionucléides tels que Cs⁺, Sr²⁺, I⁻, TcO₄⁻ et Cl⁻, peut se faire par des expériences de traceurs. Les expériences en régime permanent permettent la détermination d'un coefficient de diffusion effectif. Elles consistent à placer un échantillon d'argile compactée entre deux réservoirs. Dans l'un d'eux est introduit le traceur, maintenu à une concentration constante. Le traceur diffuse alors vers l'autre réservoir où sa concentration est maintenue nulle : le flux de traceur à travers le matériau argileux en régime permanent est proportionnel au gradient de concentration entre les deux réservoirs. Le coefficient de proportionnalité est justement le coefficient de diffusion effectif. Il dépend de la manière dont diffuse l'espèce dans les pores et de la géométrie macroscopique du système :

$$D_e = \frac{\varepsilon \delta}{\tau^2} D_0 \tag{1}$$

où D₀ est le coefficient de diffusion dans le pore. Les autres paramètres dépendent de la structure plus globale du matériau : la porosité ϵ correspond à la proportion de volume accessible à l'espèce, δ est la constrictivité qui est liée à la variation de section du pore. Si le pore se rétrécit : $\delta < 1$; s'il s'élargit : $\delta > 1$. En général, on la considère égale à 1. τ est la tortuosité : elle traduit la sinuosité des pores dans la direction perpendiculaire au flux global de l'espèce.

Les modèles macroscopiques usuels, qui reposent en général sur la théorie de la double couche diffuse pour calculer D_0 , ne permettent pas toujours de décrire convenablement les expériences, en particulier pour les taux de compactage élevés. Dans les pores interfoliaires à une ou deux couches d'eau qui représentent la plus grande partie de la porosité du milieu, les couches électriques se recouvrent et les propriétés de la solution sont modifiées.

En revanche, des simulations, reposant sur une description atomique des espaces interfoliaires, peuvent permettre une évaluation des coefficients de diffusion dans des pores très peu hydratés. C'est l'un des buts de notre travail.

Modèle microscopique pour le système argile-eau

L'argile choisie pour la simulation est une montmorillonite idéale de formule $C_{0,75}Si_8(AI_{3,25}Mg_{0,75})O_{20}(OH)_4$, où C⁺ est le contre-ion contrebalançant la charge négative du feuillet. Cette argile ne contient que des substitutions de type octaédrique. La boîte de simulation contient deux feuillets constitués chacun de huit de ces mailles élémentaires. Les dimensions surfaciques horizontales de la boîte sont donc 20,72 x 17,94 Å. Les deux feuillets restent parallèles au cours de la simulation mais peuvent glisser l'un par rapport à l'autre, sans que la rotation soit permise. Entre les feuillets sont insérées N molécules d'eau et six cations C⁺. La dimension verticale dépend évidemment de N. Toutes les molécules sont décrites au niveau atomique et sont rigides.

Les techniques de simulation utilisées nécessitent la connaissance de toutes les interactions (et forces dans le cas de la dynamique moléculaire) entre molécules. Il faut pour cela définir un modèle pour chaque molécule présente dans le système. Les interactions considérées sont de deux types : les interactions électrostatiques qui dépendent de la charge de chaque atome, et les interactions de type Van der Waals et de répulsion décrites par un potentiel de Lennard-Jones (6, 12). Le modèle d'eau choisi est le modèle SPC/E [11]. Le modèle pour l'argile est issu de la littérature [4, 12].

Le traitement des interactions à longue portée (électrostatiques) se fait par la méthode d'Ewald.

La technique Monte Carlo permet d'accéder aux propriétés structurales du système, telles que la distance interfoliaire d'équilibre pour une pression P, une température T et un nombre N de molécules d'eau fixé, les énergies d'hydratation, l'agencement préférentiel d'un feuillet par rapport à un autre, les distributions des espèces dans le pore en fonction de leur position verticale ou vis-à-vis des sites de surface... La dynamique moléculaire permet, à partir d'une boîte équilibrée en Monte Carlo, de calculer des coefficients d'autodiffusion et de visualiser des trajectoires.

Résultats des simulations sur la diffusion de l'eau et des ions dans la montmorillonite [5–7]

Mise en évidence des sites préférentiels selon le cation compensateur

Deux cations différents ont été choisis pour servir de contre-ion : le sodium Na⁺, cation naturel, et le césium Cs⁺, éventuel radionucléide présent dans l'eau. Expérimentalement,

dans le cas de la montmorillonite césique, le gonflement cristallin s'arrête au stade de la monocouche d'eau alors que la montmorillonite sodique peut gonfler au-delà de la tricouche. Ceci est dû au fait que, contrairement à Na⁺, l'énergie d'hydratation de Cs⁺ n'est pas suffisamment importante pour compenser l'énergie de cohésion des feuillets. Seul l'état monocouche de la montmorillonite césique a donc été étudié, tandis que les états mono- et bicouche ont été envisagés pour la montmorillonite sodique. A la monocouche correspond N = 36 molécules d'eau dans chaque espace interfoliaire de la boîte de simulation ; à la bicouche : N = 72. Dans le cas de l'argile sodique, les distances d'équilibre calculées entre les milieux de deux feuillets adjacents sont 12,3 Å et 15,35 Å pour la mono- et la bicouche d'eau. Pour l'argile césique, la distance interfoliaire de l'état monohydraté est 12,7 Å. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs expérimentales obtenues par diffraction de RX [8-9] et sont utilisées dans les simulations de dynamique moléculaire à volume constant.

Dans le cas de l'argile césique monohydratée, on observe que les deux feuillets adjacents ont une nette tendance à se positionner de façon à ce que leurs cavités hexagonales de surface (formées par les atomes de silicium liés entre eux par des atomes d'oxygène) soient face à face. La position pour laquelle les cavités hexagonales sont en quinconce est aussi favorisée. Dans le cas de la montmorillonite sodique, les cavités hexagonales adoptent des positions plutôt décalées les unes par rapport aux autres, mais les préférences sont moins évidentes. Ces aspects disparaissent dans le cas de la bicouche.

Sites préférentiels des molécules d'eau

Sur la *figure* 4 est donnée la carte horizontale (donc parallèle à la surface des feuillets) des positions préférentielles des atomes d'oxygène de l'eau pour l'état bihydraté de la montmorillonite sodique. Seuls les atomes d'oxygène appartenant à la couche d'eau proche de la surface du feuillet sont pris en compte. Cela correspond à une distance de moins de 4,4 Å par rapport à la surface. On constate que les atomes d'oxygène ont tendance à éviter les atomes de silicium de surface et à préférer le milieu des cavités hexagonales. La carte des atomes d'hydrogène situés à moins de 2,4 Å de la surface, donc les plus proches de celle-



Figure 4 - Cartes des sites préférentiels des atomes d'oxygène (à gauche) et d'hydrogène (à droite) des molécules d'eau dans l'argile sodique bihydratée.

La zone est d'autant plus sombre que la densité d'atomes est importante. Atomes de surface : rouges : O, jaunes : Si.



Figure 5 - En haut : projections de différentes trajectoires de cations Cs⁺ (à gauche) et Na⁺ (à droite) dans un plan perpendiculaire aux surfaces des feuillets. Au milieu : projections parallèles aux surfaces à basse température (260 K pour l'argile césique et 270 K pour l'argile sodique).

En bas : idem à haute température (390 K pour l'argile césique et 400 K pour l'argile sodique).

ci, donne des positions plus marquées : comme les atomes d'oxygène, les atomes d'hydrogène évitent les atomes de silicium, mais aussi le centre des cavités hexagonales. En effet, ils restent à proximité des atomes d'oxygène des cavités hexagonales situés à mi-chemin entre deux atomes de silicium, formant ainsi des liaisons s'apparentant aux liaisons hydrogène. Ces liaisons sont situées, comme dans le cas des liaisons hydrogène de l'eau pure, dans le plan perpendiculaire au plan défini par les liaisons covalentes O-Si. Notons que ces cartes sont similaires dans les deux états d'hydratation et pour les deux types d'argiles.

Sites préférentiels des contre-ions

Chaque espace interfoliaire d'une boîte de simulation ne contenant que six contre-ions, l'élaboration de cartes horizontales comme pour les molécules d'eau ne donne rien, étant donné le manque de statistique. Visualiser les trajectoires des cations permet cependant de mettre en évidence les différences de comportement entre les cations.

La figure 5 montre les projections verticales et horizontales des trajectoires des deux contre-ions Cs^+ et Na⁺ dans l'état monohydraté.

Dans les projections verticales, les atomes d'oxygène et les cations sont représentés par des sphères de rayons égaux aux rayons de Pauli des atomes (1,4 Å pour O²⁻, 0,95 Å pour Na⁺ et 1,69 Å pour Cs⁺). Ces sphères deviennent des ellipses du fait de l'échelle différente choisie pour chaque axe. Les ellipses en trait plein correspondent à deux atomes d'oxygène de part et d'autre d'une même cavité hexagonale de surface alors que celles en pointillés correspondent aux deux atomes de la même cavité en arrière-plan. Dans les projections horizontales, seuls les atomes de silicium et d'oxygène des deux surfaces adjacentes sont représentés : dans le cas du césium, les cavités hexagonales sont face à face, et en quinconce dans le cas du sodium.

On constate tout d'abord que Cs⁺ se déplace de façon plus définie que Na⁺ et qu'il reste localisé entre les atomes de silicium des cavités hexagonales adjacentes. Il s'entoure ainsi de six atomes d'oxygène de surface : cette configuration favorable du Cs⁺ explique le positionnement face à face des cavités. Notons que ce mouvement de site en site persiste, même pour des températures plus élevées. Un mouvement de site en site est plus difficile à mettre en évidence pour Na⁺. De plus, on constate sur les projections verticales que même si Na⁺ peut se trouver au-dessus des cavités hexagonales, il ne pénètre pas à l'intérieur de celles-ci. En effet, Na⁺ est beaucoup mieux hydraté que Cs⁺ : il ressent donc moins d'interactions avec les surfaces des feuillets et se déplace plus librement au milieu de l'espace interfoliaire.

Évaluation des coefficients de diffusion

Les simulations de dynamique moléculaire permettent également de calculer des coefficients d'autodiffusion pour les espèces présentes dans les espaces interfoliaires. L'évolution de ces coefficients en fonction de la température est donnée *figure 6*. Ce sont des coefficients de diffusion à deux dimensions, c'est-à-dire calculés à partir des déplacements quadratiques moyens dans les deux directions parallèles aux feuillets. En effet, vu la durée des simulations (entre 320 et 640 ps), les mouvements selon la direction perpendiculaire aux feuillets sont bornés et donc le coefficient de diffusion selon cette direction est nul.

Les coefficients de diffusion des cations dans l'argile monohydratée sont de l'ordre de 10⁻¹⁰ m².s⁻¹, c'est-à-dire un ordre de grandeur plus petit que dans l'eau libre ; alors que dans la bicouche, Na⁺ a un coefficient de diffusion relativement proche de sa valeur dans l'eau « bulk ». On constate donc un ralentissement des espèces dû au confinement, qui



Figure 6 - Coefficients de diffusion simulés en fonction de la température.

Traits pleins rouges et noirs : eau et Na⁺ « bulk » expérimentaux. Tirets rouges et noirs : eau et Na⁺ dans l'argile sodique bihydratée. Pointillés rouges et noirs : eau et Na⁺ dans l'argile sodique monohydratée. Pointillés bleus et verts : eau et Cs⁺ dans l'argile césique monohydratée.

s'estompe assez rapidement quand l'espace interfoliaire augmente. Ces résultats sont du même ordre que ceux de simulations antérieures sur des argiles sodiques et césiques [10, 13]. Dans tous les cas, les valeurs des coefficients de diffusion augmentent avec la température. En rapportant les évolutions des coefficients de diffusion de l'eau à des lois d'Arrhénius, on trouve des énergies d'activation de 12-15 kJ.mol⁻¹ pour les argiles monohydratées et 14-19 kJ.mol⁻¹ pour l'argile sodique bihydratée qui sont proches de l'énergie d'activation de l'eau « bulk » (18 kJ.mol⁻¹), malgré des processus de diffusion sensiblement différents (existence de sites préférentiels, diffusion à deux dimensions...)

Il est relativement difficile de trouver des expériences donnant des coefficients de diffusion directement comparables aux coefficients simulés. Contrairement à la diffusion de traceurs, les expériences de diffusion de neutrons permettent une détermination de coefficients locaux pour les espèces protonées comme l'eau, à des temps relativement courts. Si les échantillons d'argiles ne sont pas orientés de telle manière que les feuillets soient tous parallèles, les mesures doivent être comparées, en première approximation, aux coefficients simulés à trois dimensions (c'est-à-dire les coefficients de diffusion à 2D multipliés par 2/3). Les valeurs des coefficients d'autodiffusion simulés pour l'eau sont en bon accord avec les expériences de diffusion de neutrons sur des argiles mono- et bihydratées [14-17].

Vers une description macroscopique

Comment se servir des informations obtenues au niveau interfoliaire pour remonter à une vision plus macroscopique du transport de radionucléides dans l'argile ?

Pour ce faire, nous avons simulé une argile sodique bihydratée dans laquelle un cation Na⁺ a été remplacé par un Cs⁺ tenant le rôle du radionucléide introduit comme traceur. Ce système correspond approximativement à une argile compactée de masse volumique 2,0 kg/L. Le coefficient de diffusion 2D obtenu pour Cs⁺ est alors d'environ 1,0-1,5.10⁻⁹ m².s⁻¹, contre 0,8-1,0.10⁻⁹ m².s⁻¹ pour Na⁺. Comment raccrocher alors ce coefficient aux expériences de diffusion de traceurs ? En effet, ces dernières montrent que les coefficients effectifs mesurés [3, 18-20] sont 10 à 50 fois inférieurs aux coefficients simulés pour les cations.

Dans les modèles usuels, D₀ est remplacé dans l'équation (1) par le coefficient de diffusion de l'espèce dans l'eau « bulk » ou obtenu par des théories de double couche diffuse [3, 18-19]. La valeur de De calculée est alors environ 10 fois trop grande comparée à l'expérience, ce qui oblige à développer des modèles tenant compte d'autres phénomènes comme par exemple une diffusivité en surfaces des pores. En réalité, pour des taux de compactage élevés, on ne peut plus décrire la solution contenue dans le pore par des modèles ne prenant pas en compte l'aspect moléculaire du solvant et la taille des cations dans les pores. En revanche, en remplacant D₀ par la valeur obtenue en simulation, on obtient une estimation de D_e plus proche de l'expérience. Pour différents jeux de porosité, constrictivité et tortuosité de la littérature [3, 18-19], on obtient une valeur de D_e de 5.10⁻¹¹ m².s⁻¹, dans la fourchette des D_e expérimentaux compris entre 4.10⁻¹¹ et 1,5.10⁻¹⁰ m².s⁻¹ selon les auteurs [3, 18-20]. Il en est de même pour le sodium et l'eau. Pour améliorer ces estimations, il conviendrait de tenir compte du fait qu'une taille moyenne de pore de 6,6 Å ne veut pas dire que tous les pores ont cette d'épaisseur. En effet, il est beaucoup plus probable que les nanopores soient un mélange d'espaces interfoliaires mono-,

bi-, trihydraté, etc. De plus, les simulations ont été opérées dans des systèmes contenant un nombre maximal de molécules d'eau pour la bicouche. On peut envisager des systèmes bihydratés avec des couches d'eau incomplètes [13]. La diffusion des espèces présentes en serait sans doute un peu modifiée.

Conclusion

Comme nous l'avons montré, les simulations microscopiques permettent de détailler le comportement des espèces dans l'espace interfoliaire d'une argile. L'interaction des atomes d'hydrogène de l'eau avec les surfaces des feuillets confère aux molécules d'eau un comportement plus structuré que celui de l'eau « bulk ». Des différences ont été mises en évidence selon le type de contre-ion : le sodium est plus hydraté et donc moins lié aux feuillets que le césium qui diffuse de site en site en surface du feuillet. D'autre part, des coefficients d'autodiffusion ont été calculés. Si les valeurs obtenues ne peuvent pas être comparées directement à des expériences de diffusion de traceurs, elles peuvent être introduites dans des modèles simples tenant compte de la géométrie macroscopique de l'argile. Les résultats obtenus sont encourageants. Ils montrent d'autre part qu'il est difficile de prévoir par des modèles macroscopiques des coefficients de transport dans des milieux très peu hydratés où la structure moléculaire des espèces ne peut plus être raisonnablement négligée.

Nous cherchons actuellement à améliorer notre description en simulant des feuillets de tailles finies, dont les bords sont en contact avec une solution aqueuse aux propriétés proches de l'eau « bulk », afin de décrire la frontière entre nanopores et mésopores. Pour l'instant, aucune réaction chimique de fixation sur les bords ne peut être envisagée à cause du caractère classique des interactions entre atomes. En revanche, des échanges cationiques entre espaces interfoliaires et mésopores peuvent sans doute être observés, de même que les phénomènes d'exclusion ou non d'espèces anioniques, éventuellement sous forme de paire d'ions (CaCl+ par exemple). Notre description s'inscrit aussi dans une démarche plus générale visant à interpréter les phénomènes de transport en tenant compte des différentes échelles du milieu. Si, pour des temps très courts, la dynamique moléculaire est à même de décrire la dynamique des espèces entre les feuillets, pour des temps plus longs, une telle approche est impossible puisqu'il faut prendre en compte les mésopores et leur géométrie particulière. D'autres approches plus macroscopiques sont incontournables. Mais là encore, la dynamique moléculaire est d'une utilité certaine puisqu'elle permet d'obtenir des coefficients (coefficients d'autodiffusion, viscosité, contentes d'association, longueurs de glissement, distributions cationiques) qui sont les bases de ces modèles à plus grande échelle.

Références

- [1] Brindley G.W., Brown G., Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification, Mineralogy Society, London, 1980.
- Muurinen A., Lehikoinen J., Evaluation of phenomena affecting diffusion [2] of cations in compacted bentonite, Nuclear Waste Commission of Finnish
- Power Companies, *Report YJT-95-05*, **1995**. Kato H., Muroi M., Yamada N., Ishida H., Sato H., *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, T. Murakami, R.C. Ewing (eds), Materials [3] Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, 1995, 18, p. 277

- Skipper N.T., Chang F.-R.C., Sposito G., Monte Carlo simulation of [4] interlayer molecular structure in swelling clay minerals. 1. Methodology, *Clays Clay Miner.*, **1995**, *43*, p. 285. Marry V., Turq P., Cartailler T., Levesque D., Microscopic simulation for
- [5] structure and dynamics of water and counterions in a monohydrated montmorillonite, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *117*, p. 3454.
- [6] Marry V., Turq P., Microscopic simulations of interlayer structure and dynamics in bihydrated heteroionic montmorillonite, J. Phys. Chem. B, 2003, 107, p. 1832.
- Malikova N., Marry V., Dufrêche J.-F., Simon C., Turq P., Giffaut E., Temperature effect in a montmorillonite clay at low hydration: microscopic simulation, Mol. Phys., 2004, 102, p. 1965
- [8] Mooney R.W., Keenan A.G., Wood L.A., Adsorption of water vapor by montmorillonite. 1. Heat of desorption and application of BET theory, J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, p. 1367.
- Calvet R., Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs, Ann. Agron., **1973**, *24*, p. 77. [9]
- [10] Chang F.-R.C., Skipper N.T., Sposito G., Computer simulation of interlayer molecular structure in sodium montmorillonite hydrates, Langmuir, **1995**, 11, p. 2734.
- [11] Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P., The missing term in effective pair potentials, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, p. 6269.
- [12] Smith D.E., Molecular computer simulations of the swelling properties and interlaver structure of cesium montmorillonite. Langmuir. 1998. 14. p. 5959.
- [13] Sutton R., Sposito G., Molecular simulation of interlayer structure and dynamics in 12.4 A Cs-smectite hydrates, J. Colloid Interface Sci., 2001, *237*, p. 174.
- [14] Poinsignon C., Estrade-Szwarckopf J., Conard J., Dianoux A.J., Proceedings of the international clay conference, Denver, 1985, G.L. Schultz, H. Van Olphen, F.A. Mumpton (eds), The clay mineral society, Bloomington, IN, **1987**, p. 284. [15] Cebula D.J., Thomas R.K., Diffusion of water in Li-montmorillonite studied
- by quasielastic neutron scattering, *Clays Clay Miner.*, **1981**, *29*, p. 241. [16] Hall P.L., Ross D.K., Tuck J.J., Hayes M.H.B., *Proceedings of the IAEA*
- Symposium Vienna, 1977, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1978, 1, p. 617.
- [17] Tuck J.J, Hall P.L., Hayes M.H.B., Ross D.K. Poinsignon C., Quasielastic neutron scattering studies of the dynamics of intercalated molecules in charge deficient layer silicates. 1. Temperature dependence of the scattering from water in Ca²⁺-exchanged montmorillonite, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans.*, **1984**, *80*, p. 309. [18] Ochs M., Lothenbach B., Wanner H., Sato H., Yui M., An integrated
- sorption-diffusion model for the calculation of consistent distribution and diffusion coefficients in compacted bentonite, J. Contam. Hydrol., 2001, 47. p. 283.
- [19] Ochs M., Boonekamp M., Wanner H., Sato H., Yui M., A quantitative model for ion diffusion in compacted bentonite. Radiochim. Acta. 1998. 82, p. 437
- [20] Melkior T., Mourzagh D., Yahiaoui S., Thoby D., Alberto J.C., Brouard C., Michau N., Diffusion of an alkaline fluid through clayey barriers and its effect on the diffusion properties of some chemical species, Applied Clay Science, 2004, 26, p. 99.



Virginie Marry¹ est maître de conférences et Pierre Turq² est professeur au Laboratoire Liquides ioniques et interfaces chargées de l'Université Pierre et Marie Curie*.



P. Turq Natalie Malikova est doctorante et Éric Giffaut est ingénieur de recherche à l'Andra**.

- Laboratoire Liquides ioniques et interfaces chargées, case courrier 51, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
- Tél. : 01 44 27 22 03. Fax : 01 44 27 38 34. Courriel : marry@ccr.jussieu.fr 2 Courriel : pt@ccr.jussieu.fr
- N. Malikova
- ** Andra, Parc de la Croix Blanche, 1/7 rue Jean Monnet, 92298 Châtenay-Malabry Cedex.

