

Séquence d'hydratation multi-échelle des argiles gonflantes : mécanismes et driving forces

F. Salles

Institut C. Gerhardt Montpellier, UMR CNRS 5253, UM-ENSCM-UMI

Dans le cadre du stockage des déchets radioactifs, l'évaluation de la mobilité des cations compensateurs de charge dans l'espace interfoliaire est nécessaire pour élucider les mécanismes de diffusion se produisant au cours de l'hydratation et donc déterminer précisément l'impact des molécules d'eau sur l'accessibilité aux cations compensateurs. En combinant les données obtenues par isothermes d'adsorption permettant d'accéder aux surfaces spécifiques et donc à la quantité de cations réellement hydratés et les mesures de conductivité électrique, il est possible de remonter aux coefficients de diffusion des cations. Cette étude a été menée sur une montmorillonite saturée par des cations alcalins et alcalino-terreux.

Les résultats montrent que la mobilité des cations compensateurs augmente au fur et à mesure de l'hydratation pour les cations Li^+ et Na^+ présents dans l'espace interfoliaire. En effet, ces cations se détachent de la surface des feuillets lorsqu'un nombre suffisant de molécules d'eau les entourent. On observe que les cations compensateurs peuvent atteindre des coefficients de diffusion proches de celui de l'autodiffusion de l'eau ($2.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) aux fortes humidités relatives. Au contraire, les ions Cs^+ restent fortement attachés au feuillet puisque leur état d'hydratation est très limité. Il s'ensuit que la diffusion du Cs^+ n'évolue quasiment pas avec l'état d'hydratation. Le cation K^+ possède un comportement intermédiaire.

La comparaison de ces résultats expérimentaux avec les résultats obtenus par des calculs électrostatiques combinés avec des mesures de calorimétrie d'immersion permet de déterminer les mécanismes d'hydratation des argiles gonflantes en fonction de la nature du cation compensateur. Il apparaît alors clairement que l'hydratation des cations les plus petits (Li^+ et Na^+) est le moteur de l'hydratation dans les montmorillonites, au contraire des cations plus gros pour lesquels l'hydratation des surfaces est prédominante.