Application de la spectroscopie infrarouge à l'étude de l'organisation de l'eau aux interfaces : le cas des phyllosilicates 2:1

Manuel Pelletier

▶ **To cite this version:**

Manuel Pelletier. Application de la spectroscopie infrarouge à l'étude de l'organisation de l'eau aux interfaces : le cas des phyllosilicates 2:1. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1999. Français. NNT : 1999INPL063N . tel-01749924

HAL Id: tel-01749924
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749924

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

13602607B3 99INPL063N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE
DE GÉOLOGIE

LABORATOIRE ENVIRONNEMENT
ET MINÉRALURGIE, UMR 7569

CD 1999 PELLETIER M.

Thèse

présentée à

l'Institut National Polytechnique de Lorraine

pour l'obtention du titre de

Docteur de l'I.N.P.L.

Discipline : Géosciences

Présentée par

Manuel PELLETIER

Ingénieur ENSG

Application de la spectroscopie infrarouge à l'étude de l'organisation de l'eau aux interfaces :

Le cas des phyllosilicates 2 : 1.

Soutenue publiquement le 2 juillet 1999 devant la commission d'examen

Jean Maurice CASES	Président	LEM-GRESD, Nancy
Christiane POINSIGNON	Rapporteur	LEPMI, Grenoble
René PROST	Rapporteur	INRA, Versailles
Bernard HUMBERT	Examinateur	LCPME, Nancy
Sabine PETIT	Examinateur	Hyd'ASA, Poitiers
Fabien THOMAS	Examinateur	LEM-GRESD, Nancy
Philippe de DONATO	Examinateur	LEM-GRESD, Nancy

Remerciements.

Je tiens tout d'abord à remercier de tout coeur Jean Maurice CASES, ancien directeur du Laboratoire Environnement et Minéralurgie, directeur de recherche émérite au CNRS, pour m'avoir accueilli dans son équipe. Je souhaite à tout jeune chercheur de pouvoir faire ses premières armes en compagnie d'une personne telle que Jean Cases. J'ai eu la chance de profiter des ses compétences scientifiques mais surtout de l'enthousiasme qu'il mettait dans la conduite de son équipe.

Je tiens à remercier chaleureusement Fabien THOMAS, directeur de recherche au LEM-GRESD, pour avoir accepté d'encadrer ce travail. Son soutien et sa disponibilité tout au long de cette thèse, et plus particulièrement lors de sa rédaction, ont été trés précieux. Je lui suis également reconnaissant de m'avoir associé au programme de recherche européen ECOMAT, qui a permis le financement de ma dernière année de thèse.

Je voudrais remercier l'ensemble des membres du jury qui me font l'honneur d'examiner les résultats de mon travail :

Christiane POINSIGNON, du Laboratoire d'Électrochimie de Physicochimie des Matériaux et Interfaces de Grenoble, directeur de recherche au CNRS. La sympathie avec laquelle elle nous a accueillis à Grenoble et son expérience sur l'hydratation des minéraux argileux m'ont incité à l'inviter à participer à ce jury.

Je voudrais remercier René PROST, de la Station de Science du Sol de Versailles, directeur de recherche à l'INRA, pour ses critiques constructives concernant ce travail. Je suis très fier de le compter parmi les membres de ce jury, compte tenu de son expérience dans le domaine de la spectroscopie infrarouge appliquée aux minéraux argileux.

Je suis très heureux que Philippe de DONATO, du LEM-GRESD, chargé de recherche au CNRS, participe à ce jury. En effet, il a contribué activement à la mise au point de la cellule de mesure, et il a toujours été disponible pour répondre à mes nombreuses questions. Dès mon DEA, il m'a accordé sa confiance, et c'est grâce à lui entre autres, que j'ai pu travailler dans de très bonnes conditions au sein du département de spectroscopie infrarouge du laboratoire (DESIRA).

Au cours de ma thèse, j'ai eu l'immense chance de rencontrer et surtout de travailler avec Bernard HUMBERT, Maître de Conférences au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement. Ses connaissances en spectroscopie vibrationnelle, sa rigueur et sa pédagogie m'ont été indispensables pour ces travaux. C'est un vrai plaisir de savoir que nous aurons l'occasion de retravailler ensemble, en

particulier sur un monocristal de talc monté sur un goniomètre, et qui n'attend qu'un samedi matin tranquille pour passer sous le laser.

J'ai tenu à ce que Sabine PETIT, du Laboratoire d'Hydrologie, Argiles, Sols et Altération de Poitiers, chargée de recherche au CNRS, participe à ce jury. Bien qu'à mon grand regret, elle n'ait pas pu venir à ma soutenance, je la remercie d'avoir bien voulu examiner ce travail. J'en profite pour remercier à nouveau le Groupe Français des Argiles, dont Sabine a été la secrétaire pendant de nombreuses années, pour la bourse qui m'a été accordée pour participer à l'International Clay Conférence (XIth 1997) à Ottawa.

De tous les laboratoires que je connais, le LEM est celui qui fournit le meilleur cadre possible et envisageable pour réaliser une thèse. Tous les membres de cette équipe participent activement à y faire régner une très bonne ambiance, et parmi eux, je tiens en particulier à remercier Laurent Michot, qui m'a aidé de nombreuses fois et qui a toujours été un interlocuteur de premier choix pour discuter de mes résultats. Le travail que nous avons effectué sur les saponites, avec Bernard Humbert, reste l'un des meilleurs souvenirs de ces cinq dernières années. J'espère sincèrement qu'il a pris autant de plaisir que moi à travailler ensemble, et que nous aurons l'occasion de continuer. Je sais que je ne rattraperai jamais Laurent sur le terrain scientifique, en revanche, je crois avoir toutes mes chances sur les terrains de golf. J'en profite pour remercier Lucy, Tendaï et Niasha, pour toutes les fois où je suis allé partager une soirée avec eux. Je sais, avec bonheur, que je continuerai à le faire dans les années qui viennent.

Cette thèse n'aurait pas pu se réaliser sans le soutien d'Odile Barrès. Je la remercie sincèrement d'avoir supporté ma présence dans son laboratoire, et d'avoir répondu patiemment à mes innombrables questions sur la spectroscopie infrarouge.

La mise au point de la cellule de mesure n'aurait pas été possible sans l'assistance de Gilles Gérard. Il a toujours répondu présent pour venir m'aider lorsque Désiré battait de l'aile.

Je tiens également à remercier :

- Michèle François pour les mesures de gravimétrie d'adsorption d'eau et de volumétrie d'adsorption d'azote ;

- François Lhote et Jean Pierre Huriot pour les expériences de diffraction des rayons X.

Je dois également remercier Jacques Yvon et Frédéric Villiéras, pour leur disponibilité et pour les nombreuses discussions que nous avons eues, qui ce sont toujours révélées fort intéressantes pour moi.

Un grand merci à Edith Bouquet qui a bien voulu m'accueillir dans son bureau, et qui m'a encadré lors de mon premier stage au LEM.

Je voudrais également remercier toutes les autres étudiants du LEM-GRESD qui font que ces cinq années passées en thèse resteront un merveilleux souvenir : merci à Céline Eypert-Blaison (bon courage pour IJMP), Bénédicte Prélot, Dorothée Proffit, Laurence Balavoine, Isabelle Bihannic, Véronique Kaspard (merci également pour IJMP), Lydie Le Forestier, Karine Devineau, Elisabeth Sauzéat-Molis et Delphine Vantelon (une spéciale dédicace pour the ECOMAT project team). Bien sûr, le laboratoire compte également de très beaux spécimen de la gente maculine, toujours prêts à s'investir surtout dans les tests culinaires du vendredi. Merci à Edesio Barnosa, Manuel Chamerois (surtout pour les tests du réseau ethernet, tâche extrêmement fastidieuse et qui n'est malheureusement pas terminée), Raphaël Christancho, Yann Duval, Arnaud Labrosse, Gilles Roy (merci pour la diélectricité), Bruno Sabot, Jérôme Labille et Emmanuel Sauzéat (merci pour l'assistance informatique). Je leur souhaite bonne chance dans leurs travaux.

Je remercie également tous les autres membres actuels de l'équipe qui continue à rendre ce lieu si conviviable: Jean-Luc Bersillon, Tatania Gorner (grande spécialiste du goulash), Stéphanie Harotte, El Aïd Jdid, Mukendi Kongolo, Bruno Lartiges, Philippe Marion, Jerzy et Ella Mielczarski, Marie Claude Rouiller, et Jean-Claude Woimbée.

Compte tenu de ma lenteur à rédiger ce manuscrit, j'ai eu l'occasion de partager de très bons moments avec des anciens thésards ou stagiaires de ce laboratoire ou d'ailleurs, que les moins de 25 ans n'ont pas eu la chance de rencontrer. Un grand merci à Eric Bernardy, Jean Yves Bottero, Lise Chatelet, Thierry Delineau, Francine Didier, Alain Dumestre, Pierre Faure, Alain Guerci, Khalid Khatib, Hélène Marchand, Armand Massion, Estelle Rose et Jérôme Rose qui m'ont accueilli et encouragé dans mes premiers pas au labo.

Je terminerai ces quelques mots en remerciant ma famille. Sans leur soutien et leurs encouragements, je n'aurai pas pu réaliser cette thèse. Merci à mes parents et à mes grands parents, à mes frères, Ludovic et Jérôme, ainsi qu'à leur compagnes, Murielle et Sylvia. Je profite de ces lignes pour faire un gros bisou à ma filleule, Inès.

Enfin, mes derniers remerciements et les plus chaleureux vont à mon fils, Nicolas, et à ma femme, Emmanuelle. Même si elle dira le contraire, ce manuscrit n'existerai pas sans elle, non seulement pour l'aide qu'elle m'a apporté dans le cadre de ce travail, mais également en acceptant de partager sa vie avec moi. Ce travail leur est dédié.

RÉSUMÉ

La spectroscopie infrarouge a été appliquée à l'étude des premiers états d'hydratation de plusieurs phyllosilicates 2:1, afin de caractériser l'organisation des molécules d'eau aux interfaces.

Un montage expérimental mis au point spécialement dans le cadre de cette étude permet de réaliser des spectres IR en transmission sur des échantillons en film mince (1,3 mg) maintenu in situ à température et pression de vapeur d'eau contrôlées.

L'examen du massif des vibrations de déformations des molécules d'eau, en particulier par décomposition graphique des spectres expérimentaux, permet de distinguer jusqu'à trois populations de molécules d'eau différentes. La comparaison entre des smectites comportant des cations compensateurs de nature différente, et (ou) des localisations de déficit de charge différentes, permet de confirmer l'influence des paramètres suivants sur l'organisation des premières molécules d'eau adsorbées, par ordre d'importance :

- le pouvoir polarisant du cation compensateur,
- le caractère auto-associatif des molécules d'eau par liaison hydrogène et leur dissociation,
- la charge de la maille cristalline et la localisation des substitutions isomorphiques.

La surface du feuillet n'est jamais à l'origine de l'hydratation des smectites, et des interactions sont possibles entre les molécules d'eau et les oxygènes basaux seulement en présence de substitutions tétraédriques. Par ailleurs, la localisation du cation compensateur permet d'expliquer l'évolution des vibrations des hydroxyles de la couche octaédrique.

En outre, Les résultats acquis dans cette étude mettent en évidence la nécessité de prendre en compte dans les simulations numériques, la flexibilité et la dissociation des molécules d'eau aux interfaces.

ABSTRACT

Infrared spectroscopy was applied to study the first hydration states of several layer aluminosilicates. An home-made apparatus was built for in situ collecting of transmission infrared spectra on thin film samples placed in a temperature- and water vapor pressure-controlled sample chamber.

For the first time, a systematic graphic decomposition of experimental spectra was carried out, and particularly in the range of water molecules bending vibration bands. From the decompositions, up to three water molecules families could be distinguished.

Comparison of several smectites presenting different interlayer cations, and/or a different charge localisation, showed that organisation of adsorbed water molecules is influenced by the following parameters, by decreasing effect :

- Polarizing effect of interlayer cations,
- Hydrogen bonding and dissociation of water molecules,
- Magnitude and localisation of the charges in the silicate layers.

Layer surface had no effect on smectite mineral hydration, while some interactions may occur between water molecules and basal oxygens when the charge deficit is tetrahedrally located. Otherwise, the interlayer cation localisation can explain variations in octahedral hydroxyl vibrations. Furthermore, the results showed that numeric modeling implied it's necessary to take into account dissociation and flexibility of water molecules at interfaces.

Table des matières

INTRODUCTION....1

CHAPITRE I. Synthèse bibliographique

I. A. La spectroscopie infrarouge (IR)....5
I. A. 1. Éléments de spectroscopie moléculaire....5
I. A. 2. La loi de Beer-Lambert....7
I. A. 3. Les différents types de vibrations moléculaires....8
Définition et dénombrement des modes normaux de vibration....8
Désignation des modes de vibration....8
I. A. 4. Influence de l'orientation du moment dipolaire sur le spectre IR....10
I. A. 5. Dispositifs expérimentaux et techniques IR classiques....11

I. B. La spectroscopie infrarouge appliquée à l'étude de la molécule d'eau....14
I. B. 1. Aspect dynamique de la spectroscopie infrarouge....14
I. B. 2. La molécule d'eau à l'état gazeux....15
I. B. 3. La spectroscopie infrarouge de l'eau liquide et solide....16
I. B. 3. 1. Résultats expérimentaux pour l'eau liquide....16
I. B. 3. 2. Attributions et interprétations....18
I. B. 3. 3. La glace....19
I. B. 4. Les principaux modèles structuraux de l'eau liquide....20
-Les modèles continus....21
-Les modèles discontinus (ou de mélange)....21
-Les modèles interstitiels....22
I. B. 5. Étude par spectroscopie IR de la liaison hydrogène....23
I. B. 5. 1. L'eau et la liaison hydrogène....23
I. B. 5. 2. Le rôle de la liaison hydrogène sur les vibrations moléculaires des molécules d'eau isolées....25
-Influence des liaisons hydrogène sur la position des bandes....25
-Influence des liaisons hydrogène sur le coefficient d'absorption des molécules d'eau....27
I. B. 5. 3. Les études sur les petits clusters d'eau....27

I. B. 5. 4. Remarques sur l'interface liquide/vapeur....29
I. B. 6. La deutération....29

I. C. La surface minérale et les cations compensateurs....31
I. C. 1. Les sites d'interaction potentiels liés à la structure du feuillet....31
I. C. 1. 1. Rappels sur la structure des phyllosilicates 2:1 ou TOT....31
I. C. 1. 2. Les hydroxyles de la couche octaédrique....33
I. C. 1. 3. Les hydroxyles des faces latérales....35
I. C. 1. 4. Les oxygènes basaux....37
I. C. 2. Les cations compensateurs....41
I. C. 2. 1. Interaction molécule d'eau - cation....42
I. C. 2. 2. Géométrie....43
I. C. 2. 3. Dynamique....45
I. C. 2. 4. Thermodynamique....46
I. C. 3. Influence des cations sur le comportement vibrationnel des molécules d'eau....48
I. C. 3. 1. Quelles sont les modifications des spectres IR qui doivent être envisagées ?....48
I. C. 3. 2. Les solution salines....49
I. C. 3. 3. Les hydrates cristallins....51

I. D. État de l'art sur les études par spectroscopie infrarouge des faibles états d'hydratation des smectites....53
I. D. 1. Application de la spectroscopie IR à l'étude de l'hydratation des minéraux argileux : un bref historique....53
I. D. 2. Les bandes de vibration des molécules d'eau....55
I. D. 2. 1. La vibration de déformation des molécules d'eau (δ_{H2O})....55
Évolution de la position du massif δ_{H2O}....55
Évolution de l'aire du massif....57
Influence de la dissociation des molécules d'eau....58
Conclusion....59
I. D. 2. 2. Les vibrations d'élongation des molécules d'eau (ν_{H2O})....60
Principaux résultats expérimentaux obtenus sur les montmorillonites et les hectorites....60
Évolution de la position du massif ν_{H2O}....60
Évolution de l'aire du massif ν_{H2O}....61
Influence de la dissociation des molécules d'eau....63
Le problème de l'attribution des composantes ν_{H2O}....64

L'interprétation de Bishop (1994)....65
L'interprétation de Prost (1975)....66
Les saponites....70
I. D. 2. 3. Conclusions....70
I. D. 3. Les vibrations du feuillet....71
I. D. 3. 1. Les vibrations d'élongation des OH du réseau (ν_{OH})....72
Remarque préliminaire sur la forme des spectres dans le domaine des vibrations d'élongation des groupements OH....72
Relation entre la position et l'aire des bandes ν_{OH}, et la composition chimique des minéraux argileux....73
Relation entre la position des bandes ν_{OH}, et l'état d'hydratation des minéraux....76
I. D. 3. 2. Les vibrations de déformation des OH du réseau (δ_{OH})....77
Conclusions....79
I. D. 3. 3. Les vibrations d'élongation Si-O ($\nu_{Si\text{-}O}$)....79
I. D. 4. Les autres domaines de l'infrarouge....81
I. D. 4. 1. L'infrarouge proche....81
I. D. 4. 2. L'infrarouge lointain....82

CHAPITRE II. Techniques et protocoles expérimentaux

II. A. Mise au point d'une cellule de mesure IR en transmission à température et pression de vapeur d'eau contrôlées....85
II. A. 1. Les techniques existantes....85
II. A. 2. Le montage expérimental....86
II. A. 3. Préparation de l'échantillon....90
II. A. 4. Conditions expérimentales....91
II. A. 5. Paramètres d'acquisition des spectres....92
II. A. 6. Principaux problèmes rencontrés....93

II. B. Traitement des données....95
II. B. 1. Traitement des spectres expérimentaux....95
II. B. 2. Positions des bandes et calculs des aires....97
II. B. 3. Décomposition des bandes....98
II. B. 4. La logique de décomposition....100

II. C. Les méthodes expérimentales complémentaires....102
II. C. 1. La gravimétrie d'adsorption d'eau : Gaétan....102
II. C. 1. 1. But....102
II. C. 1. 2. Montage expérimental....102
II. C. 1. 3. Préparation des échantillons et conditions expérimentales....103
II. C. 1. 4. Estimation de la quantité d'eau résiduelle par analyse thermique à cinétique contrôlée (ATCC)....104
II. C. 2. La diffraction des rayons X à température et pression relative en vapeur d'eau contrôlées....105
II. C. 2. 1. But....105
II. C. 2. 2 . Montage expérimental....105
II. C. 2. 3. Préparation des échantillons et conditions expérimentales....106

CHAPITRE III. Étude de l'hydratation de la montmorillonite cuivre

Introduction....107

III. A. Les échantillons....108
III. A. 1. Préparation et caractérisation....108
III. A. 2. Mesure de la quantité d'eau adsorbée....109

III. B. Le domaine des vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbées....110
III. B. 1. Attribution des bandes comprises entre 1700 et 1600 cm^{-1}....110
III. B. 2. Résultats expérimentaux....112
III. B. 2. 1. Évolution générale du domaine des vibrations δ_{H2O}....112
III. B. 2. 2. Position et aire du massif δ_{H2O}....114
III. B. 3. Décomposition du massif δ_{H2O}....116
III. B. 3. 1. Décomposition du massif δ_{H2O} pour l'échantillon mis sous vide....116
III. B. 3. 2. Décomposition des spectres en adsorption et désorption....116
III. B. 4. Discussion et interprétations....122
III. B. 4. 1. La composante A....122
III. B. 4. 2. La composante B....124
III. B. 4. 3. La composante C....126
III. B. 4. 4. Influence de l'orientation moyenne des molécules d'eau sur l'aire du massif δ_{H2O}....129

III. B. 4. 5. Est-il possible d'aller plus loin dans l'analyse des données de la décomposition ?....132
Position et largeur à mi-hauteur des composantes....132
Aire relative des composantes....133

III. C. Étude du domaine des vibrations d'élongation des molécules d'eau (ν_{H2O})....138
III. C. 1. Résultats expérimentaux....138
III. C. 2. Effets de l'échange H_2O/D_2O....139
III. C. 3. Résultats expérimentaux avec la vapeur de D_2O....142
III. C. 4. Décompositions du massif ν_{D2O}....144
III. C. 5. Discussions et interprétations....146
III. C. 5. 1. Les composantes basses fréquences D et D' (vers 2100-2400 cm^{-1})....146
III. C. 5. 2. La composante principale C (~2520-2490 cm^{-1})....148
III. C. 5. 3. Les composantes hautes fréquences A, A' et B (~2750-2600 cm^{-1})....149
III. C. 5. 4. Évolution de l'aire du massif ν_{H2O}....151

III. D. Étude des domaines de vibrations dues aux liaisons appartenant aux feuillets argileux....155
III. D. 1. Les liaisons Si-O....155
III. D. 1. 1. Résultats expérimentaux....155
III. D. 1. 2. Interprétations....155
III. D. 2. Les vibrations de déformation des hydroxyles du réseau (δ_{OH})....157
III. D. 2. 1. Résultats expérimentaux et attributions des bandes....157
III. D. 2. 2. Les décompositions....158
III. D. 2. 3. Interprétations....161
III. D. 3. Les vibrations d'élongation des hydroxyles du réseau (ν_{OH})....164
III. D. 3. 1. Résultats expérimentaux....164
III. D. 3. 2. Décomposition du massif ν_{OH}....167
III. D. 3. 3. Interprétations....170
-Remarque sur l'attribution de la composante vers 3700 cm^{-1}....173

III. E. La montmorillonite-Cu chauffée à 350°C....175
III. E. 1. Adsorption-désorption d'eau....176
III. E. 2. Les vibrations de déformation des molécules d'eau....177
III. E. 2. 1. Résultats expérimentaux....177
III. E. 2. 2. Décomposition du massif δ_{H2O}....178

III. E. 3. Les vibrations d'élongation des molécules d'eau....180
III. E. 4. Les vibrations de déformation des hydroxyles du réseau....182
III. E. 5. Interprétations....184

III. F. Conclusions....186

CHAPITRE IV : Les montmorillonites Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+} et Ca^{2+}.

Introduction....187

IV. A. Les échantillons....188
IV. A. 1. Préparation des échantillons....188
IV. A. 2. Caractérisation des échantillons....188
- Comparaison des surfaces spécifiques (BET)....189
- Comparaison des données de gravimétrie d'adsorption-désorption de vapeur d'eau....190
IV. A. 3. Évolution de la distance interfoliaire en fonction de P/P_0....193

IV. B. Les vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbées....195
IV. B. 1. Facteurs expérimentaux limitant l'exploitation des spectres IR....195
IV. B. 1. 1. Existence d'un point froid....195
IV. B. 1. 2. Les pollutions....195
IV. B. 2. Évolution du massif des vibrations de déformation des molécules d'eau : résultats expérimentaux....198
IV. B. 3. Décomposition du massif δ_{H2O}....204
IV. B. 3. 1. La montmorillonite-Li....204
IV. B. 3. 2. La montmorillonite-Na....207
IV. B. 3. 3. La montmorillonite-K....210
IV. B. 3. 4. La montmorillonite-Mg....212
IV. B. 3. 5. La montmorillonite-Ca....215
IV. B. 4. Interprétations....219
IV. B. 4. 1. Surfaces externes / Espace interlamellaire....219
IV. B. 4. 2. Hydratation homogène ou hétérogène ?....222
IV. B. 4. 3. Attribution des composantes issues de la décomposition du massif δ_{H2O} et apport des décompositions....226
IV. B. 4. 4. Évolution de l'aire des bandes δ_{H2O} : une indication du rôle de confinement de la surface minérale ?....230

IV. C. Les vibrations d'élongation ν_{H2O} 235
IV. C. 1. Étude du massif des vibrations ν_{D2O} pour la montmorillonite-Li 235
IV. C. 1. 1. Résultats expérimentaux 235
IV. C. 1. 2. Première analyse des résultats 237
IV. C. 1. 3. Résultats des décompositions du massif des vibrations ν_{D2O} 239
IV. C. 1. 4. Interprétations et discussion 241
IV. C. 1. 5. Conclusion 249

IV. C. 2. Étude du massif ν_{H2O} pour les montmorillonites -Li, -Na, -K, -Mg et -Ca 250
IV. C. 2. 1. Résultats expérimentaux et interprétations 250
IV. C. 2. 2. Étude des soustractions spectre à spectre 255

IV. D. Les vibrations des hydroxyles du réseau 259
IV. D. 1. Résultats expérimentaux 259
IV. D. 1. 1. Évolution des vibrations d'élongations ν_{OH} pour la montmorillonite-Li 259
IV. D. 1. 2. Évolution du domaine des vibrations de déformation δ_{OH} 262
IV. D. 2. Décompositions du domaine des vibrations δ_{OH} et interprétations 264
IV. D. 3. Remarques complémentaires sur l'évolution du massif des vibrations ν_{Si-O} 269

IV. E. Conclusions 271

CHAPITRE V : L'hydratation des saponites

Introduction 273

V. A. La saponite-Na de charge 0,8 273
V. A. 1. Mesure de la quantité d'eau adsorbée 273
V. A. 2. Évolution de la distance basale 274
V. A. 3. La bande de vibration de déformation des molécules d'eau, δ_{H2O} 276
V. A. 3. 1. Résultats expérimentaux 276
V. A. 3. 2. Décompositions du massif δ_{H2O} 278
V. A. 3. 3. Interprétations et discussion 283
V. A. 4. Le massif des vibrations d'élongation des molécules d'eau ν_{H2O} 288

V. A. 4. 1. Résultats expérimentaux....289
V. A. 4. 2. Soustractions spectre à spectre....291
V. A. 4. 3. Décompositions du massif des vibrations ν_{H2O}....292
V. A. 4. 4. Interprétations et discussion....295
V. A. 5. Les vibrations des hydroxyles du réseau....301

V. B. La saponite-Na de charge 1,6....305
V. B. 1. Mesure de la quantité d'eau adsorbée....305
V. B. 2. Évolution de la distance basale....306
V. B. 3. Étude du massif des vibrations δ_{H2O}....306
V. B. 3. 1. Mise en évidence d'une pollution sur la saponite-Na 1,6....306
V. B. 3. 2. Résultats expérimentaux....308
V. B. 3. 3. Décompositions du massif δ_{H2O}....311
V. B. 3. 4. Interprétation et discussion....312
V. B. 4. Étude du massif des vibrations ν_{H2O}....316
V. B. 4. 1. Résultats expérimentaux....316
V. B. 4. 2. Soustractions spectre à spectre et décompositions du massif ν_{H2O}....318
V. B. 4. 3. Interprétation et discussions....321
V. B. 5. Les vibrations des OH du réseau....323
V. B. 5. 1. Les vibrations d'élongation, ν_{OH}....323
V. B. 5. 2. Les vibrations de déformation, δ_{OH}....325

V. C. Conclusions....326

CONCLUSION GÉNÉRALE....327

Références bibliographiques....331

Liste des figures....355

Liste des tableaux....373

Introduction

Introduction.

Comme le rappelle Güven (1992), les principaux facteurs qui influencent l'hydratation de l'espace interlamellaire des smectites sont :

- l'énergie d'hydratation des cations,
- la polarisation des molécules d'eau par les cations compensateurs,
- les variations du potentiel électrostatique de la surface minérale en fonction de la localisation et du nombre des déficits de charge,
- l'activité de l'eau, fonction de la pression relative en vapeur d'eau,
- la taille, la morphologie et le type d'empilement des feuillets d'argile.

Le rôle prédominant du cation compensateur a été particulièrement bien mis en évidence par Bérend et al. (1995) et Cases et al. (1992, 1997). Ces auteurs ont mis en oeuvre plus d'une douzaine de techniques expérimentales pour caractériser une série de montmorillonites homoioniques et suivre les premiers stades de leur hydratation. Ils ont utilisé entre autre l'analyse thermique à cinétique contrôlée, la volumétrie d'adsorption d'azote, la gravimétrie d'adsorption d'eau, la microcalorimétrie d'immersion dans l'eau pour différents états de prérecouvrement en vapeur d'eau du solide et la diffraction des rayons X sous atmosphère contrôlée. La combinaison de toutes ces techniques a permis de déterminer l'évolution de la surface externe des particules en fonction de leur état d'hydratation. Ainsi, pour la montmorillonite-Na, la surface externe passe de 43,3 m^2/g à l'état sec, à 105 m^2/g à $P/P_0 = 0,9$. À partir de l'analyse des données de diffraction des rayons X, ces auteurs ont proposé une évolution de la distribution des différents types de feuillets (hydratés à 0, 1, 2 et 3 couches d'eau) pour des pressions relatives en vapeur d'eau (P/P_0) comprises entre 0 et 0,95. Pour tous les cations compensateurs étudiés (-Li^+, -Na^+, -K^+, Rb^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} et Ba^{2+}), il apparaît que la nature chimique du cation compensateur conditionne l'apparition des différents hydrates et leur structure. Le passage d'un hydrate à un autre ne se fait pas de manière homogène, et le remplissage de certains feuillets à deux couches d'eau peut se faire alors que la monocouche n'est pas complète pour d'autres.

Logiquement, il est apparu judicieux de poursuivre l'investigation des mécanismes de l'hydratation des montmorillonites aux premiers stades du gonflement par l'acquisition de données sur l'organisation des molécules d'eau. La spectroscopie infrarouge a été choisie car elle permet d'obtenir des informations à l'échelle moléculaire sur le comportement vibrationnel des molécules d'eau de manière rapide et relativement simple. Sa sensibilité vis-à-vis des molécules d'eau est mise à profit pour enregistrer des spectres dés les tous premiers stades de l'hydratation. Cette technique présente l'avantage d'être également l'une des plus couramment utilisées pour caractériser les minéraux

argileux. En effet, le spectre dans l'infrarouge moyen d'un phyllosilicate 2:1 comporte des bandes de vibration attribuées aux liaisons Si-O des couches tétraédriques et aux hydroxyles de la couche octaédrique. L'évolution de ces bandes en fonction de l'état d'hydratation de l'argile devrait permettre dans une certaine mesure, de suivre les modifications subies par les feuillets et de préciser les interactions entre les molécules d'eau et la surface du minéral.

Naturellement, une partie des montmorillonites utilisées par Bérend et al. (1995) et Cases et al. (1992, 1997), a été réutilisée dans le cadre de la présente étude, permettant une comparaison directe des résultats obtenus par ces auteurs avec ceux acquis par spectroscopie infrarouge. Les résultats proposés par la suite portent également sur une montmorillonite-Cu et sur deux saponites, car, outre leur ubiquité dans les sols et les sédiments et leur utilité dans de nombreuses applications industrielles, l'intérêt de l'étude des smectites réside dans leur grande variabilité cristallo-chimique. À partir d'une charpente minérale commune, il est possible de modifier des paramètres comme le nombre et la localisation des déficits de charge, ou encore la nature du cation compensateur. En faisant varier les propriétés du minéral et en se fondant sur une analyse descriptive des spectres infrarouges, l'objectif de cette étude est d'obtenir des informations sur l'organisation des molécules d'eau adsorbées lors des tous premiers stades de l'hydratation. On cherche en particulier à distinguer des populations de molécules d'eau au sein de l'espace interlamellaire, à définir leur statut et à déterminer leur évolution en fonction de la teneur en eau des échantillons.

Le début du chapitre I est consacré à un rapide bilan théorique sur la spectroscopie infrarouge. Même s'il existe un grand nombre de travaux consacrés exclusivement à l'étude des vibrations des molécules d'eau, l'interprétation des spectres infrarouges devient de plus en plus complexe lorsque l'on passe d'une molécule d'eau isolée (gaz), à une molécule d'eau diluée (dans une matrice solide, ou dans une solution), puis à des agrégats de molécules d'eau et enfin à l'eau liquide. C'est pourquoi, avant de faire un bilan des données acquises par spectroscopie infrarouge sur les premiers états d'hydratation des minéraux argileux, la suite du chapitre I porte d'une part, sur les connaissances acquises sur la molécule d'eau par spectroscopie vibrationnelle, et d'autre part, à un recensement des sites potentiels d'interaction que présentent les minéraux argileux.

Afin d'étudier au mieux les premiers stades de l'hydratation des minéraux argileux, une cellule de mesure a été spécialement mise au point dans le cadre de cette étude. Elle permet le contrôle de la température et de la pression relative en vapeur d'eau autour de l'échantillon (Chapitre II). Le traitement des spectres a été réalisé par décomposition des massifs de vibrations des molécules d'eau, selon une démarche mettant en jeu volontairement un nombre limité de composantes élémentaires. En effet, la majorité des

auteurs s'accordent sur l'existence de deux types d'eau dans l'espace interlamellaire des smectites gonflantes : l'une correspondant à l'hydratation des cations compensateurs, l'autre aux molécules d'eau situées entre ces sphères d'hydratation (Sposito and Prost, 1982). Cette distinction est le plus souvent obtenue par une analyse précise de la position des différentes bandes qui apparaissent sur le spectre infrarouge en fonction de l'état d'hydratation de l'échantillon, ainsi que de l'évolution de l'aire (ou de l'intensité) de ces différentes bandes. La recomposition systématique des massifs de vibrations des molécules d'eau permet d'une part, de mieux caractériser les composantes déjà mises en évidence dans le passé, et d'autre part, de distinguer le cas échéant de nouvelles composantes. Une attention particulière est portée à l'évolution du massif des vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbées. En effet, l'analyse de ce massif semble plus facile que celle des vibrations d'élongation. À partir des composantes mises en évidence au sein des différents massifs, il est alors possible de définir des populations de molécules d'eau, de suivre leur évolution en fonction de l'état d'hydratation des échantillons et de discuter de leur existence suivant la nature des échantillons.

Le premier échantillon (Chapitre III), une montmorillonite-Cu, a éte sélectionné pour deux avantages : (i) le fort pouvoir polarisant du Cu^{2+} devrait favoriser la distinction des différentes populations de molécules d'eau, et (ii) son aptitude à migrer en position octaédrique sous traitement thermique devrait permettre d'obtenir des informations sur l'hydratation des surfaces externes des particules argileuses.

Les résultats acquis sur ce premier échantillon sont confrontés à ceux obtenus sur une série de montmorillonites homoioniques (Chapitre IV). En plus du rôle de la nature des différents cations compensateurs rencontrés (-Li^+, -Na^+, -K^+, Mg^{2+} et Ca^{2+}), on cherche à comprendre qu'elle peut être l'influence des surfaces basales sur l'organisation des molécules d'eau. Dans ce but, les données de diffraction de rayons X obtenues par Bérend (1991) sont mises en relation avec l'évolution de l'aire du massif des vibrations δ_{H2O}.

Les résultats de la littérature mettent également en évidence qu'une interaction directe entre la surface du feuillet et les molécules d'eau est possible lorsqu'il existe des substitution de charge au niveau de la couche tétraédrique. C'est pourquoi le dernier chapitre de cette étude est consacrée à deux saponites synthétiques de charge différente, 0,8 et 1,6 par maille (Chapitre V). En particulier, les résultats acquis sur la saponite-Na de charge 0,8 sont comparés avec ceux obtenus sur une montmorillonite-Na de charge 0,75, afin de mieux comprendre l'effet de la localisation de la charge sur les vibrations des molécules d'eau.

Durant ces dix dernières années les simulations numériques de l'hydratation des minéraux argileux ont connu un développement spectaculaire. En effet, contrairement aux autres techniques (Diffraction des rayons X, Diffusion des neutrons, RMN, RPE,...), les simulations numériques permettent de prendre en compte des phénomènes qui se déroulent dans la même gamme de temps que celle explorée par la spectroscopie

infrarouge. C'est pourquoi dans la conclusion générale, après un bilan des informations acquises dans la présente étude, une comparaison est effectuée avec les résultats des simulations numériques, afin de proposer des critères pouvant améliorer les simulations dans l'avenir.

Chapitre I.

Synthèse bibliographique

I. A. La spectroscopie infrarouge (IR)[1] .

I. A. 1. Éléments de spectroscopie moléculaire.

Les spectroscopies sont fondées sur l'interaction entre une onde électromagnétique et la matière. Il existe trois possibilités d'interaction entre un échantillon et un rayonnement électromagnétique : l'absorption, l'émission et la diffusion. Dans tous les cas, l'interaction du rayonnement avec la matière implique des modifications du faisceau incident en fonction de l'énergie de celui-ci (Figure I. 1.). Réciproquement, en faisant varier l'énergie du faisceau incident, il est possible d'obtenir des informations correspondant aux différents niveaux d'organisation de la matière (noyau, couche électronique, liaison moléculaire).

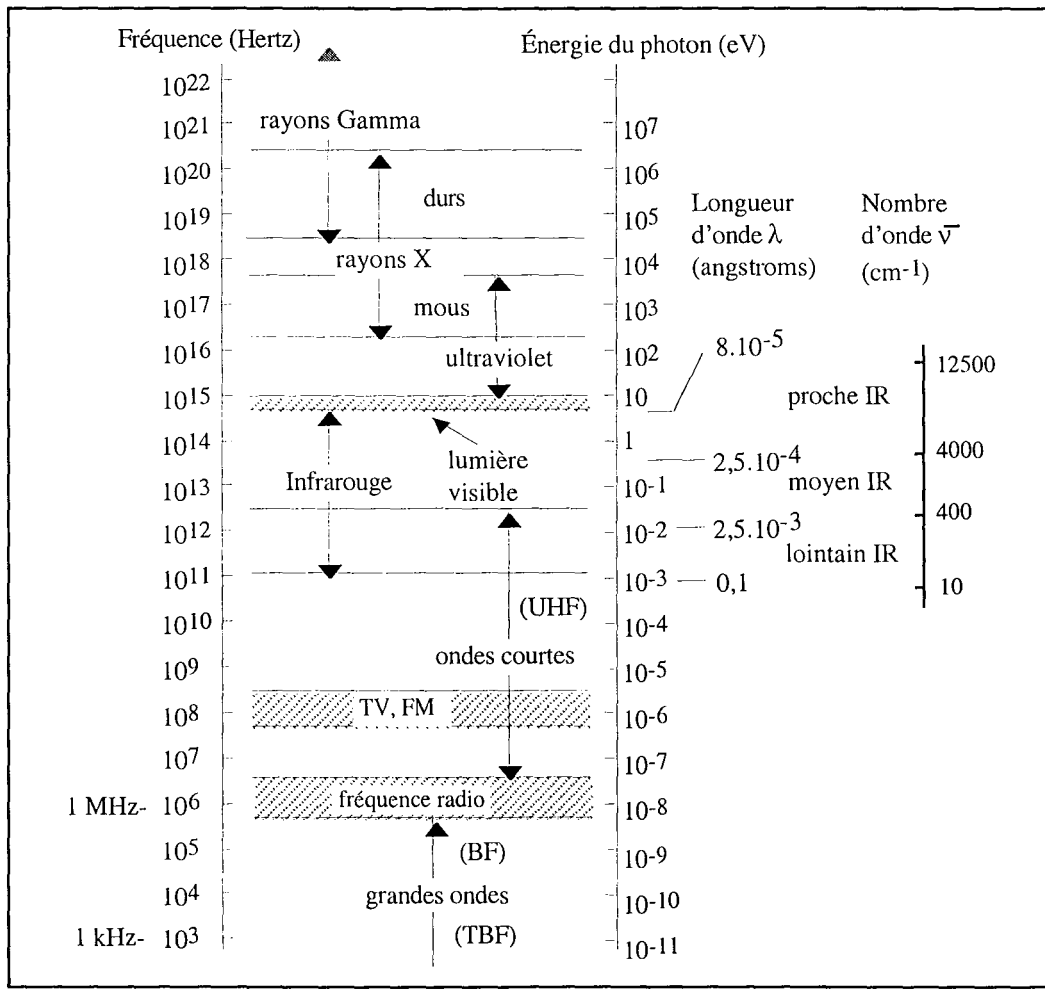


Figure I. 1. : Spectre électromagnétique, et les différents domaines de l'infrarouge (d'après Cullity, 1978).

[1] Il existe de nombreux ouvrages de référence sur les spectroscopies infrarouge et Raman : les "classiques" comme Herzberg (13ème édition, 1968), Farmer (1974), Colthup et al. (seconde édition, 1975), Wojtkowiak et Chabanel (1977), et parmi les plus récents Coyne et al. (1989), Diem (1993), Urban (1993), Stuart (1996)

Un édifice moléculaire ou atomique est caractérisé par des dipôles électriques permanents ou par des dipôles électriques induits. Ce sont ces derniers qui intéressent les spectroscopies optique, infrarouge ou Raman. Les dipôle induits par des mouvements atomiques sont mis en évidence par un phénomène de résonance "mécanique" suite à une interaction entre ces dipôles et un champ électrique oscillant externe de bonne fréquence. Il s'agit en fait d'un phénomène d'absorption avec transfert d'énergie entre le champ électrique oscillant incident vers les molécules ou atomes qui emmagasinent cette énergie sous forme de vibration. Avec des champs électriques de très hautes fréquences, on peut alors induire des dipôles oscillants aux mêmes fréquences via la polarisabilité électronique du système considéré. En description classique, ce dipôle induit oscillant réemmet un champ électrique soit à la même fréquence, soit à une fréquence légèrement différente. Dans le premier cas, on parle d'une diffusion élastique, et c'est ce qui est observé en infrarouge. Dans le second cas, le dipôle a absorbé un peu d'énergie sous forme vibrationnelle, et on parle de diffusion inélastique Raman. Ce dernier phénomène est en général non résonant, non cohérent et peu rentable.

Pour comprendre pourquoi le phénomène d'absorption n'est pas continu en fonction de la fréquence de l'onde électromagnétique incidente, il faut faire appel à certains éléments de la mécanique quantique. Une onde électromagnétique peut être caractérisée par sa longueur d'onde λ (en Å), sa fréquence ν (en Hz), et son nombre d'onde $\bar{\nu}$ (en cm^{-1}). Ces grandeurs sont liées par les relations suivantes :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

où c est la vitesse de la lumière, $2{,}997925 \cdot 10^{10}$ cm/s, et λ la longueur d'onde dans le vide.

La relation de Planck permet d'établir une correspondance entre la description corpusculaire et la description ondulatoire de la lumière :

$E = h\nu$

où h est la constante de Planck ($6{,}6256 \cdot 10^{-34}$ J.s),

E est l'énergie des photons constituant l'onde,

et ν la fréquence de l'onde (en Hz).

Pour chaque domaine du spectre électromagnétique (Figure I. 1.), il existe une correspondance entre l'énergie du photon et sa fréquence. L'énergie totale d'un système polyatomique se réduit en première approximation à la somme de quatre types d'énergie : rotation de la molécule, vibrations des atomes qui la constituent, mouvements des électrons associés aux atomes, et mouvements de translation de la molécule dans son ensemble. D'où la relation suivante :

$E_{tot} = E_{rot} + E_{vibr} + E_{elect} + E_{trans}$

Toujours en première approximation, toutes ces énergies peuvent être considérées séparément. L'état énergétique d'une molécule isolée peut alors être représenté par un diagramme de niveaux d'énergie discrets. L'interaction entre une onde électromagnétique ou un photon et une molécule implique des transitions entre deux niveaux d'énergie, si l'énergie fournie par la radiation correspond exactement au quantum d'énergie pour effectuer la transition. On retrouve la notion de résonance. Ce phénomène est gouverné par la relation de Bohr :

$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu$

Dans la gamme des énergies correspondant au domaine infrarouge (Figure I. 2.), seules les énergies de vibration des atomes et des mouvements de la couche électronique peuvent être perturbés. Le fait que l'état énergétique de la molécule soit décrit par des niveaux discrets d'énergie, implique que l'interaction entre l'onde incidente et la molécule ne se fait que pour des valeurs précises d'énergie, en fréquences précises. Ces deux descriptions permettent de comprendre globalement l'origine du spectre de vibration moléculaire. **La spectroscopie d'absorption infrarouge donne donc des informations sur les vibrations moléculaires qui sont caractéristiques de l'environnement local des liaisons chimiques et de leur nature.**

I. A. 2. La loi de Beer-Lambert.

Toutes les expériences de spectroscopie IR qui sont présentées dans la suite de l'étude sont réalisées en transmission. On s'intéresse donc aux variations de l'intensité transmise, I_t, en fonction de l'intensité incidente, I_0. Si on décrit une partie du spectre électromagnétique en faisant varier la fréquence ν, le phénomène d'absorption se traduit par la diminution de la valeur du rapport $I_t(\nu)/I_0(\nu)$.

La loi de Beer-Lambert permet d'exprimer la proportionnalité entre la variation d'intensité transmise à travers un échantillon et l'intensité incidente, $I_0(\nu)$, la concentration de l'absorbant, c, et l'épaisseur de l'échantillon, l.

$$\log_{10}\left(\frac{I_0(\nu)}{I_t(\nu)}\right) = \varepsilon(\nu).c.l$$

Le rapport $\log_{10}(I_0(\nu)/I_t(\nu))$ est appelé absorbance $A(\nu)$ ou encore densité optique. La spectroscopie IR en transmission est alors une technique quantitative. Cependant, il est souvent nécessaire de réaliser des courbes d'étalonnage, et de vérifier que le coefficient d'absorption, ε, ne varie pas dans la gamme de concentration étudiée.

I. A. 3. Les différents types de vibrations moléculaires.

Définition et dénombrement des modes normaux de vibration.

Une molécule contenant N atomes, a 3N degrés de liberté. Si on retire les mouvements de rotation (3) et de translation (3) de la molécule, il reste 3N-6 degrés de liberté interne, qui sont désignés sous le terme de modes normaux de vibration de la molécule. Dans le cas d'une molécule linéaire, on dénombre 3N-5 degrés de liberté interne, car existe seulement 2 degrés de liberté de rotations. La molécule d'eau, triatomique non linéaire, présente 3 modes normaux de vibration : (voir également Chapitre II. A.).

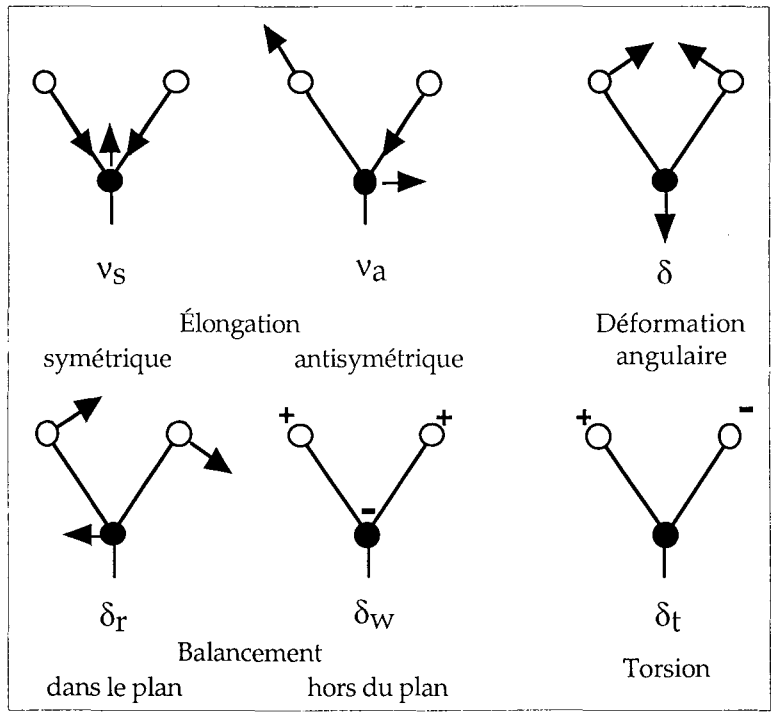


Figure I. 2. : Représentation schématique des différentes vibrations d'un groupement type -XY_2.

Pour des raisons de symétrie, une molécule peut présenter 2 (ou plusieurs) modes de vibration qui correspondent à une même énergie vibrationnelle. On parle alors de vibration doublement ou triplement dégénérée. Le nombre de bandes observées sur le spectre peut donc être plus petit que le nombre de degrés de liberté interne, sans compter que tous les modes de vibration n'absorbent pas obligatoirement des photons.

Désignation des modes de vibration.

Il existe deux grands types de vibration : les vibrations d'élongation (stretching), notées ν, désignées aussi sous le terme de vibration de valence ; et les vibrations de

déformation (Figure I. 2.). Parmi les déformations on distingue :

- les déformations des angles dans le plan, δ
  hors du plan, γ
- les mouvements de torsion δ_t ou τ (twisting)
- les balancements dans le plan δ_r (rocking)
  hors du plan δ_w (wagging)

On distingue également des vibrations antisymétriques et symétriques, qui traduit respectivement une modification ou non de la symétrie de la molécule considérée.

À partir du groupe de symétrie auquel appartient une molécule considérée, il est possible, en appliquant la théorie des groupes d'obtenir toutes les vibrations possibles de la molécule. Pour qu'une vibration soit active en infrarouge, il faut qu'elle implique une variation de son moment dipolaire. Par exemple, seule la vibration d'élongation antisymétrique du CO_2 est active en infrarouge car elle implique une variation du moment dipolaire de la molécule (Figure I. 3.). Ce n'est pas le cas pour la vibration d'élongation symétrique.

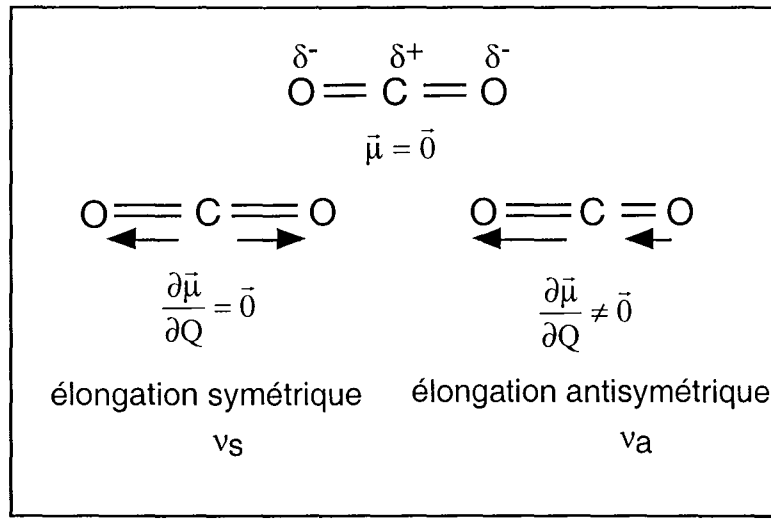


Figure I. 3: Vibrations d'élongation symétrique (ν_s) et antisymétrique (ν_a) du CO_2. μ moment dipolaire de la molécule.

À chaque vibration de la molécule, on peut associer un nombre quantique, ν_i, qui correspond à cette transition. Une transition est dite fondamentale, lorsqu'un seul nombre quantique augmente d'une unité. Cependant, la transition peut faire augmenter un nombre quantique de plus d'une unité, c'est à dire au lieu d'arriver au niveau ν_{i+1}, on passe au niveau ν_{i+n}, avec $n \geq 1$. On parle alors de transitions harmoniques. Les transitions de combinaison mettent en jeu plusieurs nombres quantiques à la fois. Sur un spectre, cela se traduit par des bandes de vibrations harmoniques (exemple $2*\delta_{H2O}$), et par des bandes de vibrations de combinaisons de certaines vibrations (exemple $\delta_{H2O} + \nu_{H2O}$).

I. A. 4. Influence de l'orientation du moment dipolaire sur le spectre IR.

La réponse d'une molécule soumise à un rayonnement infrarouge dépend de l'existence de modes de vibrations actifs en infrarouge, mais également des interactions qu'elle peut avoir avec des molécules voisines, de sa configuration, et de son orientation par rapport au rayonnement incident. En ce qui concerne le rôle des interactions entre les molécules sur leur comportement vibrationnel, les exemples donnés pour la molécule d'eau dans le chapitre suivant montrent combien les interactions hydrogènes modifient l'allure du spectre IR.

Pour mettre en évidence l'importance de l'orientation de la molécule par rapport au faisceau infrarouge, on a choisi l'exemple de la molécule d'eau (Figure I. 4.). Le moment dipolaire de la molécule d'eau peut être situé sur l'axe C_2 de la molécule, pour les vibrations de déformation et d'élongation symétrique, et perpendiculaire à cet axe pour la vibration d'élongation antisymétrique.

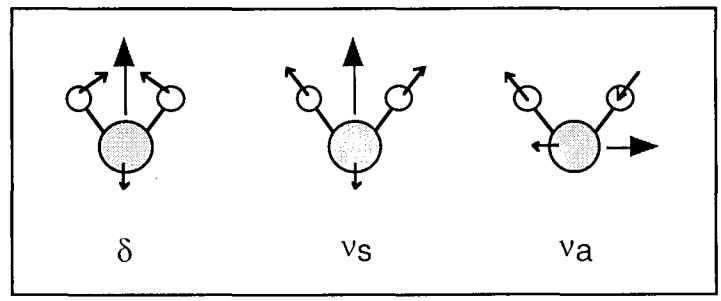


Figure I. 4. : Orientation du moment dipolaire, $\vec{\mu}$ (—►), en fonction du mode de vibration de la molécule d'eau.

Dans un faisceau polarisé circulairement, la composante électrique $\vec{E}$ du champ électromagnétique, est comprise dans un disque perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau. Si l'axe C_2 de la molécule d'eau est dans le plan perpendiculaire au faisceau, alors l'interaction sera maximale avec les composantes δ et ν_s, mais aussi pour ν_a. En revanche, si cet axe est dirigé dans la même direction que le faisceau IR, seule la composante ν_a sera visible.

La variation de l'intensité des bandes infrarouges en fonction de l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau IR, est désignée sous le terme de dichroïsme des bandes. Une direction particulière peut être imposée à la composante $\vec{E}$, en utilisant un polariseur. Si on travaille sur un monocristal, il est possible d'étudier l'orientation des molécules adsorbées en profitant du dichroïsme de certaines composantes. Des auteurs, comme Prost (1975), ou Russell et Fraser (1994), profitent de l'orientation des échantillons

de minéraux argileux lorsqu'ils sont sous forme de films ou de dépôts orientés pour déterminer les orientations de certaines liaisons, et ainsi proposer des configurations pour ces molécules. Comme les échantillons utilisés dans cette étude sont également mis sous ces formes (films et dépôts), l'orientation des molécules doit être prise en compte car elle peut participer aux variations d'intensité observées sur les spectres.

I. A. 5. Dispositifs expérimentaux et techniques IR classiques.

Il existe deux grands types de spectromètres infrarouges : les spectromètres dispersifs et les spectromètres à transformée de Fourier. Ces derniers sont apparus à la fin des années 70, et ils ont rapidement remplacé les spectromètres dispersifs. En effet, les progrès réalisés dans le domaine du traitement du signal, et en particulier dans les moyens de calcul, ont permis l'utilisation des interféromètres de Milchelson. Ce dispositif optique, mis au point à la fin du siècle dernier, permet de réaliser une analyse simultanée de toute une gamme de fréquences. Dans le cas des spectromètres dispersifs, l'enregistrement d'un spectre nécessite de parcourir pas à pas tout le domaine des fréquences. La résolution des spectres obtenus sur ces deux types d'appareil est identique. Cependant, la mesure est beaucoup plus rapide avec les spectromètres à transformée de Fourier et une augmentation du rapport signal sur bruit, ce qui explique qu'ils sont maintenant les plus utilisés. La rapidité d'acquisition permet d'accumuler les spectres, pour en effectuer une moyenne. L'accumulation du signal se révèle particulièrement intéressante pour les mesures en réflexion diffuse, où l'énergie diffusée est faible.
L'inconvénient des spectromètres à transformée de Fourier, c'est que contrairement aux appareils dispersifs, la mesure est effectuée en simple faisceau. Les spectres de référence et celui de l'échantillon sont pris successivement. Les spectromètres dispersifs travaillent en double faisceau, ce qui a l'avantage de réaliser simultanément la mesure de $I_0(\nu)$ et de $I_t(\nu)$. Avec un spectromètre simple faisceau, à transformée de Fourier, il peut y avoir de légères différences entre les conditions de mesure des deux spectres, ce qui oblige parfois à effectuer des soustractions de spectres de vapeur d'eau et de CO_2. Comme c'est dans ce domaine que se situent les vibrations des molécules d'eau et des minéraux argileux, une mauvaise soustraction du spectre de la vapeur d'eau peut conduire à de mauvaises interprétations (Russell, 1980).
En plus de la rapidité de la mesure, la spectroscopie IR peut être effectuée sur une très faible quantité d'échantillons (quelques milligrammes en transmission). C'est pourquoi l'infrarouge est devenue l'une des techniques les plus utilisées dans l'étude des minéraux argileux. On peut résumer un spectromètre au montage suivant : la source et le dispositif

de type Milchelson (Barrès, 1990) ; le compartiment de mesure ; et le détecteur. Pour changer de domaine infrarouge, il suffit de changer la nature de la séparatrice au niveau de l'interféromètre de Milchelson, et de détecteur :

Proche infrarouge	14285 - 400 cm^{-1}	Film de Si
Moyen infrarouge	4000 - 400 cm^{-1}	Film de Ge, ou KBr
Infrarouge lointain	400 - 10 cm^{-1}	Mylar

Les détecteurs sont soit thermiques, soit quantiques (Griffiths et Haseth, 1986). Les détecteurs thermiques sont sensibles aux variations de température d'un matériau absorbant. L'élément sensible de ces détecteurs est du sulfate de triglycérine deutérié, d'où la dénomination de détecteur DTGS. Lorsque ce détecteur est équipé d'une fenêtre en KBr, il est utilisable dans le domaine de l'infrarouge moyen entre 5000 et 400 cm^{-1}.
Les détecteurs quantiques sont généralement des détecteurs photoélectriques. L'énergie des photons lumineux est transmise à des électrons, par l'intermédiaire de couches minces de sulfure ou de séléniure de plomb, ou des semi-conducteurs dopés (comme par exemple le tellure de mercure dopé au cadmium, MCT). La sensibilité de ces détecteurs à de très faibles énergies, donc aux énergies correspondantes à l'agitation thermique du solide, implique de les refroidir à l'azote liquide. Avec un détecteur MCT, la gamme de fréquence accessible est réduite dans le domaine basses fréquences (5000 - 600 cm^{-1}). Pour le proche infrarouge, un détecteur de type InSb (antimoniure d'indium) équipé d'une fenêtre en saphir est utilisé, ce qui permet de couvrir le domaine 12000 - 2500 cm^{-1}.

Les deux principaux modes de mesure couramment utilisés pour l'étude des minéraux argileux sont les mesures en transmission et celles en réflexion diffuse. Pour les mesures en transmission, l'échantillon peut être dilué dans une matrice non absorbante. La matrice la plus couramment utilisée est le KBr (Farmer, 1974 ; Van der Marel et Beutelspracher, 1976 ; Russel et Fraser, 1994). Quelques milligrammes d'échantillon sont mélangés avec 150 mg de KBr, et le mélange est pressé afin d'obtenir une pastille. Cependant, un échange est parfois possible entre le potassium du KBr et le cation compensateur de certains phyllosilicates (Farmer, 1974 ; Pelletier et al., 2000). Il peut être alors nécessaire de travailler sur l'échantillon pur ou dilué dans une matrice de nature différente. La plupart des auteurs qui travaillent sur l'hydratation des argiles, utilisent des films autoporteurs (Prost, 1975 ; Poinsignon, 1977 ; Johnson et al., 1992). Le film obtenu est le plus souvent placé perpendiculairement à la direction du faisceau incident.

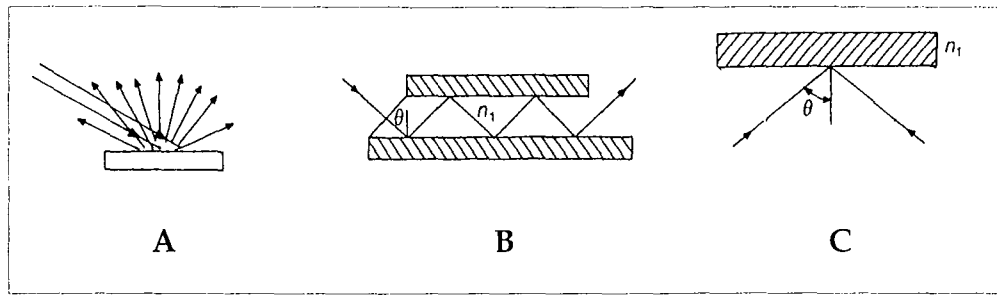


Figure I. 5. : Schéma des dispositifs classiques de réflexion IR (d'après Urban, 1993). A réflexion diffuse, B réflexion totale atténuée et C réflexion spéculaire.

Les mesures en réflexion diffuse peuvent être réalisées avec un échantillon pur ou si le signal est trop intense, mélangé avec une matrice. Ce mode opératoire est particulièrement bien adapté pour l'étude des phénomènes de surface et des phases superficielles (Figure I. 5. A).

On dispose au laboratoire d'un accessoire de marque Harrick DRA-2CI pour les mesures dans les conditions ambiantes, et d'un accessoire Harrick HVC-DR2 pour mettre l'échantillon sous atmosphère et température contrôlées. La réflexion est également exploitée dans d'autres techniques comme l'ATR (Attenuated Total Reflectance), ou la réflexion spéculaire (Figure I. 5. B et C.). On trouve dans la littérature des études sur l'hydratation des minéraux argileux réalisées par réflexion (Bishop et al., 1994 ; Yan et al., 1996 ; Shewring et al., 1995).

La spectroscopie infrarouge permet donc d'acquérir des informations au niveau moléculaire sans altérer l'échantillon. **Elle est par ailleurs extrêmement sensible aux molécules d'eau**. C'est pourquoi cette technique se révèle pertinente pour étudier les premiers états d'hydratation des minéraux argileux.

I. B. La spectroscopie infrarouge appliquée à l'étude de la molécule d'eau.

I. B. 1. Aspect dynamique de la spectroscopie infrarouge.

Comme on l'a indiqué dans le chapitre précédent (Figure I. 4.), la spectroscopie infrarouge permet de visualiser des phénomènes appartenant à une gamme de fréquences comprises entre 8.10^{14} et 1.10^{11} Hertz. La définition de la structure de l'eau dépend elle aussi de l'échelle de temps qui est mise en jeu lors de l'expérience. Cette idée a été développée par Eisenberg et Kauzmann (1969) en prenant pour exemple la glace I (figure I. 6.) et elle a été reprise par Sposito et Prost (1982) et Sposito (1984) pour l'étude de l'organisation de l'eau adsorbée sur les smectites.

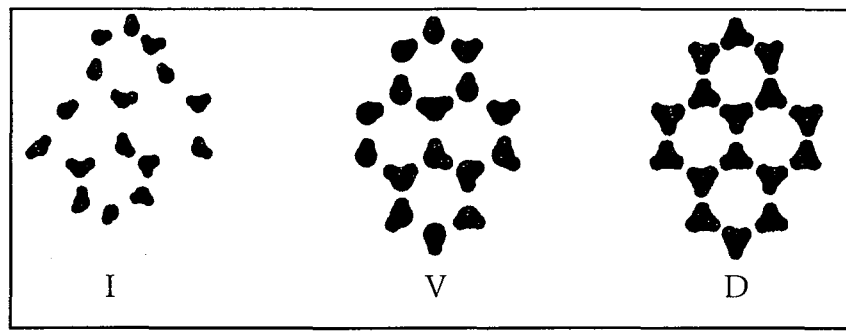


Figure I. 6. : Représentation des différentes structures de la glace I, en fonction du temps caractéristique d'observation (D'après Eisenberg et Kauzmann, 1969)

Pour une durée d'observation plus courte que le temps nécessaire à une vibration intermoléculaire, on obtient une image des molécules d'eau au cours d'une oscillation. Si la durée est plus longue, mais qu'elle reste inférieure au temps nécessaire à la molécule d'eau pour faire une translation de même ordre de grandeur que sa taille, alors on obtient une image des molécules d'eau ayant effectué une oscillation complète, chacune dans une position particulière. Dans ce cas il n'y a pas d'effet de moyenne sur la position des molécules d'eau. Si, enfin, la durée de mesure est plus longue que le temps nécessaire aux molécules d'eau pour se déplacer, alors on obtient une image où toutes les molécules ont subi des réorientations et des mouvements, qui seront tous moyennés.
Les structures ainsi mises en évidence sont respectivement appelées Structure-I (instantaneous structure), Structure-V (vibrationally-averaged structure), et Structure-D (diffusionally-averaged structure). Burneau (1973) indique que la spectrométrie de vibration est l'une des méthodes qui permet éventuellement l'étude de la structure-I. L'investigation de la structure-V est possible par diffusion des neutrons et par spectroscopie infrarouge. Cette structure inclut seulement les effets des mouvements vibrationnels des molécules d'eau. La RMN permet comme la spectroscopie d'impédance (ou diélectricité), d'obtenir des données sur les états compris entre les structures-V et -D. La structure-D inclut les effets cumulés des vibrations, des rotations et des translations des molécules d'eau. Cette structure est plus ordonnée que les précédentes, car seules les

configurations les plus probables des molécules d'eau sont observées. Les techniques de diffraction des rayons-X, ou des neutrons permettent de mettre en évidence la structure-D (Sposito et Prost, 1982).

Comme le montre le schéma de la figure I. 6. dans le cas de la glace, le dernier cas envisagé (structure-D) conduit à une image nette des différentes positions moyennes des molécules d'eau dans le cristal. Dans le cas de l'eau liquide, cette dernière hypothèse conduit à une image complètement floue car les molécules d'eau n'ont pas de position privilégiée. Dans le cas des premières molécules d'eau adsorbées sur des minéraux argileux, on peut s'attendre à ce que les cations compensateurs ou la surface minérale fournissent des sites d'interaction susceptibles de stabiliser les molécules d'eau. Il sera alors peut être possible de distinguer les bandes vibrations correspondant à ces populations de molécules d'eau. De même, si le temps de diffusion d'une molécule d'eau entre deux sites d'interactions différents est suffisamment long, cela peut conduire à l'apparition de bandes infrarouges correspondant à l'état de la molécule d'eau au cours de son transfert. **De part la gamme de fréquences explorées, la spectroscopie IR ne conduira pas à l'établissement d'une structure déterminée de l'organisation des molécules d'eau, telle quelle peut être obtenue par d'autres techniques,** comme la diffraction des rayons X (Suquet, 1978 ; Alcover et Gatineau, 1980 ; Rausell-Colom et al., 1980 , Ben Brahim et al., 1985), ou la RMN (Conard, 1976 ; Hougardy et al., 1976).

I. B. 2. La molécule d'eau à l'état gazeux.

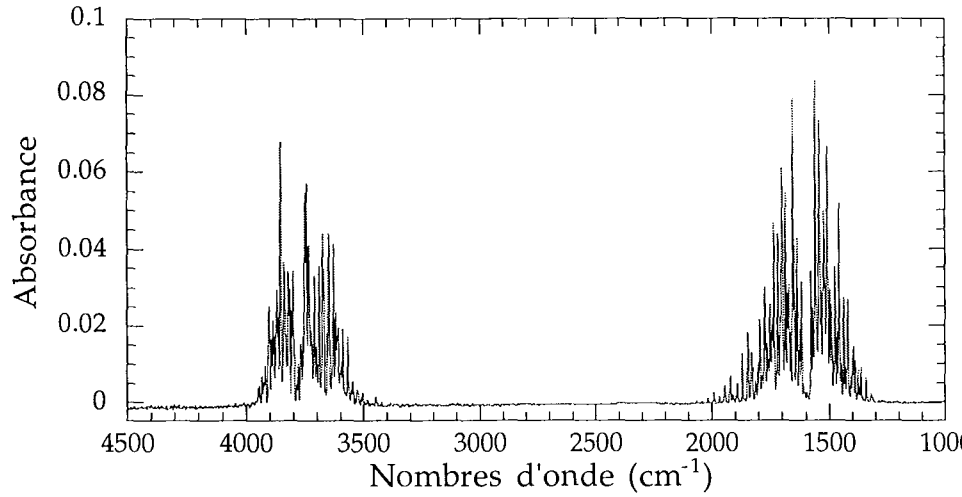


Figure I. 7. : Spectre infrarouge de vapeur d'eau enregistré en transmission dans l'infrarouge moyen, pour une pression relative en vapeur d'eau de 0,6.

Le spectre de rotation vibration de la molécule molécule à l'état gazeux permet d'avoir une connaissance précise de sa structure (Figure I. 7.). On distingue deux massifs constitués par de nombreuses composantes qui sont les résultantes des combinaisons entre les vibrations fondamentales de la molécule H_2O et de ses mouvements de rotation. À partir de spectres IR entre 2400 et 8000 cm^{-1}, Benedict et al. (1956) ont déterminé les

valeurs de la distance entre l'oxygène et l'hydrogène (0,95718 Å), et celle de l'angle HOH (104,523°). À l'état gazeux, la molécule d'eau appartient au groupe de symétrie C_{2v} et possède trois modes normaux de vibration interne non dégénérés (figure I. 8.).

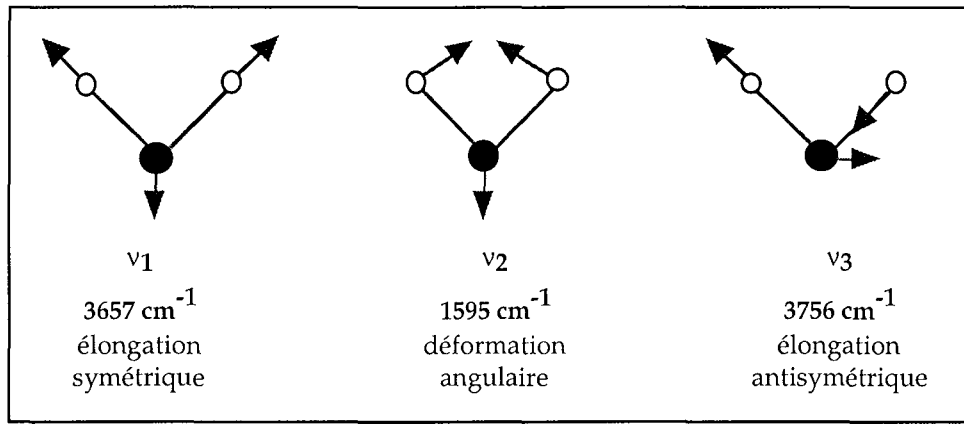


Figure I. 8. : Modes normaux de vibration de la molécule H_2O en phase vapeur (d'après Eisenberg et Kauzmann, 1969)

Ces vibrations sont notées ν_1, ν_3 et ν_2, et sont respectivement dues à la vibration d'élongation symétrique, à la vibration d'élongation antisymétrique, et à la vibration de déformation angulaire de la molécule d'eau. Les combinaisons et harmoniques de ces modes fondamentaux sont actifs en infrarouges. Lorsqu'elles ne sont pas distinguées, les vibrations d'élongation peuvent être désignées sous le terme de vibrations de valence, et notées simplement ν. La vibration de déformation angulaire est désignée par δ. Dans la suite de l'étude, on désignera par δ_{H2O}, le massif des vibrations de déformation, et par ν_{H2O}, le massif des vibrations d'élongation des molécules d'eau. On trouvera aussi dans certains cas les notations ν_s et ν_{as} à la place de ν_1 et ν_3, pour désigner respectivement les vibrations d'élongation symétriques et antisymétriques. Le spectre de l'eau sous forme vapeur est donc complètement interprété, mais il correspond à un état où les interactions entre molécules d'eau sont négligeables. Ce n'est pas le cas pour les molécules d'eau à l'état liquide et solide.

I. B. 3. La spectroscopie infrarouge de l'eau liquide et solide.

I. B. 3. 1. Résultats expérimentaux pour l'eau liquide.

Malgré une composition chimique très simple, la structure de l'eau à l'état liquide reste un des sujets les plus débattus dans la littérature. Parmi les nombreuses techniques expérimentales utilisées pour obtenir des informations sur l'eau liquide (Résonance Magnétique Nucléaire, diffusion des rayons X, diélectricité, diffusion et diffraction des neutrons ...) les spectroscopies vibrationnelles ont toujours tenu une place importante (Eisenberg et Kauzmann, 1969 ; Fletcher, 1970 ; Walrafen, 1974 ; Luck, 1974). Dans l'eau

liquide, la longueur de la liaison O-H est de l'ordre de 1Å, et la distance entre deux oxygènes varie de 2,84 à 2,94 Å lorsque la température varie de 4 à 200 °C.

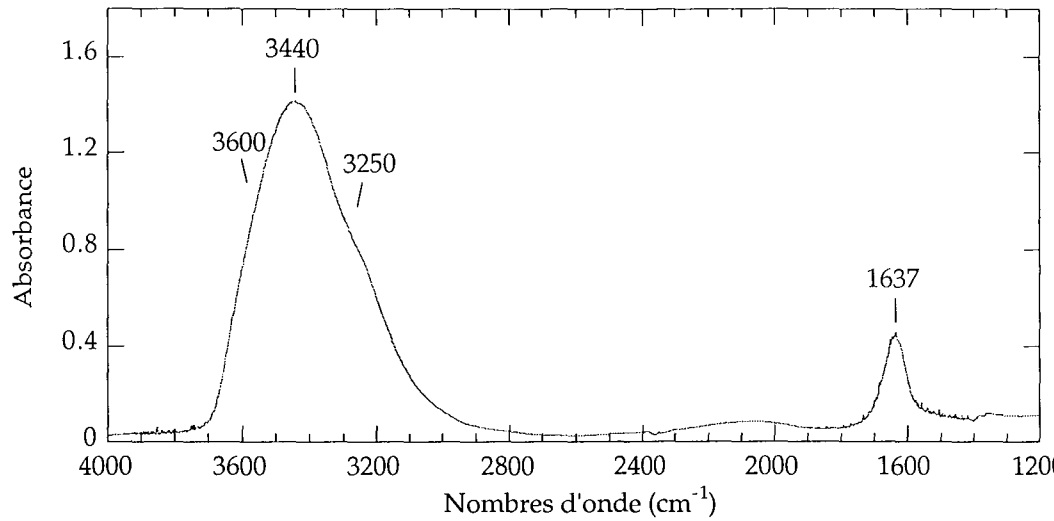


Figure I. 9. : Spectre infrarouge de l'eau liquide, à température ambiante, dans l'infrarouge moyen.

Dans le cas de la spectroscopie infrarouge, les mesures sur les solutions sont délicates car le signal est souvent trop intense. Il est cependant possible de travailler en transmission ou en ATR (Réflexion Totale Atténuée). Le but est d'obtenir une faible épaisseur de liquide et d'éviter ainsi la saturation du signal (Marley et al., 1994 ; Bertie et Lan, 1996 ; Maréchal, 1996). Le spectre de la figure I. 9. a été obtenu en écrasant une goutte d'eau ultra pure entre deux lames de KBr. Bien évidemment, la goutte d'eau n'est plus pure à cause du contact avec les lames de KBr, toutefois le spectre reste proche de celui de l'eau liquide.

	Mode de vibration		
État de l'eau	ν_3	ν_1	ν_2
vapeur	3755,79	3656,65	1594,59
liquide		3490 * 3440 #	1645 1638-40 1637 #
glace	3220 *		1650

Tableau I. 1 : Position des bandes de vibration des molécules d'eau en fonction de l'état physique de l'eau (d'après Eisenberg et Kauzmann (1969) et Benedict et al. (1956)). * dans ce cas, les auteurs parlent de vibration d'élongation sans préciser antisymétrique ou symétrique. # positions déterminées à partir du spectre de la figure I. 10.

Contrairement au spectre obtenu à l'état gazeux, les bandes apparaissent sous forme de massifs très larges. Dans le cas du massif des élongations, il est impossible de distinguer les modes de vibrations symétriques et antisymétriques. La composante principale de ce

massif est située à 3440 cm^{-1} avec deux épaulements vers 3600 et 3250 cm^{-1}. La bande ν_2 est centrée sur 1637 cm^{-1}. On constate également des changements importants dans la position des bandes (Tableau I. 1.). Lorsque l'on passe de l'eau vapeur, à l'eau liquide puis à la glace, la bande δ_{H2O} se déplace vers des positions plus hautes, et le massif des vibrations d'élongation ν_{H2O} se déplace vers des fréquences plus basses.

I. B. 3. 2. Attributions et interprétations.

L'attribution du massif centré vers 1635-1640 cm^{-1} ne pose pas de problème et les auteurs ne considèrent qu'une seule bande δ_{H2O} dans ce domaine. L'analyse du massif ν_{H2O} est plus problèmatique. Ce massif est beaucoup plus large et comporte deux épaulements suggérant l'existence de plusieurs composantes. Dans la littérature deux interprétations sont rencontrées. Schultz et Hornig (1961) ont attribué l'épaulement vers 3600 cm^{-1} à la bande ν_{as}, et le maximum du massif à la bande ν_s. La composante vers 3250 cm^{-1} est attribuée à un phénomène de résonance de Fermi entre l'harmonique $2*\nu_2$ et la bande ν_1. Les auteurs considèrent donc qu'il existe un seul type de molécules d'eau, et expliquent la largeur des bandes par les interactions entre molécules.

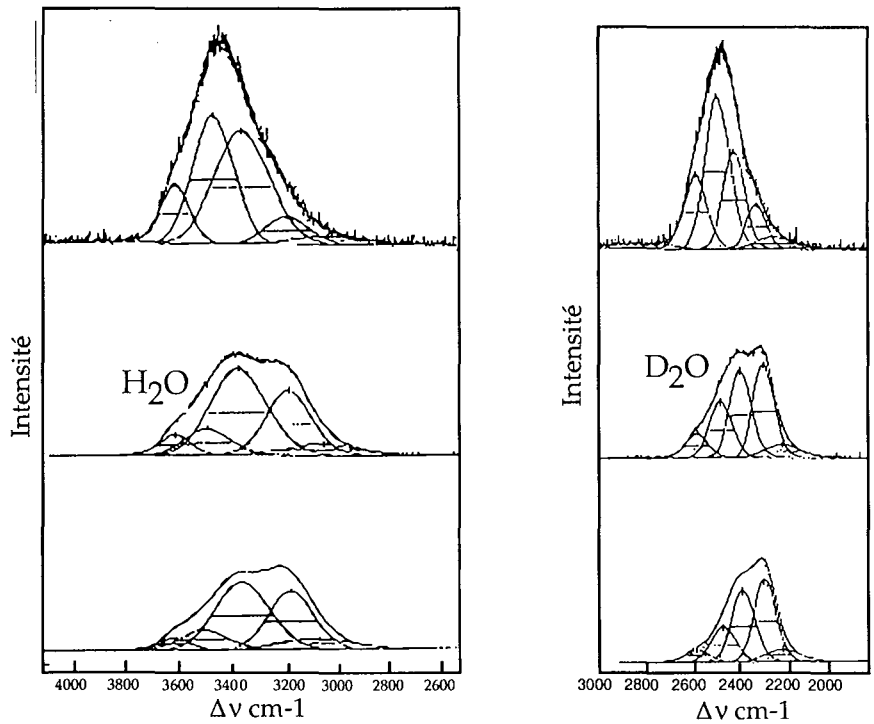


Figure I. 10. : Décompositions du spectre Raman du massif des vibrations d'élongations, avec de haut en bas $I_\perp$, $I_{//}$ et spectre calculé (d'après Walrafen, 1974).

À partir des décompositions des vibrations d'élongation des molécules d'eau, d'autres auteurs ont proposé une interprétation différente qui conduit à la distinction de

plusieurs types de molécules d'eau au sein de l'eau liquide. Les travaux de Walrafen (1972 et 1974) sont fondés sur la décomposition du massif des vibrations d'élongation (H_2O ou D_2O) de spectres Raman avec quatre composantes principales. L'intensité des deux composantes basses fréquences diminue avec l'augmentation de la température, alors que c'est l'inverse pour les deux composantes hautes fréquences. Les deux premières composantes, centrées vers 3395-3420 et 3215-3220 cm^{-1}, sont attribuées à des vibrations d'hydroxyles liés par liaisons hydrogènes. Les composantes vers 3625-3645 et 3540-3555 cm^{-1} sont attribuées aux élongations des molécules d'eau dont les hydrogènes ne sont pas perturbés. Une cinquième composante vers 3050-3090 cm^{-1}, semble nécessaire pour obtenir un bon recouvrement des spectres expérimentaux. L'explication donnée pour cette composante est la résonance de Fermi entre l'hamonique de la bande à 1650 cm^{-1} et les composantes situées vers 3215-3220 cm^{-1}. Dans une autre étude, Walrafen (1974) introduit à nouveau 5 composantes gaussiennnes à 3075-3090, 3214-3218, 3380-3393, 3480-3505 et 3616-3618 cm^{-1} pour rendre compte de l'allure du massif des vibrations ν_{H2O} et à 2297-2330, 2375-2405, 2475-2500, 2560-2573, 2666-2668 cm^{-1} pour le massif ν_{H2O} (Figure I. 10.). Pour cette décomposition, seule la composante hautes fréquences est attribuée à un vibration d'élongation d'OH libre d'interaction hydrogène.

Il existe donc deux interprétations possibles des données de spectroscopie vibrationnelle obtenues pour l'eau liquide : dans un cas les molécules d'eau appartiennent à une seule famille d'eau qui subissent des intercations hydrogènes plus ou moins fortes ; dans l'autre cas, deux populations de molécules d'eau sont distinguées.

I. B. 3. 3. La glace.

On ne développe pas ici les résultats obtenus pour la glace, ils sont nombreux en particulier à cause de l'existence de plusieurs polymorphes (Eisenberg et Kauzmann, 1969 ; Fletcher, 1970 ; Franks, 1972). En plus des nombreuses études effectuées par IR ou Raman (voir par exemple Eisemberg et Kauzmann, 1969 p 122), l'état cristallin de la glace permet d'utiliser facilement des techniques comme la diffraction des rayons X. La structure de la glace repose sur un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau. Pour la glace I (Figure I. 11., page suivante) la longueur de la liaison O-H est de 1,01 Å, celle des liaisons O···H est de 1,75Å, et celle de la liaison O···H-O est de 2,76 Å. L'angle HOH est du même ordre que celui de la molécule dans la phase vapeur autour de 104 °. Chaque molécule d'eau est en interaction avec quatre molécules d'eau voisines (voir molécule d'eau dans le cercle sur la figure I. 11. de la page suivante). Elle est donc en interaction hydrogène par l'intermédiaire de ces deux hydrogènes.

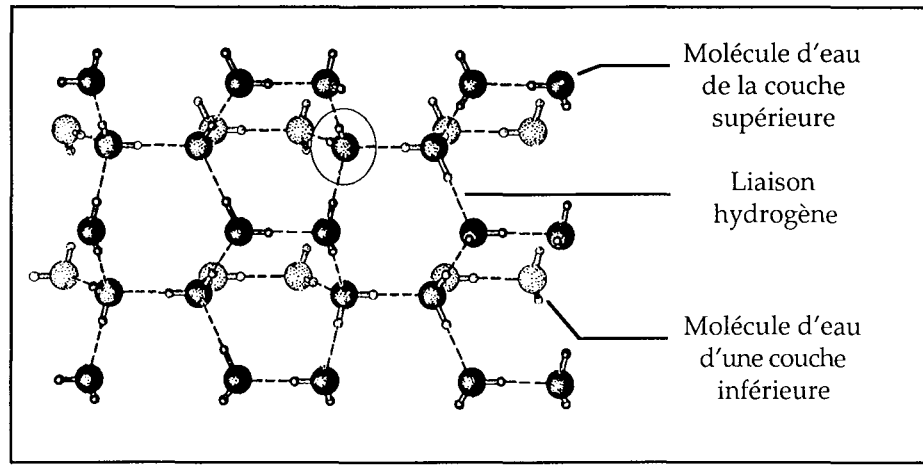


Figure I. 11. : Structure de la glace I (d'après Eisenberg et Kauzmann, 1969).

Sur le spectre infrarouge de la glace, cette configuration se traduit par une légère diminution de la largeur des bandes ν_{H2O} par rapport au spectre de l'eau liquide, et surtout par un déplacement en position des bandes (Tableau I. 1). Ainsi, la position de la bande δ_{H2O} peut aller de 1640 cm^{-1} (Fletcher, 1970), jusqu'à 1660 cm^{-1} (Jenniskens et al., 1997). Il existe une composante supplémentaire par rapport à celles observées sur la glace, vers 2270 cm^{-1}. Cette bande est attribuée à une harmonique ou à une combinaison d'un mode de vibration du réseau ($3\nu_L$, ou $\nu_2 + \nu_L$). La position du massif ν_{H2O} se déplace vers des nombres d'onde plus petits, et elle évolue en fonction du type de la glace (Tableau I. 2.).

type de Glace	I	III	V	II	VI	VII
ν_{O-H} en cm^{-1} IR	3277	3318	3350	3350		
ν_{O-H} en cm^{-1} Raman	3085	3159	3181	3194	3204	3350

Tableau I. 2. : Évolution de la position de la bande ν_{O-H} en fonction des différent polymorphes de glace (D'après Fletcher, 1970).

Cette modification indique que les liaisons hydrogènes dans les polymorphes de hautes pressions VI et VII (qui correspondent également aux glaces de fortes densités) sont plus faibles et plus distordues que dans les autres types de glaces. On note également que les distances entre oxygènes dans ces types de glace sont de l'ordre de 2,86 Å, ce qui est similaire à la distance O···O dans l'eau liquide.

I. B. 4. Les principaux modèles structuraux de l'eau liquide.

Le problème de la structure de l'eau liquide, qui n'a toujours pas été complètement résolu (Teixera, 1993 ; Michot, 1998), est bien illustré par les deux interprétations du domaine des vibrations d'élongations présentées dans le paragraphe I. B. 2.2.. Le

problème peut se résumer à la question suivante : **Est il possible de distinguer au sein de l'eau liquide différentes populations de molécules d'eau ?** Il existe 3 grandes catégories de modèles pour la structure de l'eau liquide : les modèles continus, les modèles discontinus (ou de mélange) et les modèles interstitiels (Eisemberg et Kauzmann, 1969 ; Frank, 1972 ; Luck, 1974).

-Les modèles continus

Dans ce modèle aucune espèce moléculaire ne peut être distinguée d'une autre. Les molécules d'eau sont en interaction plus ou moins fortes les unes avec les autres par liaisons hydrogènes. Elles appartiennent à un réseau quasiment continu de liaisons hydrogène présentant des distorsions angulaires et des variations de distance et d'énergie des liaisons hydrogène (Bernal et Fowler, 1933 ; Pople, 1950, 1951). La forme des bandes traduit la distribution énergétique des liaisons et les différentes configurations possibles. L'interprétation proposée par Schultz et Hornig (1961) correspond à cette structure de l'eau liquide (Wall et Hornig, 1965 ; Falk et Ford, 1966). D'après Zhukovskii et al. (1995), l'application des méthodes de thermodynamique statistique confirme l'interprétation de l'eau comme un milieu continu. Ces méthodes permettent de rendre compte de la forme et de la dépendance thermique du contour des bandes attribuées aux vibrateurs OH.

-Les modèles discontinus (ou de mélange)

Le modèle discontinu proposé entre autres par Walrafen (1968, 1974) repose sur la distinction de plusieurs types de molécules d'eau. Historiquement, le premier à proposer ce type de modèle fût Röntgen (1892). Il considère que l'eau liquide est un mélange de petits agrégats de glace Ih (hexagonale) dilués dans un liquide. Certaines molécules d'eau sont associées par liaisons hydrogènes, alors que d'autres peuvent être considérées comme libres de toute interaction. Cette interprétation est essentiellement fondée sur l'augmentation des composantes hautes fréquences du massif des vibrations d'élongation avec l'augmentation de la température. Ces composantes sont attribuées aux vibrations d'élongation des molécules d'eau libres dont le nombre augmente avec l'agitation thermique. Il existe donc des agrégats [2] (ou clusters) de molécules d'eau, dans lesquels les molécules sont reliées entre elles par interactions hydrogènes, et entre ces clusters, des molécules d'eau libres. D'après Pauling (1959) l'existence d'agrégats ayant la même structure que la glace ou reproduisant la structure du quartz, n'est pas compatible avec les propriétés de l'eau. Il propose une structure impliquant 21 ou 41 molécules d'eau suivant la symétrie envisagée. La structure envisagée par Pauling (1959) n'est qu'un exemple parmi d'autres : un autre exemple cité par Fletcher (1970) est le traitement effectué par Némethy et Scheraga (1962). Entre 0 et 100 °C, les clusters contiennent de 90 à 21

[2] la taille, le nombre et les caractéristiques thermodynamiques des agréagats font également l'objet d'un très grands nombres d'études par simulations numériques (Clémenti (1985), Speedy et al. (1987), Corongiu and Clementi (1993), Xantheas and Dunning (1993), Wales and Walsh (1996a et b), Kim and Kim (1998)).

molécules d'eau. Cette interprétation est en accord avec celle proposée par différents auteurs à partir de données IR et Raman [3] .
Avec ces modèles discontinus, il existe donc au sein de la solution un certain nombre d'OH libres. D'après Maréchal (1996) le nombre d'hydroxyles libres d'interaction serait inférieur à 10% du nombre d'OH total. Bertie et Lan (1996) donnent des chiffres similaires, avec 87% des molécules d'eau qui formeraient des liaisons hydrogènes.

-Les modèles interstitiels [4]

Les modèles interstitiels se caractérisent par une structure tridimensionnelle type glace, avec des molécules d'eau libres positionnées dans les cavités du réseau (Némethy, 1974). Le réseau est formé par des molécules d'eau liées entre elles par interactions hydrogènes. Dans la structure proposée par Samoilov (1965) les vides du réseau de la glace sont occupés par des molécules d'eau lors de sa fusion. Ce modèle explique ainsi l'augmentation de densité observée lorsque l'on passe de la glace à l'eau liquide.

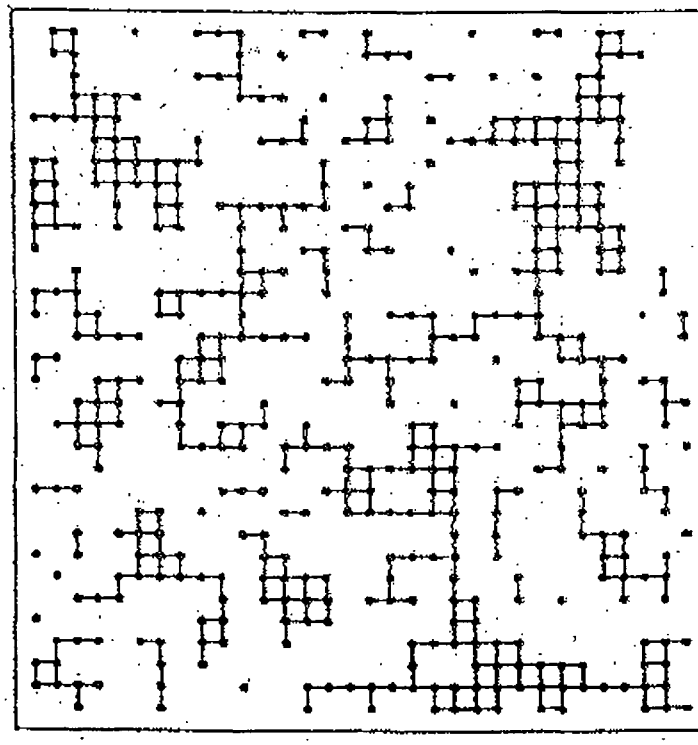


Figure I. 12. : Image obtenue d'après le modèle de percolation. Les traits ne relient que les sites à 4 liaisons hydrogène (d'après Stanley et Teixeira, 1980)

Comme le précise Burneau (1973), la structure de l'eau liquide est certainement située entre les deux modèles discontinu et continu. On constate que les partisans du modèle discontinu ont tendance à modifier leurs interprétations. Ils envisagent des distorsions dans les agrégats, où les molécules d'eau sont supposées être en interaction

[3] Cross et al. (1937), Buijs and Choppin (1963) Thomas and Scheragea (1965), Walrafen (1966, 1968), Luck and Ditter (1969), Senior and Verrall (1969), Walrafen (1972, 1974), Luck (1980).
[4] voir également les références citées par Frank (1974).

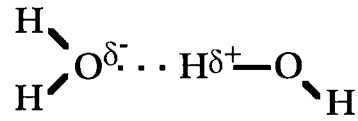
par liaisons hydrogènes, ou alors ils prennent en compte des variations d'énergie pour celles qui sont en dehors des agrégats. Le modèle continu peut quand à lui s'accommoder de plusieurs maxima dans la distribution énergétique des OH perturbés par liaisons hydrogènes. Le modèle de percolation proposé par Stanley et Teixeira (1980, 1981) et Teixeira (1993) fait d'une certaine manière la synthèse entre ces deux structures. Dans le modèle de percolation, les molécules d'eau sont liées entre elles par un réseau infini de liaisons hydrogènes, qui se font et se défont continuellement. Le temps de vie de chaque configuration est du même ordre de grandeur que celui d'une liaison hydrogène (~1 ps). La symétrie locale des molécules d'eau est celle de la glace I, tétraédrique. La formation et la destruction des liaisons hydrogène donnent naissance au phénomène de percolation des liaisons. La répartition des différentes populations de molécules d'eau, classées en fonction du nombre de liaisons qu'elles contractent, fait apparaître des domaines ou les molécules d'eau sont plus liées entre elles que dans le reste du liquide (Figure I. 12.).
On retrouve donc des domaines où les molécules d'eau sont en interaction par quatre liaisons hydrogène, tout en considérant une certaine continuité entre toutes les molécules d'eau. Ce modèle permet de rendre compte avec une bonne précision de la structure de l'eau à basse température ainsi que de nombreuses données expérimentales comme la viscosité, le temps de relaxation diélectrique et les données de diffusion de neutrons (Teixeira et al., 1985 a et b ; Chen et Teixeira, 1986 ; Teixeira, 1993 ; Bellissent-Funel et al., 1995). On remarque que cette représentation est tout à fait en accord avec la description faite par Mamy (1968) de l'organisation des molécules d'eau dans l'espace interfolaire de montmorillonite.
Ce modèle met en évidence les deux facteurs déterminants dans l'organisation des molécules d'eau au sein de la solution, qui avaient déjà été soulignés par Fletcher (1970) : l'organisation pentamérique des molécules d'eau au niveau local, et le rôle des liaisons hydrogènes. Pour l'interprétation des spectres infrarouges, le modèle de percolation ne permet pas d'affirmer si il est possible de distinguer des composantes IR propres à des populations de molécules d'eau en phase. En revanche, il apparaît clairement de ce qui précède qu'il est nécessaire de s'intéresser à la liaison hydrogène, de comprendre ce qui la fait évoluer, et surtout de quelle manière ces changements affectent le spectre IR des molécules d'eau.

I. B. 5. Étude par spectroscopie IR de la liaison hydrogène.

I. B. 5. 1. L'eau et la liaison hydrogène.

Les propriétés de l'eau liquide et de la glace proviennent de la manière dont s'associent les molécules d'eau entre elles par liaison hydrogène. Celle-ci est rendue possible par la polarité de la molécule. Cette polarité (que l'on peut réduire à une charge

de -0,4 sur l'oxygène, et de +0,2 sur chaque hydrogène), est due à la différence d'électronégativité entre O et H. La liaison hydrogène intermoléculaire peut être schématisée de la manière suivante :



D'après Stillinger (1980) l'énergie de ce type d'interaction est de l'ordre de 20 à 40 kJ/mole, intermédiaire entre les interactions de Van der Waals (~1,3 kJ/mole) et la liaison covalente (~400 kJ/mole). La configuration non linéaire de la molécule d'eau est favorable à ce type d'interaction. Elle est en même temps donneuse et acceptrice de protons. En plus de sa capacité à former des liaisons hydrogène, l'eau liquide se distingue par le caractère tridimensionnel de ces interactions (Leyendekkers, 1983). Enfin, la liaison hydrogène dans l'eau est coopérative. Lorsqu'une molécule d'eau forme une liaison hydrogène avec une autre, la formation d'une nouvelle liaison hydrogène est favorisée (Frank et Wen, 1957 ; Stillinger, 1980). Comme le signale Yariv (1992), cet effet est mis en évidence par Bergaya et al. (1980, 1981) dans l'organisation des molécules d'eau au sein de l'espace interlamellaire des montmorillonites, et d'une certaine façon, Farmer et Russell (1971) le prennent en compte dans leur modèle de "chaînes" de molécules d'eau.

Sur les spectres infrarouges, la formation de liaisons hydrogène implique un déplacement vers des nombres d'onde plus faibles pour les vibrations ν_{H2O} et une augmentation de l'intensité intégrée des bandes (Sheppard, 1959 ; Verall, 1973 ; Rossman, 1988). L'élargissement des bandes traduit une large distribution statistique des énergies de vibration des molécules d'eau. Ces modifications des spectres IR sont clairement visibles lorsque l'on passe de la vapeur à l'eau liquide, puis à la glace (Saumagne, 1970 ; Bellamy et al., 1971 ; Colthup et al., 1990). De tels changements sont également observés sur les spectres d'alcools ou d'acides carboxyliques (Henry, 1959 ; Sheppard, 1959 ; Hallam, 1974 ; Colthup et al., 1990).

Comme Sheppard (1959), Verrall (1973) ou Rossman (1988) parlent de la force de liaison hydrogène. Plus la liaison hydrogène est forte, plus les effets sur les vibrations IR des molécules d'eau sont importants. D'autres auteurs corrèlent la distance O-H···O avec les déplacements en position des bandes ν_{H2O} (Nakamoto et al., 1955 ; Novak, 1974). Plus la distance entre l'hydrogène et l'atome qui interagit avec lui est courte, plus le déplacement de la bande ν_{H2O} vers des nombres d'onde plus petits est important. On peut considérer que ce déplacement traduit également l'allongement de la liaison O-H (Pimentel et McClellan, 1960). Ces relations ont souvent été utilisées dans l'étude de l'organisation des molécules d'eau adsorbées sur des minéraux argileux (Prost, 1975 ; Suquet et al., 1977, Suquet et al. 1982). Toutefois, cette démarche ne peut être appliquée que si l'on connaît la fréquence propre de vibration d'élongation des OH, à partir des spectres HOD.

I. B. 5. 2. Le rôle de la liaison hydrogène sur les vibrations moléculaires des molécules d'eau isolées.

-Influence des liaisons hydrogènes sur la position des bandes.

Afin de mieux comprendre la structure de l'eau liquide, et d'identifier l'amplitude des interactions que peuvent subir les hydroxyles des molécules, des études sont réalisées en utilisant la technique des solvants mixtes binaires ou ternaires (Burneau, 1970 et 1973 ; Burneau et al., 1985 ; Schriver et al., 1985 ; Carteret, 1996 ; Bertie et Lan, 1997 ; Bricknell et al., 1997). D'autres études consistent à piéger des molécules d'eau dans des matrices solides comme des matrices d'azote, d'argon, de krypton, ou encore d'hélium (voir paragraphe suivant) [5] . La molécule d'eau (H_2O ou D_2O) peut être piégée seule (Tursi et Nixon, 1970 ; Hallam, 1974 ; Ayers et Pullin, 1976 a ; Bentwood et al., 1980 ; Engdahl et Nelander, 1987), ou associée à d'autres molécules (Ayers et Pullin, 1976 b ; Schriver et al., 1985 ; Burneau et al., 1985 ; Ehrenfreund et al., 1996 ; Loewenschuss et al., 1997).

État physique	Vapeur	Matrice d'argon	Solution de CCl_4	Solution dans un mélange CCl_4-eau-HMPT	
Structure	H_2O	H_2O	H_2O	$(CCl_4)HOH\cdots HMPT$	$HMPT\cdots HOH\cdots HMPT$
ν_2	1595	1589		1630	~1655
ν_1	3657	3638	3619	3385	3455
ν_3	3756	3734	3710	3684	3501

Tableau I. 3 : influence des interactions moléculaires sur les vibrations des molécules d'eau dans l'infrarouge moyen, d'après Carteret (1996).

Dans de telles conditions expérimentales, les molécules d'eau sont dans des états suffisamment stables et isolés pour étudier la nature des interactions des molécules d'eau soit avec différents solvants accepteurs ou donneurs de proton, ou avec d'autres molécules d'eau. Les résultats présentés dans le tableau I. 3. tiré des travaux de Carteret (1996) montrent bien le déplacement des bandes de vibration des molécules d'eau en fonction de leurs interactions avec une ou deux molécules d'HMPT (hexaméthylphosphorotriamide). Cet exemple est parfaitement représentatif de ce qui peut être observé dans des mélanges binaires et ternaires d'eau, de bases organiques et d'un solvant inerte (Bricknell et al., 1997). Des observations similaires peuvent être réalisées sur le système CCl_4-propanol lorsque l'on augmente la concentration en alcool (Colthup et al., 1990). Dans le cas d'un solvant inerte comme le tétrachlorure de carbone (CCl_4) on retrouve les vibrations d'une molécule d'eau libre (Burneau, 1973).

[5] On trouve dans la littérature de plus en plus en plus d'études basées sur de nouvelles techniques de spectroscopies ultrafines qui permettent également d'obtenir des spectres infrarouges de petits clusters d'eau. Pugliano and Saykally (1992), Saykally and Blake (1993), Pugliano et al. (1993), Huisken et al. (1996) Cruzan et al. (1996), Liu et al. (1996).

Avec l'augmentation de la concentration en HMPT, on provoque la formation de complexes 1:1 et 1:2. Dans le complexe 1:1, un seul des deux hydroxyles de la molécule d'eau est perturbé. Dans ce cas, la molécule d'eau perd sa symétrie C_{2v}, et passe à une symétrie C_s. D'après Burneau (1973), la perturbation de la molécule se fait effectivement au travers d'un OH plutôt que sur les deux en même temps, ce qui provoque la diminution très nette du couplage entre les hydroxyles d'une même molécule d'eau. Par conséquent, dans la zone des vibrations d'élongations, chaque OH de la molécule d'eau va donner une vibration d'élongation. On considère alors que la bande ν_3 représente l'hydroxyle libre et la ν_1 l'hydroxyle perturbé (Burneau, 1973 ; Carteret, 1996 ; Bricknell et al., 1997). Lorsque les molécules d'eau sont engagées dans des complexes de type 1:1 avec des bases organiques, la position de la composante ν_3 reste comprise entre 3690 et 3650 cm^{-1}, ce qui correspond à une variation assez faible par rapport à la position de la composante ν_3 pour une molécule d'eau libre (Bricknell et al., 1997). En revanche, la composante ν_1 peut se déplacer de plus de 300 cm^{-1} par rapport à la composante équivalente de l'eau libre. Si l'on effectue une moyenne des nombreux exemples donnés par Bricknell et al., (1997), la composante δ_{H2O} donne une position vers 1634 cm^{-1}.

Dans les complexes 1:2, la symétrie C_{2v} peut être retrouvée si les perturbations que subissent les deux hydroxyles sont équivalentes. En ce qui concerne la bande δ_{H2O}, sa position augmente avec le nombre d'hydroxyles engagés dans des interactions, et de la force de ces interactions. Plus la base organique est forte, plus la composante se déplace vers des nombres d'onde élevés. En moyenne, elle passe de 1643 cm^{-1} pour des bases oxygènes, à 1657 cm^{-1} pour des bases azotées (Bricknell et al., 1997). En ce qui concerne les composantes ν_1 et ν_3 (ou ν_s et ν_{as}), l'augmentation de la force de la base organique provoque un red shift [6] de plus en plus grand (jusqu'à 300 cm^{-1}), mais l'écart entre les positions reste relativement constant, vers 80 cm^{-1}. Ce déplacement qui s'accompagne d'un blue shift de la première harmonique de la bande ν_2, peut poser des problèmes dans la distinction des différentes composantes (ν_1, ν_3 et $2*\nu_2$) lorsque les composantes sont situées vers 3400 cm^{-1}, à cause de la résonance de Fermi.

Il faut noter que les modifications sont plus importantes pour une molécule dans la situation d'un donneur de proton, que pour une molécule d'eau acceptrice de proton (Burneau,1973 ; Carteret, 1996). Ceci a été mis en évidence par Ayers et Pullin (1976a et b), qui montrent que dans le cas du complexe H_2O...HCl, les bandes ν_1 et ν_3 ne sont déplacées que de 7 cm^{-1}. La composante ν_2 ne bouge pas.

Dans le cas des molécules d'eau adsorbées sur des minéraux argileux, cette analyse peut être reprise si l'on considère les oxygènes de la surface du feuillet comme une base plus ou moins forte (suivant la localisation et le nombre des déficits de charge, chapitre I. C.).

---

[6] On désigne par red shift un déplacement de la position d'une bande vers des nombres d'onde plus petits. Un blue shift correspond au déplacement inverse.

-Influence des liaisons hydrogènes sur le coefficient d'absorption des molécules d'eau.

Le nombre et la force des liaisons hydrogènes influencent non seulement la position des bandes de vibrations des molécules d'eau, mais également leur coefficient d'absorption. Certains auteurs proposent de doser l'eau adsorbée sur des minéraux en utilisant l'aire ou l'intensité des bandes de vibrations attribuées aux molécules d'eau (Mendelovici et al., 1995). Les coefficients d'absorption des molécules d'eau libres et des complexes HOH···B sont moins élevés que ceux des complexes B···HOH···B. Ce qui signifie qu'à quantité égale, une bande de vibration d'élongation d'une molécule d'eau libre de toute interaction est moins intense que si elle est dans un complexe 1:2 (Carteret, 1996). Bertie et Lan (1996) précise d'ailleurs que les 13% des molécules d'eau qui ne contracteraient pas de liaison hydrogène dans l'eau liquide, ne participent en fait qu'à 1% de l'intensité du signal IR.

Dans l'infrarouge moyen, les variations des coefficients d'absorption peuvent être très importantes, alors que dans le proche infrarouge elles sont quasiment nulles (Rossman, 1988 ; Carteret, 1996 et 2000). La comparaison des intensités intégrées entre différents mélanges eau-solvant pur, avec des solvants de plus en plus basiques, montre que plus l'interaction est forte plus le coefficient d'absorption est grand. Cette règle n'est pas forcément vérifiée pour les vibrations de déformation des molécules d'eau (Humbert, 1999). **Dans le cadre des décompositions des massifs δ_{H2O} et ν_{H2O} des molécules d'eau adsorbées sur les minéraux argileux, il faut tenir compte des variations des coefficients d'absorption.** Pour obtenir une estimation correcte de la quantité d'eau adsorbée sur un minéral argileux, il est préférable de se placer dans le domaine du proche infrarouge (Coyne et al., 1990).

I. B. 5. 3. Les études sur les petits clusters d'eau.

Le nombre de molécules d'eau présentes sur les argiles pour les tous premiers états d'hydratation n'est pas suffisant pour envisager une organisation tridimensionnelle développée similaire à celle de l'eau liquide. C'est pourquoi les résultats obtenus sur les petits clusters d'eau sont intéressants, car on peut envisager l'existence de structures similaires lors des premiers stades de l'hydratation des minéraux argileux. Pour ces études, le nombre de molécules d'eau est suffisamment réduit pour que l'on observe seulement des clusters de 2, 3, 4 ou 5 molécules d'eau. La température est souvent très basse (quelques K), ce qui permet une meilleure résolution des bandes que dans le cas de l'eau liquide. Les résultats du tableau I. 4. montrent que le déplacement des bandes de vibration des molécules d'eau est plus grand lorsque la molécule d'eau est en position de donneur de proton. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus en solution par Ayers

et Pullin (1976a et b). On constate que la bande ν_1 est plus affectée que la bande ν_3 lorsque la molécule d'eau appartenant à un dimère est en position de donneur de proton.

	H_2O mono			H_2O Di(eD)			H_2O Di(eA)		
Matrice	ν_3	ν_1	ν_2	ν_3	ν_1	ν_2	ν_3	ν_1	ν_2
$H_2O:O_2$	3732	3637	1590	3727	3634	1592	3706,8	3572,4	1617,5
$H_2O:N_2$	3726,3	3634,8	1598	3715	3628	1601,2	3699	3550	1619,1
$H_2O:CO$	3707	3617	1602	3674	3598	1608	3493	3458	1637

Tableau I. 4. : Comparaison des positions des composantes IR des molécules d'eau, monomères (mono) ou dimères (Di) isolés dans des matrices (rapport H_2O/matrice=1/100). eD la molécule d'eau est en interaction par son oxygène, et eA elle est en interaction par un de ses hydrogènes (configuration donneur de proton). D'après Ehrenfreund et al. (1996).

Cette tendance est également observée en faisant varier le nombre de molécules d'eau dans le cluster (Huisken et al., 1996). Les résultats présentés dans le tableau I. 5. montrent que l'augmentation du nombre des molécules d'eau en interaction les unes avec les autres implique une diminution en position de la bande attribuée aux hydroxyles liés (en interaction par liaison hydrogène). En revanche, même pour des associations de 5 molécules d'eau, une composante hautes fréquences est encore détectable. Ces observations sont similaires à celles effectuées dans des mélanges molécules d'eau-bases organiques.

Position (cm^{-1})	Taille du cluster	Attribution
3601	2	O-H liés
3735	2	O-H libres
3533	3	O-H liés
3726	3	O-H libres
3416	4	O-H liés
3714	4	O-H libres
3360	5	O-H liés
3714	5	O-H libres

Tableau I. 5. : Position des bandes observées par Huisken et al. (1996), pour $(H_2O)_n$ et leurs attributions.

On remarque que dans ce cas, les auteurs ne parlent plus de vibrations d'élongation symétriques ou antisymétriques, mais considèrent séparément chaque hydroxyle des molécules d'eau. **Pour l'analyse des spectres obtenus aux états les plus déshydratés, il sera donc nécessaire de prendre en compte les interactions entre les toutes premières molécules d'eau.** Comme on vient de le voir au travers de quelques exemples, les modifications sur les positions des bandes de vibrations δ_{H2O} et ν_{H2O} sont loin d'être négligeables . De plus, les molécules d'eau qui constituent ces clusters semblent plus

"réactives" que les molécules au sein de la solution. Par exemple, La présence simultanée de clusters d'eau et de SO_3 permet la formation de H_2SO_4 (Akhmatskaya et al., 1997).

I. B. 5. 4. Remarques sur l'interface liquide/vapeur.

L'utilisation de la génération de "fréquence somme" permet l'investigation de certaines interfaces. Cette technique a été appliquée avec succès par Du et al. (1993), pour étudier l'interface vapeur d'eau - liquide. Les résultats obtenus par ces auteurs confirment l'existence d'hydroxyles libres à l'interface vapeur liquide (figure I. 13.).

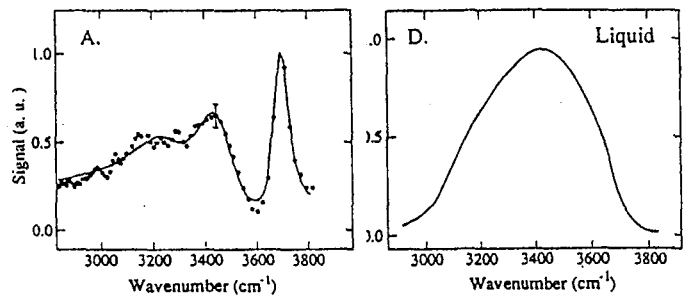


Figure I. 13. : Spectre en génération de fréquence somme de l'interface eau vapeur/liquide à 40°C (A), et spectre de l'eau liquide (D). D'après Du et al., (1993).

Les OH libres représentent plus de 20% des molécules d'eau présentes à l'interface, et ils se caractérisent par une bande vers 3690 cm^{-1}. Dans le cadre de cette étude, les recompositions de spectres ont été effectuées avec des composantes de forme lorentzienne. Les auteurs constatent que par rapport aux spectres obtenus pour des dimères ou des trimères d'eau, la composante hautes fréquences est moins intense par rapport au reste du massif vers 3500 cm^{-1}. Si la surface est recouverte par une monocouche d'alcool à longue chaîne, la composante hautes fréquences disparaît, ce qui confirme l'attribution de la composante à 3690 cm^{-1}.

I. B. 6. La deutération.

	H_2O	HOD	D_2O
ν_1	3656,65	2756,73	2671,46
ν_2	1594,59	1402,20	1178,33
ν_3	3755,79	3707,47	2788,05

Tableau I. 6. : Position en cm^{-1} des vibrations fondamentales de H_2O, HOD et D_2O sous forme vapeur, d'après Benedict et al., (1956).

L'analogue isotopique D_2O permet de décaler les vibrations vers des positions plus basses en fréquence (tableau I. 6.), sans autre modification du spectre IR. Ce décalage

permet d'éviter le recouvrement partiel du massif des vibrations ν_{H2O} avec celui des vibrations d'élongation des hydroxyles de l'argile qui sont situées vers 3680-3630 cm^{-1}. Farmer et Russell (1971), Prost (1975) et Poinsignon (1977) ont par le passé utilisé la deutération des échantillons pour mieux observer l'évolution des vibrations de valence des molécules d'eau adsorbées sur divers minéraux argileux.
En plus de l'avantage présenté par le déplacement des bandes de vibration de valence, il est particulièrement intéressant de réaliser une deutération partielle des échantillons. Au début de l'échange H_2O/D_2O, il existe des molécules D_2O isolées parmi des molécules de type H_2O. Ces molécules d'eau D_2O ne subissent pas de couplages intermoléculaires et elles sont désignées sous le termes de molécules d'eau découplées. Si on augmente la quantité de molécules D_2O, c'est le couplage intramoléculaire qui est supprimé, car il y a apparition de groupement OH isolés. On parle alors de groupements OH découplés. L'analyse des différentes composantes qui apparaissent sur les spectres IR au cours de la deutération partielle permet de distinguer les différents types de molécules d'eau et de déterminer leur symétrie. Cette procédure a été appliquée pour étudier la structure de l'eau liquide (Senior et Verrall, 1969 ; Walrafen, 1974), ou l'eau de cristallisation des sels (Falk et Knop, 1973). Elle a également été appliquée par Prost (1975) pour l'étude de l'hydratation d'une série d'hectorites homoioniques, et par Suquet et al. (1977) et Suquet et al. (1982) sur des saponites. En plus de toutes ces informations sur les molécules d'eau, la position de la bande de vibration d'un OH découplé appartenant à une molécule d'eau, permet d'estimer la distance O-H ···· H (Nakamoto et al., 1955 ; Novak, 1974).

Malgré les difficultés rencontrées pour interpréter les spectres IR de l'eau liquide, tous ces résultats montrent que cette technique est pertinente pour obtenir des informations sur l'organisation locale des molécules d'eau interfaciales, à des échelles de temps comprises entre 10^{-14} et 10^{-12} s. On a rappelé le rôle prédominant des liaisons hydrogènes sur le comportement vibrationnel des molécules d'eau. Les différents résultats obtenus sur les mélanges molécules d'eau - bases organiques, sur les petits clusters d'eau ou à l'interface eau liquide - vapeur permettent de mieux appréhender les modifications du spectre IR qui peuvent être envisagées pour les molécules d'eau adsorbées sur les minéraux argileux. L'objectif de cette étude est de mettre en évidence différentes populations de molécules d'eau en distinguant au sein des massifs ν_{H2O} et δ_{H2O} de l'eau adsorbée les composantes attribuables à chaque population. Cette distinction n'est pas évidente sur les spectres de l'eau liquide, car les différences de comportement vibrationnel sont impliquées seulement par des interactions hydrogènes entre molécules d'eau. Dans le cas des minéraux argileux, la discrimination de plusieurs types d'eau est facilitée par l'existence de différents sites d'interaction potentiel pour les molécules d'eau.

I. C. La surface minérale et les cations compensateurs.

Les phyllosilicates apportent deux éléments susceptibles d'influencer l'organisation des molécules d'eau : la surface des feuillets et les cations compensateurs. Dans un premier temps, les types de surfaces rencontrées au cours de cette étude vont être décrits, ainsi que la nature des différents sites d'interaction qu'elles offrent vis à vis des molécules d'eau. La seconde partie est consacrée à l'hydratation des cations en solution, et la manière dont ils influencent (ou non) l'organisation des molécules d'eau. La plupart des exemples présentés dans ce chapitre proviennent des études de simulations numériques. L'application de ces techniques aux systèmes eau-cation-argile a connu un développement spectaculaire depuis le début des années 90 [7]. Les simulations numériques présentent l'avantage de visualiser le système, et d'étudier des phénomènes dont la durée de vie est proche de celle qui sont étudiés par spectroscopie vibrationelle.

I. C. 1. Les sites d'interaction potentiels liés à la structure du feuillet.

I. C. 1. 1. Rappels sur la structure des phyllosilicates 2:1 ou TOT.

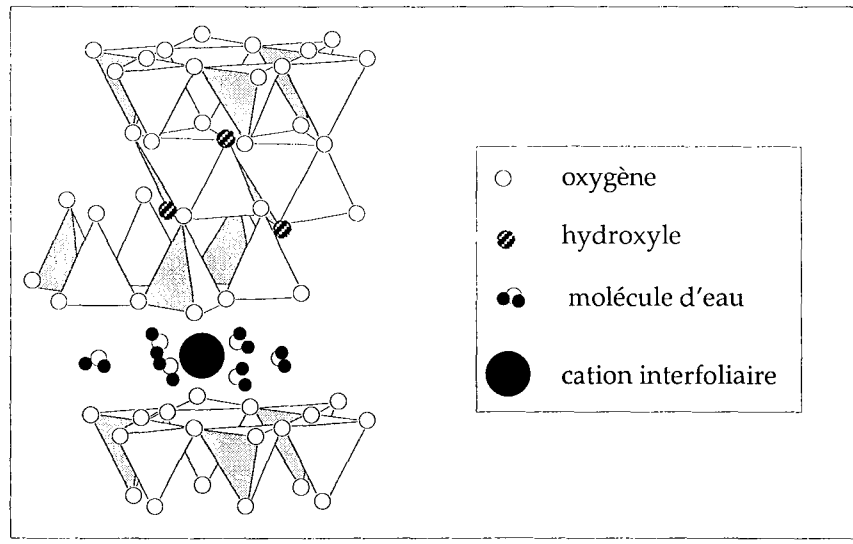


Figure I. 14. : Schéma structural du feuillet de type 2 : 1 d'une smectite (d'après Montargès, 1997).

Dans cette étude, tous les minéraux utilisés sont des phyllosilicates de type 2:1 , c'est pourquoi on limitera les rappels structuraux aux caractéristiques de cette famille de minéraux. Il existe de nombreux ouvrages consacrés à ce sujet auxquels le lecteur pourra se référer pour plus de détails (Brindley et Brown, 1980 ; Caillère et al., 1982 ; Bailey, 1988 ; Decarreau, 1990).

[7] le lecteur trouvera des informations complètes sur ce sujet dans l'article de Bleam (1993) et l'ouvrage publié récemment par la CMS édité par Kubicki and Bleam (1998).

Le feuillet qui constitue l'élément de base des particules est constitué par l'empilement successif d'une couche tétraédrique, d'une couche octaédrique et d'une autre couche tétraédrique (Figure I. 14.), d'où la désignation de minéral TOT ou 2:1. L'épaisseur de cet empilement est d'environ 9,3 Å (Caillère et al., 1982 ; Decarreau 1990 ; Bérend, 1991). Les feuillets de ce type présentent généralement une très grande extension basale dans le plan (a,b), pour une très faible épaisseur (environ 3000Å x 3000Å x 10 Å).

La classification de cette famille de minéraux argileux tient compte de trois paramètres : le remplissage de la couche octaédrique, le nombre des substitutions isomorphiques et leur localisation.

La formule générale de la demi-maille peut s'écrire de la façon suivante :

$$(Si^{4+}_{(4-x)}, R^{3+}_{x})^{IV} (Al^{3+}_{(2-y-z)}, Fe^{3+}_{z}, R^{2+}_{y})^{VI} O_{10} (OH)_2 CE_{(x+y)}$$

En position tétraédrique, R^{3+} est souvent l'aluminium, Al^{3+}, et parfois le fer Fe^{3+}. En position octaédrique, R^{2+} peut être le magnésium, Mg^{2+}, ou le Fer, Fe^{2+}. CE représente le cation échangeable, di ou trivalent.

Charge de la demi-maille	Argiles dioctaédriques	Argiles trioctaédriques
0	Pyrophyllite $Si_4Al_2O_{10}(OH)_2$	Talc $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
de 0,2 à 0,6	Smectites substitutions octaédriques Montmorillonite $Si_4(Al_{2-x}Mg_x)O_{10}(OH)_2(CE)_x$	Hectorite $Si_4(Mg_{3-x}Li_x)O_{10}(OH)_2(CE)_x$
	substitutions tétraédriques Beidellite $(Si_{4-x}Al_x)Al_2O_{10}(OH)_2(CE)_x$	Saponite $(Si_{4-x}Al_x)Mg_3O_{10}(OH)_2(CE)_x$
de 0,6 à 0,9	Vermiculites	
1 2	Micas Muscovite Margarite	Phlogopite Clintonite

Tableau I. 7. : Aperçu de la classification des minéraux de type TOT, ou 2:1.

On distingue deux types de minéraux au sein de cette famille : les dioctaédriques, et les trioctaédriques. Dans le cas des minéraux trioctaédriques, toutes les cavités sont occupées par un cation divalent, généralement Mg^{2+}. Dans l'autre cas, une cavité sur trois est

vacante, et les deux autres sont occupées par un cation trivalent, généralement Al^{3+}. Cette distinction constitue le premier critère de classification des minéraux 2:1 (Tableau I. 7.).
La formule générale de la demi-maille indique l'existence de substitutions isomorphiques au sein du feuillet qui peuvent conduire à des déficits de charge : Al^{3+}/Fe^{2+} ou Mg^{2+}/Li^{+} en position octaédrique, ou Si^{4+}/Al^{3+} dans la couche tétraédrique. La localisation et le nombre de ces substitutions sont les deux autres paramètres pris en compte pour la classification des phyllosilicates TOT.
Les cases grisées du tableau I. 7. indiquent les échantillons qui sont rencontrés dans la suite de cette étude. Les échantillons de saponites sont synthétiques, et la formule donnée dans le tableau I. 7. est respectée. En revanche, les montmorillonites sont naturelles, et comportent un certain nombre de substitutions tétraédriques. Quoi qu'il en soit, on peut considérer trois sites d'interaction potentiels pour les molécules d'eau : les hydroxyles de la couche octaédrique situés au centre des cavités ditrigonales, les hydroxyles des faces latérales, et les oxygènes des faces basales.

I. C. 1. 2. Les hydroxyles de la couche ocaédrique.

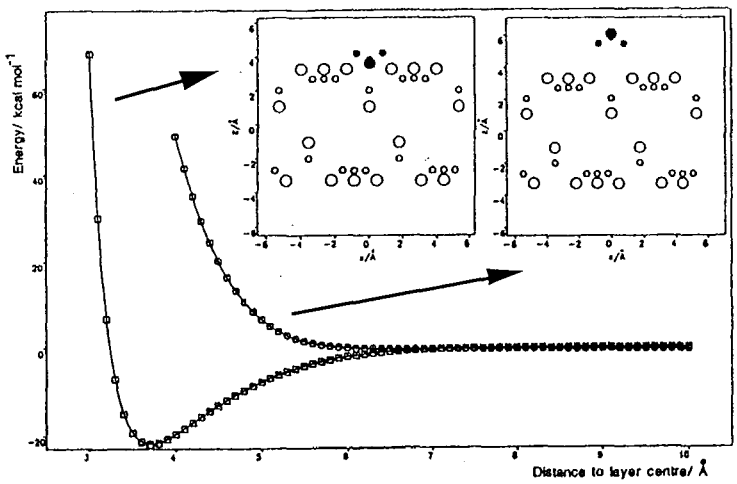


Figure I. 15. : Évolution de l'interaction entre une molécule d 'eau isolée et un hydroxyle de la couche octaédrique d'un feuillet de talc reconstitué. (D'après Skipper et al. 1989)

L'organisation des tétraédres de silice fait apparaître des cavités hexagonales sur les faces basales des feuillets, au centre desquelles se situent les hydroxyles de la couche octaédrique. En réalité, ces cavités sont désignées sous le terme de cavités ditrigonales à cause des distorsions du réseau engendrées par l'ajustement des couches octaédriques et tétraédriques. Le caractère trioctaédrique ou dioctaédrique du minéral a une influence sur l'orientation des hydroxyles. Dans les minéraux trioctaédriques comme le talc ou les saponites, l'hydroxyle est perpendiculaire au plan ab du feuillet. Cette orientation est très

facile à mettre en évidence sur le talc par le dichroïsme de la bande de vibration d'élongation des OH à 3676 cm^{-1} (Russell et Fraser, 1994). **Pour un minéral trioctaédrique comme le talc, les hydroxyles des cavités ditrigonales sont un site d'interaction potentiel pour les molécules d'eau.** Dans le cas envisagé par Skipper et al. (1989), les modélisations conduisent à une énergie d'interaction favorable lorsque la molécule d'eau est en interaction par son oxygène avec l'hydrogène de l'hydroxyle du réseau (Figure I. 15.). Des données expérimentales acquises par Michot et al. (1994) confirment cette hypothèse.

Pour les minéraux dioctaédriques, l'hydroxyle est orienté presque parallèlement au plan (a,b) des feuillet. Les résultats de diffraction des neutrons de Rothbauer (1971) donnent un angle de 12° entre l'OH et le plan du feuillet. Une orientation similaire est obtenue par simulation numérique par minimisation de l'énergie totale d'un fragment d'argile (Delville, 1991, 1992).

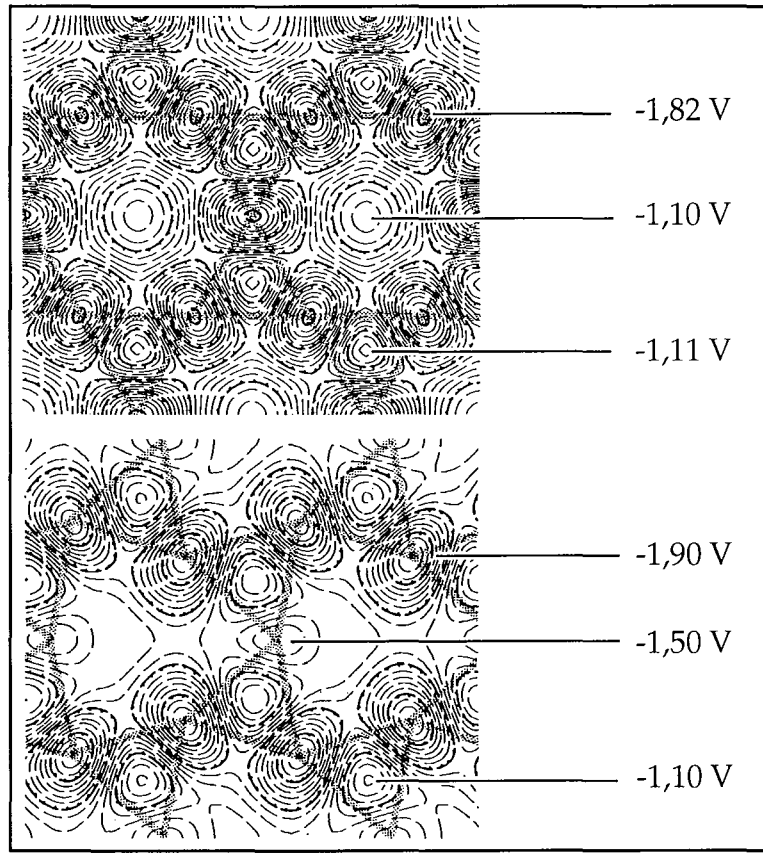


Figure I. 16. : Carte du potentiel électrostatique du talc (en haut) et de la pyrophyllite (en bas) pour un plan situé à 1,86 Å du centre des atomes d'oxygènes basaux (le rayon des atomes d'oxygène étant de 1,36 Å). Le schéma correspond à une surface de 9,05 x 10,45 $Å^2$ pour le talc, et de 8,96 x 10,37 $Å^2$ pour la pyrophyllite (d'après Bleam, 1990 a).

Pour la pyrophyllite, Bleam (1990 a) a réalisé une modélisation du potentiel électrostatique d'un feuillet de pyrophyllite (Figure I. 16.). La présence de cavités vacantes au niveau de la couche octaédrique entraîne une déformation du réseau silicaté. Les tétraèdres de silice

subissent alors une rotation et une inclinaison par rapport au plan (a,b) du feuillet. Bleam (1990 a) a tenu compte de ces modifications en prenant une rotation de 10° et une inclinaison de 4°. Contrairement à ce qui est obtenu pour le talc (Figure I. 16. en haut), il n'existe plus de site d'interaction potentiel au centre de la cavité ditrigonale. Le site le moins négatif de la surface est alors situé à l'aplomb des atomes de silicium. Même si l'orbitale libre négative de l'oxygène du groupement OH situé au centre de la cavité ditrigonale est orientée favorablement pour envisager une interaction avec le proton d'une molécule d'eau, Mamy (1968) signale que la distance entre l'oxygène de l'hydroxyle octaédrique et celui de la molécule d'eau est bien supérieure à celle d'une liaison hydrogène.

À cause de leur orientation et de la faible modification du potentiel de surface qu'ils impliquent, **les interactions entre les molécules d'eau et les hydroxyles du réseau d'un minéral dicotaédrique ne sont pas favorisées.**

I. C. 1. 3. Les hydroxyles des faces latérales.

Bien que les surfaces latérales deviennent rapidement une quantité négligeable avec l'augmentation de la teneur en eau (Bérend, 1991), il existe des interactions entre les hydroxyles de bordure et les toutes premières molécules d'eau adsorbées. Yariv (1992) propose une revue complète de la composition de ces surfaces en fonction du pH (Figure I. 17.).

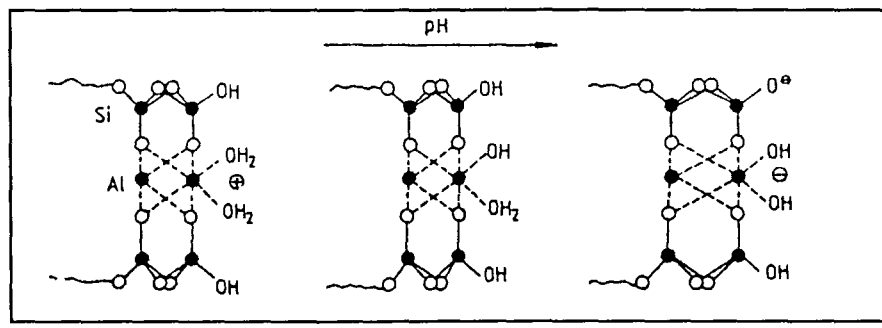


Figure I. 17. : Évolution schématique de la charge portées par les OH de bordure en fonction du pH (d'après Lagaly et Fahn, 1982).

Lorsque la surface est "fraîchement" clivée, les sites sont très réactifs. Il faut alors tenir compte de la dissociation possible des molécules d'eau. En présence de molécules d'eau, on peut considérer que toutes les terminaisons sont sous forme d'hydroxyles. D'après Yariv (1992) il faut considérer trois zones d'hydratation correspondant respectivement à l'hydratation des cations, l'adsorption de molécules d'eau via des liaisons hydrogènes avec les hydroxyles de bordures, et la mise en place de molécules d'eau entre ces deux zones. L'hydratation des cations sera abordée au chapitre suivant. En ce qui concerne les

interactions directes entre les molécules d'eau et les hydroxyles des surfaces latérales, plusieurs configurations peuvent être envisagées.
Au niveau des tétaédres, les silanols constituent des sites hydrophiles. Aux faibles contenus en eau, on peut considérer qu'ils agissent comme des donneurs de protons. Dans ce cas les molécules d'eau peuvent interagir par l'intermédiaire de leur oxygène. Vu la proximité des silanols, on peut envisager la formation de "ponts" par une molécule d'eau en interaction avec deux silanols (Figure I. 18.).

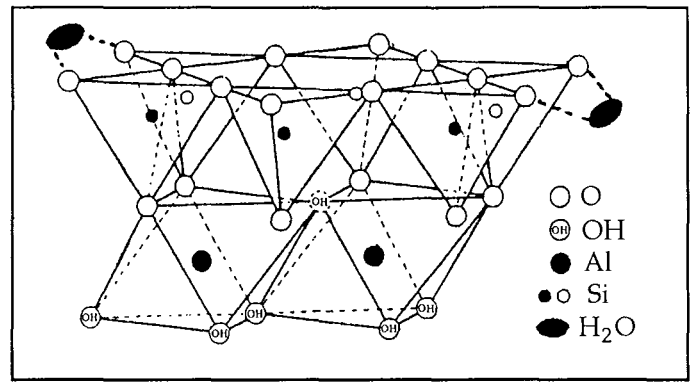


Figure I. 18. : Molécules d'eau en interaction par deux liaisons hydrogènes avec les silicium de bordure dans le cas d'un minéral TO (D'après Yariv, 1992).

Au niveau de la couche octaédrique, les hydroxyles sont liés à des atomes d'aluminium ou de magnésium. Ces hydroxyles sont moins acides que les silanols, donc les interactions avec les molécules d'eau sont moins fortes. La molécule d'eau peut intéragir comme un accepteur de proton, et l'interaction se fait entre le proton de l'hydroxyle du feuillet et l'oxygène de la molécule d'eau. L'oxygène de l'hydroxyle du feuillet peut également agir comme un accepteur de proton, et c'est alors par l'intermédiaire d'un de ces groupements OH que la molécule d'eau interagit.

Échantillon	Attapulgite		Sépiolite	
Conditions expérimentales	150 °C sous vide	250 °C * sous vide	sous vide	250 °C * sous vide
δ_{H2O}	1622	1622	1622	1612
ν_{H2O}	3522 /	3530 3590	3570 3620	3533 3600

Tableau I. 8. : Positions des bandes de vibrations des molécules d'eau de structure sur l'attapulgite et la sépiolite (d'après Prost, 1975). * indique un changement de structure.

Les molécules d'eau résiduelles rencontrées dans la sépiolite ou l'attapulgite constituent un exemple particulier d'interaction avec le magnésium d'une couche octaédrique. Les molécules d'eau sont désignées sous le terme d'eau de cristallisation. Les caractéristiques

IR de ces molécules d'eau ont été déterminées par Prost (1975), et elles indiquent que les hydrogènes sont peu perturbés (Tableau I. 8.). Au travers de ces quelques exemples, on se rend compte de la multitude de configurations que peuvent prendre les molécules d'eau au niveau des faces latérales. Deux autres paramètres vont compliquer la caractérisation IR des molécules d'eau associées à ces bordures : la présence de cations compensateurs dont le rôle est prédominant dans l'organisation des molécules d'eau (voir paragraphe I. C. 2.), et l'aire relative représentée par ces surfaces lorsque les feuillets des montmorillonites, ou des saponites sont ouverts. La distinction d'un signal IR attribué aux molécules d'eau adsorbées sur les surfaces externes sera alors certainement délicate.

I. C. 1. 4. Les oxygènes basaux.

Tous les auteurs s'accordent sur le fait qu'en absence de déficit de charge en position tétraédrique, les oxygènes de la surface basale des feuillets ne représentent pas un site d'interaction favorable pour la formation de liaisons hydrogène stables (Pashley, 1981 ; Newman, 1987 ; Yariv, 1992).

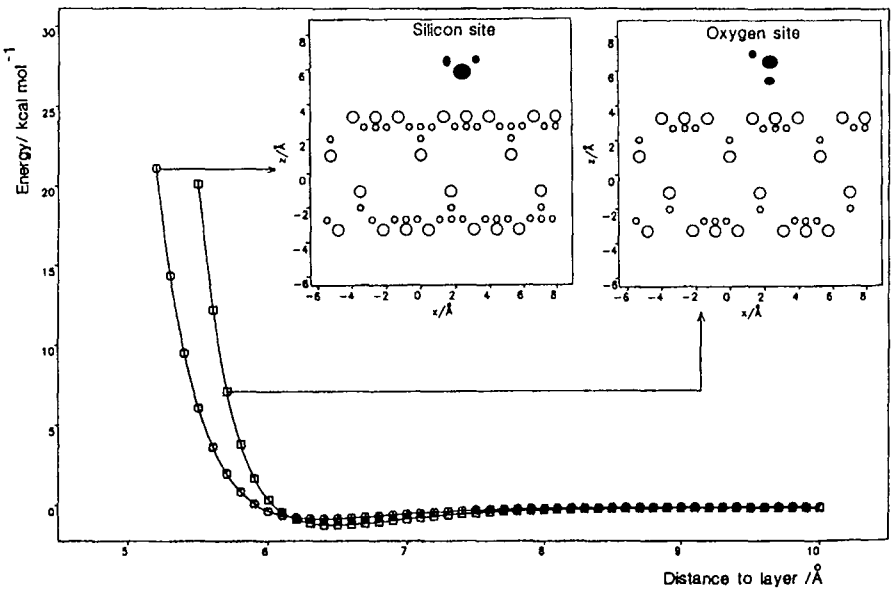


Figure I. 19. : Évolution de l'interaction entre une molécule d 'eau isolée et la surface d'un feuillet de talc reconstituée. Le potentiel utilisé pour la molécule d'eau est le MCY. (D'après Skipper et al. 1989)

La charge négative portée par les oxygènes de surface est trop faible (~0,2 unité de valence) pour entrainer la formation d'une liaison hydrogène avec l'hydroxyle d'une molécule d'eau (McEwan et Wilson, 1980). Les simulations numériques réalisées par Skipper et al. (1989) illustrent parfaitement cette situation (Figure I. 19.). Les interactions entre molécules d'eau sont plus importantes que celles entre les molécules d'eau et les

oxygènes ou les sites SiO_3 de la surface (Yariv, 1992) [8] . Delville (1991) montre que l'énergie de stabilisation d'une surface neutre est plus faible que celle des molécules d'eau au sein de la solution. Même avec une substitution en position octaédrique, le potentiel électrostatique de la surface basale est très peu modifié (Bleam, 1990 b). La similitude entre un feuillet neutre et un feuillet à substitution octaédrique avait été prédite par Pauling (1929). La soustraction du potentiel obtenu pour la pyrophyllite met en évidence l'influence du déficit de charge pour une espèce située à 1,98 Å du centre des oxygènes basaux (Figure I. 20.).

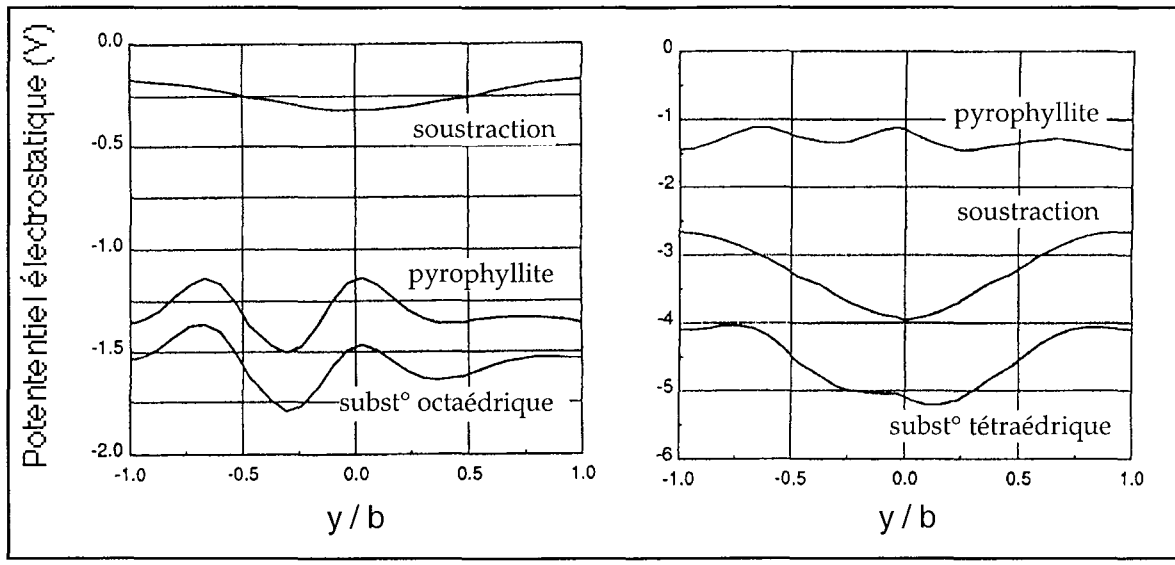


Figure I. 20. : Influence de la localisation de la charge sur le potentiel électrostatique de la surface pour un minéral dioctaédrique par rapport à un feuillet non chargé de pyrophyllite (Bleam, 1990 b).

On peut donc considérer que dans le cas d'un feuillet non chargé, ou d'un feuillet dont le déficit de charge est d'origine octaédrique, les oxygènes de la surface des feuillets ne présentent pas de sites d'interaction favorable pour les molécules d'eau.

La situation est radicalement différente lorsque le déficit de charge est localisé dans la couche tétraédrique. Le potentiel de surface est totalement modifié, et la charge portée par les oxygènes au voisinage de la substitution Si/Al est de l'ordre de -5,3V (Figure I. 21.). Ces oxygènes deviennent alors de bons récepteurs pour des liaisons hydrogène. Il peut y avoir une interaction directe entre les molécules d'eau et la surface (Delville, 1991 ; Yariv, 1992).

[8] On reviendra plus tard sur l'existence d'une eau qui s'organiserait en fonction du caractère hydrophobe de la surface (Yariv, 1992).

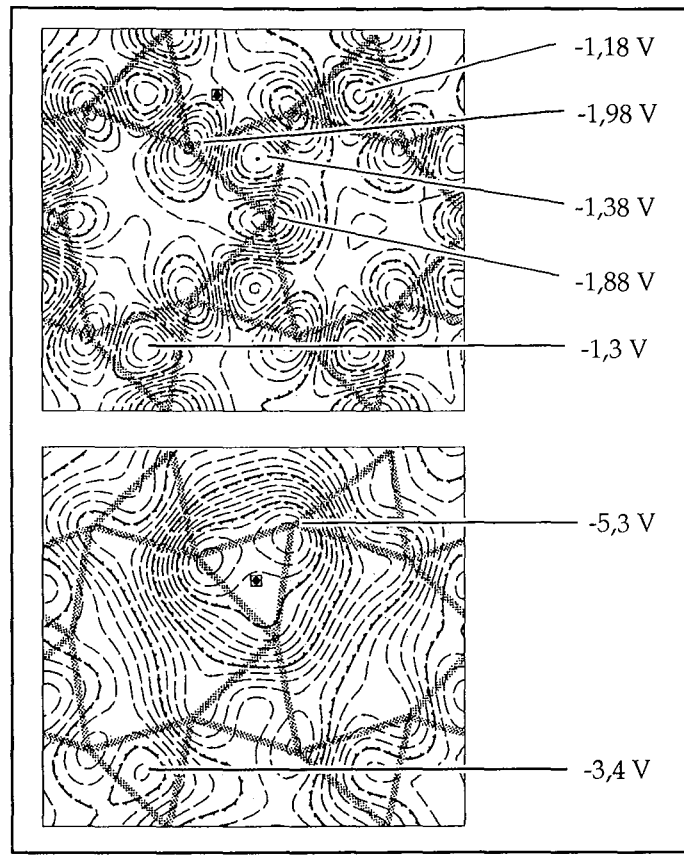


Figure I. 21. : Carte du potentiel électrostatique d'une montmorillonite (en haut) et d'une beidellite (en bas) pour un plan situé à 1,86 Å du centre des atomes d'oxygènes basaux (le rayon des atomes d'oxygène étant de 1,36 Å). Le schéma correspond à une surface de 8,98 x 10,37 $Å^2$ pour la montmorillonite, et de 8,96 x 10,37 $Å^2$ pour la beidellite (d'après Bleam, 1990 b).

Quelle soit en position tétraédrique ou octaédrique, une substitution isomorphique implique la présence dans l'espace interlamellaire d'un cation compensateur. Il faut donc s'intéresser aux configurations que peut prendre la molécule d'eau au voisinnage des oxygènes de la surface en présence d'un cation compensateur (Figure I. 22).

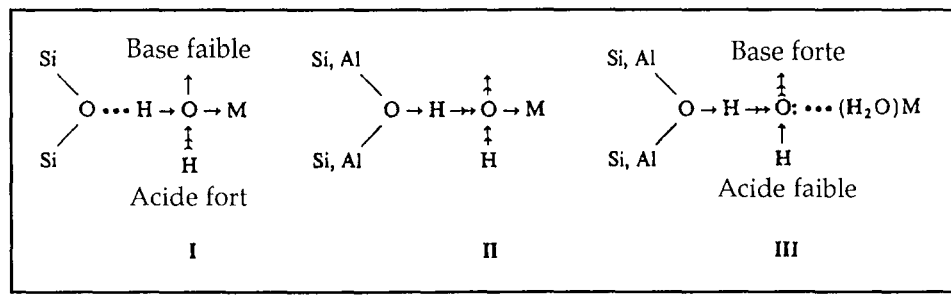


Figure I. 22. : Effets combinés d'un oxygène de surface voisin ou non d'une substitution tétraédrique, et du cation compensateur (M) sur une molécule d'eau. Les flèches représentent de façon schématique la force des interactions (D'après Yariv, 1992).

Dans la configuration I, l'interaction entre la molécule d'eau et l'oxygène de surface est faible. La molécule a alors tendance à se séparer d'un proton. Ceci peut être mis en relation avec les propriétés acides des argiles. Si l'oxygène de surface est voisin d'une

substitution tétraédrique (configuration II), la molécule d'eau ne présente pas de caractéristiques acido/basique particulières. En revanche, avec l'augmentation de la teneur en eau, et de l'éloignement du cation compensateur (configuration III), l'oxygène de la molécule d'eau se comporte comme une base forte.

Les deux schémas de la figure I. 23. résument les interactions qu'il faut envisager entre les molécules d'eau et les oxygènes de la surface, sans prendre en compte les cations compensateurs. Dans le cas de l'halloysite, Hendricks et Jefferson (1938) suggèrent une organisation hexagonale des molécules d'eau. D'après Yariv (1992) dans cette configuration les liaisons hydrogène que subissent les molécules d'eau ne sont pas importantes. Les vibrations de hydroxyles du feuillet octaédrique ne sont pas perturbées. Dans le cas de la vermiculite (Bernal, 1959), les molécules d'eau forment un réseau de liaisons hydrogènes plus fortes avec les oxygènes du réseau, à cause des substitutions tétraédriques.

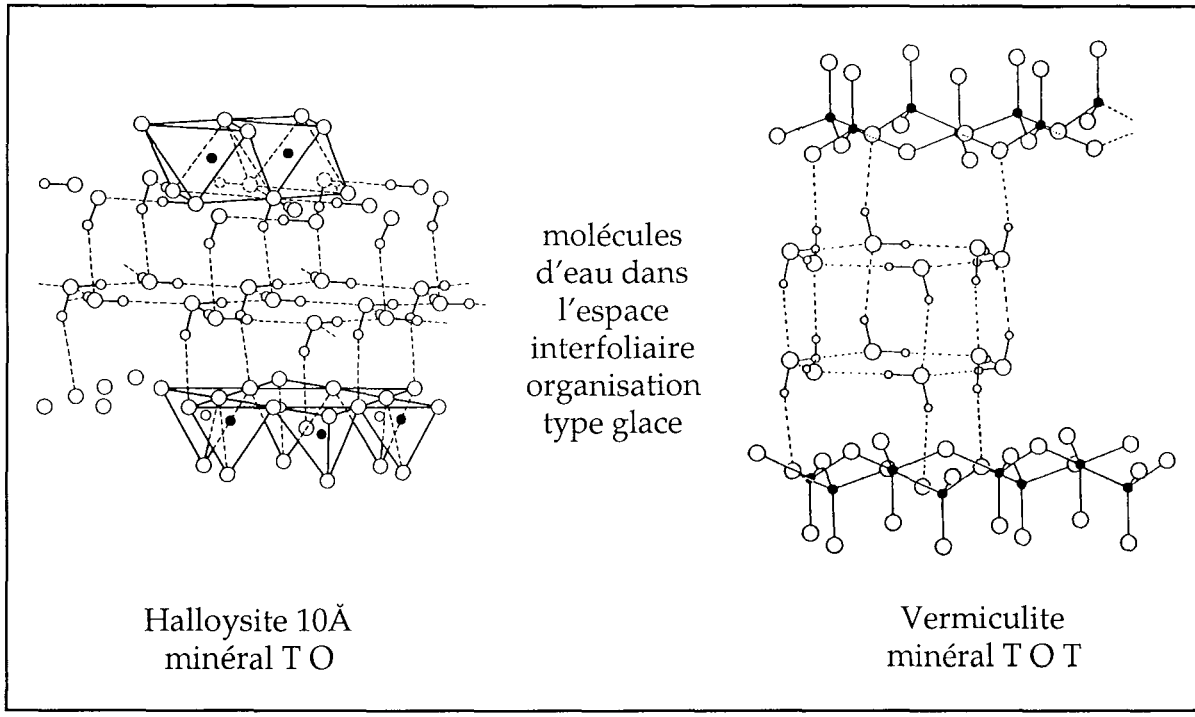


Figure I. 23. : Organisation des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire d'une halloysite (d'après Hendricks et Jefferson, 1938), et d'une vermiculitte (d'après Bernal, 1959)

L'organisation des molécules d'eau est hexagonale comme dans la glace, mais cela ne signifie pas que les liaisons hydrogène soient comparables à celles rencontrées dans la glace. **En conclusion, les oxygènes voisins des sites de substitution tétraédriques doivent être pris en compte comme des sites d'interaction potentiels pour les molécules d'eau.** Cependant, la présence d'un déficit de charge au niveau d'un tétraédre implique la présence d'un cation compensateur dans l'espace interfoliaire. Comme pour les

hydroxyles de bordure, l'organisation des molécules d'eau sera influencée par la présence du cation.

- Remarque :

D'après Rupert et al. (1987) les sites de substitutions tétraédriques sont à l'origine de l'acidité du feuillet (Figure I. 24.). Le déficit de charge du feuillet est compensé par la formation d'ions hydronium (H_3O^+). Ce paramètre vient s'ajouter au caractère polarisant des cations compensateurs, qui donne à l'eau interfoliaire un degré de dissociation 10^7 fois plus élevé que dans l'eau liquide (Yariv, 1992).

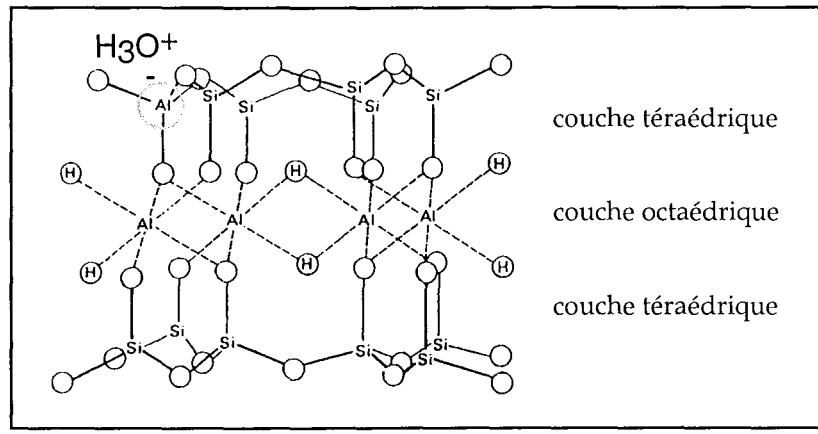


Figure I. 24. : Représentation schématique d'un site d'acide de Lewis à la surface d'une argile TOT dioctaédrique (d'après Rupert et al., 1987).

I. C. 2. Les cations compensateurs.

Comme le remarque Delville (1991) les énergies d'interaction entre le sodium et les molécules d'eau sont 10 fois plus élevées que les interactions qui peuvent être envisagées avec les sites des feuillets que l'on vient de passer en revue. En accord avec les données expérimentales, les simulations numériques récentes [9] mettent clairement en évidence le rôle prédominant des cations compensateurs sur l'organisation des molécules d'eau aux faibles états d'hydratation. La localisation du cation compensateur induit la localisation des molécules d'eau, comme le montrent les résultats de Delville (1992) (Figure I. 25.).

[9] Skipper et al. (1989), Delville (1991), Skipper et al. (1991), Delville (1992), Delville (1993), Delville et Sokolowski (1993), Refson et al. (1993), Skipper et al. (1993), , Skipper et al. (1995 a et b), Chang et al. (1995), Boek et al. (1995 a et b), Karaborni et al. (1996), Chang et al. (1997), de Sipuera et al. (1997), Teppen et al. (1997), Delville (1998), Chang et al. (1998)

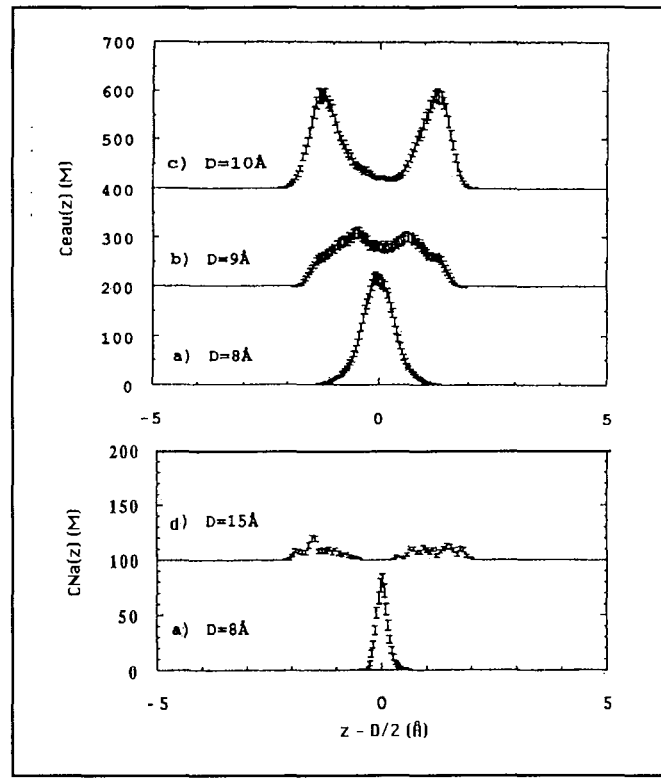


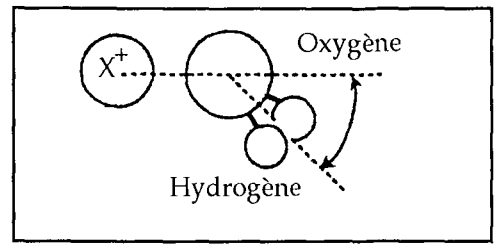
Figure I. 25. : Concentrations locales en molécules d'eau (en haut), et en cations Na (en bas) pour une montmorillonite-Na. Les distances en Å correspondent à l'espacement entre deux feuillets (D'après Delville, 1992).

Compte tenu du rôle prédominant du cation compensateur, il est intéressant de voir quelle est l'influence des cations compensateurs sur l'organisation des molécules d'eau. Les informations que l'on trouve dans la littérature sont fondées sur des espèces en solution. Dans le cas des cations compensateurs des minéraux argileux, la quantité d'eau adsorbée sur les échantillons est parfois inférieure à la quantité d'eau nécessaire pour obtenir la première sphère d'hydratation, et les cations sont situés dans un espace confiné où des interactions avec la surface sont envisageables. Toutefois, on considère que les données acquises en solution donnent des tendances suffisamment marquées pour être transposées aux cations compensateurs des argiles.

I. C. 2. 1. Interaction molécule d'eau - cation.

Les techniques expérimentales utilisées pour étudier la structure des sphères d'hydratation des cations sont les mêmes que pour l'investigation de la structure de l'eau liquide. Certaines techniques comme la résonance magnétique nucléaire, la résonance paramagnétique électronique, ou encore l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) utilisent le cation comme sonde.

Les molécules d'eau s'associent au cation par leur atome d'oxygène .



Dans le cas des anions, l'association se fait par un hydrogène. Les cations, suivant leur nature (diamètre, charge, ...), peuvent modifier l'organisation de plusieurs couches de molécules d'eau.

L'un des problèmes rencontrés dans l'étude des sphères d'hydratation des cations en solution est la définition des critères qui permettent de distinguer une molécule d'eau en interaction ou non avec le cation (Verrall dans Francks, 1972). On distingue classiquement trois domaines en fonction de l'influence du cation sur les molécules d'eau de la solution. La première zone est constituée des molécules d'eau plus fortement polarisées ou immobilisées en interaction directe avec le cation. La seconde couche est un domaine ou il y a conflit entre la structure que peut imposer le cation, et la structure de l'eau au sein de la solution. La troisième zone correspond au reste de la solution. Dans cette étude, on s'intéresse principalement à la première sphère d'hydratation des cations compensateurs, en particulier des points de vue géométrique, dynamique et thermodynamique. La majorité des résultats présentés proviennent de l'article d'Ohtaki et Radnai (1993) qui ont réalisé une revue bibliographique très complète sur plus de 400 articles concernant la structure et la dynamique des cations en solution.

I. C. 2. 2. Géométrie.

Les molécules d'eau en interaction directe avec le cation compensateur s'organisent de manière plus ou moins structurée autour des cations. Les géométries les plus courantes sont les suivantes : tétraédriques, carrées, octaédriques ou cubiques. Comme pour $Cu^{2+}(H_2O)_6$, la structure géométrique peut être légèrement déformée (Burgess, 1988). L'analyse des données expérimentales ou les modélisations sont effectuées en supposant une organisation précise des molécules d'eau. Les auteurs font une hypothèse sur la structure des molécules d'eau en interaction directe avec le cation, et les interprétations sont effectuées en fonction de ce paramètre. Cette logique est également appliquée à l'organisation des molécules d'eau en interaction avec le cation compensateur au sein de l'espace interlamellaire (Conard, 1976 ; Hougardy et al., 1977 ; Suquet et al., 1977 ; Pinnavaia, 1980 ; Stone, 1987). Une moyenne des distances entre le cation et l'oxygène des molécules d'eau est indiquée pour les molécules d'eau de la première sphère

d'hydratation. Quelques données sur la première sphère d'hydratation des cations rencontrés dans cette étude sont résumées dans le tableau I. 9.

	nombre de molécules d'eau d'hydratation		Distance $M^{+}\cdots OH_2$ en Å	
Cations	expérience	simulation	expérience	simulation
Li^+	4 (3)	3-7 6 #	2,11 1,9/1,95 *	2,06
Na^+	4 (8)	6 6,2 #	2,45 2,4/2,5 *	2,35
K^+	6-8	7 7,6/10,3 #	2,77 2,7/2,9 *	2,78
Mg^{2+}	6	4-6	2,09 2,1 *	2,02
Ca^{2+}	6	9,4 9,4/10,6 #	2,43 2,4/2,46 *	2,5
Cu^{2+}	4+2	/	1,95-2,35 1,95/2,43 *	/

Tableau I. 9.: Nombre de molécules d'eau et distance cation-oxygène pour la première sphère d'hydratation (d'après Othaki et Radnai, 1993, # Bounds, 1985 et * Burgess, 1988)

On rappelle que la distance O-O dans l'eau liquide est de l'ordre de 2,9 Å. Pour tous les cations, la distance entre l'oxygène et le cation est plus courte que dans la solution entre deux oxygènes. Le potassium est le seul cation du tableau I. 9. pour lequel les distances sont comparables. Ces résultats ne sont qu'indicatifs, car ils dépendent non seulement de la technique d'investigation utilisée, mais aussi des critères expérimentaux comme la concentration en sel, l'espèce mise en solution (sulfate, chlorure, ...), ou encore la structure de la première sphère d'hydratation considérée (tétraédrique ou octaédrique).
Il existe beaucoup moins de données sur la seconde sphère d'hydratation, ce qui s'explique par la difficulté à distinguer les molécules d'eau qui la composent des molécules d'eau au sein de la solution. Pour Li^+, Na^+ et Mg^{2+}, les auteurs s'accordent sur 12 molécules d'eau qui s'ajoutent à celles de la première sphère d'hydratation. Pour Ca^{2+}, les données sont moins précises, et tournent autour de 5 molécules d'eau. Pour Cu^{2+}, les valeurs varient de 7 à 11 molécules dans la seconde sphère d'hydratation. Pour le potassium, il est impossible de donner une valeur.

I. C. 2. 3. Dynamique.

Comme pour la structure de l'eau liquide, il est possible d'étudier la dynamique des molécules qui forment les différentes sphères d'hydratation des cations (Burgess,1988 ; Güven, 1992). Les notions de cations "structurants" ou "déstructurants" proviennent de la comparaison entre les temps de corrélation des molécules d'eau des sphères d'hydratation et celles de l'eau liquide. Les cations structurants (Li^+, Mg^{2+}, ...) provoquent une réorganisation des liaisons hydrogènes des molécules d'eau autour d'eux. Les cations déstructurants (K^+, Cs^+,..) modifient très légèrement le réseau des liaisons hydrogène de l'eau liquide. Il existe également des ions très peu polarisants, dits hydrophobes, qui s'incorporent dans le réseau des liaisons hydrogène de l'eau liquide.
La dynamique des molécules d'eau peut être envisagée au travers de nombreux paramètres comme les temps de corrélation de translation, de rotation, de réorientation, de relaxation diélectrique ou encore par les coefficients de self-diffusion. Toutes ces données sont obtenues pour des conditions très différentes de température, de concentration ou de pression. Toutefois, comme pour la géométrie de la première sphère d'hydratation, il est possible de voir quelles sont les tendances induites par les différents cations sur la dynamique des molécules d'eau.

D en $10^{-5}m^2s^{-1}$	LiCl	CsCl	$MgCl_2$	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$CaCl_2$	$CuCl_2$ *	$CuCl_2$ *
	11	19,5	27,8	19,5	27,8	18,5	27,8	18,5
DQEN	1,30	2,57	1,05	0,76	1,40	1,00	0,65	0,49
RMN	1,23	2,61	1,17	0,81	1,36	1,02	-	-

Tableau I. 10. : Exemples de coefficients de diffusion translationnelle des molécules d'eau pour quelques solutions ioniques obtenus à température ambiante par diffusion quasi-élastique des neutrons (DQEN) et par résonance magnétique nucléaire (RMN). Le nombre indiqué avec chaque espèce est la valeur du rapport H_2O/sel. * la température de la solution est de 5 °C (d'après Ohtaki et Radnai, 1993).

Les valeurs du coefficient de diffusion présentées dans le tableau I. 10. montrent l'influence de la concentration en sel sur ce paramètre. Plus la concentration en espèces ioniques est importante, plus le coefficient de diffusion des molécules d'eau est faible. On note aussi que l'augmentation du pouvoir polarisant du cation implique une diminution de ce paramètre. On rappelle que la valeur de D pour les molécules H_2O dans l'eau pure est respectivement de 1,31 et 2,3 10^{-5} cm^2s^{-1} à 5 et 25 °C. Les données présentées par Güven (1992) montrent que cette diminution est encore plus marquée pour les molécules d'eau adsorbées sur des minéraux argileux (Tableau I. 11.).

Échantillon	État d'hydratation en nombre de couches d'eau	D en m^2s^{-1}
Hectorite-Li [1]	0,5	$4,5\ 10^{-7}$
	1	$6,6\ 10^{-7}$
	2	$2,6\ 10^{-6}$
Montmorillonite-Li [1]	1	$5\ 10^{-7}$
Montmorillonite-Ca [2]	2	$3,4\ 10^{-6}$
Montmorillonite-Mg [2]	2	$3,4\ 10^{-6}$
Vermicullite-Na [3]	2	$\sim 10^{-8}$

Tableau I. 11. : Coefficient de diffusion translationnelle des molécules d'eau adsorbées sur différents minéraux argileux à 25 °C. [1] Poinsignon et al. (1987), [2] Ross et Hall (1980), [3] Fripiat (1980). (D'après Güven, 1992).

La tendance est la même lorsque l'on examine le temps de corrélation rotationnelle τ_r des molécules d'eau associées à des cations (Tableau I. 12.). Ce paramètre est le temps nécessaire à une molécule d'eau pour tourner sur elle même. Là encore, plus le pouvoir polarisant du cation est important, plus le temps τ_r est grand. Toutes les données dynamiques montrent que pour les cations comme Li^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} ou Cu^{2+}, les molécules d'eau appartenant à la première sphère d'hydratation des cations sont plus ou moins stabilisées par rapport à celle au sein de la solution. En revanche, des cations comme K^+ ont très peu d'influence sur la dynamique des molécules d'eau.

Cations	Li^+	Na^+	K^+	Cs^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cu^{2+}
τ_r en ps	4,5-7,3	4-4,5	2,3	1,3-1,8	13,0	7,3-8,8	25

Tableau I. 12. : Exemples de temps de corrélation rotationnelle pour différents cations compensateurs en solution recalculés à partir de données de RMN à 25°C par rapport à la valeur de τ_r^0 de l'eau liquide à 25 °C de 2,5 ps (d'après Ohtaki et Radnai, 1993)

I. C. 2. 4. Thermodynamique.

Parmi toutes les données thermodynamiques qui renseignent sur l'hydratation des cations (voir également le chapitre de Friedman et Krihnan, dans Francks, 1973), les modifications d'entropie standard ($\Delta S°_{hyd}$ en J/K-mol), donnent une bonne estimation de l'effet structurant des cations en phase liquide (Tableau I. 13.). Plus la valeur est négative, plus le cation compensateur impose une structure aux molécules d'eau par rapport à celle au sein de la solution (Frost et Molt, 1997). Marcus (1985) a ramené cette entropie standard aux modifications que subissent les molécules d'eau directement au voisinage du cation ($\Delta S°_{str}$ en J/K-mol). Comme le précise Güven (1994), cette valeur n'est significative que

pour des variations de plus de 30 J/K-mole. Il met ainsi en évidence le caractère "structurant" de certains cations comme Li^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, ou Cu^{2+} (Tableau I. 13.). À l'inverse si la valeur $\Delta S°_{str}$ est supérieure à 30 J/K-mole, on peut dire que les cations n'imposent pas de structure particulière aux molécules d'eau, et qu'ils provoquent même une diminution de la structure de l'eau liquide (exemple le Cs^+).

Cation	Valence	$\Delta g°_{hyd}$ en kJ mol^{-1}	$\Delta h°_{hyd}$ en kJ mol^{-1}	$\Delta s°_{hyd}$ en J/K-mol	$\Delta s°_{str}$ en J/K-mol
Li^+	1+	-481	-522	-148	-96
Na^+	1+	-375	-407	-117	-16
K^+	1+	-304	-324	-80	+20
Rb^+	1+	-281	-299	-71	+29
Cs^+	1+	-258	-274	-65	+34
Be^{2+}	2+	-2404	-2492	-310	-158
Mg^{2+}	2+	-1838	-1931	-331	-82
Ca^{2+}	2+	-1515	-1584	-252	-108
Sr^{2+}	2+	-1386	-1452	-242	-100
Ba^{2+}	2+	-1258	-1314	-205	-65
Mn^{2+}	2+	-1770	-1856	-307	-162
Fe^{2+}	2+	-1848	-1944	-376	-230
Co^{2+}	2+	-1922	-2018	-340	-194
Ni^{2+}	2+	-1998	-2101	-365	-219
Cu^{2+}	2+	-2016	-2105	-316	-180
Zn^{2+}	2+	-1963	-2052	-318	-172

Tableau I. 13. : Données thermodynamiques sur l'hydratation des cations en phase liquide avec $\Delta G°_{hyd}$ variation d'entalpie libre, $\Delta H°_{hyd}$ variation d'enthalpie standard, $\Delta S°_{hyd}$ variation d'entropie, et $\Delta S°_{str}$ variation d'entropie due aux modifications structurales (D'après Güven, 1994).

Le tableau I.14. présente des données sur les modifications d'enthalpie standard lors de la formation de différents hydrates de la forme $M^+(H_2O)_n$ en phase vapeur. Les données de ce tableau mettent bien en évidence la diminution progressive des changements d'enthalpie standard à partir d'un certain nombre de molécules d'eau, et ceci en accord avec l'énergie d'hydratation de ces cations. Il faut noter que ces variations d'enthalpie sont calculées en rajoutant des molécules provenant de la phase vapeur, et que l'évaporation d'une molécule d'eau à 25°C, provoque un changement d'enthalpie standard de 7,3 10^{-20} J/mol. Pour le lithium, à partir de plus de 6 molécules d'eau, la modification d'enthalpie n'est pas différente de celle de la variation obtenue pour l'évaporation d'une molécule d'eau. Cette limite est plus basse pour les cations comme K^+, Rb^+ et Cs^+.

Cation	Rayon ionique en Å	Nombre de molécules d'eau dans la sphère d'hydratation du cation					
		n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6
Li^+	0,68	23,6	17,9	14,5	11,5	9,6	8,5
Na^+	0,95	16,6	13,8	11,0	9,6	8,5	7,5
K^+	1,33	12,5	11,1	9,1	8,1	7,5	
Rb^+	1,48	11,1	9,5	8,5	7,8	7,3	
Cs^+	1,64	9,5	8,6	7,8	7,3		

Tableau I. 14. : Estimation des modifications de l'enthalpie standard en 10^{-20} J/mol, en fonction de l'ajout des molécules d'eau en interaction avec différents cations monovalents (D'aprés Güven, 1992).

I. C. 3. Influence des cations sur le comportement vibrationnel des molécules d'eau.

Les interactions potentielles entre les sites de la surface et les molécules d'eau sont similaires à celles qui existent au sein de la solution entre molécules d'eau. Les surfaces latérales présentent différents types d'OH, et les surfaces basales des oxygènes et des hydroxyles. Les interactions sont basées sur le caractère donneur ou accepteur de proton des molécules d'eau et sont du type liaison hydrogène. Les données bibliographiques du chapitre I. B. devraient permettre d'analyser les spectres IR des molécules d'eau avec les surfaces du feuillet. En revanche, il est nécessaire de compléter les données sur l'influence des cations compensateurs sur les spectres IR des molécules d'eau, car ils peuvent modifier de manière importante les caractéristiques géométriques, dynamiques et thermodynamiques des molécules d'eau.

I. C. 3. 1. Quelles sont les modifications des spectres IR qui doivent être envisagées ?

D'un point de vue spectroscopique, deux modifications possibles des spectres IR des molécules d'eau sont envisageables: celle due à la perturbation des cations compensateurs sur la structure de l'eau liquide et par conséquent sur le réseau des liaisons hydrogène ; et celle due à un effet structurant des cations compensateurs, faisant apparaître une nouvelle population de molécules d'eau. On peut ainsi s'attendre à des modifications dans l'intensité, la position et la largeur des massifs de vibrations des molécules d'eau. Les spectres IR des solutions salines peuvent servir de référence par rapport aux spectres des molécules d'eau adsorbées sur des minéraux argileux, lorsque la

teneur en eau est importante. Bien que le temps de vie des liaisons hydrogène soit relativement long (10^{-7} 10^{-11} s), le problème de l'exploitation des spectres IR est la distinction des différentes composantes attribuables respectivement aux molécules d'eau en interaction avec le cation, à celles de la solution, et celles de la zone intermédiaire (Verrall, 1973).

Pour les cations compensateurs très structurants, l'interaction entre les molécules d'eau et le cation peut impliquer l'apparition d'une composante propre aux molécules d'eau appartenant à la première sphère d'hydratation des cations. Pour avoir une idée des bandes qui pourraient être distinguées, l'exemple des molécules d'eau des hydrates cristallins sera abordé.

I. C. 3. 2. Les solution salines.

En première approximation, on peut considérer que l'effet des cations est similaire à celui d'une variation de température de la solution. L'absorptivité molaire des bandes de vibrations d'élongation des OD des molécules HDO pour deux solutions salines évolue avec l'augmentation de la concentration en espèces ionique (Figure I. 26.).

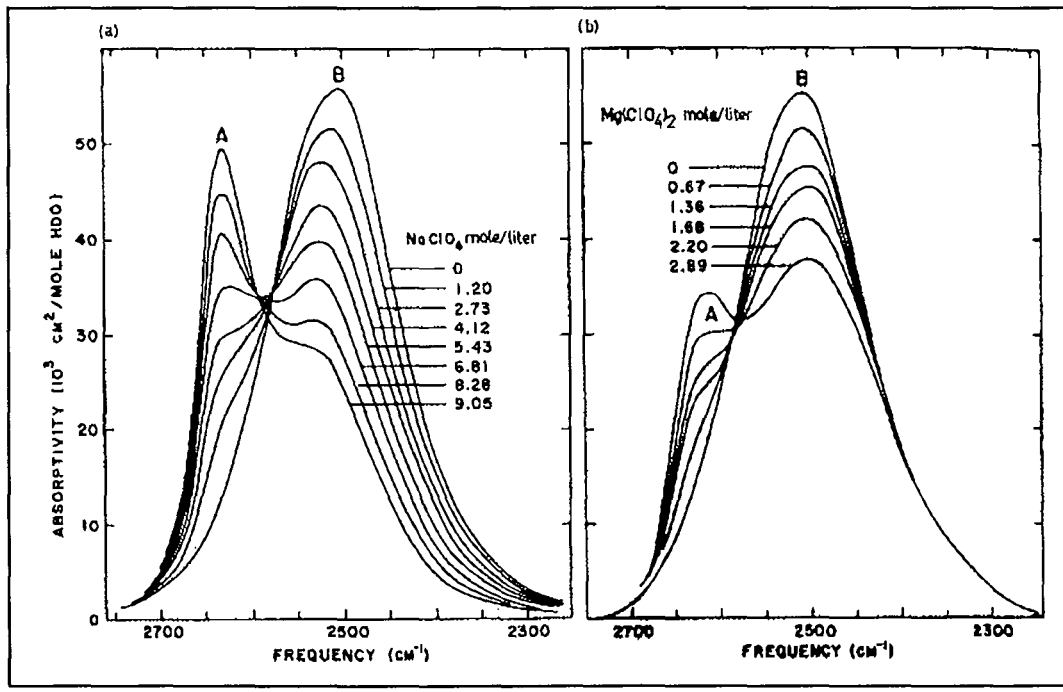


Figure I. 26. : Absorptivité molaire des bandes de vibrations d'élongation des OD des molécules HDO pour (a) une solution de $NaClO_4$ et (b) une solution de $Mg(ClO_4)_2$ à 28°C pour des concentrations croissantes (D'après Verrall, 1973).

Des résultats similaires sont obtenus en Raman (Lilley, 1973 ; Walrafen, 1974). On constate que l'augmentation de la concentration en espèces ioniques en solution implique une

augmentation de l'absorptivité molaire vers les hautes fréquences (A) et une diminution du signal vers les basses fréquences (B). L'augmentation de l'intensité de la composante hautes fréquences (vers 2620-30 cm^{-1}) est attribuée à l'augmentation du nombre de vibrateurs OD qui sont faiblement liés avec le ClO_4^-. Pour un même rapport perchlorate/eau, l'intensité de la bande A augmente suivant l'ordre $Na^+<Ba^{2+}<Li^+<Mg^{2+}$. La bande A se déplace vers des nombres d'onde plus petits suivant la nature du cation. On retrouve alors le même classement. En revanche, la position de cette composante A est indépendante de la concentration en perchlorates, ce qui n'est pas le cas pour la position de la bande B. Pour des solutions de $Li(ClO_4)$ $Na(ClO_4)$ ou $Ba(ClO_4)_2$, la position de la composante basses fréquences augmente avec l'augmentation de la concentration. En revanche, dans le cas de la solution de $Mg(ClO_4)_2$ on constate une légère diminution de la position de la bande.

Espèces en solution	Concentration en mole/litre	$\Delta \nu_1$ en cm^{-1}
LiCl	4,7	+7
	8,3	+10
	13,1	+16
	à saturation	-5 *
LiBr	3,7	+18
	6,7	+22
	9,3	+27
LiI	3,5	+21
	7,3	+37
NaF	2,0	0
NaCl	5,5	+14
	à saturation	+6 *
NaI	3,7	+41
	6,4	+46
KF	à saturation	-50 *
KI	à saturation	+39 *

Tableau I. 15. : Déplacement en fréquence de la composante ν_1 du massif ν_{OD} (pour HDO dans H_2O + sel) par rapport à sa position dans l'eau pure (HDO dans H_2O). * indique que le résultat est tiré d'une référence différente (d'après Verrall, 1973).

Le problème posé par l'analogie cation compensateur hydraté / solution saline, est que dans le système eau-cation-argile la charge négative n'est pas forcément localisée au niveau d'un anion. Hors, les expériences montrent que les anions induisent plus de modifications des spectres IR que les cations (Verrall, 1973 ; Luck, 1974). Les données du

tableau I. 15. montre l'influence de la nature de l'anion sur le déplacement des bandes de vibration d'élongation ν_{OD}. Il est possible de classer les anions suivant l'ordre suivant $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$, qui correspond à une augmentation de la force des liaisons hydrogènes. Pour les cations, les évolutions sont beaucoup moins systématiques (Tableau I. 15.). Il en est de même pour les autres paramètres comme la largeur à mi-hauteur, ou l'intensité des bandes. Les études dans le proche infrarouge permettent de mieux classer l'influence des cations sur les positions des bandes. Si on considère l'aptitude des cations à modifier la position des bandes dans ce domaine, le classement est le suivant $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+$ et pour les divalents $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$.

I. C. 3. 3. Les hydrates cristallins.

Les hydrates peuvent être utilisés comme références dans le cas des cations fortement structurants, car pour les plus faibles états d'hydratation on peut considérer que les molécules d'eau sont continuellement en interaction avec le cation. Comme pour les solutions salines, ce raisonnement est limité par la présence d'anions ou d'oxygènes en interaction avec les hydrogènes des molécules d'eau. Falk et Knop (1973) ont réalisé un bilan assez complet des bandes de vibrations des molécules d'eau dans les hydrates cristallins.

Comme pour les espèces en solution, le rôle de l'accepteur de proton est déterminant. Ainsi dans les hydrates du type $M(ClO_4)_2\ H_2O$, les bandes de vibrations d'élongation des molécules d'eau sont situées vers 3530-3440 cm^{-1}. Pour les sulfates ($MSO_4\ 6H_2O$), les positions sont vers 3460-3170 cm^{-1} (Ryskin, 1974). D'une manière générale, il apparaît que plus l'accepteur d'électron est fort (le cation) plus la liaison hydrogène est forte, mais que le rôle du cation est secondaire par rapport au rôle de l'anion.

Parmi les exemples les plus intéressants de molécules d'eau qui subissent peu d'interaction au travers de leur hydrogène, il y a le cas de l'analcime ($NaAlSi_2O_6\ H_2O$) et de la pollucite ($Cs_{12}Na_4(AlSi_2O_6)_{16}\ 4H_2O$). Les protons des molécules d'eau sont en interaction faible avec les oxygènes des groupes SiO, conditions similaires à celles rencontrées dans notre étude. Dans ce cas, on observe une bande de vibration ν_{H2O} vers 3620 cm^{-1}, et une bande de vibration δ_{H2O} vers 1635-1628 cm^{-1} (Moenke, 1962 ; Newnham, 1967). Dans le cas de l'apophyllite ($KFCa_4Si_8O_{20}\ 8H_2O$), l'un des protons de la molécule d'eau est en interaction avec un oxygène et l'autre est orienté vers un porteur de charge négative. On observe alors une bande large vers 3040 cm^{-1}, et un pic plus étroit vers 3560 cm^{-1}. La bande δ_{H2O} est centrée sur 1695 cm^{-1}. La position de la bande étroite vers les hautes fréquences est dépendante du pouvoir polarisant du cation compensateur. Ainsi dans les zéolites, la position de cette composante passe de 3640 à 3714 cm^{-1} (Ryskin, 1974).

La comparaison entre les molécules d'eau adsorbées sur des minéraux argileux et celle des hydrates cristallins n'apparaît pas forcément facile, principalement à cause du rôle primordial de l'anion. De plus, la gamme des positions des bandes de vibration des molécules d'eau est très large. Par exemple, les composantes δ_{H2O} couvrent un domaine allant de 1492 à 1710 cm^{-1} (Falk et Knop, 1973). Cependant, l'analogie avec les molécules d'eau adsorbées sur des minéraux argileux en interaction directe avec les cations compensateurs a déjà été faite dans la littérature en particulier par Russell et Farmer (1964) et Farmer et Russell (1971). Ces auteurs font une corrélation entre la composante hautes fréquences à 3620 cm^{-1} trouvées dans les perchlorates avec celle trouvée dans la même domaine sur des hectorites. À partir de ce bref bilan sur l'influence des cations compensateurs sur les vibrations IR des molécules d'eau, il devrait être possible de déterminer si le spectre des molécules d'eau adsorbées sur des phyllosilicates peut se résumer aux spectres IR d'une solution saline plus ou moins concentrée.

I. D. État de l'art sur les études par spectroscopie infrarouge des faibles états d'hydratation des smectites.

On se limite dans ce chapitre aux résultats acquis par spectroscopie infrarouge. Pour les résultats obtenus par d'autres techniques expérimentales comme la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), la Résonance Paramagnétique Électronique, la diffraction des rayons X, ou la diélectricité, le lecteur pourra se référer aux ouvrages suivants : Sposito et Prost (1982), Newmann (1987), Hawthorne (1988), Bailey (1988), Güven (1992), Yariv (1992).

I. D. 1. Application de la spectroscopie IR à l'étude de l'hydratation des minéraux argileux : un bref historique.

Le but de ce paragraphe est de montrer les apports de la spectroscopie infrarouge dans le cadre de l'étude de l'hydratation des minéraux argileux et les principales interprétations proposées.

Jusqu'au début des années soixante, les premières études ont pour principe l'examen systématique de tous les minéraux argileux (Fripiat, 1960 ; Little, 1963). Compte tenu de sa sensibilité, de la rapidité d'acquisition des spectres et de la faible quantité d'échantillon nécessaire, l'infrarouge est une technique adaptée à l'étude des minéraux et en particulier à celle des minéraux argileux (Mamy, 1968 ; Farmer, 1974 ; Van der Marel et Beutelspacher, 1979 ; Mc Millan et Hofmeister, 1988 ; Russell et Fraser, 1994). Les expériences sont le plus souvent réalisées en transmission et en réflexion diffuse, avec des échantillons mélangés à une matrice inerte, sur des films d'échantillons purs ou des dépôts orientés. La comparaison des résultats obtenus sur différents types de minéraux argileux a permis l'attribution de la majorité des bandes observées, et de déterminer les paramètres influençant la position et l'intensité de ces composantes (orientation des hydroxyles par rapport aux feuillets, influence du cation compensateur, composition chimique au voisinage des OH, ...). Les livres de Farmer (1974) et Van der Marel et Beutelspacher (1979) se sont imposés comme des ouvrages de référence dans l'attribution des bandes de vibrations des minéraux. La thèse de Mamy (1968) constitue également une très bonne synthèse des résultats obtenus avant le début des années soixante-dix, concernant l'application de la spectroscopie IR à l'étude des minéraux argileux .

Comme on l'a vu dans la partie précédente (chapitre I. B.) la spectroscopie infrarouge est particulièrement sensible aux interactions subies par les molécules d'eau. Les auteurs ont mis à profit cette sensibilité pour étudier les faibles états d'hydratation des minéraux argileux, c'est à dire en dessous de la saturation. Farmer et Russell [10] vers la fin

[10] Farmer et Russell (1964), Russell et Farmer (1964), Farmer et Russell (1967), Farmer et Russell (1971), Farmer (1971), Russell et Farmer (1971), Farmer (1974).

des années soixante, sont parmi les premiers auteurs à appliquer de manière approfondie la spectroscopie infrarouge à l'étude de l'hydratation des minéraux argileux. Ces deux auteurs ont non seulement réalisé un grand nombre d'études, mais ils ont également avancé la plupart des idées sur l'organisation des premières molécules d'eau situées dans l'espace interlamellaire des phyllosilicates gonflants. Ils ont employé de nombreux protocoles expérimentaux pour mieux analyser l'évolution des bandes de vibration des molécules d'eau (variation de la température de l'échantillon, étude du dichroïsme des bandes, échange partiel avec des molécules de D_2O, étude sur des séries de montmorillonites ou de saponites homoioniques). Ils ont mis en évidence le rôle prédominant des cations compensateurs, l'influence du feuillet lorsque la charge est localisée en position tétraédrique, l'orientation d'une partie des hydroxyles des molécules d'eau adsorbées perpendiculairement au plan des feuillets, et la distinction de plusieurs types de molécules d'eau et d'hydroxyles dans l'espace interlamellaire de phyllosilicates de type 2:1 hydratés à une ou deux couches d'eau.

Suite à ces travaux, on trouve dans la littérature des études consacrées spécifiquement à des séries d'échantillons homoioniques : les hectorites (Prost, 1975), les montmorillonites (Poinsignon, 1977). Ces études s'accompagnent par la mise au point de cellules de mesure (Prost, 1975 ; Baverez et Poinsignon, 1973). Le dispositif expérimental mis au point par Prost (1975) est certainement le plus complet que l'on puisse trouver dans la littérature. Il permet la pesée de l'échantillon, ainsi que le contrôle de nombreux paramètres comme l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau, sa température (entre 400 et -125 °C) et sa teneur en eau (par un équilibre avec des solutions de H_2O/H_2SO_4) (voir également le chapitre II. A.). Les études les plus récentes sont celles de Jonhston et al. (1992) et Bishop et al. (1994), et leurs interprétations restent en accord avec ce qui a été proposé dans le passé.

De nombreuses publications [11] sont également consacrées à l'étude des autres bandes de vibrations (élongations Si-O, élongations et déformations OH), aussi bien dans l'infrarouge moyen que dans les autres gammes de l'infrarouge. Le proche infrarouge est notamment utilisé pour exploiter les harmoniques et les combinaisons des bandes de vibration des molécules d'eau. Dans la plupart des études, l'analyse des résultats de spectroscopie infrarouge est complétée par des résultats obtenus par d'autres méthodes expérimentales (par exemple Poinsignon, 1977, Infrarouge et RMN ; Poinsignon et Cases, 1977, Infrarouge et ATD ; Suquet et al., 1977 et 1982, Infrarouge et Rayons X ; Johnston et al., 1992, Infrarouge et gravimétrie d'adsorption d'eau).

Durant les dix dernières années, ce sont les progrès de l'informatique qui ont donné un nouvel essor aux études par spectroscopie infrarouge des minéraux argileux. En effet, les logiciels de décomposition et les moyens de calcul rapides permettent une distinction

[11] Calvet et Prost (1971), Lerot et Low (1976), Cariati et al. (1981), Sposito et al. (1983), Cariati et al. (1983), Bishop et al. (1994), Gan et Low (1998).

plus précise des différentes composantes qui constituent les différents massifs des différents massifs. Cette analyse a été notamment appliquée à l'étude du massif des vibrations d'élongation des hydroxyles des minéraux argileux (Slonimskaya et al, 1986 ; Madejova et al., 1992 ; Madejova et al., 1994 ; Petit et al., 1995 ; Besson et Drits, 1997a et b ; Papin et al, 1997). Cependant, cette démarche n'a jamais été appliquée aux vibrations des molécules d'eau de manière systématique. On trouve seulement deux exemples dans la littérature où des auteurs ont proposé des décompositions des bandes de vibrations d'élongations des molécules d'eau adsorbées sur une montmorillonite-Li (Chaussidon et Prost, 1968), et sur des vermiculites (Fornès et al, 1980). Ces décompositions seront discutées en détail lors de l'interprétation des résultats obtenus dans le cadre de cette étude sur des échantillons similaires.

Dans la suite de ce chapitre, on revient sur les interprétations des évolutions des bandes δ_{H2O} et ν_{H2O}. Puis, on s'intéresse ensuite aux autres bandes du réseau, et aux informations obtenues dans les domaines du proche infrarouge et de l'infrarouge lointain.

I. D. 2. Les bandes de vibration des molécules d'eau.

I. D. 2. 1. La vibration de déformation des molécules d'eau (δ_{H2O}).

Ce domaine compris entre 1550 et 1700 cm^{-1} n'est pas exploité de manière aussi systématique que le domaine des vibrations d'élongation. Pourtant il présente l'avantage que chaque composante mise en évidence dans ce domaine et attribuée à une vibration δ_{H2O} peut être associée à une population de molécules d'eau. L'attribution d'une partie du signal compris entre 1600 et 1650 cm^{-1} à une vibration de type $\nu_1(SiO_2)$ ou à une combinaison des bandes de vibration du réseau silicaté (Little, 1963 ; Poinsignon, 1977 ; Chorenet et al., 1997 ; Srasra et al., 1998) est certainement l'un des facteurs qui limite l'exploitation de ce domaine. On trouve effectivement en Raman une bande à 1633 cm^{-1} attribuée à une vibration du groupement SiO_2. Cependant, rien n'indique que cette composante est active en IR. Il faudra toutefois vérifier que la totalité du signal enregistré dans ce domaine peut être attribuée aux vibrations de déformation angulaire des molécules d'eau.

Évolution de la position du massif δ_{H2O}.

Dès les premiers travaux (Russell et Farmer, 1964 , 1971 ; Farmer et Russell, 1967, 1971 et Farmer, 1971) les auteurs ont montré que la position de la bande δ_{H2O} diminue avec la diminution de la quantité d'eau, aussi bien dans des saponites que dans des montmorillonites. La bande de déformation des molécules d'eau passe de 1640 cm^{-1} dans

les échantillons hydratés, à 1630-20 cm^{-1} lorsque les échantillons sont chauffés ou placés sous vide. Les auteurs en déduisent l'existence de deux familles de molécules d'eau en fonction de l'état d'hydratation des échantillons. La composante à 1640 cm^{-1} correspond à la famille d'eau la plus labile. Elle a un comportement proche de celui de l'eau liquide, et elle est attribuée aux molécules d'eau en dehors des sphères d'hydratation des cations compensateurs. L'autre type de molécules d'eau (δ_{H2O} vers 1630-20 cm^{-1}) est plus fortement lié à l'argile, et ne peut être extrait de l'argile que lors d'une mise sous vide poussé, ou par chauffage de l'échantillon. La corrélation entre la position de cette bande et la nature du cation compensateur, fait qu'elle est attribuée aux molécules d'eau résiduelles en interaction avec le cation compensateur. La position de cette bande, plus basse que celle observée pour l'eau liquide, indique que ces molécules d'eau sont impliquées dans des liaisons hydrogènes plus faibles que celles mises en place au sein de la solution.

Cation	Contenu en eau en molécule d'eau/cation	Position de la bande de déformation des H_2O
Li^+	3 H_2O	1630
Na^+	<1	1630
K^+	<1	1630
Ca^{2+}	3	1625
Sr^{2+}	3	1622
Ba^{2+}	3	1622

Tableau I. 16. : Position de la bande δ_{H2O} obtenue sur différentes hectorites homoioniques (d'après Prost, 1975).

Par la suite, plusieurs auteurs ont repris des études systématiques sur des séries de montmorillonites (Poinsignon, 1977, Poinsignon et al., 1978) ou d'hectorites (Prost, 1975). Comme pour les montmorillonites, ou les saponites, la position de la bande de vibration δ_{H2O} pour des hectorites déshydratées dépend de la charge du cation (tableau I. 16.). Pour l'hectorite-Li, Prost (1975) suggère clairement l'existence de deux composantes dans le massif des vibrations δ_{H2O} , à 1640 et 1625-1630 cm^{-1}. Sur des montmorillonites, Poinsignon (1977) a obtenu des résultats similaires. Elle observe sur une hectorite-Be placée sous vide pendant 15 minutes, deux composantes au sein du massif δ_{H2O} , à 1655 et 1630 cm^{-1}. La diminution de la position de la bande δ_{H2O} est également observée lors de la déshydratation des saponites (Russell et Farmer, 1964 ; Farmer et Russell, 1971 ; Suquet et al., 1977 ; Suquet et al, 1982).

Dans les études plus récentes, Johnston et al. (1992) et Bishop et al. (1994) ont suivi avec beaucoup de précision le déplacement de la bande δ_{H2O} en fonction de l'état d'hydratation

(Tableau I. 17.). Le déplacement de la bande δ_{H2O} vers des nombres d'onde plus grands est observé pour des teneurs en eau beaucoup plus importantes (jusqu'à 15 g d'eau par g d'argile) (Yan et al., 1996 a et b). Il ressort de toutes ces études que pour des teneurs en eau élevées, la position de la bande δ_{H2O} des molécules d'eau adsorbées se rapproche de celle observée pour l'eau liquide.

Cations	ν_2 état déshydratée	ν_2, ambiante
Na^+	1620	1630
Ca^{2+}	1617	1629
Mg^{2+}	1630	1640
H^+	1628	1636
Fe^{3+}	1630	1633

Tableau I. 17. : Résultats obtenus par Bishop et al. (1994) sur la position de la bande δ_{H2O} pour différentes montmorillonites homoioniques en fonction de la teneur en eau.

D'autres résultats montrent au contraire que cette bande peut rester à des positions très hautes même pour des échantillons déshydratés. Ainsi, sur une montmorillonite-Mg chauffée à 400 °C, Raussell-Colom et al. (1980) pointent une bande δ_{H2O} à 1640-50 cm^{-1}. Les auteurs attribuent cette bande à des molécules d'eau fortement liées par liaisons hydrogène. Prost (1975) signale d'ailleurs pour une hectorite-Na l'existence d'une bande vers 1640 cm^{-1}, attribuée à des molécules d'eau ayant leurs deux hydroxyles engagés dans des liaisons hydrogènes. Ces molécules seraient situées sur les surfaces externes et présentes pour toutes les teneurs en eau.
On trouve également dans la littérature des auteurs qui attribuent les bandes à 1595 et un doublet à 1400 cm^{-1} à des vibrations de déformation des molécules d'eau (Low et White, 1970 ; Chorenet et al., 1997). Cette attribution devra être confirmée car dans le domaine situé entre 1400 et 1500 cm^{-1}, on trouve de nombreuses composantes, dont les vibrations de déformation des groupements CH_2 et CH_3, ainsi que des bandes de vibration du NH_4^+. Or il est courant d'observer des pollutions de type organique sur les minéraux argileux qui conduisent à des bandes dans ce domaine.

Évolution de l'aire du massif.

Il est également possible d'exploiter la variation de l'aire de la bande δ_{H2O} en fonction de l'état d'hydratation. Russell et Farmer (1964) ont ainsi tracé l'évolution de la densité optique du massif des vibrations ν_{H2O} en fonction de la densité optique de la bande δ_{H2O} pour des montmorillonites et des saponites. La rupture de pente observée sur

ces courbes, survient à des états d'hydratation différents suivant la nature du cation compensateur, vers une humidité relative de 35 % pour les formes Na^+, K^+ et NH_4^+, et à 100 °C sous vide pour les formes Mg^{2+}, Ca^{2+} et Li^+. Elle est attribuée à un changement dans l'environnement des molécules d'eau interlamellaires. En employant la méthode de Baverez et Poinsignon (1973), Poinsignon [12] a réalisé une estimation des absorbances intégrées des bandes δ_{H2O} et ν_{H2O} des molécules d'eau au cours du chauffage de différentes montmorillonites homoioniques. Elle en déduit la quantité d'eau résiduelle présente sur ses montmorillonites après chauffage. L'évolution de la densité intégrée des bandes confirme l'existence d'au moins deux populations de molécules d'eau. Johnston et al. (1992) montrent que le coefficient d'extinction molaire des molécules d'eau de la bande δ_{H2O} augmente avec la diminution des molécules d'eau adsorbées. Ces résultats sont en accord avec l'observation de Russell et Farmer (1964) qui notent que les molécules d'eau résiduelles sur une montmorillonite ont une absorption élevée. Les résultats de Johnston et al. (1992) et Poinsignon et al. (1978) montrent que plus l'énergie d'hydratation du cation est élevée, plus les modifications dans le domaine des vibrations des molécules d'eau sont marquées. Toutefois, certains auteurs utilisent l'aire de la bande de déformation des molécules d'eau pour faire des estimations de la quantité d'eau adsorbée sur des argiles (Suquet et al., 1982).

Influence de la dissociation des molécules d'eau.

En plus des différentes interactions que peuvent subir les molécules d'eau adsorbées sur les phyllosilicates, il faut envisager l'influence de leur dissociation. La capacité catalytique des montmorillonites a été démontrée dans de nombreuses publications (Mortland et Raman, 1968 ; Fripiat et al., 1974 ; Theng, 1981 ; Rupert et al., 1987) en particulier pour la forme cuivre (Donner et Mortland, 1969 ; Mortland et Pinnavaia, 1971). Les auteurs s'accordent sur le fait que l'activité catalytique des argiles provient soit d'une interaction directe des molécules avec le cation compensateur, soit par une dissociation des molécules d'eau résiduelles en interaction avec le cation compensateur (Fripiat, 1973 ; Farmer et Russell, 1967 ; Mamy, 1968 et 1973 ; Calvet, 1973 et 1972 ; Poinsignon, 1977 ; Poinsignon et al., 1978). D'après Fripiat et al. (1965) les molécules d'eau interfoliaires sont 10^6 fois plus dissociées que les molécules d'eau au sein de la solution.

Il est a priori délicat d'observer ces espèces en solution à cause de leur temps de vie très court. Cependant, d'après Conway (1981) des travaux théoriques semblent confirmer l'existence de bandes attribuables aux ions hydronium. Ces composantes sont situées vers

[12] Poinsignon (1977), Poinsignon et Cases (1977), Poinsignon et al. (1978).

1150 cm^{-1} pour la composante ν_2, et vers 1700 cm^{-1} pour une composante ν_4 attribuée à une dégénérescence de la bande ν_2. Il existe également deux composantes ν_1 et ν_3 vers 3235 et 2590 cm^{-1}. Dans le domaine du massif δ_{H2O}, il existe peu de résultats expérimentaux où des composantes sont attribuées spécifiquement à des vibrations d'ions hydronium présents dans des minéraux argileux. White et Burns (1963) présentent des spectres de muscovites, où ils attribuent une composante à 1723 cm^{-1}, et à 3472 cm^{-1} à des vibrations de l'ion H_3O^+. Contrairement au domaine des vibrations de valence où des résultats expérimentaux confirment la corrélation avec l'acidité des molécules d'eau résiduelles, il semble que le domaine des vibrations δ_{H2O} ne soit pas favorable à la mise en évidence du caractère dissocié des molécules d'eau interlamellaires. Cependant, avec des échantillons comme la montmorillonite-Cu, à faible teneur en eau, ce paramètre devra être envisagé.

Conclusion.

Comme le rappellent Johnston et al. (1992) ou Sposito et Prost (1982), l'observation de l'évolution de la bande δ_{H2O} permet de montrer l'existence de deux composantes attribuées à deux types de molécules d'eau. Le paramètre prédominant qui influence le comportement de la première famille de molécules d'eau est le cation compensateur. L'influence du champ électrique du cation provoque une modification des caractéristiques géométriques de la molécule d'eau (ouverture de l'angle HOH, allongement de la distance OH) qui permet d'expliquer les variations du massif δ_{H2O} des molécules d'eau. La position de cette bande dépend de la nature du cation compensateur et elle est située entre 1610 et 1625 cm^{-1}.

La seconde famille de molécules d'eau se comporte plus comme celles présentes dans l'eau liquide, et subit les interactions de la surface et des autres molécules d'eau. Elle se situe entre les sphères d'hydratation des cations compensateurs, voire dans les pores et sur les surfaces externes des particules. La position de sa bande δ_{H2O} est comprise entre 1635 et 1640 cm^{-1}.

Parmi les objectifs de cette nouvelle étude, on cherche (1) à affiner les données sur ces deux composantes, (2) mettre en évidence, si elles existent, d'autres composantes au sein du massif des vibrations δ_{H2O} et (3) étudier l'évolution relative des ces composantes, en particulier pour savoir si il y a coexistence pour un état d'hydratation fixé de plusieurs composantes ou si les modifications du massif des vibrations δ_{H2O} s'expliquent par le passage d'une composante à une autre.

I. D. 2. 2. Les vibrations d'élongation des molécules d'eau (ν_{H2O}).

La plupart des études sur l'hydratation des minéraux argileux sont fondées sur l'évolution du massif des vibrations d'élongation ν_{H2O}, certainement parce que ce massif est plus intense que le massif des vibrations de déformation, ce qui rend les mesures de dichroïsme des bandes plus faciles. De plus, le massif ν_{H2O} fait clairement apparaître plusieurs composantes. Enfin, il est possible d'estimer la distance O····O à partir de la position de la vibration d'élongation découplée des hydroxyles des molécules d'eau (Prost, 1975 ; Suquet et al., 1977 ; Fornès et al., 1980 ; Suquet et al., 1982). Cependant, ce massif couvre une large gamme de nombres d'onde, de 3650 à 3000 cm^{-1}, et une partie du signal chevauche le domaine des vibrations d'élongation des OH du réseau. Les auteurs contournent cette difficulté en utilisant de l'eau deutériée avec des montmorillonites et des saponites (Farmer, 1971 ; Farmer et Russell, 1971), des hectorites (Prost, 1975), ou encore des vermiculites (Rausell-Colom et al., 1980). L'échange des hydroxyles du réseau est négligeable voire complètement absent d'après Prost (1975). En revanche, Touillaux et al. (1960) signalent une deutération d'une partie des hydroxyles de structure sur des montmorillonites. Russell et Farmer (1971) mettent aussi en garde contre l'utilisation du D_2O, car ils considèrent que des échanges avec les OH du réseau sont possibles. Toutefois, ces observations restent ponctuelles, et l'absence de bande de vibration de déformation correspondant à des -OH du réseau échangés en -OD est en accord avec une absence de deutération des hydroxyles du réseau. Poinsignon (1977) pense que l'échange avec les OH du réseau est possible, mais que cet échange est beaucoup plus lent qu'avec les OH des molécules d'eau interlamellaires, ce qui explique pourquoi il peut ne pas être observé (voir Chapitre III C.). Notons qu'une absence d'échange entre des molécules D_2O et des OH du réseau suggère qu'il n'existe pas de liaison forte entre les molécules d'eau et les hydroxyles du réseau.

Principaux résultats expérimentaux obtenus sur les montmorillonites et les hectorites. Évolution de la position du massif ν_{H2O}

Comme dans le cas des bandes de vibrations de déformation, les bandes ν_{H2O} se déplacent avec l'augmentation de la teneur en eau vers des nombres d'onde plus petits, traduisant la mise en place de liaisons hydrogènes avec l'augmentation de la quantité d'eau sur l'échantillon (Poinsignon, 1977 ; Low, 1979). Pour les états hydratés d'une montmorillonite homoionique, la position du maximum de ce massif est située vers 3350-3380 cm^{-1} selon la nature du cation compensateur (Bishop et al, 1994). Sur les saponites,

Russell et Farmer (1964) donnent une position légèrement plus haute vers 3415 cm^{-1}, position qui est donnée également pour certaines montmorillonites (Sposito et al, 1983).
Lorsque les échantillons sont déshydratés et pour certains cations compensateurs (Li^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}), il est possible de distinguer une composante vers 3540-3580 cm^{-1} pour les hectorites (Prost, 1975), et vers 3500-3550 cm^{-1} pour les montmorillonites (Poinsignon, 1977 ; Bishop et al., 1994).
La plupart des auteurs signalent aussi l'existence d'une composante hautes fréquences vers 3640-3620 cm^{-1} pour les montmorillonites (Poinsignon, 1977 ; Bishop et al., 1994), par analogie avec ce qui est observé sur les hectorites ou les saponites. En effet, sur ces minéraux trioctaédriques, les vibrations d'élongation des OH du réseau ne gênent pas l'observation des composantes hautes fréquences des molécules d'eau adsorbées (Russell et Farmer, 1964 ; Farmer et Russell, 1967 ; Prost, 1975 ; Suquet et al., 1977 ; Suquet et al., 1982).
Un épaulement vers 3250 cm^{-1} est attribué par la majorité des auteurs à un phénomène de résonance de Fermi entre l'harmonique $2*\delta_{H2O}$ et une vibration d'élongation (Farmer et Russell, 1967 ; Bishop et al., 1994), ce qui correspond à l'interprétation trouvée pour le spectre de l'eau liquide (Eisenberg et Kauzmann, 1969). Toutefois, Van der Marel (1966) suggère que la présence de la composante vers 3220-3240 cm^{-1} est due à des molécules d'eau en interaction hydrogène forte, impliquant des distances O-H ··· O de 2,77 Å, proches de celles de la glace (2,76 Å). Cette eau est désignée comme eau de cristallisation sur certains spectres présentés par Van der Marel et Beutelspacher (1976), et plus récemment Stucki (1997) a repris cette interprétation. D'autres auteurs attribuent une partie du signal vers 3280-3275 cm^{-1} à des vibrations d'élongations du NH_4^+ (Russell et Farmer, 1964 , Chaussidon et Prost, 1975)

Évolution de l'aire du massif ν_{H2O}

Comme on l'a déjà indiqué dans la partie consacrée au massif ν_{H2O} , Russell et Farmer (1964) ont comparé l'évolution de la densité optique intégrée du massif des vibration ν_{H2O} avec celle du massif des vibrations δ_{H2O}. L'étude la plus complète sur l'évolution de l'aire du massif ν_{H2O} en fonction de l'état d'hydratation d'une argile, et selon la nature du cation compensateur a été réalisée par Poinsignon (1977). En comparant l'évolution des densités optique intégrée des massifs δ_{H2O} et ν_{H2O}, et en les tracant en fonction de la quantité de vibrateurs OH présents sur l'échantillon, elle propose un dosage des quantités d'eau résiduelle et une estimation de leur coefficient d'absorption. Ce dernier paramètre augmente avec le pouvoir polarisant du cation pour les bandes de valence (Figure I. 27.). En revanche, cette tendance est moins évidente pour les bandes de déformation.

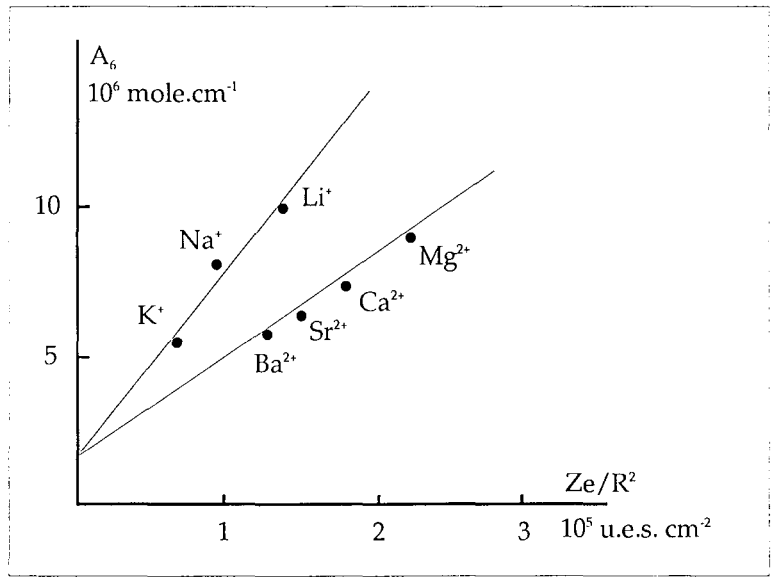


Figure I. 27. : Évolution du coefficient d'absorption des bandes de valence des molécules d'eau résuduelles adsorbées sur des montmorillonites homoioniques (D'après Poinsignon et al., 1978).

De plus, elle met clairement en évidence une relation entre la nature du cation compensateur (et plus particulièrement son champ électrique) et les caractéristiques IR des molécules d'eau résiduelles. Il est possible de corréler le pK de ces molécules d'eau avec la position de leurs vibrations de valence, ainsi qu'avec l'intensité intégrée de ces mêmes bandes. Elle montre dans les cas de la montmorillonite-Li et de l'hectorite-Li que le rapport des intensités absolues des bandes de valence des hydroxyles perturbés et des non perturbés permet de retrouver la charge protonique du trihydrate de lithium. Cette valeur est sensiblement la même que celle déterminée pour le $Li^+(H_2O)_3$ en solution. Cette observation montre que l'influence de la surface dans les minéraux à déficit de charge en position octaédrique est très faible sur les molécules d'eau en interaction avec le cation compensateur.

Les exemples présentés au chapitre I. C. montrent qu'il ne faut pas négliger les variations du coefficient d'absorption des molécules d'eau qui peuvent être impliquées par des interactions entre molécules d'eau. Dans le domaine des vibrations ν_{H2O} , on peut garder comme règle qu'une molécule d'eau plus ou moins libre d'interactions hydrogène donne un signal moins intense qu'une molécule d'eau perturbée par liaisons hydrogène. Comme le montrent les résultats de Farmer and Russell (1971), ou de Prost (1975), une partie des composantes du massif des vibrations ν_{H2O} sont dichroïques, ce qui implique des orientations particulières pour les molécules d'eau. Si l'échantillon est orienté (ce qui est le cas dans cette étude), toute analyse portant sur l'aire ou l'intensité des bandes ν_{H2O} doit prendre potentiellement en compte un effet de l'orientation des molécules d'eau.

Influence de la dissociation des molécules d'eau.

Suivant leur acidité, les molécules d'eau vont favoriser ou non la formation de liaisons hydrogène. L'effet conjugué ou non de la surface et des cations compensateurs peut modifier considérablement l'aptitude d'une molécule d'eau à donner un proton (voir Figure I. 22.). Les résultats obtenus sur des molécules d'eau diluées dans une base organique montre que plus la molécule d'eau est dans une situation de donneuse de proton, plus la position des bandes ν_{H2O} est déplacée vers des nombres d'onde petits. Suivant ce principe, Farmer et Russell (1976) attribuent l'augmentation de l'intensité du massif ν_{H2O} vers 2900-3300 cm^{-1} dans une hectorite-Cu à la mise en place de liaisons hydrogène fortes entre molécules d'eau. Ces interactions sont favorisées par le pouvoir polarisant important du Cu^{2+} sur les molécules d'eau de sa première sphère d'hydratation, qui les rends plus acides, et par conséquent, plus aptes à former des liaisons hydrogène fortes avec les autres molécules d'eau en dehors des sphères d'hydratation des cations. Cette différence entre le spectre d'une hectorite-Cu et celui d'une hectorite-K (Farmer et Russell, 1967) est également observé pour les montmorillonites-Al. L'acidité des molécules d'eau permet expliquer l'allure des soustractions spectre à spectre présentées par Montargès (1997) entre une montmorillonite-Na et sa forme pontée Al_{13}.

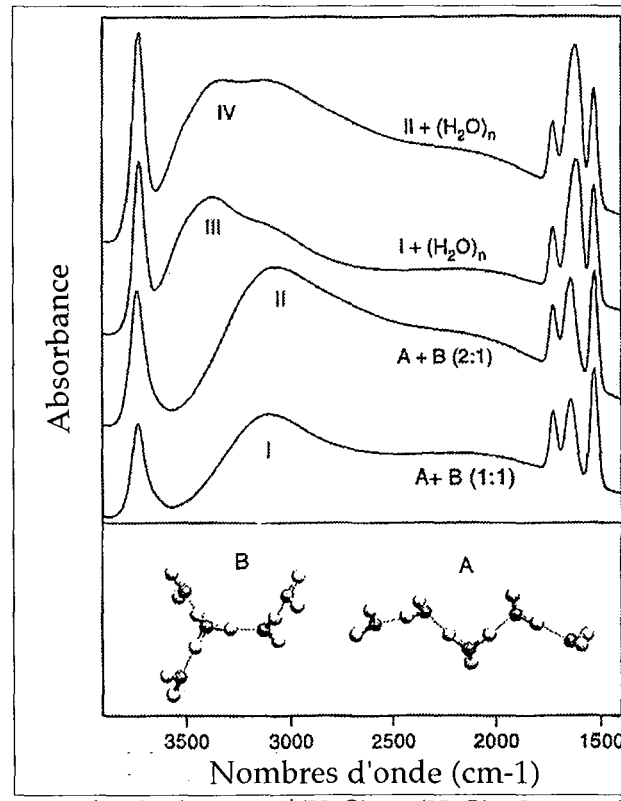


Figure I. 28. : Spectres simulés de clusters $H^+(H_2O)_5$ et $(H_2O)_n$. Les courbes I et II représentent des mélanges des clusters A et B, respectivement dans les proportions 1:1 et 2:1. Les courbes III et IV montrent l'effet de l'addition d'eau. (Zecchina et al., 1996)

Cette tendance dans l'évolution du massif des vibrations ν_{H2O} est bien mis en évidence sur des spectres obtenus par simulations numériques (Figure I. 28.). Zecchina et al. (1996) ont effectué des simulations numériques de spectres IR pour différentes associations de clusters du type $H^+(H_2O)_5$ avec ou sans eau. On remarque la présence d'un massif relativement large centré vers 3070 cm^{-1} qui est à mettre en relation avec le caratère acide des clusters du type A et B. Dans le cadre de la présente étude, même si il est improbable que des ions H_3O^+ ou des clusters du type $H^+(H_2O)_n$ soient présents en quantité suffisante pour être distingués par spectroscopie IR, on peut considérer que l'acidité des molécules d'eau interlamellaires peut se traduire par un déplacement d'une partie du massif ν_{H2O} vers des nombres inférieurs à 3200 cm^{-1}. La composante hautes fréquences vers 3700 cm^{-1} observée sur les spectres de la figure I.28., est à mettre en relation avec les vibrations des hydroxyles libres car la simulation est réalisée en *vide-infra*.

Le problème de l'attribution des composantes ν_{H2O}.

Il existe deux difficultés majeures dans l'interprétation des vibrations ν_{H2O}. Tout d'abord il faut distinguer les composantes qui constituent le massif ν_{H2O}. La variation de la teneur en eau des échantillons permet la distinction d'une partie des composantes. D'autres techniques expérimentales comme l'étude du dichroïsme des composantes, le refroidissement de l'échantillon ou la deutération partielle sont nécessaires si on veut réellement aller au bout de l'analyse du massif des vibrations ν_{H2O}. La seconde et principale difficulté réside dans l'attribution des composantes. En effet, contrairement au massif des vibrations δ_{H2O}, il n'est pas possible de faire correspondre chaque composante mise en évidence au sein du massif des vibrations ν_{H2O} avec une population de molécules d'eau. Une molécule d'eau va donner deux composantes de vibration d'élongation, et leurs attributions varient en fonction de la symétrie de la molécule d'eau. En effet, les composantes ν_{H2O} peuvent être interprétées en terme de vibrations antisymétriques et symétriques, ou comme des vibrations d'élongation d'hydroxyles découplés. Une composante du type ν_{OH} peut alors être commune à des molécules d'eau appartenant à deux familles différentes (Prost, 1975). Poinsignon (1977) et Bishop et al. (1994) attribuent les différentes composantes à des vibrations d'élongation antisymétriques et symétriques. En revanche, Farmer et Russell (1967), Farmer et Russell (1971), Prost (1975) et Sposito et Prost (1982) prennent en compte le caractère découplé de certaines molécules d'eau. L'analyse de deux exemples extraits de la littérature, permet de mieux comprendre ces différentes attributions.

L'interprétation de Bishop (1994).

Bishop et al. (1994) ont enregistré une série de spectres IR en réflexion diffuse sur différentes montmorillonites homoioniques H^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} et Fe^{3+}. Les spectres présentés sur la figure I. 29., sont obtenus en référence par rapport à celui enregistré à l'état sec. À partir des différences qui apparaissent suivant l'état d'hydratation des montmorillonites, et en accord avec les interprétations d'Eisenberg et Kauzmann (1969) et de Schultz (1957), les auteurs interprètent le massif ν_{H2O} en termes de vibrations d'élongation antisymétriques et symétriques.

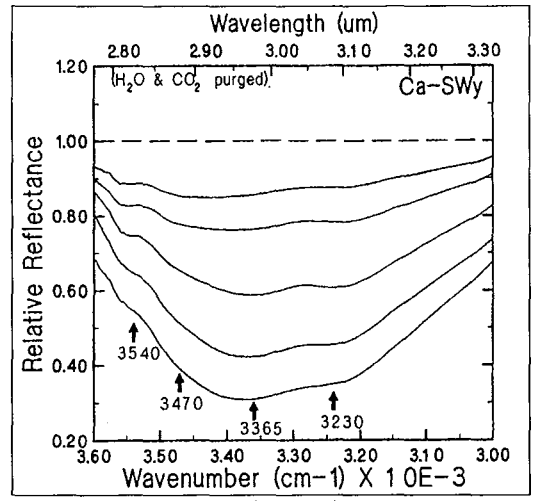


Figure I. 29. : Spectres obtenus par Bishop et al. (1994) sur une montmorillonite-Ca. Les spectres sont donnés par rapport au signal enregistré à l'état le plus sec (sous vide 0,03 Torr).

Les attributions proposées sont les suivantes :

- 3600-3620 cm^{-1} : vibration antisymétrique des H_2O liées, (non résolue sur la figure I. 29)
- 3520-3550 cm^{-1} : vibration symétrique des H_2O liées,
- ~3450 cm^{-1} : vibration antisymétrique des H_2O adsorbées,
- 3350-3400 cm^{-1} : vibration symétrique des H_2O adsorbées.
- 3230 cm^{-1} : première harmonique de la composante δ_{H2O}.

Les molécules d'eau dites liées correspondent aux molécules d'eau adsorbées sur la montmorillonite lorsque l'échantillon est mis sous vide. Elles sont attribuées aux molécules d'eau simultanément en interaction avec les cations et la surface du feuillet (Figure I. 30.). Les molécules d'eau dites adsorbées sont situées en dehors des sphères d'hydratation des cations. Ce type d'interprétation avait déjà été proposé par Poinsignon (1977) et Poinsignon et al. (1978). La distinction de deux familles d'eau est en accord avec ce qui est observé sur les bandes δ_{H2O}.

Cependant, cette description de l'organisation des molécules d'eau (figure I. 29.) est fondée sur une interprétation du spectre infrarouge qui néglige les découplages potentiels

des hydroxyles des molécules d'eau. Les auteurs considèrent que toutes les molécules d'eau adsorbées sur ces montmorillonites ont une symétrie de type C_{2v}. En effet, l'attribution des composantes en vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique implique que les hydroxyles des molécules d'eau soient couplés.

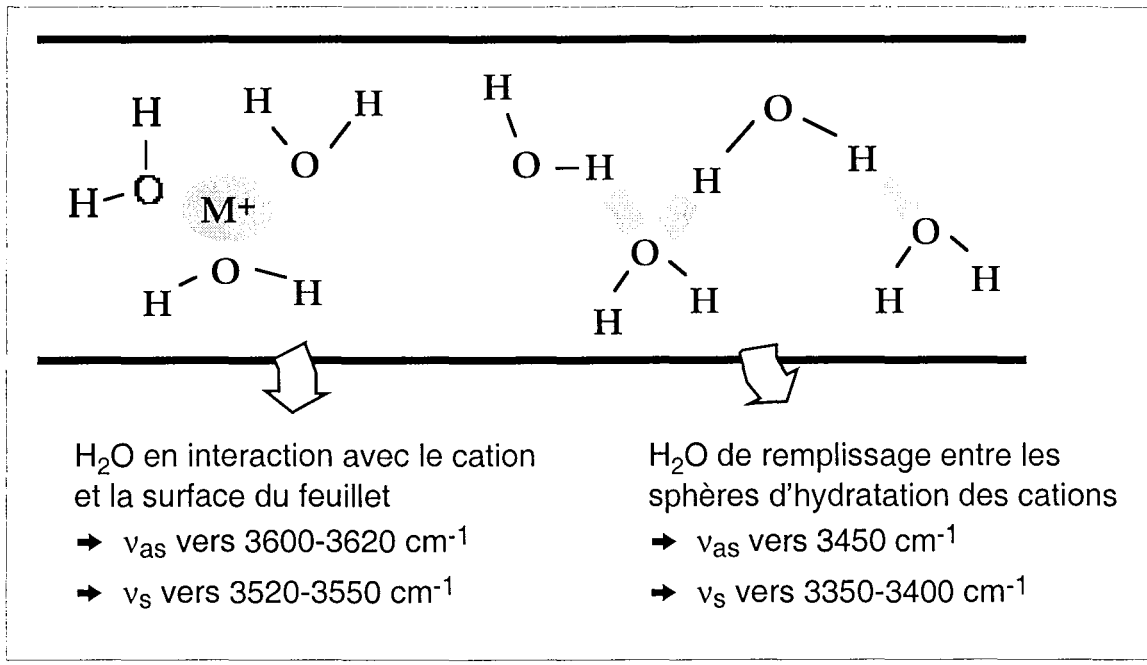


Figure I. 30. : Schéma de l'organisation des molécules d'eau dans les montmorillonites, d'après les interprétations de Bishop et al. (1994). représente les interactions hydrogènes.

On constate également que les positions des composantes mises en évidence par Bishop et al. (1994) sont très voisines des positions des bandes utilisées par Walrafen (1972). Or les décompositions de Walrafen sont effectuées sur des spectres IR d'eau liquide pure. On peut alors se demander si la distinction effectuée par Bishop et al. (1994) est effectivement due à la présence des cations compensateurs ou simplement à la mise en place en position interfoliaire d'une eau dont les caractéristiques sont de plus en plus proches de celles de l'eau liquide.

L'interprétation de Prost (1975).

En multipliant les conditions expérimentales (enregistrement de spectres à basse température (-125 °C), deutération partielle des échantillons, variation de l'orientation des échantillons par rapport au faisceau incident) Prost va plus loin dans l'analyse du massif ν_{H2O}, en particulier dans l'étude des composantes hautes fréquences peu intenses dans le massif de l'eau liquide (3630 et 3560-70 cm^{-1}). Parmi toutes les méthodologies employées par Prost (1975), la technique de la deutération partielle est celle qui apporte le plus

d'informations sur les molécules d'eau (Figure I. 31.). Elle renseigne sur leur symétrie et sur la position des vibrations d'élongation propres des OH des molécules d'eau, et rend alors possible l'estimation de la distance O-H···H. Elle suppose que l'échange OH/OD se réalise de manière homogène sur tout l'échantillon. Cette démarche a également été appliquée pour l'étude de l'eau adsorbée sur des saponites (Suquet et al., 1977 ; Fornès et al. 1980).

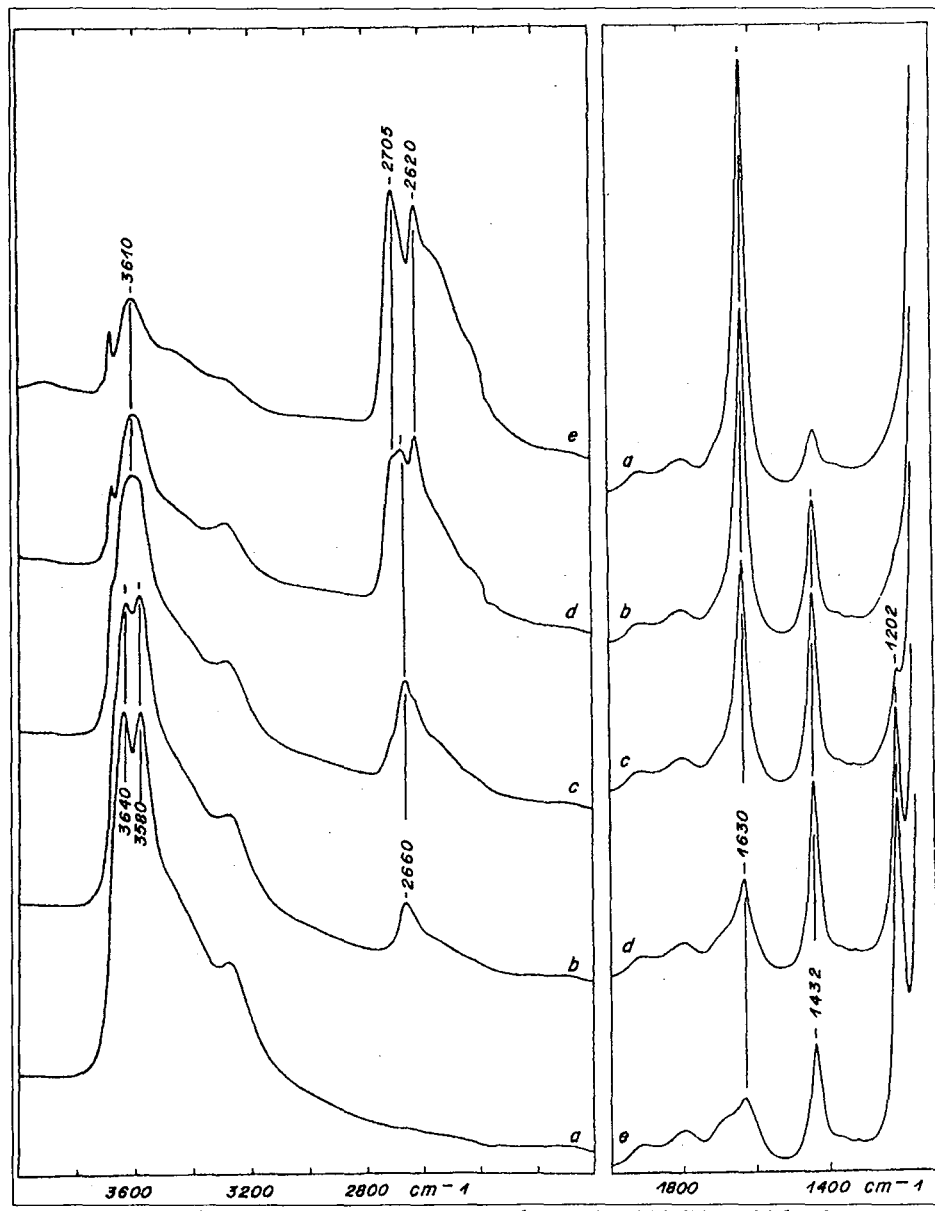


Figure I. 31. : Exemple de spectres obtenus sur une hectorite-Li à l'état déshydraté par mise sous vide. Les spectres a, b, c, d et e sont enregistrés respectivement au cours de la deutération (D'après Prost, 1975).

Les résultats de Prost (1975) sont en accord avec ceux obtenus par Farmer et Russell (1967 et 1971). Sur l'hectorite, deux composantes de vibration d'élongation sont observées, l'une vers 3425 cm^{-1} et l'autre vers 3630 cm^{-1}. Cette dernière composante est dichroïque. À partir de l'évolution de la position des bandes au cours de la deutération, Prost montre

que certaines composantes sont attribuables à des vibrations d'élongation d'hydroxyles de molécules d'eau découplés. L'interprétation repose sur une organisation "linéaire" des molécules d'eau (Figure I. 32.). Elles forment des ponts entre le cation compensateur et la surface de l'argile, ponts qui sont plus ou moins longs suivant l'état d'hydratation du minéral.

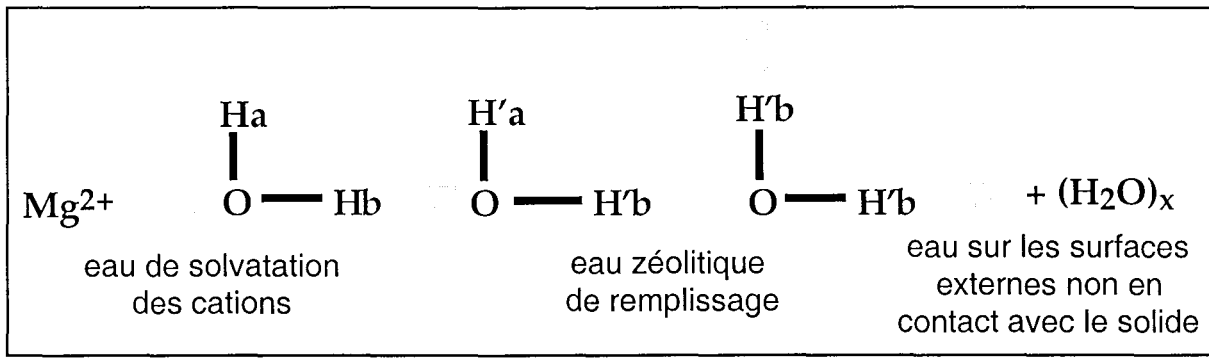


Figure I. 32. : Schéma des différents types de molécules d'eau présents sur une hectorite-Mg, d'après Prost (1975). représente les interactions hydrogène.

Les principales attributions données par Prost sont les suivantes (les indices a et b font référence à ceux employés dans la figure I. 32.) :

- 3240-3280 cm^{-1} : harmonique $2\nu_2$ de la vibration de déformation des molécules d'eau. Cette bande disparaît sur les spectres OH de HDO.
- 3380-3420 cm^{-1} : molécules associées par liaison hydrogène $(H_2O)x$ et les groupes O-Hb et O-H'b.
- 3560-3570 cm^{-1} : groupes O-Ha, hydroxyles qui ne contractent pas de liaisons hydrogène, mais appartiennent à l'eau de solvatation des cations. Cette bande disparaît pour les fortes teneurs en eau.
- 3630 cm^{-1} : groupe O-H'a, molécules d'eau qui ne contractent pas de liaisons hydrogène et appartiennent à l'eau de remplissage.

Contrairement à l'interprétation de Bishop et al. (1994), toutes les molécules d'eau ne présentent pas forcément une symétrie C_{2v}. Prost n'utilise pas le formalisme des vibrations symétriques et antisymétriques. On retrouve le problème de l'attribution des composantes ν_1 et ν_3 déjà évoqué au chapitre I. B.. Prost fait apparaître trois types de molécules d'eau (Figure I. 32.). L'eau de solvatation des cations de symétrie C_s, l'eau zéolitique ou de remplissage, de symétrie C_{2v} ou Cs, et les molécules qui recouvrent les surfaces externes de symétrie C_{2v}. D'après les résultats obtenus par dichroïsme, les groupements O-Ha et O-H'a sont dirigés perpendiculairement au plan (a,b) des feuillets. Toutefois, les variations d'intensité relative des bandes qui conduisent à cette interprétation ne sont pas toujours très marquées.

Prost distingue des comportements différents selon la nature du cation compensateur présent dans l'hectorite. Pour les hectorites -Na^+, -K^+ et -Cs^+, la désorption des molécules d'eau se fait feuillet après feuillet. Pour les formes -Li^+, -Mg^{2+}, -Ca^{2+}, -Sr^{2+} et -Ba^{2+}, le départ des molécules d'eau s'effectue en deux étapes, désorption de l'eau de remplissage, suivie du départ des molécules d'eau de la sphère d'hydratation des cations. Pour les faibles états d'hydratation, l'eau résiduelle ne présente pas de vibrations caractéristiques lorsque le cation compensateur est Na^+, K^+ et Cs^+. En revanche, lorsque le cation est Li^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} et Ba^{2+} on observe les bandes de vibrations d'élongation symétriques et antisymétriques correspondant aux molécules d'eau résiduelles de solvatation des cations, respectivement situées à 3580 et 3630 cm^{-1}.

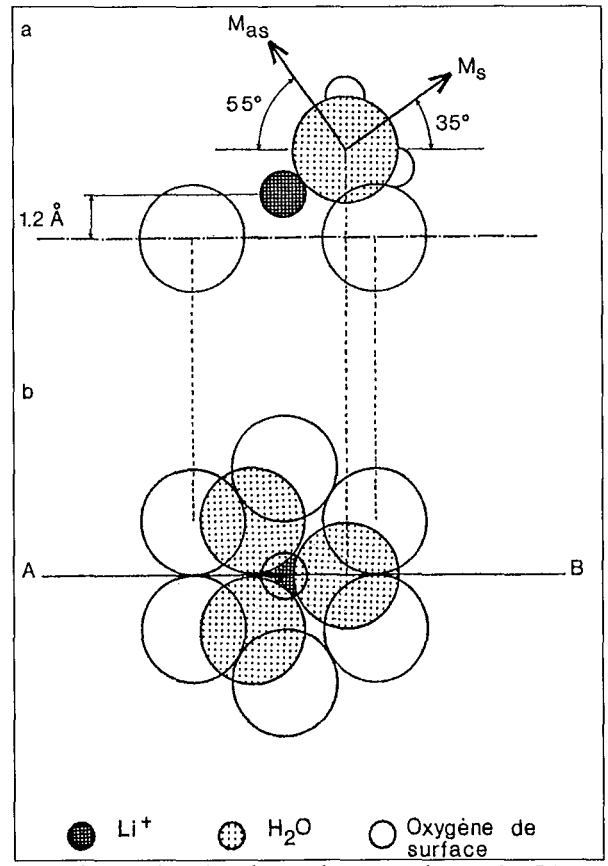


Figure I. 33. : Organisation des molécules d'eau dans une hectorite-Li pour l'état trois molécules d'eau par cation. (D'après Prost, 1975).

À partir des données de la deutération partielle et du dichroïsme des composantes, Prost propose une organisation très précise des molécules d'eau autour du cation compensateur Li^+ pour l'état sec (Figure I. 33.). Une démarche similaire a été appliquée sur des saponites et des vermiculites par Suquet et al. (1977, 1982) et Fornès et al. (1980). Cette structure est en accord avec celle proposée par Conard (1976) pour l'hectorite-Li à partir de données de RMN, à l'exception de la position du cation compensateur. Cette différence est bien expliquée par Yariv (1992) et Poinsignon (1997), et permet de se rendre compte de l'aspect dynamique des mesures. Dans le cas de la RMN, les mouvements du cation sont

moyennisés, ce qui a conduit Conard (1976) à placer le cation compensateur au milieu de l'espace interfoliaire. En revanche, les résultats de la spectroscopie infrarouge imposent de positionner le Li^+ légèrement engagé dans la cavité ditrigonale du feuillet. Les expériences de Conard et al (1984) en diffusion quasi élastique des neutrons rendent compte des mouvements du cation, car comme le précise Poinsignon (1997) cette technique permet d'avoir accès à une échelle de temps (de 10^{-8} à 10^{-12} s) comprise entre celle de la RMN (de 10^{-3} à 10^{-10} s) et celle de la spectroscopie infrarouge (de l'ordre de 10^{-14} s).

Les saponites.

On trouve dans la littérature quelques exemples d'études sur l'hydratation des saponites (Russell et Farmer, 1964 ; Farmer et Russell, 1971 ; Suquet et al., 1977 ; Suquet et al, 1982), et sur des vermiculites (Fornès et al., 1980). Pour une saponite-Ca hydratée à deux couches d'eau (18 molécules d'eau par cation), Suquet et al. (1977) décrivent deux bandes ν_{H2O}. La première est située vers 3410 cm^{-1} et elle est faiblement dichroïque. Elle est attribuée à des hydroxyles de molécule d'eau en interaction hydrogène forte et orientés dans le plan des feuillets. La seconde composante est située vers 3620 cm^{-1}, et son dichroïsme indique que les hydroxyles correspondants sont inclinés par rapport au plan du feuillet. Leurs positions hautes fréquences montrent que ces OH sont engagés dans des liaisons hydrogène faibles ou nulles. Lorsque l'on passe à l'état une couche d'eau, seule la composante hautes fréquences est modifiée en position, et elle passe à 3660 cm^{-1}. Un dichroïsme est constaté pour les deux composantes. Pour Suquet et al. (1977) les spectres infrarouges montrent qu'il n'y a pas de liaisons entre les molécules d'eau dans l'état une couche d'eau.
Contrairement aux attributions faites pour l'hectorite ou la montmorillonite, les hydroxyles qui subissent des interactions hydrogène peuvent être également en interaction avec des oxygènes de surface (composante à 3410 cm^{-1}). En effet, comme on l'a vu au chapitre précédent, les oxygènes qui sont proches d'une substitution tétraédrique sont porteurs d'une charge négative qui en font des sites d'interaction potentiels pour les molécules d'eau. Cependant, ces hydroxyles sont moins nombreux que ceux qui contractent une liaison hydrogène faible ou nulle (composante à 3660 cm^{-1}).

I. D. 2. 3. Conclusions.

Au travers des deux exemples précédents on voit bien que l'interprétation du massif des vibrations d'élongation des molécules d'eau est plus compliquée à réaliser que

celle du massif des vibrations de déformation. Toutefois, quel que soit le domaine étudié (δ_{H2O} ou ν_{H2O}), le cation compensateur reste l'élément principal de l'organisation des molécules d'eau. Les interprétations proposées sur les bandes ν_{H2O} font intervenir dans une moindre mesure des interactions entre les molécules d'eau et les oxygènes des feuillets. Dans les minéraux à déficit de charge octaédrique, cette interaction reste faible. Cependant, d'autres auteurs [13] considèrent encore que cette interaction joue un rôle déterminant sur l'organisation des molécules d'eau. Les résultats acquis sur des saponites (Suquet et al., 1977 et 1982), ou des vermiculites (Fornès et al., 1980) montrent qu'une partie des hydroxyles des molécules d'eau est en interaction hydrogène avec un oxygène du réseau appartenant à un tétraèdre où le Si est remplacé par un Al. On peut donc en conclure que lorsque le déficit de charge est en position tétraédrique, il peut y avoir des interactions entre les OH de la molécule d'eau et les oxygènes de la surface. Prost (1975) et Prost et al. (1998) affirment même qu'il ne peut y avoir des interactions fortes entre le feuillet et les molécules d'eau que si le déficit de charge est localisé en position tétraédrique.

L'un des objectifs de notre étude est la distinction des différentes composantes du massif des vibrations ν_{H2O}. On va s'intéresser en particulier aux différences de comportement vibrationnel entre les molécules d'eau en solution et celles adsorbées sur des phyllosilicates 2:1. Le travail de Prost (1975) sert également de référence, car les faits expérimentaux mis en évidence par cet auteur sont indiscutables. Par conséquent, on doit prendre en compte l'existence de molécules d'eau ayant la symétrie C_s au sein de l'espace interlamellaire des hectorites et qu'une partie de leurs hydroxyles soient orientés perpendiculairement aux feuillets.

Les modifications de l'état d'hydratation des minéraux argileux influencent également les vibrations des groupements du feuillet tels que les hydroxyles ou les liaisons Si-O. L'avantage de la spectroscopie infrarouge sur d'autres techniques telles que l'EXAFS ou la RMN, c'est qu'il est possible de suivre simultanément l'évolution des bandes attribuées aux molécules d'eau et celles des composantes attribuées aux vibrateurs du feuillet.

I. D. 3. Les vibrations du feuillet.

Cette partie du chapitre est consacrée aux vibrations provenant des liaisons du réseau. Avant de s'intéresser aux vibrations dues au réseau silicaté, et en particulier au massif des vibrations ν_{SiO}, un bilan est effectué concernant les vibrations d'élongation

[13] Lerot et Low (1976),Yan et al. (1996 a et b), Gan et Low (1998)

(ν_{OH}) et de déformation (δ_{OH}) des hydroxyles du réseau. On considère ici seulement les hydroxyles des faces basales. Les vibrations des -OH du réseau se situent dans le domaine 3750-3500 cm^{-1} pour la bande de vibration d'élongation (ν_{OH}) et dans le domaine 990-800 cm^{-1} pour les déformations (δ_{OH}). En théorie, si il existe un centre d'inversion dans la maille primitive, comme pour le talc, seules les modes de vibrations d'élongation en antiphases sont actives en infrarouge (Mamy, 1968). Cependant, les distorsions du réseau dues aux substitutions isomorphiques ou à l'existence des lacunes pour les minéraux dioctaédriques provoquent une diminution de la symétrie du réseau, et par conséquent l'apparition de composantes qui sont attribuables aux vibrations d'élongation symétriques des hydroxyles du réseau. Ainsi, dans le talc, Mamy (1960) attribue la bande de faible intensité vers 3660 cm^{-1} à un résidu de la vibration d'élongation symétrique des OH du réseau.

I. D. 3. 1. Les vibrations d'élongation des OH du réseau (ν_{OH}).

Remarque préliminaire sur la forme des spectres dans le domaine des vibrations d'élongation des groupements OH.

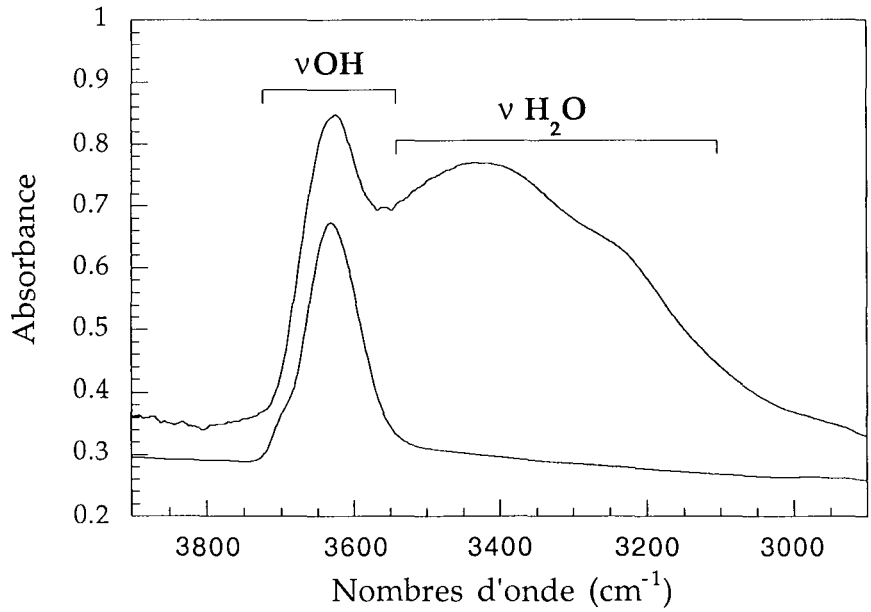


Figure I. 34. : Exemple de spectres IR obtenus dans le domaine des vibrations d'élongation des hydroxyles de la couche octraédrique d'une montmorillonite-Na sous vide (en bas) et à P/P_0 = 0,8 (en haut).

La figure I. 34. présente deux spectres infrarouge en transmission obtenus pour une montmorillonite-Na sous vide et à P/P_0 = 0,8 pour des échantillons sous forme de film autoportés. Dans le domaine des élongations OH, la forme du massif du côté hautes

fréquences (vers 3700 cm^{-1}) montre une diminution très brusque du signal. Cette forme qui est particulièrement marquée sur le spectre enregistré sous vide est attribuée à l'effet Christiansen. Cet effet est expliqué par des différences d'indice de réfraction entre les particules qui composent le film et les pores vides ou remplis d'eau entre les particules. Il est parfois observé lorsque les échantillons sont mélangés à une matrice et mis sous forme de pastille, et qu'il existe une différence d'indice de réfraction entre la matrice et l'échantillon. L'effet Christiansen se traduit par une augmentation de la transmitance du côté hautes fréquences des massifs, ce qui peut expliquer la forte diminution du signal absorbée vers 3700 cm^{-1}. On verra par la suite que la forme particulière du massif dans ce domaine peut poser des problèmes pour la décomposition des spectres expérimentaux. Quoiqu'il en soit, à notre connaissance, aucune remarque n'a été trouvée dans la littérature concernant les conséquences de cet effet sur l'analyse des spectres IR dans ce domaine, que ce soit pour des échantillons autoportés ou pour des pastilles.

Relation entre la position et l'aire des bandes ν_{OH}, et la composition chimique des minéraux argileux.

Dés les premières études de spectroscopie infrarouge sur les minéraux argileux [14], les auteurs ont exploité la sensibilité des bandes de vibration des hydroxyles du réseau pour obtenir des informations sur la structure de ces phyllosilicates, en particulier sur l'environnement local des hydroxyles (Mamy, 1968). La variation d'intensité des bandes ν_{OH} en fonction de l'orientation du faisceau IR incident donne des indications sur l'inclinaison des OH par rapport au plan (a,b) du feuillet. Le dichroïsme important de la bande ν_{OH} du talc est un exemple classique (Fraser et Russell, 1994). La disparition de la composante ν_{OH} lorsque le faisceau IR incident est orienté perpendiculairement au plan (a,b) des feuillets de talc démontre l'orientation des OH selon l'axe c de la maille élémentaire. Le dichroïsme des bandes de vibration ν_{OH} est ainsi utilisé pour déterminer si le minéral est dioctaédrique ou trioctaédrique (Fraser et Russell, 1994).

La position des bandes de vibration ν_{OH} est liée à la composition chimique des cavités octaédriques communes à l'oxygène du groupement -OH considéré. Ainsi, plus la quantité de fer en position octaédrique est élevée, plus la fréquence de la bande ν-OH diminue (Mamy, 1968 , Petit et al., 1995). Des corrélations entre la position de la bande et les caractéristiques des espèces cationiques dans les cavités octaédrales (comme la taille, la valence, ou la masse) ont été établies pour certaines catégories de phyllosilicates (Vedder, 1964 ; Rousseaux et al., 1972 ; Chaussidon, 1972). Les micas ont été très étudiés, certainement à cause de leur faible teneur en eau et de la variété de compositions chimiques que peuvent présenter ces minéraux. Slonimskaya et al. (1986) et Besson et

[14] Serratosa et Bradley (1958), Fripiat (1960), Jorgensen (1964), Farmer et Russell (1964), Vedder (1964), Mamy (1968), Rouxhet (1970).

Drits (1997 a et b) ont préféré utiliser une série de glauconites et de céladonites naturelles, en approfondissant la caractérisation de ces minéraux. La connaissance précise des compositions chimiques de tous ces échantillons a permis l'attribution de plusieurs bandes ν_{OH} en fonction du contenu des deux cavités octaédriques en relation avec l'hydroxyle. Dans ces minéraux dioctaédriques, une cavité sur trois est vacante. Certains groupements donnent des bandes à des positions différentes (Tableau I. 18.), qui d'après les auteurs sont expliquées soit par l'influence de la composition de la couche tétraédrique, soit par la répartition des espèces cationiques dans des cavités octaédriques de type cis ou trans.

Paire cation octaédrique	Position moyenne #	extrêmes #	Position moyenne*
Env. mica			
$Fe^{2+}Fe^{2+}$	3505	3503-3507	
$Fe^{2+}Fe^{3+}$	3521	3518-3526	
$Fe^{3+}Fe^{3+}$	3535	3532-3538	3532 3554
$Mg^{2+}Fe^{2+}$	3543	3540-3546	
$Mg^{2+}Fe^{3+}$			3570
$Al^{3+}Fe^{2+}$	3559	3556-3562	
$Al^{3+}Fe^{3+}$	3573	3571-3576	3587
$Mg^{2+}Mg^{2+}$	3583	3580-3586	
$Al^{3+}Mg^{2+}$	3604	3601-3610	3603 3684
$Al^{3+}Al^{3+}$	3621	3616-3626	3618
$Al^{3+}Al^{3+}$	3641	3636-3645	3635
$Al^{3+}Al^{3+}$	3658	3654-3661	
Env. pyro			
$Fe^{3+}Fe^{3+}$	3631	3629-3637	
$Al^{3+}Fe^{3+}$	3652	3651-3654	
$Al^{3+}Al^{3+}$	3675	3671-3683	

Tableau I. 18. : Exemple d'attribution des bandes ν-OH (# Besson et Drits, 1997 ; * Madejova et al., 1994), pour des micas dioctaédriques. Les environnements "micas" et "pyrophyllite" correspondent à l'absence ou à la présence de cations compensateurs K^+ à proximité de l'hydroxyle.

Il est possible par décomposition du massif ν_{OH}, de calculer l'aire relative de chaque composante attribuée à une paire de cations octaédriques. Les résultats proposés par Slonimskaya et al. (1986) et Besson et Drits (1997 a et b) conduisent à une corrélation presque parfaite avec les résultats de l'analyse chimique. Pour ces calculs, les auteurs font l'hypothèse que les hydroxyles du réseau ont tous un coefficient d'absorption identique. Ils vont même jusqu'à rectifier la formule structurale des minéraux étudiés à partir de la

comparaison entre les résultats issus des deux méthodes. Cette technique de décomposition des spectres a été appliquée aux montmorillonites par Madejova et al., 1992 ; Madejova et al., 1994 (Figure I. 35.). Les courbes utilisées pour les composantes élémentaires sont des lorentziennes. Hors la lorentzienne s'applique en théorie à un vibrateur isolé, comme à l'état gazeux. De plus, Prost (1975) utilise des gaussiennes pour affiner son étude du massif ν_{OH} dans les hectorites. On peut donc se demander si ce choix sur la forme des courbes n'influencent pas le résultat des décompositions. Par ailleurs, dans le cas des micas dioctaédriques, Besson et Drits (1997a et b) tiennent compte de la proximité ou non d'un cation compensateur. Les résultats du tableau I. 18. montrent combien cet effet peut être important, sur la position de la composante ν_{OH} car il influence la longueur de la liaison O-H. Farmer et Russell (1964) interprétent d'ailleurs l'apparition de bandes vers 3533 cm^{-1} et 3496 cm^{-1}, respectivement pour des montmorillonites -Ca et -Mg chauffées à 250 °C, comme l'existence d'interactions fortes entre l'hydroxyles du réseau et les cations compensateurs. Si le cation pénètre dans la cavité ditrigonale, alors il influence également l'orientation de groupement OH. Cette modification peut avoir une influence non négligeable sur l'intensité de la bande ν_{OH} lorque l'on travaille avec un échantillon orienté.

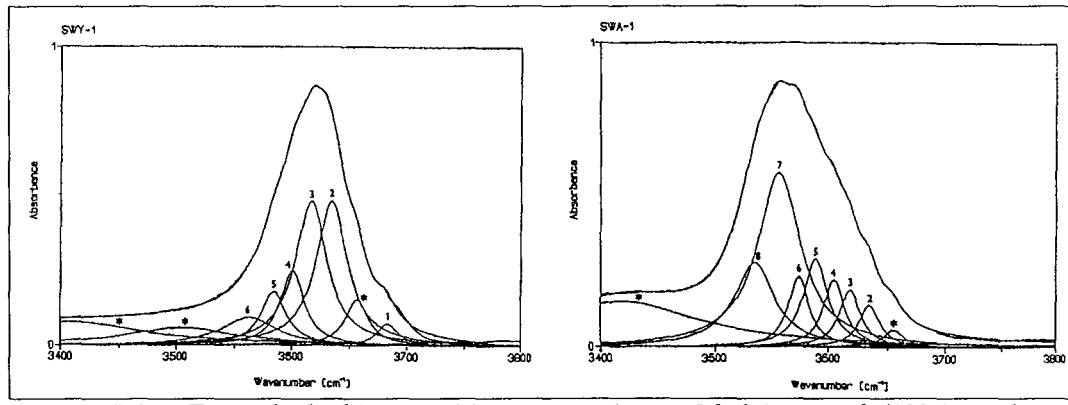


Figure I. 35. : Exemple de décompositions proposées par Madejova et al. (1994) sur deux montmorillonites de compositions chimiques différentes, SWy-1, Crook County, Wyoming ; SWa-1, Grant County, Washington.

Dans le cas des décompositions réalisées sur les spectres de montmorillonite par Madejova et al. (1992, 1994), les auteurs ne tiennent pas compte de la présence du cation compensateur à proximité d'une partie des -OH. De plus, ces auteurs incluent parmi les nombreuses composantes utilisées pour rendre compte de l'allure du massif ν_{OH}, des bandes attribuées à des vibrations d'élongation des molécules d'eau résiduelles. L'une de ces bandes est située au delà de 3650 cm^{-1}. Enfin, aucune correspondance n'est donnée avec le domaine des vibrations de déformation des hydroxyles du réseau. Malgré toutes ces restrictions, une décomposition du massif des vibrations ν_{OH} d'une montmorillonite-

Li sera réalisée dans le cadre de la présente étude, afin de vérifier la pertinence d'une telle démarche, et quelles en sont les limites.
Afin d'approfondir et de confirmer les observations faites sur des minéraux naturels, les auteurs utilisent des minéraux synthétiques (Robert et Kodama, 1988 ; Robert et al., 1989 ; Decarreau et al. 1992 ; Robert et al., 1993 ; Petit et al., 1995 ; Papin et al., 1997). Ces études ont permis de préciser l'influence de paramètres supplémentaires sur la position des bandes ν-OH, comme l'influence de la composition de la couche tétraédrique, déjà suggérée par Mamy (1968) ou Farmer et Russell (1967). En effet, si une cavité tétraédrique contient un Al à la place d'un Si, alors il peut y avoir une interaction attractive entre l'hydroxyle et un oxygène apical de ce tétraèdre. Cette attraction peut modifier la position de la bande de plusieurs cm^{-1}.

Relation entre la position des bandes ν_{OH} et l'état d'hydratation des minéraux.

Toutes les informations acquises à partir de l'analyse des bandes de vibration des OH du réseau peuvent donner des indications sur la localisation du cation, et sur l'existence d'interaction entre les molécules d'eau et les hydroxyles de la couche octaédrique. Ainsi les positions données par Besson et Drits (1997 a et b) et Daynyak et Drits (1987), montrent que la présence d'un cation compensateur à proximité d'un -OH provoque un déplacement important des bandes. Les calculs de Giese (1979) confirment que l'orientation de l'hydroxyle peut être grandement affectée par la présence du cation à l'aplomb de la cavité hexagonale.
Cette perturbation est encore plus visible pour les minéraux trioctaédriques (Russell et al., 1964 ; Fernandez et al., 1970 ; Chaussidon, 1970 ; Suquet et al, 1982 ; Pelletier et al., 1999). Pour des saponites -Li et -K déshydratées (d_{001} de l'ordre de 10Å), le cation se place dans les cavités ditrigonales (Suquet et al., 1982). On observe alors deux composantes de vibration d'élongation des OH du réseau, une à 3677 cm^{-1}, correspondant aux hydroxyles non perturbés, et l'autre à 3719 cm^{-1} correspondant aux OH perturbés. Cette position doit être comparée avec celle de la composante des -OH non perturbés qui se situe vers 3676 cm^{-1} (Vedder, 1964 ; Wilkins, 1967 ; Suquet et al., 1982 ; Russell et Fraser, 1994). D'après Pelletier et al. (1999), la position des ν_{OH} dans les saponites serait due principalement à la localisation du cation compensateur vis-à-vis des hydroxyles. En revanche, Prost (1975) explique le décalage de la position des bandes de vibrations d'élongation des -OH dans l'hectorite hydratée, par un effet de répulsion entre l'hydroxyle et une molécule d'eau. Cet argument est repris par Suquet et al. (1982), pour expliquer la position à 3687 cm^{-1} de la bande ν_{OH} dans une saponite-Li de synthèse hydratée à deux couches d'eau. Ces derniers suggèrent que la position des OH du réseau à 3687 cm^{-1} est plutôt due à une répulsion d'un proton d'une molécule d'eau qu'à l'interaction d'un cation Li^+. Par ailleurs, la

composante à 3671 cm^{-1} observée sur le spectre d'une saponite-Li de charge 1 chauffée pendant 5 minutes entre 100 et 150 °C, est attribuée à une interaction entre l'oxygène d'une molécule d'eau et l'hydroxyle du réseau. Toutefois, sur une saponite-Ca, Suquet et al (1977) signalent qu'aucune modification des bandes des OH du réseau à 660 et 3680 cm^{-1} n'est observée au cours du passage deux couches-une couche d'eau. Les auteurs en concluent que les OH ne subissent aucune interaction supplémentaire de la part d'un proton des molécules d'eau ou du cation lorsque l'état d'hydraation de la saponite passe de la monocouche à la bicouche.

Tous ces exemples montrent la sensibilité en position des bandes ν_{OH} des minéraux argileux par rapport à leur état d'hydratation. Cette sensibilité existe également pour les vibrations δ_{OH}.

I. D. 3. 2. Les vibrations de déformation des OH du réseau (δ_{OH}).

Le domaine des vibrations δ_{OH} a été essentiellement étudié pour les minéraux dioctaédriques tels que les montmorillonites. Contrairement au domaine des vibrations d'élongation, les composantes sont séparées les unes des autres. Comme pour les vibrations ν_{OH}, la position des bandes δ_{OH} donne des informations sur la composition chimique de la couche octaédrique. Dans le cas de la montmorillonite, toutes les attributions que l'on trouve dans la littérature [15] font référence aux travaux de Farmer et Russell (1967), Russell et Farmer (1971) et surtout Farmer (1974). Les attributions sont $\delta_{AlAlOH} \approx 915\ cm^{-1}$, $\delta_{AlFeOH} \approx 890\ cm^{-1}$, $\delta_{AlMgOH} \approx 840\ cm^{-1}$ et dans les échantillons riches en fer $\delta_{FeFeOH} \approx 815\ cm^{-1}$ (Russell et Fraser, 1994). L'observation de ces bandes est parfois utilisée pour confirmer ce qui est enregistré dans le domaine des élongations ν_{OH} (Serratosa, 1960). L'aire relative de ces bandes δ_{OH} peut fournir une bonne estimation des différents types d'hydroxyles de la couche octaédriques, voire de faire des hypothèses sur leur répartition (Vantelon et al., 2001).

La position et l'intensité des bandes δ_{OH} varient également en fonction de l'état d'hydratation des minéraux gonflants. Ainsi, en chauffant une montmorillonite-Li ou -Mg, Tettenhorst (1962) constate que l'intensité de la bande δ_{AlAlOH} à 918 cm^{-1} diminue. Sur des échantillons similaires, Farmer et Russell (1964), montre que cette diminution s'accompagne d'un déplacement de la bande δ_{AlAlOH} de 15 à 20 cm^{-1} vers des nombres d'onde plus grands. Ces modifications ne sont pas observées pour des cations comme Na^+ ou K^+, ce qui d'après les auteurs s'interpréte par le plus faible pouvoir polarisant de ces cations par rapport au Li^+ ou au Ca^{2+}, et à cause de la grosse taille du potassium qui ne peut pas s'engager dans la cavité ditrigonale. Sposito et al. (1983), confirment que le

[15] Poinsignon (1977), van Olphen et Fripiat (1979), Sposito et al. (1983), Madéjova et al. (1992), Bishop et al. (1994), Russell et Fraser (1994), Petit et al. (1995), Madéjova et al. (1996), Srasra et al. (1998)

déplacement du cation compensateur hors de la cavité ditrigonale est à l'origine du déplacement et de l'augmentation de l'intensité des bandes δ_{OH}. Comme pour Calvet et Prost (1971), le chauffage d'une montmorillonite-Li à 220°C, provoque le déplacement de toutes les composantes du type δ_{OH}. Les différentes composantes se déplacent de 920 à 935 cm^{-1}, de 890 à 855 cm^{-1} et de 845 à 810 cm^{-1}, ce qui indique d'après les auteurs une interaction entre le cation Li^+ et les hydroxyles du réseau, voire une migration du cation Li^+ en position octaédrique. Les changements affectent en particulier les hydroxyles du type MgAlOH.

Bien qu'il soit délicat de s'affranchir des variations importantes de la ligne de base dues au massif très intense des vibrations ν_{Si-O}, Johnston et al. (1998) ont proposé une estimation du coefficient d'absorption des composantes δ_{OH} en fonction de l'état d'hydratation de l'argile. Ils attribuent les variations de ces coefficients d'absorption à l'existence d'interactions entre les molécules d'eau et les hydroxyles du réseau.

Pour les minéraux trioctaédriques, il existe plusieurs attributions pour les bandes comprises entre 670 et 650 cm^{-1}. En effet, Fripiat (1960), et Farmer et Russell (1964) attribuent cette bande à une vibration du réseau Si-O du talc. Dans une saponite, Stubican et Roy (1961) ont également attribué la composante vers 650 cm^{-1} à une vibration Si-O. En revanche, Farmer (1974), attribue cette composante aux vibrations de déformation des hydroxyles du réseau. Cette attribution se retrouve désormais dans la plupart des publications (Van Olphen et Fripiat, 1979 ; Prost, 1975 ; Sposito et Prost, 1982 ; Russell et Fraser, 1994). Dans l'hectorite, Prost (1975) indique que la position de cette bande passe de 655 cm^{-1} lorsque l'échantillon est déshydraté à 645 cm^{-1} lorsqu'il est hydraté. Quoi qu'il en soit la position de cette bande est parfaitement corrélée avec l'augmentation du nombre de substitutions Si/Al en position octaédrique (Figure I. 36.).

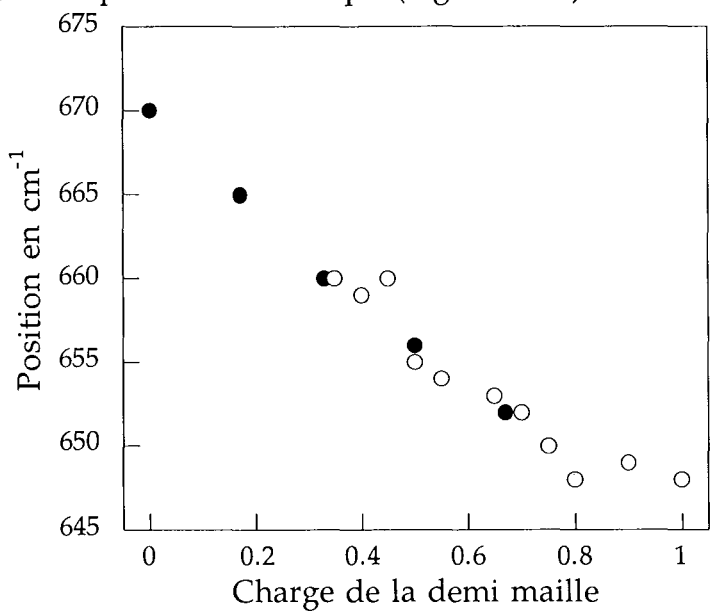


Figure I. 36. : Évolution de la position de la bande de vibration de déformation des hydroxyles pour des saponites synthétiques. O données de Pelletier et al. (1999) et ● données de Stubican et Roy (1961).

Les données acquises sur une série de saponites synthétiques utilisées par Bergaoui et al. (1995) et Pelletier et al. (1998) ont été ajoutées à celles de Stubican et Roy (1961). On constate un très bon alignement des points. Si l'attribution en tant que bande de vibration due à l'hydroxyle est juste, cela confirme les observations faites par Petit et al. (1995) ou Papin et al. (1997). Les vibrations des hydroxyles en position octéadriques dans les minéraux trioctaédriques sont influencées par la composition de la couche tétraédrique. D'après Pelletier et al. (1999) les modifications en position des hydroxyles seraient plus liées à la localisation du cation. Farmer (1974) suggère d'ailleurs que l'interaction du cation compensateur dans une phlogopite provoque un élargissement et un déplacement de la composante de libration des hydroxyles vers 600 cm^{-1}. Le plateau qui est observé pour les trois saponites de forte charge (au delà de 0,8 par demi maille) est expliqué par l'existence d'aluminium en position octaédrique (Pelletier et al., 1999).

Conclusions.

Les vibrations des hydroxyles du réseau sont de bonnes sondes spectroscopiques pour obtenir des informations sur la composition chimique des différentes couches du feuillet (Mamy, 1968, Petit et al. 1995). Avec les vibrations d'élongation de déformation des hydroxyles du réseau, il est également possible de suivre le déplacement des cations en fonction de l'état d'hydratation de l'argile, voire de mettre en évidence une interaction entre les molécules d'eau et les -OH des cavités hexagonales. Avec les données de décomposition fournies par Madejovà et al. (1994), il est envisageable de déterminer quels sont les hydroxyles qui sont perturbés en fonction de l'état d'hydratation des montmorillonites. La décomposition des spectres devrait également permettre de mieux caractériser l'évolution des bandes de vibrations de déformation.

I. D. 3. 3. Les vibrations d'élongation Si-O (ν_{Si-O}).

Le massif des vibrations ν_{Si-O} est constitué de quatre composantes, dont les positions sont 1120, 1080, 1048, 1025 cm^{-1} (Farmer et Russell, 1964). La vibration vers 1080 cm^{-1} est une vibration d'élongation hors du plan, et les trois autres dans le plan du feuillet (Yan et al., 1996a). Les décompositions de ce massif ν_{Si-O} proposées récemment par Shewring et al. (1995) et Yan et al. (1996) reposent également sur quatre composantes. Comme pour les bandes attribuées aux hydroxyles du réseau, les bandes ν_{Si-O} subissent des modifications avec l'état d'hydratation de l'échantillon (Tettenhorst, 1962 ; Russell et Farmer, 1964 ; Laperche, 1991 ; Shewring et al. 1995).

Tettenhorst (1962) suggère que le déplacement de la composante de 1035 cm^{-1} à 1055 cm^{-1} lors du chauffage de différentes montmorillonites est dû à une migration du cation compensateur dans les cavités ditrigonales de la surface du feuillet, voire à la migration du cation dans une cavité octaédrique vacante. En effet, le déplacement de la composante $\nu_{Si\text{-}O}$ est corrélé avec les modifications des bandes de vibrations de déformation des OH du réseau, et les modifications sont plus importantes avec les cations compensateurs les plus petits. Ces observations confirment celles effectuées par Stubican et Roy (1961). Une analyse similaire est proposée par Farmer et Russell (1964), qui font également le lien entre le déplacement des cations et la perturbation des bandes $\nu_{Si\text{-}O}$. Les vibrations $\nu_{Si\text{-}O}$ sont sensibles aux distorsions du réseau (Farmer et Russell, 1967 ; Pampuch et Ptak, 1969). Les distorsions du réseau peuvent également être dues à des interactions entre le cation compensateur et les oxygènes de la surface, mais pas au niveau des cavités hexagonales. Ainsi, Suquet et al. (1981) ou Pons et al. (1989) envisagent des déformations des liaisons Si-O pour assurer la coordination des cations compensateurs aux oxygènes des surfaces basales à l'état sec.

Avec la mise au point de techniques nouvelles, comme l'ATR, il est possible d'explorer une plus grande gamme de teneur en eau pour les argiles, de la suspension au film (Shewring et al., 1995 ; Yan et al., 1996a). Comme des modifications sont encore observées pour le massif $\nu_{Si\text{-}O}$ à des teneurs en eau où le cation compensateur est complètement dissociés de la surface, ces auteurs en déduisent que ces changements sont dus à une interaction entre les molécules d'eau et les oxygènes des surfaces basales. Certains auteurs font même des corrélations entre les déplacements du massif δ_{H2O} et ceux du massif $\nu_{Si\text{-}O}$. Ainsi, Low et coauteurs [16] en déduisent que le rôle structurant des cations compensateurs est moins important que celui des oxygènes apicaux de la couche tétraédrique du feuillet, et ceci même pour les premiers stades de l'hydratation (Yan et al., 1996 b et c).

Il est clair qu'il existe une relation entre la distorsion du feuillet et les vibrations $\nu_{Si\text{-}O}$. Cependant, deux interprétations sont rencontrées dans la littérature, l'une fondée sur le déplacement des cations compensateurs, et l'autre sur une interaction relativement importante entre les oxygènes du feuillet et les molécules d'eau. Le fait que les différents auteurs observent des états d'hydratation très différents des argiles explique en partie pourquoi il existe ces deux interprétations. En comparant les résultats acquis sur des cations de taille et d'énergie d'hydratation différente, on devrait être capable de déterminer lequel de ces deux paramètres est le plus important, au moins pour les états d'hydratation étudiés lors de cette étude. Dans le cadre de cette étude les échantillons sont sous forme de films ou de dépôts sur une lame (Chapitre II. B.). Il est alors plus difficile d'exploiter complètement la zone du spectre IR qui contient les vibrations d'élongation

[16] Lerot et Low (1976), Low (1979), Mulla et Low (1983), Zhang et Low (1989) Yan et al. (1996a, b et c), Gan et Low (1993 et 1998)

des Si-O (entre 1200 et 1000 cm^{-1}), car l'absorbance y est trop importante. Cependant, on peut étudier de manière qualitative la variation de la largeur du massif.

I. D. 4. Les autres domaines de l'infrarouge.

I. D. 4. 1. L'infrarouge proche.

Le principal problème du moyen infrarouge est que les coefficients d'absorption des bandes de l'eau sont très variables en fonction du nombre et de la force des liaisons hydrogènes (voir Chapitre I. B., Carteret, 1999). Pour une étude quantitative, il est alors préférable d'utiliser les bandes de combinaison situées dans le proche infrarouge (Coyne et al., 1990 ; Carteret, 1996 et 1999). De plus, la combinaison des composantes fondamentales (δ_{H2O} et ν_{H2O}) permet parfois une meilleure résolution des bandes que dans l'infrarouge moyen. Par exemple, deux composantes appartenant à un massif de vibration dans l'infrarouge moyen séparées par 10 cm^{-1} vont donner des harmoniques du second ordre distantes d'environ 20 cm^{-1}. Cependant, les massifs observés dans le proche infrarouge sont souvent larges, et ne présentent pas beaucoup plus d'épaulements visibles que les massifs des vibrations ν_{H2O}.

échantillon	bentonite	hectorite	nontronite	vermiculite
$\nu'_w + 2\delta_w$	---	7087.1	7052.2	7052.2
$\nu_w + 2\delta_w$	6868.1	6872.8	6821.3	---
$\nu'_w + \delta_w$	5235.6	5243.8	5213.7	5202.9
$\nu_w + \delta_w$	5076.1	5117.7	---	---
$2\nu_{OH}$	7092.2	7194.2	6983.2	7163.3
$\nu_{OH} + \delta_{AlOH}$	4533	---	---	---
$\nu_{OH} + \delta_{FeOH}$	---	---	4366.8	---
$\nu_{OH} + \delta_{MgOH}$	---	4344	---	4321.5

Tableau I. 19. : Résultats de Cariati et al. 1983 pour différents minéraux argileux sous forme Li dans le proche infrarouge. ν'_w désigne des molécules d'eau subissant des interactions faibles, et ν_w des molécules d'eau subissant des liaisons hydrogène fortes.

Plusieurs auteurs ont utilisé ce domaine pour suivre l'évolution des bandes de l'eau adsorbée sur divers minéraux argileux. Ainsi Cariati et al. (1981, 1983a) ont étudié l'eau sur des montmorillonites, puis ont comparé ces résultats avec ceux obtenus sur une hectorite, une nontronite et une vermiculite (Cariati et al., 1983b) (Tableau I. 19). Sposito et al. (1983), Coyne et al. (1990) et Bishop et al. (1994) ont également exploité les bandes de

combinaison des vibrations des molécules d'eau et celles des OH du réseau dans le domaine du proche infrarouge sur des montmorillonites. D'un point de vue qualitatif, c'est à dire en termes de distinction de populations de molécules d'eau, ces auteurs retrouvent les deux types de molécules d'eau mises en évidence par Bishop et al. (1994). Une famille d'hydroxyles subissant des interactions hydrogène faibles en interaction avec les oxygènes du feuillets ; et une autre ayant des liaisons hydrogène fortes. Les auteurs suggèrent que certaines molécules d'eau sont en interaction forte avec la surface du feuillet, et en particulier avec les oxygènes proches d'un site de substitution tétraédrique (Al pour Si).
La démarche de Sposito et al. (1983) est plutôt axée sur la séparation des composantes de l'eau de celles des OH de structure. Les auteurs montrent en comparant les positions des bandes de combinaison avec celles des bandes fondamentales de déformation, que la première étape de l'hydratation des montmorillonites est la solvatation du cation. En effet, cette solvatation s'accompagne du déplacement des cations hors de la cavité hexagonale, qui peut être suivi par les modifications des bandes de vibration des OH du réseau. La similarité des résultats obtenus en proche infrarouge sur les bandes de l'eau pour des montmorillonites à charge variable, indique que la surface a une influence négligeable sur les premières molécules d'eau adsorbées par rapport au cation compensateur. À partir de données acquises dans ce domaine, Prost (1982) estime que le spectre de l'eau adsorbée sur une hectorite-Na peut être décomposé en combinant le spectre de l'eau adsorbé à 0,5 g d'eau par gramme d'argile, et celui de l'eau liquide.

Ces quelques exemples montrent que d'un point de vue qualitatif, les informations obtenues dans le domaine du proche infrarouge confirment les interprétations faites à partir de l'analyse des résultats de l'infrarouge moyen. En revanche, dans l'avenir, il serait souhaitable d'effectuer des mesures dans ce domaine pour obtenir des informations quantitatives sur les différentes populations de molécules d'eau considérées.

I. D. 4. 2. L'infrarouge lointain.

Contrairement à ce qui est obtenu dans le proche infrarouge, l'infrarouge lointain (entre 50 et 400 cm^{-1}) donne des informations différentes de celles obtenues dans le moyen infrarouge. En effet, il est possible de suivre des vibrations attribuées aux cations compensateurs (Ishii, 1967 ; Prost et Laperche, 1990 ; Schroeder , 1990 et 1992 ; Laperche, 1991 ; Petit et al., 1995 ; Prost et al., 1998). Ainsi, il existe des modes de vibrations qui correspondent aux mouvements du cation compensateur par rapport aux oxygènes des cavités hexagonales situés entre 200 et 50 cm^{-1}.

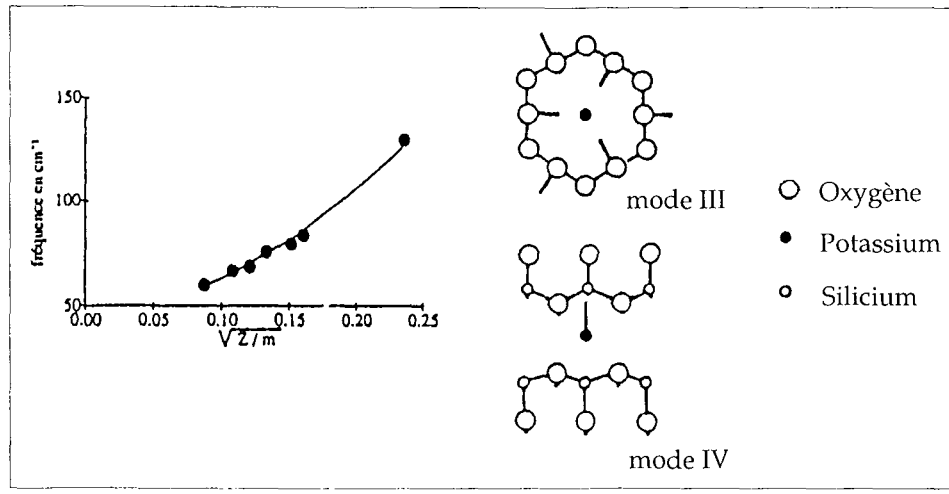


Figure I. 37. : Évolution de la position des bandes d'absorption attribuées aux modes de vibrations III des cations compensateurs (d'après Ishii et al., 1967) dans des muscovites, avec comme cation compensateur K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+ et Ba^{2+} (d'après Laperche, 1991).

La manière la plus satisfaisante pour représenter l'évolution de ces bandes en fonction de la nature du cation compensateur est de tracer la position de la bande en fonction du rapport $\sqrt{Z/m}$ (Figure I. 37.). L'augmentation systématique du nombre d'onde avec cette variable est interprétée comme l'augmentation de la constante de force des liaisons cations-oxygènes du feuillet. La spectroscopie dans le domaine de l'infrarouge lointain peut donc fournir des renseignements sur la localisation et l'environnement des cations compensateurs. Les travaux de Prost et Laperche (1990) et de Laperche (1991) qui combinent infrarouge lointain et dichroïsme sur des micas potassiques, montrent que les modes de vibrations du potassium sont influencés par la composition chimique du feuillet, ainsi que par l'origine de la charge et la géométrie de la cavité hexagonale. L'étude de phyllosilicates variés (vermiculite, biotite, muscovite, phlogopite, pyrophyllite, talc) avec des cations différents, a permis l'attribution des bandes en fonction de la nature du cation compensateur. Cependant, les essais réalisés pour suivre l'évolution de ces bandes en fonction de l'état d'hydratation du minéral n'ont pas abouti. Pour obtenir des informations, elle a utilisé une autre méthode d'investigation, la RMN. Le travail très complet de Laperche (1991) montre que dans l'avenir il serait très intéressant de pouvoir effectuer des mesures dans le domaine de l'infrarouge lointain. Une telle étude est envisageable sur un montage tel que le nôtre, moyennant l'installation de fenêtres autres que celles en ZnSe qui limitent l'exploitation du signal aux régions supérieures à 600 cm^{-1}.

Chapitre II.

Techniques et protocoles expérimentaux

II. A. Mise au point d'une cellule de mesure IR en transmission à température et pression de vapeur d'eau contrôlées.

II. A. 1. Les techniques existantes.

L'augmentation de la température est la solution la plus simple pour faire varier l'état d'hydratation d'un échantillon (Farmer et Russell, 1971 ; Poinsignon, 1977). D'autres montages expérimentaux sont basés sur la régulation de la teneur en vapeur d'eau autour de l'échantillon. Cette régulation est effectuée de différentes manières plus ou moins précises. Dans le montage mis au point par Seanor et Amberg (1963), la régulation de la teneur en vapeur d'eau de la cellule est effectuée par pompage ou introduction de vapeur d'eau. La quantité d'eau adsorbée sur l'échantillon est obtenue par pesée (Figure II. 1.).

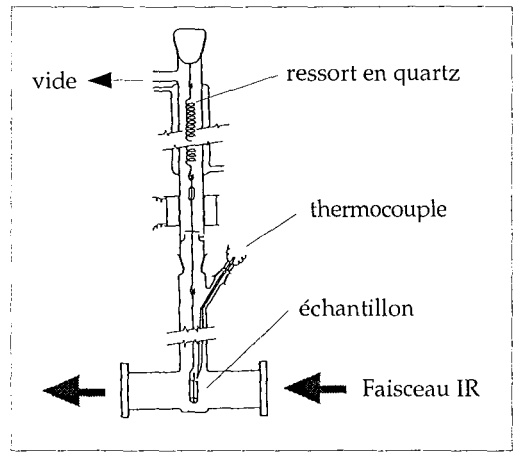


Figure II. 1. : Schéma du montage mis au point par Seanor et Amberg (1963). (D'après Little L.H., 1963).

Dans ce type de montage, la pression relative en vapeur d'eau n'est pas directement contrôlée, mais on connaît la teneur en eau de l'échantillon. Dans le montage de Prost (1975), la pression relative en vapeur d'eau est imposée par des solutions salines, et comme dans le montage de Seanor et Amberg (1963), la pesée de l'échantillon est réalisée pendant l'expérience. Le montage de Prost (1975) permet de plus un chauffage du film d''échantillon et son orientation par rapport à la direction de propagation du faisceau IR incident. Toutefois, les solutions salines ne permettent pas facilement la mise à l'équilibre avec un grand nombre de valeur de P/P_0 et surtout l'expérience n'est pas réalisée en continu.

La solution proposée par Johnston et al. (1992) permet d'enregistrer un grand nombre de spectres IR tout au long de l'isotherme de désorption d'eau. L'échantillon est sous forme de film autoporteur, et il est placé perpendiculairement au faisceau infrarouge (Figure II. 2.). La pression relative en vapeur d'eau est contrôlée en maintenant l'argile dans un flux

de gaz dont l'humidité relative est régulée. La pesée de l'échantillon est réalisée en continu, et les spectres sont enregistrés lorsque la masse est constante pour une humidité donnée.

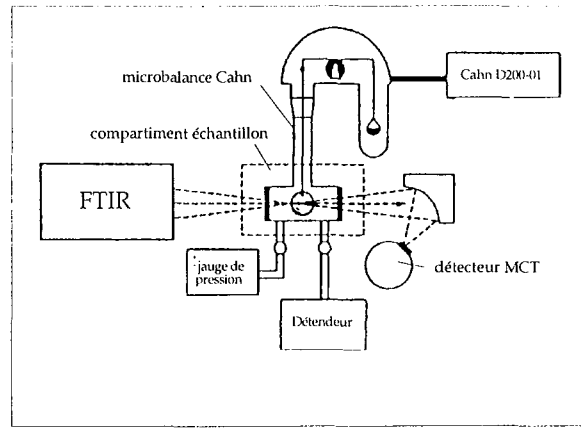


Figure II. 2. : Schéma du montage expérimental utilisé par Johnston et al. (1992).

Dans le montage expérimental mis au point pour la présente étude, la régulation de la pression relative en vapeur d'eau autour de l'échantillon (P/P_0) s'inspire de la solution technique mise en oeuvre dans deux montages déjà existants au LEM-GRESD : la gravimétrie d'adsorption-désorption de vapeur d'eau, et la cellule de mesure de diffraction des rayons X à pression relative en vapeur d'eau contrôlée. Ainsi, il est possible de comparer directement les résultats obtenus sur les trois montages expérimentaux (quantité d'eau adsorbée, distance $d_{(001)}$ et spectre IR), qui sont tous obtenus en fonction de la valeur de P/P_0.

II. A. 2. Le montage expérimental.

La pression relative en vapeur est imposée par contrôle de la température d'une source d'eau liquide communiquant avec la cellule de mesure (Figure II. 4., p87). Pour imposer une pression relative en vapeur d'eau à l'échantillon, il faut d'une part que la température de l'échantillon soit constante, et d'autre part qu'il constitue le seul point froid de la cellule. Durant l'expérience, la température de l'échantillon est maintenue à 30 °C. Pour cette température, une variation de la température de la source en eau de -29 à +27,2 ° C permet d'obtenir une gamme de P/P_0 comprises entre 0,01 et 0,85 (Tableau II. 1.). Pour les températures négatives (jusqu'à -5 °C) la pression de vapeur d'eau est prise en considérant l'eau sous forme de glace. À partir de -5 °C, les valeurs sont celles obtenues avec une source d'eau liquide (d'après Handbook of Chemistry and Physics, 1993-1994). Les valeurs de P/P_0 sont choisies en fonction de l'allure des courbes obtenues en gravimétrie d'adsorption d'eau. Pour des raisons techniques, il n'a pas été possible de

descendre la température en dessous de -23,2 °C, ce qui correspond à une valeur de P/P_0 de 0,015. La régulation de la température de la source est assurée par un thermocryostat de marque Lauda, de type RC 20. La source peut contenir de l'eau ou de l'eau deutérée. Les travaux de Lescanne (1997) ont montré que les valeurs de pressions relatives en vapeur d'eau pour H_2O et D_2O sont très proches, à 4 Pa près. Les valeurs du tableau I. 1. sont donc utilisées dans les deux cas.

Température en °C	P/P_0	Température en °C	P/P_0
-28,981	0,01	7,835	0,25
-22,057	0,02	10,539	0,30
-17,825	0,03	12,872	0,35
-14,728	0,04	14,929	0,40
-12,277	0,05	16,771	0,45
-10,241	0,06	18,441	0,50
-8.494	0,07	19,970	0,55
-6,959	0,08	21,384	0,60
-5,592	0,09	22,697	0,65
-4,921	0,10	23,925	0,70
-1,935	0,125	25,079	0,75
0,566	0,15	26,167	0,80
2,706	0,175	27,197	0,85
4,602	0,20		

Tableau II. 1 : Valeurs de la pression relative en vapeur d'eau de la cellule en fonction de la température de la source d'eau, pour un échantillon à 30 °C (D'après Handbook of Chemistry and Physics, 1993-1994)

Pour que l'échantillon soit l'unique point froid du système, tous les autres éléments de la cellule doivent être à une température supérieure à 30 °C. La cellule est entièrement recouverte de cordons chauffants. Toutes les parois de la cellule sont alors à une température supérieure à 40 °C, et à 35°C pour la zone autour de l'échantillon et pour les fenêtres. La température extérieure des parois de la cellule est contrôlée régulièrement. Le contrôle de la température de l'échantillon est effectué avec un thermocouple situé prés de l'échantillon (Figure II. 3., p86).

Compte tenu de la température de 35-40 °C sur les parois de la cellule, il est nécessaire de refroidir l'échantillon en faisant circuler de l'eau dans le tube entourant celui-ci (Figure II. 3., p86). La température de 30 °C est obtenue en y faisant circuler une eau à 27 °C. L'eau qui circule dans le tuyau est thermostatée par un appareil Lauda, de type RCS. La chaleur dégagée par les cordons chauffants au travers des parois de la cellule est suffisante pour

que la surface externe du tuyau où circule l'eau à 27°C soit à la température de 30°C. Dans cette configuration, le doigt chauffant ne sert pas dans la régulation de la température du film, mais il peut être utilisé pour chauffer l'échantillon jusqu'à 250 °C. Avec ce système de régulation, la température de l'échantillon est constante à plus ou moins 0,2 °C.

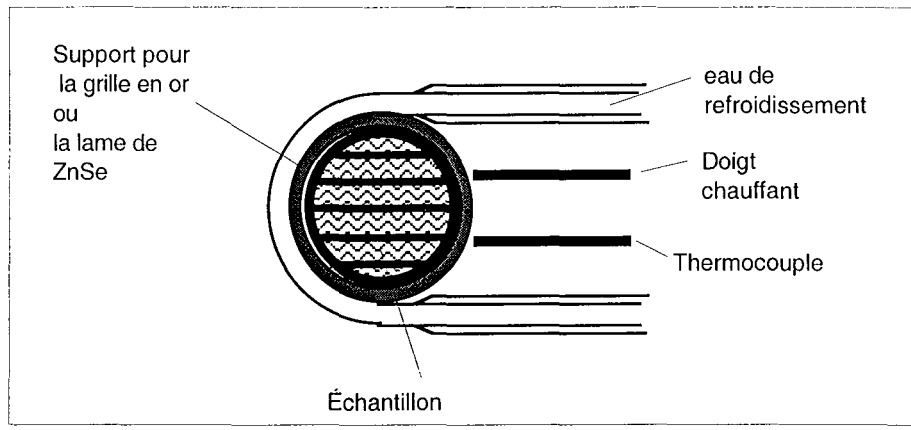


Figure II. 3. : Disposition de l'échantillon dans la cellule de mesure (Échelle 1/2).

Les seuls points froids du système sont donc l'échantillon, son support (grille en or ou lame de ZnSe), le système où vient s'insérer l'échantillon et son support, et la surface du tube en contact avec l'atmosphère de la cellule. Tous ces éléments sont à 30°C, et on peut considérer que la surface développée par l'échantillon est plus élevée que celle des autres éléments. C'est pourquoi, pour un P/P_0 donné, la quantité de molécules d'eau adsorbées sur les parties autres que l'échantillon est négligée. Les spectres de référence pris avec la lame de ZnSe seule, montrent qu'il n'y a pas de condensation sur la lame pour une valeur de P/P_0 de 0,85. La pression relative en vapeur en d'eau est limitée à cette valeur, pour éviter toute saturation de l'échantillon, et par conséquent tout risque de glissement de l'argile sur son support.

Un système de pompage vient compléter ce dispositif de régulation de la pression relative en vapeur d'eau (Figure II. 4.). La mise sous vide de la cellule permet d'une part de déshydrater l'échantillon, et d'autre part l'obtention d'une atmosphère propre avant l'introduction de la vapeur d'eau. Une pompe primaire à membrane Balzers de type TMU 065, est couplée à une pompe turbo moléculaire Balzers TCP 015. Avec ces deux pompes, il est possible d'atteindre des vides secondaires de l'ordre de 5.10^{-7} Torr. La pompe à membrane a été préférée à la pompe à palettes équipant précédemment le dispositif expérimental, pour éviter une pollution par les remontés d'huile. Les deux pompes sont contrôlées par un boîtier de type TCS 015, qui assure la mise en route de la pompe turbo moléculaire seulement lorsque le vide primaire est suffisant.

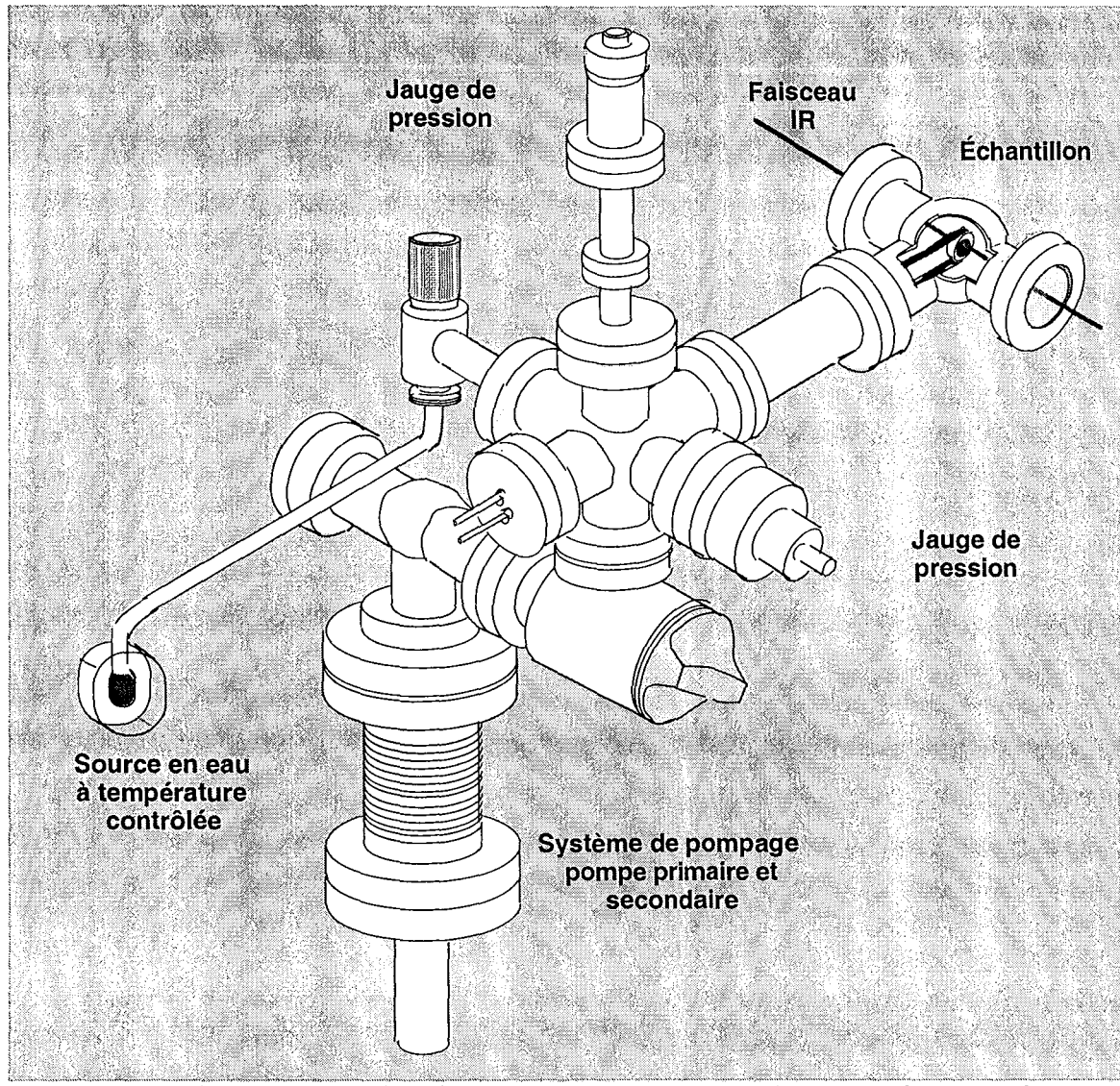


Figure II. 4. : Schéma de la cellule de mesure IR en transmission, à pression de vapeur d'eau et température contrôlées.

La mesure du vide est réalisée par deux jauges aux gammes complémentaires, une de type Pirani et l'autre de type Penning, couplées à un boîtier de marque Balzers TPG 300. Comme les capteurs de ces jauges sont sensibles à la vapeur d'eau, les mesures lues ne sont pas des mesures vraies de la pression lorsque l'on introduit de la vapeur d'eau. Cependant, elles permettent d'avoir des indications relatives et surtout de suivre la mise sous vide de la cellule.

L'étanchéité de la cellule a été contrôlée sur une période de plus de deux mois, en enregistrant des spectres de l'atmosphère de la cellule une fois par semaine (Figure II. 5.). L'intensité des bandes liées aux entrées de gaz atmosphériques au bout de 72 jours reste inférieure à celle observée sur le spectre de la vapeur d'eau à $P/P_0 = 0{,}016$. On peut donc considérer que même pour les pressions relatives en vapeur d'eau les plus faibles, c'est l'équilibre entre la source d'eau et l'échantillon qui impose la valeur de P/P_0.

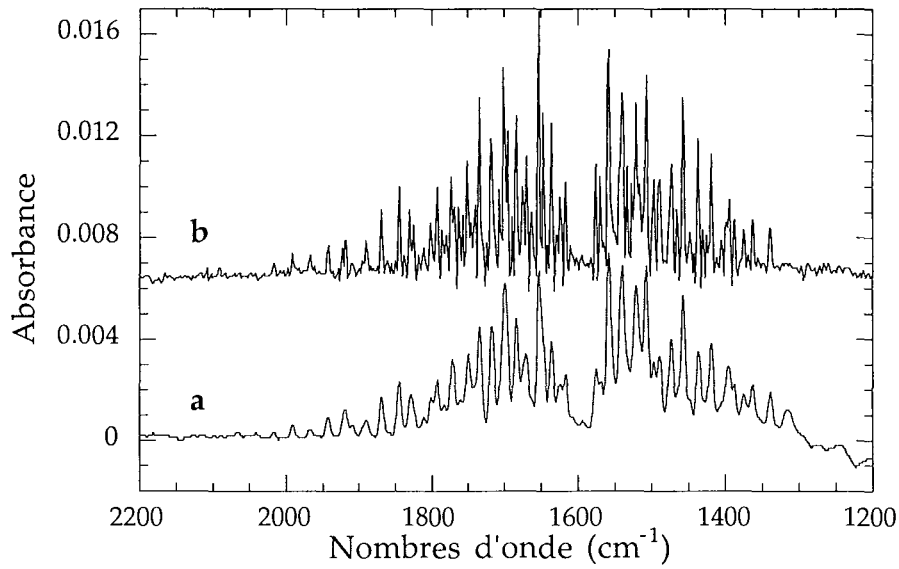


Figure II. 5. : Résultats du test de vide statique. a: spectre de l'atmosphère de la cellule après 72 jours de vide statique, et b : à $P/P_0 = 0,016$.

Les premières fenêtres installées sur cette cellule de mesure étaient en CaF_2, comme celles utilisées par Prost (1975) Les premières expériences ont été réalisées avec ces fenêtres. Dans ce cas, les spectres sont coupés vers 850 cm^{-1}. Afin d'obtenir une plus grande gamme d'acquisition en nombres d'onde, des fenêtres en ZnSe ont été installées. Elles permettent d'avoir accès à une gamme de nombres d'onde allant jusqu'à 600 cm^{-1}.

II. A. 3. Préparation de l'échantillon.

Pour éviter tout problème d'échange cationique, ou de pollutions des échantillons par une matrice (par exemple le KBr dans le cas du pastillage pour les mesures classiques en transmission), les échantillons sont mis sous forme de films autoporteurs ou de dépôt sur une lame de ZnSe. Pour les films autoporteurs, l'échantillon est disposé sur une grille en or (pureté 99,99%). Cette "grille" assure un maintien mécanique de l'échantillon lorsque celui-ci est hydraté. L'or a été choisi pour éviter toute interaction chimique entre l'échantillon et le support. Les barreaux de la grille sont suffisamment espacés (2,5 mm) pour éviter tout problème de diffusion du faisceau infrarouge. L'absence de matrice peut cependant poser des problèmes. En effet, une matrice ayant un indice de réfraction proche de celui de l'échantillon peut conduire à une augmentation brusque de la transmitance dans le domaine des vibrations ν_{OH} (voir chapitre I. D., p71). Nous verrons par la suite comment cet effet est visible sur certains spectres.
Un film autoporteur est réalisé en séchant une suspension diluée de l'échantillon dans de l'eau ultra pure, à une concentration de 2,5 g/l. Pour l'agitation des suspensions, les agitateurs en Téflon ont été remplacés au cours des expériences par des barreaux en

borosilicate. On évite ainsi la présence de particule de Téflon sur les films. La suspension est séchée dans un couvercle de pilulier de 4 cm de diamètre. Le film obtenu est disposé sur la grille en or préalablement humidifiée. Le film adhère ainsi aux barreaux de la grille. Les films obtenus ont des masses de l'ordre de 3 mg. On peut estimer à partir de la surface de la grille (1,3 cm de diamètre) que le film a une épaisseur de 10 µm. Cependant, rien ne certifie que l'épaisseur du film est régulière. Cette mise sous forme de l'échantillon implique une orientation préférentielle des particules, avec le plan du film qui correspond au plan (a,b) des feuillets d'argile.
Pour les échantillons qui ne peuvent pas être mis sous forme de film, comme le talc ou les saponites de forte charge, une suspension plus concentrée est préparée. On réalise un dépôt au goutte à goutte sur une lame de ZnSe.

Comme les échantillons sont purs (non dilués dans une matrice), le rayonnement incident est totalement absorbé dans le domaine des vibrations d'élongation des liaisons Si-O, compris entre 1200 et 980 cm^{-1}. Ces vibrations ne peuvent donc pas être exploitées dans leur intégralité.

II. A. 4. Conditions expérimentales

Toutes les expériences sont menées avec une température de l'échantillon à 30°C, et la gamme de P/P_0 couvertes est comprise entre 0,015 et 0,85. Pour des raisons de stabilité de l'échantillon et de condensation dans la cellule, il a été décidé de ne pas effectuer des mesures à des P/P_0 supérieures.

Avant chaque expérience, les fenêtres de la cellule sont nettoyées, ainsi que les joints qui servent à leur positionnement. L'eau ultra pure de la source de vapeur d'eau est remplacée, et dégazée sur une rampe de dégazage indépendante de la cellule de mesure. Pour certaines expériences, de l'eau deutérée est utilisée, de marque EURISO-TOP, CEA Saclay, de pureté 99,8 %.

Une fois que l'échantillon est placé dans la cellule, un premier spectre est enregistré afin de vérifier l'absence de pollution sur le film. L'échantillon est ensuite mis sous vide et la cellule est maintenue à un vide de 5.10^{-7} Torr pendant plusieurs jours afin d'obtenir l'état le plus déshydraté possible, et surtout de désorber le maximum de molécules fixées sur les parois internes de l'enceinte. Dans certains cas, un chauffage modéré de la cellule de mesure est réalisé pour favoriser la désorption de ces molécules (50 °C). Le compartiment contenant l'échantillon est ensuite mis en contact avec la source d'eau à la température minimale (P/P_0 = 0,016). Le temps d'équilibre pour chaque valeur de P/P_0 est variable. Dans la plupart des cas, 4 heures suffisent pour obtenir l'équilibre entre l'échantillon est la source. Pour les montmorillonites à fort P/P_0, l'équilibre a été prolongé jusqu'à plusieurs jours pour s'assurer au mieux de l'hydratation complète et homogène de

l'échantillon. Lors des premières expériences, des tests ont été réalisés en attendant 24 et 48 heures entre chaque point d'équilibre pour vérifier qu'il n'y avait pas de variations notables de l'état d'hydratation de l'échantillon sur une longue période. Le contrôle s'effectue en vérifiant que les variations sur le spectre infrarouge sont négligeables. Bien que les spectres enregistrés après 4 heures d'équilibre soient souvent identiques à ceux obtenus après 24 ou 48 heures d'équilibre, les spectres présentés dans la suite de l'étude sont ceux obtenus après 24 heures d'équilibre.

À la fin du cycle d'adsorption-désorption d'eau, l'échantillon est remis sous vide, pour détecter d'éventuelles modifications survenues au cours de l'expérience par rapport à l'état initial. Pour compléter la déshydratation, la température est élevée à 100°C. On obtient avec le spectre initial enregistré sous vide poussé à 30°C, un encadrement de l'état initial obtenu sur Gaétan (dégazage à 100°C, sous un vide de 10^{-5} Torr).

II. A. 5. Paramètres d'acquisition des spectres.

L'appareil utilisé dans la présente étude est un IFS 55, de marque Bruker. Les spectres sont tous enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1}, avec une résolution de 4 cm^{-1}. Pour tous les spectres, l'atmosphère de la cellule de mesure sous vide à 5.10^{-7} Torr, avec le support de l'échantillon (grille en or, ou lame de ZnSe) est utilisée comme référence. La fonction d'apodisation (Bertie, 1980) qui sert à supprimer les minima secondaires obtenus sur l'interférogramme est la fonction trapézoïdale (4 points). Le "zéro filling factor" est de 2, ce qui permet d'obtenir une résolution finale de 2 cm^{-1}.

Dans certains cas, la résolution a été portée à 1 cm^{-1}. Pour les spectres pris avec cette résolution, la fonction d'apodisation est la fonction d'Happ-Genzel. D'après Barrès (1990) cette fonction permet d'obtenir de très bons résultats pour les hautes résolutions. Le zéro filling factor est de 8, ce qui donne une résolution finale de 0,125 cm^{-1}. L'utilisation d'une telle résolution pose certains problèmes comme l'allongement du temps de mesure, et une augmentation du bruit résiduel induit par une moins bonne soustraction du signal de la vapeur d'eau. En effet, la reproductibilité des spectres de vapeur d'eau à la résolution de 1 cm^{-1}, est moins bonne que celle des spectres enregistrés à une résolution de 4 cm^{-1}. Toutefois, la résolution de 1 cm^{-1} permet de suivre avec précision les faibles déplacements de certaines bandes, inférieurs à 2 cm^{-1}. Ces mesures sont particulièrement utiles pour confirmer les déplacements des bandes de vibrations de déformations des OH du réseau entre 990 et 800 cm^{-1}.

II. A. 6. Principaux problèmes rencontrés.

Avec le système de la grille en or, aucun problème de stabilité mécanique de l'échantillon n'a été constaté. Même après chauffage de l'échantillon, l'observation des films au microscope optique ne révèle aucune détérioration. Les principaux problèmes rencontrés lors des différentes expériences sont dus principalement aux pollutions de la cellule et des échantillons.

Lors de la réalisation du film autoporteur, ou du dépôt sur lame de ZnSe, il est possible que des molécules organiques présentes dans l'atmosphère s'adsorbent sur l'échantillon. Si la pollution est importante, elle est facilement détectable par la réalisation d'un spectre avant le cycle d'adsorption-désorption d'eau. Dans ce cas l'échantillon est remplacé.

Le chauffage de l'échantillon par le doigt chauffant provoque systématiquement une augmentation de l'intensité des bandes de vibrations d'élongation et de déformation des groupements alkyls $-CH_2$ et $-CH_3$. Cette augmentation indique l'existence d'une source de pollution organique propre au montage expérimental. Il peut s'agir soit de résidus d'huile de pompe provenant du premier système de pompage utilisé au début des travaux, soit d'une désorption de la graisse utilisée pour une partie des joints de la cellule. Avant chaque expérience, on réalise donc une mise sous vide de la cellule avec une augmentation de la température de son enceinte, pour désorber les molécules adsorbées dans l'enceinte. Toutefois, il a été impossible d'éliminer totalement cette source de pollution. Tous les spectres présentent donc des bandes de vibrations attribuables à ces pollutions. Cependant, dans la majorité des cas, l'intensité des bandes attribuées aux pollutions restent négligeable par rapport à celle des bandes de l'eau.

Remarques

Après avoir travaillé pendant trois ans sur la mise au point de cet appareil, on peut considérer maintenant qu'il fonctionne en routine, et que le protocole expérimental adopté est correct. Toutefois, trois améliorations sont envisageables. La première est le positionnement précis de l'échantillon par rapport au faisceau IR. Il suffit de placer la partie terminale de la cellule de mesure sur un plan mobile dans les trois directions.

La seconde amélioration est l'enregistrement des spectres dans le domaine du proche infrarouge. Comme on s'intéresse plus particulièrement au vibrations des molécules d'eau, on peut dans un premier temps travailler avec un détecteur MCT, qui donne accès à des plus fortes valeurs de nombres d'onde, que le détecteur DTGS employé actuellement. L'idéal serait évidement de pouvoir changer la séparatrice.

Enfin, il serait très intéressant de polariser le faisceau incident et de pouvoir orienter même de manière grossière l'échantillon. Quelques valeurs différentes d'angle entre le faisceau incident et l'échantillon seraient suffisantes pour mettre en évidence des effets éventuels de dichroïsme. La mise en place d'un tel système demande d'importantes modifications sur la cellule de mesure et en particulier au niveau du support de l'échantillon.

II. B. Traitement des données.

Depuis une dizaine d'années, la plupart des études par spectroscopie infrarouge des minéraux argileux sont complétées par une décomposition des spectres ecpérimentaux (Slonimskaya et al., 1986 ; Madejova et al., 1992 et 1994 ; Petit et al., 1992 ; Yan et al., 1996 ; Besson et Drits, 1997 a et b, Stucki et al., 1999). Ces techniques de traitement des spectres sont de plus en plus appliquées en particulier pour obtenir des estimations quantitatives sur la composition des minéruax argileux. Il est apparu opportun d'appliquer cette démarche aux bandes de vibrations des molécules d'eau, afin de voir si des informations supplémentaires pouvaient être obtenues par rapport à un examen classique des spectres expérimentaux. Une des limites de ce traitement est qu'il est souvent difficile d'appliquer les résultats des décompositions proposées dans la littérature sur d'autres spectres enregistrés, même sur des échantillons similaires. Il apparaît en effet que ces décompositions sont rarement uniques. C'est pourquoi il est nécessaire de bien expliquer ici, d'une part, la procédure de traitement des données qui conduisent à la décomposition des spectres, et d'autre part, la logique de décomposition appliquée.

II. B. 1. Traitement des spectres expérimentaux.

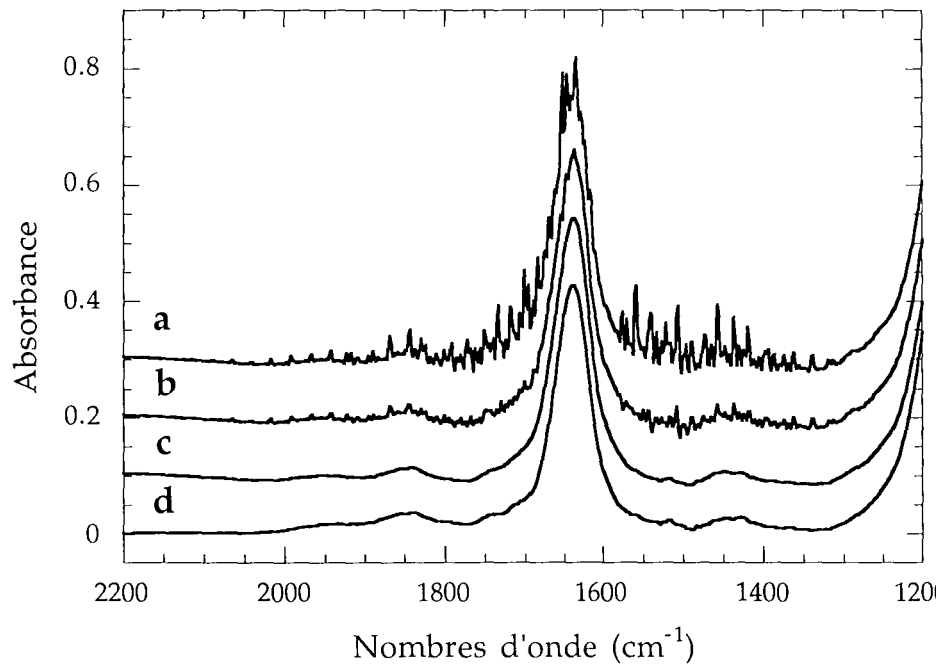


Figure II. 6. : Les étapes de traitement des spectres expérimentaux., sur la montmorillonite-Li à P/P_0 = 0,5. a : spectre expérimental ; b : après correction en vapeur d'eau ; c : après lissage ; d : après correction de ligne de base.

La première étape est la soustraction du spectre de la vapeur d'eau et du signal du CO_2 atmosphérique (spectres a et b, figure II. 6., p 92). Des spectres de référence de vapeur d'eau et de vapeur de D_2O ont été enregistrés pour différentes valeurs de pression relative dans la cellule vide avec le support (grille ou lame de ZnSe).

Généralement, les spectres corrigés en vapeur d'eau sont exploités directement pour l'estimation de la position des bandes et le calcul des aires des massifs. Cependant, pour les spectres enregistrés avec une résolution de 1 cm^{-1} ou pour ceux enregistrés aux fortes pressions relatives en vapeur d'eau, la soustraction du signal de l'eau donne un bruit résiduel important (spectre b, figure II. 6.). Dans certains cas un lissage des spectres est donc effectué, après l'étape de soustraction du spectre de vapeur d'eau (spectre c, figure II. 6.). Pour la gamme 1000-500 cm^{-1}, les spectres expérimentaux sont utilisés sans lissage, car dans cette zone, la soustraction du spectre de la vapeur d'eau n'apporte aucune modification. La fonction de lissage est appliquée seulement lorsqu'elle améliore nettement la qualité du spectre, en particulier dans le domaine des vibrations d'élongation des hydroxyles de structure (3700-3550 cm^{-1}) et dans celui de la vibration de déformation angulaire des molécules d'eau (1650-1600 cm^{-1}). Le lissage est modulé suivant la valeur du P/P_0, car un lissage trop important peut altérer l'intensité de certaines bandes en écrêtant le signal. La fonction utilisée est basée sur l'algorithme de Savitzky-Golay, et le lissage est effectué en considérant un nombre de points qui varie de 5 à 23.

La dernière étape consiste en une correction de ligne de base du spectre (spectre d, figure II. 6.). Cette étape est nécessaire pour la décomposition des massifs. La ligne de base est obtenue à partir de points directement placés sur le spectre (Figure II. 7.).

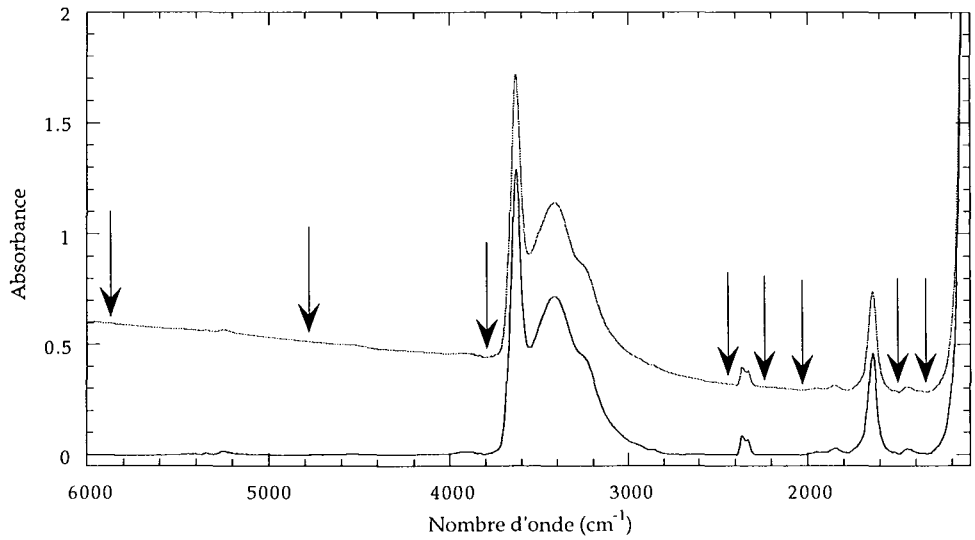


Figure II. 7. : Sélection des points de ligne de base pour la montmorillonite-Li à $P/P_0 = 0.50$.

Les points utilisés pour la ligne de base sont identiques pour tous les spectres enregistrés lors d'une expérience d'adsorption-désorption de vapeur d'eau. Les points vers 6000, 4800 et 3800 cm^{-1} permettent d'avoir l'allure générale de la ligne de base. On fait ensuite passer

la ligne de base par deux points pris de chaque côté du massif des vibrations d'élongation du CO_2 (vers 2400 et 2280 cm^{-1}). Les autres points, à 2050, 1500 et 1340 cm^{-1} sont choisis plus précisément en fonction du bruit du spectre, et de l'intensité des bandes. Par exemple, dans le cas de la montmorillonite-NH_4^+ (Pironon et al, 1998) le point à 1340 cm^{-1} n'est pas conservé aux forts P/P_0, car il n'est visiblement pas à zéro sur le spectre expérimental. Le tracé de cette ligne de base vers 2800 cm^{-1} pose un problème pour la décomposition du massif des vibrations d'élongation des molécules d'eau. En effet, ce massif présente une asymétrie assez marquée du côté basses fréquences, certainement due à l'effet Christiansen. L'ajout d'un point supplémentaire dans cette zone modifie l'allure générale de la ligne de base entre 4000 et 3000 cm^{-1}. On a choisi de ne pas diminuer l'asymétrie de ce massif en positionnant artificiellement un point de ligne de base à un nombre d'onde supérieur à 3000 cm^{-1}. Il est alors souvent nécessaire d'introduire une composante basse fréquence dans ce massif lors de la décomposition pour rendre compte de la forme du massif.

II. B. 2. Positions des bandes et calculs des aires.

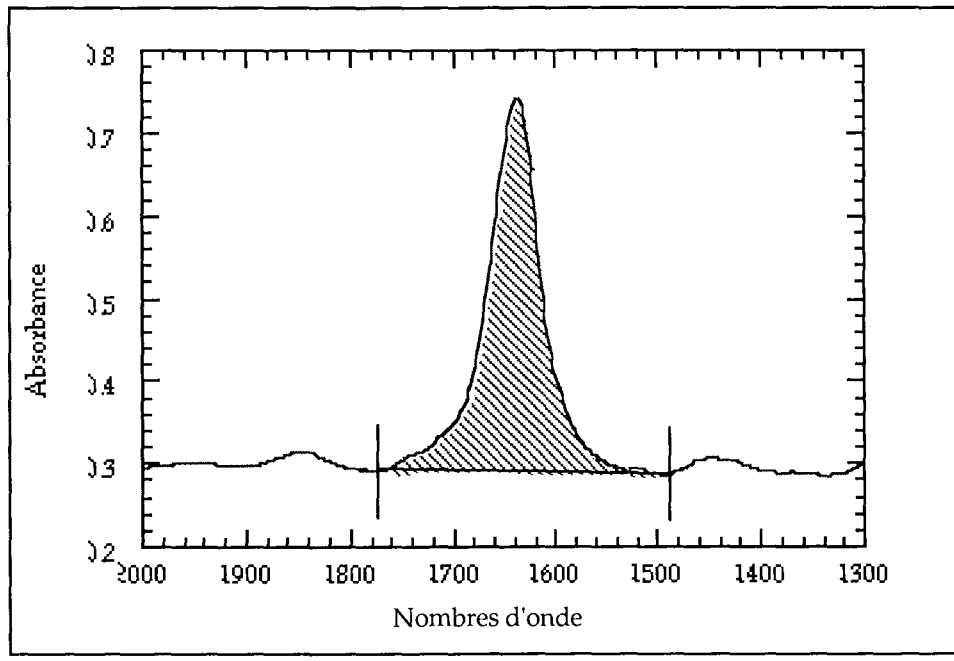


Figure II. 8. : Exemple de calcul d'aire sur la bande de vibration de déformation des molécules d'eau, montmorillonite-Li à $P/P_0 = 0,5$.

Afin d'éviter tout artefact induit par la correction de ligne de base, les positions et les aires des massifs sont obtenues sur les spectres corrigés en vapeur d'eau. Pour effectuer le calcul de l'aire d'un massif, deux points bas du spectre encadrant le massif sont sélectionnés. Une droite est tracée entre ces deux points, et l'aire du massif correspond à l'aire comprise entre le spectre et cette ligne de base (Figure II. 8.). Les deux points sont

différents pour chaque argile, mais sont conservés pour tous les spectres enregistrés pour un même échantillon.

II. B. 3. Décomposition des bandes.

Le but de la décomposition est de vérifier tout d'abord si la distinction de plusieurs composantes au sein d'un massif est possible, et ensuite de suivre l'évolution de ces composantes en fonction de l'état d'hydratation des échantillons. La décomposition des massifs se fait obligatoirement après une correction de ligne de base du spectre ou de la zone à décomposer. Dans la suite de ce chapitre, le terme de spectre expérimental désignera le spectre obtenu après correction de ligne de base.

Le logiciel de traitement des données OPUS version 3.2 fourni par Bruker permet de recomposer le spectre expérimental en effectuant la somme de plusieurs bandes modèles. Pour chaque composante, la position, l'intensité, la largeur à mi-hauteur et la forme peuvent être contrôlées. Ces paramètres peuvent être imposés ou non, et ceci indépendamment les uns des autres au cours de l'ajustement entre la courbe recomposée et le spectre expérimental. La position permet l'attribution des composantes, et elle varie avec les interactions subies par la molécule d'eau (voir chapitre I. A.). L'intensité et l'aire des bandes sont corrélables à la quantité de vibrateurs qui interagissent avec le faisceau infrarouge. On a vu au chapitre I. A. que cette relation dépend du coefficient d'absorption molaire. Celui-ci varie en fonction des interactions subies par le vibrateur. De plus, l'orientation du vibrateur peut modifier l'importance de l'interaction entre le faisceau IR et le moment dipolaire d'une vibration moléculaire. C'est pourquoi comme nous l'avons déjà indiqué au chapitre I. A., les données quantitatives telles que l'intensité et l'aire des composantes devront être considérées avec précaution.

Le logiciel OPUS 3.2. ne permet pas d'utiliser des composantes asymétriques, mais il permet de passer d'une composante 100 % lorentzienne à une composante 100 % gaussienne. Dans la plupart des décompositions proposées dans la littérature, la forme des bandes est souvent fixée. Du et al. (1993), ou Besson et al. (1997 a et b), utilisent des lorentziennes. Du et al. (1993) précisent que cette forme de bande n'est pas la plus pertinente pour recomposer le massif des vibrations d'élongation des molécules d'eau. Cependant, ils choisissent cette forme de courbe, la jugeant suffisante d'après eux pour rendre compte de l'allure du massif des vibrations de valence des molécules d'eau (En effet, les lorentziennes sont bien adaptées pour modéliser les vibrations d'un oscillateur harmonique isolé. Cette forme de courbe peut servir pour décomposer les vibrations des molécules à l'état gazeux). Dans les études de l'eau liquide dans le proche et le moyen infrarouge, c'est la forme gaussienne qui est la plus utilisée, car elle reproduit mieux la distribution des différents états de l'eau dus aux liaisons hydrogène (Choppin et Hornung,

1974, Bonner et Choi, 1975, Paul et Ford, 1981, et 1989). À partir des résultats de simulations numériques de mécanique statistique, Bratos et al. (1970) et Maréchal et Bratos (1978), proposent l'utilisation de gaussiennes asymétriques pour décrire le profil des massifs de vibration d'élongation des molécules d'eau dans des solutions inertes. Cette solution a été reprise par Carteret (1996). Dans la plupart des études, les auteurs utilisent des composantes de formes intermédiaires entre la lorentzienne et la gaussienne (Stuart, 1996). Yan et al. (1991) ont utilisé ce type de courbes "mixtes" pour recomposer le massif des vibrations d'élongation Si-O.

Dans le cas des massifs de vibration des molécules d'eau adsorbées sur des minéraux argileux, il n'existe que deux exemples : Chaussidon et Prost (1968) sur des montmorillonites, et Fornès et al. (1980) sur des saponites. Dans les deux cas, seul le massif des vibrations d'élongation a été décomposé. Chaussidon et Prost (1968) précisent bien qu'ils font une hypothèse en représentant les composantes ν_{H2O} par des lorentziennes symétriques. En revanche, Fornès et al. (1980) ne donnent aucun renseignement sur la forme des composantes utilisées.

Dans cette étude, la forme des composantes est un paramètre libre. Elle peut varier de 100% lorentzienne à 100% gaussienne, mais les composantes sont obligatoirement des courbes symétriques. La forme des composantes élémentaires peut être associée à leur largeur à mi-hauteur. En effet, un changement radical dans les proportions lorentziennes/gaussiennes peut s'interpréter comme une modification des interactions subies par les liaisons qui donnent la composante. La largeur à mi-hauteur renseigne également sur les interactions subies par un groupement. Une grande largeur à mi-hauteur signifie que les modes de vibration à l'origine du signal sont distribués statistiquement selon une gamme d'énergie, ce qui implique que les molécules d'eau sont dans un grand nombre de configurations similaires. En d'autres termes, l'affinement d'une composante traduit une distribution plus réduite de l'énergie des vibrations (Chaussidon et Prost, 1968).

Le logiciel permet la recomposition du spectre expérimental en faisant la somme des composantes élémentaires. L'ajustement est réalisé en modifiant les paramètres des différentes composantes, par l'algorithme de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963). Le logiciel propose une solution purement mathématique du problème et l'utilisateur est amené à donner des guides pour la décomposition. Il est important de souligner qu'à partir de plus de deux composantes dans un massif, il est souvent possible d'obtenir plusieurs solutions correctes de l'ajustement. Il est donc nécessaire de fixer des règles pour mener la décomposition, en particulier concernant le nombre de composantes à introduire pour la recomposition d'un massif.

II. B. 4. La logique de décomposition.

Deux démarches sont possibles pour effectuer la décomposition d'un massif. La première consiste à vérifier où à visualiser une interprétation déjà établie du système. Par exemple, on connaît la composition chimique de l'argile, et on vérifie qu'il est possible de décomposer le massif des vibrations d'élongation des OH du réseau en fonction de la nature des espèces cationiques en position octaédrique (Madejovà et al., 1994 ; Besson et Drits, 1997 a et b). Cette logique est valable si on ne cherche pas à imposer une solution au système. En effet, à partir de 3 composantes au sein d'un massif, et compte tenu des nombreux paramètres ajustables, il est souvent possible d'imposer n'importe quelle solution de décomposition à un massif. Si l'existence des composantes au sein d'un massif est établie par ailleurs, la décomposition permet de quantifier plus précisément l'aire relative de chaque composante au sein d'un massif.

L'autre démarche est d'utiliser l'opération de décomposition des massifs comme un outil expérimental. Dans cette logique, la décomposition sert à mettre en évidence des tendances qui ne sont pas ou peu visibles à partir de l'observation des spectres expérimentaux. L'interprétation des différentes composantes utilisées pour recomposer le spectre expérimental et de leur évolution se fait après la décomposition (Pelletier et al., 1998). C'est cette démarche qui est appliquée dans la présente étude. Elle est basée sur deux règles importantes : **Tous les paramètres des composantes élémentaires sont libres au cours de la décomposition, et on cherche toujours à décomposer les différents massif avec le minimum de composantes.** Une exception est faite pour les composantes attribuées à des pollutions présentes dès le début de l'expérience. Dans ce cas, les paramètres de ces bandes sont déterminés à partir de la décomposition à l'état sec, puis fixés pour le reste des décompositions.

Comme on dispose d'une série continue de spectres enregistrée sur un même échantillon à des P/P_0 différentes, les résultats de la décomposition à un état donné sont utilisés comme décomposition initiale pour l'état suivant. Il est parfois nécessaire d'introduire une composante supplémentaire pour réaliser un ajustement correct à un P/P_0 donné. Cette opération n'est réalisée que si elle améliore réellement la qualité de l'ajustement. Pour valider cet ajout, il faut que le coefficient d'erreur résiduelle donné par le programme varie d'au moins un ordre de grandeur. Il est également possible de diminuer le nombre de composantes au sein d'un massif. Cette opération est effectuée lorsque l'écart entre la position de deux bandes est inférieur à 4 cm^{-1}.

Avec cette démarche, il est délicat d'obtenir des décompositions parfaitement reproductibles. De plus, à cause du nombre de paramètre ajustables, le programme de décomposition a tendance parfois à donner une solution mathématiquement intéressante, mais graphiquement mauvaise. Par exemple, pour le logiciel, un pic résiduel dû à un

signal de vapeur d'eau mal soustrait peut conduire à l'augmentation artificielle de la largeur à mi-hauteur d'une composante pour prendre en compte ce signal. De même, le logiciel a tendance à utiliser une composante intense pour rendre compte de l'allure générale du massif, puis à ajouter des composantes moins intenses et plus étroites pour rendre compte des épaulements et des maxima présents sur le spectre expérimental. Il est donc parfois nécessaire d'augmenter manuellement certaines composantes existantes à un état $(P/P_0)_i$ avant de lancer la procédure d'ajustement, pour que ces composantes ne soient pas éliminées pour la décomposition à l'état $(P/P_0)_{i+1}$. La cohérence des décompositions correspondant à des états d'hydratation successifs permet de mettre en évidence sans équivoque des tendances générales qui peuvent être prises en compte comme support de réflexion pour l'interprétation des données. Toutes ces approximations dans la réalisation des décompositions doivent être prises en compte par l'opérateur afin d'une part de traiter au mieux les données, et d'autre part de se fixer des limites quand à l'interprétation de certains déplacements de bande ou de modifications dans l'aire relative des composantes. Même si toutes ces remarques apparaîssent comme des limitations importantes à notre démarche, il doit être possible de mettre en évidence des tendances dans l'évolution des massif grâce aux décompositions. L'un des objectifs de cette étude, est de proposer une première série de résultats qui pourraient servir de base pour des études ultérieures, lorsque les modèles se seront améliorés, ou sur des échantillons donnant des spectres plus faciles à décomposer.

Les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge sont corrélés avec ceux obtenus en gravimétrie d'adsorption-désorption de vapeur d'eau, pour obtenir une quantification de l'eau adsorbée sur l'échantillon. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X sous atmosphère contrôlée, servent à mettre en évidence l'influence des modifications de l'écartement des feuillets d'argile sur l'évolution des spectres infrarouges.

II. C. Les méthodes expérimentales complémentaires.

Contrairement aux montages de Prost (1975), ou de Johnston et al. (1992), la cellule mise au point pour cette étude ne permet pas la pesée de l'échantillon simultanément avec l'enregistrement des spectres infrarouges. Il est donc nécessaire d'effectuer pour chaque échantillon une expérience de gravimétrie d'adsorption-désorption de vapeur d'eau dans des conditions d'équilibre semblables. L'estimation de la quantité d'eau résiduelle de l'échantillon en début d'expérience, est réalisée à partir des données d'Analyse Thermique à Cinétique Contrôlée. À ces données quantitatives viennent s'ajouter les mesures de la distance interfoliaire en fonction de la pression relative en vapeur d'eau, par diffraction des rayons X.

II. C. 1. La gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau : Gaétan.

II. C. 1. 1. But.

Ce montage permet la mesure de la quantité d'eau adsorbée par un échantillon en fonction de la pression relative en vapeur d'eau. Cette méthode permet également, par comparaison des isothermes d'adsorption d'eau obtenues avec celles enregistrées sur des solides non poreux de référence (Hagymassy et al., 1969), de différencier l'eau adsorbée sur les surfaces externes par rapport à celle contenue dans les espaces interfoliaires. Les isothermes d'adsorption d'eau peuvent aussi être exploitées selon la méthode BET pour les valeurs de pressions relatives en vapeur d'eau inférieures à 0,25. Il est alors possible d'obtenir la valeur de la surface spécifique accessible à l'eau. Dans le cadre de cette étude, on s'intéresse surtout à la quantité d'eau adsorbée en fonction de la pression relative, afin de corréler ces données à celles de la spectroscopie IR.

II. C. 1. 2. Montage expérimental.

Le montage expérimental a été mis au point au LEM-GRESD en 1985, et il est désigné par le nom de GAETAN [1] : Gravimétrie d'Adsorption d'Eau et de ThermoANalyse (Figure II. 9.). La description complète de cet appareil a été effectuée par Poirier et al. (1987). La mesure de la quantité d'eau adsorbée est obtenue par pesée. L'échantillon est placé dans une microbalance, de type SETARAM MTB 10/8.

---

[1] on prononce gaétan.

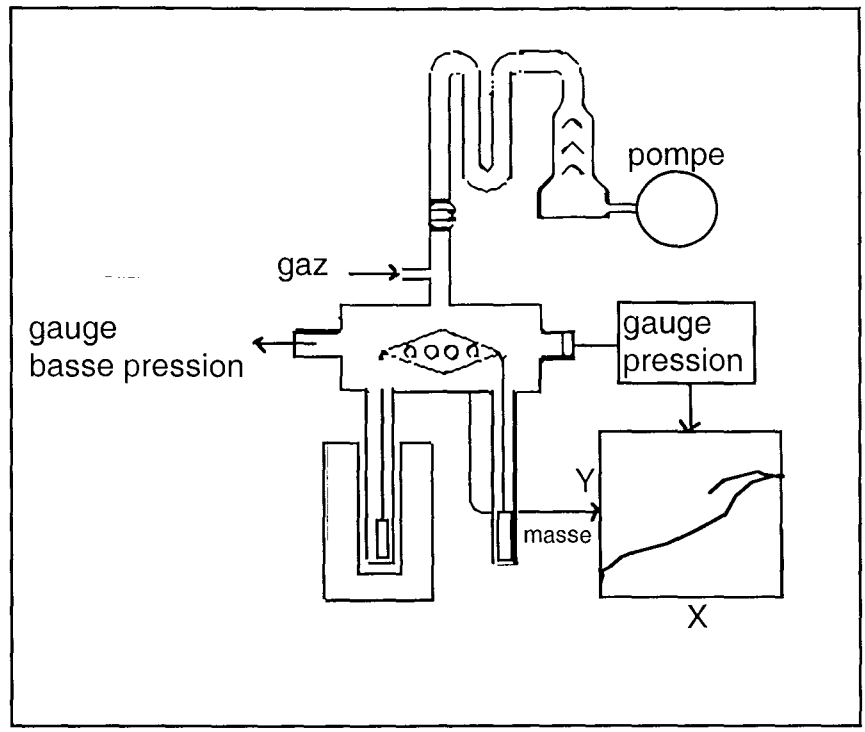


Figure II. 9. : Schéma du dispositif expérimental de gravimétrie d'adsorption d'eau : GAÉTAN (d'après Poirier et al., 1987)

Contrairement au principe mis en oeuvre pour la cellule IR, les mesures sont effectuées en continu. La vapeur d'eau qui provient d'une source en eau à 41°C, est introduite en continu par une micro fuite. Le principe de la mesure est basé sur le fait que l'échantillon est en quasi équilibre permanent avec la source de vapeur d'eau. Comme pour les expériences de spectroscopie infrarouge, la température de l'échantillon est maintenue à 30°C pendant le cycle d'adsorption-désorption d'eau. Les données enregistrées sont la pression de l'enceinte, et la masse de l'échantillon. Il est facile de tirer de ces données l'isotherme de gravimétrie d'adsorption d'eau, en traçant la quantité d'eau adsorbée en fonction de la pression relative en vapeur d'eau.

II. C. 1. 3. Préparation des échantillons et conditions expérimentales.

Les échantillons sont sous forme de film, ou de dépôt pour les expériences de spectroscopie infrarouge et pour celles de diffraction des rayons X. Afin de se placer dans les mêmes conditions expérimentales, les échantillons sont préalablement mis en suspension, et séchés sur une plaque de verre. L'échantillon est ensuite récupéré sous forme de copeaux en grattant la plaque de verre avec une lame de rasoir. Dans le cas des montmorillonites et des saponites, environ 100 mg d'échantillon sont nécessaires. Ces

mesures seront comparées à celles effectuées par Bérend (1991), qui avait travaillé sur des échantillons sous forme de poudre. L'état initial est obtenu en dégazant l'échantillon pendant 18 heures sous un vide de 5.10^{-5} Torr, à une température de 110°C. L'enregistrement de l'isotherme complète demande 3 à 4 jours d'expérience. On a essayé d' arréter l'adsorption avant $P/P_0 = 1$, pour retrouver la valeur maximale de la pression relative en vapeur d'eau atteinte dans la cellule de mesure infrarouge (généralement $P/P_{0max} \sim 0,85$).

II. C. 1. 4. Estimation de la quantité d'eau résiduelle par analyse thermique à cinétique contrôlée (ATCC).

Les méthodes d'analyse thermique sont généralement utilisées pour obtenir des informations sur la constitution de l'échantillon chauffé, et sur la stabilité thermique des molécules présentes dans l'échantillon. Dans le cadre de cette étude, l'analyse thermique est effectuée essentiellement dans le but de déterminer la quantité d'eau adsorbée sur l'échantillon.

Les analyses thermiques classiques reposent souvent sur une mesure des variations de masse de l'échantillon en fonction de la montée de la température. L'augmentation de la température est régulière en fonction du temps. Une autre méthode consiste à moduler la montée de température en fonction du comportement thermique de l'échantillon (Rouquerol, 1970, 1989, et 1992). L'analyse thermique à cinétique contrôlée (ATCC), est basée sur la régulation de l'augmentation de la température en fonction de la quantité de gaz émis. La température augmente tant que la pression au dessus de l'échantillon ne dépasse pas une valeur de consigne. Si des molécules sont désorbées, la pression augmente, et la montée de température est stoppée. Le chauffage de l'échantillon repart si la pression repasse en dessous de la valeur de consigne. Avec cette régulation, on obtient une meilleure résolution des réactions de désorption, ou de transformation de l'échantillon. Un spectromètre de masse associé au dispositif expérimental, permet une étude qualitative et quantitative des gaz émis lors de l'analyse thermique. Il est donc possible de vérifier que la perte de masse de l'échantillon est essentiellement due au départ des molécules d'eau (eau adsorbée, et déshydroxylation). Connaissant la masse initiale de l'échantillon, et sa masse finale, on peut déterminer la quantité d'eau présente sur l'échantillon pour n'importe quelle température de dégazage, en particulier dans les mêmes conditions expérimentales que l'état initial sur GAÉTAN (vide secondaire, 110 °C).

II. C. 2. La diffraction des rayons X à température et pression relative en vapeur d'eau contrôlées

II. C. 2. 1. But.

Il s'agit de mesurer l'évolution de la distance interfoliaire en fonction de l'état d'hydratation du matériau. L'écartement des feuillets est donné par diffraction des rayons X. L'échantillon est placé dans une enceinte où la température et la pression relative en vapeur d'eau sont contrôlées (Bérend, 1991 ; Cases et al., 1992).

II. C. 2. 2 . Montage expérimental.

La cellule de diffraction des rayons X à température et pression relative en vapeur d'eau contrôlées a été mise au point par Bérend (1991). Ce montage comporte un détecteur courbe et une chambre de diffraction de marque INEL, permettant une acquisition rapide de l'ensemble de diagramme hkl (Figure II. 10.). L'émission des rayons X est produite par un tube cobalt (λ = 1,788965 Å).

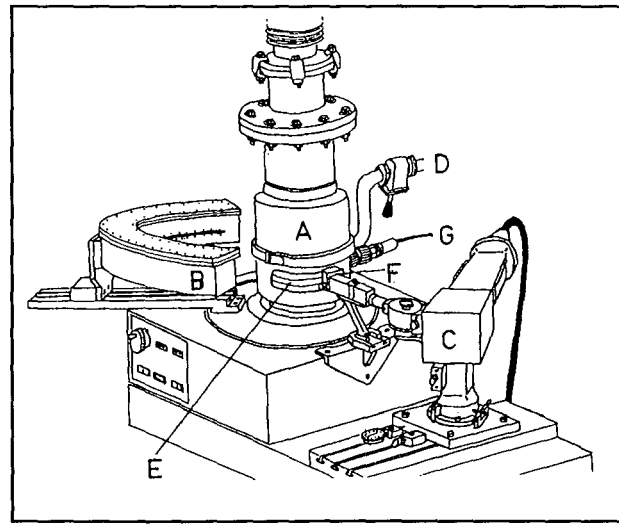


Figure I. 10. : Schéma du montage expérimental de la chambre de diffraction des rayons X à température et pression relative en vapeur d'eau contrôlées. D'après Cases et al. (1995). A : chambre de mesure, B : détecteur courbe, C : Tube de rayons X, D : entrée de vapeur d'eau, E : fenêtre en aluminium, F : fente micrométrique et G : thermocouple.

Comme pour la cellule mise au point en spectroscopie infrarouge, la pression de vapeur d'eau est contrôlée en régulant la température d'une source de vapeur d'eau liquide en contact avec la chambre de mesure. L'échantillon peut être mis sous vide primaire (10^{-2}

Torr), ou sous vide secondaire (10^{-5} Torr). L'ensemble du montage expérimental est maintenu à une température supérieure à celle de l'échantillon, par un système de double enceinte thermostatée pour la chambre de diffraction, et par des cordons chauffants pour le reste du dispositif. Ce montage permet de suivre l'évolution de la raie d_{001} en fonction de l'état d'hydratation des échantillons, pour des pressions relatives en vapeur d'eau (P/P_0), comprises entre 0,05 et 0,95.

II. C. 2. 3. Préparation des échantillons et conditions expérimentales.

Les échantillons sont mis sous forme de film, par séchage d'une suspension sur une gaze, elle même posée sur une feuille de mylar. Le film est obtenu à partir d'une suspension de 25 ml, contenant 350 mg de l'argile à étudier, et environ 50 à 60 mg de kaolinite. Les raies basales de la kaolinite servent d'étalon. Un film de 11 mm sur 18 mm est placé dans la chambre de diffraction sur un porte échantillon.

Comme pour les expériences précédentes, l'échantillon est maintenu à une température de 30°C. L'état initial est obtenu par pompage de l'enceinte sous un vide primaire à 10^{-2} Torr, et un chauffage de l'échantillon à 60°C.

Chapitre III.

Étude de l'hydratation de la montmorillonite cuivre

Introduction

La plupart des auteurs qui étudient les premiers états d'hydratation des montmorillonites par spectroscopie IR s'accordent sur le rôle prédominant du cation compensateur dans l'organisation des molécules d'eau adsorbées aux faibles teneurs en eau (Farmer et Russell, 1971 ; Prost, 1975 ; Poinsignon, 1977 ; Sposito et Prost, 1982 ; Johnston et al., 1992 ; Bishop et al., 1994). Ce déplacement de la bande de vibration δ_{H2O} vers des nombres d'onde plus petits avec la diminution de la teneur en eau, est attribué à l'interaction forte entre les molécules d'eau et le cation compensateur (voir Chapitre I. D.). L'étude de l'hydratation d'une montmorillonite avec un cation compensateur ayant une forte énergie d'hydratation, doit permettre le cas échéant de distinguer différentes composantes de type δ_{H2O} correspondant aux différentes populations de molécules d'eau.

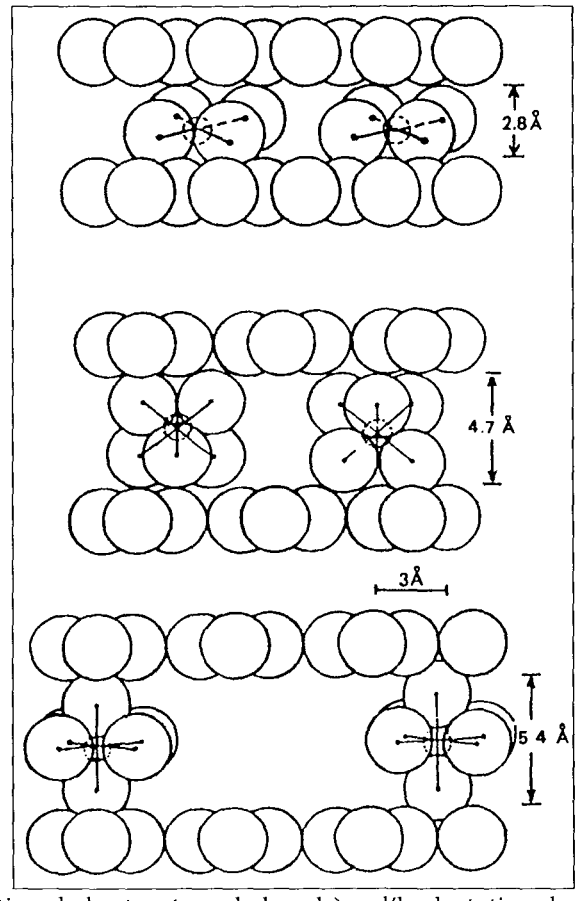


Figure III. 1. : Évolution de la structure de la sphère d'hydratation du cation Cu^{2+} pour des phyllosilicates 2:1 gonflants à différents états d'hydratation (D'après Pinnavaia, 1976).

Parmi les cations ayant une forte énergie d'hydratation, le cuivre a été sélectionné car il est possible de suivre son état d'hydratation par résonance paramagnétique électronique (RPE). De nombreux auteurs ont étudié par cette technique l'hydratation de phyllosilicates 2:1 gonflants (Clementz et al., 1973 ; McBride, 1982 ; Gehring et al., 1993 ; Bergaya et al., 1996 ; Mosser et al., 1997). Parmi les travaux les plus complets, Pinnavaia (1976) a étudié différents états d'hydratation de montmorillonites, d'hectorites et de

vermiculites échangées au cuivre et au manganèse. L'interprétation des données de RPE amène les auteurs à proposer des organisations très précises des molécules d'eau autour des cations compensateurs (Figure III. 1.). D'après les résultats de RPE, aux plus fortes teneurs en eau, le cation et sa sphère d'hydratation ont des degrés de liberté similaires à ceux observés en phase liquide. L'un des objectifs de la présente étude est de préciser les paramètres des bandes IR attribuables aux molécules d'eau qui sont directement en interaction avec le cation compensateur par rapport aux autres types de molécules d'eau, et de vérifier si il est possible de distinguer cette population de molécules d'eau même pour les plus fortes teneurs en eau.

L'étude de la montmorillonite-Cu présente un avantage supplémentaire. Il est possible de provoquer la migration des cations compensateurs par traitement thermique. Cet effet, connu sous le nom d'effet Hoffman-Klemen (Hoffman U. et Klemen R., 1950), a été mis en évidence sur la montmorillonite-Cu par Mosser et al. (1997). Sur un échantillon chauffé à 300 °C, on constate une forte réduction de la capacité d'échange cationique (CEC) (Tableau III. 1). La CEC résiduelle est due aux charges des faces latérales des feuillets. La distance basale obtenue est proche de celle du feuillet exempt de cation échangeable. Mosser et al. (1997) ont montré par RPE que le cuivre est localisé dans les cavités octaédriques du feuillet.

Matériau	Mont-Na	Mont-Cu	Mont-Cu chauffée à 300°C
CEC calculée meq/100g	81,5	81,7	8,9
d(001) en Å	12,6	12,3	9,8

Tableau III. 1. : Capacité d'échange cationique CEC, et distance interlamellaire dans des conditions ambiantes d(001) des échantillons des Montmorillonites -Na, -Cu et -Cu chauffée à 300°C. (d'après Mosser et al., 1997).

On dispose ainsi d'un échantillon dont seules les surfaces externes sont accessibles aux molécules d'eau. Les spectres infrarouges enregistrés avec cet échantillon doivent permettre l'étude de molécule d'eau adsorbées exclusivement sur les surfaces externes des particules argileuses.

III. A. Les échantillons.

III. A. 1. Préparation et caractérisation.

La montmorillonite cuivre a été préparée à partir de la montmorillonite du Wyoming SWy-I, commercialisée par The Clay Minerals Source Repository, University of Missouri. L'échantillon a été préparé selon le protocole décrit par Mosser et al. (1997).

L'argile brute est tout d'abord dispersée à une concentration de 30 g/l, dans une solution de chlorure de sodium 1 M. Cette étape est répétée trois fois, et elle est suivie par des rinçages à l'eau ultrapure. Les séparations liquide-solide sont effectuées par centrifugation des solutions. Cette opération est répétée jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent soit négatif. L'argile sodique a été homoionisée au cuivre par trois échanges dans le chlorure de cuivre 1 M, suivis de rinçages comme pour l'étape précédente. La formule structurale de la montmorillonite cuivre obtenue est la suivante :

$$(Si_{7,96}Al_{0,04})(Al_{3,12}Mg_{0,45}Fe^{II}_{0,16}Fe^{III}_{0,27})O_{20}(OH)_4Cu_{0,32}$$

Les échantillons de montmorillonite cuivre chauffés, désignés dans la suite du chapitre par montmorillonite-Cu350, ont été obtenu par chauffage des échantillons de montmorillonite-Cu à 350 °C pendant 24 heures.

III. A. 2. Mesure de la quantité d'eau adsorbée.

L'isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur la montmorillonite-Cu fait apparaître deux marches distinctes, l'une aux pressions relatives (P/P_0) inférieures à 0,06 et l'autre entre 0,65 et 0,8 (Figure III. 2.). En désorption, les deux marches sont décalées vers des P/P_0 plus faibles.

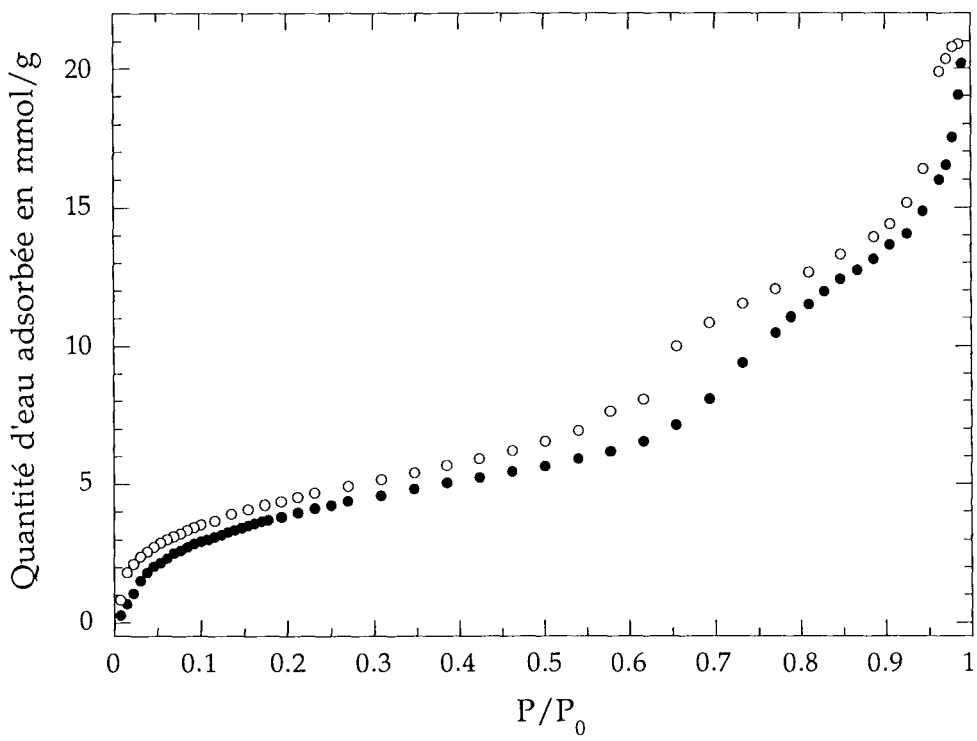


Figure III. 2. : Isotherme d'adsorption (●) et de désorption (○) de vapeur d'eau sur la montmorillonite-Cu.

L'origine de l'isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau correspond à l'état initial de l'échantillon après dégazage sous vide à 110 °C. Cependant ce traitement n'élimine pas toute l'eau contenue dans l'échantillon. La quantité d'eau résiduelle a été déterminée par analyse thermo-gravimétrique (Figure III. 3.). L'intégralité de la perte masse entre 30 et 1000 °C est attribuée au départ des molécules d'eau adsorbées (températures inférieures à 400 °C), puis à la déshydroxylation du réseau cristallin (2 molécules d'eau par maille).

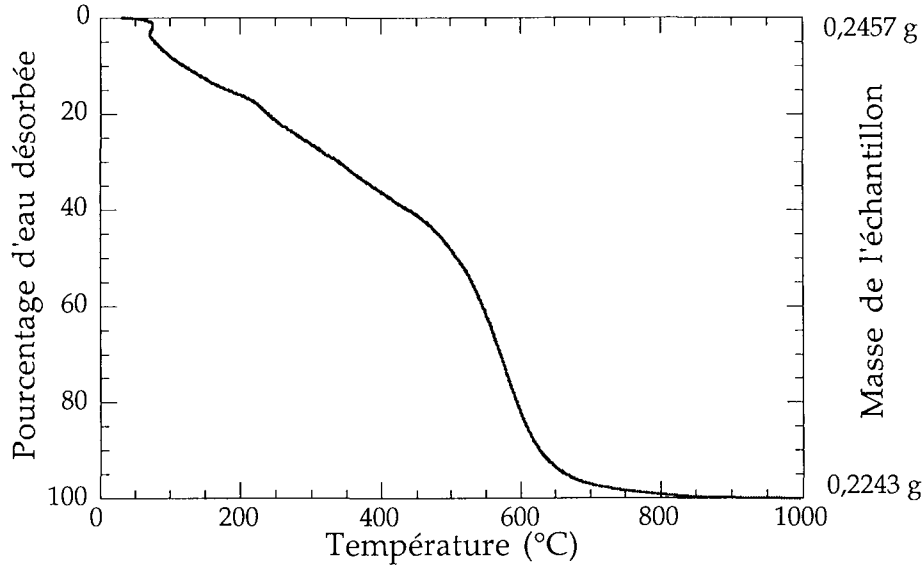


Figure III. 3. : Évolution de la perte en eau entre 30 et 1000°C, pour un échantillon de montmorillonite-Cu.

La quantité d'eau résiduelle à 110 °C est déterminée en soustrayant de la perte de masse totale, la quantité d'eau évaporée à 110 °C et celle provenant de la déshydroxylation. Dans le cas présent, la montmorillonite-Cu dégazée sous vide à 110 °C contient 4,5 molécules par cation. On considère que l'état initial obtenu lors de la mise sous vide de l'échantillon dans la cellule de mesure IR (30 °C, 5.10^{-7} Torr), est proche de celui de l'isotherme d'adsorption (Figure III. 2., page précédente).

III. B. Le domaine des vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbées.

III. B. 1. Attribution des bandes comprises entre 1700 et 1600 cm^{-1}.

Avant d'analyser l'évolution des bandes de vibration de déformation des molécules d'eau adsorbées (δ_{H2O}), il est nécessaire de vérifier que l'ensemble du massif compris entre 1700 et 1600 cm^{-1} est bien attribuable dans sa totalité à des vibrations dues à des molécules d'eau. En effet, il est envisagé dans la littérature qu'une bande de combinaison de vibrations des liaisons Si-O se situe dans ce domaine (voir Chapitre I. D.). Il est possible de lever cette incertitude en déplaçant les bandes d'absorption de l'eau par échange H_2O/D_2O.

L'expérience se déroule de la manière suivante. Un film de montmorillonite-Cu est déshydraté sous vide dynamique (Figure III. 4. a). Il est ensuite mis en contact avec une source de D_2O liquide à température ambiante, afin de provoquer l'échange H_2O/D_2O des molécules d'eau résiduelles. Après un nouveau dégazage (Figure III. 4. b), un cycle complet d'adsorption-désorption de vapeur de D_2O est réalisé.

Après saturation en vapeur de D_2O du film de montmorillonite-Cu, une très nette diminution de l'intensité du signal est observée entre 1700 et 1600 cm^{-1} (Figure III. 4. a et b). La légère augmentation de l'intensité de la bande vers 1423 cm^{-1} peut s'expliquer par la présence de molécules HDO (Benedict et al., 1956 ; Prost, 1975).

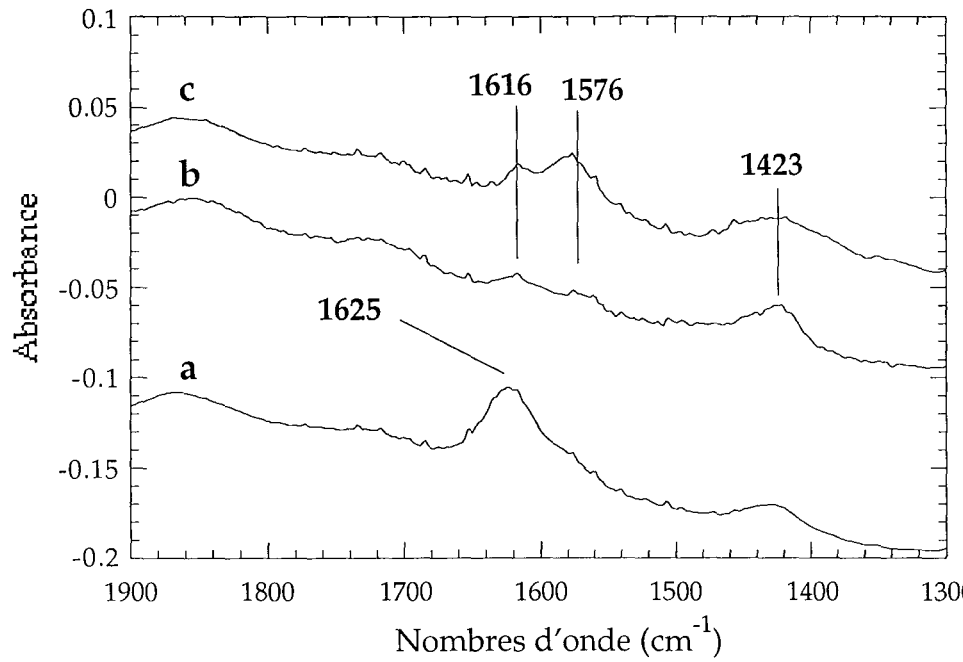


Figure III. 4. : Évolution de la bande δ_{H2O} au cours de l'échange H_2O/D_2O. a : spectre de la montmorillonite-Cu sous vide dynamique. b : spectre de la montmorillonite-Cu sous vide dynamique après l'échange au D_2O. c : allure du massif δ_{H2O} à la fin du cycle d'adsorption-désorption de vapeur de D_2O.

La bande à 1576 cm^{-1} est plus intense après le cycle d'adsorption-désorption de vapeur de D_2O (Figure III. 4. c). Cette bande ne peut donc pas être attribuée à de l'eau. Dans la suite de l'étude, cette bande sera prise en compte comme une pollution en particulier pour les décompositions. En revanche, compte tenu des déplacements observés, le reste du signal dans le domaine 1700 et 1600 cm^{-1} est clairement attribué aux bandes de vibration δ_{H2O}.

III. B. 2. Résultats expérimentaux.

III. B. 2. 1. Évolution générale du domaine des vibrations δ_{H2O}.

Le massif des vibrations de déformation des molécules d'eau (δ_{H2O}) est centré sur 1624 cm^{-1} lorsque la montmorillonite-Cu est mise sous vide dynamique, à 5.10^{-7} Torr (Figure III. 5.). Cette position est au moins de 10 cm^{-1} inférieure à celle de l'eau liquide (Chapitre I. A.). Le maximum du massif δ_{H2O} se déplace vers 1612 cm^{-1} lorsque l'échantillon est mis en équilibre à la pression relative en vapeur d'eau de 0,025. La bande présente une forme très asymétrique, avec un pied de bande élargi vers les hautes fréquences. Pour des P/P_0 comprises entre 0,025 et 0,15 ; la position de la bande se déplace vers des nombres d'onde plus grands, de 1612 à 1628 cm^{-1} (Figure III. 5.).

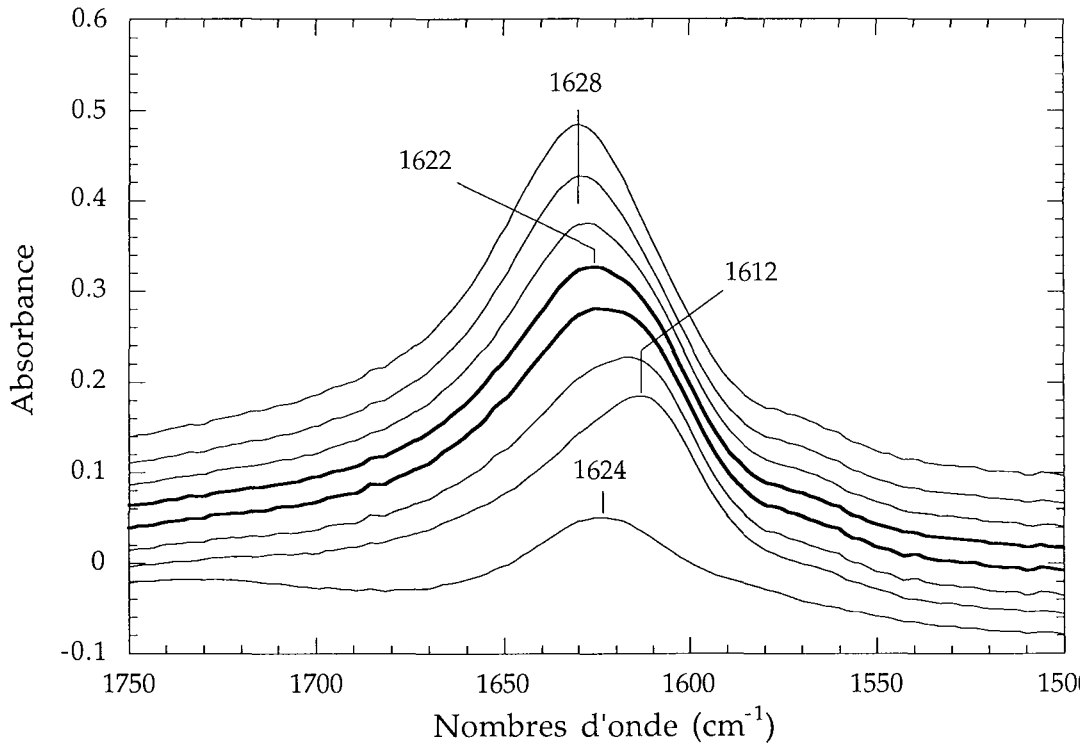


Figure III. 5. : Évolution de la bande δ_{H2O} en adsorption. De bas en haut : sous vide ; et P/P_0 = 0,025 - 0,040 - 0,060 - 0,080 - 0,100 - 0,125 - 0,150.

Avec l'augmentation de la teneur en eau de l'échantillon, le massif δ_{H2O} devient de plus en plus symétrique. Toutefois, sur les spectres enregistrés à P/P_0 = 0,06 et 0,08 (en gras sur la figure III. 5.), un épaulement demeure visible vers 1612 cm^{-1}, et la composante principale du massif δ_{H2O} est centrée sur 1622 cm^{-1}. Pour des pressions relatives supérieures, entre 0,15 et 0,80 (Figure III. 6.), une seule composante relativement large est distinguée. La position générale de ce massif se déplace de 1628 à 1633 cm^{-1}. L'intensité du massif semble augmenter de manière régulière avec l'augmentation de la pression relative. Un léger épaulement vers 1600 cm^{-1} est visible sur le flanc basses fréquences du massif . La

composante vers 1575 cm^{-1}, mise en évidence dans l'expérience précédente (Figure III.4.), est clairement visible même pour les P/P_0 supérieures à 0,15.

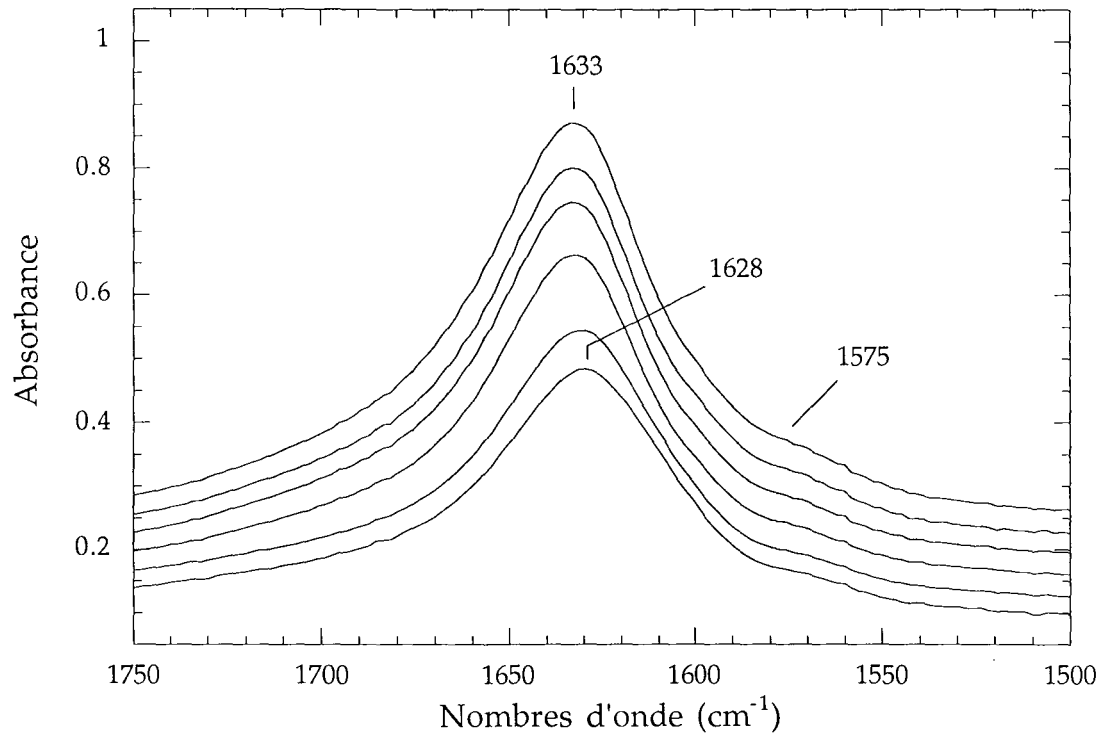


Figure III. 6. : Évolution de la bande δ_{H2O} en adsorption. De bas en haut P/P_0 = 0,150 - 0,200 - 0,400 - 0,600 - 0,700 - 0,800.

En désorption, le massif montre la même évolution en fonction de la pression relative en vapeur d'eau, avec une légère asymétrie vers les hautes fréquences (Figure III. 7.). Pour les plus fortes valeurs de P/P_0, le massif est symétrique et centré sur 1633 cm^{-1}. La composante basses fréquences (~1612 cm^{-1}) redevient prédominante pour les P/P_0 inférieures ou égales à 0,06. La position finale du massif δ_{H2O} lors de la remise sous vide du film de montmorillonite-Cu est 1618 cm^{-1}.

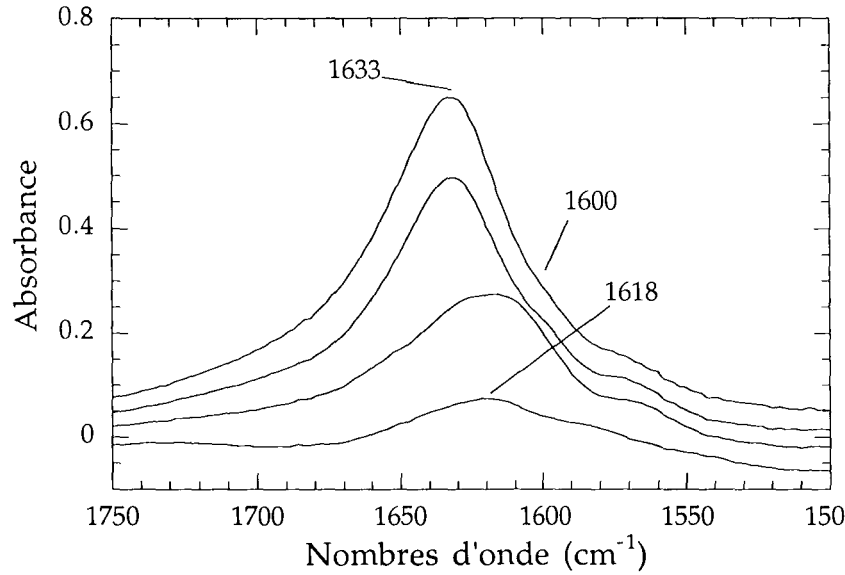


Figure III. 7. : Évolution de la bande δ_{H2O} en désorption, avec de haut en bas : P/P_0 = 0,70 - 0,30 - 0,06 et sous vide dynamique.

III. B. 2. 2. Position et aire du massif δ_{H2O}.

La mise sous vide de l'échantillon se traduit par une position du massif δ_{H2O} respectivement à 1624 et 1618 cm^{-1} avant et après le cycle (Figure III. 8.). En adsorption ou en désorption, cette position marque une rupture par rapport à l'évolution générale de la position du massif. En effet, dès que l'échantillon est en contact avec la vapeur d'eau, la position du massif δ_{H2O} chute à 1610-1612 cm^{-1}.

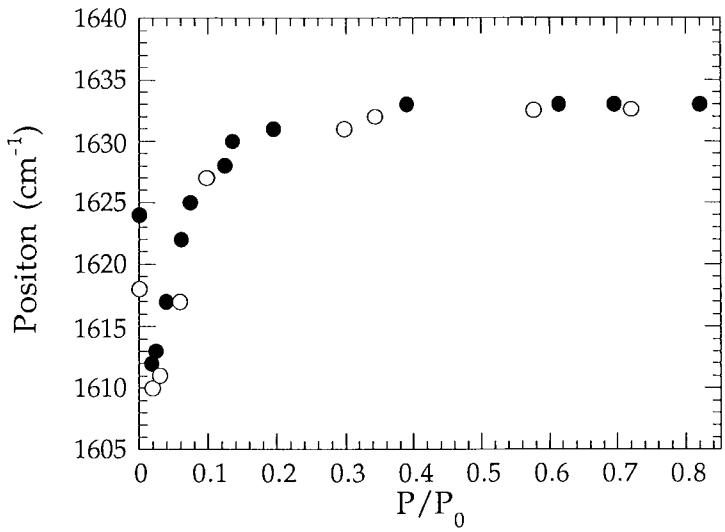


Figure III. 8. : Position de la bande δ_{H2O} en fonction du P/P_0 en adsorption(●) et en désorption (○) pour la montmorillonite-Cu.

Un déplacement marqué de 1612 à 1627 cm^{-1} de la position du massif est observé entre P/P_0 = 0,025 et 0,1. Pour les P/P_0 supérieures la position ne se déplace que de 3 cm^{-1}. Cette rupture de pente semble corrélée avec la première marche observée sur l'isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau (Figure III. 2.). En revanche, il semble qu'il n'existe aucune corrélation possible entre la seconde marche de l'isotherme et l'évolution de la position du massif δ_{H2O}.

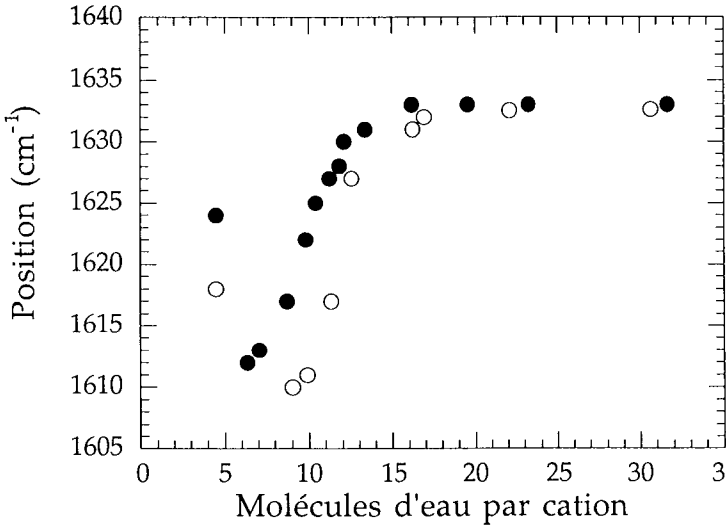


Figure III. 9. : Position du massif δ_{H2O} en fonction de la quantité d'eau adsorbée sur la montmorillonite-Cu, en adsorption (●) et en désorption (○).

En tracant l'évolution de la position du massif δ_{H2O} en fonction de la quantité d'eau adsorbée, on constate que cette rupture de pente se produit pour une quantité d'eau adsorbée de 15 molécules par cation (Figure III. 9.). Les positions les plus basses sont observées pour 6 - 7 molécules d'eau par cation en adsorption, ou 9 - 10 molécules d'eau en désorption.

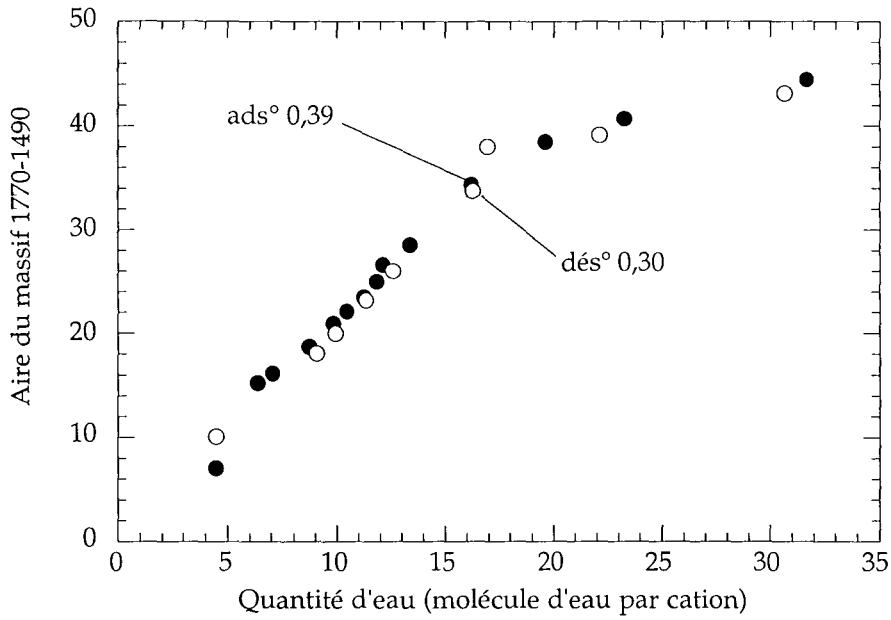


Figure III. 10. : Aire du massif δ_{H2O} (entre 1770 et 1490), pour la montmorillonite-Cu, en adsorption (●) et en désorption (○). Les deux chiffres ads° et dés°, correspondent aux valeurs de P/P_0 respectivement en adsorption et en désorption.

L'aire du massif δ_{H2O}, calculée entre 1490 et 1770 cm^{-1}, marque également une rupture de pente pour une valeur proche de 17 molécules d'eau par cation (Figure III. 10.).

Les résultats ci-dessus montrent clairement l'existence de deux régimes de part et d'autre d'une teneur en eau voisine de 15 à 17 molécules d'eau par cation. Deux interprétations sont possibles : soit les caractéristiques physiques de l'ensemble des molécules d'eau sont modifiées pour une teneur en eau supérieure à ~16 molécules d'eau par cation, soit les molécules d'eau se répartissent entre deux populations de caractéristiques physiques différentes. Dans ce second cas, les modifications mises en évidence sur les figures III. 9. et 10. peuvent s'expliquer par un changement dans les proportions des deux familles de molécules d'eau. Les épaulements visibles sur les spectres de la figure III. 5. confirment l'hypothèse de l'existence d'au moins deux populations de molécules d'eau. La décomposition de ce massif doit permettre de mieux caractériser ces deux populations, d'essayer de comprendre leur évolution relative, et de mieux rendre compte de l'asymétrie hautes fréquences du massif δ_{H2O}.

III. B. 3. Décomposition du massif δ_{H2O}.

III. B. 3. 1. Décomposition du massif δ_{H2O} pour l'échantillon mis sous vide.

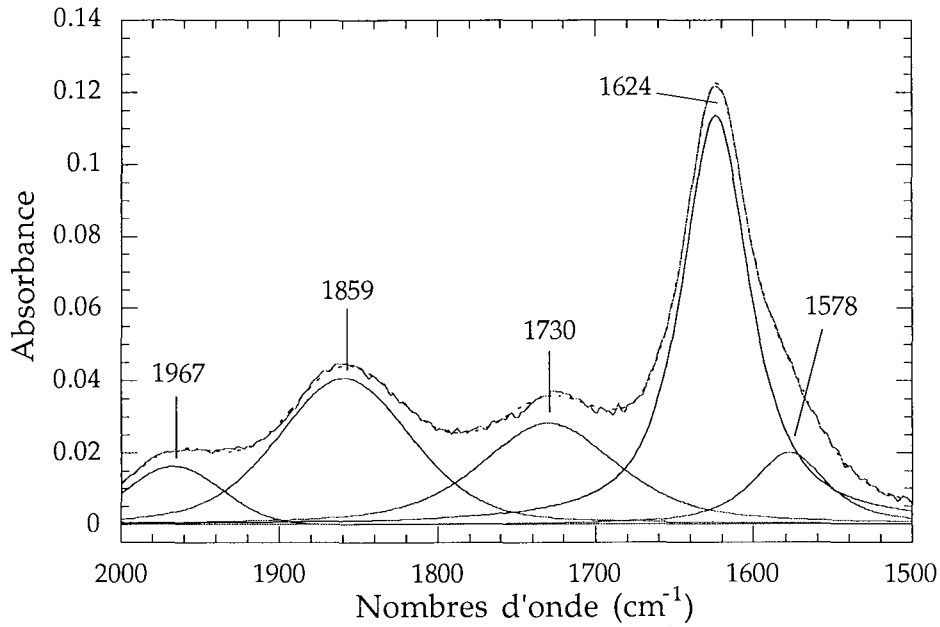


Figure III. 11. : Décomposition du massif entre 2000 et 1500 cm^{-1} pour la montmorillonite-Cu sous vide dynamique à 6.10^{-7} Torr. Le spectre recomposé en trait pointillé est superposé au spectre expérimental en trait continu.

Afin de prendre en compte la présence des bandes à 1967 et 1859 cm^{-1}, les décompositions sont effectuées sur le domaine compris entre 2000 et 1500 cm^{-1} du spectre enregistré à l'état initial (sous vide dynamique à 5.10^{-7} Torr). Cette opération permet de fixer les paramètres des composantes autres que celles du type δ_{H2O}. Pour obtenir un bon recouvrement du spectre recomposé et du spectre expérimental il est nécessaire d'utiliser 5 bandes (Figure III. 11.). Les deux composantes centrées sur 1967 et 1859 cm^{-1}, sont attribuées à des combinaisons des bandes de vibration des liaisons Si-O. La bande à 1730 cm^{-1} peut être attribuée à une bande vibration d'un groupement C=O. La bande à 1578 cm^{-1} n'est pas attribuée, mais les échanges au D_2O ont permis de montrer qu'il ne s'agit pas d'une bande de vibration de l'eau (voir III. B. 1.), si l'on admet que l'échange est complet.

En ce qui concerne le massif des vibrations de déformation des molécules d'eau résiduelles, une seule composante centrée à 1624 cm^{-1} est suffisante pour décrire le spectre entre 1700 et 1600 cm^{-1}.

III. B. 3. 2. Décomposition des spectres en adsorption et désorption.

En tenant compte des règles de décomposition fixées au chapitre II. C., tous les spectres enregistrés en adsorption et en désorption peuvent être décrits en utilisant uniquement trois composantes désignées respectivement A, pour la composante basses

fréquences, B pour la composante principale et C, pour la composante hautes fréquences. La décomposition permet de suivre l'évolution de ces trois composantes qui sont respectivement centrées à 1610-13 puis 1627, 1630-33 et 1646-60 cm^{-1} (Figure III. 12. et 13.).

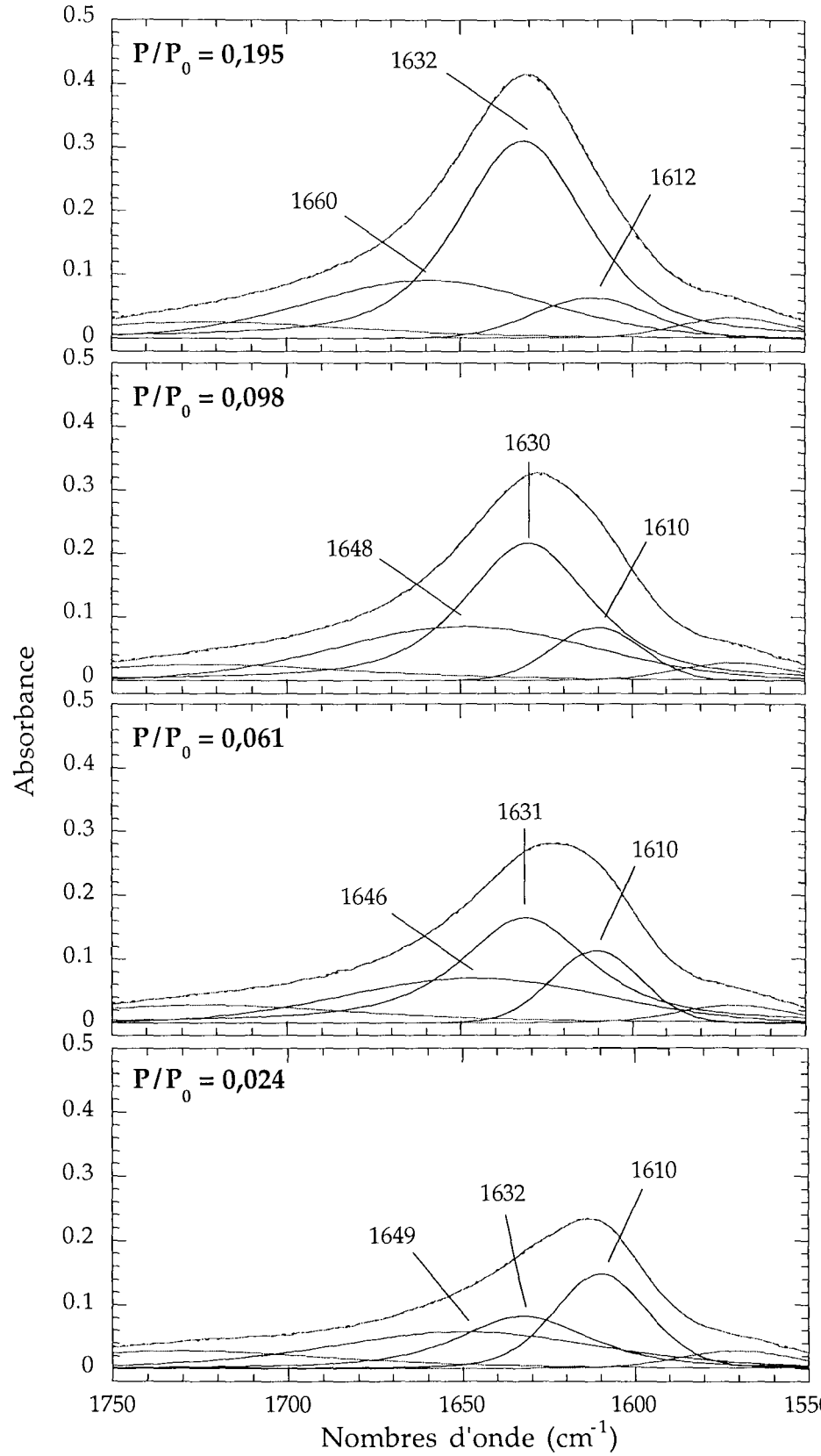


Figure III. 12. : Décomposition du massif δ_{H2O}, en adsorption, pour la montmorillonite-Cu avec de bas en haut P/P_0 = 0,024 - 0,061 - 0,098 et 0,195.

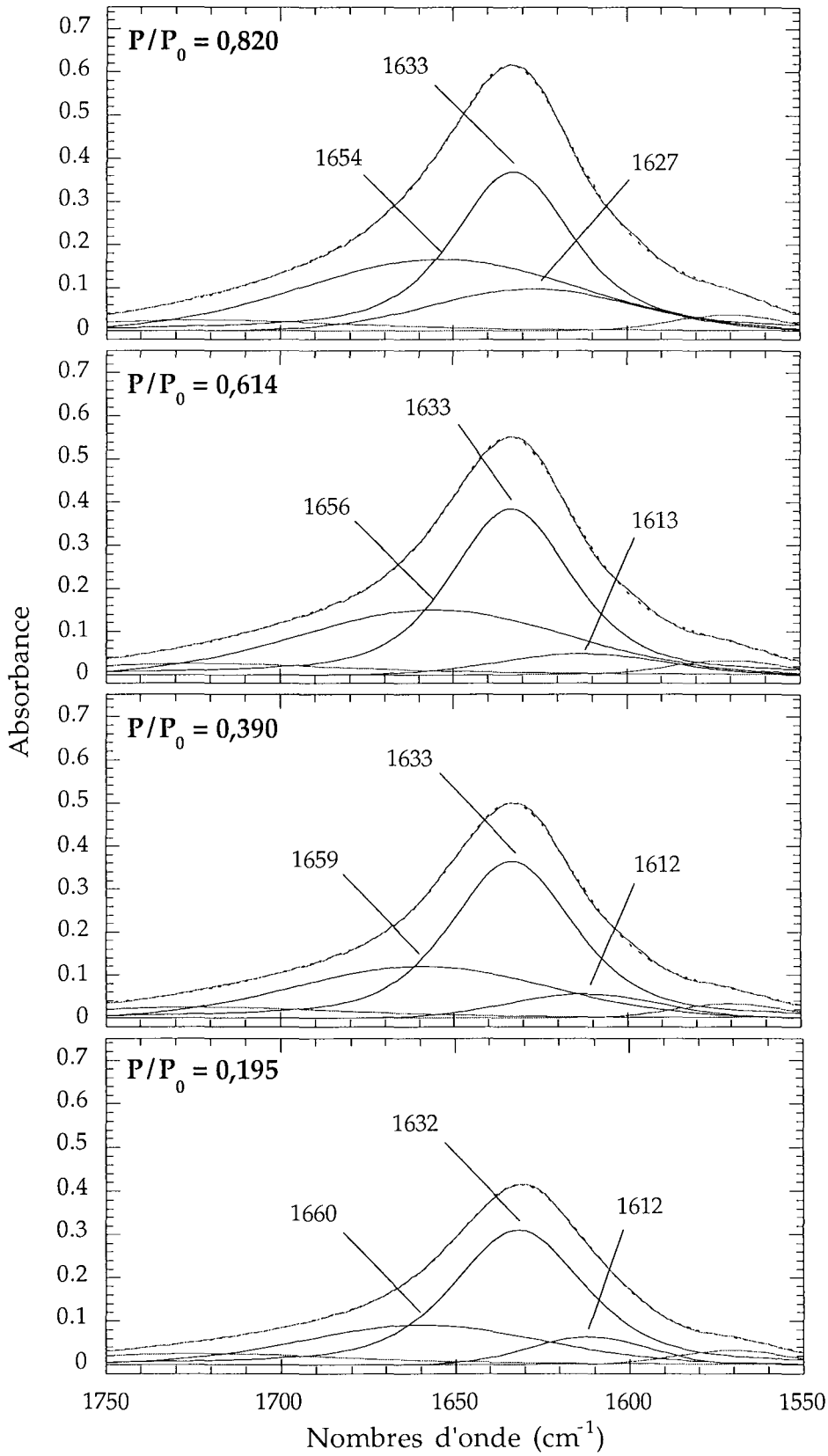


Figure III. 13. : Décomposition du massif δ_{H2O}, en adsorption, pour la montmorillonite-Cu avec de bas en haut P/P_0 = 0,195 - 0,390 - 0,614 et 0,820.

La composante A est toujours centrée vers 1610-1612 cm^{-1}, excepté pour le dernier spectre enregistré à P/P_0 = 0,82 (Figure III. 13). Elle est alors décalée vers des nombres d'onde plus grands (1627 cm^{-1}). Son intensité diminue pour les premiers états d'hydratation, puis reste relativement stable pour les P/P_0 supérieures à 0,1. À P/P_0 = 0,2 cette composante devient relativement large, et elle conserve cette allure pour les P/P_0 supérieures (Figure III. 12.). Compte tenu du déplacement de cette composante, elle ne doit pas être considérée comme une composante A à partir des spectres enregistrés aux P/P_0 supérieures à 0,61. Cette pression relative correspond à une teneur en eau de 19,6 molécules d'eau par cation. Pour la décomposition du spectre enregistré à P/P_0 = 0,82, le "blue shift" d'environ 15 cm^{-1} de la composante basses fréquences indique qu'elle doit être associée à la composante B. Le massif des vibrations δ_{H2O} peut alors être décomposé avec seulement 2 composantes B et C (Figure III. 14.).

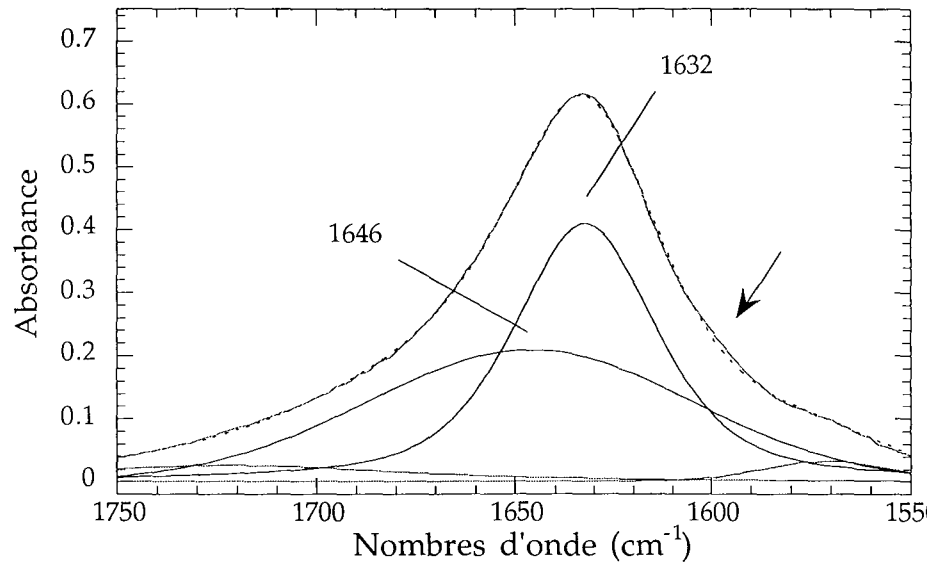


Figure III. 14. : Décomposition du massif δ_{H2O} à P/P_0=0,82, pour la montmorillonite-Cu.

Le recouvrement entre le spectre expérimental et le spectre recomposé comporte une zone moins bien corrélée (indiquée par la flèche noire sur la figure III. 14.). Cependant la qualité générale de la recomposition est relativement bonne. Comme on cherche à mettre en évidence des tendances dans l'évolution des spectres, les décompositions effectuées en désorption sont réalisées avec trois composantes élémentaires afin déterminer pour quelles valeurs de P/P_0 il est possible d'observer un écart suffisant entre la composante B et la composante basses fréquences, et par conséquent de pouvoir à nouveau distinguer une composante A représentative d'une population de molécules d'eau.

En désorption, pour les pressions relatives comprises entre 0,72 et 0,3 la composante A reste située vers 1630 cm^{-1}. Cette position reste très proche de celle de la composante B, vers 1633 cm^{-1} (Figure III.15.). À partir de P/P_0 = 0,3 la position de la composante A diminue à 1624 cm^{-1}, et elle peut être à nouveau considérée comme une composante différente de la composante B. Elle redevient la composante principale pour les P/P_0 les plus faibles comme le montre la décomposition du spectre enregistré à P/P_0 = 0,03 (Figure

III. 15.). La décomposition du spectre enregistré lors de la remise sous vide du film de montmorillonite-Cu n'a pas été représentée ici car elle est similaire à celle obtenue à $P/P_0 = 0,03$.

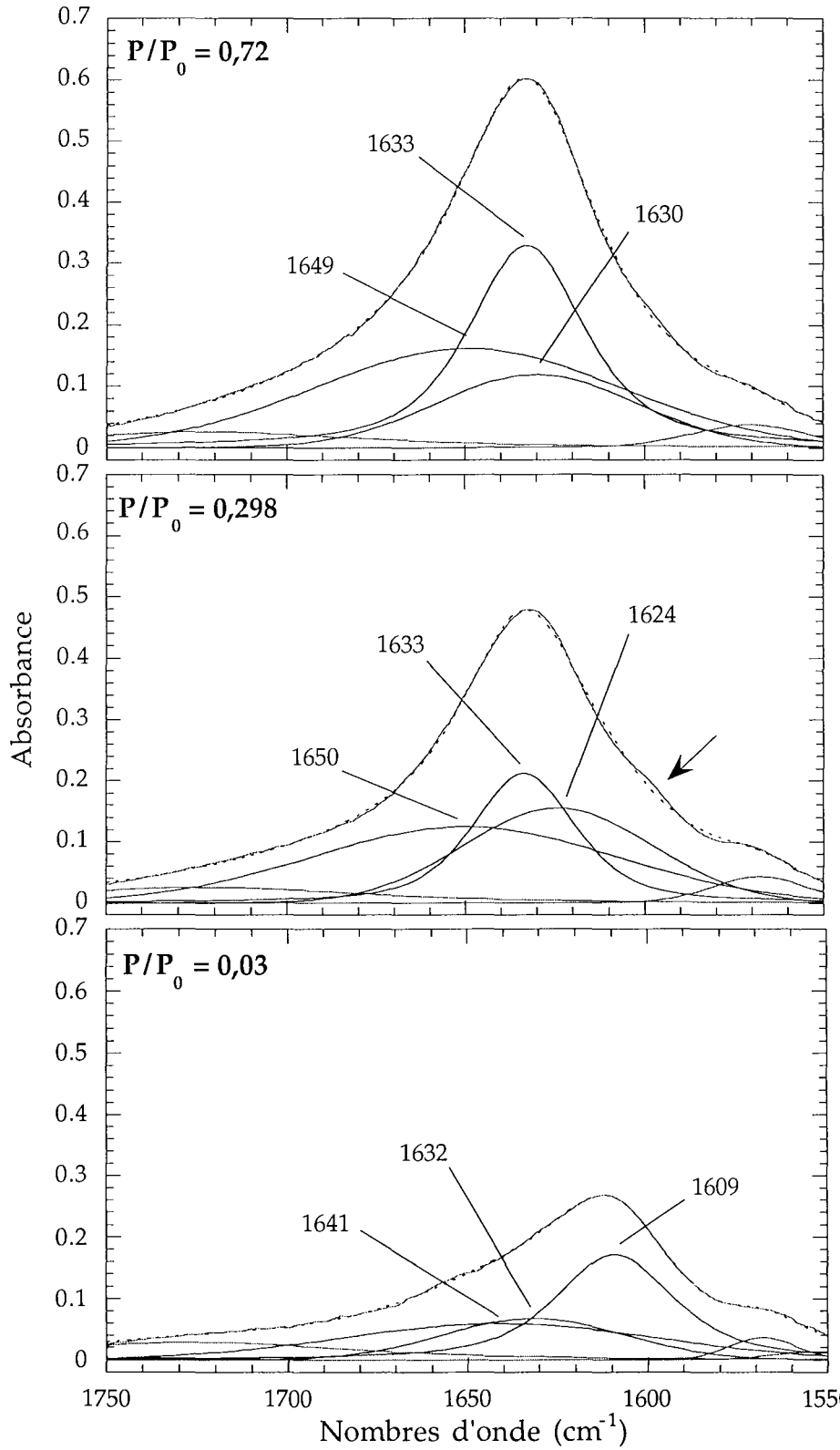


Figure III. 15. : Décomposition du massif δ_{H2O}, en désorption, pour la montmorillonite-Cu avec de haut en bas $P/P_0 = 0,72 - 0,298$ et 0,03.

Dés P/P_0 = 0, 061 la composante B est la plus intense (Figure III. 12.). Contrairement aux deux autres composantes, sa forme et sa position sont relativement constantes, quelle que soit la valeur des P/P_0. Sa position reste comprise entre 1630 et 1633 cm^{-1}. Cette composante augmente en intensité avec la quantité d'eau adsorbée sur l'échantillon. Cependant, l'augmentation est moins marquée pour les valeurs les plus élevées de la pression relative (Figure III. 13.). En revanche, lors de la désorption, la diminution du signal affecte principalement cette composante B (Figure III. 15.). La comparaison des résultats obtenus en adsorption à P/P_0 = 0,39 (Figure III. 13.) et en désorption à P/P_0 = 0,298 (Figure III. 15.) met en évidence les limites de la logique appliquée pour la décomposition des spectres. En effet, pour deux massifs ayant une allure quasiment identique, deux décompositions très différentes sont obtenues. On reviendra dans la conclusion de ce chapitre sur cette observation.

Des trois composantes utilisées pour les décompositions, la composante C est celle dont la position varie le plus. On constate tout d'abord que cette composante est très large, aussi bien en adsorption qu'en désorption. Entre l'état initial et P/P_0 = 0,098 sa position oscille autour de 1648 cm^{-1}. Pour P/P_0 = 0,195 elle passe à 1660 cm^{-1}, puis redescend régulièrement pour atteindre 1654 cm^{-1} à P/P_0 = 0,82. En désorption entre P/P_0 = 0,82 et 0,3 , sa position est stable et la bande reste centrée autour de 1650 cm^{-1}. Pour les P/P_0 inférieures, elle diminue pour atteindre 1641 cm^{-1} à P/P_0 = 0,03. Les variations en position de cette composante C peuvent être expliquées en partie par la largeur importante de cette composante. Compte tenu de la forme de cette composante, elle peut apparaître comme un artefact de correction de ligne de base, en particulier pour les états d'hydratation les plus faibles où son intensité est relativement constante. En revanche pour les état d'hydratation au delà de P/P_0 = 0,20 (Figure III. 13.) l'intensité relative de cette composante suggère l'existence d'une composante hautes fréquences dans le massif des vibrations δ_{H2O}.
En désorption, la position de la composante C ne dépasse pas 1650 cm^{-1}. Son intensité diminue, mais elle est moins affectée que la composante B (Figure III. 15.). Cette position plus basse comparée à celle observée aux forts états d'hydratation en adsorption, et la forme très aplatie de la composante C expliquent en partie la diminution d'intensité de la composante B. On constate ici une des limites de la décomposition. L'introduction d'une quatrième composante hautes fréquences évite l'obtention d'une composante C aussi large. Cependant, la corrélation entre le spectre expérimental et le spectre recomposé n'est pas améliorée de manière significative pour valider l'introduction d'une telle composante. Pour la même raison, on a choisi de ne pas introduire une composante supplémentaire pour reproduire l'épaulement vers 1590 cm^{-1} signalé par la flèche noire sur la figure III. 15. On note toutefois que pour les spectres enregistrés à des P/P_0 supérieures à 0,6 la largeur du massif δ_{H2O} limite l'exploitabilité des résultats. En effet, il est possible que la largeur des différentes composantes masquent en fait plusieurs autres composantes.

III. B. 4. Discussion et interprétations.

Deux hypothèses sont faites pour les interprétations : (i) l'intégralité du signal IR est attribuée à des molécules d'eau situées dans l'espace interlamellaire, et (ii) l'hydratation des feuillets est homogène. La première hypothèse se justifie car l'ouverture des feuillets est certainement très rapide, comme pour les montmorillonites -Ca et -Mg (Bérend, 1991). Les molécules d'eau ont donc accès à l'ensemble des surfaces externes et internes des particules argileuses dès les plus faibles valeurs de P/P_0. Compte tenu du faible rapport entre la surface externe et la surface interne développée par les feuillets (estimé à 6%), le rôle des surfaces externes peut être négligé. En ce qui concerne la seconde hypothèse sur un état d'hydratation commun à tous les feuillets, Russell et Farmer (1964) et Poinsignon (1977) justifient cette approximation. Ces deux hypothèses de travail seront discutées dans le chapitre suivant avec des cations compensateurs diférents.

Les décompositions suggèrent l'existence de trois composantes élémentaires au sein du massif des vibrations δ_{H2O} des molécules d'eau adsorbées sur la montmorillonite-Cu. Plusieurs points importants ont pu être dégagés :

- l'importance de la composante basses fréquences A pour les faibles états d'hydratation, et son existence même pour des teneurs en eau élevées, jusqu'à pratiquement 20 molécules d'eau par cation. La position de cette composante est plus basse que la position de la bande δ_{H2O} de l'eau liquide (~1635-1640 cm^{-1}).

- le rôle prédominant de la composante B, centrée autour de 1632 cm^{-1}, en accord avec l'observation directe de l'allure des spectres expérimentaux. Cette composante a une position proche de la bande δ_{H2O} de l'eau liquide. Pour les P/P_0 supérieures à 0,61 en adsorption et celles comprises entre 0,8 et 0,3 en désorption, la distinction entre les composantes A et B n'est plus possible. La composante A doit être assimilée à la composante B

- l'existence d'une troisième composante (composante C) très large, dont la position entre 1645 et 1660 cm^{-1} indique l'existence de molécules d'eau en interactions hydrogène plus fortes que celles présentes dans l'eau liquide.

III. B. 4. 1. La composante A (1610-1615 cm^{-1}).

Par rapport à la position du massif des vibrations δ_{H2O} des molécules d'eau en phase liquide, on constate que la position de la composante A est relativement basse, vers 1612 cm^{-1}. Cette position indique que les molécules d'eau correspondantes subissent peu d'interaction de type liaison hydrogène. Elles sont donc en interaction par leur oxygène. De plus, ces molécules d'eau sont en interaction forte avec la montmorillonite-Cu car elles sont présentes aux états d'hydratation les plus faibles. Il existe sur la montmorillonite-Cu deux sites potentiels d'interaction avec l'oxygène de la molécule d'eau : les OH du réseau

en fond de cavité hexagonale, et les cations compensateurs. On peut négliger les OH des bordures latérales des feuillets, compte tenu du rapport entre les surfaces basales et les surfaces latérales des particules d'argile.

Même si les simulations numériques montrent que les OH du réseau sont des sites d'interaction légèrement favorables pour une molécule d'eau ayant son oxygène dirigé vers la surface (Bleam, 1985 ; Skipper et al., 1990), l'énergie d'hydratation du cuivre est nettement supérieure à celle des OH du réseau. De plus l'accessibilité des OH octaédriques du réseau de la montmorillonite et leur orientation ne sont pas favorables à une interaction hydrogène entre l'oxygène de la molécule d'eau et l'hydrogène de l'hydroxyle du réseau. **La composante A est donc attribuée à des molécules d'eau ayant leur atome d'oxygène en interaction forte avec le Cu^{2+}.** L'absence d'interaction hydrogène indique que l'influence des oxygènes basaux de la surface, et des OH des cavités hexagonales est faible.

Cette interprétation est en accord avec les attributions proposées dans la littérature (Farmer et Russell, 1971 ; Prost, 1975 ; Poinsignon, 1977 ; Sposito et Prost, 1982 ; Bishop et al., 1994), en particulier avec celles proposées par Johnston et al. (1994) pour une montmorillonite-Cu. L'organisation des molécules d'eau proposée par Pinnavaia (1976) va dans le même sens (Figure III. 1.). Dans le passé, les auteurs constatent le "red shift" du massif des vibrations δ_{H2O} avec la diminution de la teneur en eau des échantillons. Certains auteurs comme Prost (1973), ou Poinsignon (1977) ont suggéré l'existence de deux composantes au sein de ce massif, sans préciser si ces deux populations de molécules d'eau coexistent ou se succèdent en fonction de l'état d'hydratation des feuillets. La forme du massif δ_{H2O} entre P/P_0 = 0,04 et 0,1 en adsorption (Figure III. 5.) confirme la coexistence d'une composante basses fréquences vers 1612-1610 cm^{-1} avec une composante vers 1633 cm^{-1} (composante B). De plus, les décompositions montrent que la population de molécules d'eau correspondant à cette composante existe même pour des états d'hydratation élevées (jusqu'à 20 molécules d'eau par cation). La distinction possible de cette famille d'eau montre que le cation Cu^{2+} et sa première sphère d'hydratation (de 4 à 6 molécules d'eau par cation) constitue un élément stable au moins pour les premiers stades de l'hydratation de l'argile (jusqu'à P/P_0 = 0,6). Cette observation est en accord avec les interprétations proposées à partir de données de RPE (Clementz et al., 1973 ; McBride, 1976) ou de RMN (Fripiat, 1980), qui reposent sur la distinction d'ensembles $Cu(H_2O)_4^{2+}$ ou $Cu(H_2O)_6^{2+}$ suivant l'état d'hydratation des argiles considérées. On peut même parler d'une absence relative d'interaction entre les molécules d'eau en interaction avec le cation compensateur et les autres molécules d'eau présentes dans l'espace interlamellaire représentées par les composantes B et C (Figure III. 16.). Car l'augmentation du nombre de molécules d'eau adsorbées n'affecte que très tardivement la position et la forme de la composante A. On retrouve ici l'une des conclusions de Farmer (1978) ou encore Poinsignon et al. (1978). Ces derniers notent que les propriétés électriques des molécules d'eau adsorbées sont similaires à celles des cations hydratés isolés. Les simulations

numériques de Skipper et al. (1991) sur une montmorillonite-Mg, vont dans le même sens. Les résultats montrent que jusqu'à 16 molécules d'eau par cation, il est possible de distinguer une structure $Mg(H_2O)_6$. La position de la composante A permet également d'affirmer que l'influence du réseau, et en particulier des oxygènes des surfaces basales est également négligeable sur les molécules d'eau résiduelles. La distinction d'une population de molécules d'eau en interaction spécifiques avec le cation compensateur à également été proposée avec d'autres cations compensateurs comme le Li^+ (Conard, 1976, Stone, 1976). Pour les teneurs en eau supérieures à 20 molécules d'eau, un "blue shift" de 14 cm^{-1} de la composante A est observé. La question que l'on doit se poser est la suivante : est ce que la composante à 1627 cm^{-1} en adsorption et à 1624 cm^{-1} en désorption, doit être attribuée à la population de molécules d'eau qui donnent la composante A basses fréquences vers 1609-1613 cm^{-1} ? La logique de décomposition choisie pour la présente étude repose sur une absence de contrainte sur les paramètres des composantes élémentaires, en particulier sur leur position. Le déplacement apparent de la composante A initialement vers 1612 cm^{-1}, peut alors correspondre à la disparition du signal basses fréquences, et à une augmentation du signal vers 1630 cm^{-1}. Quoi qu'il en soit, le déplacement de la composante basses fréquences indique qu'il n'est plus possible pour les plus fortes teneurs en eau de distinguer d'un point de vue spectroscopique les molécules d'eau en interaction avec le cation compensateur par rapport aux autres molécules d'eau. Ce résultat peut apparaître contradictoire avec ceux obtenus par RPE, qui mettent en évidence le groupement $Cu(H_2O)_6$ même aux plus fortes teneurs en eau (Figure III. 1.). En fait, les auteurs signalent que les paramètres du cation et de sa sphère d'hydratation sont proches de ceux observés en solution (Pinnavaia, 1976 ; McBride, 1982 ; Bergaya, 1992). La disparition ou le déplacement de la composante A peut s'interpréter comme la mise en place au sein de l'espace interlamellaire d'une organisation similaire à celle d'une solution concentrée en Cu^{2+}. L'analogie avec la solution saline peut être envisagée car une teneur en eau de 25 molécules d'eau par cation équivaut à une solution de concentration en Cu^{2+} de 2,2 M, et d'après le Handbook of Chemistry and Physics (1993-1994), une solution saturée de $Cu(Cl)_2$ correspond à une concentration en cuivre de l'ordre de 5,3 M.

III. B. 4. 2. La composante B (1631-1633 cm^{-1}).

Pour les résultats obtenus par RMN (Stone, 1976), ou par diffusion quasi élastique des neutrons (Poinsignon, 1987, 1997), l'interprétation des données est effectuée en fixant les géométries possibles des sphères d'hydratation des cations (Othaki et Radnai, 1993). Ainsi, à partir de résultats de RPE sur une hectorite-Cu, Bergaya et al. (1996) interprètent leurs résultats en considérant une sphère d'hydratation avec 6 molécules d'eau par cation pour une teneur en eau de 55 molécules d'eau par cation, et une structure avec 4 molécules d'eau par cation pour 24 molécules d'eau par cation. Les auteurs en arrivent à la

conclusion que le reste des molécules doit obligatoirement être en interaction avec les surfaces externes des particules, ou dans de la porosité extérieure aux feuillets. L'avantage de la spectroscopie IR est qu'elle permet de distinguer des populations de molécules d'eau qui ne peuvent pas l'être par d'autres techniques soit parce que la sonde employée n'est pas la molécule d'eau (comme pour la RPE), soit parce que leur dynamique est trop rapide (Poinsignon, 1997).

Dans le cas de la composante B, les décompositions montrent que cette population de molécules d'eau est présente dés $P/P_0 = 0,04$. Si on considère que 4 molécules d'eau sont en interaction avec le cation compensateur, alors pour des P/P_0 compris entre 0,04 et 0,2 il en reste de 1 à 9 molécules supplémentaires. Il existe donc même pour les plus faibles teneurs en eau des molécules d'eau entre les sphère d'hydratation des cations compensateurs.

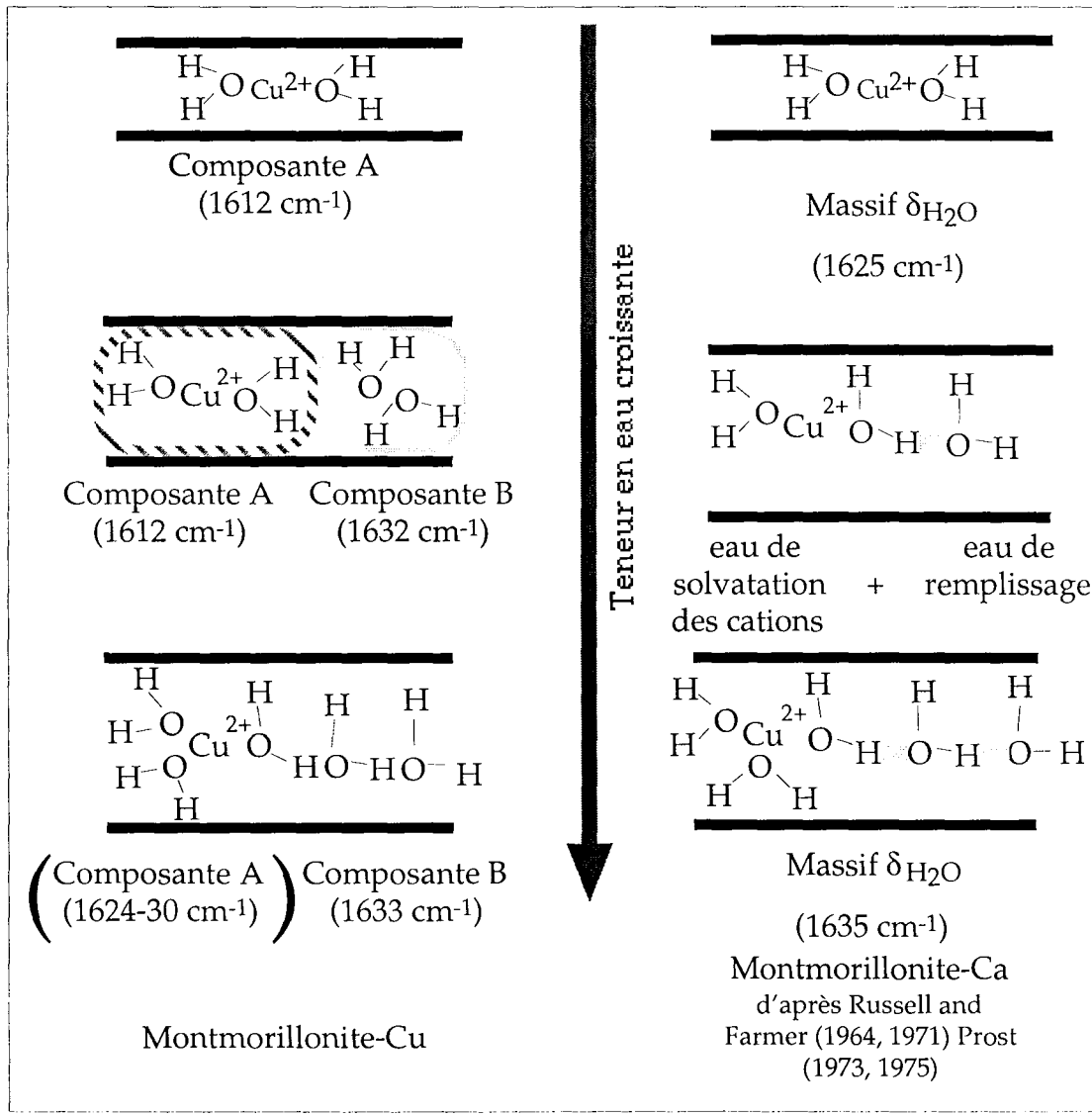


Figure III. 16. : Schéma d'organisation des molécules d'eau dans l'espace interlamellaire de la montmorillonite-Cu, comparée à celle envisagée pour la montmorillonite-Ca par Prost (1975).

Comme la position de la composante B est voisine de celle du massif des vibrations δ_{H2O} de l'eau liquide (1635-1640 cm^{-1}), **cette population de molécules d'eau est attribuée à une eau de "type eau liquide",** située donc entre les sphères d'hydratation des cations. Cette population de molécules correspond à l'eau de remplissage décrite par Prost (1975). Comme les molécules d'eau de la composante A, l'influence de la surface est négligeable, car les caractéristiques vibrationnelles des molécules d'eau sont très peu différentes de celle de l'eau liquide. Contrairement aux interprétations proposées par Russell et Farmer, (1964), Farmer et Russell (1967) ou Prost (1975), les interactions hydrogène entre les molécules d'eau appartenant à la première sphère d'hydratation du cation et les autres molécules d'eau adsorbées ne se feraient pas de manière continue avec l'augmentation de la teneur en eau de la montmorillonite-Cu. À la place des chaînes de molécules d'eau envisagées par ces auteurs, une phase intermédiaire peut être envisagée, où deux populations distinctes de molécules d'eau sont présentes simultanément dans l'espace interfoliaire (Figure III. 16.).
Pour les teneurs en eau les plus élevées, les composantes A et B sont très proches. Le signal δ_{H2O} est alors attribuable en grande partie à une eau de type dont l'organisation est similaire à celle de l'eau liquide. Il est possible qu'une partie du signal soit due également à de l'eau condensée dans des micropores. Dans toutes les études sur les phyllosilicates gonflants, les auteurs reconnaissent que pour les états d'hydratation importants, les caractéristiques de l'eau adsorbée sont proches de celles de l'eau liquide (Prost, 1975 ; Hawkins et Egelstaff, 1980 ; Yan et al., 1996 ; Powell et al., 1997), ce qui est en accord avec les résultats de la spectroscopie IR.

III. B. 4. 3. La composante C (1641-1660 cm^{-1}).

La composante C est la moins bien définie des trois composantes. Sa position varie dans une gamme de 20 cm^{-1} et sa largeur à mi-hauteur est d'environ 100 cm^{-1}. Avant d'attribuer cette composante, il faut prendre en compte deux éléments. Premièrement, la décomposition d'un massif δ_{H2O} de l'eau liquide nécessite la présence d'une composante vers 1660 cm^{-1}. L'attribution faite pour la composante B implique donc d'attribuer une partie du signal de la composante C, à une eau de type eau liquide. Toutefois, l'aire relative de la composante située à 1660 cm^{-1} pour le massif δ_{H2O} de l'eau liquide est beaucoup moins importante que celle de la composante C par rapport aux composantes A et B. Cette attribution ne suffit donc pas pour rendre compte de la globalité du signal hautes fréquences représenté par la composante C.
Deuxièmement, les erreurs éventuelles dans le tracé de la ligne de base affectent plus la composante C que les autres composantes, à cause de sa forme très aplatie. Les soustractions spectre à spectre confirment cependant qu'il existe des variations du signal du côté hautes fréquences du massif des vibrations δ_{H2O} sans mettre en évidence de fortes

variations de la ligne de base. Il est donc impossible de négliger l'existence d'une composante hautes fréquences attribuable à une vibration δ_{H2O} des molécules d'eau (Pelletier et al., 1998). Poinsignon (1977) note également la présence d'un léger élargissement vers les hautes fréquences du massif des vibrations δ_{H2O} sur la montmorillonite-Ca. Cette asymétrie est nettement plus marquée sur les spectres présentés par Bishop et al. (1994) dans le domaine du massif δ_{H2O}. Ces différents éléments suffisent pour confirmer l'existence d'une population de molécules d'eau avec une vibration δ_{H2O} centrée vers ~1650-1645 cm^{-1}. Cette position est typique des vibrations δ_{H2O} des molécules d'eau dans la glace. Par ailleurs, Prost (1975) attribue une composante δ_{H2O} à 1658 cm^{-1} dans l'attapulgite à des molécules d'eau en interaction par leurs deux hydrogènes. **La composante C est donc attribuée principalement à des molécules d'eau en interaction par l'intermédiaire de leurs deux hydrogènes, où par l'intermédiaire d'un seul hydroxyle mais qui est alors engagé dans une liaison hydrogène très forte.** Bien qu'il n'existe aucune règle établie sur l'évolution du coefficient d'absorption des vibrations de déformation angulaire des molécules d'eau en fonction des interactions hydrogène qu'elles subissent, il est raisonnable de penser que des molécules qui ont leur deux hydroxyles engagés dans des liaisons hydrogène ont un coefficient d'absorption plus grand que des molécules d'eau libres de toutes interaction. Le signal hautes fréquences du massif des vibrations δ_{H2O} des molécules d'eau adsorbées sur la montmorillonite-Cu peut donc être impliqué par un nombre restreint de molécules d'eau.

Plusieurs hypothèses sont envisageables pour expliquer l'existence de cette population de molécules d'eau. Dans la configuration proposée par Prost (1975), les molécules d'eau en interaction avec le cation compensateur sont fortement polarisées (Figure I. 10.), ce qui est en accord avec le schéma de la figure I. 22., proposé par Yariv (1992). Elles présentent la symétrie C_s et l'un des deux hydroxyles est susceptible de former une liaison hydrogène forte avec une molécule d'eau dite de remplissage. Les quelques exemples trouvés dans la littérature sur l'organisation des molécules d'eau dans des clusters de petite taille (chapitre I. B.), ou les exemples de complexes 1:1 formés par des molécules d'eau diluées dans des bases organiques ne permet pas de confirmer si une molécule d'eau n'ayant qu'un seul de ces hydrogènes perturbés peut donner une composante si hautes fréquences au sein du massif des vibrations δ_{H2O}. C'est pourquoi cette hypothèse ne peut pas être écartée.

On peut également envisager des interactions entre le feuillet et les molécules d'eau. Il faut prendre en compte trois sites où les molécules d'eau peuvent rentrer en interaction par l'intermédiaire des hydroxyles : les oxygènes des hydroxyles présents sur la couche octaédrique et sur les faces latérales, ou les oxygènes de la surface basale des feuillets, voisins ou non d'une substitution isomorphique.

Compte tenu de la première hypothèse qui a été faite pour l'interprétation des composantes A, B et C, l'interaction entre des molécules d'eau et des hydroxyles de bordure reliés soit à des Si, des Mg ou des Al ne peut être retenue. L'étude de la montmorillonite-Cu chauffée permet d'écarter complètement une telle hypothèse.

En ce qui concerne les hydroxyles de la couche octaédrique localisés au fond des cavités ditrigonales, leur orientation dans la montmorillonite (Rothbauer, 1971 ; Giese, 1979 ; Robert et Kodama, 1988 ; Delville, 1991) rend toute interaction forte impossible. Bien que certains auteurs, comme Pons et al. (1980), proposent une organisation de l'eau interlamellaire où une partie des hydroxyles des molécules d'eau sont engagés dans les cavités ditrigonales, la distance entre l'hydrogène de la molécule d'eau et l'oxygène du groupement OH du réseau est trop grande pour conduire à une interaction forte (Mamy, 1968).

Seuls les oxygènes de la surface basale voisins d'une substitution tétraédrique fournissent un site favorable pour des liaisons hydrogène fortes avec les OH des molécules d'eau. En effet, dans un minéral comme la pyrophyllite, où l'intégralité des déficits de charge est d'origine octaédrique, la charge résiduelle portée par les oxygènes de la surface est trop faible pour ce type d'interaction. En revanche, la situation est nettement plus contrastée si la substitution est placée en position tétraédrique. Les potentiels de surface sont fortement perturbés (voir la figure I. 29., d'après Bleam, 1980). Le site de substitution tétraédrique devient prédominant par rapport aux autres sites d'interaction de la surface basale du feuillet. Les deux sites les plus négatifs, -5,3 V, sont deux oxygènes basaux voisins du site de substitution Si/Al, à comparer avec le potentiel le plus négatif de -1,93 V à la surface basale d'une montmorillonite "vraie". Les simulations numériques réalisées par Skipper et al. (1989), où celles de Delville (1991) confirment la possibilité d'interactions entre la surface du feuillet argileux et les molécules d'eau. Une interprétation similaire à déjà été proposée dans le passé pour des molécules d'eau adsorbées sur des vermiculites (Farmer et Russell, 1971 ; Raussell-Colom et al., 1980) ou des saponites (Farmer, 1978 ; McBride, 1989). Dans le cas de la montmorillonite-Cu, cette interaction est d'autant plus probable que la valence du cation Cu^{2+} l'oblige à compenser deux sites de substitution. Même si le cation compensateur a tendance à rester plus proche d'un site de substitution tétraédrique que d'un site de substitution octaédrique (Gehring et al., 1993 ; Chang et al., 1998), il est influencé par deux sites localisés à deux endroits différents. Par ailleurs, les données de RPE indiquent que le Cu^{2+} est relativement libre de toutes interactions aux plus fortes valeurs de P/P_0, d'où la possibilité d'interactions directes entre les oxygènes et les molécules d'eau.

En conclusion, la composante C peut être attribuée soit à des molécules d'eau en interaction hydrogène avec des oxygènes de la surface basale voisins d'une substitution tétraédrique, soit à des molécules d'eau engagées dans une liaison hydrogène forte, traduisant l'acidité de certaines molécules d'eau interlamellaire.

III. B. 4. 4. Influence de l'orientation moyenne des molécules d'eau sur l'aire du massif δ_{H2O}.

L'évolution de l'aire du massif en fonction de la teneur en eau de la montmorillonite-Cu présente une évolution en deux parties linéaires, avec une rupture de pente vers 16 molécules d'eau par cation (Figure III. 10.). À partir de ces données, il est possible de tracer l'évolution d'un coefficient de réponse (CR) des molécules d'eau adsorbées sur l'échantillon (Figure III. 17.). Ce coefficient de réponse correspond au rapport de l'aire totale du massif δ_{H2O} sur la quantité d'eau totale adsorbée sur l'échantillon rapportée au nombre de molécules d'eau par cation. On ne peut pas parler d'un vrai coefficient d'absorption molaire des molécules d'eau, ou d'une densité optique intégrée (Poinsignon, 1977) car on ne connaît que de manière relative la quantité de vibrateurs à l'origine du signal attribué aux molécules d'eau. Ce coefficient de réponse est un coefficient d'absorption apparent. Comme on l'a rappelé dans le chapitre I., ce coefficient de réponse peut varier soit à cause d'une modification de l'ensemble de l'orientation des molécules d'eau (Figure I. 4.), soit à cause d'une modification des interactions subies par les molécules d'eau (paragraphe I. B. 5. 2.). Dans le cas de la présente étude, le faisceau incident n'est pas polarisé, mais l'échantillon sous forme de film peut être considéré comme orienté, avec le plan (a,b) des feuillets perpendiculaires à la direction de propagation du faisceau incident.

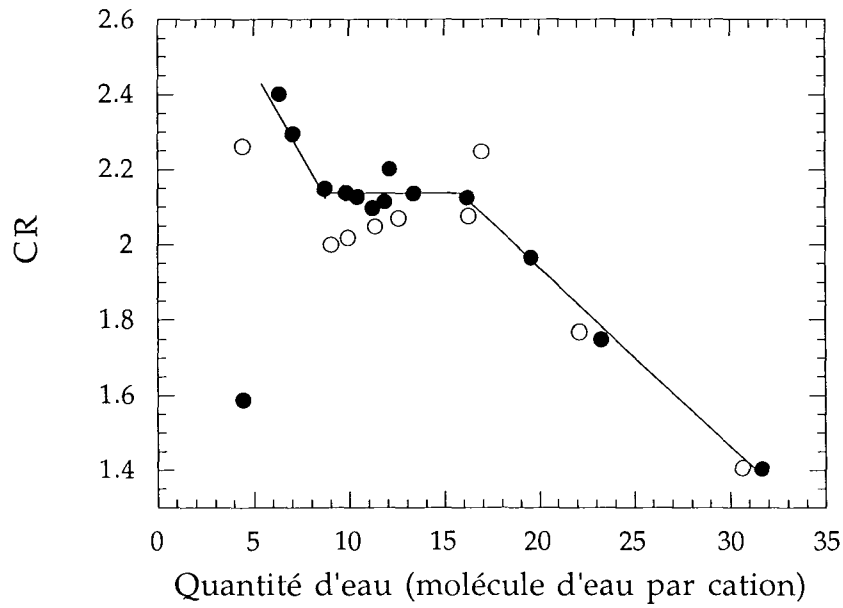


Figure III. 17. : Rapport de l'aire du massif δ_{H2O} sur la quantité d'eau adsorbée, exprimée en molécule d'eau par cation (● adsorption, O désorption).

L'augmentation du CR observée entre le premier point à 4,4 molécules d'eau par cation, correspondant au spectre de la montmorillonite-Cu mis sous vide, ne doit pas être pris en compte. En effet, pour l'état initial et en référence de ce qui est obtenu sur la

montmorillonite-Na (Cases et al., 1999), il se peut que l'importance relative de l'hydratation des surfaces externes explique la valeur "décalée" qui est observée. De plus, en ne tenant pas compte de cet état, on s'assure de prendre en compte des molécules d'eau qui peuvent être assimilées exclusivement à des espèces interlamellaires. Par ailleurs, les valeurs obtenues en adsorption et en désorption sont similaires à l'exception des deux valeurs obtenues à l'état initial et final. C'est pourquoi, ce premier point n'est pas pris en compte.

Au delà de 5 molécules d'eau par cation, la représentation du CR en fonction de la teneur en eau adsorbée sur l'échantillon fait apparaître une tendance générale, avec une diminution globale du CR avec l'augmentation de la teneur en eau. Il est possible de distinguer deux étapes dans cette diminution. La première étape est située entre 5 et 8 molécules d'eau par cation, et se caractérise par une diminution du CR (Figure III. 17.). Entre 8 et 16 molécules d'eau par cation, la valeur du CR est constante. Pour des teneurs en eau supérieures, le CR diminue régulièrement avec l'augmentation du nombre de molécules d'eau par cation. L'augmentation de l'absorptivité molaire des molécules d'eau pour les faibles teneurs en eau a été observée par Russell et Farmer (1964), Poinsignon et al. (1978), et Johnston et al. (1992). Ces derniers réalisent en particulier une estimation de l'absorptivité molaire des molécules d'eau adsorbées sur une montmorillonite-Cu de l'Arizona. La courbe présentée par Johnston et al. (1992) présente une tendance similaire à celle de la figure III. 17. Elle est expliquée par la polarisation de plus en plus importante induite par l'interaction de plus en plus forte des molécules d'eau résiduelles avec le Cu^{2+}, et par la diminution des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau.

La première rupture de pente vers 8 molécules d'eau par cation, peut s'expliquer par la diminution de l'aire relative de la composante A par rapport à la composante B, qui représentent des populations de molécules d'eau qui ont certainement un coefficient d'absorption différent à cause de la nature des interactions qu'elles subissent. La teneur de 8 molécules d'eau par cation correspond à une valeur de P/P_0 de 0,061. Les décompositions présentées à la figure III. 12. montrent qu'entre l'état initial et P/P_0 = 0,061, l'intensité de la composante B devient plus importante que celle de la composante A. La variation du CR peut donc s'expliquer par un changement de proportion entre ces deux populations de molécules d'eau qui ont un coefficient d'absorption différent. Cependant, la faible amplitude de variation observée (de 2,4 à 2,1), et le manque de données en désorption incitent à la prudence quand à l'existence de cette première portion de droite observée sur la figure III. 17.

En revanche, la rupture de pente à 16 molécules d'eau est indéniable. Cette diminution est en accord avec ce qui est observé par Johnston et al. (1992). Cette modification ne correspond pas à une variation marquée dans la répartition des différentes populations de molécules d'eau. Sur les décompositions, la composante B est la composante prédominante dès P/P_0 = 0,09, soit 10 molécules d'eau par cation (Figure III. 12. et 13., voir également les figures III. 21. et 22.). Elle n'est pas corrélable à une augmentation

importante de la quantité d'eau adsorbée (voir Figure III. 2. entre P/P_0 = 0,3 et 0,4), ni à une modification importante de la position du massif δ_{H2O}. La diminution du CR observée sur la figure III. 17. est relativement brusque, ce qui ne semble pas correspondre pas à l'évolution des différents paramètres rappeleé ci-dessus (position, aire relative des bandes, quantité d'eau). Les paramètres invoqués par Johnston et al. (1992) ne vont pas dans le sens d'une évolution aussi marquée, car ils reposent avant tout sur une augmentation du nombre de molécules d'eau adsorbées. Il faut donc considérer un paramètre supplémentaire pour expliquer cette modification dans le comportement global du massif δ_{H2O}.

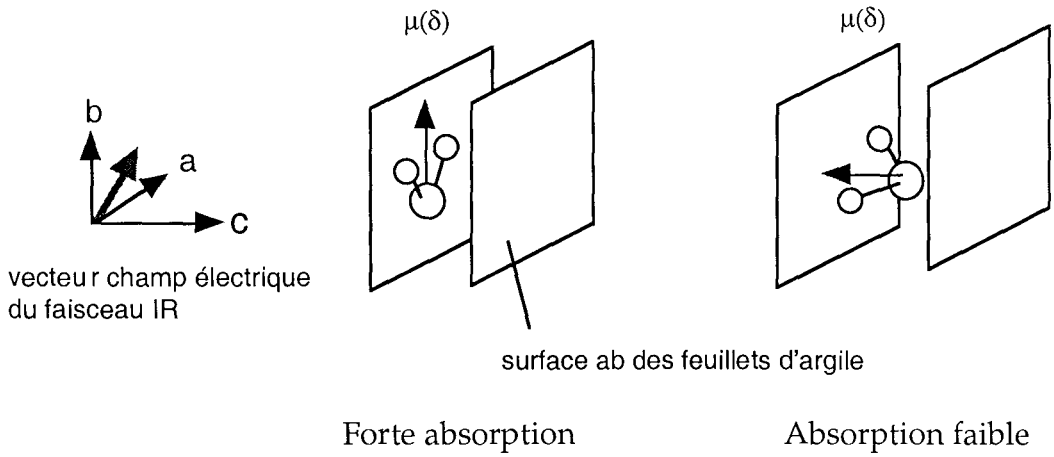


Figure III. 18. : Modification de l'absorption IR des molécules d'eau en fonction de leur orientation dans l'espace interlamellaire.

Une variation de l'orientation moyenne des molécules d'eau peut expliquer cette contradiction. Si les molécules d'eau passent d'une organisation planaire suivant le plan (a,b) du feuillet à une structure plus désordonnée, l'interaction entre le moment dipolaire des molécules d'eau et le vecteur champ électrique du faisceau incident est plus faible (Figure III. 18.). Pour une même quantité d'eau, le signal infrarouge absorbé sera moins important. Comme le rappelle Fripiat (1973), la corrélation entre le signal IR et la quantité de vibrateurs est dépendante de l'orientation de ces derniers par rapport au faisceau infrarouge. Les étude de Serratosa (1966) et de Prost et Chaussidon (1969) ont démontré combien ce facteur peut être important. Cette interprétation est en accord avec les orientations des molécules d'eau proposées par Chang et al. (1995) par modélisation numérique. **Il est donc possible que la diminution brusque du CR puisse être reliée non seulement à une variation de la valeur du coefficient d'absorption des molécules d'eau due à une modification des interactions qu'elles subissent comme le suggèrent Johnston et al. (1992), mais également à l'augmentation de l'anisotropie de l'orientation du moment dipolaire des vibrations de déformation des molécules d'eau.** Cette modification de l'orientation moyenne des molécules d'eau peut correspondre à une augmentation de l'espace disponible entre les feuillets. L'étude de la série de montmorillonites homoioniques étudiées par Bérend (1991) devrait donner des indications

supplémentaires concernant l'influence de la distance interfoliaire sur le comportement vibrationnel des molécules d'eau.

III. 5. 4. 5. Est-il possible d'aller plus loin dans l'analyse des données de la décomposition ?

Pour l'attribution des trois composantes A, B et C, c'est surtout la position qui est le paramètre déterminant. La décomposition permet également d'avoir accès à la largeur à mi-hauteur, à l'aire et à la forme de chacune des composantes. L'évolution de ce dernier paramètre en fonction de la pression relative en vapeur d'eau ne présente pas de variations particulières. En revanche, on peut se demander si les autres paramètres fournis par la décomposition ne font pas apparaître des éléments supplémentaires pour l'interprétation du massif des vibrations δ_{H2O}.

Position et largeur à mi-hauteur des composantes.

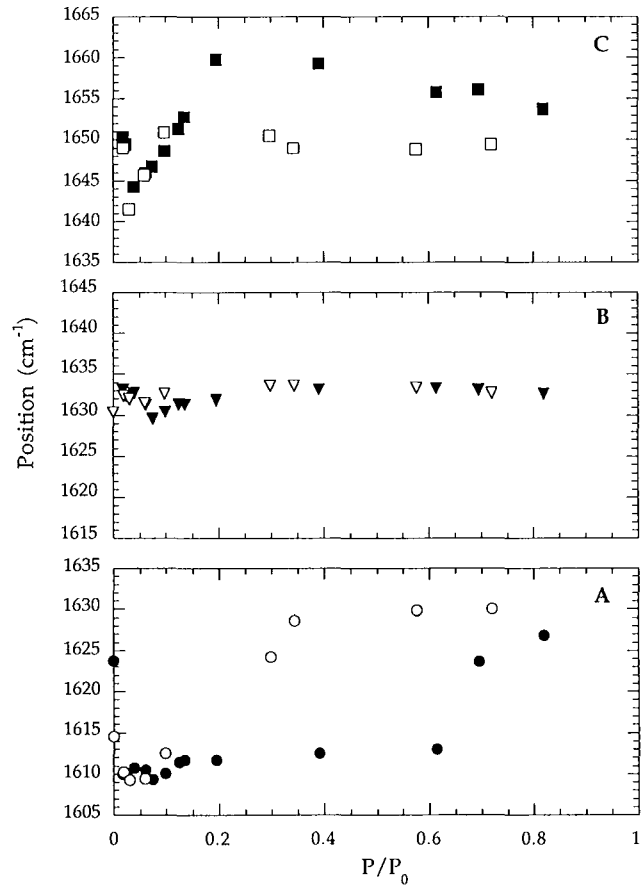


Figure III. 19. : Évolution de la position des composantes A (● en adsorption, ○ en désorption), B (▼ en adsorption, ▽ en désorption) et C (■ en adsorption, □ en désorption) en fonction de la pression relative en vapeur d'eau.

L'évolution de la position des trois composantes (Figure III. 19.) confirme les observations réalisées directement à partir des décompositions : la stabilité de la position de la composante B autour de 1630-1632 cm^{-1} ; la distinction possible de la composante A

par rapport à la composante B pour des P/P_0 inférieures à 0,65 en adsorption, et à 0,3 en désorption ; et une position plus variable pour la composante C, située globalement vers 1650 cm^{-1}.

En ce qui concerne l'évolution de la largeur à mi-hauteur des trois composantes (Figure III. 20.), elle peut varier du simple au double. Ainsi pour la composante A, elle passe de 30 cm^{-1} à plus de 60 cm^{-1} lorsque la pression relative en vapeur d'eau augmente. Des variations semblables sont observées pour la largeur à mi-hauteur de la composante B en désorption. Cependant , en adsorption, ce paramètre reste constant, autour d'une valeur de 40 cm^{-1}. Contrairement à sa position, la largeur à mi-hauteur de la composante C est relativement constante, à l'exception de la valeur finale lors de la remise sous vide de l'échantillon. On constate donc que l'étude de ce paramètre n'apporte rien de plus par rapport à ce qui a été obtenu par l'analyse graphique des décompositions.

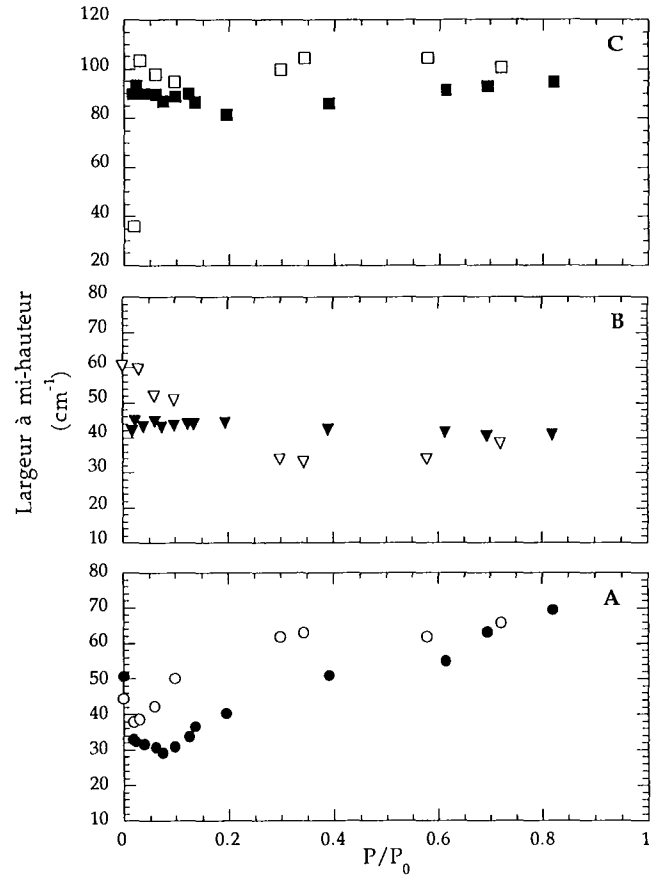


Figure III. 20. : Évolution de la largeur à mi-hauteur des composantes A (● en adsorption, ○ en désorption), B (▼ en adsorption, ▽ en désorption) et C (■ en adsorption, ❑ en désorption) en fonction de la pression relative en vapeur d'eau.

Aire relative des composantes.

Comme pour les autres paramètres, il est possible de tracer l'évolution de l'aire relative des trois composantes par rapport à l'évolution de l'aire totale du massif (Figure III. 21. et 22.). Les variations les plus importantes sont observées pour des teneurs en eau

inférieures à 10 molécules d'eau par cation en adsorption (Figure III. 21.), et à 12 molécules d'eau par cation en désorption (Figure III. 22.). La décomposition des spectres enregistrés sous vide (moins de 5 molécules d'eau par cation), est caractérisée par une aire importante de la composante correspondant aux molécules d'eau "libres" d'interaction hydrogène et appartenant à la première sphère d'hydratation des cations Cu^{2+} (100% en adsorption et 50% en désorption). Entre 5 et 12 molécules d'eau par cation, l'aire des composantes B et C augmente. ~10% du signal reste attribué à la composante A en adsorption, et cette proportion passe à ~25% en désorption. Au delà de 20 molécules d'eau par cation, la zone hachurée des graphes correspond au domaine pour lequel les positions des composantes A et B sont proches (voir Figure III. 19.).

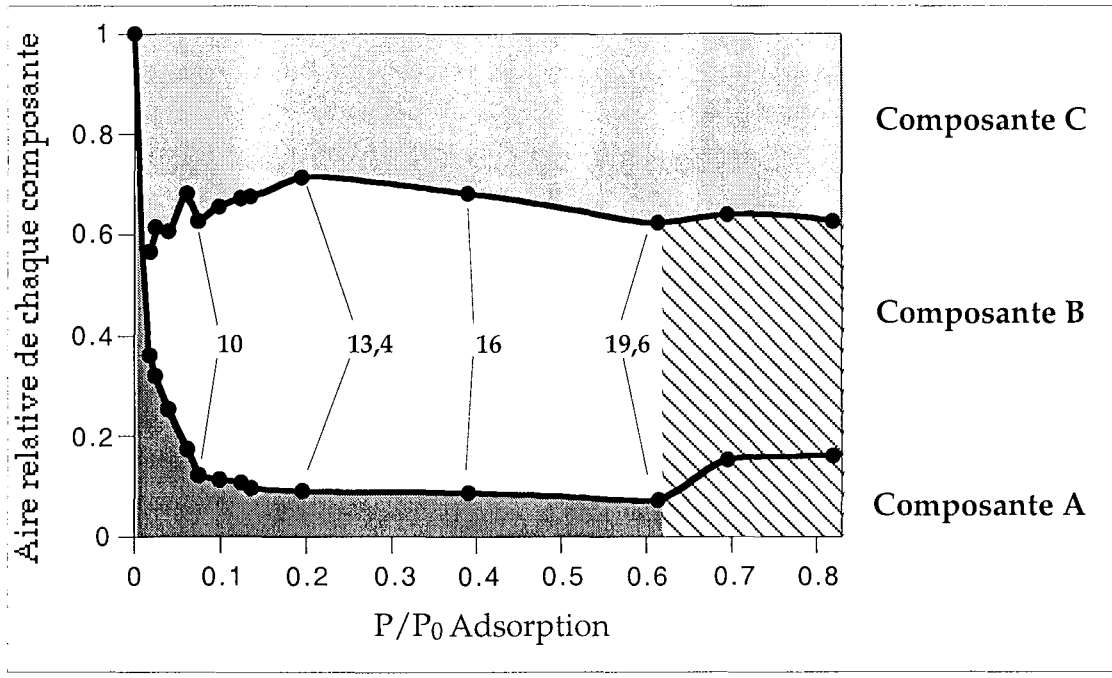


Figure III. 21. : Aire relative des différentes composantes en fonction de la pression relative en vapeur d'eau en adsorption. L'aire totale considérée est la somme des trois composantes. Certaines teneurs en eau sont indiquées (en molécules d'eau par cation). La zone hachurée correspond au domaine où il est possible de regrouper les composantes A et B.

L'interprétation de l'évolution du CR est déjà délicate, mais il serait vain de vouloir relier directement l'aire relative des composantes avec la quantité relative d'eau appartenant à chaque famille de molécules d'eau. En effet, il n'existe aucune raison pour que les coefficients d'absorption des molécules d'eau qui constituent les trois populations A, B et C soient égaux. En effet, même si les résultats cités par Carteret (1996) ne concernent que les vibrations de valence des molécules d'eau (Chapitre I. B.), il est certain que le coefficient d'absorption des molécules d'eau dans le domaine des vibrations de déformation dépend des interactions que subissent les molécules d'eau. Comme chaque population de molécules d'eau subit des interactions différentes, la répartition quantitative qui pourrait être déduite des figures III. 21. et 22. est fausse. Par analogie avec ce qui est observé dans le domaine des vibrations ν_{H2O} ,on peut faire l'hypothèse que dans le cas d'une interaction 2:1, le coefficient d'absorption molaire de la vibration δ_{H2O} de la

molécule d'eau sera plus important que celui d'une molécule d'eau libre. Cela signifie que d'une manière générale, l'importance de la composante C est surestimée par rapport aux autres composantes.

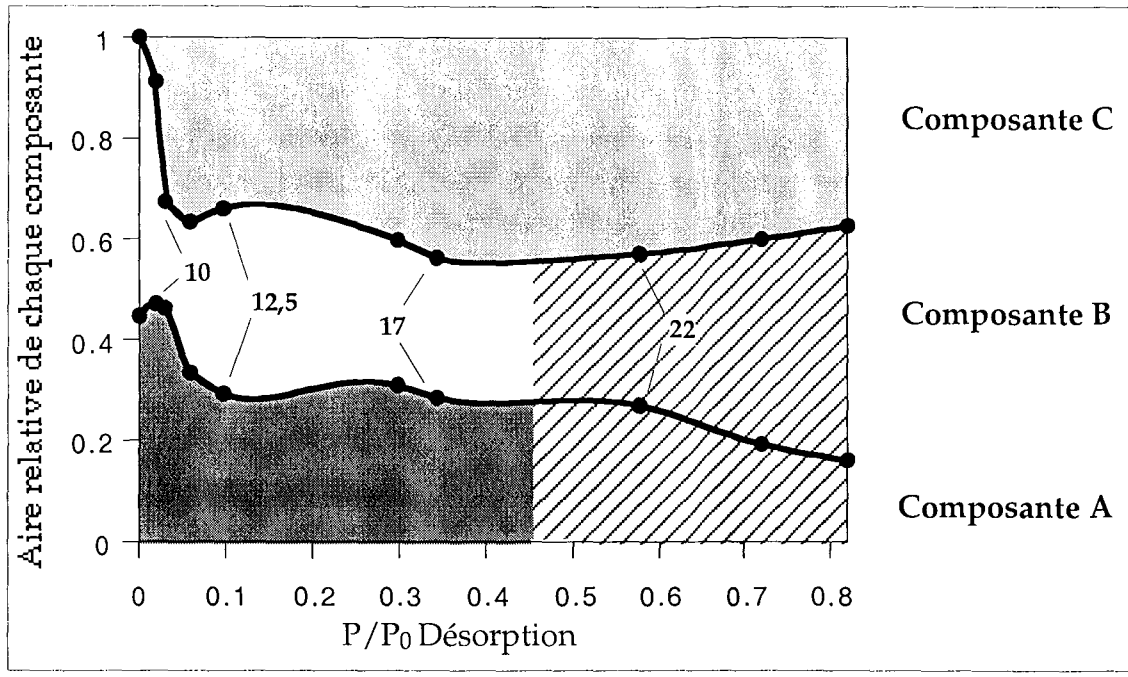


Figure III. 22. : Aire relative des différentes composantes en fonction de la pression relative en vapeur d'eau en désorption. L'aire totale considérée est la somme des trois composantes. Certaines teneurs en eau sont indiquées (en molécules d'eau par cation). La zone hachurée correspond au domaine où il est possible de regrouper les composantes A et B.

Malheureusement, même si une hypothèse est faite sur la valeur des coefficients d'absorption de chaque population de molécules d'eau, il est possible qu'elle varie avec l'état d'hydratation de la montmorillonite-Cu. Par exemple, le déplacement de la composante A implique une augmentation des interactions hydrogène subies par les molécules d'eau qui constituent cette famille d'eau. Il est fort probable que ce changement affecte également le coefficient d'absorption de ces molécules d'eau. Ce paramètre rend définitivement impossible toute interprétation des figures III. 21. et 22.

Les seules indications que peuvent donner les graphes des figures III. 21. et 22., sont les valeurs pour lesquelles une variation importante de la répartition des aires entre les différentes populations de molécules d'eau est observée, sans pouvoir en donner l'explication. Hors, il n'est pas nécessaire de tracer les figures III. 21 et 22. en plus des figures III. 12., 13. et 15. pour se rendre compte des variations importantes des aires relatives.

Que peut-on retenir de toutes ces courbes ? Il apparaît clairement que la représentation systématique de la position, de la largeur à mi-hauteur et de l'aire relative des composantes en fonction de P/P_0 n'apportent pas d'éléments supplémentaires par rapport à la description directe des résultats des décompositions. Il en est de même si ces paramètres sont tracés en fonction de la teneur en eau des échantillons. Ensuite, ce type de

représentation ne rend pas compte de la globalité de l'évolution des différentes composantes. Ainsi, il n'est pas possible de dissocier l'augmentation de la position de la composante A de son élargissement. De même, la position de la composante C ne peut s'interpréter que si l'on tient compte de la grande largeur à mi-hauteur de ce pic. Enfin, les résultats des décompositions reposent exclusivement sur un ajustement graphique des données expérimentales. À partir de ces observations, il apparaît que la présentation des décompositions graphiques est nécessaire, mais qu'elle fournit également une représentation complète des résultats. **C'est pourquoi, dans la suite de l'étude, seules les évolutions de la position et de l'aire du massif δ_{H2O} seront systématiquement représentées. Pour les composantes élémentaires, une description complète des décompositions sera effectuée.**

En conclusion, il faut reconnaître que la logique de décomposition choisie, fondée d'une part sur l'absence de contrainte sur les paramètres des composantes élémentaires, et d'autre part sur l'utilisation d'un nombre minimum de ces composantes, se révèle assez limitée. L'idée était de ne pas influencer le comportement des différentes composantes en fixant des paramètres comme la position des bandes, afin de tirer des décompositions des informations propres à l'évolution des spectres expérimentaux. Cependant, certains résultats posent des problèmes. Ainsi, les modifications en position des composantes (comme celle observée pour la composante A), ne peuvent pas être complètement interprétées. S'agit-il en fait d'un artéfact de la décomposition dû au nombre limité de composantes, ou à un réel changement en position de la composante A ? De plus, cette modification peut s'expliquer par la disparition d'une composante au profit d'une nouvelle. Il apparaît également que pour une allure similaire du massif δ_{H2O}, il est possible d'obtenir deux décompositions différentes. Compte tenu de ces limitations, les résultats des décompositions doivent être considérés au mieux comme des tendances. Pour la montmorillonite-Cu, l'analyse des décompositions du massif δ_{H2O} permet cependant de confirmer clairement l'existence de deux populations de molécules d'eau, et d'en envisager une troisième. Une population de molécules d'eau est en interaction avec le cation compensateur, relativement libre de liaison hydrogène ; une autre représente une eau de "type eau liquide" entre les sphères d'hydratation des cations ; et la troisième est constituée par des molécules liées par interaction hydrogène avec les oxygènes basaux voisins des sites de substitutions tétraédriques du feuillet, ou dont l'un des OH est engagé dans une liaison hydrogène forte. Globalement, la décomposition du massif δ_{H2O} se fait avec la composante A + la composante B pour les teneurs en eau les plus faibles, puis avec la composante B + la composante C pour les plus fortes teneurs en eau. L'étude des spectres obtenus sur d'autres montmorillonites homoioniques devrait permettre de confirmer l'existence des trois populations de molécules d'eau mise en évidence pour la montmorillonite-Cu (Chapitre IV.). Il faut souligner que l'orientation moyenne de

l'ensemble de ces molécules d'eau peut jouer un rôle dans les variations de l'aire du massif δ_{H2O}, et ce paramètre pourrait bien être relié à la variation de la distance interlamellaire. Dans la suite du chapitre, ces interprétations sont complétées par l'observation du massif des vibrations d'élongations des molécules d'eau adsorbées (ν_{H2O}).

III. C. Étude du domaine des vibrations d'élongation des molécules d'eau (ν_{H2O}).

III. C. 1. Résultats expérimentaux.

Le domaine des vibrations d'élongation des molécules d'eau adsorbées sur la montmorillonite-Cu (ν_{H2O}) recouvre partiellement le massif des vibrations d'élongation des hydroxyles du réseau (ν_{OH}). Ces dernieres se présentent sous la forme d'un massif relativement étroit centré sur 3636 cm^{-1} à l'état sec. La forte augmentation de l'absorbance vers 3700 cm^{-1} est expliquée par l'effet Christiansen (voir chapitre I.).

Le massif ν_{H2O} est beaucoup plus large (Figure III. 23.). Deux bandes de faible intensité sont distinguées vers 3386 et 3517 cm^{-1}. Avec l'augmentation de la pression relative en vapeur d'eau, le massif des vibrations ν_{H2O} augmente en intensité sur une large gamme de nombres d'onde, avec des maxima à 3384, 3227 et 3017 cm^{-1}.

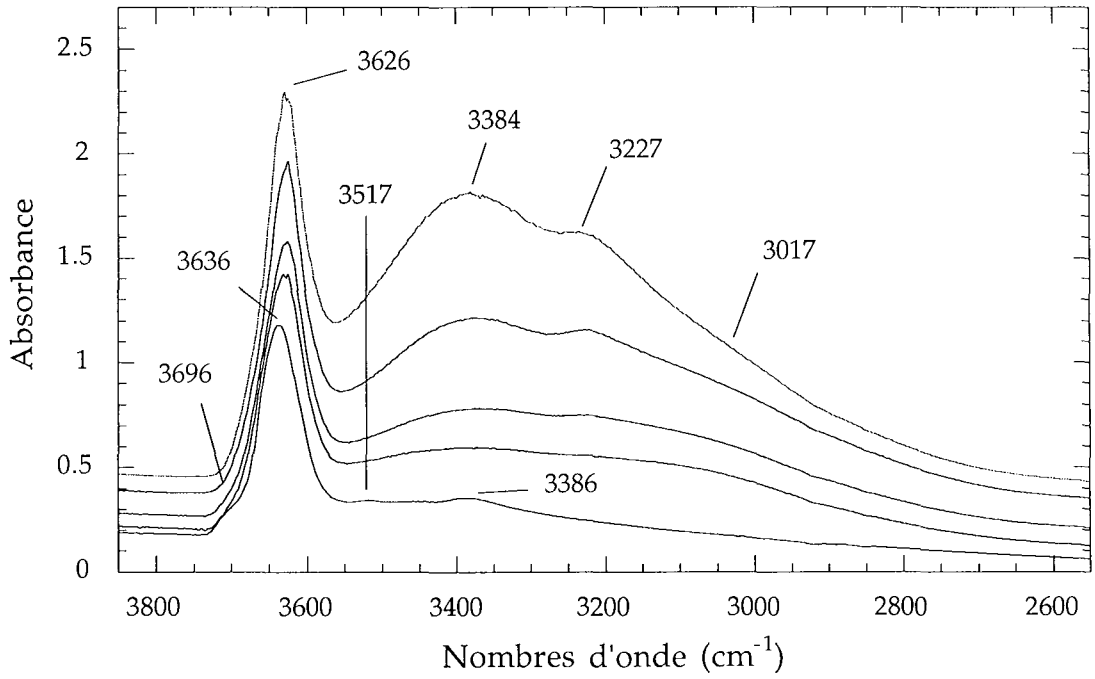


Figure III. 23. : Massif des vibrations d'élongations ν_{H2O} et ν_{OH} pour la montmorillonite-Cu en adsorption, avec de bas en haut sous vide dynamique puis P/P_0 = 0,04 - 0,10 - 0,40 et 0,82.

Entre l'état initial et P/P_0 = 0,1 le signal IR augmente principalement vers 3380 et 3100 cm^{-1} (Figure III. 23.). Pour les P/P_0 supérieures à 0,1, l'augmentation d'intensité se fait surtout vers 3385 cm^{-1}, avec l'apparition d'un maximum secondaire vers 3227 cm^{-1}. On constate sur le spectre enregistré P/P_0 = 0,82 un léger épaulement vers 3017 cm^{-1}.

En désorption, l'évolution du massif ne fait pas apparaître de composantes supplémentaires par rapport à celles qui sont observées en adsorption (Figure III. 24.). La seule différence est obtenue pour le spectre final, lors de la remise sous vide de la montmorillonite-Cu, avec un épaulement supplémentaire vers 3289 cm^{-1}.

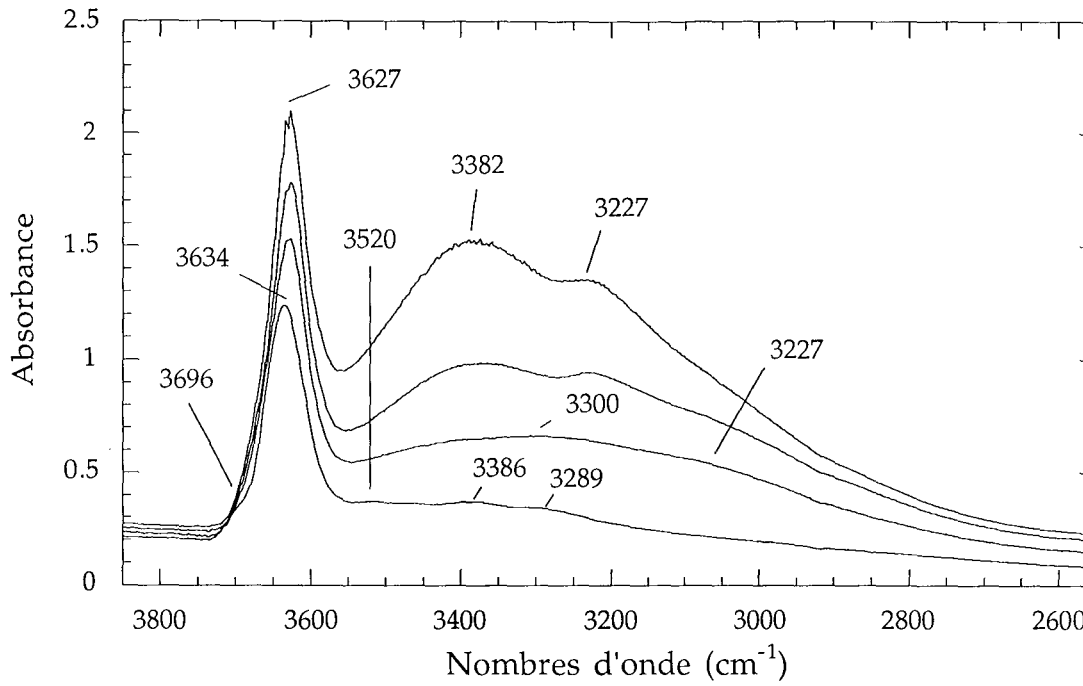


Figure III. 24. : Massif des vibrations élongations ν_{H2O} et ν_{OH} pour la montmorillonite-Cu en désorption, avec de bas en haut sous vide dynamique puis P/P_0 = 0,06 - 0,30 et 0,72.

Le massif contenant les bandes ν_{OH} des hydroxyles du réseau se déplace de 3636 à 3626 cm^{-1} en adsorption, et de 3627 à 3634 cm^{-1} en désorption. Pour déterminer si le déplacement et l'augmentation en intensité de ce massif sont dus à des vibrations de molécules d'eau, ou à des modifications des vibrations ν_{OH} , une expérience avec de la vapeur de D_2O a été réalisée.

III. C. 2. Effets de l'échange H_2O/D_2O.

Contrairement au protocole expérimental mis en oeuvre par Prost (1975), un échange complet des molécules d'eau adsorbées sur la montmorillonite-Cu est effectué. Pour cela, l'échantillon est préalablement mis sous vide pour diminuer la quantité d'eau H_2O résiduelle (Figure III. 25. a), puis il est mis en contact avec une source de D_2O à un P/P_0 = 0,016 (Figure III. 25. b). Dans le domaine des vibrations d'élongation, l'adsorption de vapeur de D_2O se traduit par l'apparition d'un massif dont le maximum est à 2530 cm^{-1}. La bande δ_{D2O} est située vers 1195 cm^{-1} mais l'intensité du massif des vibrations d'élongation Si-O empêche l'observation de cette composante. La disparition du massif des vibrations δ_{H2O} et l'absence de bande supplémentaire vers 1420-30 cm^{-1} indiquent que l'échange H_2O/D_2O est complet. On constate le déplacement du massif des vibrations ν_{H2O} vers des nombres d'onde plus petits. Théoriquement, ce décalage peut être calculé en divisant la position des bandes de vibrations des molécules H_2O par 1,36. Les massifs des vibrations ν_{OH} et ν_{D2O} vont donc être séparés. Cependant, avant d'analyser l'évolution du

massif ν_{D2O} en fonction de l'état d'hydratation de la montmorillonite-Cu, il faut vérifier que ce massif ne contient aucune composante due à des vibrations ν_{OD}.

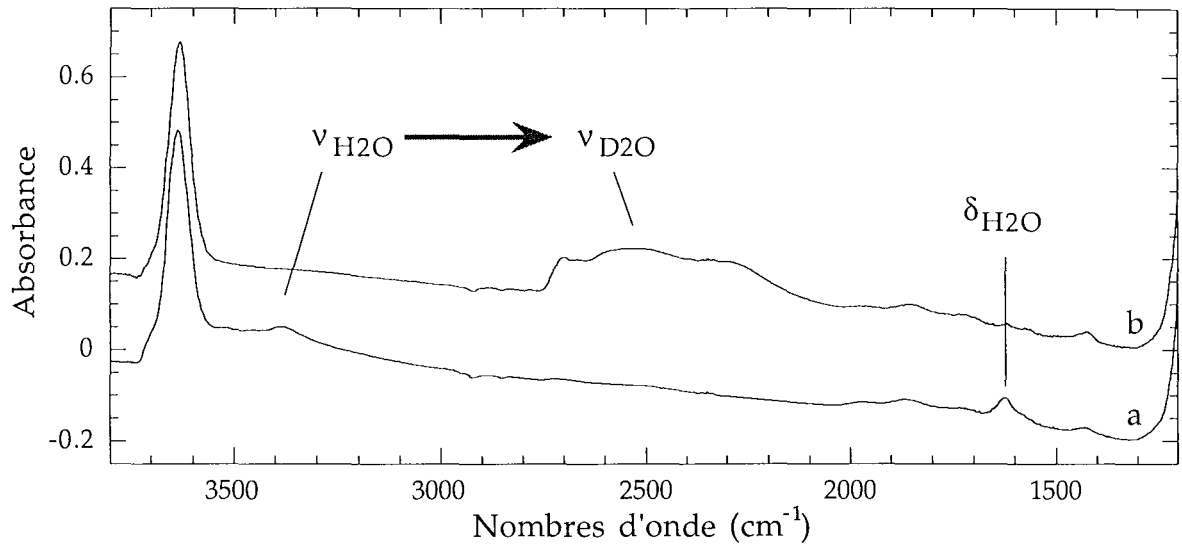


Figure III. 25. : Effet de la deutération sur la montmorillonite-Cu, avec a : le spectre enregistré sous vide dynamique et b : à P/P_0=0,016.

En effet, il est possible que la deutération de l'échantillon affecte également des hydroxyles de la couche octaédrique du réseau. Dans la plupart des études impliquant une deutération partielle ou totale des molécules d'eau adsorbées, les auteurs ne signalent aucun échange des -OH en -OD (Chaussidon et Prost, 1968 ; Prost, 1975 ; Suquet et al., 1977 ; Fornès et al., 1980 ; Suquet et al., 1982 ; Mulla et Low, 1983 ; Sposito et al., 1983). Ainsi, Chaussidon et Prost (1968) considèrent que cet échange est trop lent pour être observé. Cependant, les résultats expérimentaux de Touillaux et al. (1960) et surtout ceux de Russell et Farmer (1971) semblent indiquer qu'un échange partiel est possible. Pour ces derniers, l'échange est favorisé avec la dissociation des molécules d'eau (H_2O ou D_2O) impliquée par le cation compensateur. Ainsi, il est impossible de distinguer un échange dans une montmorillonite-Na, mais une partie des OH de réseau sont échangés en groupes OD dans une montmorillonite-Al, et plus lentement dans une montmorillonite-Mg. Dans des conditions beaucoup plus agressives (échantillons plongés dans du D_2O bouillant pendant 2 jours), Cariati et al. (1983), font apparaître des groupements OD à la place des OH du réseau sur des montmorillonites homoioniques. Même si les conditions expérimentales sont ici beaucoup moins sévères que celles de Cariati et al. (1983), la durée de l'expérience (3 à 4 semaines) et le fort pouvoir polarisant du Cu^{2+} implique de vérifier l'absence d'échange OH/OD.

La comparaison des spectres enregistrés sous vide avant la deutération de l'échantillon, et après le cycle d'adsorption-désorption de vapeur de D_2O, montre que le massif des vibrations ν_{OH} centré sur 3636 cm^{-1} ne semble pas affecté (Figure III. 26.). Seule une légère diminution du signal vers 3690-80 cm^{-1} est constatée, qui peut s'expliquer par la diminution du signal vers 3500 cm^{-1}.

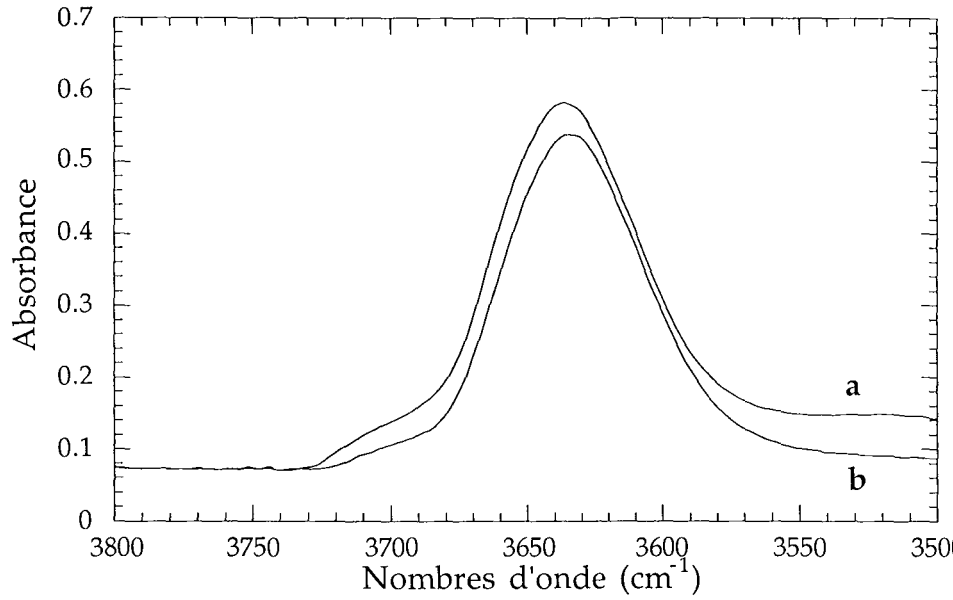


Figure III. 26. : Comparaison des vibrations d'élongation des hydroxyles du réseau, pour la montmorillonite-Cu sous vide avec a : H_2O résiduelle, et b : D_2O résiduelle.

L'examen des vibrations de déformation des OH du réseau avant et après le cycle d'adsorption-désorption de D_2O confirme l'absence de deutération des hydroxyles octaédriques du réseau (Figure III. 27). Les modifications entre les deux spectres sont minimes. On constate seulement une très légère diminution de l'intensité du signal vers 849 cm^{-1} , ainsi qu'un affinement de la bande vers 889 cm^{-1} (Figure III. 27.)

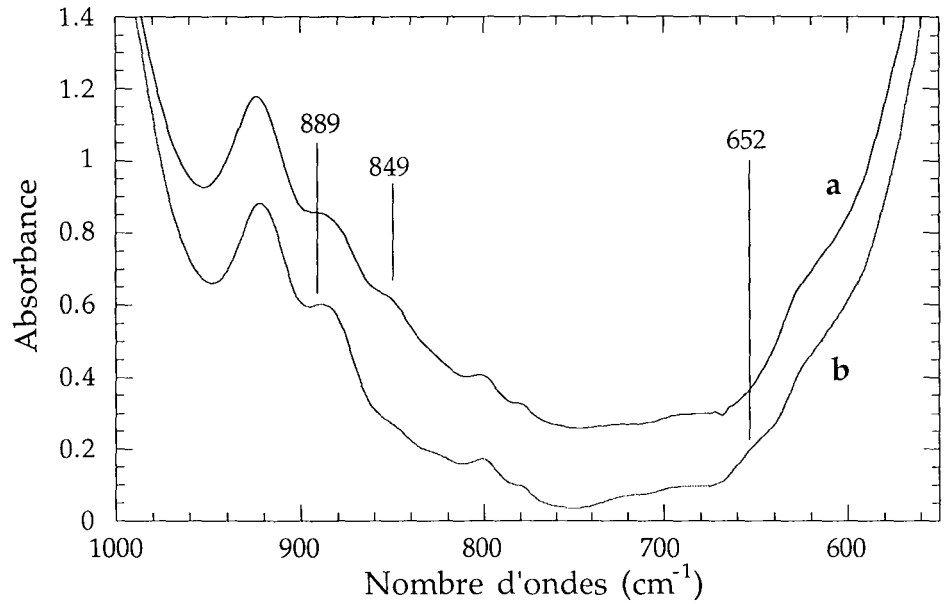


Figure III. 27. : Comparaison des vibrations de déformation des hydroxyles du réseau, pour la montmorillonite-Cu sous vide avec a : H_2O résiduelle, et b : D_2O résiduelle.

La modification du signal vers 850 cm^{-1} a déjà été observée par Russell et Farmer (1971). La bande δ_{OD} correspondante devrait se situer vers 624 cm^{-1}, or elle est absente sur le spectre b. Les changements qui affectent la composante vers 850 cm^{-1} s'expliquent par

ceux de la composante vers 889 cm^{-1}. L'épaulement visible vers 652 cm^{-1} est donc attribuable à la légère diminution de l'intensité de la bande à 889 cm^{-1}. Cependant, l'échange apparaît très limité, et en accord avec les résultats de la littérature, on considère qu'il peut être négligé. Par conséquent, l'intégralité du signal compris entre 2800 et 2000 cm^{-1} est attribué à des vibrations de valence des molécules D_2O adsorbées sur la montmorillonite-Cu.

Notons que la composante vers 850-840 cm^{-1} est attribuée dans la littérature à une vibration δ_{AlMgOH} (Farmer, 1974 ; Sposito et al., 1983 ; Petit et al., 1992). Comme sur le massif des vibrations ν_{H2O} une légère modification est visible vers 3690-3680 cm^{-1}, Russell et Farmer (1971) ont attribué une partie du signal hautes fréquences du massif des vibrations ν_{OH} à une bande du type ν_{AlMgOH}. Cette attribution sera discutée dans la partie III. D.

III. C. 3. Résultats expérimentaux avec la vapeur de D_2O.

Dans la suite de ce chapitre, les vibrations d'élongation des molécules de D_2O adsorbées sur la montmorillonite-Cu sont désignées par ν_{D2O}. Cette notation regroupe les vibrations d'élongation couplées des molécules de D_2O, mais également les vibrations d'OD découplés.

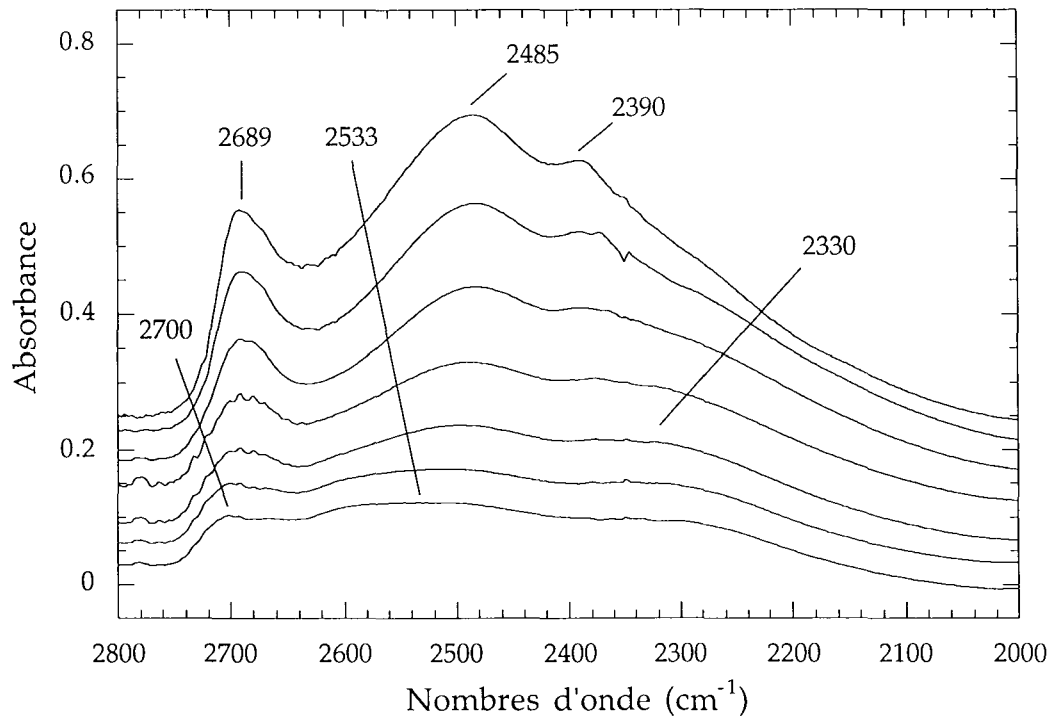


Figure III. 28. : Évolution du massif des vibrations d'élongation des molécules D_2O lors de l'adsorption sur la montmorillonite-Cu. Avec de bas en haut, P/P_0=0,016 - 0,024 - 0,05 - 0,10 - 0,20 - 0,50 et 0,75.

Trois maxima sont observés sur le massif des vibrations ν_{D2O}, et ceci quelle que soit la pression relative (Figure III. 28.). On distingue une composante hautes fréquences, dont la position passe de 2700 cm^{-1} sous vide dynamique, à 2689 cm^{-1} à P/P_0= 0,75. L'allure du spectre entre 2720 et 2640 cm^{-1} à P/P_0=0,024, suggère l'existence de plusieurs composantes dans cette partie du massif. La seconde composante est la plus intense pour les plus forts états d'hydratation. Sa position augmente de 2533 cm^{-1} à 2485 cm^{-1} avec l'augmentation de la teneur en eau. Cette partie du massif des vibrations ν_{D2O} correspond à la bande ν_{H2O} centrée sur 3384 cm^{-1} (Figure III. 23. et 24.). L'évolution du massif ν_{D2O} se caractérise également par la présence d'une troisième composante située vers 2300-2350 cm^{-1}. On constate que l'intensité de cette bande est particulièrement importante dès les premières valeurs de P/P_0. L'évolution de la position de cette composante en fonction de P/P_0 est plus difficile à déterminer. Il faut prendre en compte l'évolution de la composante principale. De plus, la soustraction du signal impliqué par le CO_2 atmosphérique centré sur 2340 cm^{-1}, complique l'observation de cette partie du massif ν_{D2O}. Une soustraction trop importante peut entraîner l'apparition d'un creux vers 2350 cm^{-1}, d'où la résolution d'un maximum autour de cette position. La bande pointée vers 2390 cm^{-1}, doit donc être considérée avec précaution.

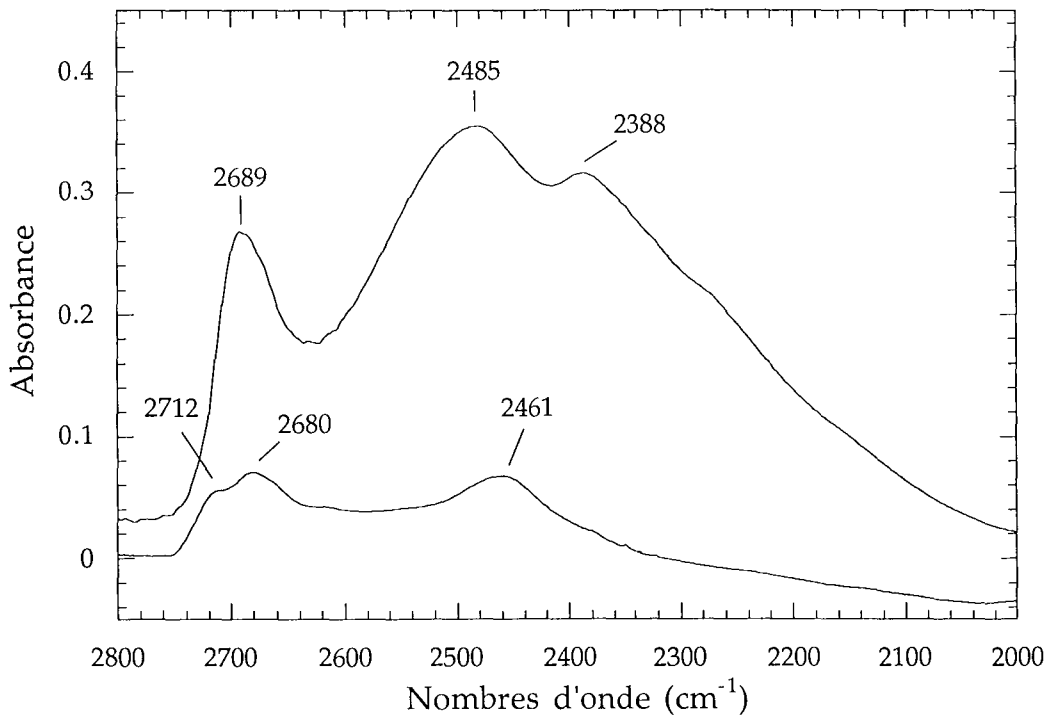


Figure III. 29. : Évolution du massif des vibrations d'élongation des molécules D_2O lors de la désorption sur la montmorillonite-Cu. Avec en haut, P/P_0=0,3 et en bas, sous vide dynamique.

En désorption (Figure III. 29.), les mêmes évolutions sont constatées, mais le spectre obtenu lors de la remise sous vide de l'argile présente des différences avec celui enregistré à P/P_0 = 0,016. Une bande est nettement visible vers 2461 cm^{-1}. La bande hautes fréquences fait apparaître deux composantes centrées sur 2712 et 2680 cm^{-1}. Le maxima mal résolu vers 2605 cm^{-1} est à mettre en relation avec l'intensité du massif des vibrations ν_{H2O} vers 3520 cm^{-1} (Figure III. 24.).

III. C. 4. Décompositions du massif ν_{D2O}.

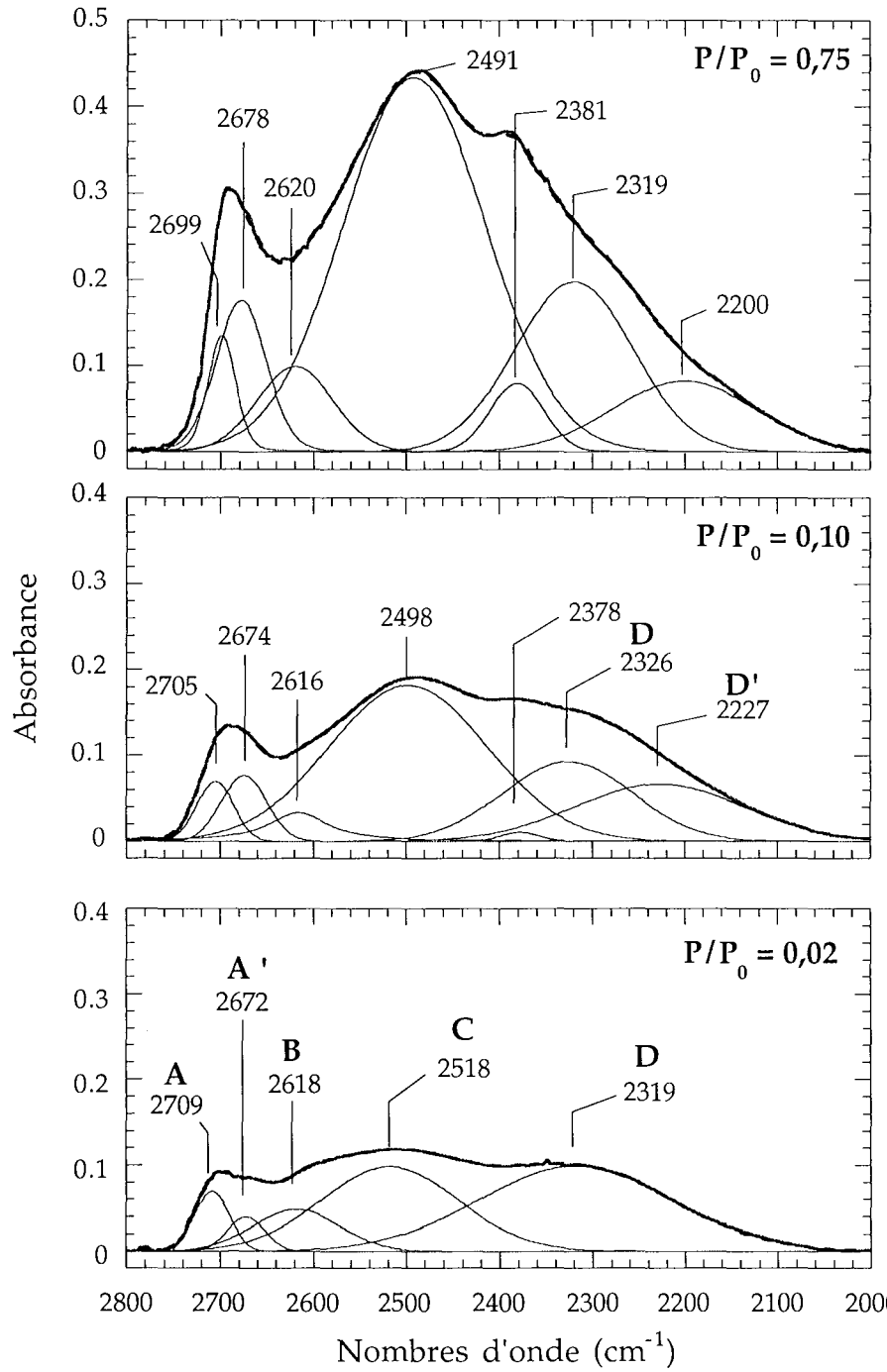


Figure III. 30. : Décompositions du massif ν_{D2O} en adsorption pour la montmorillonite-Cu, avec de bas en haut P/P_0 = 0,02 - 0,1 et 0,75.

Comme pour le massif δ_{H2O}, l'objectif est d'obtenir la meilleure décomposition possible avec le minimum de bandes élémentaires. Dans le cas du massif des vibrations de déformation, trois composantes principales suffisent pour rendre compte de l'ensemble des données acquises en adsorption et en désorption. Pour le massif des vibrations ν_{D2O}, les décompositions obtenues sur les spectres enregistrés lors de l'adsorption nécessitent au minimum l'emploi de 5 composantes (Figure III. 30.), principalement à cause de la largeur

du domaine considéré. Ce nombre est comparable aux cinq bandes distinguées par Bishop et al. (1994). Par ailleurs, Walrafen (1972, 1974) a proposé une décomposition du massif ν_{H2O} de l'eau liquide (spectre Raman), en utilisant quatre ou cinq composantes (Chapitre I. B. 2. 3.).

La décomposition impose la distinction de deux composantes hautes fréquences à ~2705 et ~2675 cm^{-1} (A et A'), et de trois autres composantes (B, C et D) respectivement à 2618, 2518 et 2319 cm^{-1}. Sur les spectres enregistrés aux plus faibles valeurs de P/P_0, l'aire de la composante D est aussi élevée que l'aire des composantes B et C réunies. Avec l'augmentation de la teneur en eau de la montmorillonite-Cu, les modifications sont surtout visibles sur les composantes A', C et D. La composante D devenant très large, et l'allure du massif étant de plus en plus asymétrique vers les basses fréquences, il est nécessaire d'introduire une seconde composante basses fréquences pour rendre compte de l'allure particulière du massif des vibrations ν_{D2O} (D', figure III. 30.). Pour les états les plus hydratés, l'augmentation de l'intensité se reporte sur toutes les composantes, avec un changement plus marqué pour les composantes B, C et D. La présence de la composante D' semble confirmée par l'observation vers 2200 cm^{-1} d'un léger épaulement sur le spectre enregistré à P/P_0 = 0,75. L'aire de cette bande D' semble relativement insensible à l'augmentation de la teneur en eau. On note la présence d'une composante peu intense vers 2381 cm^{-1}, dont l'évolution semble indépendante du reste du massif. On constate enfin que l'intensité des composantes hautes fréquences augmente même pour les plus forts états d'hydratation.

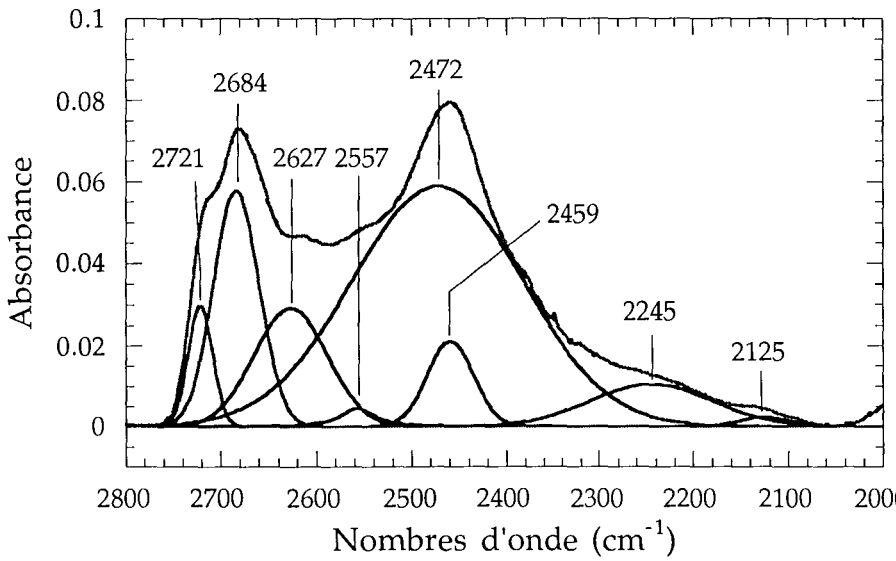


Figure III. 31. : Décomposition du massif enregistré en désorption lors de la remise sous vide de la montmorillonite-Cu.

En désorption, les décompositions ne donnent pas d'informations supplémentaires par rapport à celles obtenues en adsorption. On retrouve les trois groupes de composantes, A et A', B et C, et D et D'. La seule différence est observée lorsque la montmorillonite-Cu est remise sous vide à la fin du cycle d'adsorption-désorption de

vapeur de D_2O avec la présence d'un maximum très bien résolu centré sur 2460 cm^{-1} (Figure III. 31.). On remarque également une diminution de l'intensité du massif vers les basses fréquences, qui implique une disparition presque complète des composantes D et D'.

Il est important de souligner que ces résultats ne sont qu'indicatifs. La largeur et l'intensité du massif rendent la décomposition du domaine des vibrations ν_{D2O} très versatile.Les intensités des différentes composantes peuvent être modifiées sans diminuer la qualité de l'ajustement entre le spectre expérimental et la courbe recomposée. Tout comme le domaine des vibrations ν_{H2O} (Carteret, 1999), les bandes du domaine des vibrations ν_{D2O} peuvent présenter des variations importantes de leur coefficient d'absorption, ce qui complique encore l'interprétation de ce domaine. La décomposition met toutefois en évidence l'existence de trois groupes de bandes, avec notamment deux composantes hautes fréquences. Il faut reconnaître que l'observation des spectres expérimentaux, et des soustractions qui peuvent être obtenues, apportent des informations identiques.

III. C. 5. Discussion et interprétations.

Comme on l'a indiqué dans le chapitre I., le protocole expérimental mis en oeuvre dans l'expérience précédente ne permet pas de faire la distinction entre les vibrations d'élongation de la molécule d'eau (antisymétriques ou symétriques) et les vibrations d'élongation d'un OH de la molécule d'eau. En revanche, les expériences réalisées par Prost (1975) sur des hectorites divalentes permettent de déterminer que les molécules d'eau ont la symétrie C_{2v} dans les échantillons faiblement hydratés, et qu'avec l'augmentation de la teneur en eau, une partie de celles-ci acquièrent une symétrie C_s. Les composantes hautes fréquences qui sont également présentes sur les spectres présentés par Prost (1975) correspondent à des molécules d'eau qui sont orientées perpendiculairement au plan (a,b) des feuillets. Ces éléments vont être pris en compte pour l'interprétation des différentes composantes mises en évidence par décomposition. L'ensemble des données (spectres expérimentaux, soustractions spectre à spectre (non présentées) et décompositions) permettent de considérer trois domaines principaux, composés de une ou plusieurs bandes élémentaires.

III. C. 5. 1. Les composantes basses fréquences D et D' (vers 2100-2400 cm^{-1})

La décomposition nécessite deux composantes (D et D') pour cette partie du massif ν_{D2O}. Ce signal basses fréquences peut être attribué en partie à une harmonique du massif des vibrations de déformation des molécules d'eau, $2*\delta_{D2O}$. Cette interprétation est

souvent donnée pour expliquer l'épaulement vers 3220-3250 cm^{-1} sur le massif ν_{H2O} des molécules d'eau adsorbées sur des argiles (Farmer et Russell, 1964 ; Poinsignon, 1977 ; Prost, 1975 ; Johnston, 1992). L'intensité inhabituelle de cette harmonique est expliquée par un phénomène de résonance de Fermi entre la bande $2*\delta_{D2O}$ et une bande de vibration d'élongation de la molécule d'eau (Eizenberg et Kauzmann, 1969). Il est acquis qu'une partie des composantes D et D' doit être attribuée de cette manière. Cependant, compte tenu de la position des composantes (entre 2200 et 2326 cm^{-1} au lieu des $2*\delta_{D2O}$ = 2380 cm^{-1} attendus), et de leur aire importante pour les états d'hydratation inférieurs à P/P_0 = 0,1 (même en tenant compte d'un coefficient d'absorption molaire plus fort que pour les autres composantes), il est nécessaire de considérer d'autres attributions.

Leur position relativement basse indique que ces composantes correspondent à des vibrations ν_{D2O} de molécules d'eau en interaction hydrogène forte. L'existence de ces composantes peut alors être mise en relation avec la composante C du massif des vibrations δ_{H2O}, vers 1645-1650 cm^{-1}. Les attributions proposées pour cette composante δ_{H2O} peuvent donc s'appliquer aux composantes D et D'.

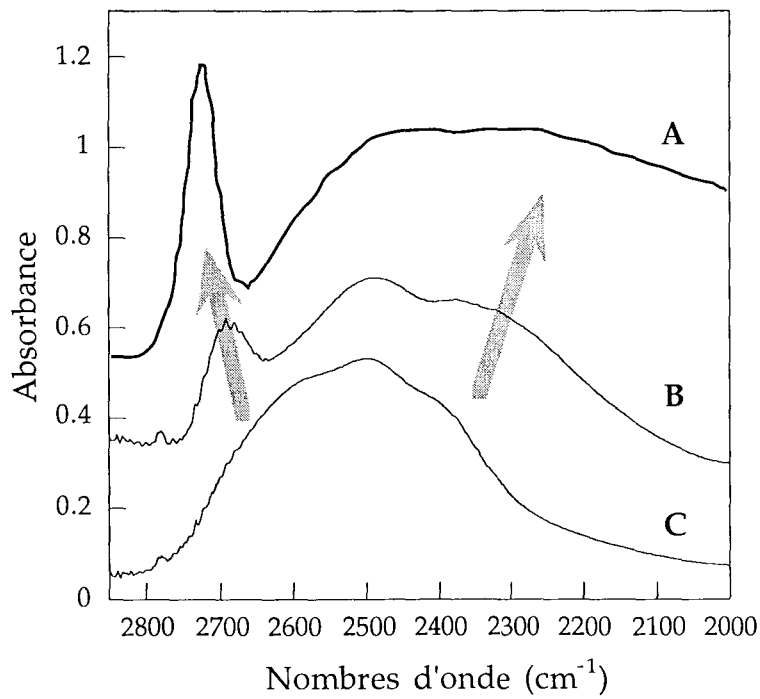


Figure III. 32. : Comparaison entre (A) le spectre IV de la figure I. 28. (les positions ont été multipliées par 1,36, d'après Zecchina et al., 1996) ; le domaine des vibrations ν_{D2O} à P/P_0 = 0,1 sur la montmorillonite-Cu (B) ; et (C) le domaine des vibrations ν_{D2O} à l'état liquide entre deux lames de ZnSe.

Cependant, comme ces composantes sont présentes pour les plus faibles états d'hydratation de la montmorillonite-Cu (à l'exception des spectres enregistrés sous vide), il est plus probable qu'elles correspondent aux hydroxyles engagés dans des liaisons hydrogène fortes selon les schémas I et III de la figure I. 22., proposés par Yariv (1992). La configuration de type I serait principalement rencontrée pour les états faiblement

hydratés, et la configuration de type III, pour les états les plus hydratés. Il est alors particulièrement intéressant de comparer les spectres de l'eau adsorbée sur la montmorillonite-Cu et ceux obtenus par Zecchina et al. (1996) (voir chapitre I. D., figure I. 28.). L'allure générale des spectres simulés dans le domaine des élongations présente des similitudes avec celle observée pour la montmorillonite-Cu (Figure III. 32.). Comme on l'a déjà indiqué, il est peu probable que des ions H_3O^+ ou des clusters du type $H^+(H_2O)_n$ soient présents en quantité suffisante pour être distingués par spectroscopie IR dans le cadre de nos expériences. Cependant, les allures comparables des spectres simulés par Zecchina et al. (1996), et de ceux de l'eau adsorbée sur la montmorillonite-Cu montrent que la dissociation des molécules d'eau peut expliquer l'apparition du signal vers 2300-2200 cm^{-1} entre le spectre des molécules de D_2O adsorbées sur la montmorillonite-Cu et le spectre du D_2O liquide. Sur les spectres simulés, la composante hautes fréquences s'explique par la présence d'hydroxyles libres de toute interaction. Cette interprétation des composantes A et A' sera développée dans un paragraphe suivant.
En conclusion, en plus du phénomène de résonance de Fermi entre une bande ν_{D2O} et la seconde harmonique de la bande δ_{D2O}, l'hypothèse retenue pour expliquer l'intensité des composantes basses fréquences du massif ν_{D2O} est la mise en place de liaisons hydrogène fortes sous l'influence de la dissociation des molécules d'eau due aux cations compensateurs. Cette interprétation est parfaitement en accord avec la corrélation proposée par Poinsignon (1977) entre le pKa des molécules d'eau résiduelles et le pouvoir polarisant des cations compensateurs (Figure I. 27.). À partir de données de RMN, sur une montmorillonite-Na et une hectorite, Hecht et Geissler (1970, 1973) et Hougardy et al. (1976) ont interprété leurs résultats en prenant en compte la dissociation des molécules d'eau. Pour Hecht et Geissler (1970), il existe seulement 40 % de l'eau interlamellaire sous forme de molécule H_2O. Toutefois, l'aire relative de ces composantes basses fréquences n'implique pas forcément que de nombreuses molécules d'eau soient dans cette configuration, car compte tenu des interactions hydrogène qu'elles subissent, leur coefficient d'absorption est plus grand que pour les autres molécules d'eau (voir Chapitre I. B., Carteret, 1999). Donc comme pour la composante C du massif des vibrations δ_{H2O}, l'origine de ce signal basses fréquences du massif ν_{D2O} ne peut concerner qu'un nombre restreint de molécules d'eau.

III. C. 5. 2. La composante principale C (~2520-2490 cm^{-1}).

La composante principale a une position légèrement inférieure à celle des vibrations d'élongation des molécules d'eau à l'état liquide (~2530 cm^{-1}). Avec l'augmentation de la teneur en eau de l'échantillon, le maximum du massif ν_{D2O} passe de 2533 à 2485 cm^{-1}, soit de 3445 à 3380 cm^{-1} pour les vibrations d'élongation des molécules H_2O. Cette diminution de la position du maximum du massif est en accord avec l'augmentation de la position du

massif δ_{D2O}. Elle correspond à la mise en place de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau adsorbées, avec l'augmentation de la teneur en eau de la montmorillonite-Cu. Cependant, on est loin d'avoir un massif des vibrations ν_{D2O} similaire à celui obtenu avec l'eau à l'état solide. On retrouve ici un élément qui confirme que l'eau dans l'espace interfoliaire n'a pas une organisation tendant vers celle de la glace. La position de cette composante traduit plutôt une structure d'eau liquide, en accord avec les résultats de diffusion de neutrons (Powell et al., 1997). Toutefois, l'importance des deux autres domaines considérés montre que l'on ne peut pas résumer aussi simplement l'organisation des molécules d'eau adsorbée. En particulier, la comparaison des domaines de vibrations ν_{D2O} du D_2O liquide et du D_2O adsorbé sur la montmorillonite-Cu montre clairement l'existence d'un massif hautes fréquences pour l'eau adsorbée sur l'argile (Figure III. 32.).

III. C. 5. 3. Les composantes hautes fréquences A, A' et B (~2750-2600 cm^{-1}).

La présence de ces composantes est l'élément le plus intéressant à retenir de l'observation du domaine des vibrations ν_{D2O}. L'augmentation de l'intensité du massif centré vers 2685 cm^{-1} (soit 3652 cm^{-1} pour une composante ν_{H2O}) avec l'augmentation de la teneur en eau de l'échantillon, confirme sans ambiguïté l'attribution de ces composantes hautes fréquences à des vibrations d'élongation des molécules d'eau adsorbées. En effet, si cette bande correspondait uniquement à un échange OH/OD du réseau, l'intensité de la composante ν_{OH} correspondante serait beaucoup plus faible à la fin de l'expérience. Or, l'intensité du massif ν_{OH} est quasiment identique sur le spectre enregistré sous vide avant la deutération, et sur celui enregistré sous vide dynamique à la fin de l'expérience (Figure III. 27.).

Les trois composantes à 2710-2700 cm^{-1}, 2672-2678 cm^{-1} et 2618-2627 cm^{-1} sont donc attribuées à des vibrations ν_{D2O} . La position de ces composantes indique que les hydroxyles de ces molécules d'eau sont relativement libres de toute interaction hydrogène. La présence d'une bande hautes fréquences avait déjà été constatée sur des hectorites ou des saponites (Russell et Farmer [2] ; Prost, 1975). Pour les montmorillonites, elle a été suggérée par Farmer et Russell (1971) ou Poinsignon (1977), mais sa résolution nécessitait l'utilisation du D_2O. Ainsi, Chaussidon et Prost (1968) ont observé une bande ν_{D2O} vers 2690 cm^{-1} sur une montmorillonite-Li. **L'expérience réalisée ici avec la montmorillonite-Cu confirme l'existence de deux composantes ν_{H2O} au sein du massif des vibrations d'élongation des OH du réseau vers 3680-3665 et 3629-3637 cm^{-1}, qui sont présentes à tous les stades de l'hydratation.** Ces composantes doivent donc être prises en compte dans une décomposition du massif des vibrations ν_{OH} des hydroxyles du réseau,

---

[2] Russell et Farmer (1964), Farmer et Russell (1967), Farmer et Russell (1971), Farmer (1971), Russell et Farmer (1971)

ce qui n'est généralement pas le cas dans la littérature (Petit et al., 1992 ; Madejova et al., 1992).

La décomposition met également en évidence trois composantes ν_{D2O} dont les positions sont supérieures à 2600 cm^{-1}, alors que les auteurs en distinguent souvent une seule dans les montmorillonites vers 2680-2690 cm^{-1} (Farmer et Russell, 1971, Sposito et al., 1973). Pour une hectorite-Ca, Prost (1975) propose l'existence de deux composantes hautes fréquences vers 2690 et 2610 cm^{-1} lorsque l'échantillon est mis sous vide (soit environ 7 molécules d'eau par cation), et vers 2685 et 2600 cm^{-1} lorsque la teneur en eau est de 8% (soit environ 11 molécules d'eau par cation). Ces deux composantes peuvent être reliées sur les spectres présentés ici respectivement au massif centré vers 2685 cm^{-1}, et à la composante vers 2618-2627 cm^{-1}. Cependant, par rapport à l'interprétation donnée par Prost (1975) (voir Figure I. 32.), la décomposition met en évidence que le massif centré 2685 cm^{-1} comporte en fait deux sous composantes respectivement vers 2710-2700 cm^{-1} et 2672-2684 cm^{-1} (Figures III. 30. et 31.).

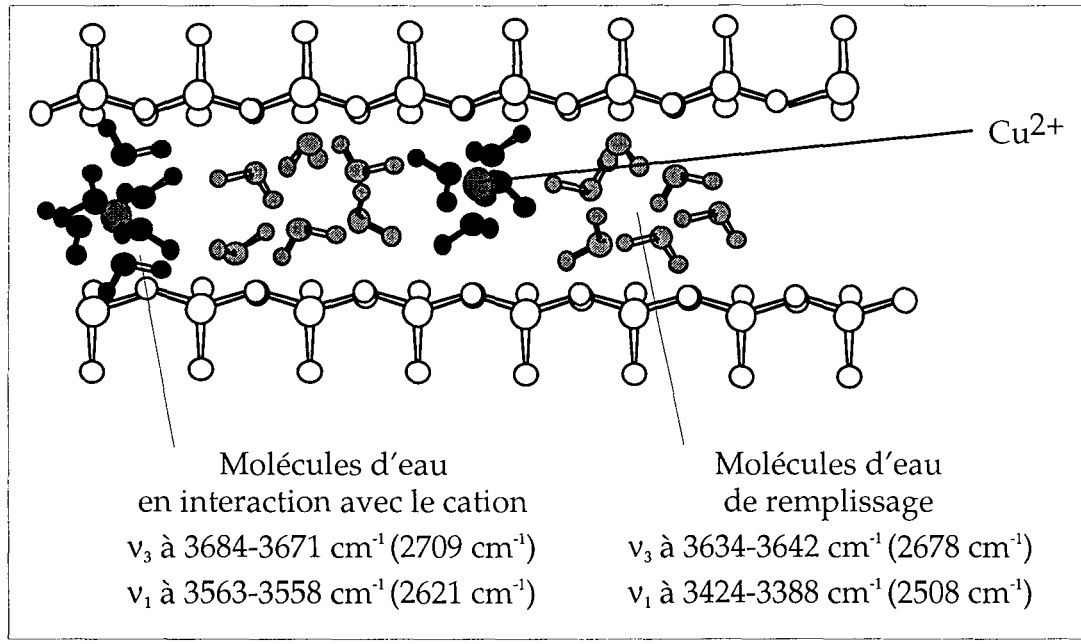


Figure III. 33. : Schéma d'organisation des molécules d'eau interlamellaires avec la distinction de 2 populations. La troisième population en interaction avec les sites de substitution tétraédrique du feuillet ou engagé dans une liaison hydrogène forte avec une des molécules d'eau de la première sphère d'hydratation des cation n'est pas représentée.

Deux interprétations sont possibles. Si l'on reprend le schéma proposé par Prost (1975), ou Farmer et Russell (1964, 1971), les deux composantes à 2710-2700 et 2672-2684 cm^{-1} (soit respectivement à 3680-3667 cm^{-1} et 3629-3645 cm^{-1} pour les composantes ν_{H2O} correspondantes), sont des vibrations d'élongations d'hydroxyles dirigés vers la surface du feuillet. Le fait que deux composantes soient observées au lieu d'une seule chez Prost (1975) peut s'expliquer soit par la localisation de l'hydroxyle qui peut pointer vers une cavité ditrigonale, ou vers un oxygène du réseau, soit par un effet de la localisation du cation compensateur, qui peut se trouver ou non au voisinage d'une substitution

tétraédrique. Cette configuration n'existe pas dans les hectorites, où tous les déficits de charge sont localisés en position octaédrique, d'où la différence entre la montmorillonite-Cu et les hectorites divalentes. On constate par ailleurs que l'existence d'hydroxyles dirigés vers la surface du feuillet est confirmée par les simulations numériques réalisées ces dernières années (Delville, 1991 ; Skipper et al., 1991 ; Delville, 1993 ; Chang et al., 1995).

L'autre interprétation tient compte de l'observation de la composante δ_{H2O} basses fréquences (composante A), qui conduit à distinguer une population de molécules d'eau en interaction avec le cation compensateur relativement indépendante du reste des molécules d'eau interfoliaire (Figure III. 18.). Il est possible d'associer d'une part, les composantes à 2710-2700 et 2618-2627 cm^{-1} , qui sont attribuées aux vibrations ν_3 et ν_1 des molécules d'eau en interaction avec le cation compensateur ; et d'autre part, les composantes à 2672-2684 et 2518-2491 cm^{-1} , attribuées aux vibrations ν_3 et ν_1 des molécules d'eau de remplissage (Figure III. 33., p149). Le déplacement vers des nombres d'onde plus petits de la composante ν_1 des molécules d'eau de remplissage est en accord avec ce qui est observé dans les petits clusters d'eau lorsque le nombre de molécules d'eau augmente (chapitre I. A.). Les composantes sont désignées par ν_3 et ν_1, car rien ne permet de déterminer la symétrie des molécules d'eau, et comment elle peut évoluer en fonction de l'état d'hydratation de la montmorillonite-Cu. Une expérience de deutération partielle serait nécessaire pour effectuer cette distinction. Cette organisation, avec deux populations distinctes de molécules d'eau n'empêche pas une orientation de certains hydroxyles vers la surface du feuillet, en accord avec les observations faites par Farmer et Russell (1964, 1971), et Prost (1975).

III. C. 5. 4. Évolution de l'aire du massif ν_{H2O}.

L'évolution de l'aire du massif ν_{H2O} (Figure III. 34.) est très similaire à celle obtenue pour le massif des bandes de vibration δ_{H2O} (Figure III. 10.). La rupture de pente est observée pour les mêmes valeurs de P/P_0, autour de 15 molécules d'eau par cation. Le faible nombre de spectres enregistrés avec de la vapeur de D_2O ne permet pas de mettre en évidence cette rupture de pente à partir l'évolution de l'aire du massif ν_{D2O}.

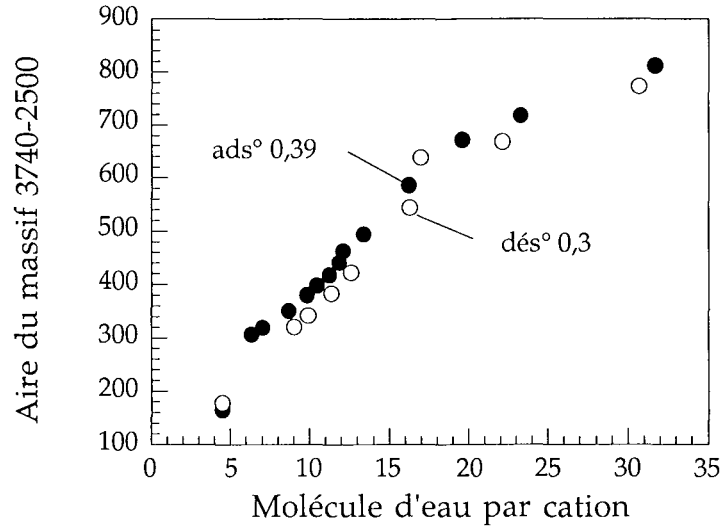


Figure III. 34. : Évolution de l'aire du massif ν_{H2O}, pour la montmorillonite-Cu, en adsorption (●) et en désorption (○). Les deux chiffres ads° et dés°, indiquent les valeurs de P/P_0 correspondant aux quantité d'eau obtenues.

Le calcul de l'aire du massif des vibrations ν_{H2O} englobe le massif des vibrations ν_{OH} des hydroxyles du réseau. On considère que les variations en aire de cette composante sont négligeables par rapport à celles de l'ensemble du massif compris entre 3740 et 2500 cm^{-1}. Comme pour le massif des vibrations δ_{H2O} il est possible de calculer un coefficient de réponse pour l'ensemble des composantes ν_{H2O} (Figure III. 35.).

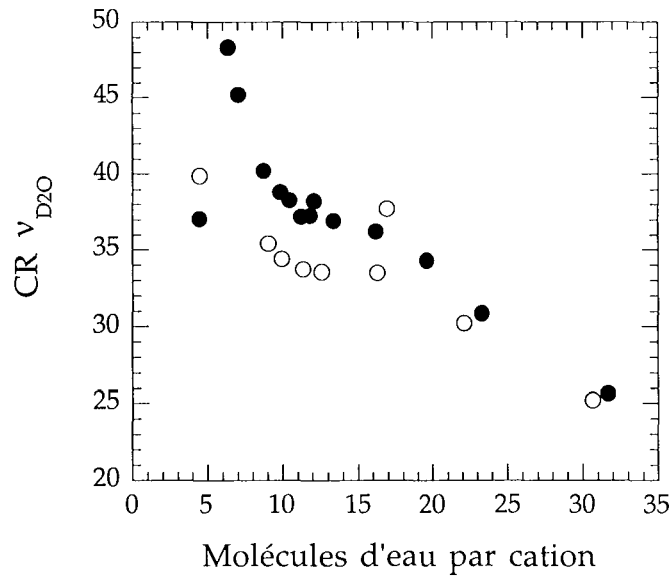


Figure III. 35. : Évolution de l'aire des massifs ν_{H2O} (A) et ν_{D2O} (B), pour la montmorillonite-Cu, en adsorption (●) et en désorption (○). Les deux chiffres ads° et dés°, indiquent les valeurs de P/P_0 correspondant aux quantité d'eau obtenues.

L'évolution du CR du massif des vibrations d'élongation présente un comportement très proche de celui du CR calculé pour le massif des vibrations δ_{H2O}. Le début de la courbe est en accord avec le rôle prédominant du cation compensateur sur les coefficients d'absorption des molécules d'eau, que ce soit dans le domaine des vibrations δ_{H2O} ou des

vibrations ν_{H2O}. La rupture de pente vers 16 molécules d'eau par cation a permis de suggérer que l'orientation moyenne des molécules d'eau pouvait également avoir une influence sur le CR des vibrations de déformation. Comme, cette rupture de pente se retrouve également sur la figure III. 35., deux explications sont possibles : soit les molécules d'eau sont effectivement orientées dans le plan (a,b) des feuillets pour les plus faibles états d'hydratation, et perdent cette orientation préférentielle lors de l'ouverture des feuillets à deux couches d'eau ; soit l'orientation des molécules d'eau n'est qu'un paramètre secondaire, et la rupture de pente vers 16 molécules d'eau par cation n'est pas significative, aussi bien ici que pour le CR des vibrations de déformation. Des expériences pour étudier le dichroïsme des différentes composantes sont nécessaires pour vérifier ces deux hypothèses. En effet, la situation est beaucoup plus compliquée que dans le domaine des vibrations δ_{H2O}. En effet, que les hydroxyles des molécules d'eau soient couplés ou découplés, les moments dipolaires des vibrations d'élongation sont perpendiculaires, mais reste dans le même plan moléculaire. Seule une configuration où les deux hydroxyles sont dirigés ensemble dans le plan (a,b) du feuillet peut conduire à un effet significatif de l'orientation des molécules d'eau sur le CR des vibrations d'élongation. En revanche, si l'un des hydroxyles est dirigé perpendiculairement au feuillet, ce qui semble être le cas d'après les données de la littérature, alors un changement d'orientation de la molécule d'eau aurait des effets inverses sur l'interaction des moments dipolaires des vibrations ν_3 et ν_1 avec le faisceau IR. Dans ce cas, il n'y a aucune raison pour que le CR soit sensible à une réorientation moyenne des molécules d'eau, et la diminution du CR s'expliquerait plutôt par une diminution de l'effet du cation compensateur sur les molécules d'eau.
Au travers de cette analyse, il apparaît que l'interprétation des ruptures de pente dans l'évolution du CR du massif des vibrations de valence des molécules d'eau est trop complexe pour être expliquée par un simple changement d'orientation des molécules d'eau. Trop d'éléments sont à prendre en compte pour que l'évolution du CR du massif des vibrations ν_{H2O} soit un paramètre pertinent pour la présente étude. C'est pourquoi, dans la suite de ce travail, seule l'estimation du CR du massif des vibrations δ_{H2O} est étudiée.

En conclusion, l'analyse du massif des vibrations d'élongation des molécules d'eau apporte deux éléments importants pour l'organisation des molécules d'eau interfoliaires de la montmorillonite-Cu : l'existence d'une population de vibrateurs OH appartenant à des molécules d'eau relativement libres de toute interaction hydrogène, et l'influence possible de la dissociation d'une partie des molécules d'eau en particulier aux plus faibles états d'hydratation. On constate également que parmi toutes les interprétations qui sont envisagées pour les composantes ν_{H2O}, la plupart mettent en évidence le rôle prédominant du cation compensateur et des liaisons hydrogène entre molécules d'eau, plutôt qu'une interaction forte de la surface sur l'organisation des molécules d'eau

interlamellaire. Bien que d'une part, les associations faites pour les composantes ν_{H2O} (C avec A' et A avec B) doivent être vérifiées, et d'autre part, qu'une composante hautes fréquences puisse corespondre à des hydroxyles découplés de molécules d'eau appartenant à des populations de molécules d'eau différentes, il est possible de relier les vibrations δ_{H2O} aux composantes ν_{H2O}. Compte tenu des différentes interprétations proposées, la composante C du massif δ_{H2O} peut être associée aux composantes D et D' du massif ν_{H2O}, la composante B du massif δ_{H2O} aux composantex C et A' du massif ν_{H2O}, et, la composante A du massif δ_{H2O} aux composantex A et B du massif ν_{H2O}.

III. D. Étude des domaines de vibrations dues aux liaisons appartenant aux feuillets argileux.

III. D. 1. Les liaisons Si-O.

III. D. 1. 1. Résultats expérimentaux.

Les déformations Si-O, situées entre 430 et 530 cm^{-1} (Russell et Fraser, 1994), ne sont pas observées ici, car le signal IR est complètement absorbé par les fenêtres en ZnSe en dessous de 600 cm^{-1}. Seul le domaine des vibrations d'élongation Si-O (ν_{Si-O}) est enregistré dans le cadre de ces expériences. Toutefois, son analyse est limitée car l'utilisation d'échantillon pur (film ou dépôt) provoque une saturation du signal dans le domaine compris entre 1150 et 1000 cm^{-1}. Les résultats obtenus ne peuvent donc être analysés que de manière qualitative.

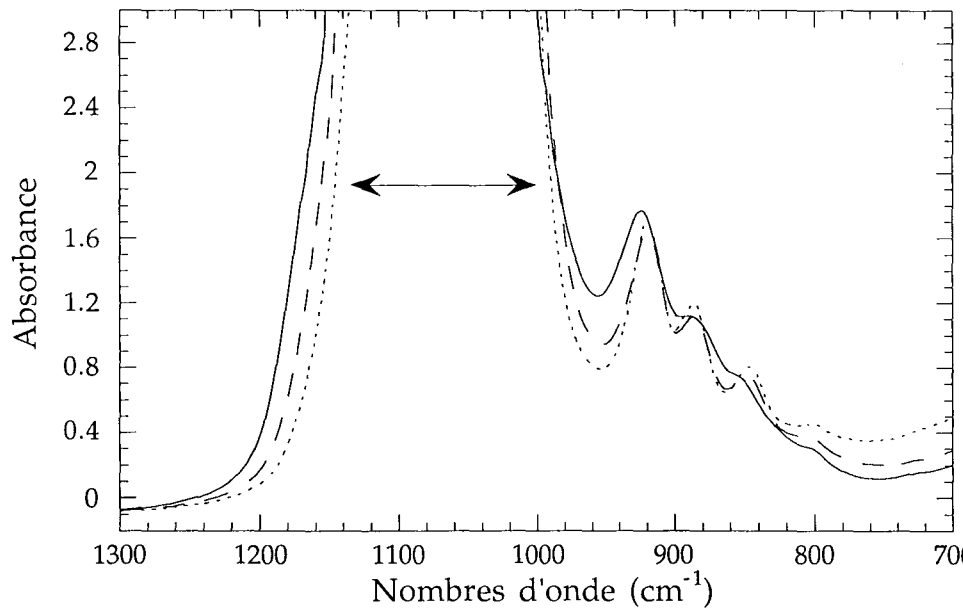


Figure III. 36. : Spectres de la montmorillonite-Cu sous vide dynamique (trait continu), pour P/P_0=0,10 (trait discontinu) et pour P/P_0=0,82 (trait pointillé), dans le domaine des vibrations ν_{Si-O}.

Une diminution de la largeur apparente du massif ν_{Si-O} centrée sur 1060 cm^{-1} est observée lors de l'augmentation de la teneur en eau de la montmorillonite-Cu (Figure III. 36.). Cette modification implique un changement important au niveau de la ligne de base, en particulier pour le domaine des vibrations de déformation des OH du réseau. Il faut donc tenir compte de l'évolution de la ligne de base dans l'étude des bandes de déformation des hydroxyles du réseau. En comparant l'amplitude des modifications entre les spectres enregistrés sous vide et à P/P_0=0,10 , on constate que les changements sont très importants dès l'augmentation des premières valeurs de pressions relatives en vapeur

d'eau. L'évolution de la largeur du massif ν_{Si-O} semble être liée à l'observation de la première marche sur l'isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau. Comme le spectre est saturé dans ce domaine, il est impossible de mesurer la largeur à mi-hauteur, et donc de confirmer cette hypothèse.

III. D. 1. 2. Interprétations.

Par rapport aux études réalisées dans la littérature [3] (voir également chapitre I. D.) les observations acquises ici sur les vibrations d'élongation des Si-O sont très restreintes. Toutefois, ce massif subit des modifications très importantes dès les premiers stades de l'hydratation. Comme les résultats acquis sur le massif des vibrations δ_{H2O} prouvent que les premières molécules d'eau adsorbées sont en interaction avec le cation compensateur, la diminution de la largeur du massif ν_{SiO} peut être attribuée à un déplacement des cations Cu^{2+} hors des cavités ditrigonales de la surface du feuillet (Tettenhorst, 1962 ; Farmer et Russell, 1964 et 1967, Madejova et al., 1996). Pour Sposito et al. (1983) cette hypothèse ne fait aucun doute. Cette interprétation est en accord avec les expériences de RPE [4] ou de diffraction des rayons X [5] . L'interaction entre le cation compensateur et les oxygènes des cavités ditrigonales est suffisante pour créer une distorsion du réseau silicaté, et donc de provoquer des modifications au niveau des bandes ν_{SiO}. Avec la disparition des interactions entre le cation et la surface, telles que la formation de complexes de sphères internes (Sposito, 1989), l'organisation du feuillet devient plus régulière, et le nombre de configurations prises par les liaisons Si-O diminue, d'où une diminution de la largeur du massif. Les résultats obtenus sur la montmorillonite-K (Chapitre IV.) devraient permettre de confirmer cette hypothèse, car dans ce cas le cation n'est pas dissocié de la surface au cours de l'hydratation (Sposito, 1984 ; Davis et Kent, 1990). De plus, on pourra vérifier si l'interaction entre les molécules d'eau et les surfaces basales permet une modification importante du massif des vibrations ν_{SiO}.

La manière dont évoluent les vibrations des OH du réseau donne également des indications sur l'interaction potentielle entre les espèces interlamellaires et le feuillet.

---

[3] Stubican et Roy (1961), Tettenhorst (1962), Farmer et Russell (1964 et 1967), Lerot et Low (1976), Low (1979), Mulla et Low (1983), Zhang et Low (1989), Gan et Low (1993), Shewring et al. (1995), Yan et al. (1996a, b et c), Gan et Low (1998)

[4] Clementz et al. (1973) sur une montmorillonite-Cu, McBride (1982) pour une hectorite-Cu, Gehring et al (1993) sur une montmorillonite-Mn.

[5] Suquet (1978), Alcover et Gatineau (1980), Besson (1980), Raussell-Colom et al. (1980), Ben Brahim et al. (1983), Ben Brahim (1985), Pons et al. (1989), Bérend (1991)

III. D. 2. Les vibrations de déformation des hydroxyles du réseau (δ_{OH}).

III. D. 2. 1. Résultats expérimentaux et attributions des bandes.

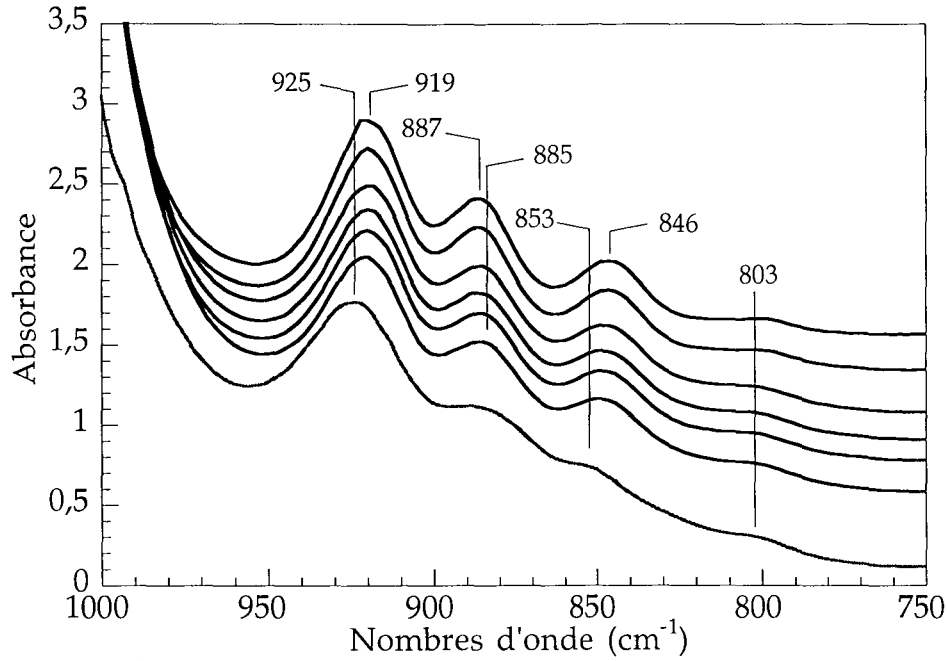


Figure III. 37. : Évolution des bandes de vibrations de déformation des OH du réseau en adsorption pour la montmorillonite-Cu. Avec de bas en haut : sous vide dynamique ; P/P_0 = 0,025 - 0,08 - 0,1 - 0,15 - 0,6 et 0,82.

La mise en contact de l'échantillon à P/P_0 = 0,025 implique des modifications de position et d'intensité relative des composantes δ_{OH} (Figure III. 37.). On constate un "red shift" des composantes situées initialement à 925 et 853 cm^{-1}. Les modifications semblent moins importantes pour les valeurs de P/P_0 supérieures à 0,08. En revanche, les composantes situées à 885 et 803 cm^{-1} sont moins affectées par l'hydratation de la montmorillonite-Cu. La ligne de base du spectre est perturbée par l'augmentation de la teneur en eau de l'échantillon (voir paragraphes précédents). Ces modifications sont réversibles, et les composantes retrouvent leurs caractéristiques initiales à la fin de la désorption.

En accord avec les attributions trouvées dans la littérature (voir chapitre I. D.), les composantes à 925-919, ~886 et 853-846 cm^{-1} (Figure III. 38.) sont attribuées respectivement à δ_{AlAlOH}, $\delta_{AlFe^{3+}OH}$ et δ_{AlMgOH}. La composante centrée sur 803 cm^{-1} est généralement attribuée à une des composantes du doublet qui sert à déterminer la présence de quartz (800 et 781 cm^{-1}). La bande étant peu intense, il est normal que l'on n'observe pas la seconde composante du doublet (Van der Marel, 1976). Bérend (1991) a montré qu'il existe une petite proportion de quartz dans les échantillons même après purification. Cette bande est donc attribuée à une vibration du quartz. Les spectres enregistrés à une résolution supérieure sur un autre film du même échantillon de montmorillonite-Cu font apparaître plus nettement ce doublet (Figure III. 39.).

Sposito et al. (1983) et Petit et al. (1995) proposent une attribution différente pour la composante située vers 800 cm^{-1}, en désignant cette bande comme une déformation d'hydroxyle du réseau du type $\delta_{Fe^{2+}Fe^{3+}OH}$ (Farmer, 1974). Cette attribution implique une concentration locale du fer dans la couche octaédrique du feuillet. Une bande est effectivement observée vers 815 cm^{-1} pour des minéraux argileux riches en fer, par exemple pour la nontronite (Russell et Fraser, 1994 ; Petit et al., 1995). Compte tenu de la présence éventuelle de quartz, et de la faible teneur en Fer de l'argile de départ (Wyoming II), il n'est pas possible de suivre en détail le comportement de cette bande.
Le déplacement de la bande $\delta_{AlFe^{3+}OH}$ n'est pas facile à distinguer. En revanche, pour les composantes δ_{AlAlOH} et δ_{AlMgOH}, le déplacement vers des nombres d'onde plus petits avec l'augmentation de la teneur en eau de la montmorillonite-Cu est assez net. Il a d'ailleurs été observé sur plusieurs types de montmorillonites lors de la déshydratation de l'échantillon (Tettenhorst, 1962 ; Russell et Fraser, 1964 ; Sposito et al., 1983 ; Madejova et al., 1992). Ces auteurs observent également l'augmentation de l'intensité de ces bandes avec l'augmentation de la teneur en eau des échantillons. Le problème posé ici, est de déterminer si ces modifications sont dues à des variations de ligne de base ou à une modification propre à chaque bande. Une décomposition du domaine compris entre 970 et 800 cm^{-1} permet de s'assurer que les modifications ne sont pas dues principalement aux variations du massif ν_{SiO}.

III. D. 2. 2. Les décompositions.

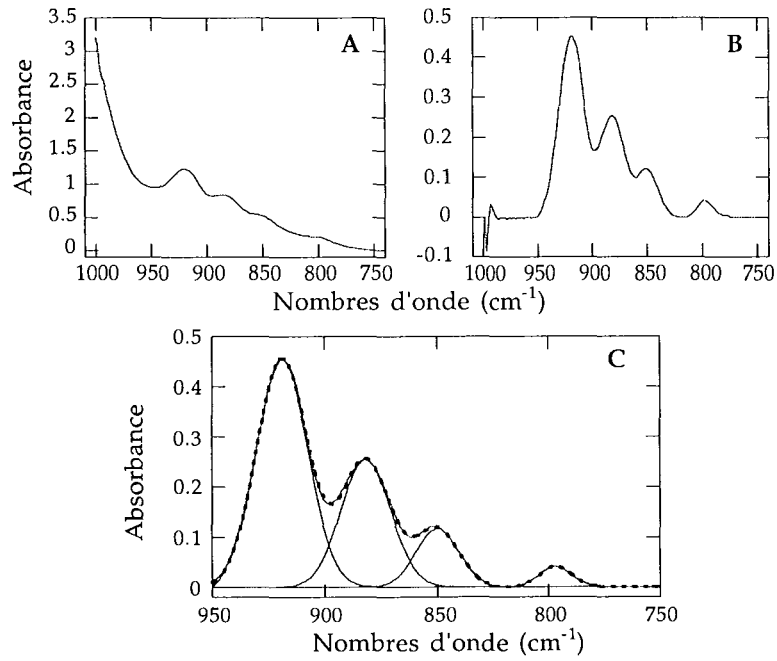


Figure III. 38. : Traitement du domaine des vibrations de déformation des OH du réseau. A : sélection de la zone entre 1000 et 750 cm^{-1} ; B : ligne de base automatique linéaire entre les deuc points bas du domaine considéré ; C : décomposition avec quatre composantes.

Il est très difficile d'obtenir un ajustement correct de la zone du spectre vers 1060 cm^{-1}. De plus, l'intensité la largeur à mi-hauteur des composantes de type ν_{Si-O} rendent cette décomposition assez aléatoire. Il est donc préférable d'extraire le domaine du spectre correspondant aux vibrations δ_{OH} entre 1000 et 750 cm^{-1} (Figure III. 38. A et B) plutôt que d'essayer de décomposer le massif ν_{Si-O} afin de soustraire les composantes attribuées aux liaisons Si-O du spectre expérimental.

La correction de ligne de base est effectuée de manière automatique par le logiciel OPUS. La ligne de base retenue est proche d'une droite entre les points bas de la zone sélectionnée du spectre (Figure III. 38. B). La décomposition est effectuée sur ce spectre corrigé en ligne de base, en introduisant une composante pour chaque type d'hydroxyle, δ_{AlAlOH}, $\delta_{AlFe^{3+}OH}$ et δ_{AlMgOH}, et une composante vers 800 cm^{-1} si nécessaire.

Avant de poursuivre toute analyse du domaine des vibrations δ_{OH}, il faut vérifier que les déplacements en nombre d'onde observés pour les différentes composantes sont significatifs. En effet, les spectres expérimentaux sont enregistrés avec une résolution finale de 2 cm^{-1}, et les déplacements observés pour les bandes δ_{OH} sont parfois du même ordre de grandeur. Une série de spectres a donc été enregistrée avec une résolution de 0,1 cm^{-1} (Figure III. 39.) et une décomposition a été effectuée en suivant une procédure similaire à celle présentée auparavant. Le comportement des aires et des positions des bandes δ_{AlAlOH}, $\delta_{AlFe^{3+}OH}$ et δ_{AlMgOH} est identique à celui observé suite à la décomposition des spectres enregistrés à une résolution moindre. Les résultats présentés par la suite sont donc considérés comme significatifs, même pour des variations de l'ordre du cm^{-1}.

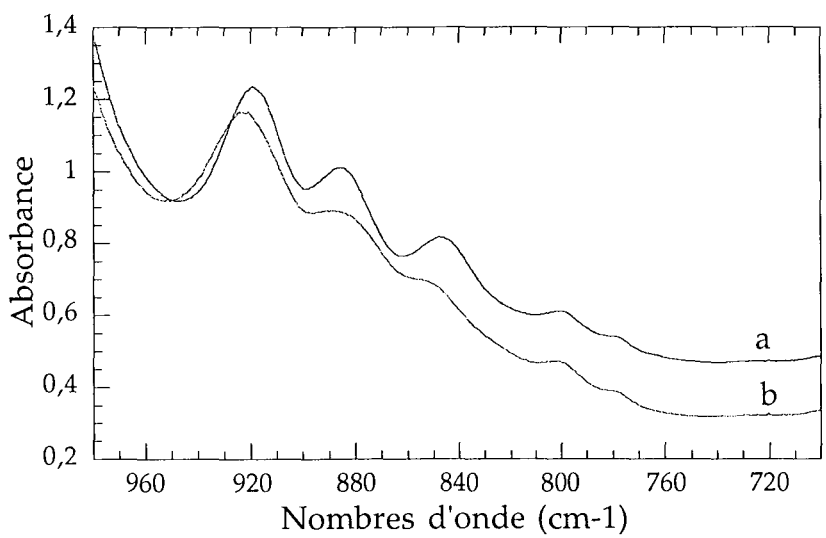


Figure III. 39. : Évolution des bandes de vibrations de déformation des OH du réseau en adsorption pour la montmorillonite-Cu, avec a : conditions ambiantes et b : sous vide dynamique.

Les composantes δ_{AlAlOH} et δ_{AlMgOH} se déplacent vers des nombres d'onde plus petits de 4 à 5 cm^{-1} avec l'augmentation de P/P_0 (Figure III. 40. a, page suivante). Cette diminution est très marquée dès 6 molécules d'eau par cation, puis elle est régulière entre

6 et 15 molécules d'eau par cation. À partir de cette quantité d'eau de 15 molécules d'eau par cation (équivalente à P/P_0 = 0,2), la position des bandes δ_{AlAlOH} et δ_{AlMgOH} ne semble plus affectée par l'état d'hydratation de la montmorillonite-Cu.

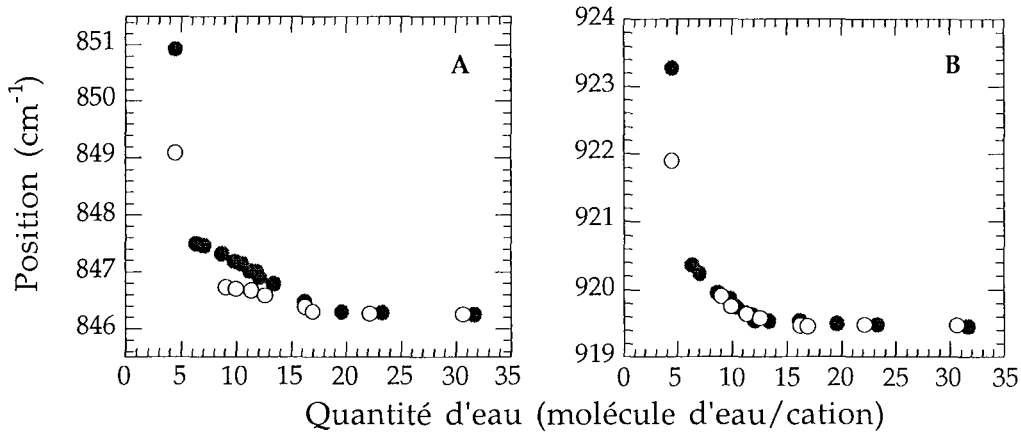


Figure III. 40. a : Position des bandes de déformation des hydroxyles δ_{AlAlOH} (B) et δ_{AlMgOH} (A) en adsorption (●), et en désorption (○) pour la montmorillonite-Cu.

Pour la bande δ_{AlFeOH}, l'évolution de la position présente les mêmes étapes, mais contrairement aux deux autres bandes, la position augmente avec l'augmentation de P/P_0 (Figure III. 40. b). On note que l'amplitude des modifications est deux fois moins grande pour cette bande que pour les autres bandes de vibration de déformation des hydroxyles du réseau.

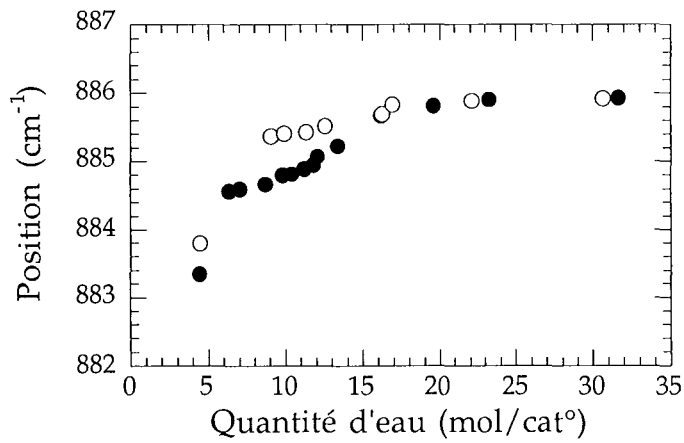


Figure III. 40. b : Position de la bande de déformation des hydroxyles $\delta_{AlFe^{3+}OH}$ du réseau en adsorption (●), et en désorption (○) pour la montmorillonite-Cu.

L'évolution de l'aire des trois bandes est similaire, c'est pourquoi seule l'aire de la bande δ_{AlAlOH} a été représentée (Figure III. 41. page suivante). La décomposition du spectre enregistré sous vide conduit à une surestimation de l'aire de la bande δ_{AlAlOH} qui n'est pas dans la logique de l'évolution générale de ce paramètre. Cette différence est due à la correction automatique de la ligne de base avant la décomposition. La valeur initiale de l'aire de la bande δ_{AlAlOH} à l'état sec est certainement plus proche de celle obtenue en désorption, lors de la remise sous vide de l'échantillon. En utilisant une procédure de

décomposition similaire, Vantelon et al. (2001) ont confirmé la corrélation entre l'aire relative des bandes et la teneur en fer du feuillet sur des smectites peu riche en fer, et ils ont proposé une répartition des espèces cationique de la couche octaédrique. La démarche appliquée ici est donc pertinente pour obtenir des observations propres aux hydroxyles du réseau.

Comme pour la bande δ_{AlAlOH} (Figure III. 41.), l'aire des bandes $\delta_{AlFe^{3+}OH}$ et δ_{AlMgOH} augmente avec la quantité d'eau adsorbée sur l'argile. Au delà de 16 molécules d'eau par cation, l'aire des bandes peut être considérée comme constante.

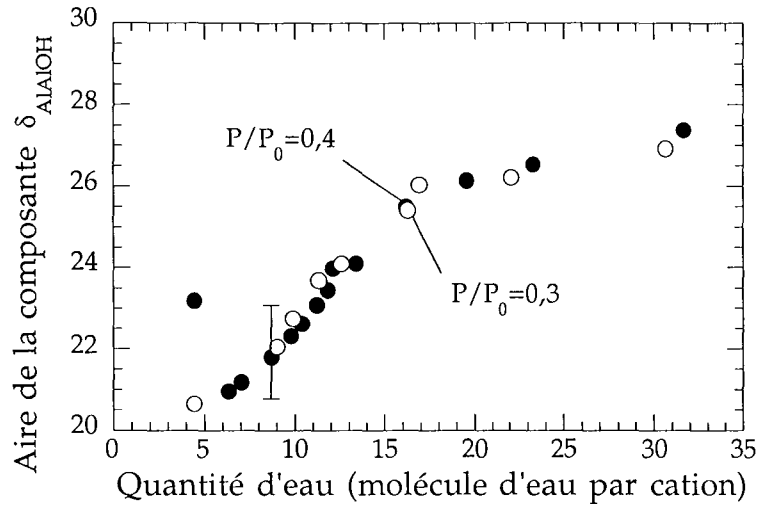


Figure III. 41. : évolution de l'aire de la bande δ_{AlAlOH} en fonction de la teneur en eau de l'échantillon en adsorption (●), et en désorption(○).

À partir de ces données, il est possible de calculer la variation relative de l'aire de chaque bande utilisée dans la décomposition, en prenant comme état de référence l'aire de la bande à l'état sec (sauf pour la bande δ_{AlAlOH}, où on considère l'aire de la bande à la fin du cycle d'adsorption-désorption de vapeur d'eau). L'aire maximale de chaque bande est celle obtenue à $P/P_0 = 0,82$. On constate une augmentation de 57% de l'aire pour la bande δ_{AlMgOH}, et de 30% pour les bandes $\delta_{AlFe^{3+}OH}$ et δ_{AlAlOH}. Cette observation est en accord avec celles de Calvet et Prost (1971), Sposito et al. (1983) ou encore Srasra et al (1998), qui signalent que la composante δ_{AlMgOH} est plus affectée que les deux autres lors de la déshydratation. En revanche, Mosser et al (1997) signalent que la migration du cation Cu^{2+} lors du chauffage de l'échantillon ne semble pas affecter cette composante .

III. D. 2. 3. Interprétations.

Par la correction de la ligne de base, on s'affranchit en grande partie de l'influence des variations du signal des vibrations ν_{Si-O}. Il est possible qu'une modification du réseau silicaté ait une influence sur les bandes de vibrations δ_{OH}. En effet, de nombreuses études de spectroscopie IR ont démontré la sensibilité des OH du réseau vis à vis de leur

environnement chimique au sein du feuillet (voir chapitre I. D.). La proximité des oxygènes apicaux de la couche tétraédrique peut ainsi avoir une influence sur l'inclinaison et la longueur de la liaison OH (Robert et Kodama, 1988 ; Robert et al., 1989 , Papin et al., 1997). Ces variations ont été mises en évidence sur les bandes de vibration d'élongation des hydroxyles du réseau. Aucun résultat n'est présenté sur les bandes de vibration de déformation. La distorsion du feuillet, que l'on a attribuée aux déplacements des cations compensateurs, peut donc jouer un rôle sur les vibrations δ_{OH}. Cependant, dans cette étude, les variations dues à une modification de la structure du feuillet vont être négligées par rapport aux interactions que peut subir l'hydroxyle de la part des molécules d'eau ou des cations compensateurs. Le problème est de déterminer lequel de ces deux éléments a l'interaction la plus importante sur les hydroxyles de la couche octaédrique du réseau.

Les modélisations de Bleam (1990 a et b) (Figure I. 21., p38), montrent que pour une molécule d'eau, les oxygènes de la surface basale des feuillets représentent un site d'interaction bien plus favorable que le groupement OH situé en fond de cavité ditrigonale. Les simulations de Delville (1991,1992) confirme qu'une molécule d'eau isolée a tendance à interagir d'abord avec les oxygènes du réseau. L'interaction la plus stable se fait par l'intermédiaire des deux hydrogènes de la molécule d'eau. Il apparaît que même dans cette configuration, la stabilité du système d'un point de vue énergétique est trois fois plus faible que les interactions subies par les molécules d'eau dans l'état liquide. Skipper et al. (1989) montrent par ailleurs qu'il peut exister une interaction entre les hydroxyles du réseau et une molécule d'eau isolée, mais seulement si l'hydroxyle est orienté perpendiculairement au plan (a,b) du feuillet, comme dans le cas du talc ou de la saponite (voir également Delville et Letellier, 1995). Pour la montmorillonite, l'hydroxyle étant presque parallèle au plan (a,b) du feuillet, cette interaction n'est pas possible. Certains modèles, en particulier ceux établis à partir de données de diffraction de rayons X, mettent en évidence des molécules d'eau engagées dans les cavités hexagonales (Suquet, 1978 ; Pons et al., 1980). Cependant, Mamy (1968) considère que si l'hydroxyle d'une molécule d'eau pénètre dans la cavité ditrigonale, la distance entre les oxygènes est trop grande pour conduire à la mise en place d'une interaction forte. En accord avec les conclusions du chapitre I. C. 1. 2., les modélisations mettent en évidence qu'une interaction entre une molécule d'eau et un hydroxyle de la couche octaédrique est peu probable.

En revanche, la cavité hexagonale constitue un site favorable d'un point de vue géométrique pour les cations compensateur (Sposito, 1984 et 1990). Lorsque les argiles sont très faiblement hydratées, les cations compensateurs ont tendance à se placer à l'aplomb des cavités ditrigonales, voire à pénétrer dans ces cavités [6] . Cette position est d'autant plus stable que le diamètre du cation est grand. Dans le cas des minéraux

[6] Mamy (1968), Clementz et al. (1973), Connard (1976), Suquet (1978), Alcover et Gatineau (1980), Besson (1980), Hall (1980), Raussell-Colom et al. (1980), Ben Brahim et al. (1983), Ben Brahim (1985), Pons et al. (1989), Bérend (1991)

trioctaédriques, la spectroscopie IR a déjà permis d'établir des relations entre la position du cation dans l'espace interlamellaire et les vibrations d'élongation de l'hydroxyle du réseau (Russell et Fraser, 1994 ; Pelletier et al 1999 a et b). Des différences sont également signalées pour les bandes ν_{OH} dans des micas dioctaédriques en fonction de la présence ou non du potassium au niveau de la cavité hexagonale (Besson et Drits, 1997 a et b.). Il apparaît clairement que la proximité du cation compensateur vis à vis de l'hydroxyle du réseau peut donc engendrer des modifications non négligeables dans le comportement vibrationnel de l'hydroxyle.

D'après les résultats de la décomposition ci-dessus, la position des bandes évolue en trois étapes. Une première variation importante est distinguée entre l'état sec et P/P_0 = 0,02. On constate ensuite une évolution plus régulière avec l'augmentation de la pression relative en vapeur d'eau, jusqu'à 16 molécules d'eau par cation. Au delà de cette teneur en eau, les positions sont constantes (Figure III. 40. a et b). Pour les aires, l'évolution fait apparaître essentiellement deux étapes (Figure III. 41.), avec une rupture de pente à ~16 molécules d'eau par cation. Même lorsque l'échantillon de montmorillonite-Cu est mis sous vide, il reste suffisamment d'eau résiduelle (4,46 molécules d'eau par cation) pour que chaque hydroxyle du réseau puisse être en interaction avec une molécule H_2O. Cependant, les résultats obtenus sur le massif des vibrations δ_{H2O} montrent que la majorité des premières molécules d'eau sont en interaction avec le cation compensateur, ce qui est confirmé par la majorité des simulations numériques [7] . Compte tenu des résultats rappelés précédemment, il semble plus logique d'interpréter les modifications subies par les bandes δ_{OH} principalement à cause des déplacements du cation compensateur dans l'espace interfoliaire, plutôt que d'attribuer ces modifications à des interactions entre les hydroxyles et des molécules d'eau (Xu et al., 2000). Il est alors possible d'interpréter les résultats de la manière suivante.

La première étape assez marquée, est due à la diminution de l'interaction entre le cation compensateur et l'hydroxyle du réseau avec la mise en place de l'organisation planaire à 4 molécules d'eau mise en évidence par RPE. Comme il existe des molécules d'eau en échange entre les sphères d'hydratation des cations même pour les états d'hydratation les plus faibles, cette première étape dans l'évolution des positions se termine vers ~6 molécules d'eau par cation.

La seconde étape s'explique par la mise en place de l'organisation à 6 molécules d'eau autour du cation. Avec l'augmentation de la teneur en eau de la montmorillonite, les cations compensateurs ont tendance à s'éloigner de la surface, et par conséquent leur influence sur les hydroxyles du réseau diminue. D'après les résultats de la décomposition, au delà de 16 molécules d'eau par cation, les hydroxyles du réseau ne sont plus sensibles aux modifications qui ont lieu dans l'espace interlamellaire. Cette interprétation est en

[7] Delville (1991), Skipper et al. (1991), Delville (1992), Delville et al. (1993), Skipper et al. (1993) Refson et al. (1993), Delville (1995), Changet al. (1995), Skipper et al. (1995), Boek et al. (1995), Chang et al. (1997) de Siqueira et al. (1997), Chang et. (1998)

accord avec les données de RPE, qui montrent que pour les teneurs en eau les plus importantes, le cation et sa sphère d'hydratation ont des degrés de liberté proches de ceux observés en solution. Comme le cation est alors indépendant de la surface du feuillet, l'interaction entre les OH octaédriques et les cations devient négligeable.

Cette interprétation n'élimine pas totalement la possibilité d'interaction entre les hydroxyles et les molécules d'eau. Cependant, il apparaît clairement qu'il est possible d'expliquer les modifications des bandes δ_{OH} sans prendre en compte des interactions éventuelles entre des molécules d'eau et des OH du réseau, et de ne considérer seulement comme facteur prédominant la localisation du cation. Le fait que les modifications de l'aire soient plus importantes pour la composante δ_{AlMgOH}, qui implique la présence d'un déficit de charge au niveau octaédrique, va dans le sens du rôle de la proximité du cation. Comme pour les bandes ν_{SiO}, l'étude de la montmorillonite-K (Chapitre IV.) devrait apporter des éléments pour confirmer cette hypothèse, car contrairement au Cu^{2+}, le potassium ne peut pas pénétrer dans la cavité ditrigonale.

La position de la bande δ_{AlFeOH} présente une évolution inverse par rapport à celle des bandes δ_{AlAlOH} et δ_{AlMgOH} en fonction de l'état d'hydratation de la montmorillonite-Cu. Même si le déplacement de la composante δ_{AlFeOH} n'est que de 3 cm^{-1}, et que cela implique une vérification avec les résultats obtenus pour les autres montmorillonites, aucune interprétation n'est proposée pour expliquer cette observation.

III. D. 3. Les vibrations d'élongation des hydroxyles du réseau (ν_{OH}).

III. D. 3. 1. Résultats expérimentaux.

Le domaine des vibrations d'élongation des hydroxyles du réseau (ν_{OH}) étant en partie recouvert par celui du massif des vibrations ν_{H2O}, il est plus pertinent de travailler avec les spectres enregistrés lors de l'expérience avec la vapeur de D_2O. Les résultats présentés au chapitre III. C. 2. montrent que l'échange de certains hydroxyles en groupes OD peut être négligé. Le massif des vibrations ν_{OH} donne donc une image correcte du comportement des vibrations d'élongation des hydroxyles en fonction de l'hydratation de la montmorillonite-Cu. De plus, la deutération est complète, donc il n'existe pas de composantes ν_{H2O} au sein du massif ν_{OH}.

Le spectre initial enregistré après mise sous vide de l'échantillon présente une bande très large vers 3530 cm^{-1} qui correspond aux signaux des molécules d'eau H_2O résiduelles présentes sur l'échantillon (Figure III. 42., page suivante). L'échange H_2O/D_2O n'est effectif qu'après la mise à l'équilibre de l'échantillon avec la vapeur de D_2O à P/P_0 = 0,016. L'équilibre est réalisé pendant un temps suffisamment long pour s'assurer de la disparition des molécules d'eau H_2O adsorbées sur l'échantillon. Les modifications observées pour le massif ν_{OH} entre le spectre initial et le spectre enregistré à P/P_0 = 0,016

pourraient donc être dues à la disparition de bandes ν_{H2O}. La comparaison entre le spectre enregistré sous vide dynamique en début et en fin d'expérience (Figure III. 43), permet de lever les ambiguïtés sur l'attribution d'une partie des modifications observées en début d'expérience, comme le déplacement du massif ν_{OH} ou la diminution de l'intensité du signal vers 3700 cm^{-1}. La seule différence notable est la diminution de l'intensité du signal vers 3530 cm^{-1}.

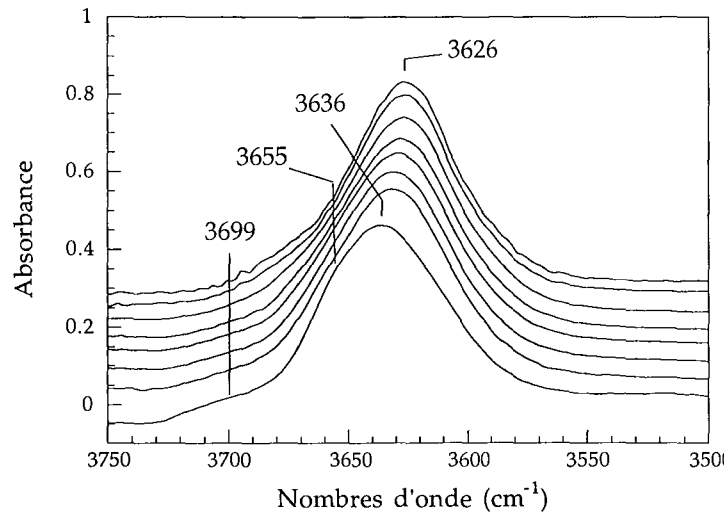


Figure III. 42. : Évolution du massif ν_{OH} de la montmorillonite-Cu en adsorption, avec de bas en haut : sous vide dynamique, P/P_0 = 0,016 - 0,024 - 0,051 - 0,1 - 0,2 - 0,5 et 0,77.

En adsorption, le maximum du massif ν_{OH} se déplace vers des nombres d'onde plus petits avec l'augmentation de la pression relative en vapeur d'eau (Figure III. 42.). Cette évolution est identique à celle observée pour ce massif lorsqu'il y a adsorption de vapeur de H_2O (Figure III. 23.). La position du massif ν_{OH} passe de 3636 cm^{-1} à 3626 cm^{-1}, et l'intensité du massif ν_{OH} vers 3700 cm^{-1} diminue. L'épaulement vers 3655 cm^{-1} présent sur le spectre initial est de moins en moins marqué avec l'augmentation de la teneur en eau de l'échantillon. À l'état initial, un épaulement peut également être distingué vers 3615 cm^{-1}. Toutes les autres modifications observées entre les spectres de la figure III. 42. (et plus particulièrement entre le spectre sous vide dynamique et celui à P/P_0 = 0,016), sont donc attribuables à des modifications des OH en fonction de l'état d'hydratation de la montmorillonite.

En désorption, l'allure du massif ν_{OH} présente les mêmes évolutions (Figure III. 43., page suivante). La position du maximum du massif ν_{OH} augmente avec la diminution de la teneur en eau de l'argile. La position finale (3634 cm^{-1}) est légèrement supérieure à la position initiale. L'épaulement vers 3655 cm^{-1} réapparaît avec la diminution de la teneur en eau de l'argile, tout comme l'épaulement basses fréquences vers 3615 cm^{-1}. Ces modifications également visibles en adsorption, doivent être considérées comme des changements dans le comportement des bandes ν_{OH}. La comparaison entre le spectre obtenu à l'état initial, et celui obtenu lors de la remise sous vide après le cycle d'adsorption-désorption, montre que la diminution vers 3700 cm^{-1} n'est pas

complètement réversible, même si l'on tient compte de la modification de la ligne de base. Ce changement doit être mis en relation avec ceux observés dans le domaine des vibrations δ_{OH}, et qui ont été attribués à un échange très limité des OH du réseau en OD, et peut être plus particulièrement des OH de bordure.

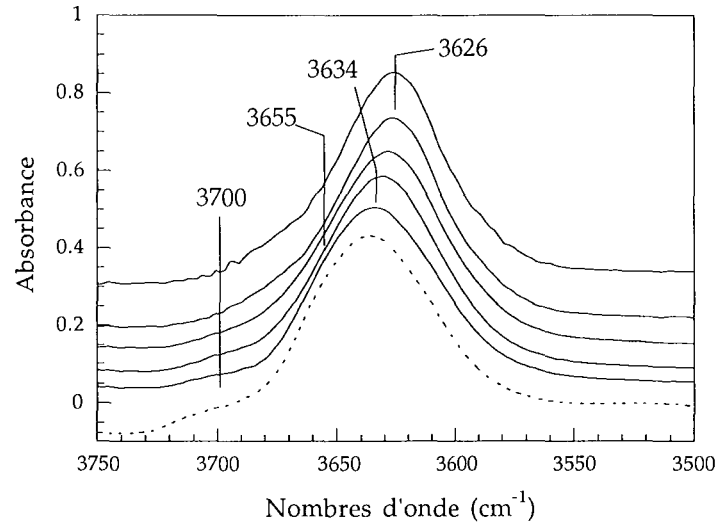


Figure III. 43. : Évolution du massif ν_{OH} de la montmorillonite-Cu en désorption, avec de haut en bas : P/P_0 = 0,76 - 0,3 - 0,1 - 0,017 ; sous vide dynamique à la fin du cycle adsorption/désorption. Le spectre enregistré à l'état initial a été rajouté pour permettre la comparaison (trait pointillé).

L'évolution de la position du maximum du massif ν_{OH} en fonction de la teneur en eau de l'échantillon (exprimée en molécules d'eau par cation) permet de distinguer deux étapes (Figure III. 44.). La position du maximum du massif ν_{OH} diminue entre l'état sec et 15 molécules d'eau par cation. Malgré l'absence de points entre 20 et 25 molécules d'eau par cation, il est probable que la position du massif ν_{OH} reste constante pour les teneurs en eau supérieures à 15 molécules d'eau par cation, valeur déjà mise en évidence à partir de l'évolution des autres composantes (δ_{OH}, ν_{H2O} et δ_{H2O})

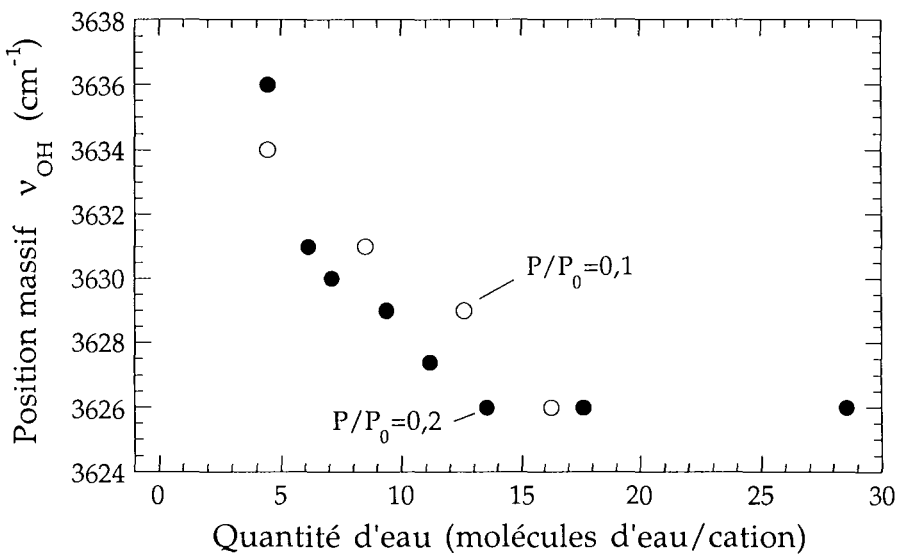


Figure III. 44. : Position de la bande d'élongation des OH du réseau en adsorption (●) et en désorption (○) sur la montmorillonite-Cu.

III. D. 3. 2. Décomposition du massif ν_{OH}.

L'étude des différentes composantes de ce massif nécessite une décomposition, car contrairement aux bandes de vibrations de déformation des hydroxyles, les composantes ne sont pas séparées les unes des autres. Malgré cette difficulté, de nombreux auteurs ont étudié ce massif des vibrations ν_{OH}. Les études réalisées sur des matériaux synthétiques [8] ou sur des micas de compositions chimiques différentes [9] ont montré la pertinence des investigations réalisées dans le domaine des vibrations ν_{OH} (voir chapitre I. D.). les décompositions très complètes du massif ν_{OH} proposées pour des micas (Slonimskaya et al. 1986 ; Besson et Drits, 1997 a et b) ont encouragé Madejova et al., (1992, 1994 et 1996) à appliquer cette démarche aux montmorillonites. Madejova et al. (1994) ont proposé en particulier une décomposition très précise du massif ν_{OH} d'une montmorillonite (SWy-I) sous forme sodique, en pastille de KBr, et après chauffage à 200 °C (voir figure I. 11.). L'argile brute utilisée ici pour obtenir la montmorillonite-Cu est également une montmorillonite SWy-I. Les formules chimiques calculées par Madejova et al. (1994) et Mosser et al. (1997) sont respectivement les suivantes :

$(Si_{7,66}Al_{0,34})\ (Al_{3,07}Mg_{0,54}Fe_{0,44})\ O_{20}(OH)_4\ Na^{+}_{0,74}$

$(Si_{7,96}Al_{0,04})\ (Al_{3,12}Mg_{0,45}Fe^{II}_{0,16}Fe^{III}_{0,27})\ O_{20}(OH)_4\ Cu^{2+}_{0,32}$

La différence dans la composition de la couche tétraédrique provient de la supposition faite par Mosser et al. (1997) de la présence de FeII au sein de la couche octaédrique. D'après les résultats de Vantelon (2001), il apparaît que tout le fer de la couche octaédrique est du FeIII. En dehors de cette différence, les formules chimiques sont très similaires en ce qui concerne la composition de la couche octaédrique, donc l'environnement des OH du réseau est considéré comme identique dans les deux échantillons.

Attribution de la composante	Position Madejova et al. (1994)	Aire relative Madéjovà et al. (1994)	Position figure III. 46.	Aire relative figure III. 46.
ν AlMg OH	3684	6,5	3698,2 (G)	2,5
ν H_2O	~ 3650	-	3659,5 (G)	1,7
ν AlAl OH	3635	28,2	3635,1 (G)	77,8
ν AlAl OH	3618	32,8		
ν AlMg OH	3602	12,5	3607,3	6
ν AlFe OH	3587	12,4	3593,5	6,1
ν FeMg OH	3568	7,6	3575,6	5,9
ν H_2O	~ 3500	-	3508,6 (G)	

Tableau III. 2. : Position et aire relative des composantes élémentaires utilisées dans les décompositions des massifs ν_{OH} par Madejova et al. (1994), et dans cette étude.

[8] Robert et Kodama (1988), Robert et al. (1989), Decarreau et al. (1992), Robert et al. (1993) Petit et al. (1995), Papin et al. (1997)

[9] Serratosa et Bradley (1958), Jorgensen (1964), Farmer et Russell (1964), Vedder (1964), Rouxhet (1970), Rousseaux et al. (1972), Chaussidon (1972)

Une première décomposition du massif ν_{OH} de la montmorillonite-Cu sous vide dynamique a été réalisée en conservant le nombre des composantes distinguées par Madejova et al. (1994). Les caractéristiques de ces composantes sont rappelées dans le tableau III. 2. Il est alors impossible de rendre compte de la forme du massif ν_{OH} si les positions et la forme lorentzienne des composantes sont fixées. Pour obtenir un ajustement correct du système, la position des composantes doit être modifiée, et certaines composantes passent d'une forme 100 % loretzienne à 100 % gaussienne (Figure III. 45.).

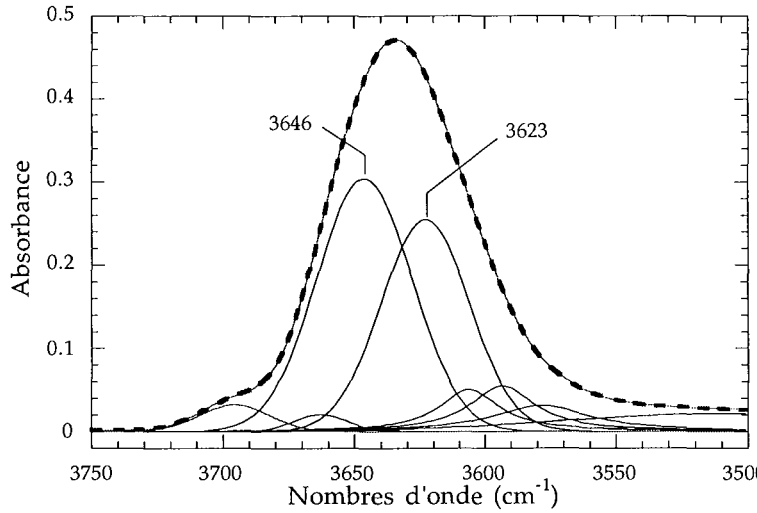


Figure III. 45. : Décomposition du massif ν_{OH} pour la montmorillonite-Cu à l'état final (sous vide).

Contrairement aux données de Madejova et al. (1994), il n'existe aucune corrélation entre l'aire relative de chaque composante et la composition chimique de la couche octaédrique du feuillet. La décomposition peut tout aussi bien être effectuée en ne conservant qu'une seule composante principale centrée sur 3635 cm^{-1} sans modification significative de la qualité de l'ajustement (Figure III. 46.), ce qui montre à quel point la décomposition du massif des vibrations peut se révéler versatile. Les paramètres des différentes composantes sont présentées dans le tableau III. 2. (G signifie que la composante a une forme 100 % gaussienne).

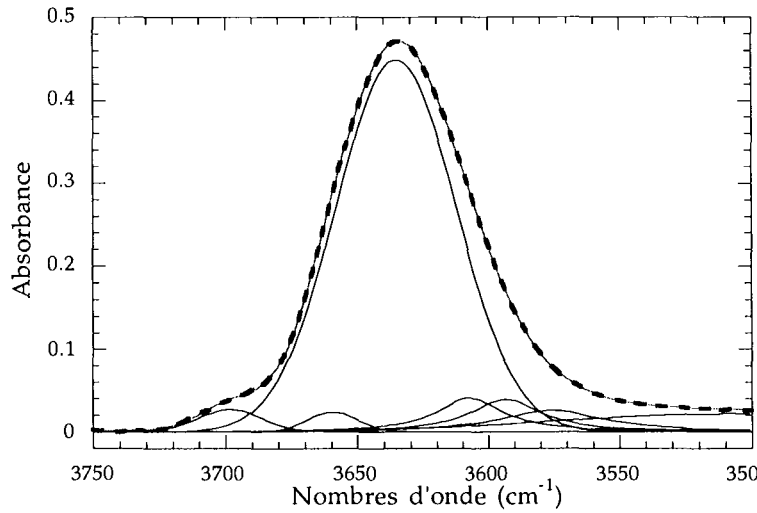


Figure III. 46. : Décomposition du massif ν_{OH} pour la montmorillonite-Cu à l'état final (sous vide).

Comme l'application directe des données obtenues par Madejova et al. (1994) n'apparaît pas possible, une nouvelle décomposition du massif des vibrations ν_{OH} est effectuée, en respectant les principes appliqués pour la décomposition des massifs ν_{H2O} et δ_{H2O} : aucun paramètre n'est fixé à l'avance, et la décomposition est effectuée avec un minimum de composantes. Plusieurs décompositions ont été effectuées, et ne sont présentées ici que celles du spectre enregistré à l'état sec en fin d'expérience (Figure III. 47.), et l'autre pour $P/P_0 = 0,75$ (Figure III. 48.)

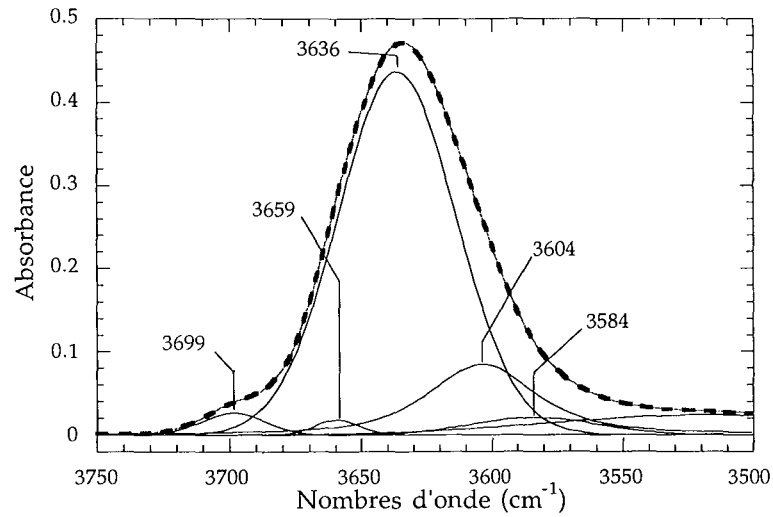


Figure III. 47. : Décomposition du massif ν_{OH} pour la montmorillonite-Cu à l'état final (sous vide).

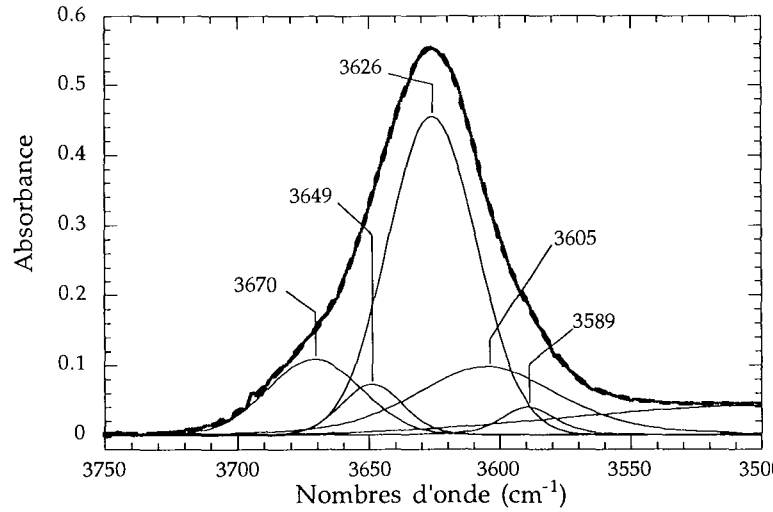


Figure III. 48. : Décomposition du massif ν_{OH} pour la montmorillonite-Cu à $P/P_0 = 0,75$.

La décomposition du massif ν_{OH} nécessite au minimum 5 composantes attribuables à des vibrations d'élongation des hydroxyles du réseau. Les aires relatives des composantes ne sont pas corrélables avec les quantités relatives de chaque hydroxyle d'après la formule chimique calculée par Mosser et al. (1997). D'après la littérature, il est possible d'attribuer la composante à 3636 cm^{-1} à une bande ν_{AlAlOH} ; celle à 3699 cm^{-1} à une bande ν_{AlMgOH} ; et celle à 3604 cm^{-1} à une bande ν_{AlFeOH}. La composante centrée vers 3500 cm^{-1} n'est pas

attribuée mais elle n'est pas considérée comme une bande de vibration d'élongation d'un hydroxyle du réseau. L'attribution des autres composantes à 3659 et 3584 cm^{-1} est beaucoup plus problématique car il s'agit vraisemblablement de composantes ν_{OH}.
Avec l'augmentation de la teneur en eau, la composante principale s'affine et sa position passe de 3636 à 3626 cm^{-1}. La composante à 3604 cm^{-1} passe à 3605 cm^{-1} et s'élargit légèrement. Des modifications plus importantes sont observables sur le côté hautes fréquences du massif, avec une nette augmentation de l'intensité des composantes à 3649 et 3670 cm^{-1}. Compte tenu des changements entre les spectres enregistrés à l'état sec et à P/P_0 = 0,75, il est impossible de préciser si ces composantes correspondent aux deux composantes initialement vers 3659 et 3699 cm^{-1}.
Pour la composante principale, une diminution de la largeur à mi-hauteur peut s'expliquer par une diminution des configurations prises par les OH du réseau du type AlAl OH. Cette interprétation serait en accord avec le déplacement des cations compensateurs en dehors des cavités ditrigonales. Cependant, l'évolution des autres composantes ne va pas dans ce sens. L'attribution des différentes composantes n'étant pas certaine, il est difficile d'aller plus avant dans l'interprétation des données. Il apparaît que la décomposition du massif ν_{OH} selon la logique appliquée dans la présente étude n'apportent pas d'informations supplémentaires par rapport à l'examen des spectres expérimentaux. Cette démarche peut cependant se révéler pertinente dans d'autres cas, comme par exemple pour la décomposition du domaine des vibrations ν_{OH} des spectres Raman enregistrés pour des saponites synthétiques à charge variable (Pelletier et al., 1999). Toutefois, il est indéniable que les décompositions du massif des vibrations ν_{OH} de la montmorillonite-Cu ne peuvent pas être effectuées en ne prenant en compte que trois composantes principales qui correspondraient aux trois types d'hydroxyles les plus répandus (AlAlOH, AlMgOH et AlFeOH).

III. D. 3. 3. Interprétations.

Les résultats ci-dessus montrent qu'aucune solution univoque ne peut être apportée par la décomposition du massif ν_{OH}. Il reste que les étapes présentée par l'évolution de la position du massif ν_{OH} sont en accord avec ce qui est observé pour les bandes de vibration δ_{OH}. Par ailleurs, on peut retenir des décompositions que l'allure du massif est principalement imposée par une composante attribuée aux vibrations ν_{AlAlOH}. Cette composante diminue en position avec l'augmentation de la teneur en eau ce qui peut s'expliquer par un allongement de la liaison OH du réseau. En accord avec l'interprétation proposée pour l'évolution des composantes δ_{OH}, **les modifications des bandes de vibrations ν_{OH} peuvent s'expliquer par des changements dans l'interaction entre le cation et l'hydroxyle en fonction de l'état d'hydratation de la montmorillonite-Cu** .

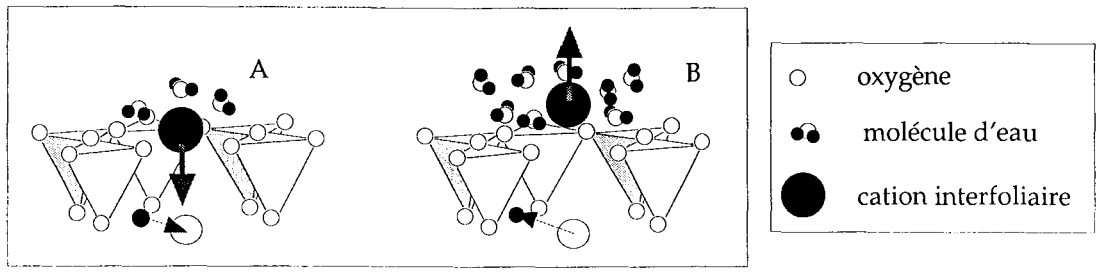


Figure III. 49. : Schématisation de l'interaction entre le cation compensateur et l'hydroxyle du réseau situé au fond de la cavité ditrigonale. A : à l'état sec ; B : à $P/P_0 \approx 0,2$.

L'hypothèse la plus simple, est de considérer que le cation compensateur a un effet répulsif sur l'hydroxyle de la couche octaédrique (Figure III. 49.). Plus le cation est engagé dans la cavité ditrigonale, plus la répulsion entre sa charge positive et l'hydrogène de l'hydroxyle du réseau est importante, d'où l'augmentation de la position du massif ν_{OH} lorsque l'argile est déshydratée. Là encore, les résultats obtenus sur la montmorillonite-K devraient permettre de confirmer l'interprétation selon laquelle la localisation du cation compensateur est paramètre principal qui permet d'expliquer l'évolution des bandes ν_{OH}.

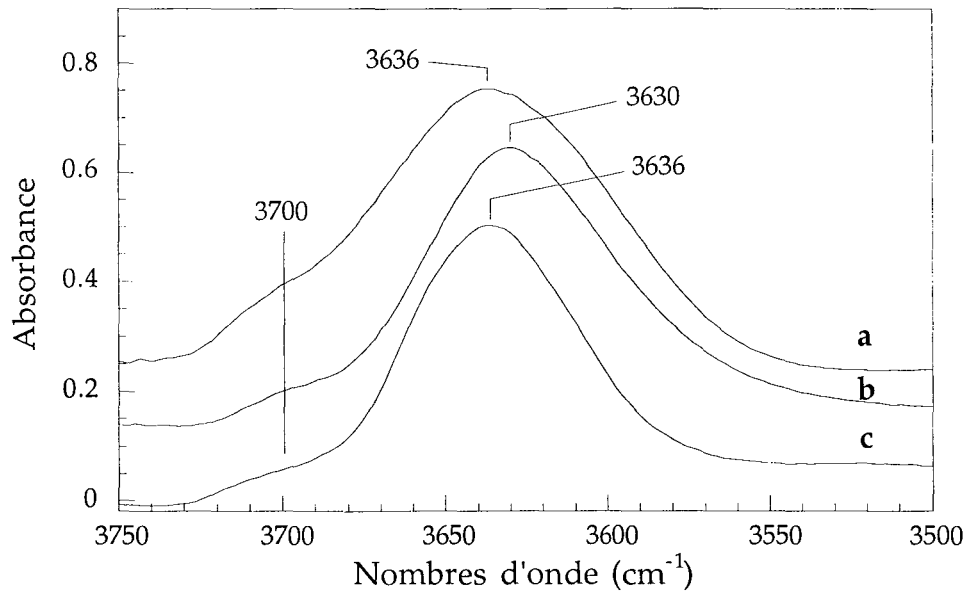


Figure III. 50. : Spectres de la montmorillonite-Na SWy-I (a) en transmission en pastille de KBr après chauffage à 200 °C, (b) en film sous vide dynamique, et (c) montmorillonite-Cu en film sous vide dynamique avant l'expérience d'adsorption-désorption de D_2O.

Il reste à expliquer pourquoi les résultats de Madéjovà et al. (1994) ne peuvent pas être appliqués à la montmorillonite-Cu. Plusieurs paramètres propres aux échantillons ou à leur préparation peuvent être considérés pour expliquer cette incompatibilité :

- les argiles sont échangées par deux cations compensateurs différents. La comparaison du domaine des vibrations ν_{OH} de deux films d'une montmorillonite SWy-I échangée -Na et Cu (Figure 50. b et c), met en évidence deux différences : un élargissement plus important du côté basses fréquences pour le spectre du film de montmorillonite-Na, et un décalage vers des nombres d'onde plus grands pour la position du massif ν_{OH} de la

montmorillonite-Cu. Même si les Na^+ sont deux fois plus nombreux que les Cu^{2+}, la taille plus petite de ce dernier (R = 0,72 Å au lieu de 0,94 Å pour le Na^+) et son pouvoir polarisant plus fort explique la position du massif à 3636 cm^{-1}. Aucune explication n'a été trouvée pour la différence de largeur à mi-hauteur. Quoi qu'il en soit, la nature du cation compensateur peut donc effectivement expliquer un certain nombre de différences entre les données de Madejova et celle de la présente étude.

- les expériences sont réalisées ici sur des films, contrairement à celles de Madejova et al. (1994) réalisées sur des pastilles de KBr. Un spectre de la montmorillonite-Na SWy-I utilisée pour obtenir la montmorillonite-Cu a été enregistré en transmission selon la même technique que celle employée par Madejova et al. (1994) (Figure III. 50. a). On constate l'absence des épaulements présents sur le spectre enregistré par ces auteurs (voir Figure I. 35., p 74). Le massif ν_{OH} du spectre (a) de la figure III. 50. est plus intense du côté hautes fréquences (vers 3670 cm^{-1}) et plus large que le massif du même échantillon lorsqu'il est sous forme de film (spectre b). Hors, l'analyse des vibrations ν_{D2O} montre qu'il existe des composantes d'élongation d'hydroxyles appartenant à des molécules d'eau vers 3684-3671, 3634-3642 et 3563-3558 cm^{-1} (voir chapitre III. C.). Avec le pastillage de l'échantillon dans une matrice de KBr, les molécules d'eau adsorbées sur la montmorillonite-Na ne sont peut être pas aussi bien désorbées que sur un échantillon pur en film. Cette hypothèse expliquerait la présence des composantes attribuées à certaines vibrations ν_{H2O}, et par conséquent l'élargissement du massif ν_{OH}. Dans le cas de l'expérience avec la montmorillonite-Cu, il n'y a pas de composantes ν_{H2O} au sein du massif des vibrations ν_{OH}, à cause du remplacement complet des molécules H_2O par des molécules de D_2O. Sur des minéraux synthétiques, Petit et al. (1995) ne tiennent pas compte de l'existence des vibrations ν_{H2O} bien que l'intensité du massif vers 3430 cm^{-1} soit relativement importante. Pourtant les résultats de leur décomposition s'accordent bien avec les quantités relatives de chaque types d'hydroxyles. Ce paradoxe montre bien que les résultats des décompositions peuvent être corrects sans pour autant reposer sur de bonnes hypothèses.

- la mise sous forme de film des échantillons entraîne une orientation moyenne des particules selon leur plan (a, b). Dans le film, les hydroxyles du réseau sont orientés dans le même plan, alors que dans la pastille, ils sont désorientés. Leur réponse vis à vis du signal peut varier de manière conséquente, car leur orientation peut changer considérablement avec l'état d'hydratation des minéraux. La diminution de la largeur à mi-hauteur du signal entre le spectre a et b de la figure III. 50., peut être due à un effet de l'orientation de l'échantillon.

Tous ces éléments font que l'introduction directe des composantes définies par Madejova et al. (1994) ne conduit pas à une solution correcte. Toutefois, il faut souligner que dans des publications récentes (Komadel et al., 1995 et 1999), ces auteurs éliminent une grande partie des composantes introduites en 1994, ce qui va dans le sens des simplifications proposées ici. Avec le développement des logiciels de traitement du signal,

il est de plus en plus facile d'effectuer la décomposition des massifs, ce qui explique le regain d'intérêt que suscite la spectroscopie IR pour les minéraux argileux. Comme le précise Chaussidon et Prost (1968) aucune décomposition n'est unique, et les différentes décompositions présentées dans ce chapitre vont dans ce sens. **Une décomposition ne doit jamais être considérée comme une preuve. Les tendances qui peuvent être déduites des décompositions doivent être considérées avec beaucoup de précautions. Il apparaît nécessaire de bien préciser tous les paramètres de la décomposition** (comme la forme des bandes qui joue un rôle non négligeable). Les résultats obtenus par décomposition, et en particulier les résultats quantitatifs, ne devraient pas être utilisés pour retrouver ou améliorer des données obtenues sur la composition chimique de la couche octaédrique, comme le suggèrent Besson et Drits (1997 b). Le nombre de composantes utilisées fait qu'il est possible de proposer n'importe quelle solution, et l'état d'hydratation des minéraux doit également être pris en compte. En fonction de l'état d'hydratation de l'argile, les composantes du massif des vibrations ν_{OH} subissent des modifications loin d'être négligeables. Quoi qu'il en soit, il apparaît que les décompositions du massif ν_{OH} ne peuvent pas se réduire à 3 composantes principales, et qu'il existe certainement deux autres bandes à prendre en compte vers 3659 et 3584 cm^{-1} à l'état sec. Aucune attribution n'est donnée pour ces bandes (Existence d'une paire cationique non identifiée, configurations différentes des hydroxyles type cis ou trans,...). Compte tenu de la qualité des informations qui peuvent être tirées de la décomposition du massif des vibrations ν_{OH} sur la montmorillonite-Cu et des réserves exposées précédemment, aucune décomposition ne sera effectuée dans ce domaine pour les montmorillonites étudiées dans le chapitre suivant. En revanche, avec les saponites synthétiques, l'analyse du massif est certainement simplifiée, car l'environnement chimique des hydroxyles est parfaitement connu, donc une tentative de décomposition sera proposée.

-Remarque sur l'attribution de la composante vers 3700 cm^{-1}.

L'observation du massif des vibrations ν_{OH} révèle une diminution du signal vers 3700 cm^{-1} avec l'augmentation de la teneur en eau de la montmorillonite-Cu (Figure III. 43.). La décomposition du massif nécessite l'utilisation d'une composante vers 3690-95 cm^{-1} pour rendre compte de l'épaulement vers les hautes fréquences visible sur les spectres enregistrés aux faibles P/P_0. Cette composante est légèrement affectée par la deutération, et son intensité diminue avec l'augmentation de la quantité d'eau adsorbée. Comme la deutération affecte également la composante située vers 850 cm^{-1}, attribuée à une vibration δ_{AlMgOH} [10], Farmer et Russell (1971) en ont déduit la présence d'une bande de vibration d'élongation de type ν_{AlMgOH} vers 3685 cm^{-1}. Dans les attributions données par Besson et Drits (1997) sur des micas dioctaédriques, ou par Petit et al. (1995), il n'existe aucune bande de vibration ν_{AlMgOH} dans la région du massif ν_{OH}. On constate également

[10] Farmer (1974), Sposito et al. (1983), Madéjovà et al. (1992), Petit et al. (1995)

que l'ordre dans la position des vibrations de déformation (~920 cm^{-1} : AlAlOH ; ~870 cm^{-1} : AlFeOH ; ~850 cm^{-1} : AlMgOH) n'est pas le même que celui des bandes de vibration d'élongation. On propose une autre attribution pour la composante à 3690-95 cm^{-1}. Il pourrait s'agir de groupes Si-OH ou Al-OH de bordure, perturbés par interaction hydrogène ou par la présence d'un cation à proximité. Il est envisageable qu'une partie de la composante vers 850 cm^{-1} soit alors attribuable à une vibration de déformation d'un groupement Si-OH ou Al-OH de bordure. Les travaux récents de Vantelon et al. (2001) montrent qu'il existe encore des incertitude sur les attributions faites dans cette région.

III. E. La montmorillonite-Cu chauffée à 350°C.

L'étude de la montmorillonite-Cu a montré la nécessité d'introduire trois composantes pour décrire le comportement du massif des vibrations δ_{H2O}. Cette démarche a confirmé l'existence des deux populations de molécules d'eau décrites dans la littérature, et d'en envisager une troisième, qui pourrait correspondre à des molécules d'eau en interaction avec la surface. La montmorillonite-Cu chauffée à 350 °C présente l'avantage de n'offrir aux molécules d'eau que sa surface externe, débarrassée des cations compensateurs (Mosser et al., 1997 ; Pelletier et al., 1998). L'étude de cet échantillon doit donner des informations sur l'interaction possible des molécules d'eau avec la surface du feuillet. Les résultats obtenus seront confrontés à l'hypothèse de certains auteurs [11], qui pensent que la surface du feuillet est l'élément responsable de l'organisation des molécules d'eau (Figure III. 51.). Par ailleurs, Prost (1975) signale que sur les hectorites, il existe une composante δ_{H2O} vers 1640 cm^{-1} qui est attribuée à des molécules d'eau adsorbée sur les surfaces externes.

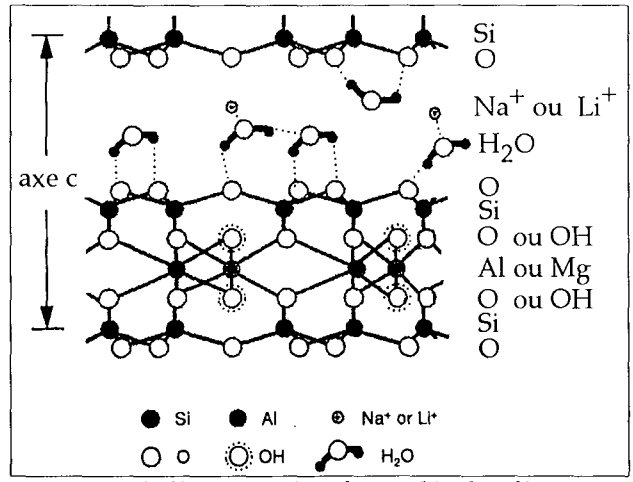


Figure III. 51. : Schématisation de l'organisation des molécules d'eau interlamellaires avec des molécules d'eau en interaction forte avec les oxygènes basaux du feuillet (d'après Yan et al., 1996 a)

Pour obtenir la migration du cation compensateur dans la couche octaédrique, la montmorillonite-Cu est chauffée à 350 °C. Dans la suite du chapitre, l'échantillon est désigné par montmorillonite-Cu350.

[11] Low (1971), Lerot et Low (1976), Low (1979), Mulla et Low (1983), Zhang et Low (1989), Gan et Low (1993), Yan et al. (1996 a, b et c), Gan et Low (1998)

III. E. 1. Adsorption-désorption d'eau.

Les résultats de gravimétrie d'adsorption-désorption de vapeur d'eau montrent bien la différence de comportement entre la montmorillonite-Cu avant et après chauffage (Figure III. 52.). La montmorillonite-Cu350 se comporte comme un matériau hydrophobe. Les quantités d'eau adsorbées par la montmorillonite-Cu350 sont très inférieures à celles adsorbées par la montmorillonite-Cu. L'isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur l'échantillon calciné ne présente pas de marches, ou d'étapes particulières. Ce comportement est parfaitement en accord avec l'interprétation proposée par Mosser et al. (1997), qui montrent comment la migration des cations compensateurs en position octaédrique réduit l'accès des molécules d'eau aux surfaces externes.

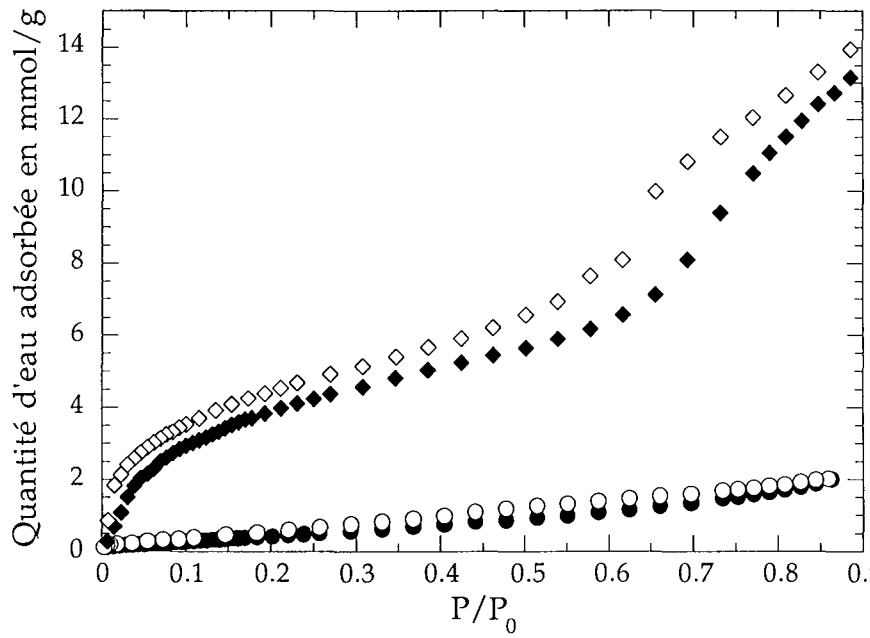


Figure III. 52. : Isotherme d'adsorption de vapeur d'eau en adsorption (●) et en désorption (○) pour la montmorillonite-Cu 350. Pour comparaison, les résultats obtenus sur la montmorillonite-Cu sont représentés.

Il est impossible de réaliser un film autoporteur avec la montmorillonite-Cu350. Les spectres infrarouges ont donc été enregistrés en transmission sur un dépôt orienté. On dépose successivement des gouttes d'une suspension de montmorillonite-Cu350 à 2,5 g/l sur une lame de ZnSe de diamètre 1,3 cm.

III. E. 2. Les vibrations de déformation des molécules d'eau.

III. E. 2. 1. Résultats expérimentaux.

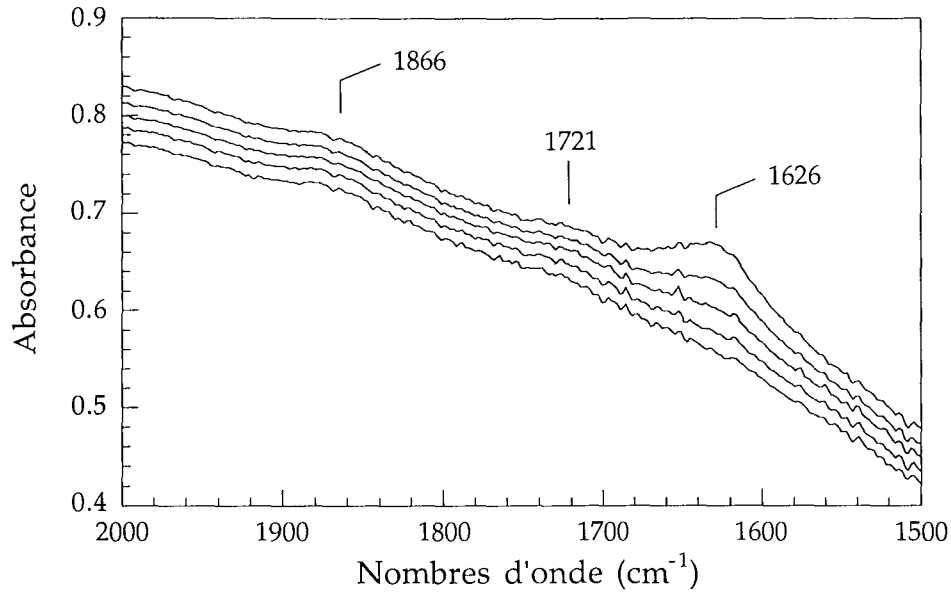


Figure III. 53. : Évolution du massif δ_{H2O} pour la montmorillonite-Cu 350 en adsorption. Avec de bas en haut l'argile sous vide dynamique puis à P/P_0=0,06 - 0,30 - 0,60 et 0,85.

L'intensité de la bande de vibration δ_{H2O} vers 1626 cm^{-1} est beaucoup moins élevée que celle observée sur la montmorillonite-Cu (Figure III. 53.). En effet, lorsque l'échantillon est mis sous vide, l'intensité de la bande δ_{H2O} est du même ordre de grandeur que celle des bandes à 1866 ou 1721 cm^{-1}. L'intensité de la composante δ_{H2O} est à mettre en relation avec la très faible quantité d'eau adsorbée sur la montmorillonite-Cu 350 à l'état initial. Il est réellement possible de distinguer sans ambiguïté une vibration δ_{H2O} seulement à partir de P/P_0 = 0,30.

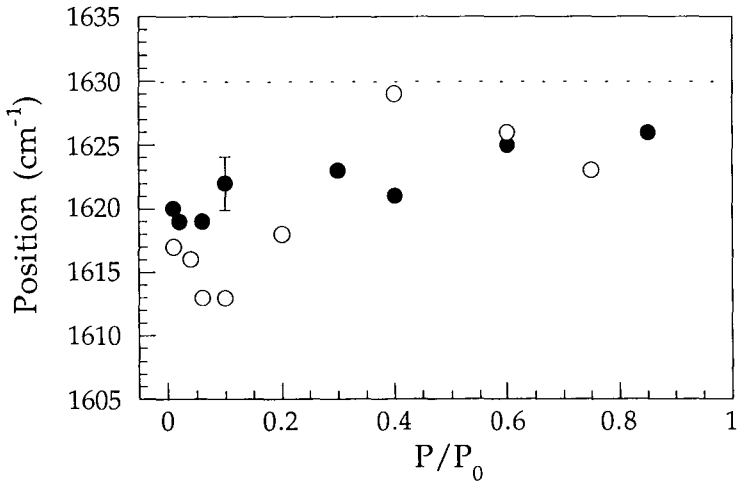


Figure III. 54. : Position de la bande δ_{H2O} en adsorption (●) et en désorption (○), obtenue par pointage manuel sur les spectres expérimentaux de la montmorillonite-Cu350.

À cause de la faible intensité du massif δ_{H2O}, le rapport signal sur bruit après soustraction du spectre de la vapeur d'eau est plus faible que celui obtenu pour la montmorillonite-Cu. Par conséquent, la précision sur la position du maximum du massif des vibrations δ_{H2O} est moins bonne. De plus, la ligne de base présente une forte dérive. Malgré ces imprécisions dans le pointage des bandes, une augmentation régulière de la position du massif δ_{H2O} est observée en adsorption avec l'augmentation de la pression relative en vapeur d'eau (Figure III. 54., page précédente). En désorption, les points sont plus dispersés, mais la tendance générale est la même. L'amplitude du déplacement est de l'ordre de 10 cm^{-1} alors que pour le massif δ_{H2O} de la montmorillonite-Cu il est plutôt de l'ordre de 25 cm^{-1}. La position maximale du massif δ_{H2O} reste inférieure à 1630 cm^{-1} (Figure III. 54.). Il n'est pas possible de distinguer d'étapes particulières dans l'évolution de la position δ_{H2O}. La décomposition va permettre de mieux appréhender l'évolution de ce massif δ_{H2O}.

III. E. 2. 2. Décomposition du massif δ_{H2O}.

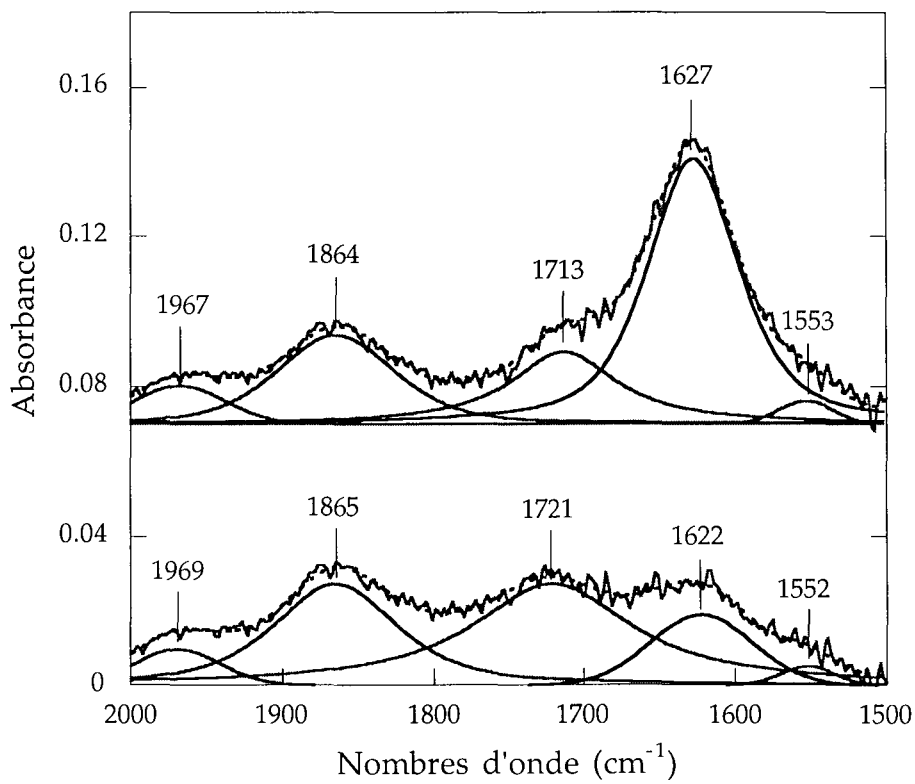


Figure III. 55. : Décomposition du domaine entre 2000 et 1500 cm^{-1}, pour la montmorillonite-Cu 350. En bas P/P_0=0,02 et en haut P/P_0=0,85.

L'évolution du massif δ_{H2O} étant très régulière, seules les décompositions obtenues à P/P_0 = 0,02 et à P/P_0 = 0,85 ont été représentées (Figure III. 55., page précédente). Afin de décrire au mieux l'évolution de la (ou des) composantes δ_{H2O} et compte tenu du fort rapport signal sur bruit, il est nécessaire de recomposer l'ensemble du domaine compris entre 2000 et 1500 cm^{-1}. La ligne de base est une droite qui passe par deux points bas des spectres expérimentaux, situés vers 2050 et 1500 cm^{-1}.

L'utilisation de 5 bandes permet de recomposer correctement le spectre expérimental entre 2000 et 1500 cm^{-1} (Figure III. 55.). À P/P_0 = 0,85, le rapport de l'aire de la composante à 1627 cm^{-1} que l'on peut attribuer à la bande de vibration δ_{H2O}, sur celui de l'aire de la composante centrée vers 1865, est de 2,12 pour la montmorillonite-Cu350. Il est de 10,2 pour la montmorillonite-Cu pour la même valeur de P/P_0. Cet écart peut être attribué directement à la différence de teneur en eau des échantillons.

Une seule composante est suffisante pour rendre compte de l'évolution du massif δ_{H2O}. La position de cette composante augmente de 1622 à 1627 cm^{-1} entre P/P_0 = 0,02 et 0,85. Il faut cependant noter que son intensité étant très faible, les bandes "satellites", attribuées à des pollutions, jouent un rôle important dans la recomposition du spectre expérimental. Ainsi, on remarque que la bande à 1721 cm^{-1} se déplace vers des nombres d'onde plus faibles avec l'augmentation de la teneur en eau de la cellule, et que sa largeur à mi-hauteur et son intensité diminuent avec l'augmentation de la teneur en eau de l'échantillon. Compte tenu de l'évolution du spectre expérimental, les paramètres de cette composante ne sont fixés que pour les décompositions des spectres enregistrés pour des P/P_0 supérieures à 0,1. Une imprécision supplémentaire doit être prise en compte sur les paramètres tels que l'aire ou la position de la bande δ_{H2O}, obtenus à partir des décompositions réalisées sur les spectres enregistrés aux plus faibles états d'hydratation.

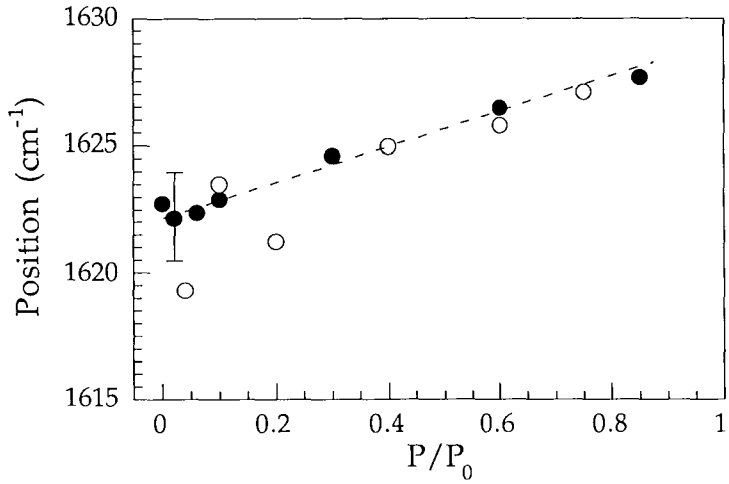


Figure III. 56. : Évolution de la position de la bande δ_{H2O}, obtenue après décomposition, pour la montmorillonite-Cu 350, en adsorption(●), et en désorption (○).

L'évolution de la position du massif δ_{H2O} obtenue à partir des décompositions, présente la même tendance que celle constatée par pointage sur les spectres expérimentaux (Figure III. 56.). La dispersion des points est plus réduite. La position de la composante attribuée à la vibration δ_{H2O} ne dépasse pas 1628 cm^{-1}, et son déplacement ne dépasse pas 10 cm^{-1}.

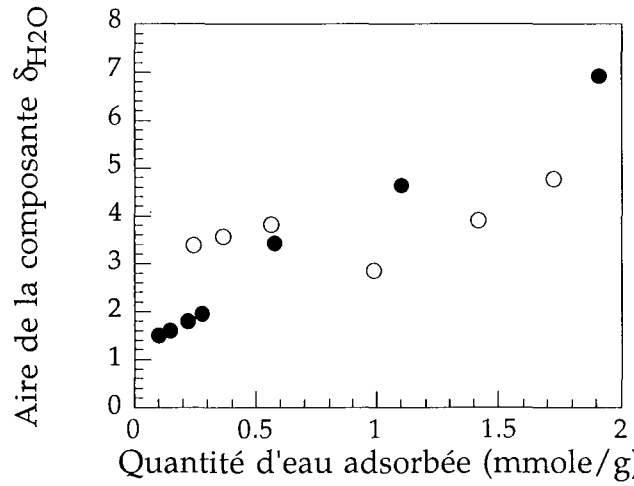


Figure III. 57. : Évolution de l'aire de la bande δ_{H2O} sur la montmorillonite-Cu 350, en adsorption (●) et en désorption (○).

En adsorption (Figure III. 57.), l'aire de la composante δ_{H2O} augmente régulièrement avec la quantité d'eau adsorbées. La droite de corrélation qui est tracée à partir des points obtenus en adsorption a un coefficient de régression linéaire de 0,995. Cette relation est moins nette en désorption. Contrairement, à la montmorillonite-Cu, aucune rupture de pente n'est distinguée dans l'évolution de l'aire de la composante δ_{H2O}.

III. E. 3. Les vibrations d'élongation des molécules d'eau.

Les bandes de vibrations d'élongation des molécules d'eau adsorbées (ν_{H2O}) ne sont décelables que pour des P/P_0 supérieures à 0,6 (Figure III. 58., page suivante). On constate alors une augmentation de l'intensité vers 3426 cm^{-1}. Un épaulement est également visible vers 3230 cm^{-1}. Le massif des vibrations ν_{OH} des hydroxyles du réseau reste centré sur 3630 cm^{-1} quelle que soit la valeur de la pression relative.

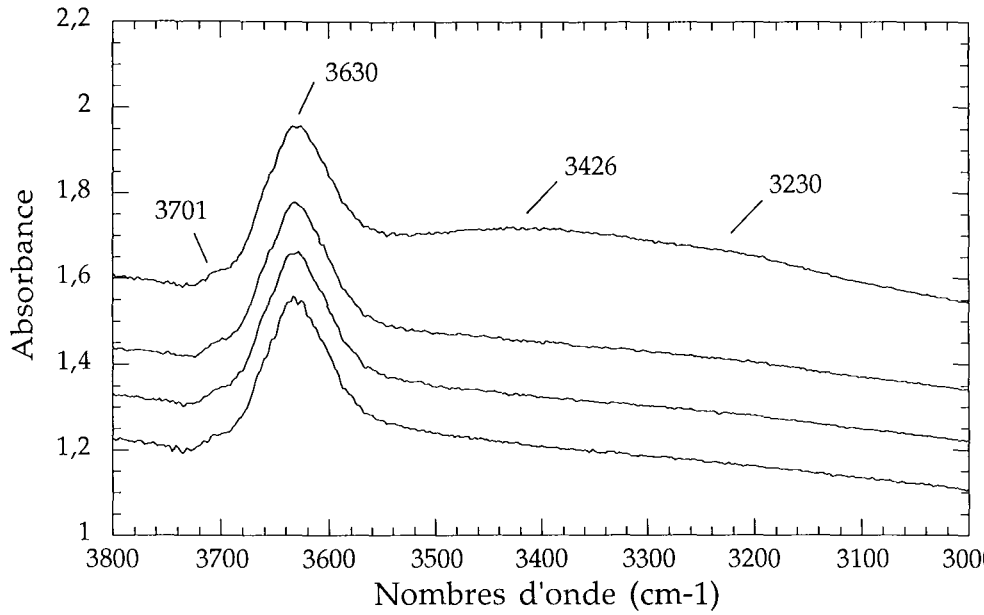


Figure III. 58. : Évolution du massif ν_{H2O} pour la montmorillonite-Cu 350 en adsorption. Avec de bas en haut l'argile sous vide dynamique puis à P/P_0=0,06 - 0,30 et 0,85.

Pour permettre la comparaison des modifications du spectre dans le domaine des vibrations ν_{H2O} et ν_{OH}, entre la montmorillonite-Cu et la montmorillonite-Cu350, une soustraction spectre à spectre est effectuée entre le spectre enregistré sous vide dynamique et celui obtenu à P/P_0 = 0,85 (Figure III. 59. b.). La soustraction pour la montmorillonite-Cu350 ne présente aucune perturbation importante du signal pour des nombres d'onde supérieurs à 3600 cm^{-1}. La différence est très nette par rapport à la soustraction effectuée pour la montmorillonite-Cu (Figure III. 59. a.).

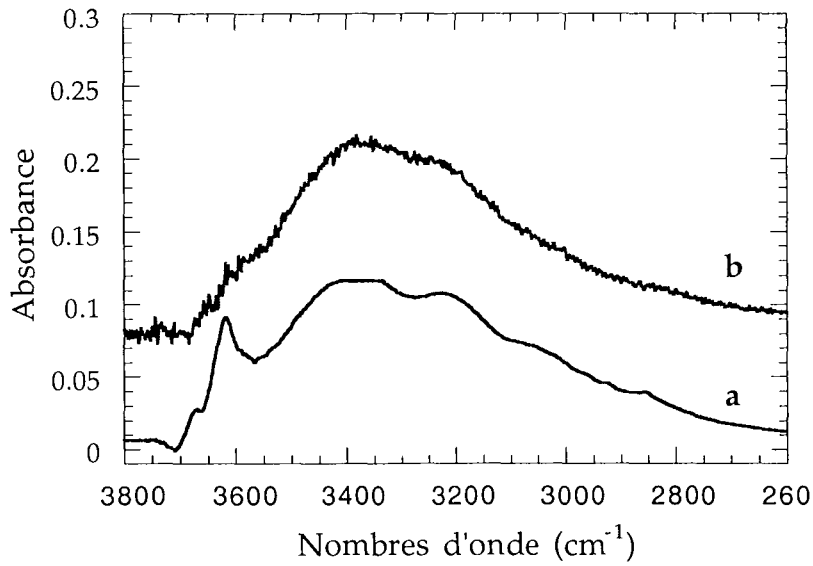


Figure III. 59. : Comparaison des soustractions obtenues pour la montmorillonite-Cu (a) et la montmorillonite-Cu 350 (b). La soustraction est effectuée entre le spectre à P/P_0 = 0,85 et le spectre sous vide dynamique.

Il faut souligner que l'absence de la composante vers 3620 cm^{-1} sur la soustraction b de la figure III. 43., n'est pas liée à la plus faible quantité d'eau adsorbée sur la montmorillonite-Cu 350. En effet, cette composante hautes fréquences est visible dés les premiers états d'hydratation de la montmorillonite-Cu. Pour le reste du domaine entre 3600 et 2800 cm^{-1}, les perturbations enregistrées entre l'état sec et l'état à P/P_0 = 0,85 sont similaires pour les deux échantillons.

III. E. 4. Les vibrations de déformation des hydroxyles du réseau.

Dans le domaine des vibrations δ_{OH} (Figure III. 60.) on retrouve les deux composantes qui ont été attribuées à des vibrations Si-O du quartz à 799 et 779 cm^{-1}. Elles seront négligées dans la suite de l'étude. On retrouve également la composante à 925 cm^{-1}, attribuée à une vibration δ_{AlAlOH}. La position de cette bande est plus haute que son équivalent dans la montmorillonite-Cu. D'après Mosser et al. (1997), cette augmentation de la position serait due à la présence du cuivre dans la couche octaédrique. Cette composante n'évolue pas avec l'état d'hydratation de la montmorillonite-Cu350. Il n'y a par ailleurs aucune variation notable de la ligne de base du spectre. On constate que le reste du domaine est différent de ce qui est obtenu pour la montmorillonite-Cu.

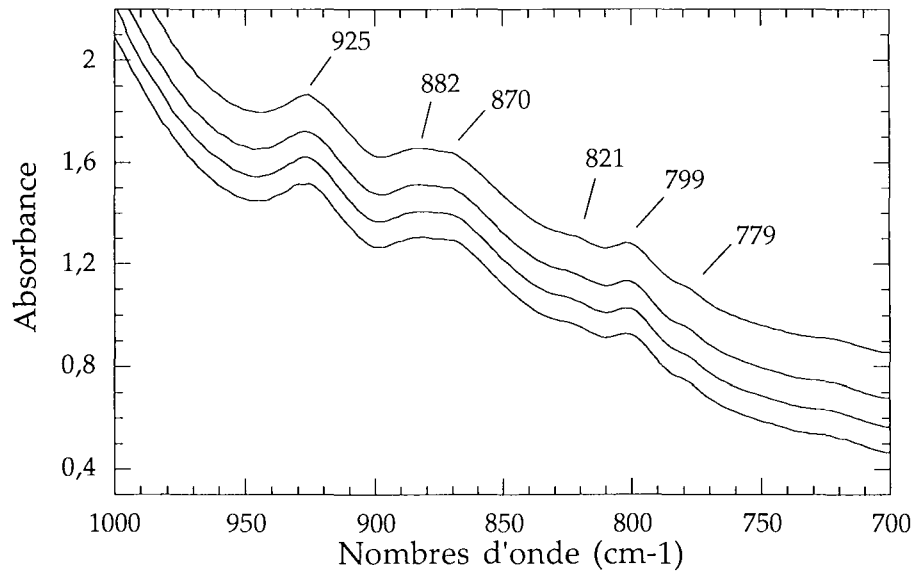


Figure III. 60. : Domaine des vibrations δ_{OH} pour la montmorillonite-Cu 350, en adsorption avec de bas en haut, l'argile sous vide dynamique puis à P/P_0=0,06 ; 0,30 et 0,85.

À la place des composantes δ_{AlMgOH} et δ_{AlFeOH} respectivement à 850 et 886 cm^{-1}, une composante unique plus large est distinguée, avec deux maxima à 882 et 870 cm^{-1}. Une composante supplémentaire de très faible intensité est décelable vers 821 cm^{-1} attribuable à une bande de vibration Si-O-Cu, en accord avec l'interprétation proposée par Mosser et

al. (1997), d'après une observation faite sur du chrysocolle (Petit, 1990). Comme pour la composante à 925 cm^{-1}, aucune modification n'est visible avec l'augmentation de la teneur en eau de l'échantillon.

La décomposition du domaine des vibrations δ_{OH} nécessite plus de composantes que dans le cas de la montmorillonite-Cu (Figure III. 61.). La différence la plus notable étant la présence d'une composante à 870 cm^{-1}. Par analogie avec les attributions faites pour la montmorillonite-Cu, la composante à 887 cm^{-1} peut être assignée à une vibration de déformation δ_{AlFeOH}. De même la bande à 842-849 cm^{-1} est attribuée à une bande δ_{AlMgOH}.

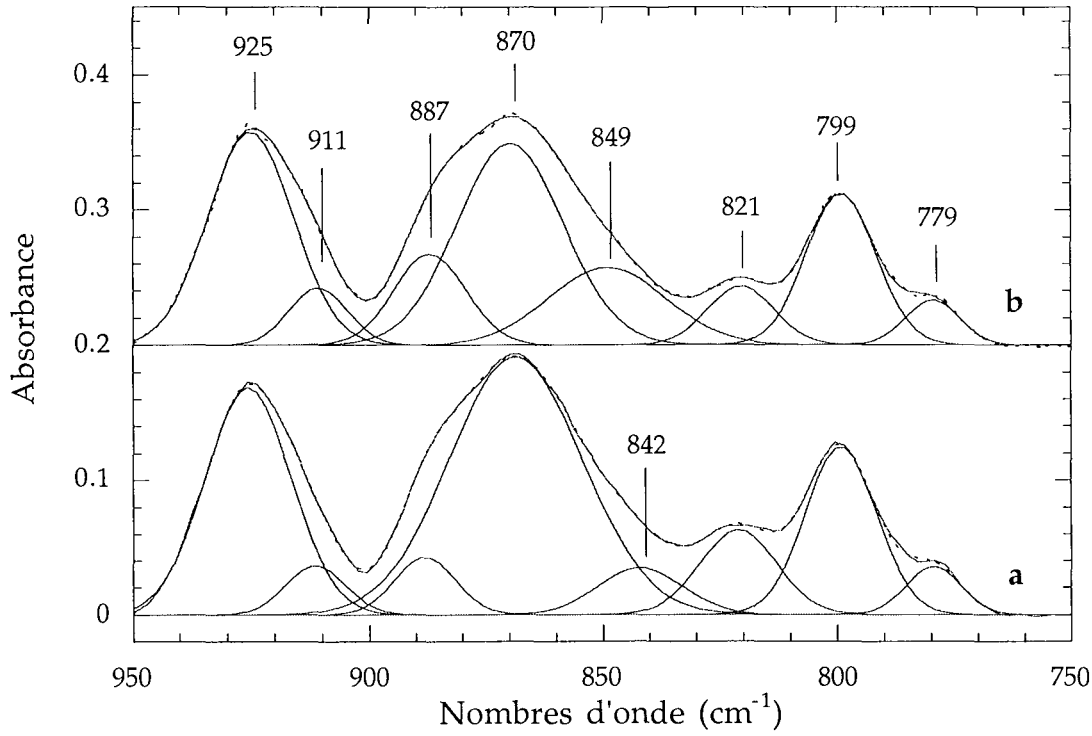


Figure III. 61. : Décompositions du domaine des vibration δ_{OH} obtenues pour la montmorillonite-Cu 350, en adsorption avec (a) sous vide dynamique, et (b) P/P_0=0,85.

La principale différence qui apparaît sur les décompositions entre l'état sec et l'état le plus hydraté, est le déplacement et l'augmentation de l'intensité relative de la composante à 842 cm^{-1}. Cependant cette modification est simultanée avec une variation de l'intensité et de la forme de la composante à 870 cm^{-1}. La position des autres composantes n'est pas modifiée. On peut considérer que ces variations sont trop faibles pour être significatives. En conclusion, il apparaît que l'ensemble du domaine des vibrations δ_{OH} de la montmorillonite-Cu350 est très peu perturbé par l'augmentation de l'état d'hydratation.

III. E. 5. Interprétations.

Le rapport signal sur bruit relativement grand des spectres enregistrés avec la montmorillonite-Cu 350 et la faible intensité des composantes observées limitent les interprétations qui peuvent être faites à partir de cette expérience. Cependant, trois éléments importants sont mis en évidence.

La position de la composante attribuée à la vibration δ_{H2O} reste entre 1625 et 1630 cm^{-1}. Cette position est nettement inférieure à celle du massif δ_{H2O} de l'eau à l'état liquide. Par conséquent, **les quelques molécules d'eau présentes à la surface de la montmorillonite-Cu ne sont pas en interaction hydrogène forte par l'intermédiaire de leur deux hydrogènes avec les oxygènes basaux** contrairement à ce que proposent Yan et al. (1996). Compte tenu des données présentées par Bricknell et al. (1997), il est fort probable qu'il n'existe pas non plus de molécules d'eau ayant un seul de leur hydrogène engagé dans une interaction forte avec la surface.

La faible intensité du massif δ_{H2O} peut être interprétée de trois manières différentes. L'absorption faible du signal IR par les molécules d'eau adsorbées sur la montmorillonite-Cu350, en comparaison avec celle des premières molécules d'eau adsorbées sur la montmorillonite-Cu, est en accord avec une orientation du moment dipolaire des molécules d'eau adsorbées selon l'axe c du feuillet. C'est cette configuration qui aboutit à la plus faible interaction entre le moment dipolaire des molécules d'eau et le vecteur champ électrique du faisceau IR incident. Suite à la migration du cation compensateur en position octaédrique, il doit exister quelques OH sur la surface des feuillets ayant une configuration trioctaédrique. Leur orientation perpendiculaire par rapport au plan (a,b) du feuillet permet d'envisager des interactions entre l'oxygène de la molécule d'eau et l'hydrogène de l'hydroxyle situé en fond des cavités ditrigonales. Une telle configuration est possible d'après les simulations numériques (Skipper et al., 1989). L'autre solution est de corréler directement l'aire de la bande δ_{H2O} à la faible quantité d'eau adsorbée. La migration des cations compensateurs en position octaédrique ne fait passer que 20 % des OH dans un environnement trioctaédrique. On peut considérer que cette proportion est trop faible pour impliquer une orientation de toutes les molécules d'eau adsorbées de la façon décrite précédemment. Les molécules doivent alors être en interaction par l'intermédiaire de leurs hydrogènes avec des oxygènes de la surface basale, mais compte tenu de la position du massif δ_{H2O}, cette interaction est faible. L'interaction des molécules d'eau avec les surfaces externes et plus particulièrement les surfaces latérales peut être une troisième interprétation possible. En effet, il reste quelques cations compesanteurs sur les surfaces latérales qui peuvent s'hydrater. Dans le cas de la montmorillonite-Cu, ces cations ne représentent pas un nombre importants par rapport à l'ensemble des cations interlamellaires. Pour la montmorillonite-Cu 250, ce sont les seuls. La légère augmentation

de la position de la bande δ_{H2O} enfonction de P/P_0 peut alors s'expliquer par une interaction entre les premières molécules d'eau adsorbées et le cation. Puis pour les pression relatives les plus élevées, on retrouve un signal plus proche de celui de l'eau liquide, avec une augmentation des molécules d'eau associées aux cations et donc une influence moindre de celui-ci sur le comportement vibrationnel des molécules H_2O.

L'absence de composante hautes fréquences sur le massif de vibration des élongations OH de la montmorillonite-Cu 350 est l'un des points importants de cette expérience. Les résultats acquis sur la montmorillonite-Cu en suivant l'évolution du massif des vibrations ν_{D2O}, a montré que les modifications dans cette zone sont principalement impliquées par des vibrations attribuables à des molécules d'eau. L'absence de modification dans le domaine des vibrations δ_{OH} pour la montmorillonite-Cu confirme donc que **l'existence de la composante hautes fréquences est principalement corrélée à la présence des cations, et à l'organisation de l'eau interfoliaire.**

La dernière information provient de l'analyse des vibrations de déformation des hydroxyles entre 950 et 700 cm^{-1}. Pour cela, il faut supposer que l'absence de modification n'est pas due au fait que le nombre d'hydroxyles susceptibles d'être perturbés est trop faible pour être détectés par IR. En d'autres termes, on fait l'hypothèse que si il y avait une modification des bandes δ_{OH} induite par l'interaction des molécules d'eau avec les hydroxyles du réseau, elle pourrait être observée. On peut ainsi conclure que si il existe des interactions entre les molécules d'eau et les hydroxyles sur réseau (au niveau des surfaces externes), cette interaction n'induit pas (ou peu) de modifications sur les vibrations δ_{OH}. Il apparaît donc que les modifications observées dans le domaine des vibrations δ_{OH} de la montmorillonite-Cu sont dues au voisinnage du cation compensateur, et que le rôle des molécules d'eau sur le comportement des hydroxyles est relativement limité. Cette conclusion est en désaccord avec l'interprétation proposée par Xu et al. (2000), et on en aura la confirmation avec la montmorillonite-K. Enfin, aucun changement de ligne de base n''est constaté avec l'augmentation de la teneur en eau de l'échantillon. Cette modification qui était importante pour la montmorillonite-Cu est donc due aux cations compensateurs et à leur déplacement vis à vis du feuillet. La seule présence des molécules d'eau n'est donc pas suffisante pour modifier les vibrations du réseau, et d'ouvrir les feuillets.

III. F. Conclusions

Les points suivants peuvent être retenus de l'étude des premiers états d'hydratation de la montmorillonite-Cu et de la montmorillonite-Cu350 :

- le rôle prédominant du cation compensateur sur l'organisation des premières molécules d'eau adsorbées, et la possibilité de détecter par IR, une composante δ_{H2O} attribuées aux molécules d'eau formant une première sphère d'hydratation du cation, et ceci jusqu'à des teneurs en eau de l'ordre de 20 molécules d'eau par cation.

- une structure de l'eau interlamellaire qui se rapproche de celle de l'eau liquide lorsque la teneur en eau augmente avec deux différences importantes : la présence d'hydroxyles libres et l'influence de la dissociation plus importante de l'eau interlamellaire.

- le rôle secondaire de la surface, excepté pour les sites de substitution tétraédriques. La surface des feuillets jouerait plutôt un rôle de confinement qui peut avoir une influence sur l'orientation des molécules d'eau.

- l'absence d'interactions par liaisons hydrogène fortes entre les molécules d'eau et la surface externe des particules après migration des cations compensateurs dans la couche octaédrique. Ce qui implique d'une manière plus générale, l'absence d'interaction forte entre les oxygènes des surfaces basales et l'eau, que ce soit les oxygènes de la couche tétraédrique ou les hydroxyles de la couche octaédrique.

- l'influence de la localisation du cation compensateur pour expliquer l'évolution des vibrations du réseau (OH et Si-O).

- la nécessité d'avoir des cations compensateurs et/ou une eau interlamellaire pour observer une composante hautes fréquences dans le domaine des vibrations d'élongation des molécules d'eau.

L'étude d'une série de montmorillonites homoioniques va permettre de reconsidérer ces propositions en fonction de la nature du cation compensateur, et de vérifier le rôle de confinement des feuillets avec les mesures de diffraction des rayons X dont on dispose pour ces échantillons.

Chapitre IV.

Les montmorillonites Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+} et Ca^{2+}.

Introduction

L'étude de la montmorillonite cuivre permet de distinguer jusqu'à trois populations de molécules d'eau. La forte énergie d'hydratation du cuivre permet notamment de distinguer les molécules d'eau directement en interaction avec le cation compensateur, des autres molécules d'eau interfoliaires. Le premier but de ce chapitre est de voir si cette distinction est possible avec des cations compensateurs de nature différente (Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+} et Ca^{2+}).

L'objectif est également de mieux comprendre quelle est l'influence de la surface du feuillet sur l'organisation des molécules d'eau. En effet, l'étude sur la montmorillonite-Cu 350 a montré qu'en absence de cations compensateurs les molécules d'eau n'interagissent pas de manière forte par liaisons hydrogène avec la surface des feuillets. Les interprétations proposées par Farmer et Russell (1971), ou encore Prost (1975) reposent également sur une absence d'interactions entre les hydroxyles dirigés vers le plan (a,b) du feuillet et les oxygènes de la surface basale. Cependant, une hypothèse a été émise pour expliquer une partie de l'évolution du CR du massif des vibrations de l'eau adsorbées sur la montmorillonite-Cu : l'ouverture des feuillets pourrait jouer un rôle sur l'orientation moyenne des molécules d'eau. Or, l'hydratation des montmorillonites utilisées dans ce chapitre a été suivie par Bérend et coauteurs [1] par diffraction des rayons X sous atmosphère contrôlée. La comparaison entre l'évolution de la distance interfoliaire et celle du CR du massif δ_{H2O} pour un même domaine de P/P_0 devrait permettre de vérifier cette hypothèse.

Enfin, les montmorillonites -Na et -K présentent un avantage particulier. En effet, les mesures réalisées par Bérend (1991) montrent clairement que l'ouverture des feuillets ne commence que pour des P/P_0 supérieures à 0,2. Les premiers stades de l'hydratation de ces échantillons sont donc représentatifs de ce qui se passe à la surface externe des tactoïdes, ce qui nous permettra de vérifier si l'hydratation de ces surfaces est similaire à celles de l'espace interlamellaire.

[1] Bérend (1991), Cases et al. (1992) Bérend et al. (1995) et Cases et al. (1997)

IV. A. Les échantillons.

IV. A. 1. Préparation des échantillons.

Les échantillons utilisés proviennent d'une série de 9 montmorillonites homoioniques (-Li^+, -Na^+, -K^+, -Rb^+, -Cs^+, -Mg^{2+}, -Ca^{2+}, -Sr^{2+} et -Ba^{2+}) qui ont été purifiées et caractérisées par Bérend (1991). L'argile brute est une montmorillonite du Wyoming, commercialisée par CECA S.A., déjà échangée au sodium. Elle a été stockée en suspension à 45 g/l avec un fluidifiant, le pyrophosphate de sodium. Les différentes argiles homoioniques ont été obtenues par dialyse entre une suspension à 12 g/l de solide et une solution à 0,5 N de XCl (avec X : Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+} et Ca^{2+}). Les argiles ont ensuite été rincées, lyophilisées, et conservées dans des flacons en verre. La formule structurale de la forme sodique déterminée par Bérend (1991) est la suivante :

$$(Si_{7,766}Al_{0,234})(Al_{3,06}Mg_{0,514}Fe^{II}_{0,012}Fe^{III}_{0,414})O_{20}(OH)_4Na_{0,76}.$$

Cette argile présente un plus grand nombre de substitutions tétraédriques que la SWy-I utilisée dans le chapitre précédent (3% au lieu de 0,5%). Bérend (1991) a mis en évidence l'existence de feuillets beidellitiques au sein de cette montmorillonite, ce qui explique l'importance des charges tétraédriques.

Matériaux	Mont-Li	Mont-Na	Mont-K	Mont-Mg	Mont-Ca
CEC meq/100g	102,7	101	99,4	102,1	101,3

Tableau IV. 1. : CEC des montmorillonites homoioniques (d'après Bérend, 1991).

La CEC (capacité d'échange cationique) est sensiblement la même pour tous les échantillons (Tableau IV. 1.). Par conséquent, la formule structurale déterminée pour la forme sodique est appliquée aux 5 échantillons choisis pour cette étude (-Li^+, -Na^+, -K^+, -Mg^{2+} et -Ca^{2+}).

IV. A. 2. Caractérisation des échantillons.

L'acquisition des spectres infrarouge est effectuée sur des échantillons sous forme de films autoporteurs ou de dépôts sur une lame de ZnSe séchés à l'air (chapitre II. A.). La caractérisation des montmorillonites réalisée par Bérend (1991), a été effectuée sur des échantillons lyophilisés, à l'exception des mesures de diffraction des rayons X en atmosphère et température contrôlées qui nécessitent la préparation d'un film. Les

différences dans la préparation des échantillons sont susceptibles d'apporter des modifications de comportement par rapport aux travaux auxquels il est fait référence [1] . Aussi, une série d'isothermes d'adsorption d'azote à 77 K et d'adsorption de vapeur d'eau a été réalisée pour les échantillons de montmorillonites -Li^+, -Na^+, -K^+, -Mg^{2+} et -Ca^{2+}, mis sous forme de film ou de dépôts.

- Comparaison des surfaces spécifiques (BET).

Matériaux	Mont-Li	Mont-Na	Mont-K	Mont-Mg	Mont-Ca
S (BET) - S (t-plot) Bérend (1991) Poudre	37,7 - 41,4	41,5 - 44,2	50,2 - 52,7	101,2 - 102,8	16,7 - 16,9
S (BET) volumétrie continue Bérend (1991) Poudre		43,3	60,5		33,4
S (BET) - S (t plot) Dépôt ou Film	31,8 - 32,5	1,1 - 1,2	45,3 - 48,1	41,3 - 43,6	34,7 - 37,6

Tableau IV. 2. : Comparaison des surfaces spécifiques (en m^2/g) par exploitation des isothermes d'adsorption d'azote, par la méthode B.E.T. (S (BET)) et la méthode du t-plot (S (t-plot)), pour les échantillons sous forme de poudre, et ceux sous forme de dépôt sur lame de verre.

La mise sous forme de film des échantillons provoque une diminution plus ou moins marquée de leur surface spécifique (Tableau IV. 2.). Elle est particulièrement importante pour la montmorillonite-Na. L'expérience a été renouvelée trois fois, et ce comportement est reproductible. Aucune explication n'a été trouvée pour expliquer cette différence de comportement par rapport aux autres montmorillonites. Même en ne prenant compte que des formes -Li^+, -K^+, -Mg^{2+} et -Ca^{2+}, aucune relation particulière n'apparaît entre la nature du cation compensateur et la diminution de la surface spécifique. Lors de la précédente caractérisation, Bérend (1991) remarquait déjà que les conditions de préparation de l'échantillon jouaient un rôle sur son comportement lors de l'hydratation. Des expériences sur une montmorillonite-Na du Wyoming (SWy-2, Clay Mineral Source, Columbia, MO), ont confirmé que la préparation de l'échantillon et en particulier la phase de séchage après homoionisation peut entraîner des différences importantes dans le comportement des argiles (Bihannic, 1998). La différence d'organisation des particules argileuses entre un échantillon lyophilisé ou séché sur une plaque de verre a déjà été observée pour une montmorillonite-Al_{13} (Pinnavaia, 1984). La plus grande régularité dans l'empilement des particules lorsque l'échantillon est sous forme de film, peut expliquer la diminution de la surface spécifique observée pour toutes

[1] Bérend (1991), Cases et al. (1992) Bérend et al. (1995) et Cases et al. (1997)

les formes d'argile (réduction de la porosité de bord). Reste à déterminer si cette différence des surfaces spécifiques à l'azote entre les échantillons lyophilisés et ceux sous forme de poudre implique également des modifications non négligeables pour l'adsorption de vapeur d'eau.

- Comparaison des données de gravimétrie d'adsorption-désorption de vapeur d'eau.

La description complète des isothermes d'adsorption-désorption d'eau a déjà été faite par Bérend (1991) pour les échantillons en poudre, et ne nécessite pas de commentaires supplémentaires. La comparaison des isothermes réalisées sur les poudres et sur les films apportent deux informations (Figures IV. 1. à 5.) :

- les étapes distinguées dans l'évolution de la quantité d'eau adsorbée sur les échantillons en poudre se retrouvent sur les isothermes des échantillons sous forme de film ;

- la mise sous forme de film provoque une diminution de la quantité d'eau adsorbée pour les montmorillonites -Li, -Mg et -Ca. Cette diminution peut être mise en relation avec la diminution de la surface spécifique constatée auparavant. Toutefois, les différences de quantité d'eau adsorbées ne sont pas forcement significatives car des variations similaires ont été observées par Bérend (1991) lors de l'étude de la reproductibilité des expériences d'adsorption-désorption d'eau sur des échantillons en poudre.

On peut donc considérer que la préparation des échantillons sous forme de film provoque des modifications du comportement des montmorillonites qui reste dans la gamme des erreurs de mesure. Dans la suite de l'étude, les données quantitatives obtenues sur les échantillons sous forme de film sont utilisées pour avoir une estimation de la quantité d'eau présente sur l'échantillon, sauf pour la montmorillonite-Mg. Pour cette dernière, les données de gravimétrie d'adsorption d'eau sont insuffisantes pour l'échantillon sous forme de film, et les données acquises par Bérend (1991) sur l'échantillon en poudre sont conservés.

Matériaux	Mont-Li	Mont-Na	Mont-K	Mont-Mg	Mont-Ca
quantité d'eau résiduelle	1,54	1,36	1	4,61	4,37

Tableau IV. 3. : Quantité d'eau résiduelle présente sur les montmorillonites à 110°C sous vide, exprimée en molécules d'eau par cation (d'après Bérend, 1991).

À partir des estimations du nombre de molécules d'eau résiduelles à 110°C sous vide (Tableau IV. 3.), déterminées par Bérend (1991), il est possible d'exprimer les résultats en nombre de molécules d'eau par cation comme pour la montmorillonite-Cu. La valeur obtenue pour cet échantillon (4,46 molécules d'eau par cation) est d'ailleurs proche de celle

calculée pour les montmorillonites -Mg et -Ca.

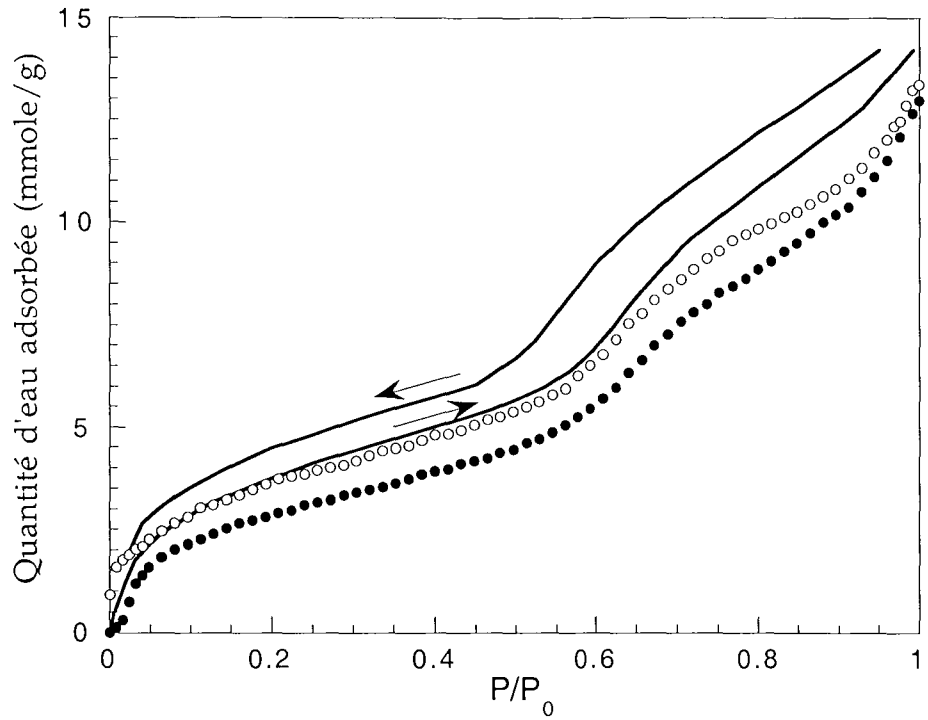


Figure IV. 1. : Isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur la montmorillonite-Li. Échantillon sous forme de poudre en trait continu, et échantillon sous forme de film, en adsorption (●) et en désorption (○).

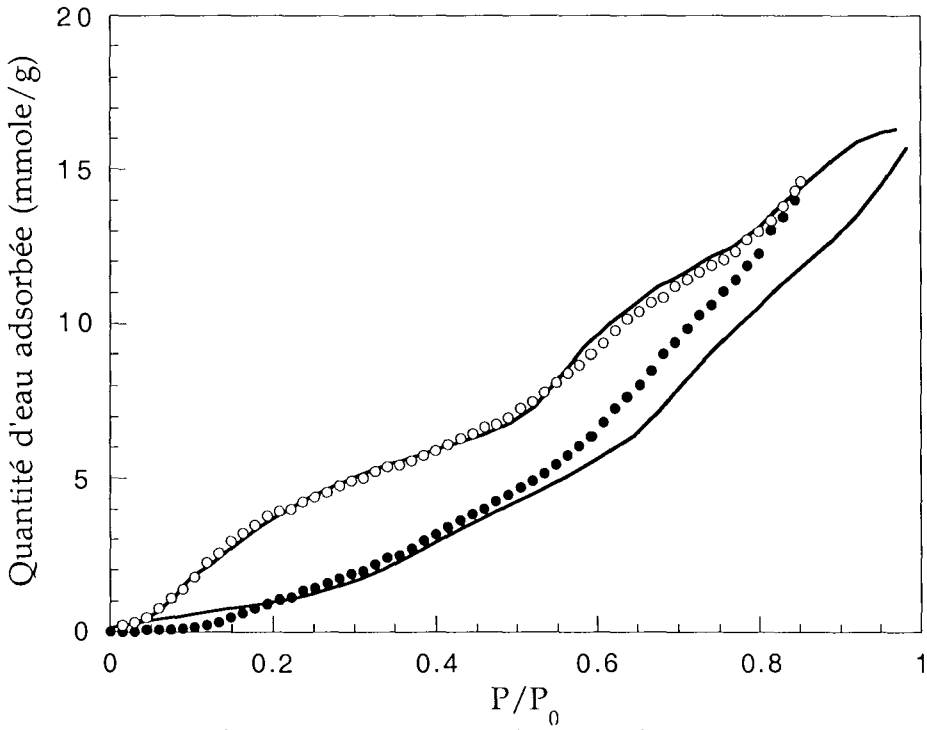


Figure IV. 2. : Isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur la montmorillonite-Na. Échantillon sous forme de poudre en trait continu, et échantillon sous forme de film, en adsorption (●)et en désorption (○).

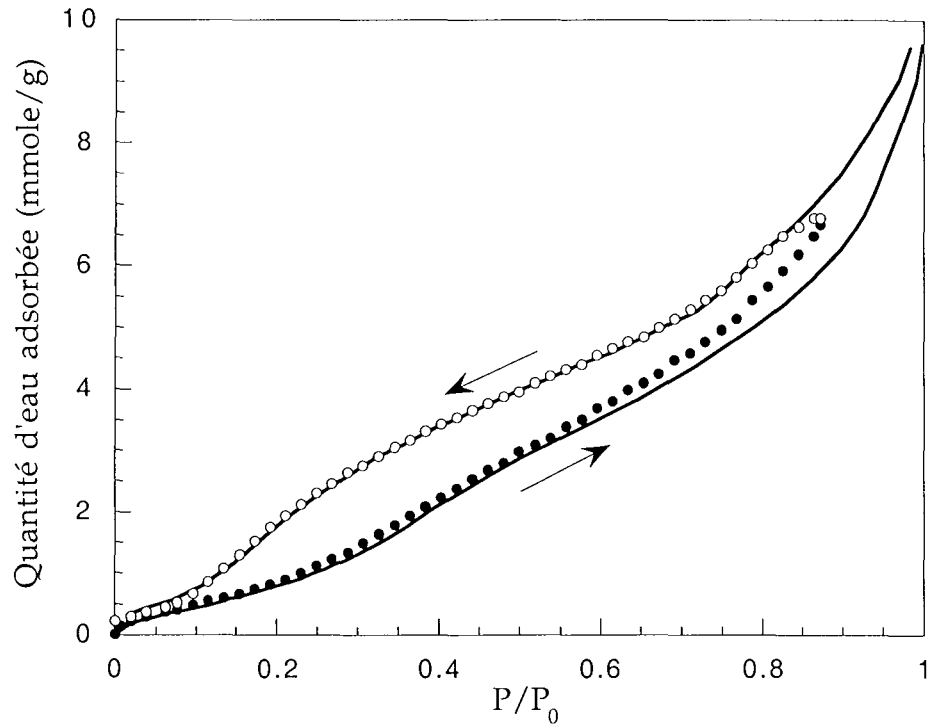


Figure IV. 3. : Isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur la montmorillonite-K. Échantillon sous forme de poudre en trait continu, et échantillon sous forme de film, en adsorption (●) et en désorption (○).

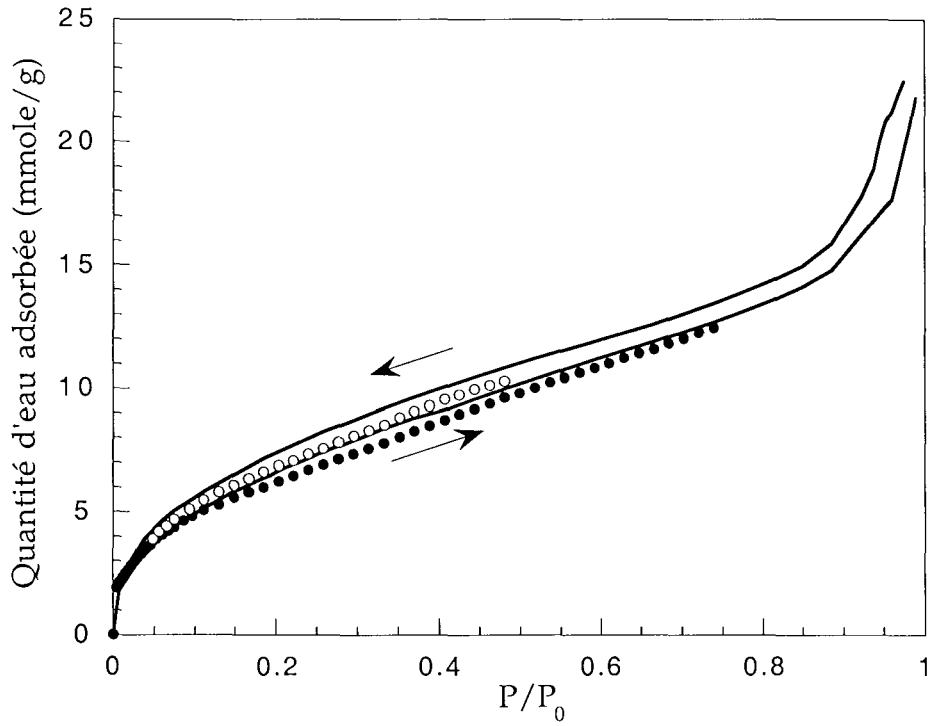


Figure IV. 4. : Isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur la montmorillonite-Mg. Échantillon sous forme de poudre en trait continu, et échantillon sous forme de film, en adsorption (●) et en désorption (○).

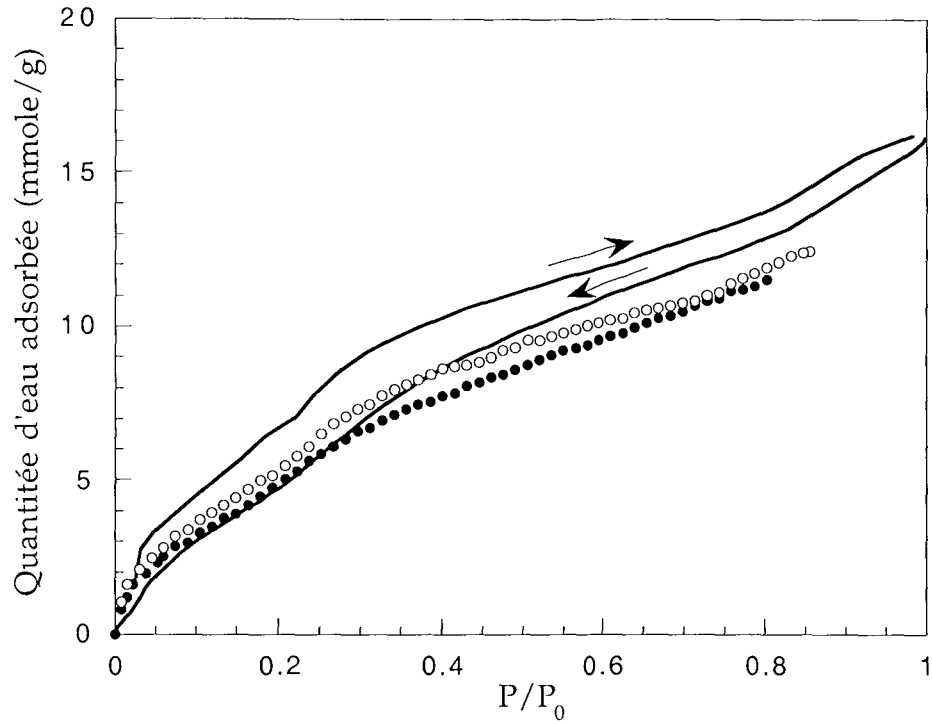


Figure IV. 5. : Isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur la montmorillonite-Ca. Échantillon sous forme de poudre en trait continu, et échantillon sous forme de film, en adsorption (●) et en désorption (○).

IV. A. 3. Évolution de la distance interfoliaire en fonction de P/P_0.

Les résultats présentés pour les montmorillonites -Li, -Na et -K (figure IV. 6.) et pour les montmorillonites -Mg et -Ca (Figure IV. 7.) ont été obtenus par interpolations des données expérimentales acquises par Bérend (1991).

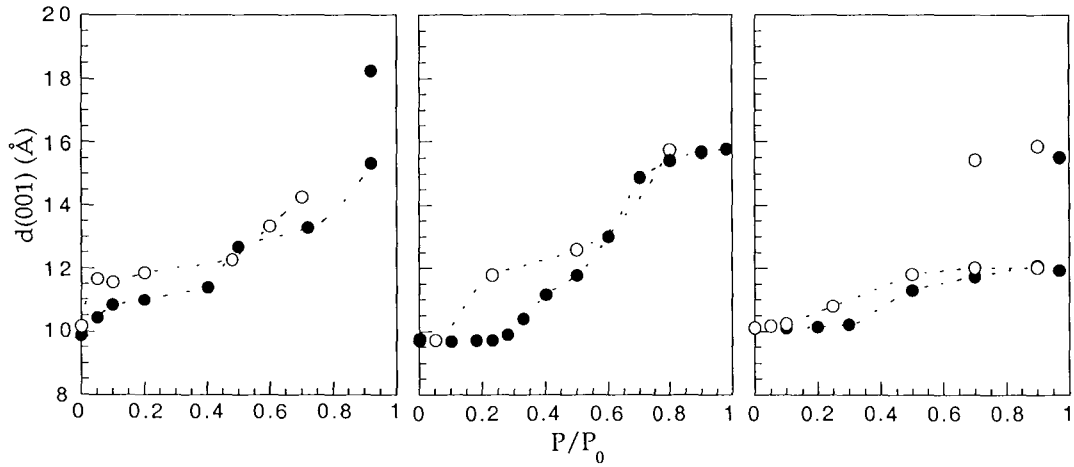


Figure IV. 6. : Évolution de la d(001) pour les montmorillonites -Li, -Na et -K en fonction de la pression relative en vapeur d'eau.

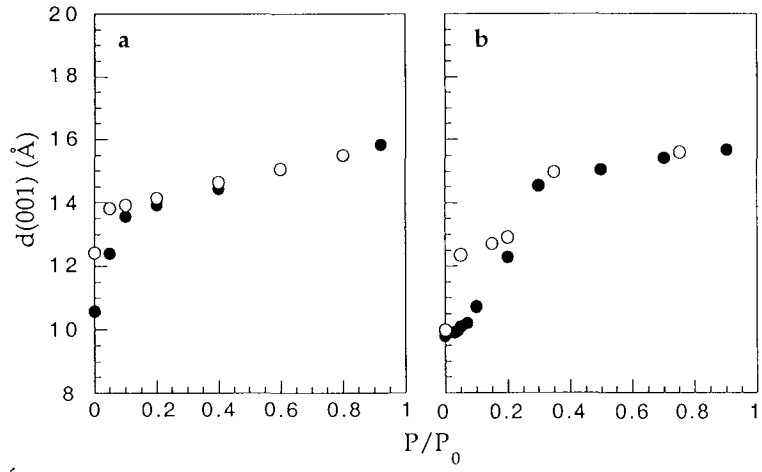


Figure IV. 7. : Évolution de la d(001) pour les montmorillonites -Mg (a) et -Ca (b) en fonction de la pression relative en vapeur d'eau.

À partir de la décomposition des diffractogrammes, Bérend et coauteurs [1] ont mis en évidence des états d'hydratation non-homogènes lors du gonflement intracristallin de ces montmorillonites homoioniques. Pour une pression relative en vapeur d'eau donnée, il peut y avoir co-existence de feuillets hydratés à 0, 1, 2 ou 3 couches d'eau. Compte tenu d'une part, de la logique choisie pour l'interprétation des données qui repose en particulier sur une hydratation homogène des feuillets, et d'autre part, sur l'impossibilité d'obtenir une estimation des quantités d'eau appartenant aux trois populations distinguées sur la montmorillonite-Cu, il est difficile de corréler les proportions des types de feuillets mises en évidence par Bérend et coauteurs [1] aux données acquises par spectroscopie infrarouge. Les données de diffraction de rayons X sont utilisées ici pour vérifier si les variations importantes de la distance interfolaire ont une influence particulière sur le comportement vibrationnel des molécules d'eau.

[1] Bérend (1991), Cases et al. (1992) Bérend et al. (1995) et Cases et al. (1997)

IV. B. Les vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbées.

Avant d'analyser l'évolution du massif des vibrations δ_{H2O} il convient de préciser la nature et l'influence des facteurs qui limitent l'exploitation des données expérimentales.

IV. B. 1. Facteurs expérimentaux limitant l'exploitation des spectres IR.

IV. B. 1. 1. Existence d'un point froid.

L'une des principales difficultés rencontrées lors de la mise au point de la cellule de mesure est l'élimination des points froids. La première expérience complète a été réalisée sur la montmorillonite-Na. Il se trouve que l'observation des spectres dans le domaine des vibrations ν_{H2O} a révélé l'existence d'un point froid (Figure IV. 8.).

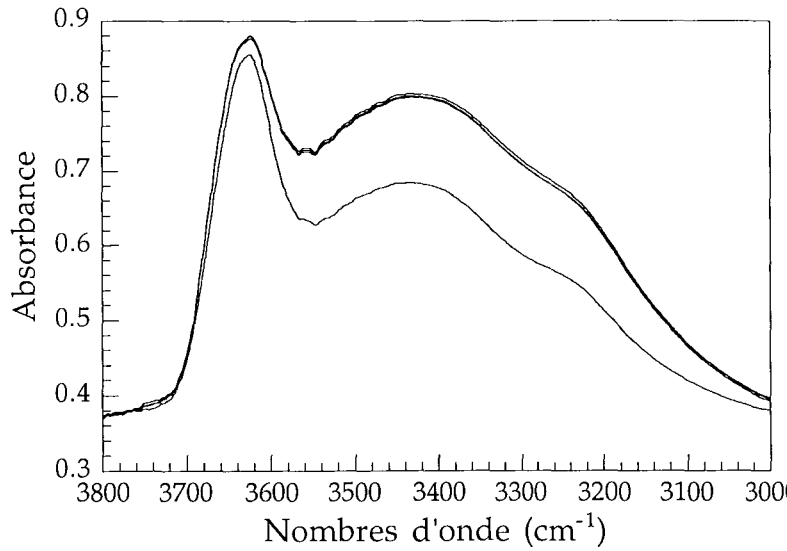


Figure IV. 8. : Évolution du massif des vibrations ν_{H2O} pour la montmorillonite-Na en désorption, avec les spectres enregistrés à P/P_0 = 0,85 - 0,7 - 0,6 (confondus), et P/P_0 = 0,5.

En effet, l'intensité du massif des vibrations ne diminue qu' à partir de P/P_0 = 0,05. Or, les résultats de gravimétrie d'adsorption-désorption d'eau montrent qu'il existe une diminution significative de la quantité d'eau adsorbée entre P/P_0 = 0,8 et 0,6 (Figure IV. 2.). Cette contradiction ne s'explique que par l'existence d'un point froid, ce qui limite l'exploitation des mesures pour la montmorillonite-Na aux spectres enregistrés pour des P/P_0 ayant des valeurs inférieures à 0,5. Pour toutes les autres expériences, ce point froid a été supprimé.

IV. B. 1. 2. Les pollutions.

Lors de toutes les expériences, on constate l'apparition de bandes supplémentaires dont les attributions ne sont pas univoques. Ces bandes sont mises en évidence par la

soustraction du spectre enregistré lors de la mise sous vide avant le cycle d'adsorption-désorption de vapeur d'eau, à celui enregistré dans les mêmes conditions après le cycle (Figure IV. 9. et 10.).

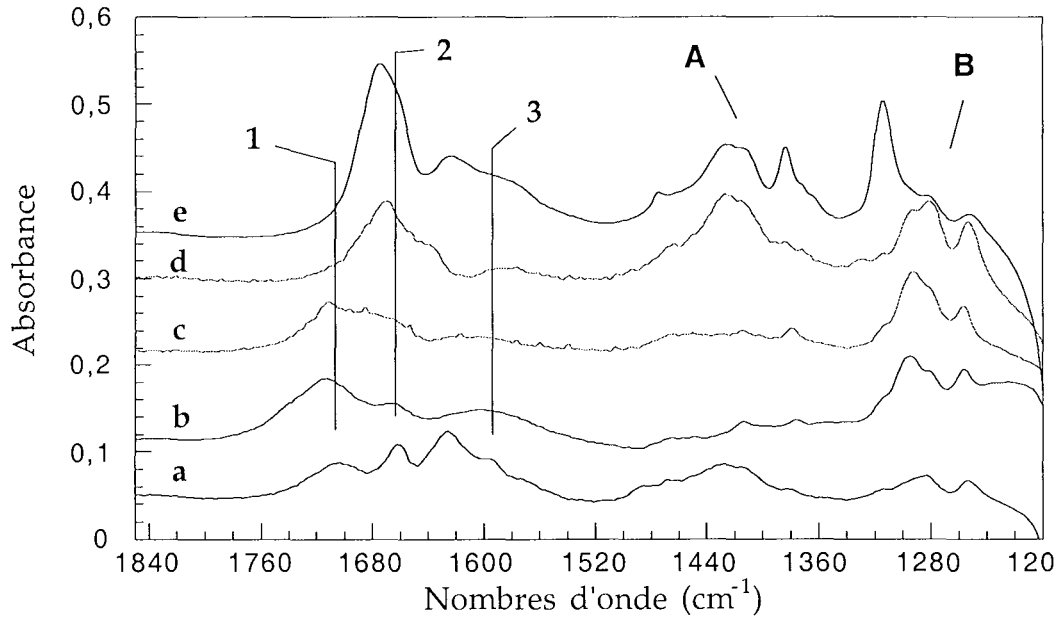


Figure IV. 9. : Résultats des soustractions des spectres enregistrés sous vide dynamique, avant et après l'adsorption-désorption de vapeur d'eau, dans le domaine 2000-1200 cm^{-1}. Avec a : montmorillonite-Li, b : montmorillonite-Na, c : montmorillonite-K, d : montmorillonite-Mg et e : montmorillonite-Ca.

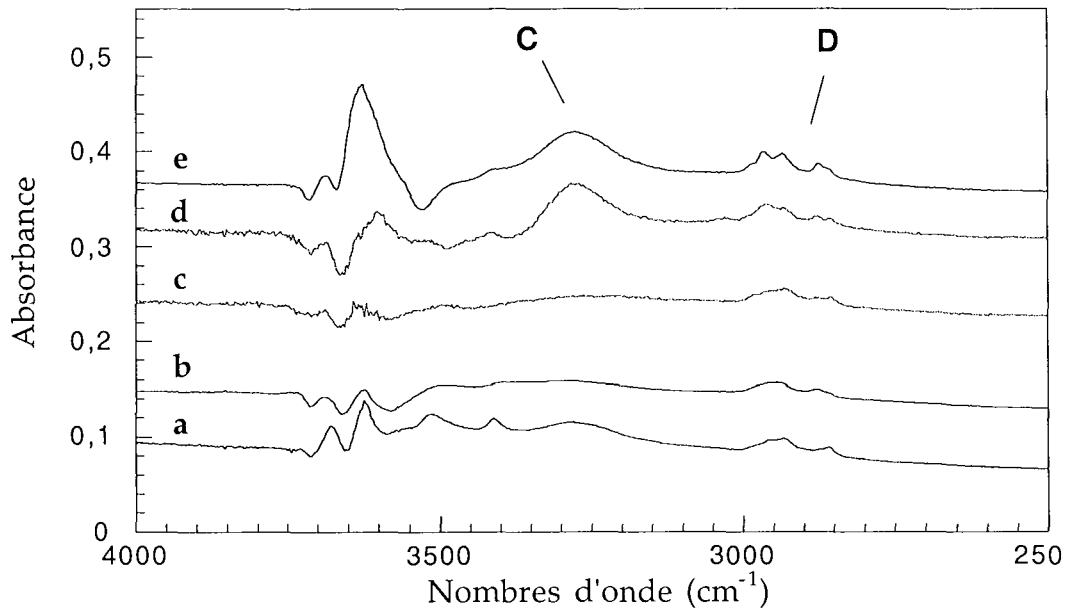


Figure IV. 10. : Résultats des soustractions des spectres enregistrés sous vide dynamique, avant et après l'adsorption-désorption de vapeur d'eau, dans le domaine 4000-2500 cm^{-1}. Avec a: montmorillonite-Li, b : montmorillonite-Na, c : montmorillonite-K, d : montmorillonite-Mg et e : montmorillonite-Ca.

Une partie du signal apparu au cours de l'expérience correspond à des espèces adsorbées sur les fenêtres de la cellule. Cependant, des spectres enregistrés sur les films hors de la cellule de mesure montrent qu'une grande partie du signal supplémentaire est associé à

l'échantillon. L'apparition de plusieurs composantes dans les domaines A, B et D indiquent alors sans ambiguïté que l'échantillon subi des modifications au cours de l'expérience, ou que des molécules polluantes s'y sont adsorbées. En ce qui concerne les bandes situées dans les domaines A et C, elles peuvent être attribuées à des vibrations du groupement NH_4^+ (Chourabi et Fripiat, 1981 ; Bastoul et al., 1993 ; Petit et al, 1998). Les bandes situées dans le domaine D sont attribuées à des vibrations d'élongation des groupements $-CH_2$ ou $-CH_3$. Par conséquent, une partie du signal dans le domaine A peut également provenir des bandes de vibration de déformation de ces même groupes alkyls. Aucune attribution n'a pu être faite des composantes du domaine B, car il existe de nombreuses liaisons qui sont susceptibles de donner des bandes dans ce domaine (Colthup et al., 1975 ; Bellamy, Vol 1 3ème édition 1975 ; Wojtkwiak et Chabanel, 1977, Stuart, 1992 ; Diem, 1994). Quoi qu'il en soit, la position des domaines D, A et B fait que toutes ces bandes ne sont pas gênantes pour l'étude des bandes de vibrations des molécules d'eau. Par ailleurs, la composante C est suffisamment bien définie pour qu'elle soit prise en compte lors de l'analyse des spectres. Il est intéressant de noter que l'intensité des composantes attribuées au NH_4^+, est plus grande pour les cations ayant le pouvoir polarisant le plus fort (-Li^+, -Mg^{2+} et -Ca^{2+}).

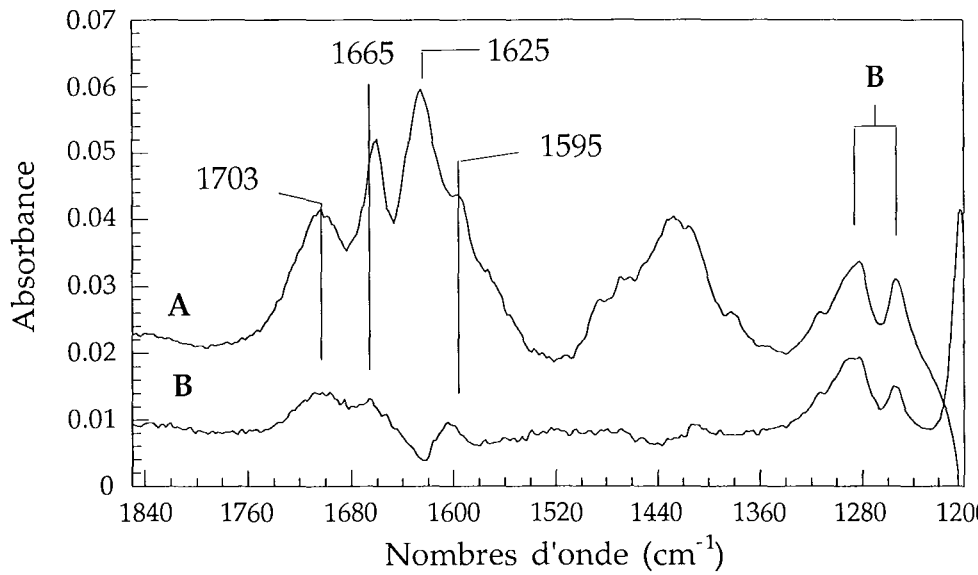


Figure IV. 11. : Soustraction entre l'état initial et l'état final, obtenue pour la montmorillonite-Li après adsorption-désorption de vapeur de H_2O.(A) et de D_2O (B). Les bandes du domaine B ont été utilisées pour normaliser les soustractions.

Le principal problème pour l'étude des vibrations δ_{H2O} est la présence de trois bandes dans le domaine compris entre 1760 et 1560 cm^{-1} (1,2 et 3 Figure IV. 9.). Pour chacune de ces bandes, deux interprétations sont possibles : soit il s'agit de composantes δ_{H2O} , soit de composantes attribuables à d'autres molécules. Il est certain que les états d'hydratation obtenus à l'état initial et à l'état final ne sont pas identiques. Cependant, il n'y a a priori aucune raison pour que les molécules d'eau soient dans des configurations différentes entre ces deux états. La deutération de l'échantillon telle qu'elle a été faite pour

la montmorillonite-Cu permet d'attribuer une partie du signal de ces bandes à des molécules autre que des molécules d'eau (Figure IV. 11.). En effet, si l'on fait l'hypothèse que toutes les molécules H_2O sont échangées en D_2O, alors le signal résiduel dans le domaine des vibrations δ_{H2O} peut être attribué à des molécules autres que les molécules d'eau. L'expérience réalisée sur la montmorillonite-Li (Figure IV. 11.) montre que les bandes centrées vers 1703 et 1595 cm^{-1} ne sont certainement pas des bandes δ_{H2O}. Ceci est en accord avec ce qui a été observé pour la montmorillonite-Cu (Figure III. 4.). Il semble également que la composante à 1665 cm^{-1} ne soit pas affectée par la deutération. Enfin, la disparition du massif situé vers 1430 cm^{-1} est parfaitement en accord avec l'attribution du type vibration de déformation de groupements NH_4^+ ou $-CH_x$.
En conclusion, même si aucune attribution n'est donnée pour les bandes 1, 2 et 3, il est clair qu'elles ne sont pas attribuables à des composantes du type δ_{H2O}. L'origine de ces pollution peut être l'échantillon lui même, la source en eau, ou une pollution provenant de l'atmosphère extérieure à la cellule de mesure qui vient s'adsorber sur les parois internes lors de la mise en place de l'échantillon, ou qui rentre dans la cellule au cours de l'expérience. Lors des décompositions, les paramètres des composantes ayant des positions inférieures à 1600 cm^{-1} et supérieures à 1700 cm^{-1}, ainsi que ceux de la composante centrée vers 1665 cm^{-1} sont fixés, en particulier à partir des décompositions des spectres des échantillons sous vide dynamique. Les composantes ainsi définies sont prises en compte lors des décompositions des spectres enregistrés aux différentes valeurs de P/P_0 et dans la mesure du possible, les paramètres initiaux sont conservés. En d'autres termes, une soustraction de ces bandes "parasites" est effectuée, permettant ainsi d'analyser l'évolution des autres composantes attribuées aux bandes δ_{H2O}.

IV. B. 2. Évolution du massif des vibrations de déformation des molécules d'eau : résultats expérimentaux.

L'évolution générale du massif δ_{H2O} est la même pour tous les cations compensateurs étudiés. L'augmentation de la quantité d'eau adsorbée se traduit par une augmentation de l'intensité et un déplacement du maximum du massif vers des nombres d'onde plus grands du massif δ_{H2O} (Figure IV. 12. et 13). Contrairement à ce qu'observe Prost (1975) sur les hectorites -Na et -K, la position du massif δ_{H2O} est différente pour les états d'hydratation les plus faibles, par rapport à celle atteinte aux plus fortes valeurs de P/P_0.

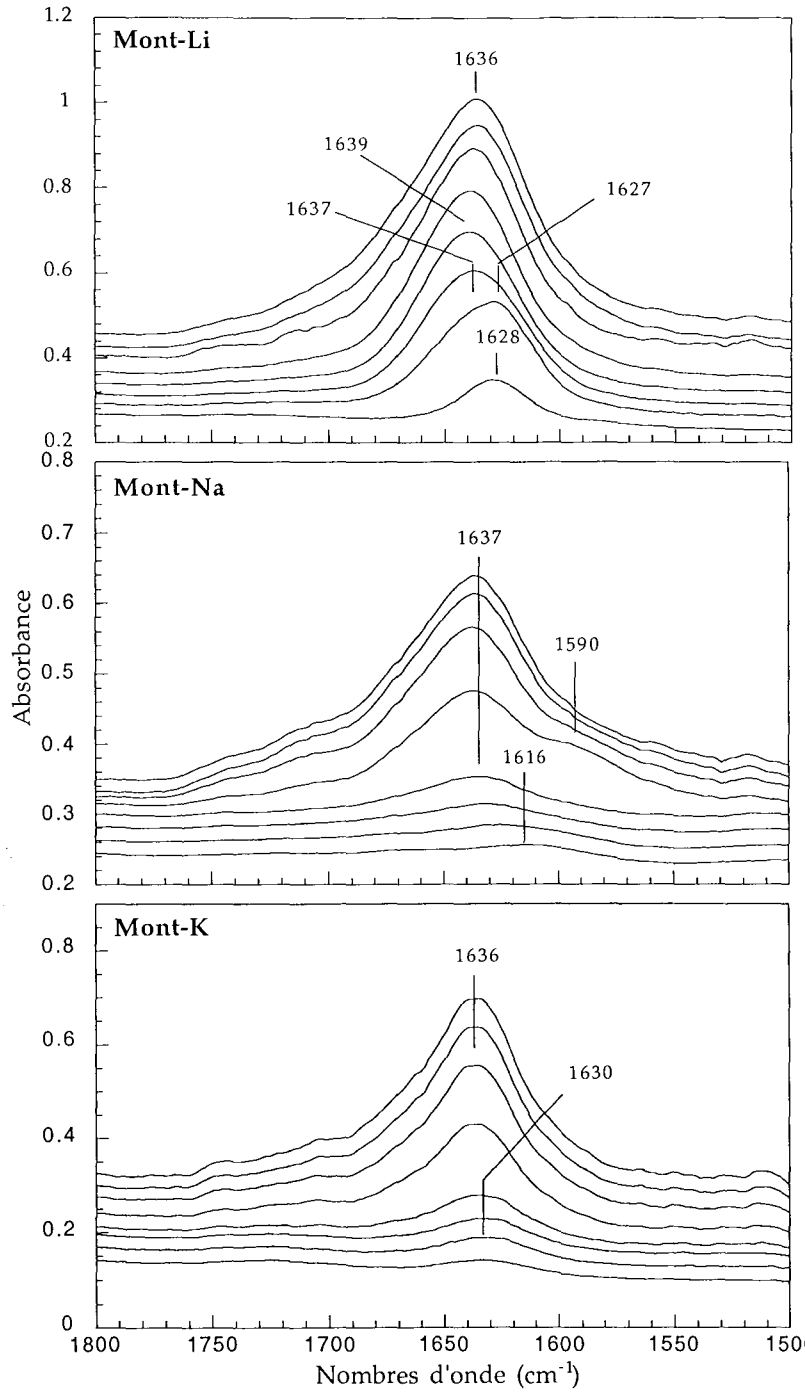


Figure IV. 12. : Évolution du massif δ_{H2O} pour les montmorillonites -Li, -Na et -K. Les spectres sont enregistrés en adsorption avec de bas en haut, sous vide dynamique, et P/P_0 = 0,04 - 0,1 - 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,75 et 0,85.

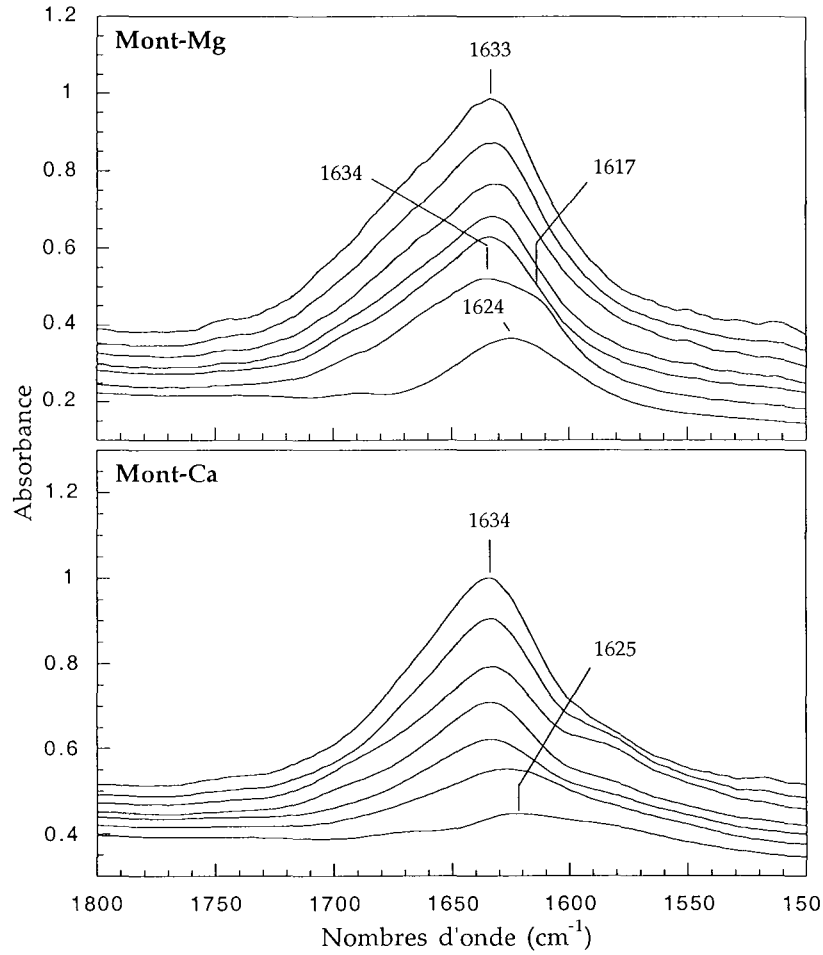


Figure IV. 13. : Évolution du massif δ_{H2O} pour les montmorillonites -Mg et -Ca. Les spectres sont enregistrés en adsorption avec de bas en haut, sous vide dynamique, et P/P_0 = 0,04 - 0,1 - 0,2 - 0,4 - 0,6 et 0,8.

La position obtenue pour l'état le plus hydraté est 1636-37 cm^{-1} pour les montmorillonites -Li, -Na et -K (Figure III. 12.), et 1633-34 cm^{-1} pour les montmorillonites -Mg et -Ca (Figure III. 13.). Pour tous les échantillons, les spectres enregistrés aux plus forts états d'hydratation présentent un massif δ_{H2O} asymétrique vers les hautes fréquences. Les deux spectres enregistrés à P/P_0 = 0,04 sur la montmorillonite-Li et la montmorillonite-Mg sont particulièrement intéressants. En effet, ils font clairement apparaître l'existence de deux bandes au sein du massif des vibrations δ_{H2O}. Pour la montmorillonite-Li, le maximum du massif est situé à 1627 cm^{-1}, et un épaulement est visible vers 1637 cm^{-1}. Pour la montmorillonite-Mg, le maximum du massif est situé à 1634 cm^{-1}, et l'épaulement vers 1617 cm^{-1}.

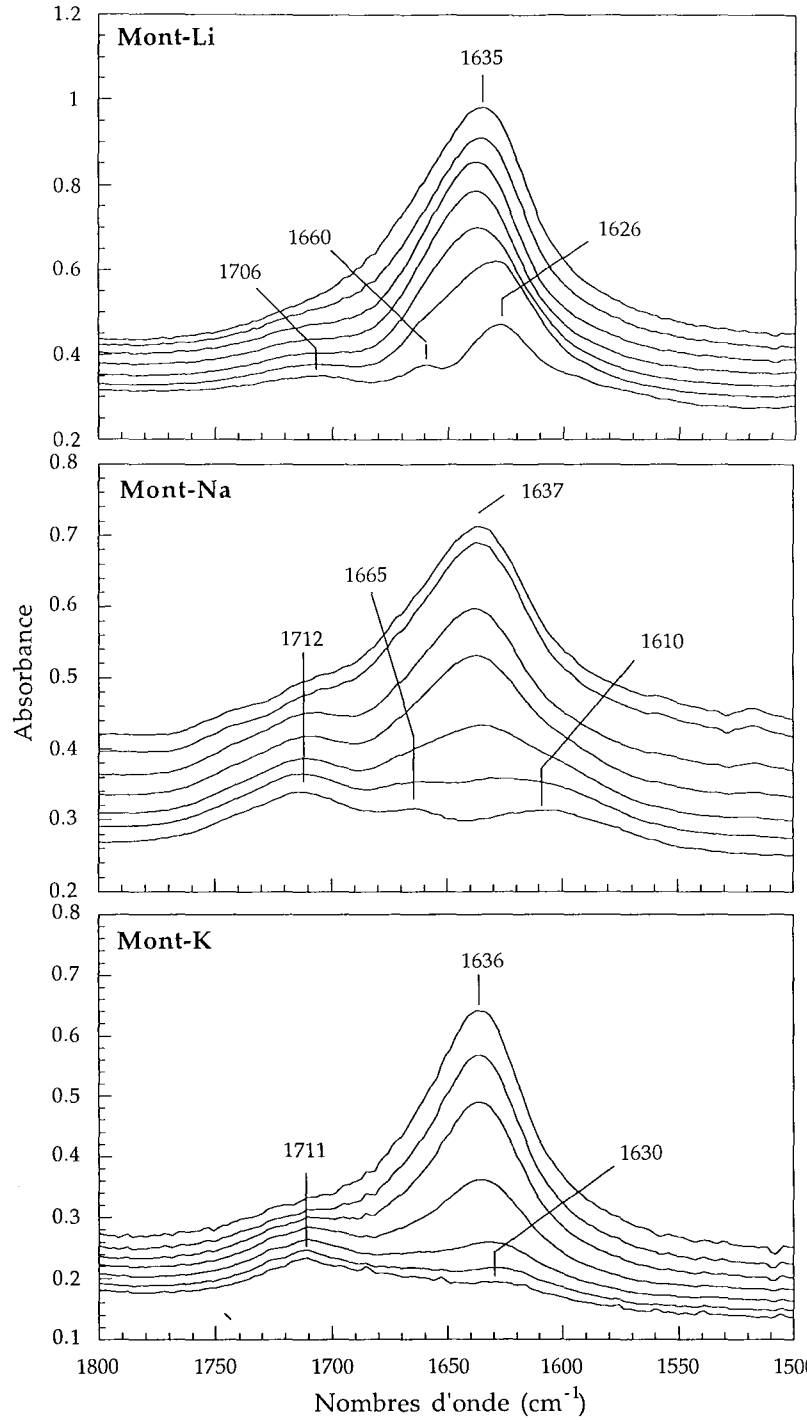


Figure IV. 14. : Évolution du massif δ_{H2O} pour les montmorillonites -Li, -Na et -K. Les spectres sont enregistrés en désorption avec de bas en haut, sous vide dynamique, et P/P_0 = 0,04 - 0,1 - 0,2 - 0,4 - 0,6 et 0,8.

En désorption (Figures IV. 14.), l'intensité du massif diminue avec la diminution de la teneur en eau de l'échantillon, et la position du maximum du massif δ_{H2O} se déplace vers des nombres d'onde plus faibles. Sur les spectres enregistrés aux états d'hydratation les plus faibles, les bandes de vibrations "parasites" apparaissent nettement, en particulier pour la montmorillonite-Ca. La plupart des bandes de vibrations parasites augmentent en intensité simultanément avec l'intensité du massif vers 1430 cm^{-1}.

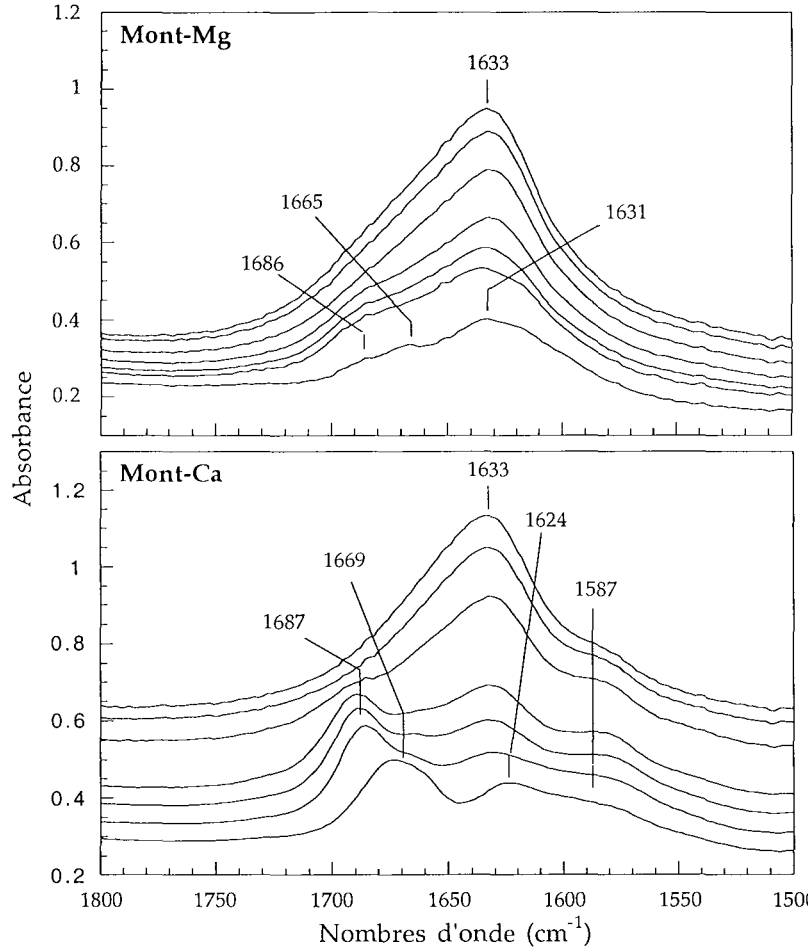


Figure IV. 15. : Évolution du massif δ_{H2O} pour les montmorillonites -Mg et -Ca. Les spectres sont enregistrés en désorption avec de bas en haut, sous vide dynamique, et P/P_0 = 0,04 - 0,1 - 0,2 - 0,4 - 0,6 et 0,8.

Pour les spectres enregistrés sous vide dynamique avant ou après le cycle d'adsorption-désorption de vapeur d'eau, le pointage du maximum du massif n'est pas toujours facile, à cause de la faible intensité du signal ou de la présence des bandes "parasites". Cela explique les variations importantes qui peuvent exister entre les positions du massif δ_{H2O} à l'état initial et à l'état final (comme pour la montmorillonite-Na), ou encore des points qui sont en rupture par rapport à l'évolution générale de la position du massif (comme pour la montmorillonite-K en adsorption).

La tendance générale mise en évidence sur les spectres expérimentaux, et qui peut se résumer à une augmentation de la position du massif δ_{H2O} avec l'augmentation de la valeur de P/P_0, peut en fait se décomposer en deux étapes principales : une première étape où la position du maximum du massif augmente, et une seconde étape où elle décrit plus ou moins un palier (Figure IV. 16.). La nature du cation compensateur a une influence sur ces deux étapes. En effet, il apparaît clairement que l'augmentation de la position du massif est très marquée pour le Li^+, moins pour le Na^+, et enfin beaucoup plus régulière pour le K^+. Une tendance équivalente est observée entre la montmorillonite-Mg et la montmorillonite-Ca.

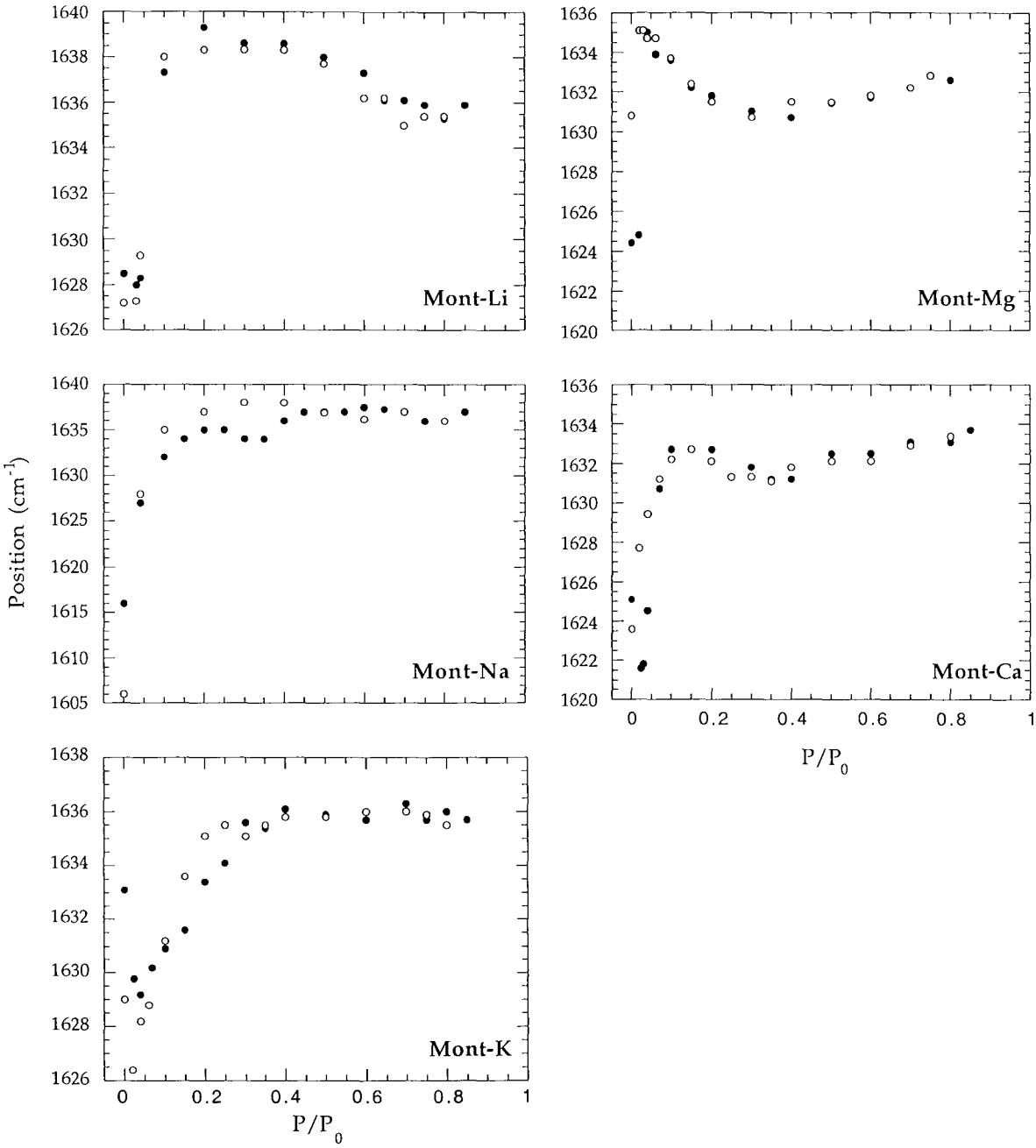


Figure IV. 16. : Position du massif δ_{H2O} pour les montmorillonites -Li, -Na, -K, -Mg et Ca en fonction du P/P_0.

En ce qui concerne la seconde étape, la valeur de la position du massif δ_{H2O} pour les montmorillonites -Na et -K est relativement constante. En revanche, pour la montmorillonite-Li, une légère diminution de la position est observée pour les P/P_0 supérieures à 0,6. Cette diminution est également observée pour des P/P_0 inférieures sur les courbes des montmorillonites -Mg et -Ca, et elle est suivie d'une nouvelle augmentation de la position du massif (Figure IV. 16.). Cette évolution fait que pour les montmorillonites -Li et -Mg, la position du massif obtenue aux fortes valeurs de P/P_0 n'est pas la position maximale atteinte par le massif dans le domaine de P/P_0 étudiées.

IV. B. 3. Décomposition du massif δ_{H2O}.

Comme pour les décompositions[1] effectuées sur la montmorillonite-Cu, celles réalisées sur les montmorillonites -Li, -Na, -K, -Mg et -Ca nécessitent l'utilisation de trois composantes différentes A, B et C, situées respectivement du côté basses fréquences, au centre et du côté hautes fréquences du massif des vibrations δ_{H2O}, soit en étant très schématique vers 1615-25, 1630-35, et ~1645-55 cm^{-1}.

IV. B. 3. 1. La montmorillonite-Li.

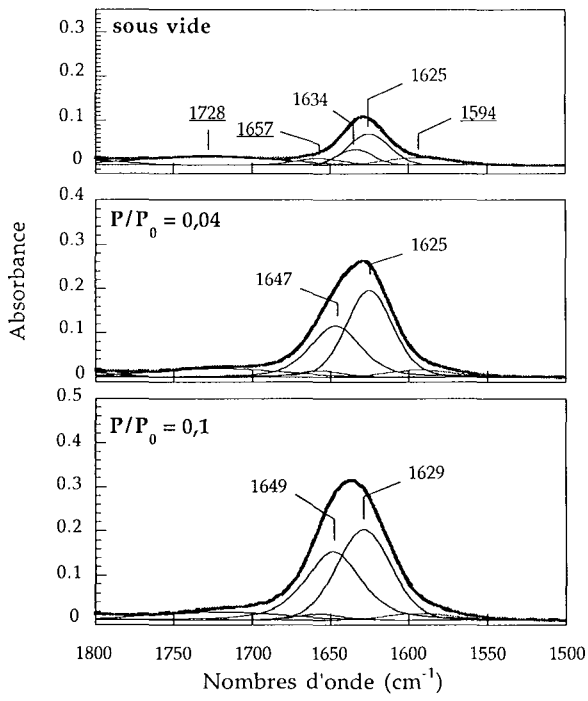


Figure IV. 17. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la montmorillonite-Li en adsorption sous vide dynamique, à P/P_0 = 0,04 et 0,1.

La décomposition du spectre enregistré sous vide dynamique permet de fixer les paramètres des composantes "parasites" à 1594, 1657 et 1728 cm^{-1}. Elle nécessite également la présence de 2 composantes δ_{H2O}, A et B, respectivement à 1625 et 1634 cm^{-1}. À partir de P/P_0 = 0,03, ces deux composantes sont confondues en une seule à 1625 cm^{-1}. Compte tenu de sa position, elle correspond plutôt à une composante de type A jusqu'à P/P_0 = 0,1, puis elle doit être assimilée à une composante de type B.

Dès P/P_0 = 0,03, la décomposition nécessite la présence d'une composante hautes fréquences, C, à 1647-1649 cm^{-1}, dont l'intensité augmente entre P/P_0 = 0,04 et 0,1. En revanche, l'intensité de la composante A - B reste constante. Les décompositions présentées ici montrent qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser simultanément les trois composantes A, B et C contrairement aux décompositions du massif δ_{H2O} de la montmorillonite-Cu pour le même domaine de P/P_0.

[1] Les positions des composantes correspondant aux bandes "parasites" sont soulignées.

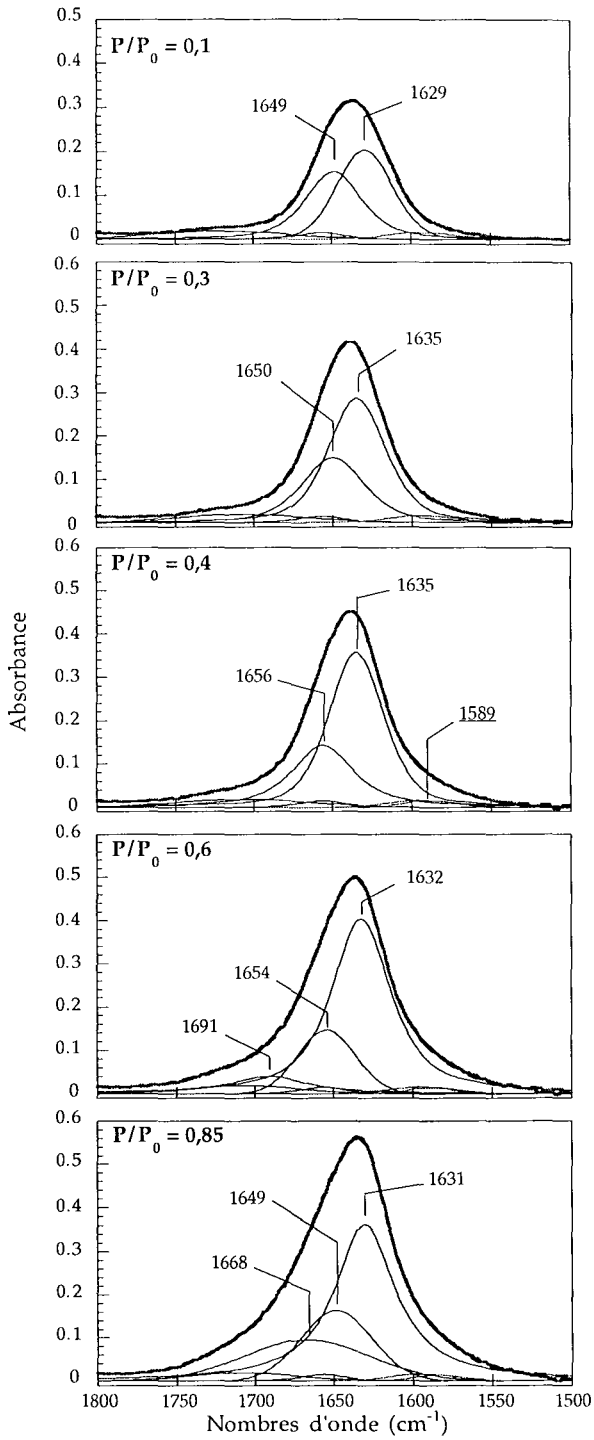


Figure IV. 18. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la montmorillonite-Li en adsorption, à P/P_0 = 0,10 - 0,30 - 0,40 - 0,60 et P/P_0 = 0,85.

Pour des P/P_0 comprises entre 0,1 et 0,4, la composante principale B se déplace de 1629 à 1635 cm^{-1}. Puis, pour les pressions relatives en vapeur d'eau supérieures, sa position diminue de 1635 à 1631 cm^{-1}. Son intensité augmente régulièrement entre P/P_0 = 0,1 et 0,6, et diminue légèrement entre 0,6 et 0,85.

La position de la composante C augmente de 6 cm^{-1} entre des P/P_0 de 0,3 à 0,4. Son aire reste stable jusqu'à P/P_0 = 0,6. À partir de cette valeur, il faut utiliser deux composantes hautes fréquences, C et C' pour rendre compte du développement de l'asymétrie du massif δ_{H2O}. Ces deux composantes C et C' sont situées à 1654 et 1691 cm^{-1}. Avec l'augmentation de la pression relative en vapeur d'eau, elles ont tendance à se rapprocher. On passe de 1691 et 1654 cm^{-1} pour P/P_0 = 0,6 à 1668 et 1649 cm^{-1} pour P/P_0 = 0,85. L'augmentation d'intensité de la composante C' à 1691-1668 cm^{-1} s'accompagne de la diminution de la position de la composante C à 1654 cm^{-1} vers 1649 cm^{-1}.

Une composante "parasite" est ajoutée vers 1589 cm^{-1} à P/P_0 = 0,4, et elle est associée à une augmentation de l'intensité du signal vers 1430 cm^{-1}. Les paramètres de cette composante sont fixés pour toutes les pressions relatives comprises entre 0,4 et 0,85.

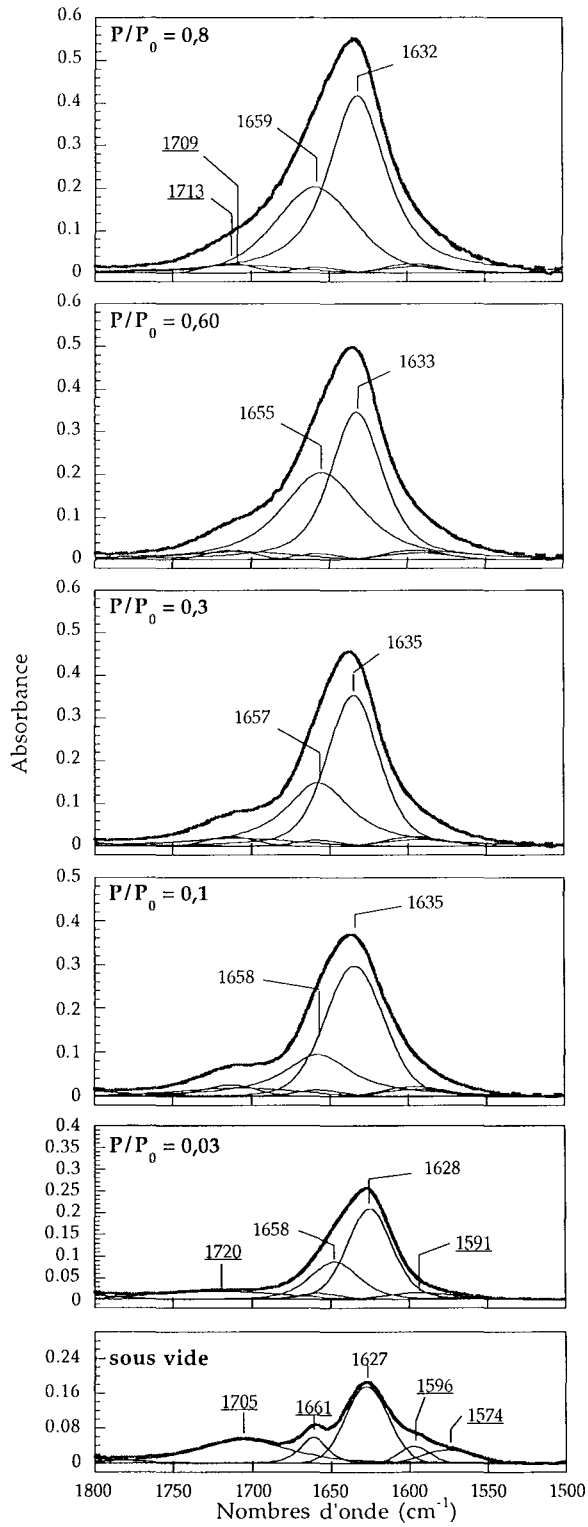


Figure IV. 19. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la montmorillonite-Li en désorption, à P/P_0 = 0,80 - 0,60- 0,30 - 0,10 - 0,03 et sous vide dynamique.

La première étape de la désorption pour des P/P_0 entre 0,85 et 0,8, se traduit par un regroupement des deux composantes C et C' en une composante unique centrée sur 1659 cm^{-1} (Figure IV. 19.). Une composante supplémentaire de très faible intensité est ajoutée à 1709 cm^{-1} pour compenser en partie la disparition de la composante C' à 1668 cm^{-1}.

Toutes les décompositions effectuées en désorption reposent donc principalement sur l'évolution de deux composantes δ_{H2O} C et B. La composante C se situe entre 1659 et 1655 cm^{-1}. Son aire ne diminue qu'en dessous de P/P_0 = 0,6. Cette composante disparaît lorsque l'échantillon est remis sous vide.

La composante principale B se déplace légèrement de 1631 à 1635 cm^{-1} entre P/P_0 = 0,85 et P/P_0 = 0,01. Elle est de plus en plus étroite avec la diminution de la teneur en eau et son intensité diminue régulièrement. Cette diminution est visible dés que la pression relative passe de 0,85 à 0,8. Pour des P/P_0 inférieures à 0,1, la position de cette composante repasse en dessous de 1630 cm^{-1}, pour atteindre 1627 cm^{-1} lorsque l'échantillon est remis sous vide. Lors de la remise sous vide de l'échantillon, l'intensité des composantes "parasites" à 1705 et 1661 cm^{-1} augmente, et il est possible de distinguer deux composantes attribuées également à des pollutions vers 1596 et 1574 cm^{-1}. Le signal résiduel est plus intense que sur le spectre enregistré à l'état initial.

Contrairement aux décompositions effectuées sur la montmorillonite-Cu, ou celles présentées précédemment (Pelletier et al., 1999), une seule composante basses fréquences est utilisée, à l'exception de l'état initial où la décomposition nécessite une composante B vers 1634 cm^{-1} et une composante A vers 1625 cm^{-1}. Pour les états d'hydratation les plus faibles, la composante principale est située entre 1628 et 1625 cm^{-1}. Pour les états d'hydratation plus élevés, sa position est comprise entre 1631 et 1635 cm^{-1}, ce qui reste légèrement inférieure à la position de la bande de vibration δ_{H2O} de l'eau liquide. Le parallèle avec les décompositions effectuées sur la montmorillonite-Cu (chapitre III. A.), permettent de considérer qu'en dessous de 1630 cm^{-1}, la composante principale est plutôt représentative d'une composante basses fréquences A, et pour les positions supérieures à 1630 cm^{-1}, elle est plus proche de la composante B.
La différence avec les résultats antérieurs (Pelletier et al., 1999) s'explique par l'utilisation d'une nouvelle série de spectres de référence pour la vapeur d'eau. Les soustractions obtenues étant de meilleure qualité dans la présente étude, il a été possible de supprimer l'étape de lissage des spectres (voir chapitre II.). Le fait que la composante soit assimilée d'abord à une composante de type A puis à une composante de type B montre que l'utilisation des deux bandes élémentaires dans l'étude précédente pouvait se justifier.
Les paramètres de la composante C sont beaucoup moins stables que ceux de la composante basses fréquences. Sa position (1647-1659 cm^{-1}) et son aire relative varient beaucoup, mais elle est mieux définie que dans le cas de la montmorillonite-Cu. Pour les plus fortes valeurs de P/P_0, l'aire relative de cette composante C est aussi élevée que dans le cas de la montmorillonite-Cu. La distinction de la composante très hautes fréquences entre 1691-1668 cm^{-1} entre $P/P_0 = 0,6$ en adsorption et 0,8 en désorption, est considérée comme un artefact de la décomposition, à cause de la forme très étalée du massif vers les hautes fréquences. En effet, en désorption, la distinction de deux composantes C et C' n'est plus nécessaire.

IV. B. 3. 2. La montmorillonite-Na.

Comme on l'a indiqué au début de ce chapitre, les résultats acquis sur la montmorillonite-Na ne peuvent pas être exploités au delà de $P/P_0 = 0,5$. La décomposition n'est donc effectuée que sur les spectres enregistrés pour des P/P_0 inférieures à 0,5 en adsorption.

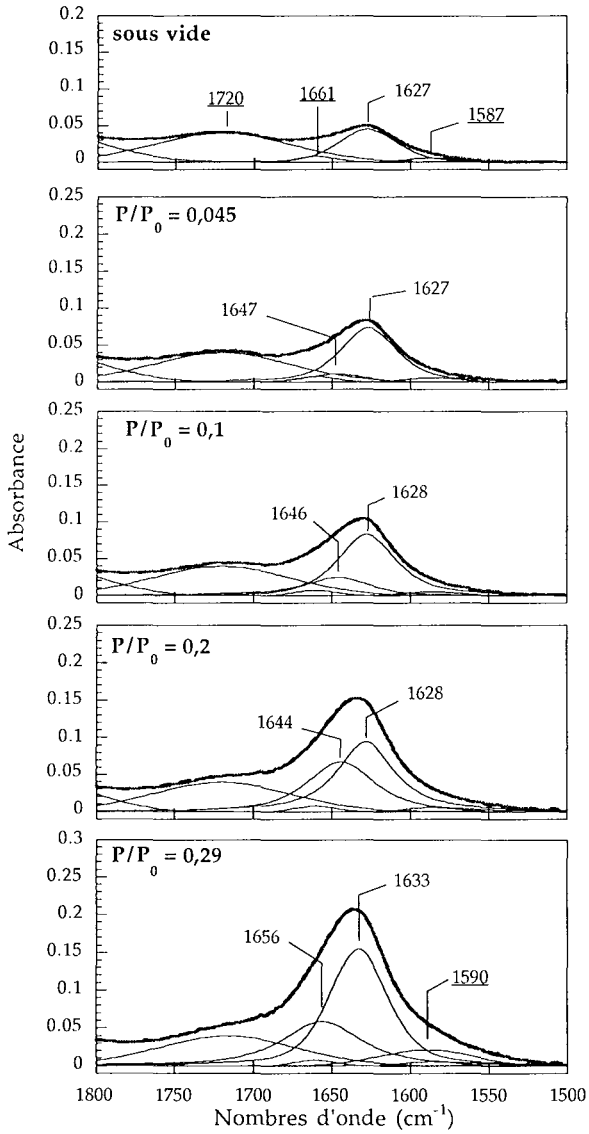


Figure IV. 20 : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la montmorillonite-Na en adsorption, sous vide dynamique et à P/P_0 = 0,045 - 0,10 - 0,20 - 0,29.

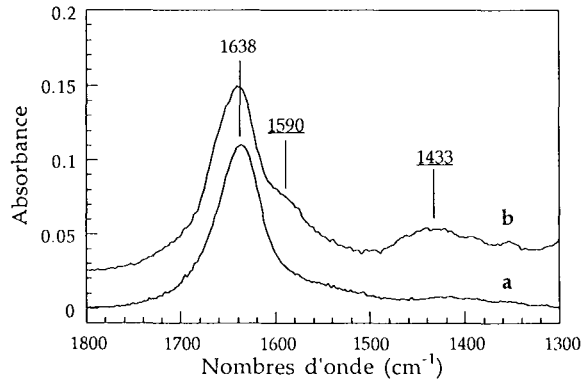


Figure IV. 21. : Soustractions spectre à spectre pour la montmorillonite-Na entre l'état initial et l'état à P/P_0 = 0,2 (a) et entre les états à P/P_0 = 0,2 et 0,33 (b)

Comme pour la montmorillonite-Li, les paramètres des composantes "parasites" à 1720, 1661 et 1587 cm^{-1} sont fixés lors de la décomposition du spectre sous vide (Figure IV. 20.). Pour cet état, les vibrations δ_{H2O} sont représentées par une composante unique centrée sur 1627 cm^{-1}.

Pour tous les spectres enregistrés à des P/P_0 supérieures, la décomposition nécessite deux composantes B et C (voir également figure IV. 22.). Entre l'état initial et P/P_0 = 0,2, la composante principale B est située vers 1627-1628 cm^{-1}. Son intensité augmente principalement entre l'état initial et P/P_0 = 0,45. La composante hautes fréquences C, reste centrée vers 1647-1644 cm^{-1}, entre 0,045 et 0,2. Contrairement à la composante B, son intensité augmente entre 0,045 et 0,2, et son aire est alors comparable à celle de la composante B à 1628 cm^{-1}.

Des modifications importantes surviennent entre P/P_0 = 0,2 et P/P_0 = 0,29. La variation d'intensité du spectre entre 0,2 et 0,33 est similaire à celle observée entre l'état initial et P/P_0 = 0,2 (Figure IV. 21.). Les deux composantes se déplacent vers des nombres d'onde plus grands, à 1633 et 1656 cm^{-1}. L'intensité de la composante B double, alors que celle de la composante C est stable.

Il est nécessaire d'introduire une composante vers 1590 cm^{-1} pour rendre compte de l'augmentation du signal sur le côté basses fréquences du massif des vibrations δ_{H2O}. Comme pour la montmorillonite-Li à P/P_0 = 0,4, cette composante apparaît simultanément avec une bande à 1433 cm^{-1} (Figure IV. 21. b.).

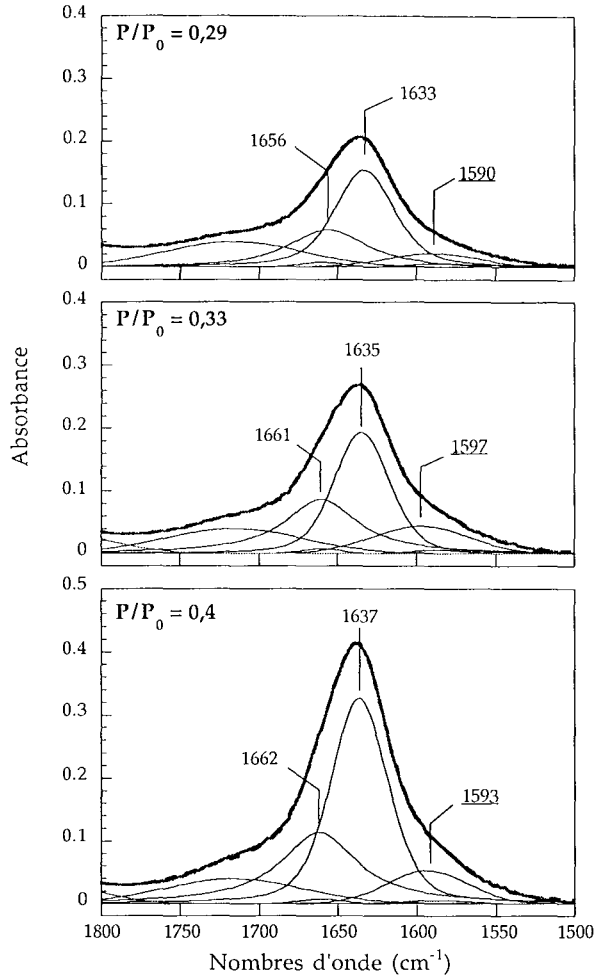


Figure IV. 22. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la montmorillonite-Na en adsorption, à P/P_0 = 0,29 - 0,33 et 0,40.

Entre P/P_0 = 0,29 et P/P_0 = 0,4 (Figure IV. 22.), la composante B est la plus intense, et elle est centrée entre 1633 et 1637 cm^{-1}. Cette position est proche de celle de la bande de vibration δ_{H2O} des molécules d'eau en phase liquide.

La composante C passe de 1656 cm^{-1} pour P/P_0 = 0,29 à 1662 cm^{-1} pour P/P_0 = 0,52. Son intensité augmente avec la teneur en eau de la montmorillonite-Na, mais son aire relative est nettement plus faible qu'à P/P_0 = 0,2, et elle diminue entre P/P_0 = 0,29 et 0,4.

La composante vers 1590 cm^{-1} se déplace vers des nombres d'onde supérieurs, sans dépasser 1600 cm^{-1}. Son intensité augmente entre 0,29 et 0,33 et semble se stabiliser ensuite.

Contrairement à la montmorillonite-Li, aucune bande A n'est distinguée. Toutefois, compte tenu de sa position initiale à 1627 cm^{-1}, il est possible que pour les P/P_0 inférieures à 0,045 , la composante B contienne une composante A. D'ailleurs, cette distinction a été faite dans l'étude précédente (Pelletier et al., 1999) avec deux composantes à 1625 et 1640 cm^{-1}.

Quoi qu'il en soit, dans la présente étude, deux composantes sont utilisées pour tous les spectres enregistrés entre P/P_0 = 0,03 et 0,4 : la composante principale B qui a une position proche de l'eau liquide, et une composante hautes fréquences C similaire à celle observée pour la montmorillonite-Li. Les modifications marquées des paramètres des bandes entre P/P_0 = 0,2 et 0,29 peuvent indiquer que la décomposition est sensible à l'ouverture des feuillets (voir Figure IV. 6.).

Pour les spectres enregistrés au delà de P/P_0 = 0,2, les décompositions du massif des vibrations δ_{H2O} sont caractérisées par la présence d'une composante relativement intense vers 1590-1595 cm^{-1}. Dans l'étude précédente (Pelletier et al., 1999), une partie de ce signal était prise en compte en conservant la composante basses fréquences vers 1625 cm^{-1}, et l'intensité de la composante vers 1590 cm^{-1} n'était pas aussi importante.

IV. B. 3. 3. La montmorillonite-K.

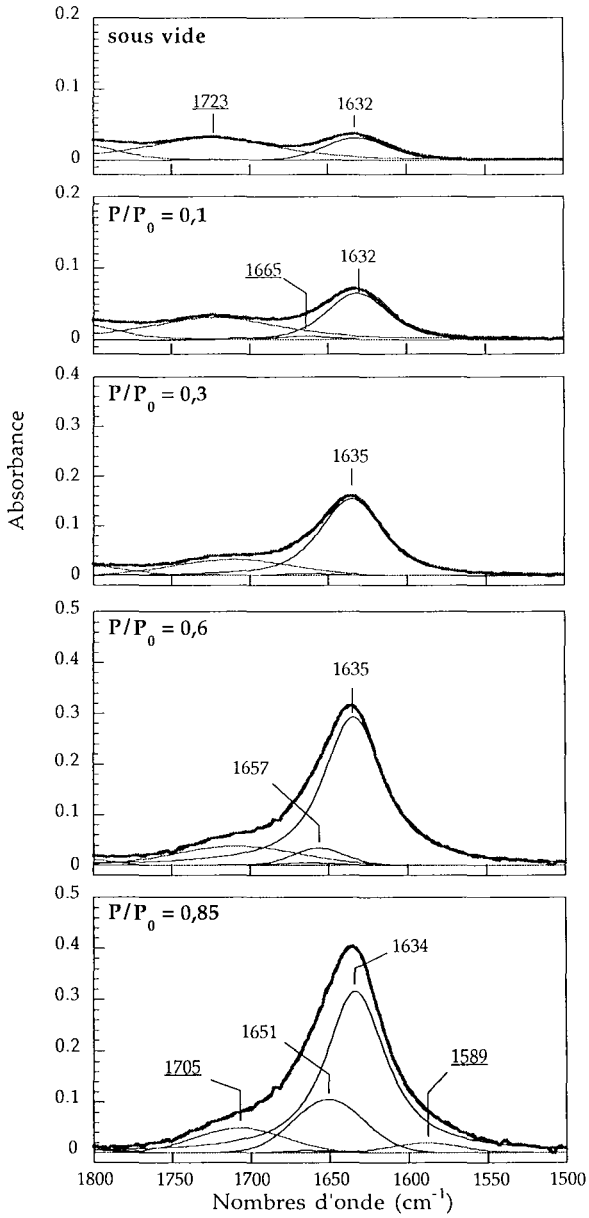


Figure IV. 23. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la montmorillonite-K en adsorption, sous vide dynamique, à P/P_0 = 0,10 - 0,30 - 0,60 et 0,85.

Hormis la composante à 1723 cm^{-1}, et l'introduction d'une composante "parasite" de très faible intensité vers 1665 cm^{-1} à P/P_0 = 0,1, une seule composante δ_{H2O} centrée sur 1632 puis sur 1635 cm^{-1} est suffisante pour décrire l'évolution du massif δ_{H2O} entre l'état initial et P/P_0 = 0,6. Son déplacement s'accompagne d'une augmentation d'intensité.

À partir de P/P_0 = 0,60, l'ajout d'une composante hautes fréquences C, vers 1657 cm^{-1} est nécessaire pour obtenir un bon ajustement de l'asymétrie du massif des vibrations δ_{H2O}. Son intensité augmente, et celle de la composante B vers 1634 cm^{-1} reste stable.

Une composante "parasite" de faible intensité vers 1589 cm^{-1} est ajoutée à P/P_0 = 0,85. La composante initiale vers 1720 cm^{-1} se déplace vers 1705 cm^{-1} et son intensité augmente légèrement.

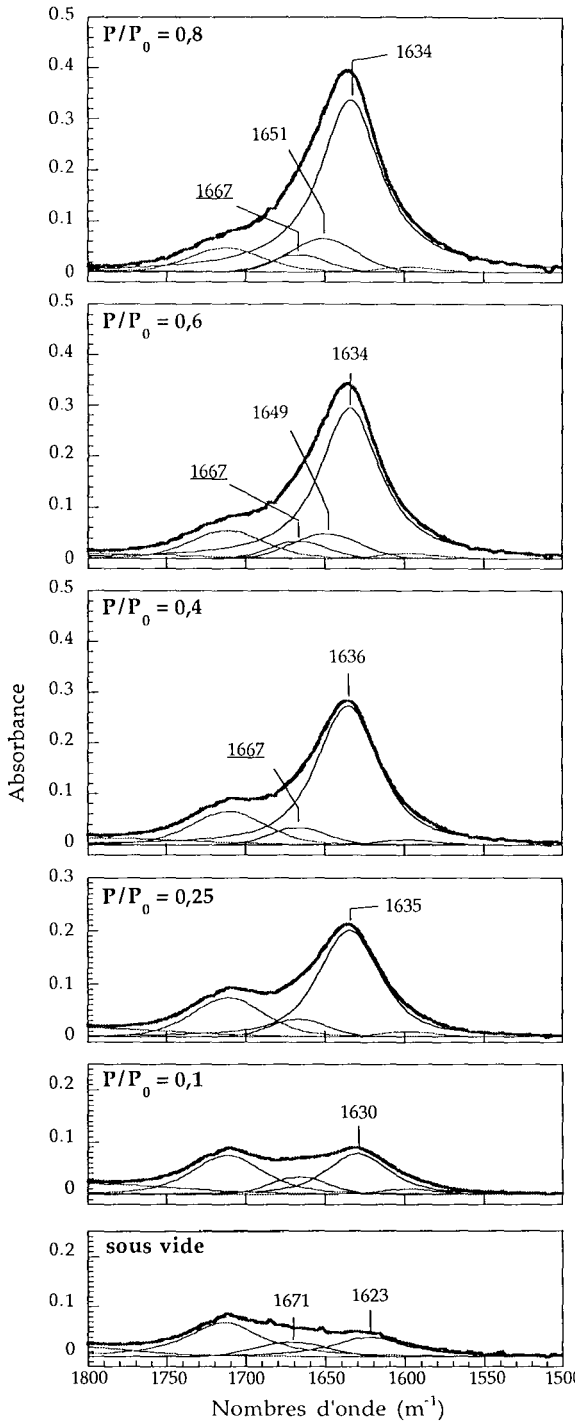


Figure IV. 24. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la montmorillonite-K en désorption, à P/P_0 = 0,80 - 0,60 - 0,40 - 0,25 - 0,10 et sous vide dynamique.

Compte tenu de la faible intensité du massif δ_{H2O} sur le spectre final lors de la remise sous vide, il est nécessaire de prendre en compte l'existence d'une composante vers 1667 cm^{-1} (Figure IV. 24.). Afin de conserver une cohérence pour toutes les décompositions, la composante C située à 1651 cm^{-1} pour P/P_0 = 0,85 a été séparées en deux composantes à 1651 et 1667 cm^{-1}. Les paramètres de la composante à 1667 cm^{-1} sont fixés entre P/P_0 = 0,8 et 0,1. Cette distinction provoque une augmentation de la largeur à mi-hauteur de la composante B centrée sur 1634 cm^{-1}. L'intensité de la composante à 1589 cm^{-1} devient alors négligeable.

De P/P_0 = 0,8 à P/P_0 = 0,6, l'intensité de la composante C centrée vers ~1650 cm^{-1} diminue et elle disparaît à P/P_0 = 0,4. Pour les derniers états d'hydratation, seule subsiste la composante à 1667 cm^{-1}, dont la position finale est 1671 cm^{-1}.

L'intensité de la composante B diminue légèrement entre P/P_0 = 0,8 et 0,6, et sa position passe de 1634 à 1636 cm^{-1}. Entre P/P_0 = 0,25 et 0,1, la position de la composante principale diminue de 5 cm^{-1}. Lors de la remise sous vide de l'échantillon, la position de cette composante est très basse, à 1623 cm^{-1} et son intensité relative est très faible. Cependant, la suppression de la composante vers 1595 cm^{-1} et la diminution du rapport signal sur bruit conduisent certainement à une sous estimation de la position de la composante δ_{H2O} résiduelle.

Contrairement aux montmorillonites -Li et -Na, la majorité des décompositions du massif des vibrations δ_{H2O} sur la montmorillonite-K sont effectuées avec une seule composante B. La position de cette composante n'est jamais inférieure à 1630 cm^{-1} excepté pour le spectre enregistré à la fin de l'expérience pour laquelle il existe une incertitude sur la valeur de la position. On peut donc considérer que le massif des vibrations δ_{H2O} des molécules d'eau adsorbées sur l'argile est similaire à celui des molécules d'eau en phase liquide, et ceci pour tous les états d'hydratation en dessous de P/P_0 = 0,6. Au delà, l'introduction d'une composante hautes fréquences vers 1650 cm^{-1} est nécessaire. Cependant, l'aire relative de cette composante C est moins élevée que les composantes équivalentes observées pour les montmorillonites -Na et -Li.

IV. B. 3. 4. La montmorillonite-Mg.

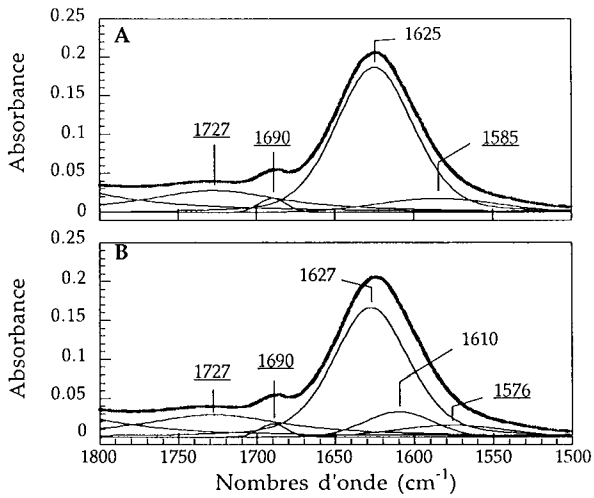


Figure IV. 25. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la montmorillonite-Mg en adsorption, sous vide dynamique (A et B).

La montmorillonite-Mg contient une plus forte quantité d'eau résiduelle que les montmorillonites -Li, -Na et -K. Dans un premier temps, il est possible d'obtenir un bon ajustement entre le spectre expérimental et le spectre recomposé en ne considérant qu'une seule composante δ_{H2O} à 1625 cm^{-1} (Figure IV. 25. A). La largeur de la composante à 1585 cm^{-1} est alors nettement supérieure à ce qui est obtenu pour les autres montmorillonites à l'état sec, d'où l'introduction d'une composante supplémentaire à 1610 cm^{-1} (Figure IV. 25. B). Ces deux exemples montrent d'une certaine manière, l'erreur relative qui peut être faite par la décomposition, en particulier pour l'estimation de l'aire relatives à 1610 cm^{-1}. Quoi qu'il en soit, l'allure du spectre enregistré à P/P_0 = 0,04 (Figure IV. 26.) apporte une justification supplémentaire à l'introduction de cette composante basses fréquences.

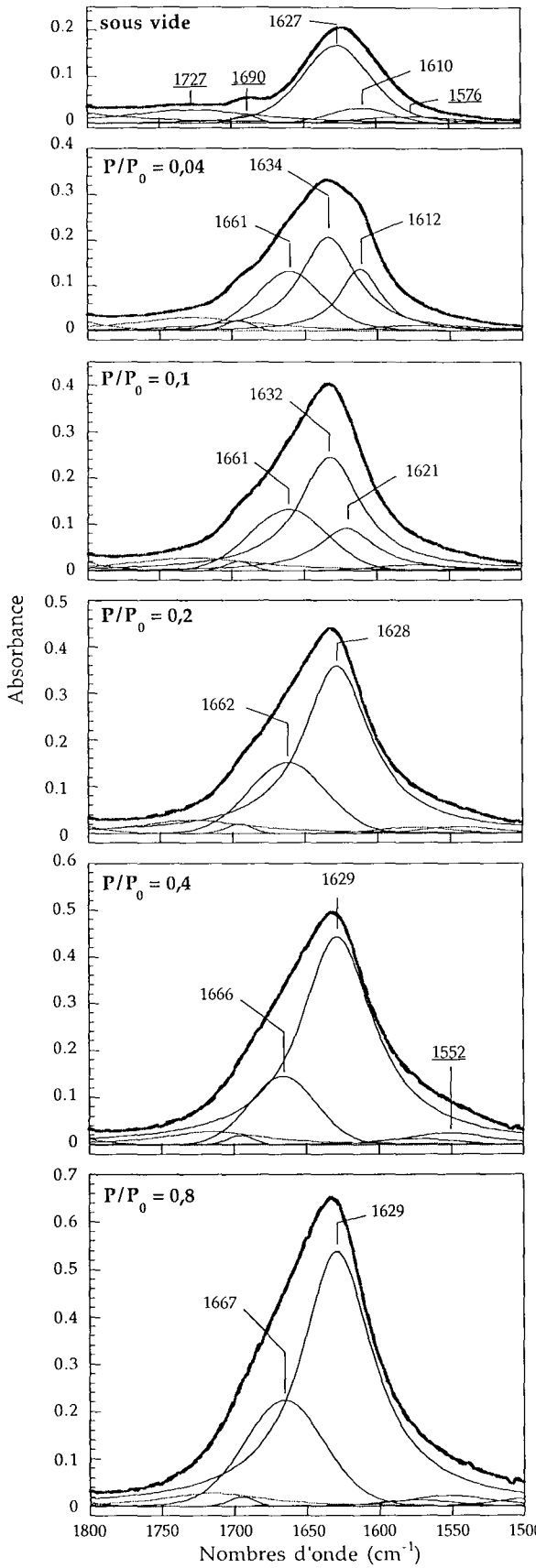


Figure IV. 26. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la montmorillonite-Mg en adsorption, sous vide et à P/P_0 = 0,04 - 0,10 - 0,20 - 0,4 et 0,8.

En effet, l'allure du spectre enregistré à P/P_0 = 0,04 nécessite l'utilisation de 3 composantes évidentes dont une située à 1612 cm^{-1} (Figure IV. 26.). On retrouve alors les trois composantes A, B et C de la montmorillonite-Cu. La composante A se déplace vers 1621 cm^{-1} à P/P_0 = 0,1. Pour les P/P_0 supérieures, sa position devient identique à celle de la composante B, et une seule composante B est conservée.

Entre l'état initial et P/P_0 = 0,1, la composante B est située autour de 1633 cm^{-1}. Avec la disparition de la composante A, la position de cette composante est déplacée vers des nombres d'ondes plus petits à 1628 cm^{-1}. Son intensité augmente régulièrement avec la teneur en eau de l'échantillon à partir de P/P_0 = 0,15. Cette position est inférieure d'au moins 6 cm^{-1} à la position de la bande δ_{H2O} des molécules d'eau en phase liquide. Même pour les P/P_0 élevées, elle reste inférieure à la position de la composante B mise en évidence pour les montmorillonites monovalentes.

La composante hautes fréquences C, apparaît à P/P_0 = 0,04. Son intensité est constante entre P/P_0 = 0,04 et P/P_0 = 0,4, puis elle augmente entre 0,4 et 0,8. En revanche, son aire relative très élevée entre 0,04 et 0,2, diminue jusqu'à P/P_0 = 0,4. Elle augmente ensuite légèrement entre 0,4 et 0,8. La décomposition est alors similaire à celle effectuée pour la montmorillonite-Li aux plus fortes valeurs de P/P_0. La position de la composante C est située vers 1661 cm^{-1} entre 0,04 et 0,2, puis elle augmente à 1666 cm^{-1} entre P/P_0 = 0,2 et 0,4 pour conserver cette valeur jusqu'à P/P_0 = 0,8.

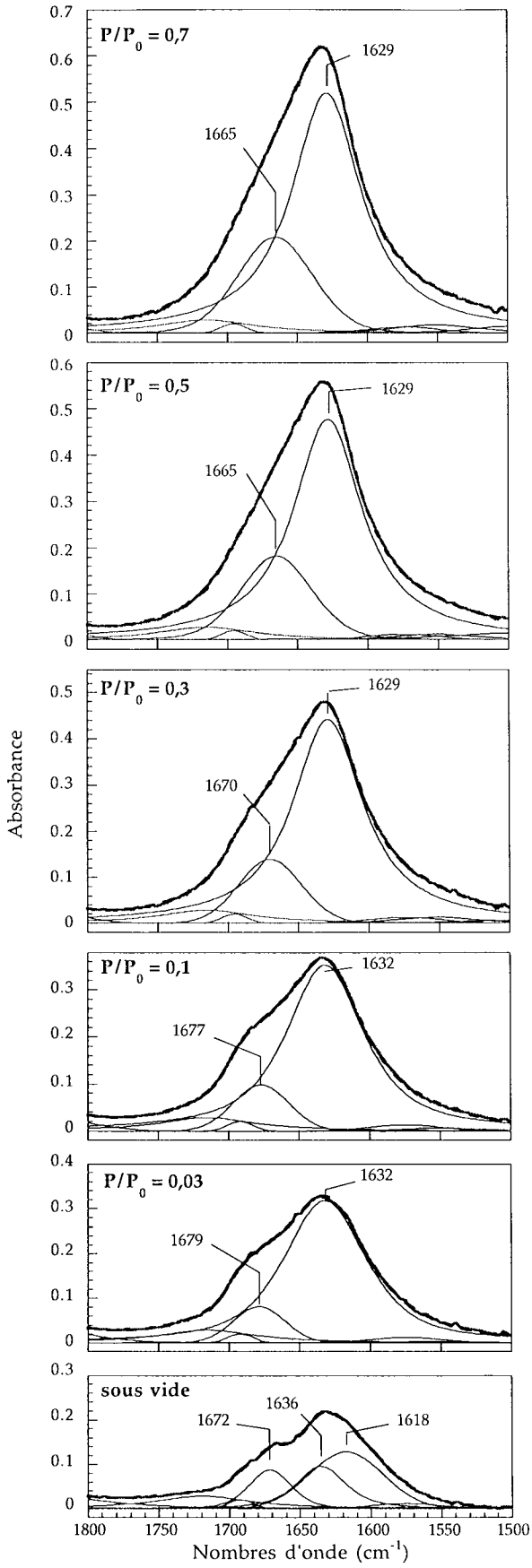


Figure IV. 27. : Décompositions du massif δ_{H_2O} obtenues pour la montmorillonite-Mg en désorption, à P/P_0 = 0,70, - 0,50 - 0,30 - 0,10 - 0,03 et sous vide dynamique.

En désorption, toutes les décompositions sont effectuées avec deux composantes B et C. La composante B est située à 1629 cm^{-1} jusqu'à P/P_0 = 0,3. Entre P/P_0 = 0.25 et 0,03, sa position est constante à 1632 cm^{-1}. L'intensité de cette composante B diminue régulièrement avec la valeur de P/P_0 entre 0,8 et 0,03. Une brusque diminution de l'intensité est observée avec la remise sous vide de l'échantillon. Cette modification s'explique en partie par la réapparition d'une composante A en accord avec ce qui est obtenu en adsorption. On retrouve alors une composante vers 1636 cm^{-1} et une autre à 1618 cm^{-1}.

La composante C est présente sur toutes les décompositions, y compris sur le spectre enregistré lors de la remise sous vide de l'échantillon. L'intensité de cette composante est relativement constante jusqu'à P/P_0 = 0,5, puis elle diminue. La position de cette composante C passe brutalement de 1665 cm^{-1} à 1670 cm^{-1} pour des P/P_0 inférieures à 0,5. Sur les spectres enregistrés en dessous de P/P_0 = 0,3, l'épaulement hautes fréquences est de plus en plus marqué avec la diminution de la pression relative en vapeur d'eau. Cette observation doit être mise en relation avec une augmentation du signal vers 1426 cm^{-1}. La position de la composante C augmente pour atteindre 1679 cm^{-1} à P/P_0 = 0,03. Il est possible que cette bande initialement vers 1665 cm^{-1} contienne une composante vers 1678 cm^{-1} attribuable à une vibration de pollution, dont l'intensité devient prédominante pour les P/P_0 les plus faibles.

Les décompositions des états faiblement hydratés obtenus pour la montmorillonite-Mg en adsorption, donnent des résultats proches de ceux obtenus pour la montmorillonite-Cu. On trouve trois composantes vers 1610-1620, 1634-1627 et 1661-1670 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux composantes A, B et C trouvées pour la montmorillonite-Cu.

La décomposition montre qu'à partir de P/P_0 = 0,15, il est impossible de distinguer les deux composantes B et A. On note toutefois que la position de la composante B résultante vers 1629 cm^{-1}, est plus basse que la composante équivalente utilisée pour les montmorillonites monovalentes à partir de P/P_0 = 0,3. Par ailleurs, l'asymétrie du massif des vibrations δ_{H2O} vers les hautes fréquences est plus marquée pour la montmorillonite-Mg que pour les échantillons précédents. Cependant, rien ne permet d'affirmer que l'épaulement clairement visible sur les derniers spectres enregistrés en désorption soit attribuable à des vibrations δ_{H2O}.

IV. B. 3. 5. La montmorillonite-Ca.

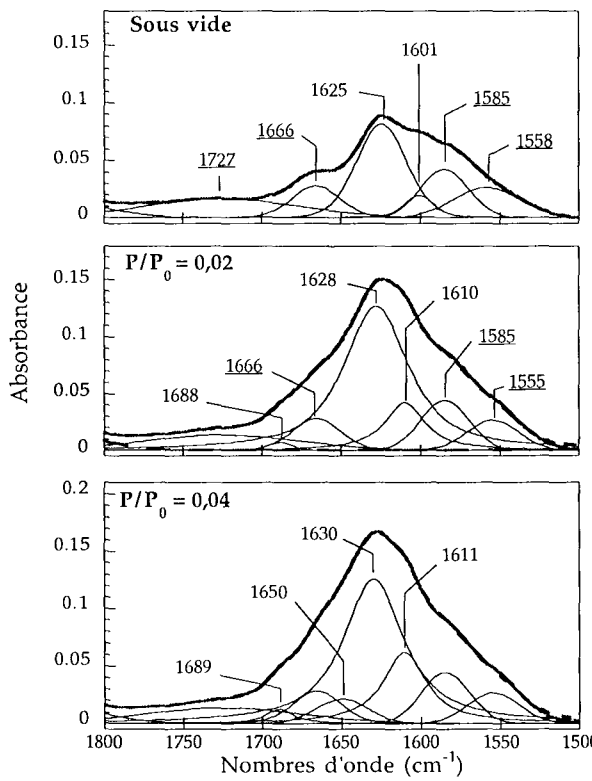


Figure IV. 28. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la montmorillonite-Ca en adsorption, sous vide dynamique et à P/P_0 = 0,02 et 0,04.

Pour la montmorillonite-Ca, la présence de nombreux épaulements sur le spectre initial impose l'introduction de 4 composantes "parasites" à 1558, 1585, 1666 et 1727 cm^{-1} dont les paramètres sont fixés (Figure IV. 28.). La composante à 1601 cm^{-1} est due également à la présence d'un épaulement sur le spectre expérimental, mais cette composante n'est pas conservée dans la suite de l'expérience.

À l'état initial une seule composante est attribuable à une vibration δ_{H2O} à 1625 cm^{-1}. La position de cette composante augmente pour atteindre 1630 cm^{-1} à P/P_0 = 0,04. Elle augmente nettement en intensité entre l'état initial et 0,02. Dès P/P_0 = 0,02, une seconde composante vers 1610 cm^{-1} est nécessaire à la décomposition du massif δ_{H2O}.

L'augmentation de P/P_0 se traduit également par l'apparition de deux autres composantes vers 1688 et 1650 cm^{-1}.

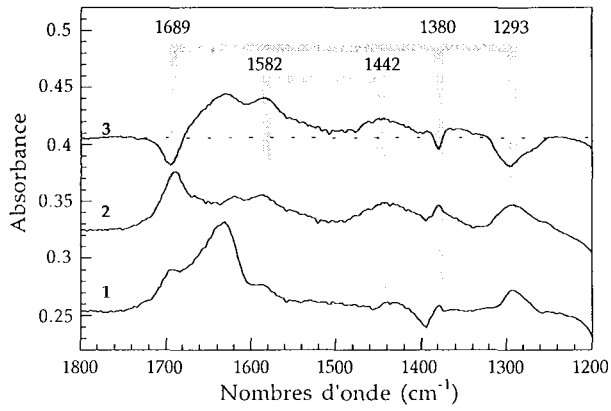


Figure IV. 29. : Soustractions spectre à spectre pour la montmorillonite-Ca en adsorption, avec **1** : 0,2-0,1 / **2** : 0,3-0,2 et **3** : 0,4-0,35.

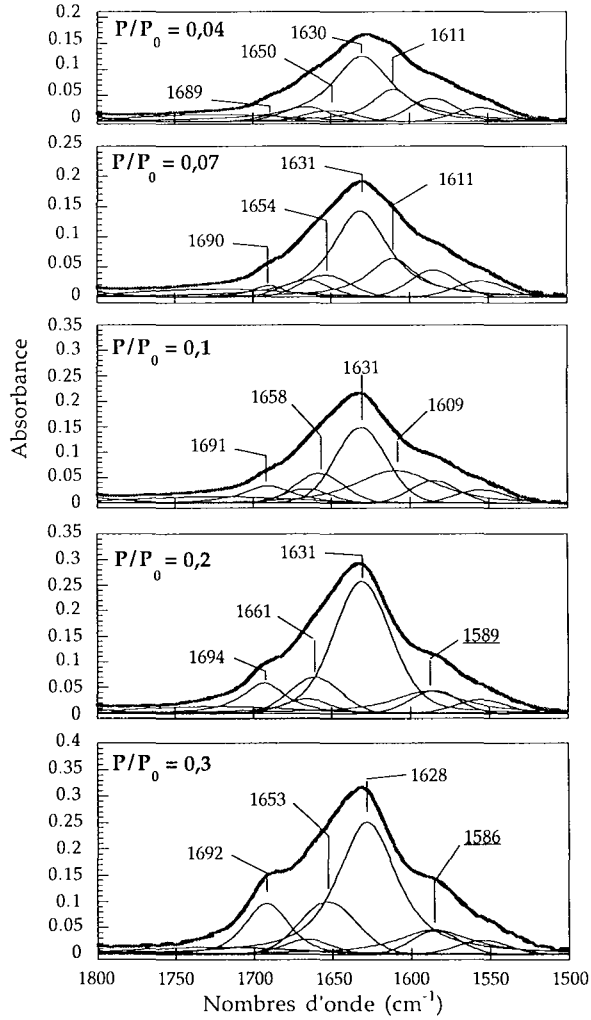


Figure IV. 30. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la montmorillonite-Ca en adsorption, à P/P_0 = 0,040 - 0,070 - 0,1 - 0,2 et 0,3.

Avant d'exposer la suite des résultats acquis par décomposition sur les bandes de vibration δ_{H2O}, il est intéressant d'analyser les soustractions spectre à spectre dans le domaine 1800-1200 cm^{-1} (Figure IV. 29.). Il apparaît clairement qu'il existe un lien entre les variations de signal d'une part, à 1689 et 1380 - 1293 cm^{-1} ; et d'autre part, à 1582 et 1442 cm^{-1}. Ces variations de signal peuvent être négatives. Compte tenu de sa position et son évolution, dans la suite la composante vers 1690-1694 cm^{-1} n'est pas considérée comme une composante du type δ_{H2O}.

Entre P/P_0 = 0,04 et 0,1, on retrouve les trois composantes δ_{H2O} A, B et C comme pour la montmorillonite-Cu. La composante A reste située autour de 1610 cm^{-1} et sa largeur à mi-hauteur augmente. Entre 0,1 et 0,2, cette composante se confond avec la composante B. L'augmentation du signal vers 1585 cm^{-1} (Figure IV. 29.) nécessite l'introduction d'une composante "parasite" vers 1589 cm^{-1}.

La composante B est située vers 1631 cm^{-1}, puis au delà de P/P_0 = 0,2 la disparition de la composante A provoque son déplacement vers 1628 cm^{-1}, ainsi que celui de la composante C de 1661 à 1653 cm^{-1}. Son intensité augmente fortement entre P/P_0 = 0,1 et P/P_0 = 0,2.

La position de la composante C varie de 1650 à 1661 cm^{-1} entre P/P_0 = 0,04 et P/P_0 = 0,2, et comme pour la composante précédente, diminue entre 0,2 et 0,3. L'intensité de cette composante C est certainement influencée par la présence de la composante à 1694 cm^{-1}, mais elle augmente avec la valeur de P/P_0.

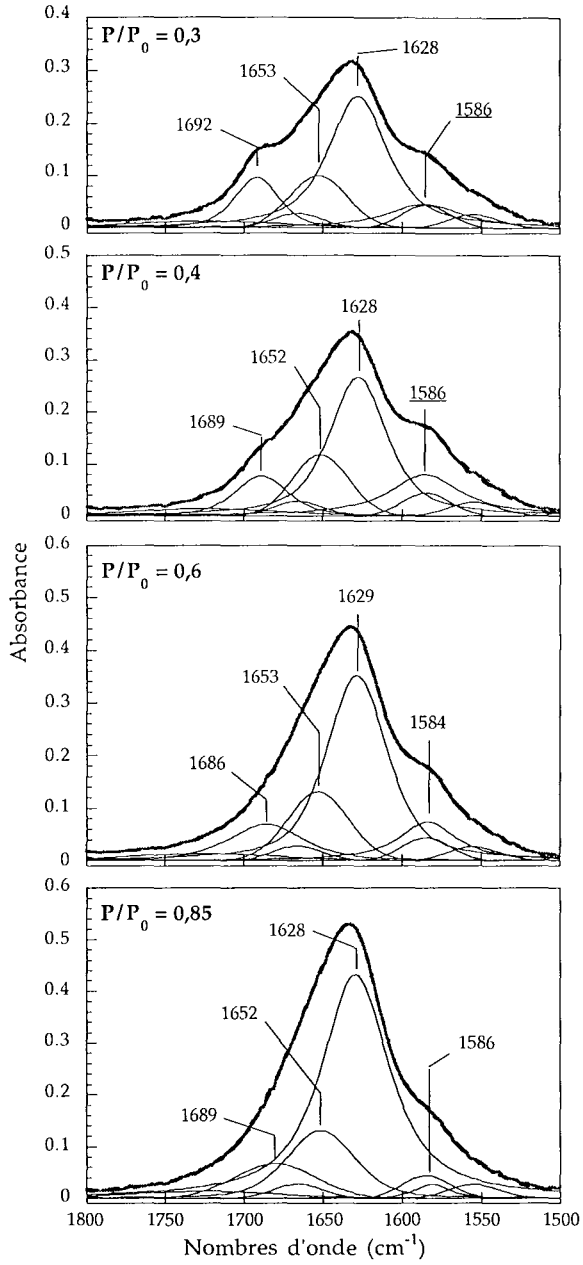


Figure IV. 31. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la montmorillonite-Ca en adsorption, à P/P_0 = 0,3 - 0,4 - 0,6 et 0,85.

Les soustractions spectre à spectre permettent d'expliquer l'augmentation importante de l'intensité de la composante à 1586 cm^{-1} entre P/P_0 = 0,3 et 0,4 (Figure IV. 31.).

Entre P/P_0 = 0,3 et 0,85, les modifications des composantes B et C à 1628 et 1653 cm^{-1} rend compte de l'évolution du massif des vibrations δ_{H2O}. La composante B a une position plus basse que celle du massif δ_{H2O} de l'eau liquide, mais qui est en accord avec ce qui est observé pour la montmorillonite-Mg. Son intensité augmente avec la valeur de P/P_0. Sa largeur à mi-hauteur augmente entre P/P_0 = 0,6 et 0,85, ce qui provoque la diminution de l'intensité de la composante à 1586 cm^{-1}. La composante C conserve une position constante entre P/P_0 = 0,3 et 0,85. Son aire relative diminue avec l'augmentation de la pression relative en vapeur d'eau, mais cet effet est accentué aux fortes valeurs de P/P_0 par l'augmentation de la largeur à mi-hauteur de la composante centrée sur 1628 cm^{-1}. Par analogie avec ce qui est obtenu sur les montmorillonites -Li et -Mg, une partie du signal de la composante à 1689 cm^{-1} qui augmente en largeur entre P/P_0 = 0,4 et 0,85, devrait être incorporée à la composante centrée sur 1653 cm^{-1}.

En désorption, les décompositions du massif des vibrations δ_{H2O} n'ont pas été effectuées à cause de l'augmentation de l'intensité de la composante "parasites" très hautes fréquences. Comme en adsorption, cette bande se développe simultanément avec les bandes vers 1383 et 1314 cm^{-1} et également vers 1429 cm^{-1} (Figure IV. 32.). Compte tenu de l'intensité de la bande à 1673 cm^{-1} qui devient très importante par rapport au signal attribué aux molécules d'eau, la décomposition ne permet pas de s'affranchir de ce signal sans une grande incertitude sur les paramètres des composantes déterminées en adsorption. Les résultats acquis en désorption ne sont donc pas exploités.

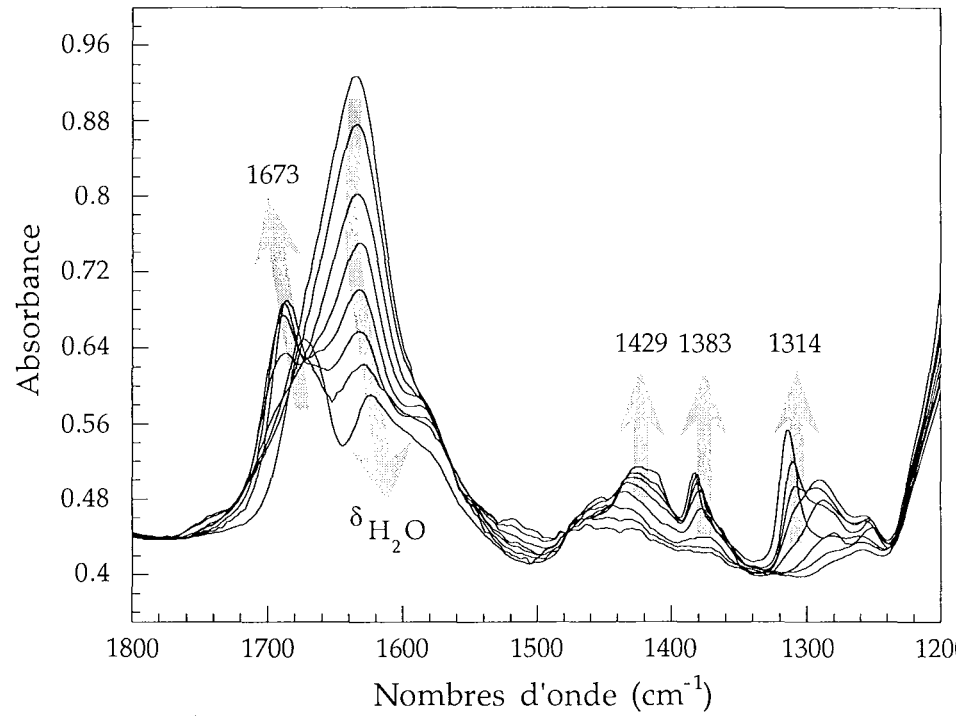


Figure IV. 32. : Évolution du massif δ_{H2O} de la montmorillonite-Ca en désorption.

Pour la montmorillonite-Ca, les spectres enregistrés entre $P/P_0 = 0,02$ et $P/P_0 = 0,1$, sont décomposés avec trois composantes qui correspondent aux trois composantes utilisées pour la montmorillonite-Cu ou pour la montmorillonite-Mg,.

Les décompositions du massif δ_{H2O} mettent en évidence l'existence d'une composante A vers 1611 cm^{-1} pour les premiers états d'hydratation. La distinction de cette composante n'est pas possible au delà de $P/P_0 = 0,1- 0,2$.

La position de la composante B centrée vers 1631-1628 cm^{-1} est plus basse que la composante équivalente rencontrée pour les montmorillonites monovalentes. Cette observation est en accord avec ce qui est observé pour la montmorillonite-Mg. Bien que la présence d'un certain nombre de bandes "parasites" non attribuées complique l'analyse des résultats, l'analyse des décompositions reste acceptable. En effet, la diminution de l'intensité de la composante à 1692-1689 cm^{-1} entre $P/P_0 = 0,3$ et 0,4 est confirmée par l'allure de la soustraction entre 0,4 et 0,35 (Figure IV. 29.). Toutefois, lorsque ces bandes "parasites" deviennent trop intenses, comme en désorption, il est impossible d'obtenir des décompositions correctes du système.

IV. B. 4. Discussion et interprétations.

Les hypothèses faites pour l'interprétation des résultats obtenus pour la montmorillonite-Cu (équivalence des surfaces externes et des surfaces internes, hydratation homogène des feuillets), ne peuvent être reprises pour les échantillons ci-dessus. Tout d'abord, l'énergie d'hydratation des cations utilisés est inférieure à celle du Cu^{2+}, voire très nettement inférieure pour le K^+ (Chapitre I. C.). Ensuite, les substitutions tétraédriques sont plus nombreuses que pour l'échantillon de montmorillonite-Cu (3% au lieu de 0,5%). Bérend (1991) précise qu'une partie des feuillets est de nature beidellitique. Il existe donc une hétérogénéité dans la nature des feuillets. De plus, l'analyse des résultats de diffraction des rayons X effectuée par Bérend et al. [2] conduit ces auteurs à proposer une hydratation hétérogène du système. Pour une valeur de P/P_0 donnée, des feuillets hydratés à 0, 1 ou 2 couches d'eau peuvent coexister. Par ailleurs, Prost (1975) suggère que la déshydratation des hectorites -Na, -K et -Cs se fait feuillet par feuillet alors que celle des hectorites -Li, -Mg, -Ca, -Sr et -Ba affecte de la même manière tous les feuillets. Enfin, d'après les résultats de Bérend et al. [2] , dans le cas de la montmorillonite-Na et de la montmorillonite-K, l'ouverture des feuillets ne s'effectue respectivement qu'au delà de $P/P_0 = 0,25$ et $P/P_0 = 0,2$ (soit respectivement à environ 2,7 et 1,9 molécules d'eau par cation).
D'après Poinsignon (1977), les résultats de spectroscopie IR mettent clairement en évidence le rôle prédominant des cations compensateurs sur l'organisation des molécules d'eau résiduelles, et le fait de lier ces molécules d'eau aux cations implique le choix d'un mécanisme de déshydratation homogène. C'est l'option qui a été prise pour la montmorillonite-Cu. Toutefois, compte tenu des précisions apportées ci-dessus, il est nécessaire dans un premier temps, de s'interroger sur l'influence éventuelle de ces facteurs sur les résultats de spectroscopie infrarouge. Il faut d'une part, envisager l'existence d'une différence de comportement entre les molécules d'eau des surfaces externes et celles des espaces interlamellaires ; et d'autre part, s'interroger sur la pertinence de considérer une hydratation homogène des feuillets.

IV. B. 4. 1. Surfaces externes / Espace interlamellaire.

La question posée est : existe-t-il une différence marquée entre le comportement vibrationnel des molécules d'eau adsorbées sur les surfaces externes par rapport à celles situées dans l'espace interlamellaire ? Les deux échantillons susceptibles de fournir des réponses sont la montmorillonite-K et la montmorillonite-Na, dont les premiers stades de l'hydratation se caractérisent par l'absence d'ouverture des feuillets (Bérend, 1991).

[2] Bérend (1991), Cases et al. (1992) Bérend et al. (1995) et Cases et al. (1997).

Pour la montmorillonite-K, les décompositions effectuées entre l'état sec et P/P_0 = 0,6 ne nécessitent qu'une seule composante comprise entre 1632 et 1635 cm^{-1}. (Figures IV. 23. et 24., p 203 et 204). Compte tenu du faible déplacement de cette composante unique, on peut considérer que l'ouverture des feuillets n'implique pas de modifications du comportement vibrationnel des molécules d'eau adsorbées. Donc, pour la montmorillonite-K, il n'existe pas de différences entre les molécules d'eau adsorbées sur les surfaces externes et celles se trouvant dans l'espace interlamellaire. En revanche pour la montmorillonite-Na, les décompositions mettent en évidence des modifications importantes lors de l'ouverture des feuillets (Figure IV. 20., p201). L'origine de ces modifications est à mettre en relation avec la nature du cation compensateur.

L'évolution de l'aire du massif δ_{H2O} obtenue pour la montmorillonite-Na présente deux étapes : avant et après ouverture des feuillets (Figure IV. 33.). Une succession de deux portions linéaires est observée avant et après l'ouverture des feuillets. Cette répétition dans l'évolution de l'aire du massif δ_{H2O} se retrouve également dans les différentes étapes de la décomposition de ce massif.

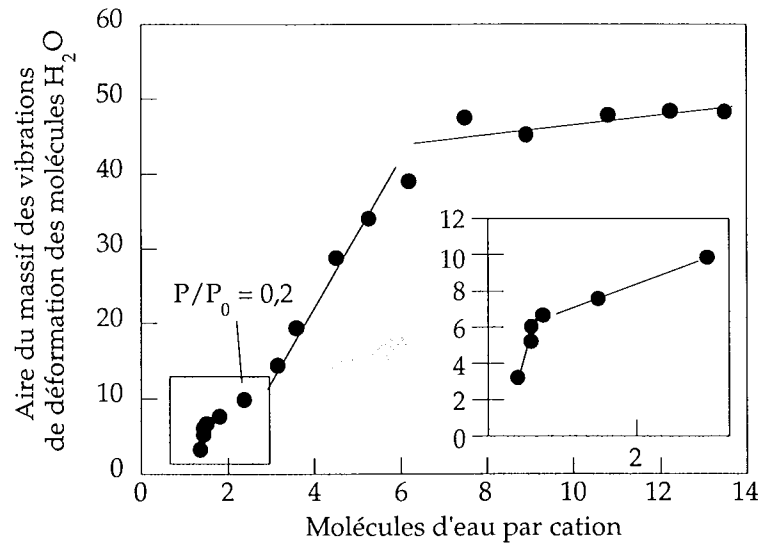


Figure IV. 33. : Évolution de l'aire du massif δ_{H2O} pour la montmorillonite-Na en adsorption, en fonction de la teneur en eau.

Pour la montmorillonite-Na, la décomposition fait apparaître une étape entre P/P_0 = 0,2 et P/P_0 = 0,3, alors que la position du massif des vibrations δ_{H2O} atteint une valeur "palier" dés P/P_0 = 0,1 (Figure IV. 16.). Les décompositions sont compliquées par la présence d'une composante vers 1590 cm^{-1} attribuée à une pollution. Lors d'une étude précédente, cette composante avait été attribuée à une bande de type δ_{H2O} des molécules d'eau en interaction avec le cation compensateur (Pelletier et al., 1999). Le principe de prudence appliqué pour les décompositions présentées dans cette étude, rend impossible toute distinction d'une composante très basses fréquences vers 1610 cm^{-1} pour la montmorillonite-Na. Par conséquent, le signal IR des molécules d'eau en interaction avec les Na^+ est confondu avec la composante principale vers 1627-1637 cm^{-1}. Avec la montmorillonite-K, une augmentation de l'intensité de la composante principale vers

1632-1635 cm^{-1} se produit entre l'état initial et P/P_0 = 0,6, puis, pour les valeurs de P/P_0 supérieures, on constate une augmentation de l'aire relative de la composante hautes fréquences vers 1655 cm^{-1} (Figure IV. 23.). Les décompositions réalisées sur le massif δ_{H2O} de la montmorillonite-Na montrent également une évolution similaire, mais qui se répète, une fois entre l'état sec et P/P_0 = 0,2, et une seconde fois entre 0,2 et 0,5 (Figures IV. 20. et 22.). Dans un premier temps entre l'état sec et P/P_0 = 0,2, une augmentation de l'intensité de la composante vers 1627-1628 cm^{-1} est observée, suivie par une augmentation de l'intensité de la composante vers 1647-1644 cm^{-1}. Ensuite, entre 0,2 et 0,29, l'augmentation de l'intensité du massif δ_{H2O} se fait essentiellement vers 1633 cm^{-1}. Puis pour des P/P_0 supérieures à 0,30, l'augmentation de l'intensité du massif affecte également la composante hautes fréquences vers 1661-62 cm^{-1}. Il existe donc une similitude entre l'évolution du comportement vibrationnel des molécules d'eau adsorbées sur les surfaces externes avec celles qui ont accès aux espaces interlamellaires.

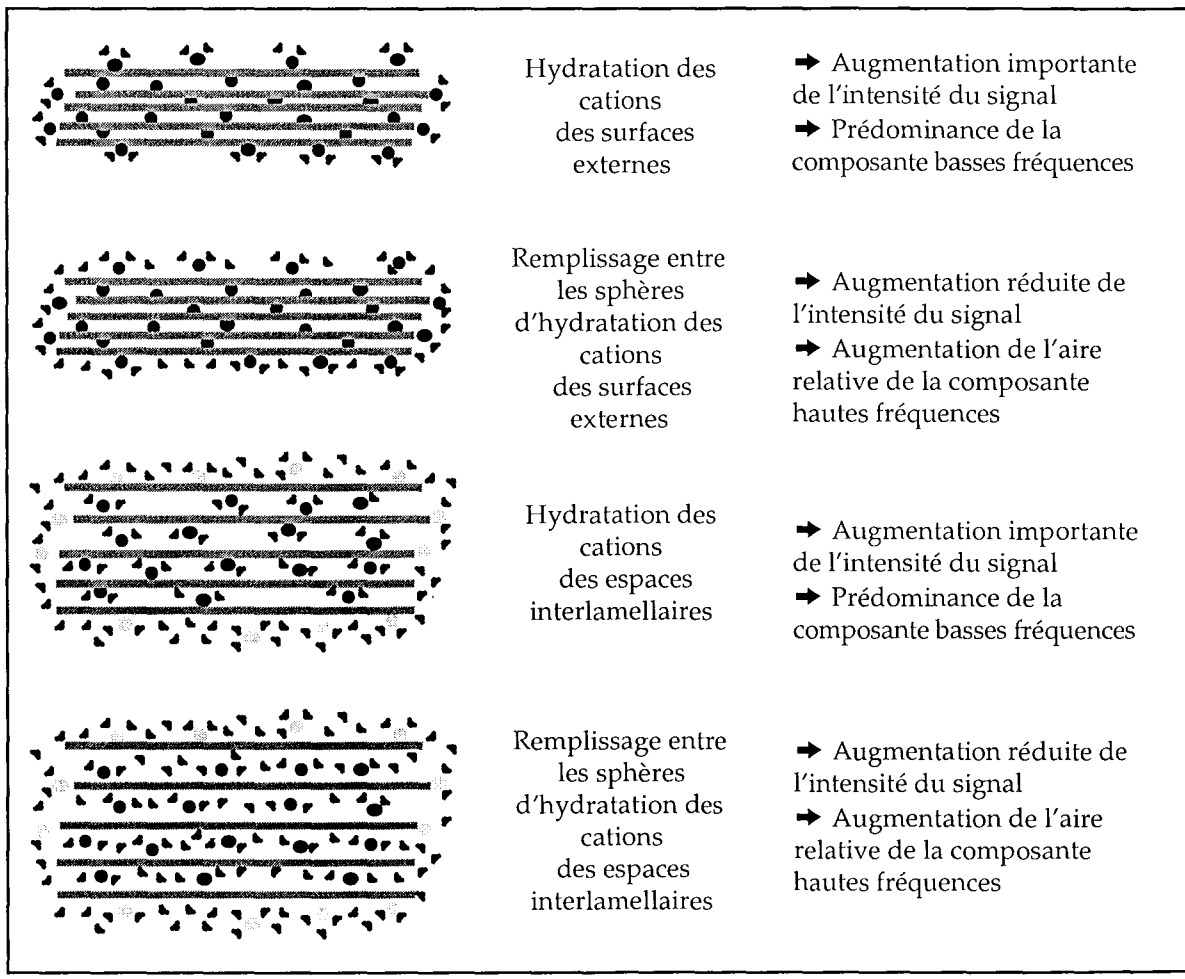


Figure IV. 34. : Schématisation de l'hydratation de la montmorillonite-Na, et influence sur l'évolution du spectre infrarouge dans le domaine δ_{H2O}.

L'énergie d'hydratation du cation K^+ est trop faible pour entraîner une modification importante des vibrations δ_{H2O} des molécules d'eau adsorbées sur la montmorillonite-K, en accord avec les faibles modifications induites par le potassium en solution (Chapitre I.

C.). Pour la montmorillonite-Na, des modifications sont attendues sur les vibrations δ_{H2O}. L'évolution des composantes utilisées pour les décompositions peuvent s'interpréter de la façon suivante (Figure IV. 34., p 214) : les premières molécules d'eau sont principalement en interaction avec les cations compensateurs situés sur les surfaces externes, ce qui explique la position de la composante principale vers 1627 cm^{-1}. Puis, l'augmentation de la teneur en eau correspond à un "remplissage" de l'espace entre les sphères d'hydratation des cations. Les résultats de Bardot (1998) ont démontré que pour différentes illites homoioniques où seules les surfaces externes sont accessibles aux molécules d'eau, la quantité d'eau adsorbée est directement reliée à la CEC de l'échantillon, et à la nature du cation compensateur. Ces deux étapes se renouvellent lors de l'ouverture des feuillets. Les molécules d'eau ont alors accès à de nombreux cations, ce qui explique la nouvelle augmentation de l'intensité du signal vers 1630 cm^{-1}. Il faut souligner que la phase d'hydratation préférentielle des surfaces externes doit certainement exister pour toutes les argiles, même pour celles dont l'ouverture des feuillets est rapide. Cet effet peut expliquer certaines positions incohérentes obtenues lors de la mise sous vide de l'échantillon, comme pour la montmorillonite-Cu ou la montmorillonite-Ca.
Les observations réalisées sur la montmorillonite-Na et sur la montmorillonite-K montrent que pour les états d'hydratation les plus faibles, le comportement vibrationnel des molécules d'eau ne diffère pas suivant qu'elles sont adsorbées sur les surfaces externes ou dans l'espace interlamellaire. En fait, les éléments du système qui influencent le comportement et l'organisation des molécules d'eau adsorbées sont équivalents en surface ou à l'intérieur des particules, et doivent être considérés par rapport à l'environnement proche de la molécule d'eau (cation compensateur, molécules d'eau voisines, surface du feuillet).

IV. B. 4. 2. Hydratation homogène ou hétérogène ?

Pour la montmorillonite-Cu, les résultats sont interprétés en admettant que tous les feuillets sont hydratés de la même manière. Pour un état d'hydratation donné, les différentes populations de molécules d'eau sont supposées être présentes au sein d'un espace interlamellaire représentatif de l'ensemble des feuillets . L'interprétation proposée par Bérend et al. [3] peut conduire à une autre attribution des composantes utilisées pour les décompositions des massifs δ_{H2O}. Dans le cas d'une hydratation homogène, chaque composante δ_{H2O} est associée à une population de molécules d'eau, et traduit l'existence d'une hétérogénéité dans l'organisation des molécules d'eau au sein de l'espace interlamellaire (Figure IV. 35.). Dans le cas d'une hydratation hétérogène, les composantes peuvent être associées à des feuillets hydratés différemment (Figure IV. 35.). La distinction de plusieurs populations de molécules d'eau correspond alors à une hétérogénéité dans

[3] Bérend (1991), Cases et al. (1992) Bérend et al. (1995) et Cases et al. (1997).

l'hydratation des feuillets.

Bien que l'on ne puisse pas être tout à fait catégorique sur le choix d'une hydratation homogène, il existe des éléments qui favorisent l'exploitation des résultats selon cette logique. Tout d'abord, dans la littérature, les résultats de RMN [4] , de RPE [5] ou de neutrons [6] s'expliquent par l'organisation des molécules d'eau autour des cations compensateurs et l'évolution de cette structure, ou par la considération des seules caractéristiques d'une solution saline. Les auteurs ne tiennent pas compte d'une éventuelle hétérogénéité dans la nature des feuillets. Le niveau d'organisation choisi est donc bien l'espace interlamellaire, et tous les feuillets sont considérés comme identiques du point de vue de leur hydratation. Sans être une preuve irréfutable, l'évolution de la position du massif des vibrations δ_{H2O} va également dans le sens d'une hydratation homogène du système.

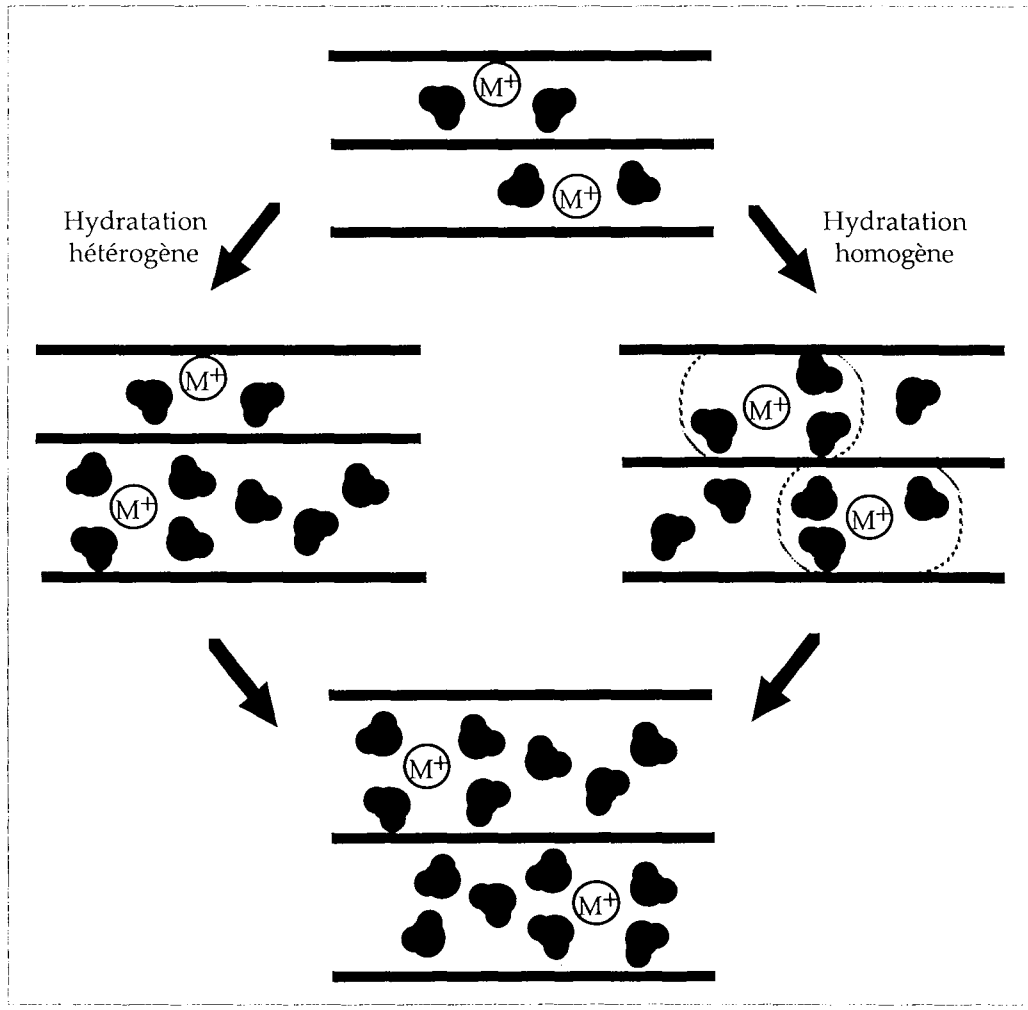


Figure IV. 35. : Schématisation de l'hydratation homogène et hétérogène.

L'acquisition de nombreux spectres entre l'état sec et $P/P_0 = 0,1$ pour cette série de montmorillonites homoioniques a permis de mettre en évidence des étapes

[4] Conard (1976), Hougardy et al., (1976), Giese et Fripiat (1978), Stone (1987).
[5] Clementz et al., (1973), Pinnavaia (1976),McBride (1982), Gehring et al., (1993), Bergaya et al., (1996)
[6] Hawkins et Egelstaff (1980), Cebula et al., (1981), Poinsignon et al., (1987), Skipper et al., (1991), Powell et al., (1997), Poinsignon (1997).

supplémentaires dans l'évolution de la position du massif δ_{H2O} par rapport à ce qui est trouvé dans la littérature (Figure IV. 16.). En effet, l'évolution de la position du massif δ_{H2O} est souvent décrite comme un simple "red shift" de la bande δ_{H2O} avec la diminution de la teneur en eau des argiles (Farmer et Russell, 1971 ; Prost, 1975 ; Poinsignon, 1977 ; Johnston et al., 1992 ; Bishop et al., 1994). La diminution en nombre d'onde est interprétée d'une part par l'interaction de plus en plus forte entre les molécules d'eau résiduelles et les cations compensateurs, et d'autre part, par la diminution des liaisons hydrogène entre molécules d'eau. Les résultats acquis lors de cette étude montrent que pour les cations -Li, -Mg et -Ca, l'augmentation de la position du massif δ_{H2O} est précédée par une étape où cette position décrit un palier vers 1625 cm^{-1}. Une courbe en forme de marche est observée lorsque l'évolution de la position du massif des vibrations δ_{H2O} est représentée en fonction du nombre de molécules d'eau par cation (Figure IV. 36.).

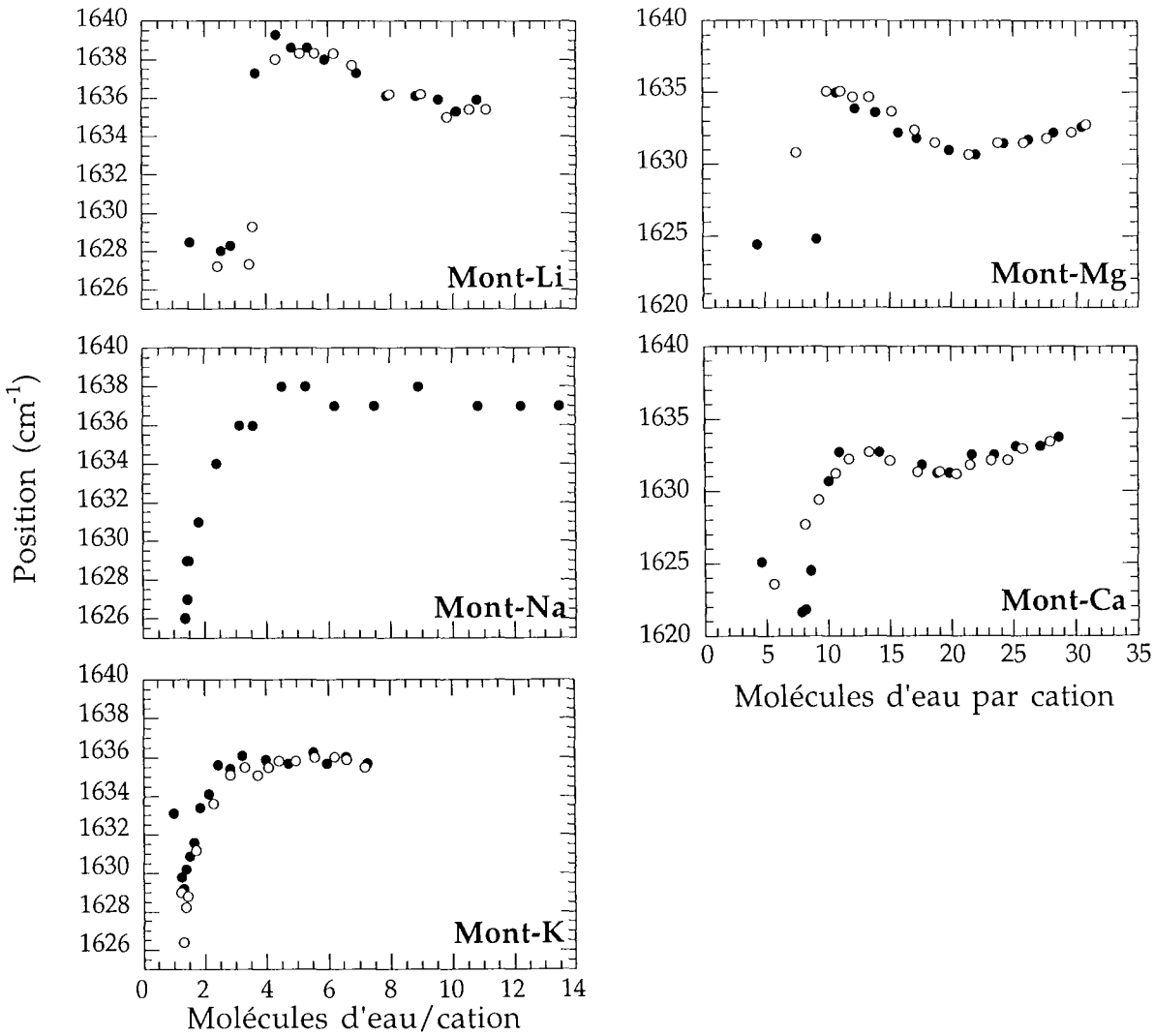


Figure IV. 36. : Évolution de la position du maximum du massif δ_{H2O} en fonction de la quantité d'eau adsorbée en adsorption (●) et en désorption (○) pour les montmorillonites monovalentes et divalentes.

Pour les montmorillonites -Na et -K, cette façon d'exprimer les résultats n'est pas valable pour les premiers états d'hydratation, car seul l'état d'hydratation des cations

compensateurs des surfaces externes est modifié. Cependant, au delà de 2,4 et 2 molécules d'eau par cation, respectivement pour la forme sodique et la forme potassique (teneurs en eau correspondant à l'ouverture des feuillets), cette représentation du système peut être à nouveau considérée comme pertinente.

Pour les montmorillonites -Li, -Mg et -Ca, la position du massif des vibrations δ_{H2O} n'augmente que lorsque la première sphère d'hydratation du cation est complète. Cet effet est particulièrement net pour la montmorillonite-Li (Pelletier et al., 1999). En solution, la première sphère d'hydratation du Li^+ comporte 4 molécules d'eau par cation (Chapitre I. C., tableau I. 9.), et ce n'est qu'au delà de 3,5 molécules d'eau par cation que la position du massif δ_{H2O} se déplace de 1628 à 1637 cm^{-1} (Figure IV. 36.). Pour les montmorillonites -Mg et -Ca, la position du massif δ_{H2O} présente des différences entre l'adsorption et la désorption. Cependant, la valeur de 8 molécules d'eau par cation peut être considérée comme une teneur en eau limite pour laquelle la position du massif δ_{H2O} est basse. Cette valeur est en accord avec les 6 à 7 molécules d'eau qui participent à la première sphère d'hydratation des cations Mg^{2+} et Ca^{2+} en solution (Othaki et Radnai, 1993, tableau I. 9.). La seconde sphère d'hydratation du cation implique l'ajout de molécules d'eau à celles qui sont directement en interaction avec le cation compensateur (Othaki et Radnai, 1993). Or, l'évolution de la position du massif δ_{H2O} présente un changement de pente pour des teneurs en eau vers 18-20 molécules d'eau par cation. La position du massif δ_{H2O} pourrait donc être sensible à la mise en place de la seconde sphère d'hydratation des cations.
Pour la montmorillonite-Na, la valeur palier de la position du massif δ_{H2O} est atteinte pour une teneur en eau de 4 molécules par cation, ce qui correspond à la limite inférieure du nombre de molécules d'eau en interaction avec le cation en solution (chapitre I. C.). L'interprétation faite pour les montmorillonites -Li, -Mg et -Ca reste donc valable pour la montmorillonite-Na. En revanche pour la montmorillonite-K, la position du massif atteint le palier vers 1636 cm^{-1} pour une teneur en eau de 3 molécules d'eau par cation, valeur qui est nettement inférieure aux 6 à 8 molécules d'eau appartenant à la première sphère d'hydratation du potassium en solution. Toutefois, Othaki et Radnai (1993) précisent que la détermination du nombre de molécules d'eau en interaction avec le K^+ en solution est délicate à évaluer, et qu'il s'agit avant tout d'une estimation. L'énergie d'hydratation du potassium est si faible qu'il est difficile de déterminer le nombre exact de molécules réellement perturbées par sa présence en solution.

Dans le cas d'une hydratation hétérogène, il est peu probable que l'on puisse corréler comme on vient de le faire, l'évolution de la position du massif δ_{H2O} avec la mise en place de la première sphère d'hydratation du cation. Cette relation est donc en accord avec une hydratation homogène du système, dans le sens où chaque espace interlamellaire est hydraté de la même manière. Cette hypothèse peut apparaître en contradiction avec les interprétations de Bérend (1991). Cela s'explique tout d'abord par la différence d'échelle d'observation entre les deux techniques. La spectroscopie IR est plus sensible à l'environnement local des molécules d'eau et par conséquent à des éléments

correspondant à l'échelle moléculaire. En revanche, la diffraction des rayons X permet d'accéder à l'organisation des feuillets les uns par rapport aux autres. De plus, la logique de décomposition choisie par Bérend et coauteurs [7] est fondée sur la distinction d'états d'hydratation correspondant à des écartements interfoliaires fixés. Cette démarche les conduit à établir des proportions de feuillets hydratés différemment pour rendre compte de l'évolution de la distance $d_{(001)}$. Par ailleurs, dans les deux cas - hydratation homogène ou hétérogène - la composante basses fréquences correspond à des molécules d'eau en interaction avec le cation compensateur, ce qui limite l'aspect contradictoire des deux interprétations.

Dans la suite de l'étude, la logique d'interprétation proposée par Poinsignon (1977) est appliquée. Bien sûr, plus l'énergie d'hydratation du cation est forte, plus cette hypothèse de travail est justifiée. En revanche, si le cation compensateur a une énergie d'hydratation faible (par exemple le potassium), les autres éléments du système peuvent éventuellement jouer un rôle sur l'organisation des molécules d'eau. Toutefois, le fait que la position du massif des vibrations δ_{H2O} soit liée à l'état d'hydratation du cation tel qu'il est envisagé en solution, montre que l'influence de la surface est limitée au moins pour les premiers états d'hydratation. La similitude de comportement des molécules d'eau de l'espace interlamellaire avec celles en solution saline a déjà été exploitée dans la littérature (Farmer et Russell, 1971 ; Bishop et al., 1994). Prost (1975) précise d'ailleurs dans sa conclusion que "la géométrie très particulière des systèmes que nous avons étudiés (les hectorites), devrait pouvoir être mise à profit pour aborder certains aspect de la structure de l'eau dans les électrolytes, en particulier pour mieux saisir l'effet des cations".
Donc, les surfaces ont un rôle négligeable sur l'organisation des premières molécules d'eau, et les hétérogénéités mises en évidence sur les spectres infrarouges sont attribuées à des populations de molécules d'eau coexistant au sein du même espace interlamellaire.

IV. B. 4. 3. Attribution des composantes issues de la décomposition du massif δ_{H2O} et apport des décompositions.

D'une manière générale, les décompositions ci-dessus sont fondées sur l'utilisation de trois composantes élémentaires, dont les positions sont proches de celles utilisées pour la montmorillonite-Cu (Tableau IV. 4. page suivante).

La composante basses fréquences A observée pour les montmorillonites -Mg et -Ca, est attribuée aux molécules appartenant à la première sphère d'hydratation de cations. Cette composante est confondue avec la composante principale type eau liquide à partir de 15 et 14 molécules d'eau par cation, respectivement pour la montmorillonite-Mg et -Ca. La position de cette composante varie de 1625 cm^{-1} pour la montmorillonite-Li, 1617 cm^{-1}

[7] Bérend (1991), Cases et al. (1992), Bérend et al. (1995) et Cases et al. (1997).

pour la -Mg, 1611 cm^{-1} pour la -Ca et la -Cu. Dans la décomposition proposée par Pelletier et al. (1999) une composante basses fréquences vers 1625 cm^{-1} est conservée pour décomposer les spectres au delà de P/P_0 = 0,1 pour les montmorillonites -Mg, -Ca et -Li ; et elle est distinguée pour les premiers états d'hydratation des montmorillonites -Na et -K. Avec l'attribution d'une partie du signal basses fréquences vers 1590 cm^{-1} à des pollutions, il n'a pas été possible de conserver une telle composante pour les montmorillonites -Na et -K dans le cadre de l'étude présentée ici. Néanmoins, par analogie avec les résultats de la montmorillonite-Li, la position de la composante B pour les états faiblement hydratés de la forme sodique, suggère l'existence d'une population de molécules d'eau en interaction avec le cation compensateur dont la composante A est incluse dans la composante B.

Teneur en eau (molécules d'eau/cation)		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	27	30
Mont-K	A			--			--											
	B			1632-35			1634-35											
	C			--			1651-57											
Mont-Na	A	--		--					--									
	B	1627		1628					1633-37									
	C	--		1645					1656-62									
Mont-Li	A	1625		1627					--									
	B	1634		1648					1631-35									
	C	--		--					1650-56 / (1668)									
Mont-Ca	A					(1601) / 1610					1609-11					--		
	B					1625-28					1630-31					1628-31		
	C					--					1650-58					1653-61		
Mont-Mg	A						1610						1612-21				--	
	B						1627						1632-34				1628-29	
	C						--						1661				1662-67	

Tableau IV. 4. : Positions des différentes composantes utilisées pour les décompositions du massif des vibrations δ_{H_2O} en adsorption pour les montmorillonites -K, -Na, -Li, -Mg et -Ca.

Pour toutes les montmorillonites, la composante B est la composante prédominante du système pour les états d'hydratation au delà de P/P_0 = 0,1. Sa position moyenne varie entre 1628 et 1631 cm^{-1} pour les montmorillonites -Mg et -Ca, entre 1631 et 1635 cm^{-1} pour la montmorillonite-Li, et entre 1634 et 1637 cm^{-1} pour les montmorillonites -Na et -K. La position de cette composante est proche de celle obtenue pour l'eau liquide, vers 1635-1640 cm^{-1}. Les molécules d'eau à l'origine de ce signal IR subissent donc des interactions similaires à celle rencontrées en solution. Les différences significatives qui sont obtenues pour les montmorillonites -Mg, -Ca et dans une moindre mesure pour la montmorillonite-

Li, s'expliquent par le fait que la composante A n'est plus prise en compte à partir de P/P_0 = 0,1. Pour la montmorillonite-K, il est intéressant de noter la présence d'une composante unique qui montre que toutes les molécules d'eau appartiennent à la même population. La position de cette composante est comprise entre 1632 et 1635 cm^{-1}. Les molécules d'eau ont donc un comportement qui peut être rapproché de celui des molécules d'eau en phase liquide, et ceci dès les premiers états d'hydratation. Cette observation est en accord avec le fait que le cation K^+ ne perturbe pas l'organisation des molécules d'eau en phase liquide et que la distance cation-oxygène et du même ordre de grandeur que la distance oxygène-oxygène dans l'eau liquide (Chapitre I. C.).

Comme pour la montmorillonite-Cu, les décompositions nécessitent la présence d'une composante hautes fréquences. La position et l'aire relative de cette composante C sont très variables suivant la nature du cation compensateur et la teneur en eau de l'échantillon. Sa position varie de 1650 à 1668 cm^{-1}, et il semble que son aire relative soit plus grande pour les argiles divalentes que pour les monovalentes. Pour les montmorillonites -Li et -Ca, cette composante C comporte parfois deux "sous unités", l'une étant située vers 1690 cm^{-1}. Quoi qu'il en soit, l'attribution de la composante C pose un problème. Sa position indique que les molécules d'eau subissent une ou deux interactions hydrogène plus fortes que celle envisagées dans l'eau liquide, voire dans la glace. Pour la montmorillonite-Cu, la présence de la composante C a été expliquée soit par l'aspect "donneuse de proton" des molécules d'eau directement en interaction avec le cation compensateur ; soit par la localisation d'une partie du déficit de charge en position tétraédrique. Certains oxygènes de la surface sont alors plus négatifs ce qui permet des interactions fortes avec les molécules d'eau. L'augmentation de l'aire relative de la composante C avec l'augmentation du pouvoir polarisant du cation compensateur est en accord avec la première solution. En effet, plus le pouvoir polarisant du cation est grand, plus les molécules d'eau en interaction directe avec lui sont susceptibles de se dissocier. Cependant, pour les montmorillonites -Mg et -Ca, cette bande devrait être présente même sur les spectres enregistrés aux plus faibles valeurs de P/P_0. En effet, Poinsignon (1977) a démontré que la dissociation des molécules d'eau est favorisée lorsque le nombre de molécules d'eau en interaction avec le cation compensateur diminue. De plus, cette composante hautes fréquences existe également pour la montmorillonite-K. Or, l'influence de ce cation sur les molécules d'eau est très limitée, et n'est donc pas favorable à la dissociation des molécules d'eau. Il semble donc que la présence de cette composante hautes fréquences ne soit pas due exclusivement à l'existence de molécules d'eau "acides". La seconde attribution envisagée pour la composante C est l'existence d'interactions entre des molécules d'eau et des oxygènes basaux voisins d'une substitution tétraédrique. Ce type d'interaction est possible lorsque le cation est complètement solvaté et qu'il se déplace vers le milieu de l'espace interlamellaire. Cependant, les simulations numériques montrent que les cations compensateurs ont tendance à rester localisés au dessus des sites de substitution tétraédriques (Chang et al., 1997 ; 1998), ce qui limite la possibilité

d'interactions entre une molécule d'eau et les oxygènes basaux. La composante C doit alors être attribuée à des molécules d'eau participant à la formation d'un complexe de sphère externe. Cette attribution est envisageable, car bien que la plupart des hydrates cristallins donnent une composante δ_{H2O} autour de 1618 cm^{-1} , il est possible de trouver des bandes de vibrations δ_{H2O} entre 1650 et 1700 cm^{-1} (Falk et Knop, 1973).
Les données acquises dans le cadre de la présente étude ne permettent pas de trancher entre ces deux hypothèses. En revanche, elles permettent de confirmer l'existence d'une composante hautes fréquences, en accord avec les résultats déjà publiés (Pelletier et al., 1998 ; 1999). La seule incertitude qui subsiste sur l'existence de cette composante C réside dans la forme choisie des composantes utilisées pour la décomposition. En effet, l'utilisation de composantes asymétriques pourrait éviter l'utilisation de la composante C.

Bilan de la discussion :

Les différentes décompositions montrent que la distinction des 3 populations de molécules d'eau dépend avant toute chose de la nature du cation compensateur, et plus particulièrement de son pouvoir polarisant. Le rôle de la surface est envisagé seulement pour l'attribution de la composante C.

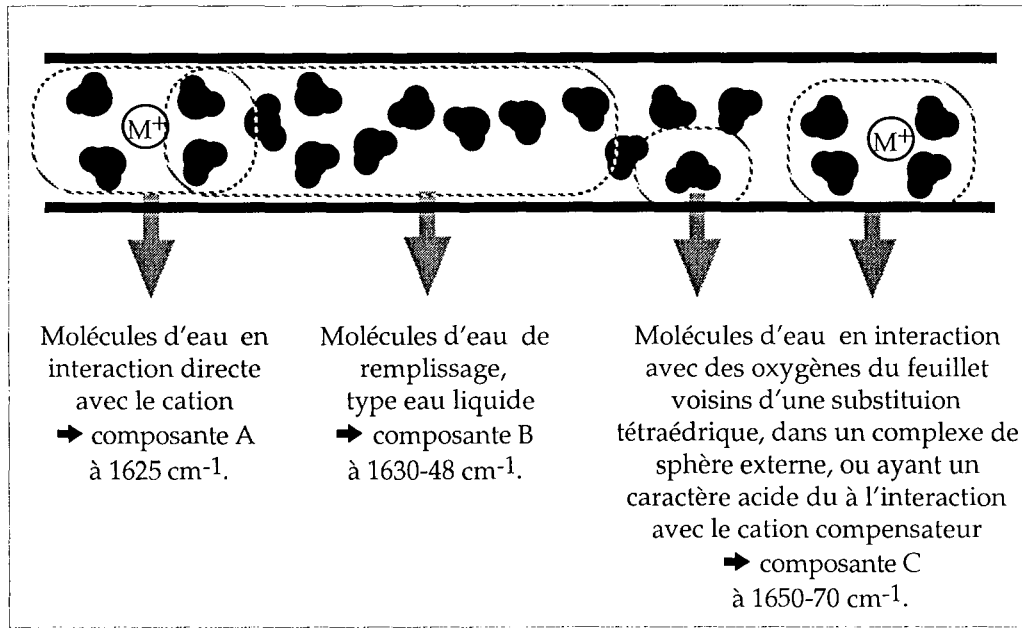


Figure IV. 37. : Schématisation correspondant à l'attribution des trois composantes distinguées par décomposition du massif des vibrations δ_{H2O}.

Sur ce type d'argile, les résultats les plus récents sont ceux proposés par Bishop et al. (1994) qui distinguent deux bandes δ_{H2O} à 1617-1630 et ~1650 cm^{-1}, attribuées respectivement aux molécules d'eau en interaction simultanément avec la surface et les cations compensateurs, et aux molécules d'eau de remplissage entre les sphères d'hydratation des cations compensateurs, en accord avec les données de la littérature (voir

chapitre I. D.). Les décompositions réalisées lors de l'étude précédente sur les montmorillonites monovalentes (Pelletier et al., 1999) conduisaient à définir trois types d'eau à 1625, 1640 et 1665 cm^{-1}. **En conclusion, les décompositions réalisées sur le massif δ_{H2O} des montmorillonites -Li, -Na, -K, -Mg et -Ca font intervenir, simultanément ou non, trois composantes attribuées à des vibrations δ_{H2O} centrées vers 1610-1615, 1635, et 1650-1670 cm^{-1}** (Figure IV. 37.). Avec la logique de décomposition choisie, le fait que les positions des trois composantes soient relativement constantes d'un échantillon à l'autre suggère que les résultats obtenus sont relativement fiables. Les attributions de ces différentes composantes sont comparables à celles qui ont été faites pour la montmorillonite-Cu :

- ❖ 1610-1625 cm^{-1} : molécules d'eau en interaction avec les cations compensateurs,
- ❖ 1635 cm^{-1} : eau de remplissage de type eau liquide,
- ❖ 1650-1670 cm^{-1} : molécules d'eau en interaction avec des sites du feuillet, ou molécules d'eau "acides".

- Remarque

On a déjà indiqué que l'intensité des composantes "parasites" peut s'expliquer par le caractère catalytique de certaines montmorillonites (Ruppert, 1987). Elle est plus grande pour les montmorillonites -Mg, -Ca et -Li, qui ont un cation au pouvoir polarisant plus grand que celui des montmorillonites -Na et -K. Cependant, pour la montmorillonite-Na, l'intensité des composantes "parasites" augmentent à l'ouverture des feuillets entre P/P_0 = 0,2 et 0,29. Cette augmentation peut s'expliquer par le fait que les cations de l'espace interfoliaire deviennent accessibles à cause de l'ouverture des feuillets et que par conséquent la montmorillonite offre plus de sites potentiels pour la dégradation de molécules organiques. D'une certaine manière, l'ouverture des feuillets est ainsi mise en évidence par spectroscopie infrarouge.

IV. B. 4. 4. Évolution de l'aire des bandes δ_{H2O} : une indication du rôle de confinement de la surface minérale ?

À partir de l'évolution du coefficient de réponse (CR [8]) du massif δ_{H2O} obtenue pour la montmorillonite-Cu, il a été suggéré que ce paramètre dépendait bien évidemment du coefficient d'absorption des molécules d'eau, mais également de leur orientation au sein de l'espace interlamellaire. En particulier, la diminution du CR pour une teneur en eau de 16 molécules d'eau par cation a été attribuée à une diminution de l'anisotropie dans l'organisation des molécules d'eau interlamellaires due à l'ouverture des feuillets,

[8] Le CR représente le rapport de l'aire totale des composantes attribuées à des vibrations de déformation des molécules d'eau, sur la quantité d'eau adsorbée, exprimée en molécules d'eau par cation (voir le chapitre III. B. 5. 2).

plutôt qu'à une variation du coefficient d'absorption moyen des molécules d'eau. L'hypothèse est la suivante : si l'espace disponible pour les molécules d'eau entre les feuillets est insuffisant pour qu'elles puissent s'orienter dans toutes les directions, une orientation moyenne des molécules d'eau peut être envisagée (Figure IV. 38.). Cette orientation permet une bonne interaction entre le moment dipolaire de la molécule d'eau et le vecteur champ électrique du faisceau IR. Cette orientation moyenne est perdue dès que l'espace disponible entre les feuillets est suffisamment grand pour que la molécule d'eau ne soit pas gênée dans ses mouvements. L'objectif de ce paragraphe est de vérifier si cette tendance est observée pour les montmorillonites -Li, -Na, -K, -Mg et -Ca, car pour ces échantillons, on dispose des mesures de la distance interfoliaire en fonction de la pression relative en vapeur d'eau acquises par Bérend (1991). Le but n'est pas de démontrer que le CR dépend exclusivement de l'orientation des molécules d'eau, car d'une part, aucune information relative à l'évolution du coefficient d'absorption des molécules d'eau n'est disponible, et d'autre part, on désigne par orientation une certaine anisotropie dans les directions que peut prendre le moment dipolaire des molécules d'eau. En fait, le but est de montrer que l'évolution de l'aire d'un massif comme le massif des vibrations ne s'explique pas seulement en considérant exclusivement des variations du coefficient d'absorption des molécules d'eau, mais que sur des films, leur orientation moyenne doit être prise en compte.

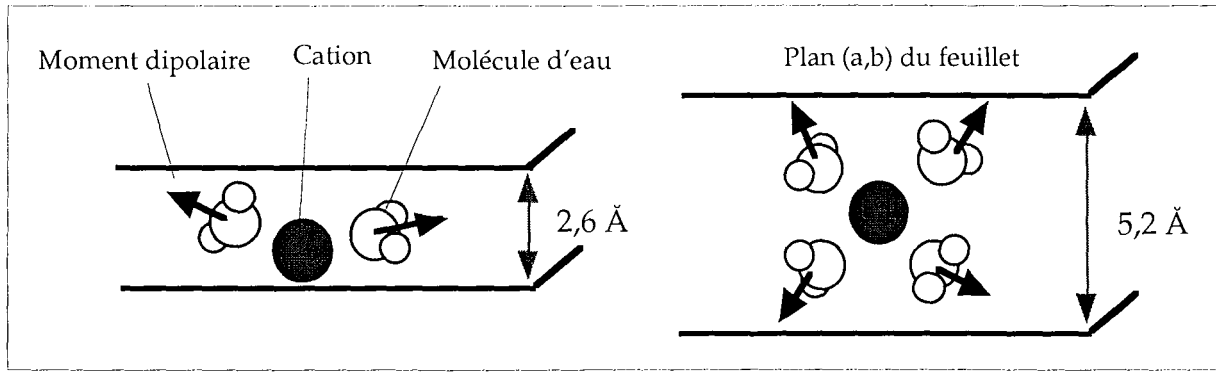


Figure IV. 38. : Orientation moyenne du moment dipolaire de la vibration de déformation des molécules d'eau en fonction de l'espace disponible entre les feuillets.

Les distances interfoliaires sont exprimées en espace disponible entre les feuillets, comme cela il est plus facile de repérer les distances pour lesquelles une molécule d'eau peut s'orienter dans toutes les directions. Les valeurs limites pour une, deux ou trois couches d'eau, sont fixées en choisissant comme encombrement minimum de la molécule d'eau, le diamètre de l'oxygène, soit environ 2,6 Å. L'espace disponible entre les feuillets est obtenu en retranchant l'épaisseur du feuillet (6,8 Å) et 2 fois le rayon des oxygènes basaux (2*1,36 Å) à la distance interfoliaire. Ceci reste une estimation grossière de la configuration du système, mais qui est suffisante par rapport aux erreurs faites sur le calcul du CR.

Les valeurs du CR du massif δ_{H2O} de chaque montmorillonite sont calculées en ne prenant

en compte que l'aire des composantes attribuées aux molécules d'eau. Tracer directement l'évolution du CR en fonction de l'espace disponible entre les feuillet n'apporte rien car c'est la façon dont évolue l'espace disponible entre les feuillets qui est intéressante. Comme le nombre de points expérimentaux est insuffisant pour travailler sur des courbes dérivées, le CR et l'espace disponible entre les feuillets sont tracés tous les deux en fonction du nombre de molécules d'eau par cation (Figures IV. 39. et 40.). Pour les molécules d'eau adsorbées sur les surfaces externes, il n'est pas question de mettre en évidence un effet du confinement des feuillets. Par conséquent les valeurs du CR obtenues pour les états les plus déshydratés ne sont pas prises en compte. Pour les montmorillonites -Na et -K, ce sont tous les points obtenus avant l'ouverture des feuillets qui sont supprimés.

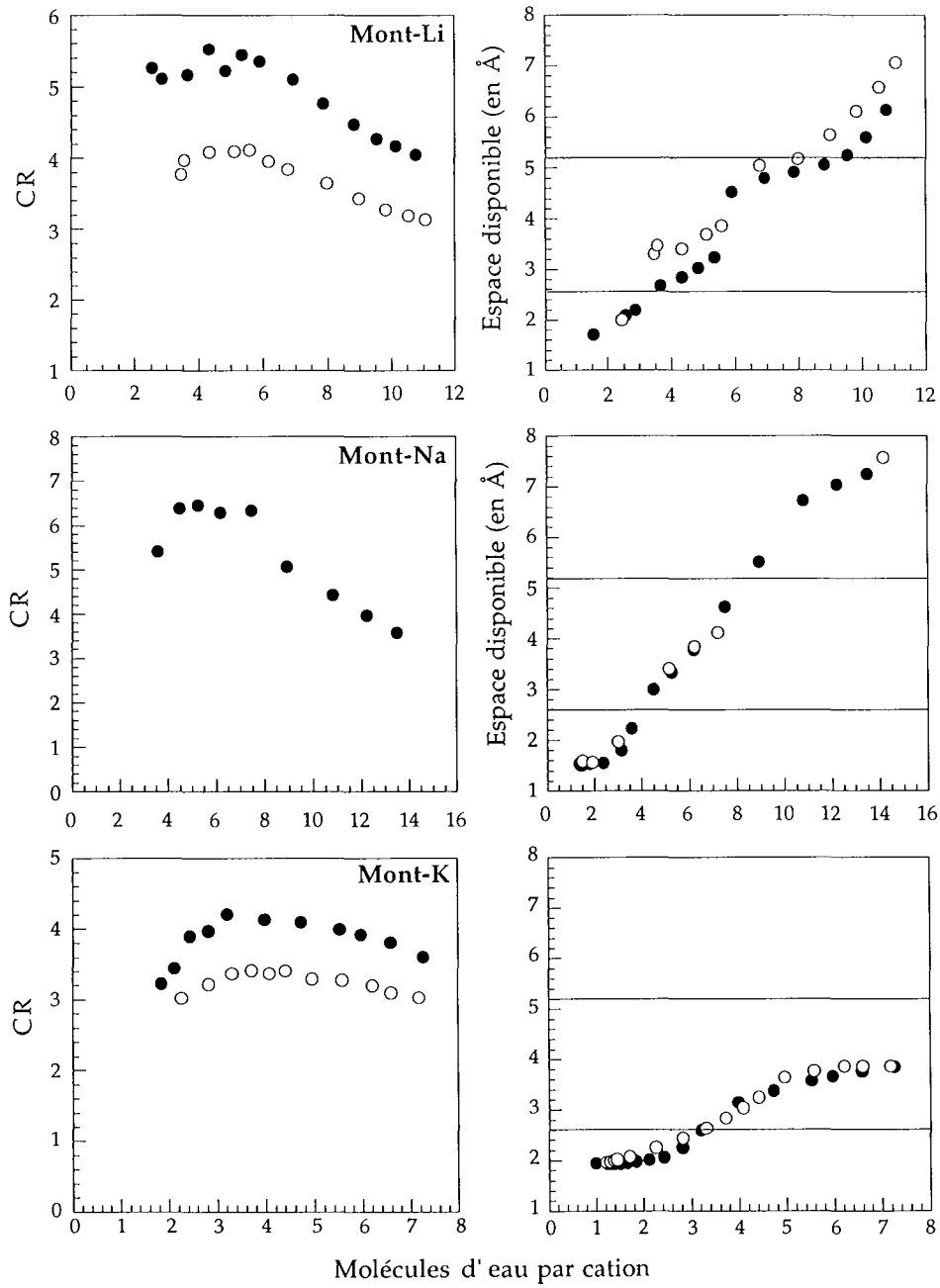


Figure IV. 39. : Évolution du CR et de l'espace disponible entre les feuillets pour les montmorillonites -Li, -Na et -K en adsorption (●) et en désorption (○).

Pour les montmorillonites -Li et -Na, la rupture de pente dans l'évolution du CR correspond à des teneurs en eau pour lesquelles l'espace entre les feuillets passe de 2,6 à 5,2 Å, par conséquent suffisant pour que l'orientation des molécules d'eau ne soit pas gênée par les feuillets. La tendance est particulièrement nette pour la montmorillonite-Li. Pour la montmorillonite-K, il est plus difficile de trouver une rupture de pente dans l'évolution du CR. Une légère diminution est constatée lorsque l'espace disponible dépasse 3 Å.

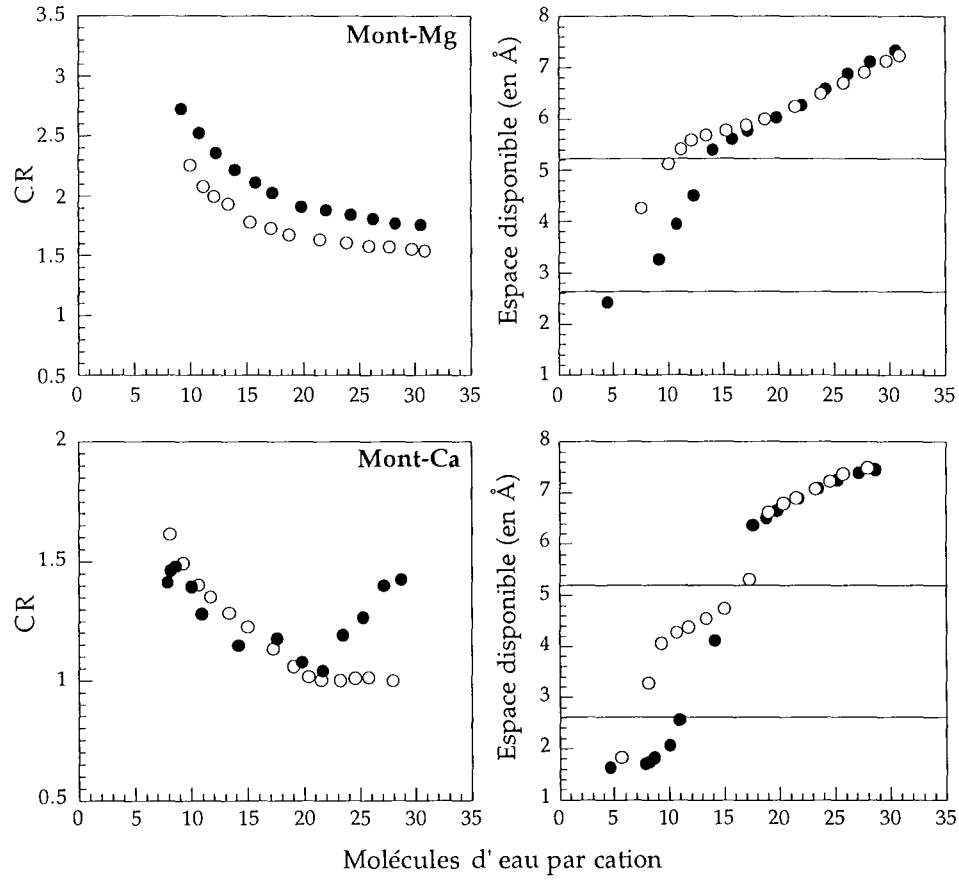


Figure IV. 40. : Évolution du CR et de l'espace disponible entre les feuillets pour les montmorillonites -Mg et -Ca en adsorption (●) et en désorption (○).

Pour la montmorillonite-Mg, l'espace disponible entre les feuillets est très rapidement suffisant pour permettre à une molécule d'eau de s'orienter indépendamment du confinement imposé par les feuillets. La rupture de pente observée vers 15 molécules d'eau par cation pourrait être associée à l'ouverture des feuillets au delà de 5,2 Å. Pour la montmorillonite-Ca, les valeurs du CR sont trop dispersées pour être interprétées. En revanche, en désorption, il est possible de faire le lien entre la rupture de pente dans l'évolution du CR vers 20 molécules d'eau par cation avec l'augmentation de l'espace disponible entre les feuillets au delà de 5,2 Å, comme pour la montmorillonite-Mg.
Des orientations préférentielles des molécules d'eau ont déjà été envisagées, en particulier pour les premières molécules d'eau en interaction avec le lithium (Prost, 1975 ; Conard,

1976 ; Poinsignon, 1997). Les simulations numériques montrent également qu'en fonction de l'état d'hydratation des argiles, l'orientation générale des molécules d'eau change (Skipper et al., 1995 ; Boek et al., 1995 ; Chang et al., 1997). Les tendances observées pour les montmorillonites -Li et -Na indiquent que l'orientation des molécules d'eau peut effectivement jouer un rôle sur l'aire du massif δ_{H2O}, mais ces deux observations restent insuffisantes pour tirer des conclusions définitives sur ce paramètre.

IV. C. Les vibrations d'élongation ν_{H2O}.

IV. C. 1. Étude du massif des vibrations ν_{D2O} [9] pour la montmorillonite-Li.

IV. C. 1. 1. Résultats expérimentaux.

La deutération est réalisée sur un film de montmorillonite-Li et le protocole expérimental est identique à celui mis en oeuvre pour la montmorillonite-Cu. Avant le cycle d'adsorption-désorption de vapeur de D_2O, un échange des molécules d'eau H_2O résiduelles est effectué. Aucune modification n'est observée dans le domaine des vibrations de déformation des hydroxyles du réseau entre le spectre enregistré sous vide dynamique avant l'expérience et celui obtenu après le cycle d'adsorption-désorption de vapeur de D_2O (Figure IV. 41. B.). Il n'existe donc pas d'échange des hydroxyles du réseau (OH) en -OD, et par conséquent aucune composante du type ν_{OD} du réseau entre 2800 et 2200 cm^{-1}.

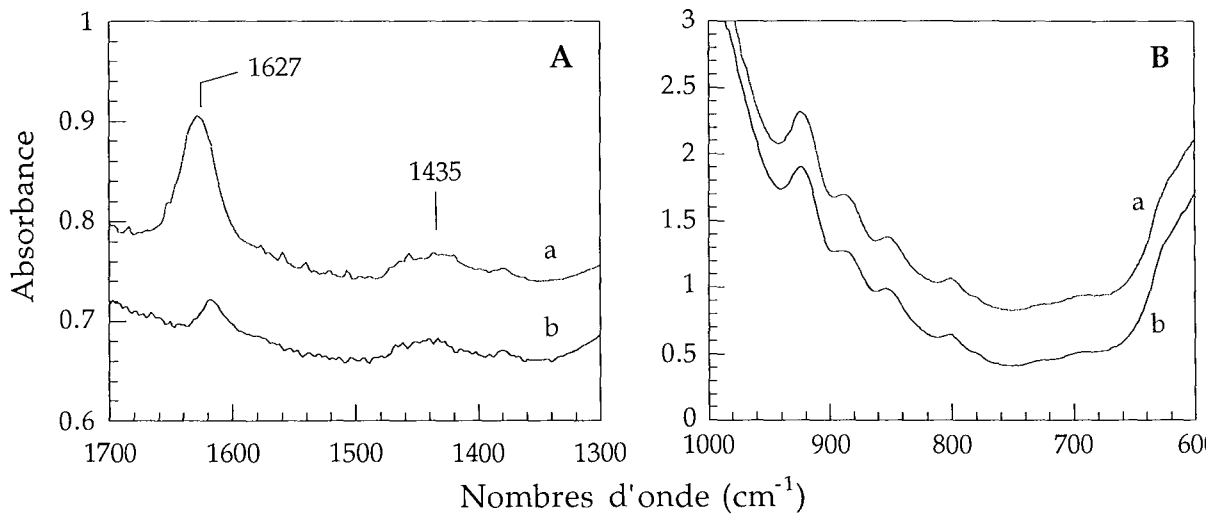


Figure IV. 41. : Évolution des bandes de déformation des molécules d'eau (A) et des hydroxyles du réseau (B), avant (a) et après (b) adsorption de vapeur de D_2O sur la montmorillonite-Li.

L'échange est complet car l'intensité du massif δ_{H2O} devient négligeable (Figure IV. 41. A.). De même, l'absence de bandes supplémentaires vers 1435 cm^{-1}, permet d'affirmer que la quantité de molécules de type HDO est négligeable. L'intégralité du signal enregistré dans le domaine des vibrations ν_{D2O} (entre 2800 et 2200 cm^{-1}) est donc attribuable à des molécules de D_2O adsorbées sur la montmorillonite-Li.

[9] La notation ν_{H2O} (ν_{D2O}) désigne dans la suite du chapitre, une vibration d'élongation d'un OH (OD) appartenant à une molécule d'eau H_2O (D_2O). Dans un premier temps, aucune distinction n'est faite entre une vibration d'élongation symétrique/antisymétrique ou une vibration d'un OH (OD) découplé.

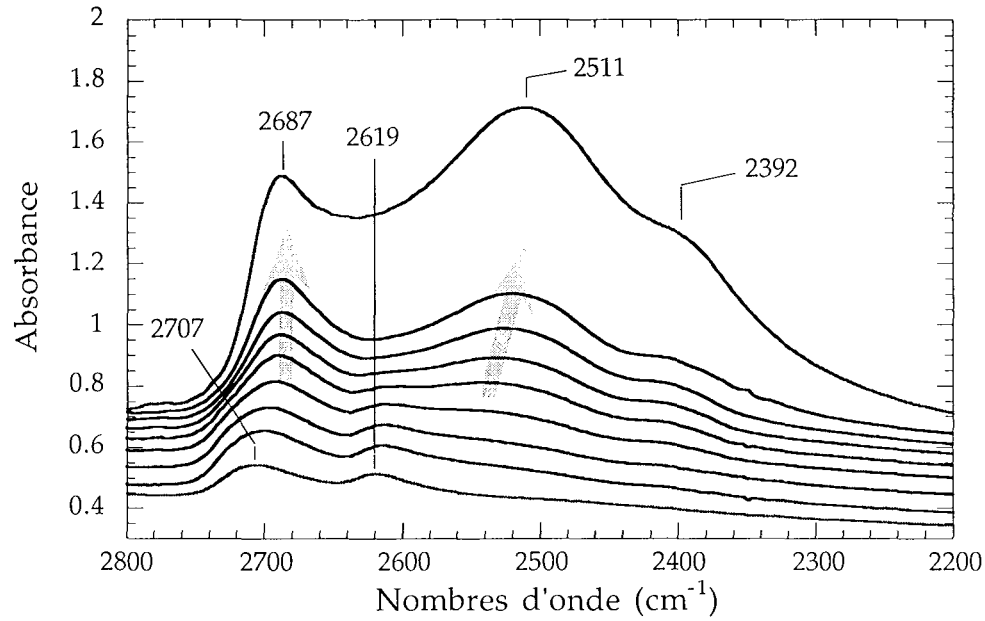


Figure IV. 42. : Massif des vibrations d'élongation ν_{D2O} pour la montmorillonite-Li en adsorption avec de bas en haut, sous vide dynamique, P/P_0 = 0,02 - 0,025 - 0,04 - 0,06 - 0,09 - 0,14 - 0,21 - 0,69.

Jusqu'à des P/P_0 de l'ordre de 0,025, seules deux bandes asymétriques ν_{D2O} à 2707 et 2619 cm^{-1} sont visibles (Figure IV. 42.). À partir de P/P_0 = 0,04, l'augmentation de la quantité de molécules D_2O adsorbées sur l'échantillon se manifeste par l'augmentation de l'intensité du massif ν_{D2O} vers 2687 et 2540 cm^{-1}. Cette dernière composante se déplace vers des fréquences plus basses, pour atteindre 2511 cm^{-1} à P/P_0 = 0,69. On constate également la présence d'une composante basses fréquences avec un épaulement vers 2392 cm^{-1}.

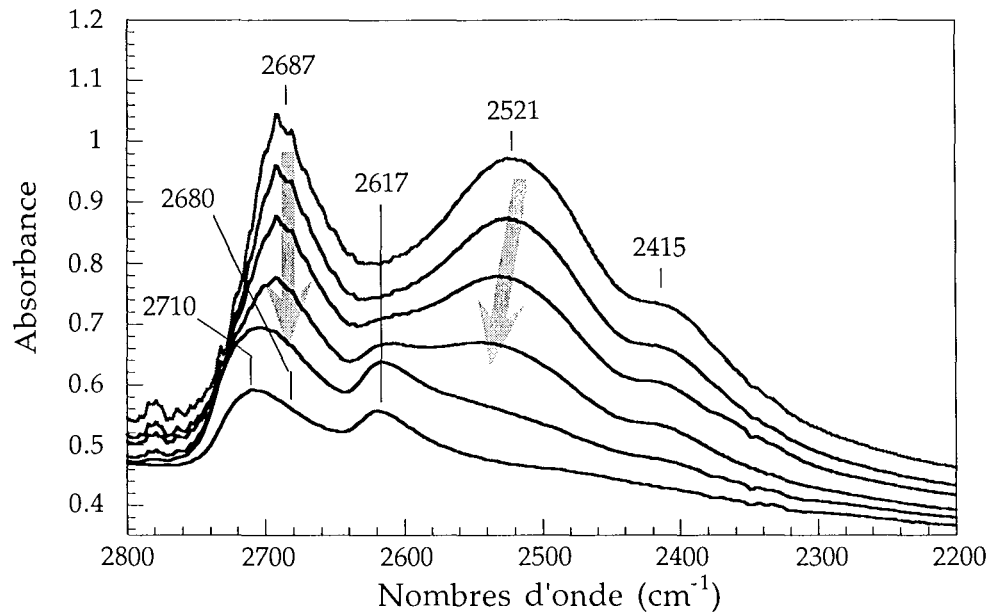


Figure IV. 43. : Massif des vibrations d'élongation ν_{D2O} pour la montmorillonite-Li en désorption avec de haut en bas, P/P_0 = 0,19 - 0,14 - 0,09 - 0,05 - 0,02 et sous vide dynamique.

En désorption entre P/P_0 = 0,69 et 0,05, la diminution de la quantité d'eau adsorbée affecte principalement l'intensité des composantes centrées sur 2687 cm^{-1}, 2521-2540 cm^{-1}, et l'épaulement vers 2415 cm^{-1} (Figure IV. 43.). Pour les pressions relatives inférieures, les composantes vers 2710 et 2617 cm^{-1} sont à nouveau distinguées et leur intensité diminue pour les plus faibles valeurs de P/P_0.

IV. C. 1. 2. Première analyse des résultats.

L'évolution des spectres expérimentaux met en évidence deux étapes distinctes, avec une limite qui peut être fixée entre 3 et 3,5 molécules d'eau par cation. En effet, pour les spectres enregistrés à des P/P_0 inférieures à 0,04 en adsorption (soit en dessous de 3 molécules d'eau par cation), et inférieures à P/P_0 = 0,03 en désorption (soit 3,5 molécules d'eau par cation), les bandes du massif ν_{D2O} sont centrées à 2710-2707 et 2619-2617 cm^{-1}. Elles correspondent à des vibrations ν_{H2O} [10] vers 3680-3676 et 3555 cm^{-1}. Pour les teneurs en eau supérieures, les deux maxima sont situés vers 2687 et entre 2540-2511 cm^{-1} et il existe un épaulement vers 2395 cm^{-1}, soit des bandes ν_{H2O} vers 3649, 3449-3410 et 3252 cm^{-1}. On retrouve la valeur de 3,5 molécules d'eau par cation qui constitue une étape importante dans l'évolution du massif des vibrations de déformation des molécules d'eau. Les positions des bandes ν_{H2O} et ν_{D2O} sont en accord avec les données de la littérature. Ainsi Poinsignon (1977) donne pour une montmorillonite-Li deutérée sous vide des composantes situées à 2712, 2625 et 2470 cm^{-1}. Lorsque le spectre est enregistré dans des conditions ambiantes, le massif des vibrations ν_{H2O} présente un maximum vers 3440 cm^{-1}. Des observations similaires ont été faites par Prost (1975) sur une hectorite-Li deutérée progressivement. Pour une teneur de 5 % d'eau, soit entre 3 et 4 molécules d'eau par cation, Prost (1975) obtient deux composantes ν_{D2O} à 2705 et 2620 cm^{-1} (3640 et 3580 cm^{-1}). À 16% d'eau, soit environ 11 molécules d'eau par cation, les composantes ν_{D2O} sont centrées sur 2690 et 2520 cm^{-1} (3640 et 3420-35 cm^{-1}). Sur une hectorite-Li équilibrée à une humidité relative de 50%, Prost (1975) trouve des bandes ν_{H2O} à 3630, 3420 et 3280 cm^{-1}. Il existe une très grande similitude entre les positions données pour l'hectorite-Li et celles de la montmorillonite-Li ci-dessus et ceci quelle que soit la teneur en eau des échantillons. De plus l'allure du massif des vibrations ν_{H2O} est très similaire à celle des spectres IR de solutions salines (Chapitre I. C., Figure I. 26.). **Comme pour le massif des vibrations δ_{H2O}, le comportement des vibrations ν_{H2O} semble donc principalement influencé par la présence des cations compensateurs.**

Toutefois, l'intensité de la partie hautes fréquences du domaine des vibrations ν_{D2O} vers 2690-2687 cm^{-1} continue à augmenter avec l'augmentation de la teneur en eau de l'échantillon. Si l'analogie avec les solutions salines était complètement vérifiée, l'intensité

[10] En accord avec les valeur de la littérature et en effectuant le rapport des positions ν_{D2O} et ν_{D2O} obtenues dans ce chapitre, la valeur du rapport entre les positions des bandes H_2O et D_2O est fixée à 1,358.

de cette partie du massif devrait diminuer avec l'augmentation de la teneur en eau, ce qui n'est pas le cas. Donc, même si le rôle des cations compensateurs est indéniable, il existe d'autres facteurs qui influencent le comportement vibrationnel des molécules d'eau.
Comme pour les spectres enregistrés sur la montmorillonite-Cu, l'existence d'une bande ν_{D2O} hautes fréquences constitue la principale différence avec le spectre de l'eau liquide. D'après Prost (1975) ces résultats montrent que "les molécules d'eau présentes sur ces systèmes hydratés (hectorites -Na et -Li contenant 20 % d'eau) contractent des liaisons hydrogène plus faibles que dans l'eau liquide". Les interprétations proposées pour les spectres enregistrés pour la montmorillonite-Cu sont en accord avec cette conclusion. Cependant, Prost (1975) poursuit en écrivant "ces résultats traduisent incontestablement un effet de la surface sur la structure de l'eau bien au delà de la première couche". La question que l'on peut se poser est : est ce que cette bande hautes fréquences existe à cause de la présence de la surface minérale ? Les résultats de Du et al. (1993) (Figure I. 13.), indiquent que ce massif hautes fréquences existe également sur le spectre de la surface de l'eau liquide. Cela pourrait signifier que le facteur à prendre en compte après le cation compensateur pour expliquer l'organisation des molécules d'eau est la tendance des molécules d'eau à s'associer entre elles comme dans l'eau liquide, plutôt que d'envisager un effet de la surface minérale comme l'indique Yariv (1992) avec l'existence d'une population de molécules d'eau qui s'organiserait en fonction d'un effet hydrophobe de la surface. Cependant, même si l'organisation des molécules d'eau interlamellaire a tendance à se rapprocher de celle de l'eau liquide, elle ne se fait qu'en deux dimensions au moins pour les premiers états d'hydratation. L'augmentation de l'intensité de la partie hautes fréquences du domaine des vibrations ν_{D2O} peut donc s'expliquer par une "interface" entre l'eau interlamellaire et la surface minérale, avec une absence d'interaction entre les molécules d'eau et les oxygènes de surface, en accord avec les résultats de Du et al. (1993).
Quoi qu'il en soit, l'évolution de l'allure du massif montre clairement qu'il est constitué de plusieurs composantes, et le nombre important de spectres enregistrés entre l'état sec et $P/P_0 = 0,1$ (plus de 6), permet une analyse approfondie des résultats des décompositions.

IV. C. 1. 3. Résultats des décompositions du massif des vibrations ν_{D2O}.

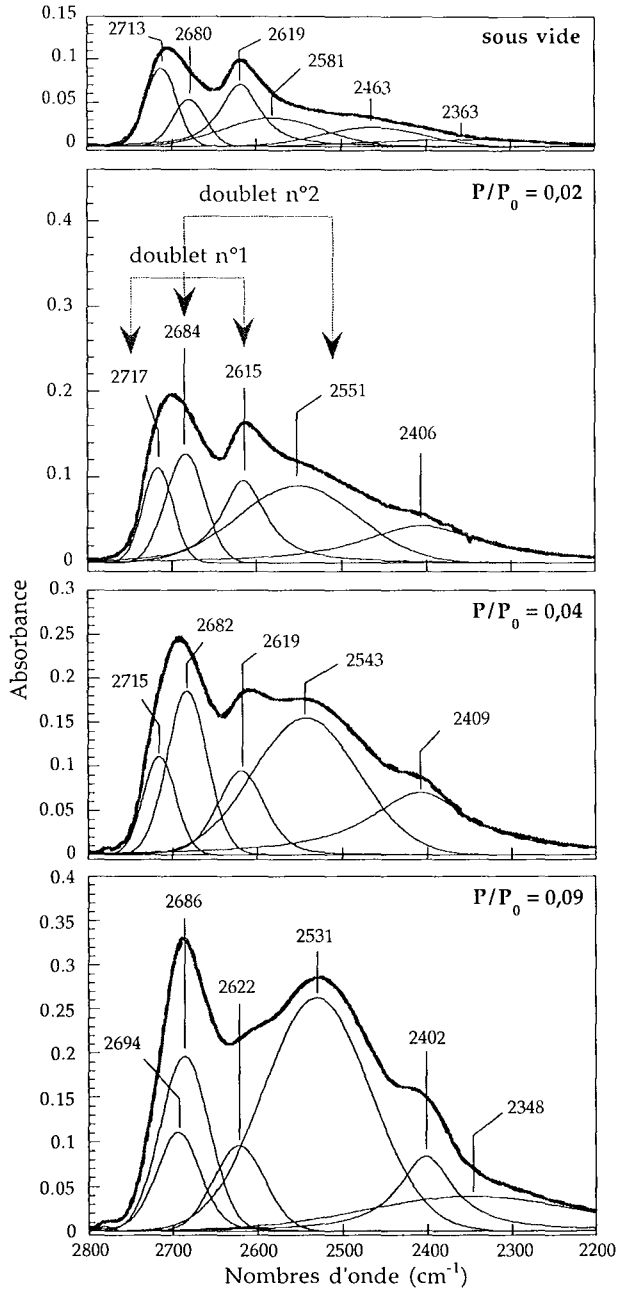


Figure IV. 44. : Décompositions du massif des vibrations ν_{D2O} pour la montmorillonite-Li en adsorption sous vide dynamique et à P/P_0 = 0,02 - 0,04 et 0,09.

Les décompositions du massif des vibrations ν_{D2O} nécessitent 5 à 6 composantes élémentaires (Figure IV. 44.). À partir de leurs évolutions, **il est possible de distinguer parmi les 4 composantes hautes fréquences deux doublets de composantes ν_{D2O}.** Le doublet n°1 est constitué par les composantes à ~2715 et ~2618 cm^{-1} qui sont peu modifiées entre l'état sec et P/P_0 = 0,09 (respectivement composantes A et A'). Le doublet n°2 est constitué par les composantes à 2680-2686 et à 2581-2531 cm^{-1} dont l'intensité et l'aire relative augmente nettement dans le même domaine de P/P_0 (respectivement composantes B et B').

À P/P_0 = 0,09, la composante hautes fréquences du doublet n°1 glisse vers 2694 cm^{-1}.

En ce qui concerne la partie basses fréquences du massif ν_{D2O}, deux composantes à 2463 et 2363 cm^{-1} sont utilisées pour le spectre sous vide. Jusqu'à P/P_0 = 0,09, une seule composante subsiste vers 3407 cm^{-1}. À P/P_0 = 0,09, il faut à nouveau une composante très large centrée sur 2348 cm^{-1} pour obtenir un bon ajustement entre le spectre expérimental et le spectre recomposé.

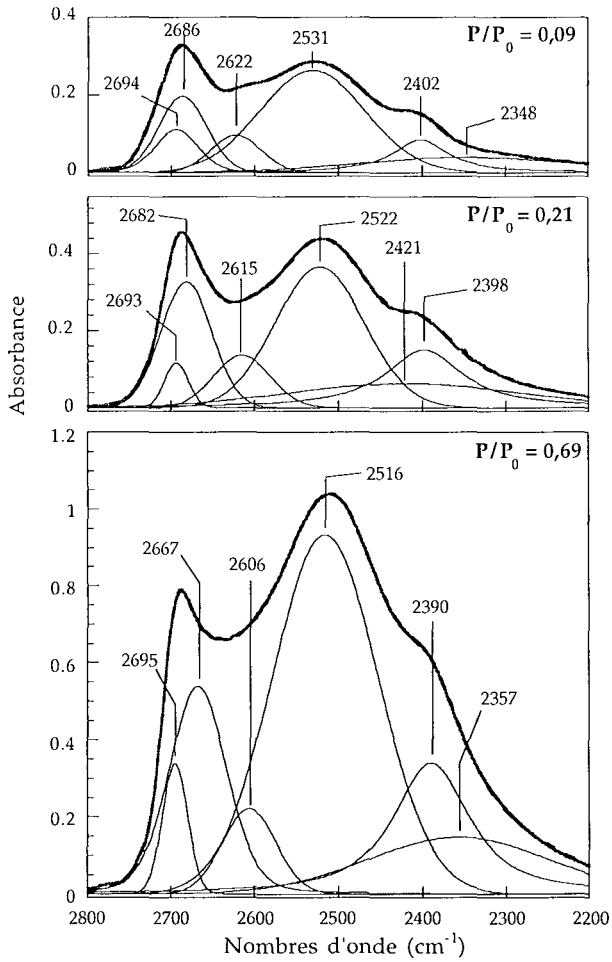


Figure IV. 45. : Décompositions du massif des vibrations ν_{D2O} pour la montmorillonite-Li en adsorption à P/P_0 = 0,09 - 0,21 et 0,69.

À partir de P/P_0 = 0,09, la position de la composante A diminue de 21 cm^{-1}. Elle conserve cette position vers 2694 cm^{-1} entre P/P_0 = 0,1 et P/P_0 = 0,21 (Figure IV. 45.), et son aire relative diminue par rapport à la composante B vers 2686-2667 cm^{-1}. La composante A' passe de 2622 cm^{-1} à 2615 cm^{-1}, et son intensité augmente légèrement.

Entre P/P_0 = 0,09 et 0,21, l'évolution des deux composantes du doublet n°2 (à 2686-2682 et 2531-2522 cm^{-1}) suit la logique de ce qui est obtenu pour les premières valeurs de P/P_0. Leurs intensités augmentent et la position de la composante B' diminue avec la valeur de P/P_0.

Dans la partie basses fréquences du massif ν_{D2O}, les paramètres des deux composantes utilisées auparavant sont très variables. Une inversion des paramètres entre les bandes à 2402-2421 et 2348-2398 cm^{-1} est même observée entre P/P_0 = 0,09 et P/P_0 = 0,21. La forme très aplatie du pied du massif impose l'utilisation d'une composante ayant une largeur à mi-hauteur très grande.

Bien qu'aucun spectre n'ait été enregistré entre P/P_0 = 0,21 et P/P_0 = 0,69, pour la décomposition du spectre enregistré à P/P_0 = 0,69, il est nécessaire d'utiliser à nouveau 6 composantes comme aux états d'hydratation précédents. La composante A reste située à 2695 cm^{-1} alors que la composante A' est décalée d'environ 10 cm^{-1} vers des nombres d'onde plus petits. Les intensités de ces deux composantes augmentent, comme celles des composantes du doublet n°2. La composante B est à 2667 cm^{-1} et la composante B' à 2516 cm^{-1}. L'évolution de ces deux composantes reste en accord avec ce qui est observé entre P/P_0 = 0,09 et P/P_0 = 0,21.

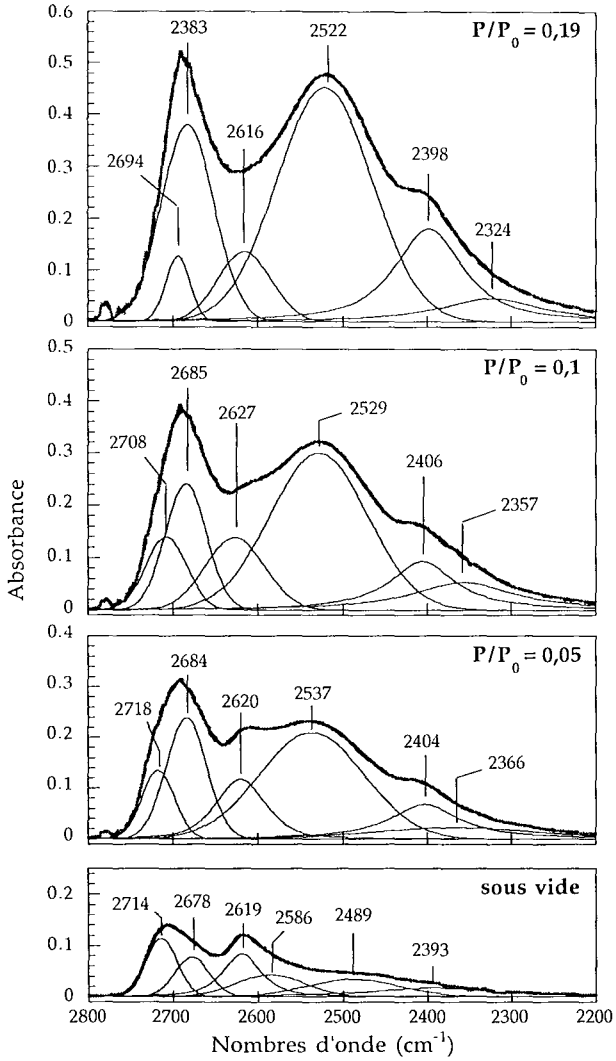


Figure IV. 46. : Décompositions du massif des vibrations ν_{D2O} pour la montmorillonite-Li en désorption à P/P_0 = 0,19 - 0,09 - 0,05 et sous vide dynamique.

En désorption, le premier spectre est enregistré à P/P_0 = 0,19 (Figure IV. 46.). À l'exception des deux composantes basses fréquences, les décompositions sont très proches de celle effectuée à P/P_0 = 0,21 en adsorption. Entre P/P_0 = 0,19 et 0,05, on retrouve l'évolution observée en adsorption. L'intensité des composantes B et B' du doublet n°2 à ~2384 et 2522-2537 diminue fortement avec la valeur de P/P_0, alors que l'intensité des composantes A et A' du doublet n°1 ne sont vraiment affectées que lors de la remise sous vide de l'échantillon. La décomposition est alors similaire à celle obtenue pour le spectre initial.

Par rapport à ce qui est observé en adsorption, la composante A est mieux résolue pour des teneurs en eau plus élevées. En effet, dès P/P_0 = 0,1, cette composante est centrée vers 2708 cm^{-1} alors qu'en adsorption, elle est située à 2694 cm^{-1} à P/P_0 = 0,09.

La décomposition de la partie basses fréquences du massif des vibrations ν_{D2O} nécessite deux composantes, dont la position augmente avec la diminution de la teneur en eau de l'échantillon.

IV. C. 1. 4. Interprétations et discussion.

L'évolution des différentes composantes en particulier entre l'état sec et P/P_0 = 0,1, permet d'associer les composantes hautes fréquences en deux doublets ν_{D2O} : le doublet n°1 avec deux composantes à 2715 et 2620 cm^{-1} (soit 3687 et 3558 cm^{-1}), et le doublet n°2 avec deux composantes à 2680-2685 et 2550-2520 cm^{-1} (soit 3640-3646 et 3463-3422 cm^{-1}). Pour les P/P_0 supérieures à 0,05 aussi bien en adsorption qu'en désorption, la forme du

massif ν_{D2O} est imposée principalement par le doublet n°2. Cela correspond à la limite mise en évidence par l'observation de la position des maxima du massif ν_{D2O} sur les spectres expérimentaux.

Deux composantes basses fréquences vers 3265 et 3210 cm^{-1} sont également utilisées pour la plupart des décompositions. La forme du massif entre 2400 et 2200 cm^{-1} impose souvent l'utilisation d'une composante très large. Comme l'allure du spectre entre 2400 et 2200 cm^{-1} est plus influencée par la correction de ligne de base que le reste du massif ν_{D2O}, ceci implique une plus grande incertitude sur les paramètres des composantes basses fréquences. De plus, il faut tenir compte dans ce domaine de la soustraction du signal du CO_2 à 2360 et 2340 cm^{-1} qui peut influencer l'allure du spectre vers 2400 cm^{-1}. Chaussidon et Prost (1969) signalent également des problèmes pour décomposer cette partie du massif ν_{D2O}. Dans ses décompositions sur des spectres de l'eau liquide, Walrafen (1972, 1974) introduit toujours une composante très basses fréquences vers 3050-3090 cm^{-1} (soit ν_{D2O} vers 2245-2275 cm^{-1}). Les décompositions montrent toutefois que pour les P/P_0 inférieures à 0,1, l'aire relative du signal compris entre 2500 et 2200 cm^{-1} est moins grande pour la montmorillonite-Li que pour la montmorillonite-Cu. Cette différence doit être confirmée par l'observation des spectres enregistrés avec les autres formes de montmorillonites, mais elle indique que la nature du cation compensateur joue un rôle sur l'intensité basses fréquences du massif ν_{D2O}. Elle peut s'expliquer soit par la diminution du pouvoir polarisant du cation, qui ne favorise pas la présence de molécules d'eau dissociables ; soit par la présence d'un cation compensateur Li^+ à proximité de chaque site de substitution tétraédrique, limitant les interactions éventuelles entre les molécules d'eau et la surface du feuillet. De par sa valence, le cation Cu^{2+} est forcément partagé entre deux sites de substitution, d'où un signal ν_{D2O} basses fréquences plus intense.

Compte tenu de leur position et de l'incertitude concernant leur aire, les composantes basses fréquences sont attribuées principalement à la première harmonique des bandes de vibration de déformation des molécules d'eau.

Contrairement aux deux composantes décrites précédemment, une analyse précise des composantes hautes fréquences des doublets 1 et 2 peut être effectuée. En effet, les décompositions sont très cohérentes pour les spectres enregistrés à des P/P_0 inférieures à 0,1, et en nombre suffisant pour s'assurer de la validité de l'évolution des composantes hautes fréquences.

Ces composantes sont particulièrement intéressantes car c'est le domaine entre 2800 et 2500 cm^{-1} qui présente le plus de différences significatives avec le spectre de l'eau liquide. Pour la montmorilllonite-Li, une étude similaire a été réalisée par Chaussidon et Prost (1969) sur une montmorillonite-Li de Camp Berteaux. Les spectres ont été enregistrés en transmission, et pour différentes teneurs en D_2O. Les auteurs proposent une décomposition du massif des vibrations ν_{H2O}, après examen du massif des vibrations ν_{D2O}. L'évolution des spectres d'absorption IR conduit les auteurs à proposer l'existence de quatre composantes à 2530-2540, 2620, 2660 et 2690-2700 cm^{-1}, soit respectivement 3420-

3430, 3540, 3590 et 3630 cm^{-1} (Figure IV. 47.). À l'exception des trois premiers spectres, le profil des spectres d'absorption est similaire à l'allure des spectres en absorbance présentés sur les figures précédentes. Chaussidon et Prost (1969) introduisent en plus une composante vers 3280 cm^{-1}.

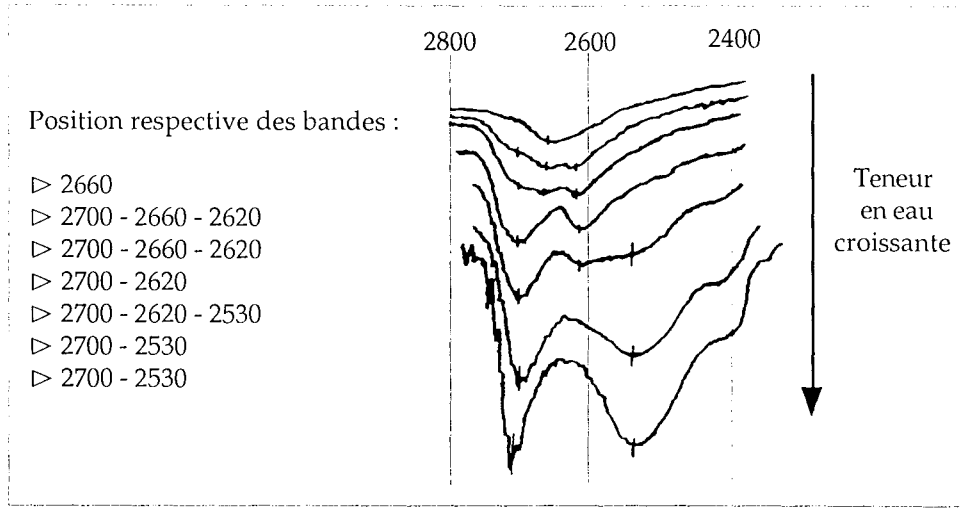


Figure IV. 47. : Spectres d'absorption IR dans le domaine des vibrations ν_{D2O} obtenus par Chaussidon et Prost (1969) sur une montmorillonite-Li à différentes teneurs en eau. Le spectre initial est obtenu après un pompage poussé et le spectre final à saturation.

Ils montrent également l'existence d'un léger dichroïsme des bandes situées à 2690 et 2660 cm^{-1} (Figure IV. 50.). Cette observation est en accord avec celles réalisées par Farmer et Russell (1967, 1971), et Prost (1975) sur des hectorites. Ce dernier montre que pour l'hectorite-Li, la composante ν_{H2O} à 3630-3640 cm^{-1} est dichroïque.

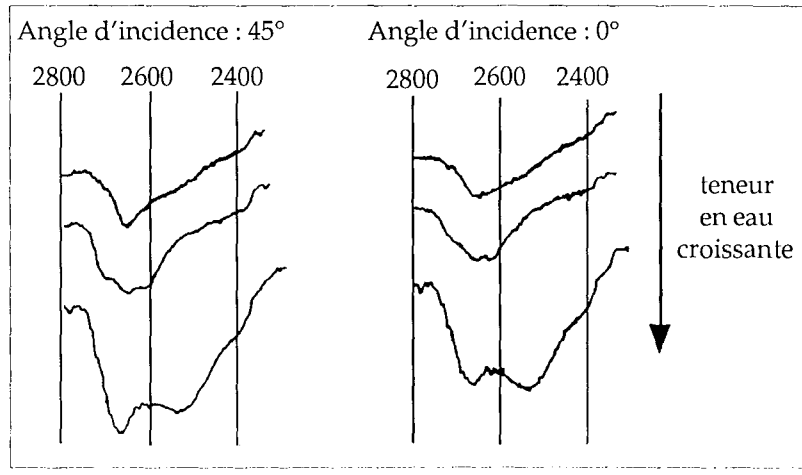


Figure IV. 48. : Effet de l'orientation sur le spectre d'absorption IR dans le domaine des vibrations ν_{D2O} obtenu par Chaussidon et Prost (1969) sur une montmorillonite-Li à différentes teneurs en eau (non précisées par les auteurs).

Même si il existe quelques différences dans la position des bandes hautes fréquences, qui sont attribuées à la correction de ligne de base ou au fait que certaines positions sont obtenues suite à la décomposition, l'utilisation des quatre composantes

pour la montmorillonite-Li entre 2800 et 2500 cm^{-1} est justifiée. Les résultats présentés par Poinsignon (1977) sur une montmorillonite-Ca vont dans le même sens. Elle observe sur des spectres pris sous vide, la présence de deux composantes à ~2710 et 2610 cm^{-1}, positions qui sont proches des deux composantes observées sur les spectres enregistrés sous vide dans le cadre de la présente étude. Sur certains spectres, elle distingue deux composantes hautes fréquences vers 2700 et 2670 cm^{-1}. Cette observation justifie pour la montmorillonite-Li, la distinction de deux composantes hautes fréquences A et B à 2713 et 2680 cm^{-1}, même sur les spectres enregistrés sous vide (Figure IV. 44. et 46).

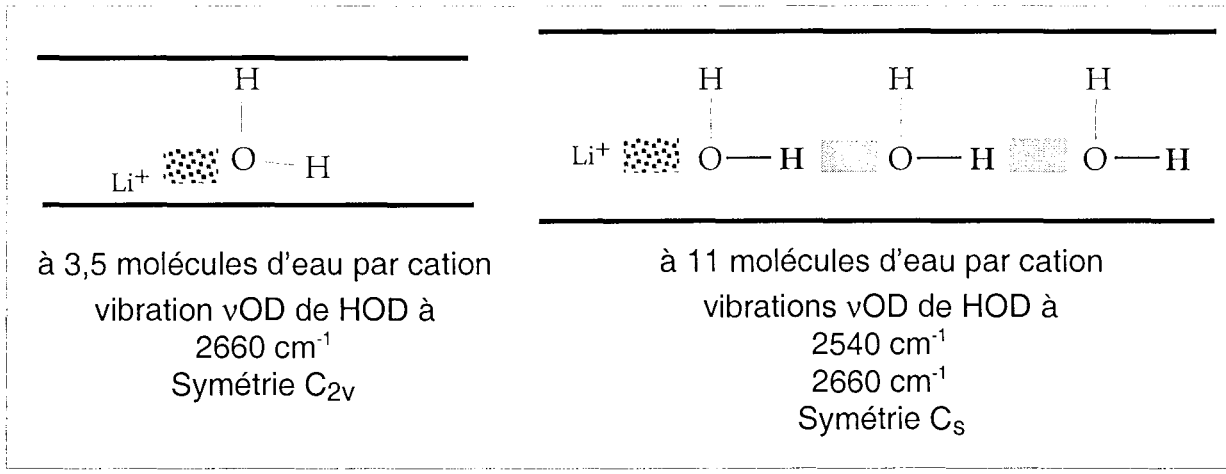


Figure IV. 49. : Schématisation de l'organisation des molécules d'eau proposée par Prost (1975) sur une hectorite-Li.

Dans le cas de la montmorillonite-Li, il est intéressant de raisonner par analogie avec les résultats obtenus par Prost (1975) sur une hectorite-Li. En effet, le protocole expérimental mis en oeuvre lors notre expérience ne permet pas de déterminer la symétrie des molécules d'eau, contrairement aux expériences de deutération partielle réalisées par Prost (1975) (Figure IV. 49.). Pour une teneur en eau de l'ordre de 3,5 molécules d'eau par cation, Prost (1975) montre que les molécules d'eau ont toutes la symétrie C_{2v} et qu'elles donnent une vibration d'élongation antisymétrique à 3640 cm^{-1}, et une vibration d'élongation symétrique à 3580 cm^{-1}. Ces molécules d'eau participent à la formation de trihydrates du type $Li^+(H_2O)_3$ (Figure I. 32). Avec l'augmentation de la teneur en eau, les molécules d'eau appartenant à la première sphère d'hydratation du cation perdent leur symétrie C_{2v}. Prost (1975) met en évidence au sein du massif des vibrations ν_{H2O}, l'existence d'hydroxyles libres d'interactions hydrogène (3620 cm^{-1}), et d'hydroxyles perturbés par liaisons hydrogène (3450 cm^{-1}). Le doublet caractéristique des molécules d'eau en interaction avec le cation (3580-3630 cm^{-1}) disparaît pour une teneur en eau de 9%, soit un peu plus de 6 molécules d'eau par cation. Les résultats de Poinsignon (1997) sont en accord avec cette interprétation, en particulier sur l'absence d'interaction subies par les molécules d'eau appartenant aux groupements $Li^+(H_2O)_3$ pour l'état une couche d'eau.

Les décompositions effectuées ici sur la montmorillonite-Li montrent qu'il existent deux doublets de bandes ν_{H2O} dès l'état initial, soit une composante supplémentaire par rapport à celles observées par Prost (1975). Compte tenu de la position initiale des composantes des doublets, les molécules d'eau ne forment pas ou peu de liaisons hydrogène. **Une interprétation possible du système est d'attribuer le doublet n°1 aux vibrations ν_{H2O} des molécules d'eau appartenant à la première sphère d'hydratation des cations,** en accord avec l'interprétation proposée pour l'hectorite-Li à faible teneur en eau (Prost, 1975). Dans les décompositions de Walrafen (1972, 1974) sur des spectres d'eau liquide, les composantes hautes fréquences sont également attribuées à des hydroxyles libres d'interaction hydrogène. Cependant, elles ont une intensité relative nettement moins grande que sur les spectres de l'eau adsorbée sur la montmorillonite-Li.

Compte tenu de la position plus basse des composantes B et B', et de l'évolution de la position relative de ses deux composantes, **le doublet n°2 est attribué à des molécules d'eau appartenant à des petits clusters d'eau, dont la taille augmente avec la teneur en eau de l'échantillon,** en accord avec les données rappelées au chapitre I. B. Pour les P/P_0 les plus élevées, les caractéristiques des bandes de ce doublet se rapprochent de celles des bandes de vibration de l'eau liquide.

Cette interprétation fondée sur l'existence de deux populations de molécules d'eau est en accord avec ce qui est proposé pour la montmorillonite-Cu, dans le sens où il existe une population de molécules d'eau en interaction avec les cations compensateurs qui reste relativement isolée vis-à-vis des autres molécules d'eau. Cette analyse est également en accord avec l'analyse de Bishop et al. (1994), qui proposent cependant des attributions différentes. L'évolution de la position du massif des vibrations δ_{H2O} et les décompositions effectuées sur ce massif pour des teneurs en eau inférieures à 3 molécules d'eau par cation, montrent que les premières molécules d'eau participent en majorité à la formation de la première sphère d'hydratation du cation compensateur. Les résultats présentés par Poinsignon (1997) en diffusion quasi élastique des neutrons pour différents types de minéraux argileux, confirment qu'à une couche d'eau, les caractéristiques des molécules d'eau s'expliquent par l'interaction des molécules d'eau avec les cations compensateurs. Elle remarque que pour l'hectorite-Li, hydraté à 0,5 couches d'eau, le temps de corrélation correspondant à la rotation anisotrope des molécules d'eau est plus court que celui obtenu par Texeira et al. (1984) pour l'eau liquide. Cela prouve que les molécules d'eau associées aux cations compensateurs subissent moins d'interactions hydrogène que dans l'eau liquide, ou des interactions hydrogène plus faibles. Cette observation est parfaitement en accord avec la position très haute des vibrations ν_{H2O} et la position basse du massif δ_{H2O} pour les teneurs en eau inférieures à 3,5 molécules par cation. Pour des teneurs en eau plus élevées (équivalentes à 2 couches d'eau), une diminution des différents temps de corrélation est observée. Pour Poinsignon (1997) cette diminution s'explique par l'augmentation des interactions entre les molécules d'eau appartenant à la première sphère d'hydratation des cations et les molécules d'eau dites de remplissage.

L'interprétation faite à partir des résultats d'infrarouge permet de compléter celle obtenue avec les résultats de diffusion quasi élastique des neutrons, car la distinction d'une population de molécules d'eau appartenant à la première sphère d'hydratation des cations Li^+ est encore possible pour des teneurs supérieures à 3,5 molécules d'eau par cation. En effet, l'augmentation des temps de corrélation n'excluent pas la persistance de la géométrie de l'hydrate. Ceci est possible car la spectroscopie infrarouge donne accès à une échelle de temps de l'ordre de 10^{-14} s, alors que la diffusion quasi élastique des neutrons permet l'investigation d'un domaine allant de 10^{-8} à 10^{-12} s (Poinsignon, 1997). Cette différence explique pourquoi il est possible de distinguer par spectroscopie infrarouge une population de molécules d'eau associées avec les cations compensateurs, même pour des teneurs en eau élevées. Ce raisonnement permet également d'expliquer que même pour les plus faibles teneurs en eau, il est possible de distinguer des molécules d'eau qui ne sont pas en interaction directe avec le cation compensateur, d'où la distinction du doublet n°2 sur le spectre enregistré sous vide.

Il est possible de proposer une autre attribution pour les composantes des doublets 1 et 2. En effet, tous les résultats concernant des montmorillonites ou des hectorites -Li contenant moins de 3 à 4 molécules d'eau par cation montrent que l'organisation des molécules d'eau conduit à la formation de trihydrates du type $Li^+(H_2O)_3$. Cette interprétation est obtenue non seulement par RMN (Conard, 1976 ; Hougardy et al., 1976 ; Stone, 1978) et par diffusion de neutrons (Cebula et al., 1981 ; Poinsignon, 1987, 1997) ; mais également par infrarouge, (Prost, 1975), et elle implique que toutes les molécules d'eau sont en interaction avec le Li^+. Les deux doublets étant présents pour des teneurs en eau inférieures à 3 molécules d'eau par cation, ils doivent par conséquent être attribués tous les deux à des vibrations de molécules d'eau en interaction avec le cation. La question qui se pose alors est : comment expliquer l'existence de deux familles d'eau ?
Les résultats des simulations numériques, qui donnent une image du système pour des échelles de temps comparables à celles accessibles par spectroscopie infrarouge, apportent une réponse possible. Boek et al. (1995), Chang et al. (1997, 1998) simulent les premiers stades de l'hydratation de montmorillonites homoioniques. Ils mettent en évidence l'existence simultanée de complexes de sphères interne, et de complexes de sphère externe. Ces derniers peuvent conduire à des espèces complètement solvatées au sein de l'espace interlamellaire pour les états les plus hydratés. Cette distinction de deux types de complexes est très nette lorsque l'on considère les résultats des simulations en dynamique moléculaire (Chang et al., 1998). La localisation du déficit de charge a une influence considérable sur les déplacements des cations compensateurs même pour des états fortement hydratés (Figure IV. 50. page suivante).
Si les résultats acquis avec le sodium sont appliqués au lithium, il est possible d'envisager pour la montmorillonite-Li deux types de cations compensateurs dont l'hydratation induit l'existence des deux doublets mis en évidence par décomposition. Les résultats présentés

par Poinsignon (1997) vont d'ailleurs dans le même sens : une augmentation des temps de corrélation des molécules d'eau associées aux cations compensateurs est observée avec l'augmentation du nombre de déficits de charge en position tétraédrique (de l'hectorite à la vermiculite).

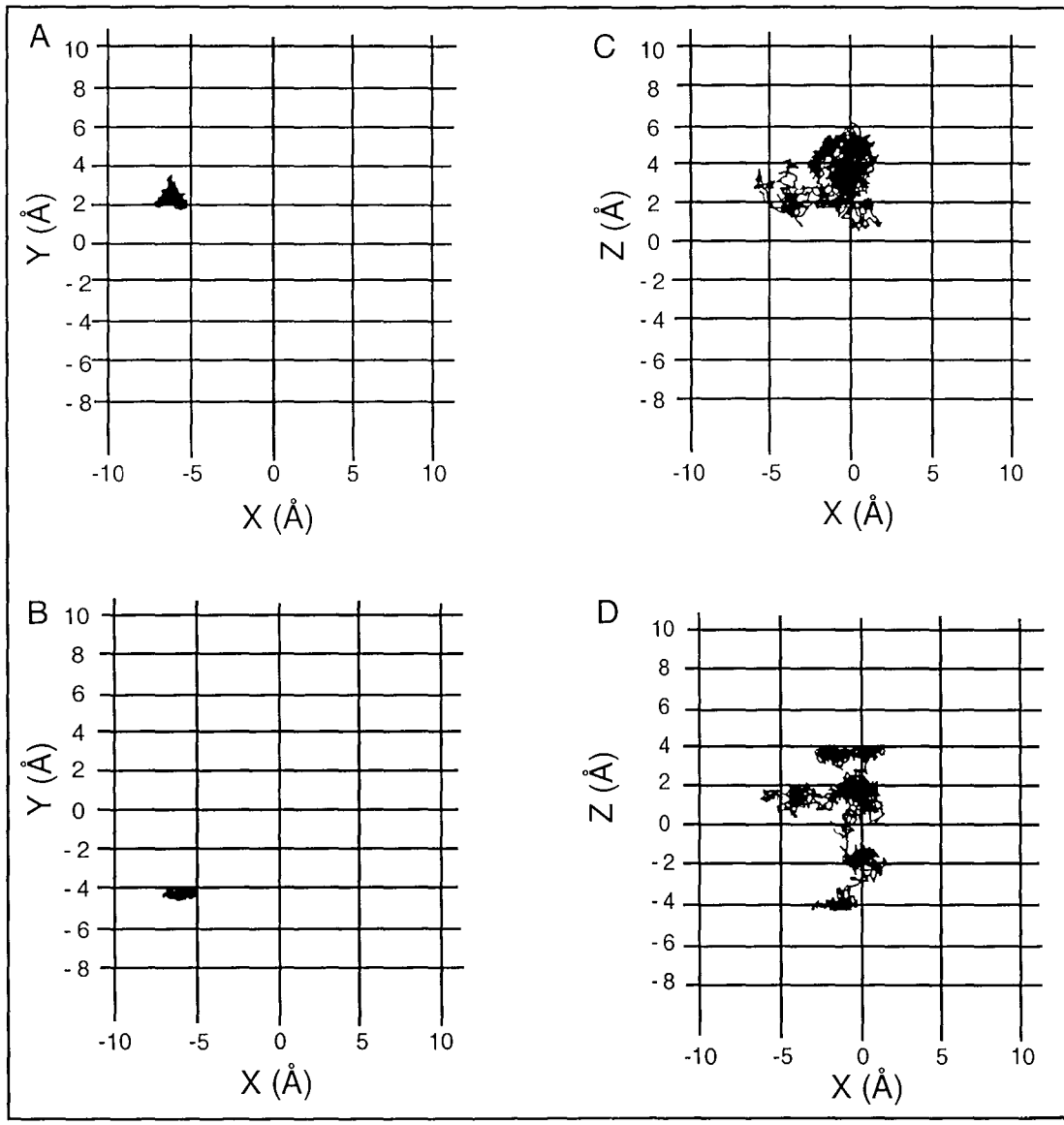


Figure IV. 50. : Trajectoires d'un cation Na dans l'espace interfoliaire d'une montmorillonite-Na à trois couches d'eau dans les plans (X,Y) et (X,Z). A et B correspondent à un cation en interaction avec un site de substitution tétraédrique, et C et D avec un site de substitution octaédrique (D'après Chang et al., 1998).

On peut donc proposer une autre interprétation que celles envisagées précédemment pour la montmorillonite-Li, et pour la montmorillonite-Cu. **Les deux doublets observés sur le spectre enregistré sous vide dynamique sont attribués à des vibrations d'élongation de molécules d'eau appartenant à la première sphère d'hydratation des cations voisins d'une part, de substitutions tétraédriques (cation T, doublet n°1), et d'autre part, de substitutions octaédriques (cation O, doublet n°2).** L'attribution des différentes composantes, ainsi que la symétrie des molécules d'eau

proposée par analogie avec l'analyse de Prost (1975), sont présentées dans la figure suivante (Figure IV. 51.). Une deutération partielle des échantillons serait nécessaire pour confirmer ces hypothèses.

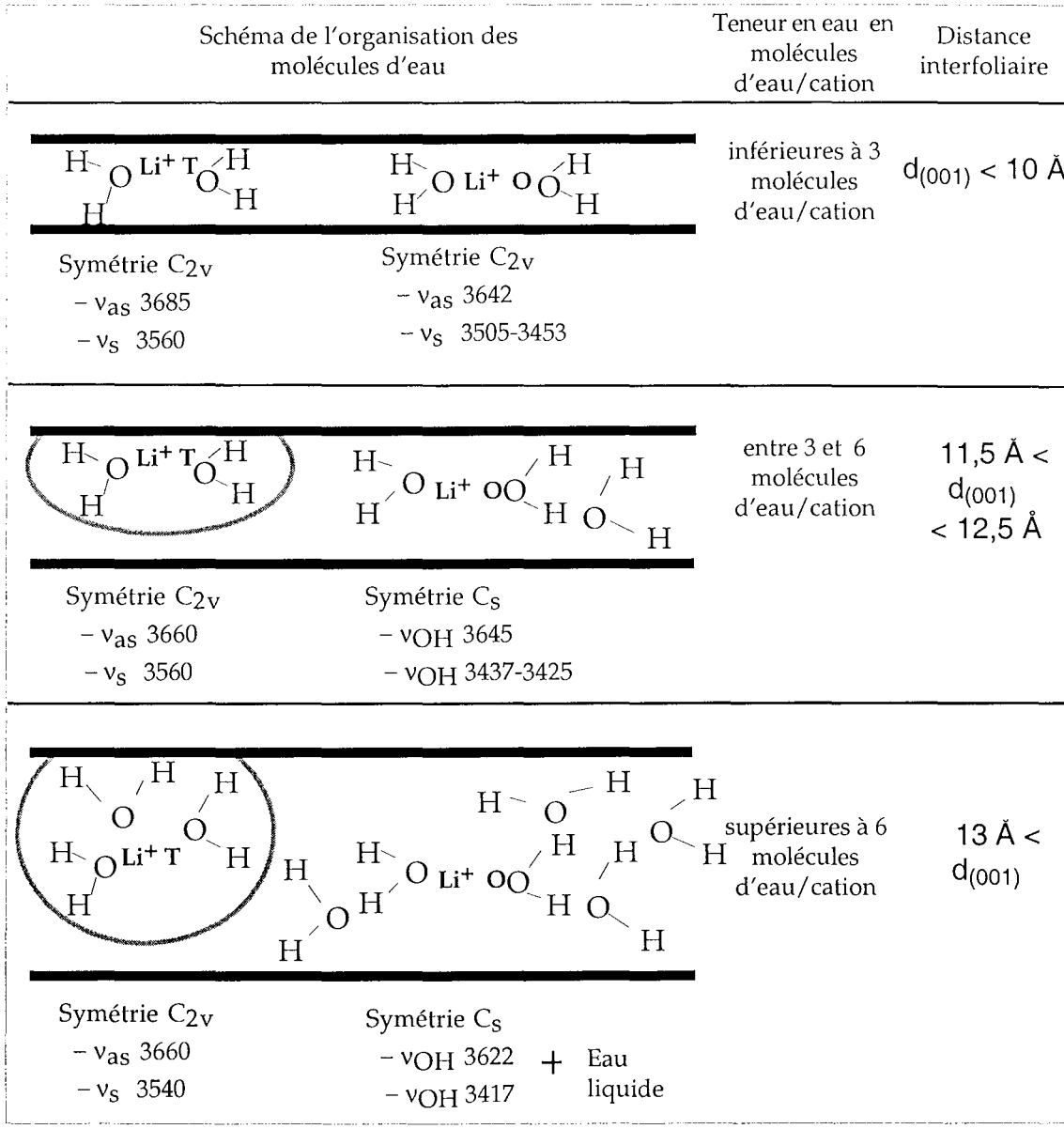


Figure IV. 51. : Schématisation de l'organisation des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite-Li.

Avec l'augmentation de la teneur en eau, l'état d'hydratation des cations T est très peu modifié ce qui explique la relative stabilité des composantes du doublet n°1. Les seuls changements entre P/P_0 = 0,06 et 0,09, et au-delà de 0,2 peuvent être mis en relation avec l'ouverture des feuillets. Les molécules d'eau en interaction avec ces cations T conservent une absence d'interaction avec les autres molécules d'eau du système. En revanche, les molécules d'eau appartenant à la sphère d'hydratation des cations O donnent deux composantes dont l'évolution est similaire à celle proposée par Prost (1975). Après formation de la sphère d'hydratation et avec l'augmentation de la teneur en eau, les

molécules d'eau en interaction directe avec le lithium sont perturbées par les molécules d'eau dites de remplissage. Une partie du signal des composantes ν_{D2O} à 2610-2600 cm^{-1} et 2510 cm^{-1} peut également être attribuée à des molécules d'eau de type eau liquide, car pour les teneurs en eau les plus élevées, les composantes principales sont relativement proches de celles obtenues pour l'eau liquide, à l'exception de la composante hautes fréquences vers 3650 cm^{-1}.

La présence de molécules d'eau en interaction simultanément avec les oxygènes des sites de substitutions tétraédriques et les cations compensateurs peut expliquer d'une part une partie du signal basses fréquences du massif ν_{H2O} et d'autre part, l'existence d'une composante δ_{H2O} hautes fréquences. En effet, l'association de composantes ν_{H2O} et δ_{H2O} ayant des positions similaires est observée pour les spectres IR de certains hydrates (Falk et Knop, 1972 ; Mouaïne et al., 1997), ou pour l'eau de structure dans des minéraux (Micka et al., 1996).

L'étude des saponites synthétiques devrait permettre de vérifier si le comportement vibrationnel des molécules d'eau est également sensible à la localisation du cation compensateur , car pour ces minéraux où le déficit de charge est exclusivement tétraédrique, le doublet n°1 devrait être plus intense que le doublet n°2, au moins pour les états d'hydratation les plus faibles.

IV. C. 1. 5. Conclusion.

Les simulations numériques montrent clairement que la répartition des molécules d'eau dans l'espace interlamellaire est avant tout influencée par la localisation des cations compensateurs [11]. Dans les deux interprétations proposées ci-dessus, le rôle du cation compensateur est également mis en évidence en particulier pour expliquer l'existence des composantes hautes fréquences. **Qu'elles soient attribuées à des vibrations d'hydroxyles découplées ou à des vibrations antisymétriques de molécules d'eau, les bandes hautes fréquences du massif ν_{D2O} confirment la nécessité de prendre en compte la présence de composantes ν_{H2O} au sein du massif des vibrations ν_{OH} du réseau vers 3685-3660 et 3645-3622 cm^{-1}.** Ces composantes hautes fréquences prouvent l'existence d'hydroxyles relativement libres de toute interaction hydrogène, et qui appartiennent soit à la première sphère d'hydratation des cations, soit à des molécules d'eau de remplissage dont un des hydroxyles est orienté vers la surface du feuillet. Dans ces deux interprétations, on constate une absence d'interaction entre les molécules d'eau et la surface. L'existence de ces composantes hautes fréquences pour les états les plus hydratés est la preuve que **l'organisation des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire est plus discontinue que**

[11] Skipper et al. (1989), Delville (1991), Skipper et al. (1991), Delville (1992), Delville (1993), Delville et Sokolowski (1993), Refson et al. (1993), Skipper et al. (1993), , Skipper et al. (1995 a et b), Chang et al. (1995), Boek et al. (1995 a et b), Karaborni et al. (1996), Chang et al. (1997), de Sipuera et al. (1997), Teppen et al. (1997), Delville (1998), Chang et al. (1998).

dans l'eau liquide. Cette observation est parfaitement en accord avec ce qui est obtenu par d'autres techniques expérimentales couvrant une échelle de temps différente (Mamy, 1969 ; Hawkins et Egelstaff, 1980 ; Cebula et al., 1981 ; Powell et al., 1997).

IV. C. 2. Étude du massif ν_{H2O} pour les montmorillonites -Li, -Na, -K, -Mg et -Ca.

IV. C. 2. 1. Résultats expérimentaux et interprétations.

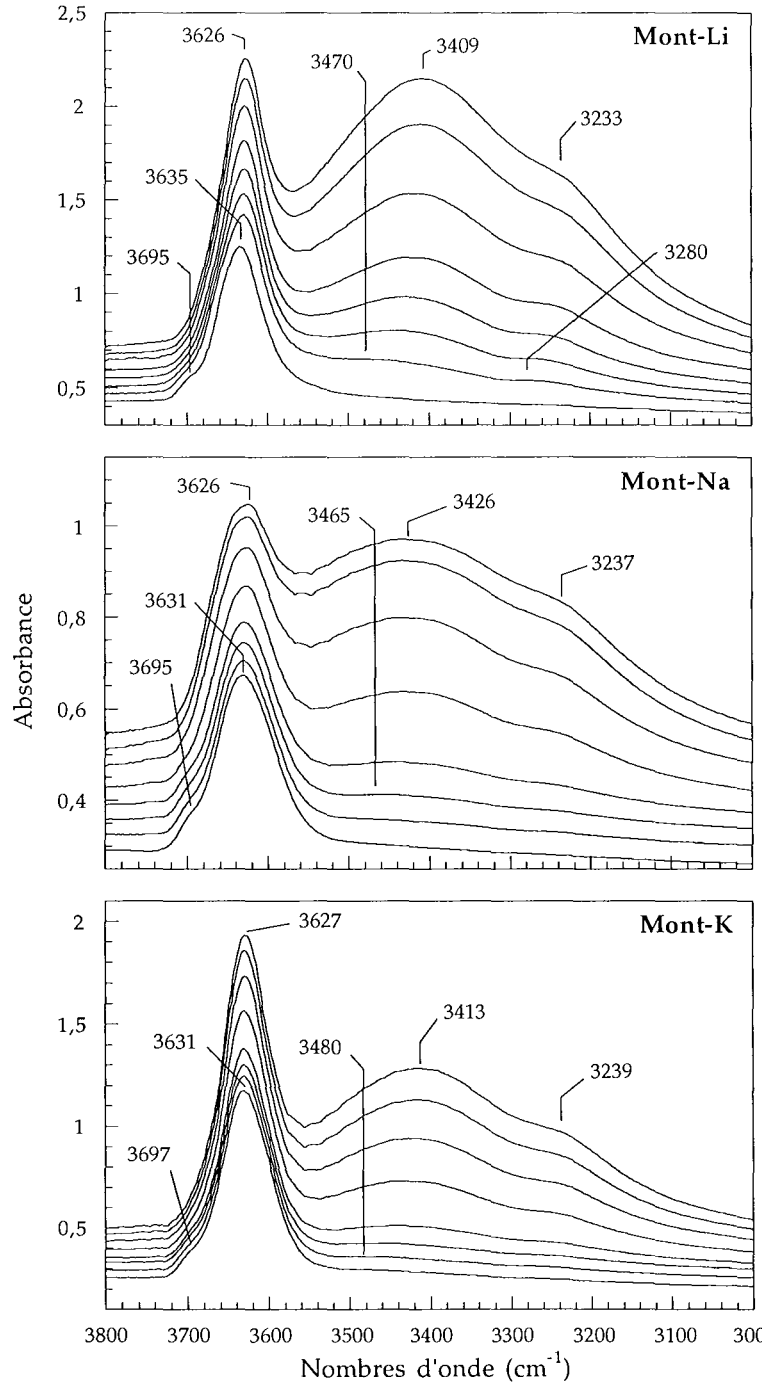


Figure IV. 52. : Massif des vibrations ν_{H2O} et ν_{OH} en adsorption, pour les montmorillonites monovalentes. Avec de bas en haut sous vide dynamique, P/P_0 = 0,04 - 0,1 - 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,75 - 0,85.

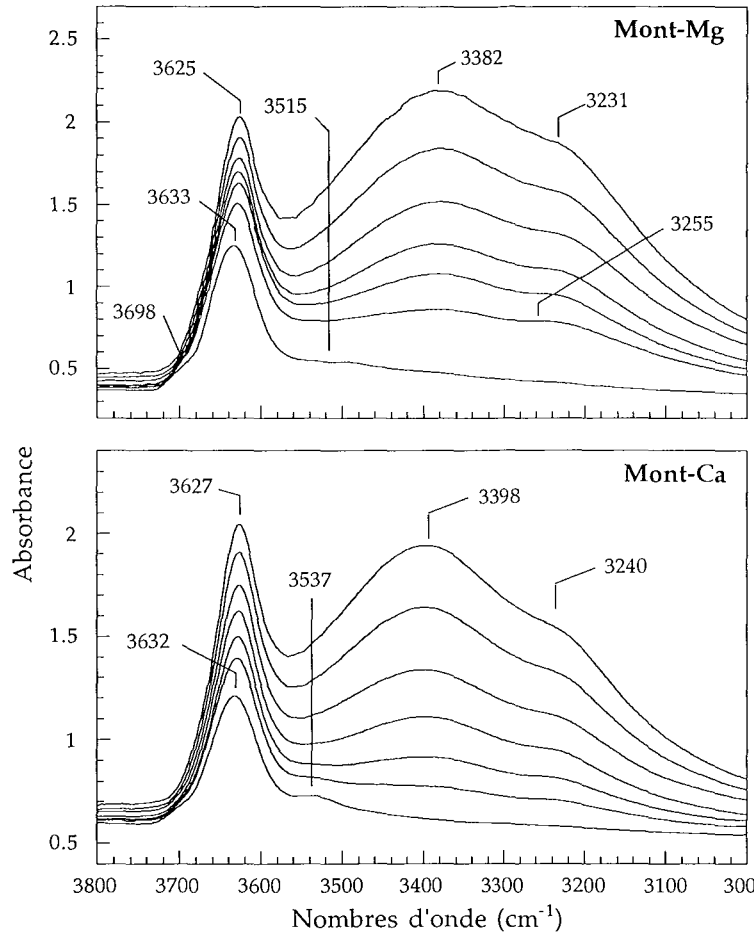


Figure IV. 53. : Massif des vibrations ν_{H2O} et ν_{OH} en adsorption pour les montmorillonites divalentes. Avec de bas en haut sous vide dynamique, P/P_0 = 0,04 - 0,1 - 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8.

Les résultats expérimentaux sont représentés sur les figures IV. 52 à IV. 55. Le massif des vibrations ν_{OH} est observé sur tous les spectres enregistrés sous vide, et sa position varie de 3635 à 3629 cm^{-1}. La différence de position de ce massif peut s'expliquer soit par l'intensité des composantes ν_{H2O} hautes fréquences qui peuvent varier en fonction de la quantité d'eau résiduelle ; soit par une interaction plus ou moins forte entre le cation et l'hydroxyle du réseau. Dans les deux cas, c'est la nature du cation compensateur qui est à l'origine des différences observées. Un épaulement vers 3695-3698 cm^{-1} est également visible sur tous les spectres enregistrés sous vide. Cet épaulement n'est plus distingué avec l'augmentation de la teneur en eau des échantillons. Sur ces spectres initiaux, il est également possible de distinguer une bande vers 3537-3495 cm^{-1} suivant la nature du cation compensateur. Elle n'est visible qu'en désorption pour les montmorillonites monovalentes. Ces composantes ont été attribuées par Russell et Farmer (1964) à des vibrations d'élongation des hydroxyles du réseau perturbés par le cation compensateur, qui a tendance à pénétrer dans la cavité ditrigonale. Le fait qu'une composante soit observée vers 3495 cm^{-1} pour la montmorillonite-K, et qu'il existe une composante ν_{D2O} vers 2586-2581 cm^{-1} pour la montmorillonite-Li suggère plutôt que cette composante est attribuable à une composante ν_{H2O} des molécules d'eau résiduelles.

D'une manière générale, l'augmentation de la teneur en eau se traduit par une augmentation de l'intensité du signal principalement vers 3625-3630 cm^{-1} et vers 3430-3390 cm^{-1}. Un "red shift" affecte les deux principaux maxima distingués dans le domaine compris entre 3700 et 3100 cm^{-1}. Les positions obtenues à l'état sec et à P/P_0 = 0,8 sont résumées dans le tableau IV. 5. (page 252). Il semble également que l'épaulement vers 3230 cm^{-1} soit de plus en plus marqué avec l'augmentation de la teneur en eau.

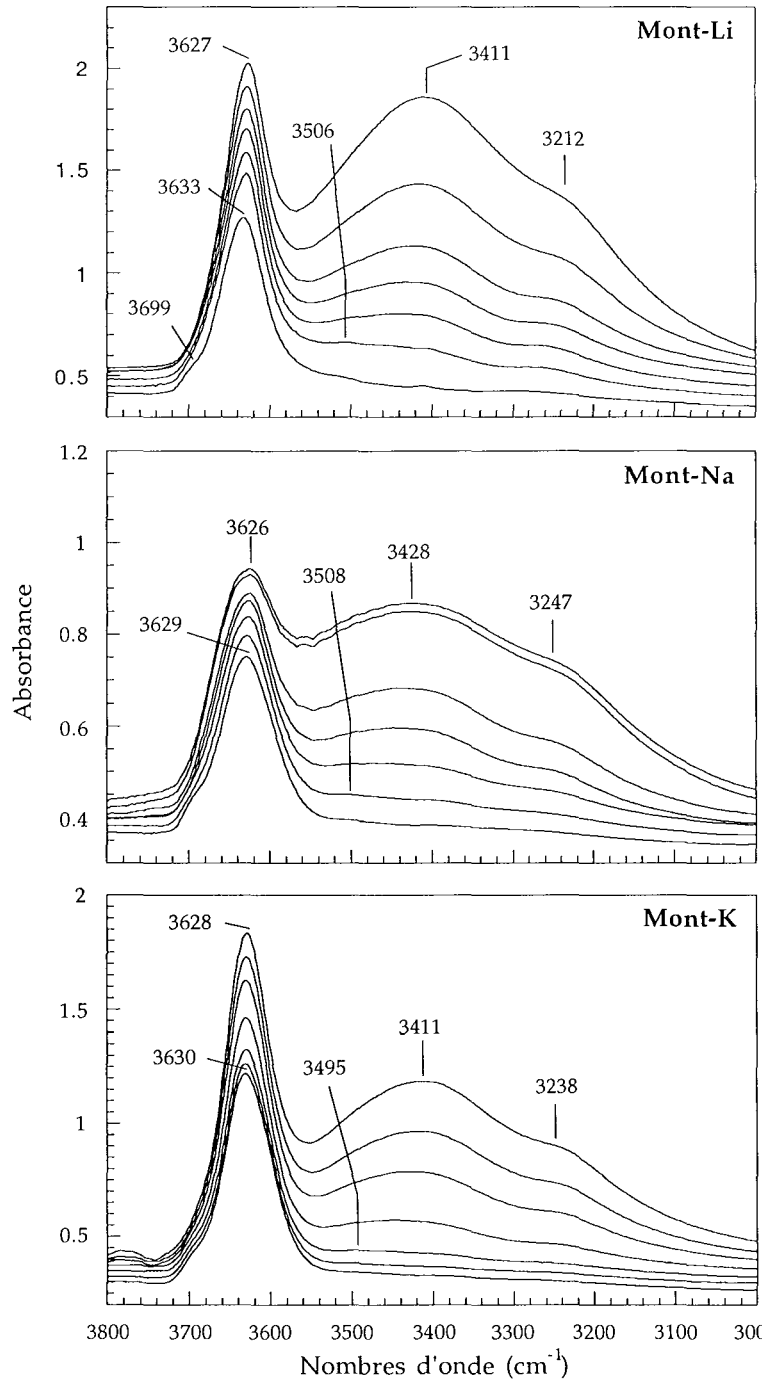


Figure IV. 54. : Massif des vibrations ν_{H2O} et ν_{OH} en désorption, pour les montmorillonites monovalentes Avec de haut en bas P/P_0 = 0,8 - 0,6 - 0,4 - 0,2 - 0,1 - 0,05 et sous vide dynamique.

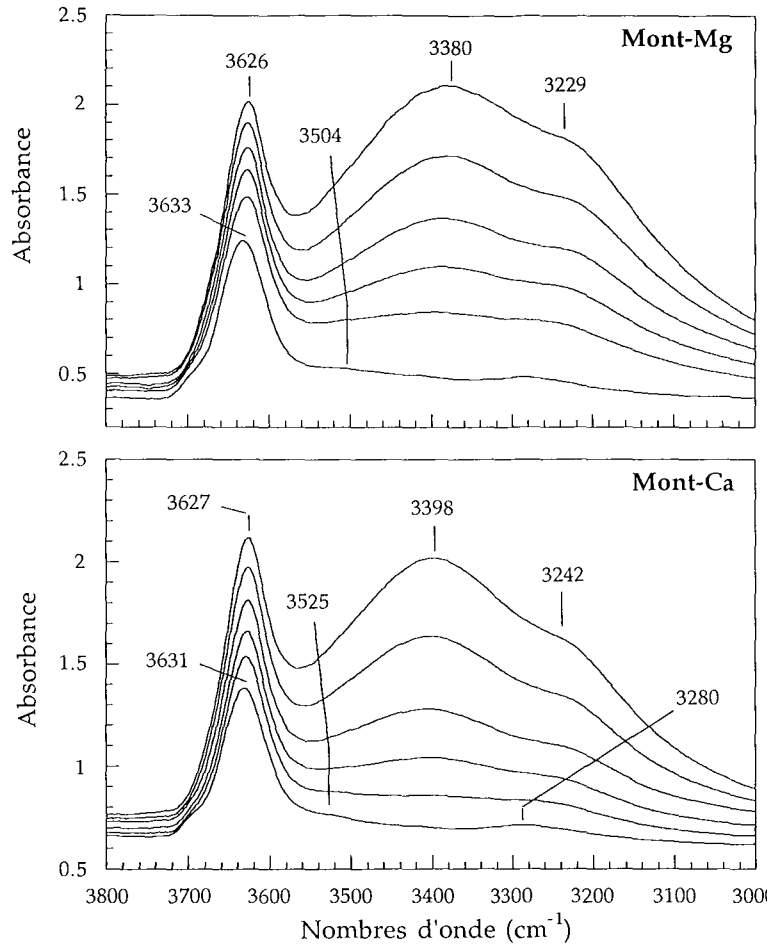


Figure IV. 55. : Massif des vibrations ν_{H2O} et ν_{OH} en désorption, pour les montmorillonites divalentes. Avec de haut en bas P/P_0 = 0,75 - 0,5 - 0,3 - 0,15 - 0,04 et sous vide dynamique.

Des composantes supplémentaires de faible intensité apparaissent lors de la remise sous vide des échantillons sur les spectres des montmorillonites -Mg et -Ca vers 3280 cm^{-1}. Cette composante est attribuée à une vibration d'élongation d'une pollution résiduelle de type νNH_4^+, en accord avec les observations faites dans le domaine 1500 - 1200 cm^{-1} (voir Chapitre IV. B.).

D'une manière générale, toutes les observations sont en accord avec les données de la littérature (Farmer et Russell, 1971 ; Poinsignon, 1977 ; Bishop et al., 1994). La position finale du massif est relativement proche quelle que soit la nature du cation compensateur, vers 3628-3626 cm^{-1}. En revanche, la comparaison des données montre que l'amplitude du déplacement du massif ν_{OH} + ν_{H2O} est différente suivant la nature du cation lors de la mise sous vide des échantillons. Elle est de 9, 5 et 4 cm^{-1} pour les cations -Li, -Na et -K, et de 8 et 5 cm^{-1} pour les cations -Mg et -Ca. Ces différences peuvent s'expliquer par des interactions plus ou moins fortes entreles molécules d'eau et les OH du réseaux en fonction de l'état d'hydratation.

Même si il existe une incertitude sur la position du maximum principal du massif ν_{H2O} sur les spectres enregistrés aux plus fortes P/P_0, elle est plus basse pour les cations divalents (~3390 cm^{-1}) que pour les monovalents (~3415 cm^{-1}) (Tableau IV. 5.). Cette différence peut s'interpréter en considérant le pouvoir polarisant des cations

compensateurs. Les résultats acquis sur le massif δ_{H2O} montrent que les cations compensateurs au fort pouvoir polarisant favorisent la mise en place de liaisons hydrogène fortes. Une partie du signal basses fréquences du massif ν_{H2O} peut alors correspondre aux vibrations d'élongation de ces liaisons hydrogène, d'où le décalage du massif ν_{H2O} vers des nombres d'onde plus petits lorsque l'on passe des cations monovalents aux cations divalents.

Échantillons	$P/P_0 = 0,8$		sous vide dynamique	
	δ_{H2O}	ν_{H2O} ou $\nu_{OH} + \nu_{H2O}$	δ_{H2O}	ν_{H2O} ou $\nu_{OH} + \nu_{H2O}$
Mont-K	1636	3628 3411 3238	1630	3630 3495
Mont-Na	1637	3626 3428 3247	(1610)	3629 3508
Mont-Li	1635	3627 3411 3212	1626	3633 3506
Mont-Ca	1633	3627 3398 3242	1624	3631 3525
Mont-Mg	1633	3629 3380 3229	(1631)	3633 3504

Tableau IV. 5. : Récapitulatif des positions δ_{H2O} et $\nu_{OH} + \nu_{H2O}$ obtenues en désorption pour les différentes montmorillonites homoioniques. Les données entre parenthèses sont sujettes à caution.

On constate également que pour $P/P_0 = 0,8$, la position de la composante principale est inférieure à celle de l'eau liquide (~3440 cm^{-1}), ce qui pourrait s'interpréter comme la mise en place d'une organisation intermédiaire entre l'eau liquide et la glace. Cette position peut paraître paradoxale par rapport à la position du massif des vibrations δ_{H2O}, qui reste toujours inférieure à la position de la bande δ_{H2O} de l'eau liquide (~1640 cm^{-1}). En fait, le déplacement relatif des composantes B et B' du doublet n°2 permet d'expliquer cette position basse du maximum du massif ν_{H2O}. Les molécules d'eau qui s'associent entre elles dans des petits clusters, ou sous forme de chaînes forment des complexes 1:1 et elles ont la symétrie C_s. Les résultats obtenus sur des petits clusters de molécules d'eau montrent qu'il peut exister une grande différence entre les positions des composantes ν_1 et ν_3 (voir chapitre I. B.). L'écart entre les bandes augmente avec le nombre de molécules

incluses dans le cluster. La composante ν_3 reste située vers 3735-3715 cm^{-1}, alors que l'autre passe de 3601 à 3360 cm^{-1}. Des observations similaires sont faites sur les molécules d'eau diluées dans des bases organiques. Cette interprétation est parfaitement en accord avec l'interprétation proposée par Russell et Farmer (1964, 1967, et 1971) et Prost (1975), ou celle envisagée dans la présente étude qui implique l'existence de molécules ayant la symétrie Cs et participant à des complexes 1:1.

IV. C. 2. 2. Étude des soustractions spectre à spectre.

L'analyse de l'évolution du massif des vibrations ν_{H2O} est compliquée parce qu'il recouvre en partie le massif des vibrations ν_{OH} des hydroxyles du réseau. Pour obtenir une image correcte du système, il faut prendre en compte les modifications des composantes ν_{H2O} mais également celles des composantes ν_{OH}. Les essais de décomposition du massif des vibrations ν_{OH} effectués sur la montmorillonite-Cu montrent qu'il n'est pas possible d'obtenir un résultat qui pourrait facilement être soustrait du massif des vibrations ν_{H2O}. Pour essayer de s'affranchir dans une certaine mesure des modifications du massif des vibrations ν_{OH} et afin d'obtenir des informations plus précises sur l'évolution des massifs ν_{H2O} pour les montmorillonites -Na, -K, -Mg et -Ca, des soustractions sont effectuées entre chaque spectre. Seuls les résultats obtenus pour les montmorillonites -Li, -K et -Mg en désorption sont représentés (Figures IV. 57. à IV. 59.). En effet, les évolutions du massif des vibrations ν_{H2O} des montmorillonites -Na et -Ca sont très similaires à celles obtenues respectivement pour les montmorillonites -Li et -Mg, et les résultats obtenus en désorption sont identiques d'un point de vue qualitatif à ceux obtenus en adsorption.

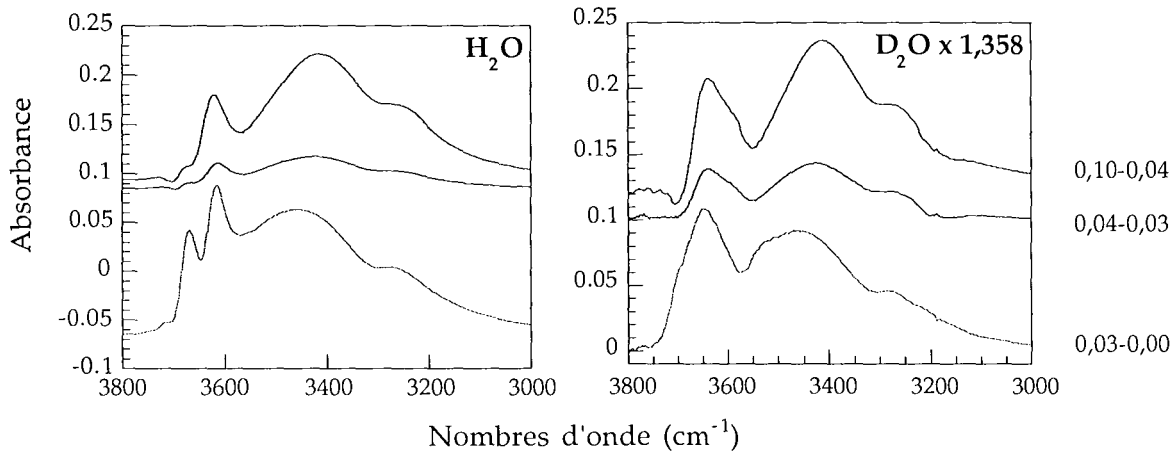


Figure IV. 56. : Comparaison entre les soustractions effectuées avec les spectres de l'eau H_2O adsorbées (à gauche) et de l'eau D_2O (à droite).

L'allure des soustractions spectre à spectre dans le domaine compris entre 3700 et 3550 cm^{-1} dépend donc d'une part des modifications des composantes ν_{H2O} hautes fréquences

mises en évidence avec la montmorillonite-Li deutérée vers 3680-3676, 3658-3640 et 3555 cm^{-1}, et d'autre part, des modifications des vibrations ν_{OH} des hydroxyles du réseau. La comparaison des soustractions spectre à spectre obtenues pour la montmorillonite-Li deutérée ou non, permet de vérifier qu'il n'est pas possible de négliger les modifications des composantes ν_{OH} , en particulier pour les états les moins hydratés (Figure IV. 56.). Pour faciliter la comparaison des soustractions, celles obtenues pour le massif des vibrations ν_{D2O} ont été multipliées par 1,358. La partie hautes fréquences fait apparaître des différences importantes, qui sont dues obligatoirement aux modifications des bandes ν_{OH} des hydroxyles du réseau.

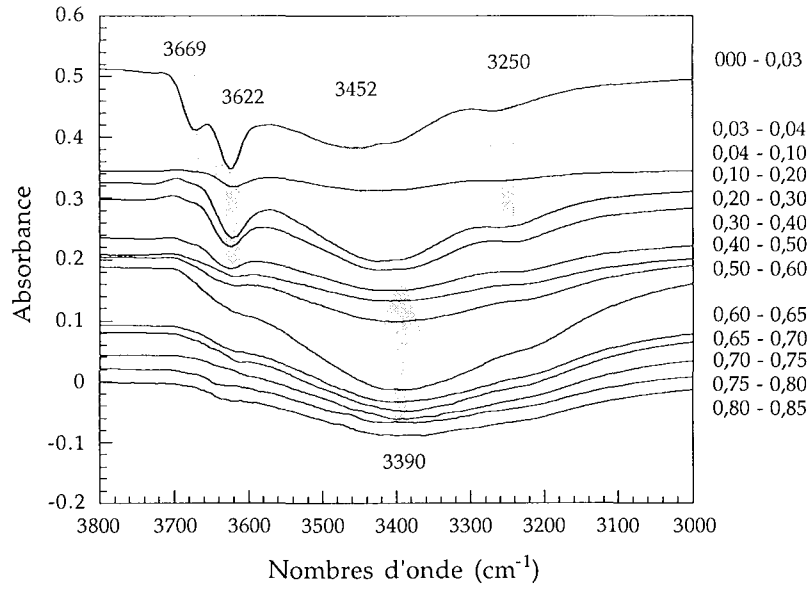


Figure IV. 57. : Soustractions spectre à spectre en désorption pour la montmorillonite-Li. Les valeurs de P/P_0 des spectres soustraits sont indiquées à droite des graphiques.

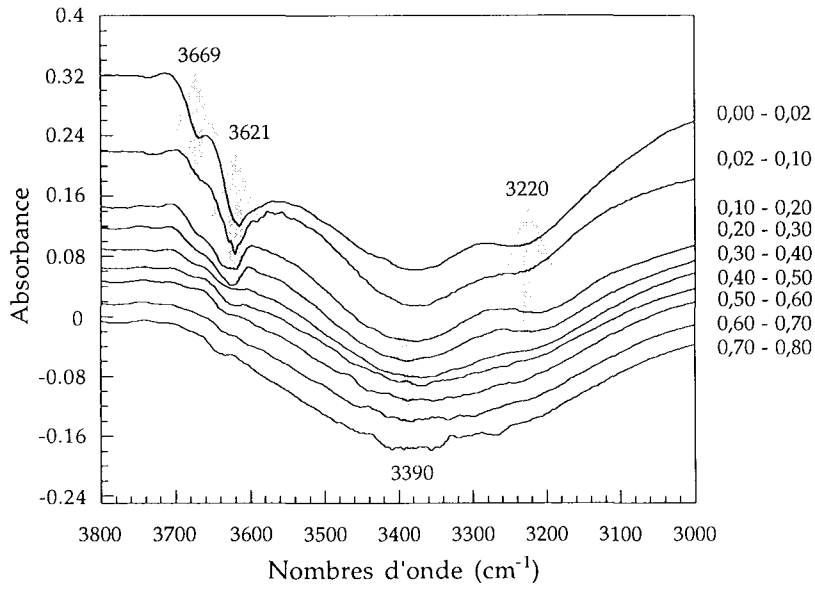


Figure IV. 58. : Soustractions spectre à spectre en désorption pour la montmorillonite-Mg. Les valeurs de P/P_0 des spectres soustraits sont indiquées à droite des graphiques.

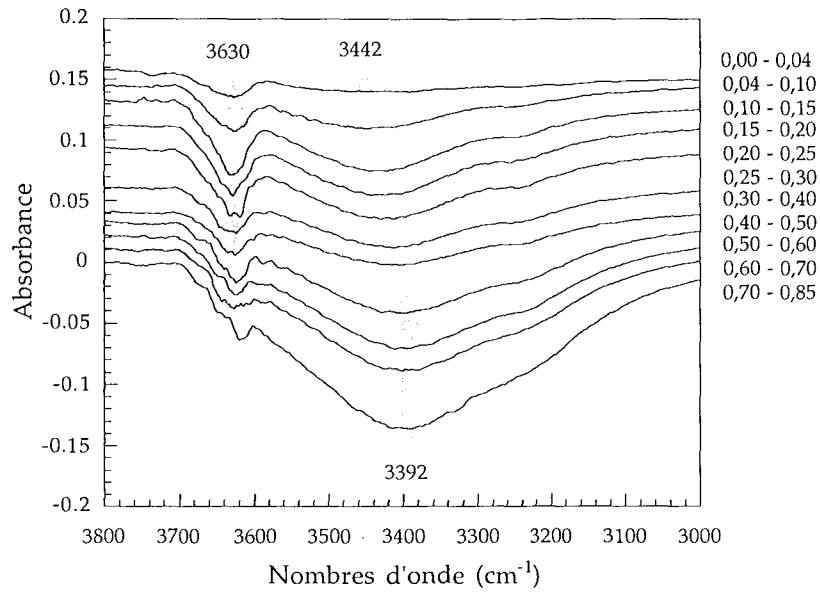


Figure IV. 59. : Soustractions spectre à spectre en désorption pour la montmorillonite-K. Les valeurs de P/P_0 des spectres soustraits sont indiquées à droite des graphiques.

Il est donc impossible d'attribuer les différences observées sur les soustractions dans le domaine compris entre 3550 et 3700 cm^{-1} entre d'une part les montmorillonites -Li et -Mg (Figures IV. 57 et 58.) et d'autre part la montmorillonite-K (Figure IV. 59.). Sur le reste du domaine, une seule différence significative peut être retenue et elle est observée dans l'allure des soustractions obtenues pour la montmorillonite-Li et pour la montmorillonite-Mg pour les états les moins hydratés. Les modifications sont plus marquées pour la montmorillonite-Mg vers 3220 cm^{-1} que celles observées pour la forme -Li.

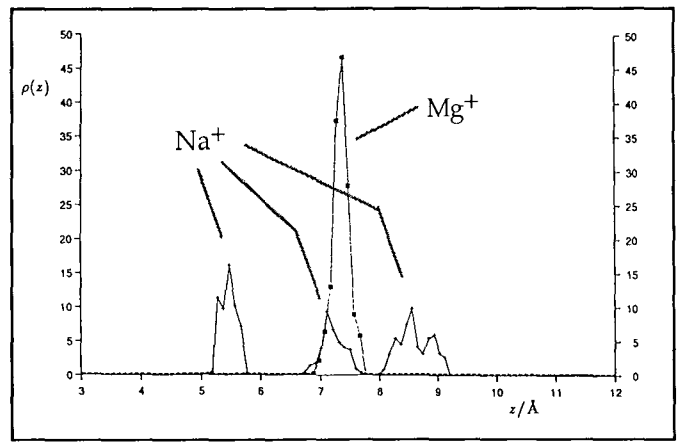


Figure IV. 60. : Profils des densités (ρ(z)) des cations au sein de l'espace interfoliaire d'une montmorillonite Na^+ à 10,7 molécules d'eau par cation et Mg^{2+} à 18 molécules d'eau par cation (D'après Skipper et al. (1991)).

On retrouve ici une observation déjà faite lors de la comparaison de l'intensité du signal basses fréquences du massif ν_{D2O} entre la montmorillonite-Cu et la montmorillonite-Li

(chapitre IV. C. 1. 4.), pour des P/P_0 inférieures à 0,1. Ce signal a été associé entre autre à la présence de molécules d'eau en interaction avec les oxygènes de la surface voisins d'une substitution tétraédrique. La plus forte modification du signal vers 3220 cm^{-1} pour les cations divalents est en accord avec le fait que dans ce cas il y a deux fois moins de cations pour compenser les déficits de charge. Une interaction entre les molécules d'eau et la surface est alors facilitée. Skipper et al. (1991) comparent les simulations numériques effectuées sur une montmorillonite-Na et sur une montmorillonite-Mg (Figure IV. 60.). Dans les deux cas, les auteurs envisagent l'existence de molécules d'eau en interaction avec la surface, mais la localisation du cation Na^+ peut venir perturber ces interactions, comme le montre la répartition des cations dans l'espace interlamellaire. D'où la diminution relative du signal basses fréquences du domaine des vibrations ν_{H2O}. Cette observation confirme une partie de l'attribution faite pour la troisième population de molécules d'eau proposée pour la montmorillonite-Cu.

En conclusion, il faut bien admettre que l'examen des soustractions spectre à spectre n'apporte pas d'informations particulières par rapport à l'examen des spectres expérimentaux. Même si la différence dans l'allure des soustractions mise en évidence ci-dessus s'explique relativement bien, elle reste sujette à caution. Plus généralement, des études sur des échantillons deutérés seraient nécessaires pour parvenir à une meilleure analyse de l'évolution des vibrations ν_{D2O} pour les différentes montmorillonites.

IV. D. Les vibrations des hydroxyles du réseau.

Les résultats acquis sur la montmorillonite-Cu montrent que les hydroxyles liés aux cavités octaédriques sont sensibles à l'état d'hydratation des argiles. En effet, l'évolution des bandes de vibrations d'élongation (ν_{OH}) et de déformation (δ_{OH}) des hydroxyles du réseau est principalement influencée par la localisation des cations compensateurs. Dans un premier temps, on s'intéresse à l'étude des spectres enregistrés lors de l'expérience d'adsorption-désorption de vapeur de D_2O sur la montmorillonite-Li. Puis la comparaison de l'évolution des bandes δ_{OH} des montmorillonites -Li, -Mg et -K est utilisée pour mettre en évidence le rôle de la localisation du cation compensateur sur les vibrations des hydroxyles du réseau.

IV. D. 1. Résultats expérimentaux.

IV. D. 1. 1. Évolution des vibrations d'élongation ν_{OH} pour la montmorillonite-Li.

L'échange H_2O/D_2O n'affecte pas les groupes OH du réseau (Figure IV. 41., page 233). La disparition presque complète du massif des vibrations δ_{H2O} vers 1610 cm^{-1} permet de considérer que toutes les molécules d'eau adsorbées sont sous la forme D_2O, et qu'il n'existe aucune vibration ν_{H2O} au sein du massif situé entre 3720 et 3550 cm^{-1}.

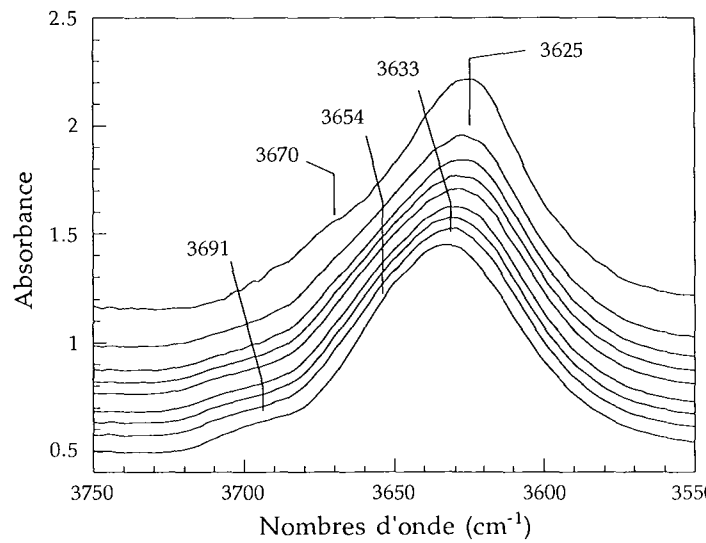


Figure IV. 61. : Massif des vibrations ν_{OH} de la montmorillonite-Li en adsorption. Avec de bas en haut, les spectres enregistrés sous vide dynamique, et P/P_0 = 0,02 - 0,025 - 0,04 - 0,06 - 0,09 - 0,14 - 0,21 - 0,69.

L'augmentation de la teneur en eau se traduit par un red shift de 8 cm^{-1} du massif ν_{OH} (Figure IV. 61.). En adsorption et en désorption (Figure IV. 62.), les épaulements situés

vers 3691-3693 cm^{-1} et 3654 cm^{-1} sont de moins en moins marqués avec l'augmentation de la valeur de P/P_0. En revanche, sur le spectre enregistré à P/P_0 = 0,69 en adsorption et à P/P_0 = 0,19 en désorption, un épaulement vers 3670-3672 cm^{-1} est distingué.

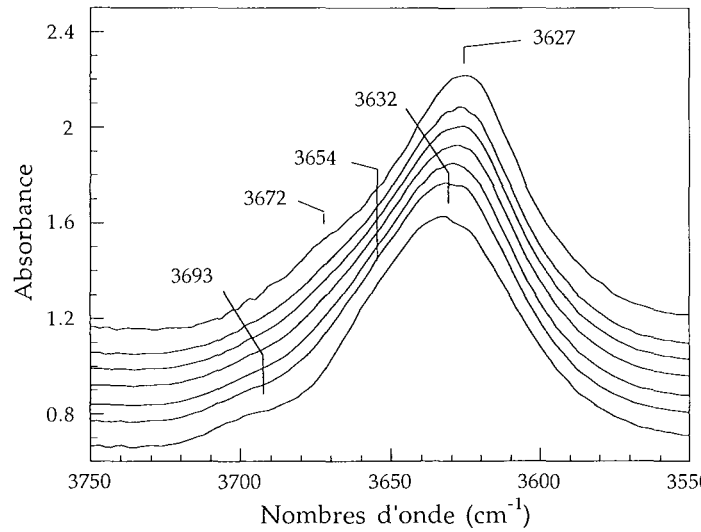


Figure IV. 62. : Massif des vibrations ν_{OH} de la montmorillonite-Li en désorption. Avec de haut en bas, les spectres enregistrés à P/P_0 = 0,19 - 0,14 - 0,09 - 0,05 - 0,02 et sous vide dynamique.

L'évolution de la position du maximum du massif des vibrations ν_{OH} en fonction de la teneur en eau adsorbée met en évidence deux étapes (Figure IV. 63.). La première est caractérisée par une diminution de 7 cm^{-1} de la position du massif ν_{OH}. Elle est située entre l'état initial et P/P_0 = 0,15 , soit une teneur en eau de l'ordre de 4 molécules d'eau par cation.

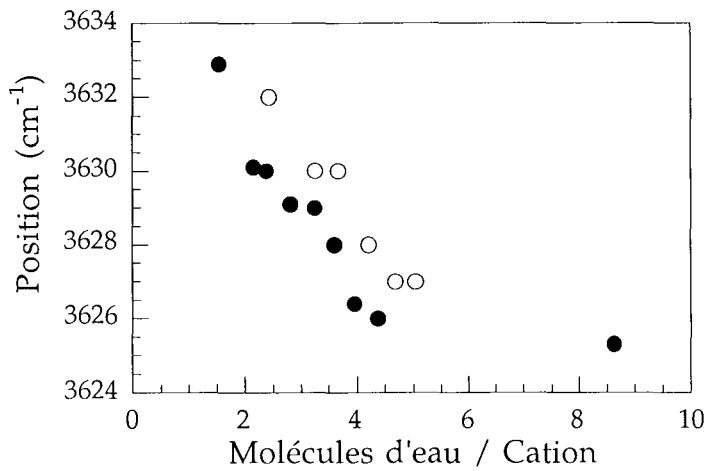


Figure IV. 63. : Position du maximum du massif des vibrations ν_{OH} pour la montmorillonite-Li lors de l'adsorption (●) et de la désorption (○) de vapeur de D_2O.

Pour les teneurs en eau supérieures, la variation observée (~1 cm^{-1}) est du même ordre de grandeur que la précision du pointage, donc la position du massif doit être considérée

comme constante. Les essais de décomposition du massif des vibrations ν_{OH} n'apportent pas d'informations supplémentaires (Figure IV. 64.). La composante principale vers 3633-3625 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements AlAlOH. La (ou les) composante(s) vers 3585-3590 cm^{-1} peut être attribuée aux groupements AlFeOH. Bien que cette interprétation ne semble pas complètement justifiée (voir chapitre III. D. 2. 2. 3.), la composante à 3701-3688 cm^{-1} est associée aux groupements AlMgOH. Aucune attribution univoque ne peut être donnée pour la composante à 3660-3663 cm^{-1}. Avec l'augmentation de la teneur en eau, la composante principale et celle à 3585 cm^{-1} ont tendance à s'affiner, ce qui indique une distribution moins grande des configurations prises par les hydroxyles correspondants.

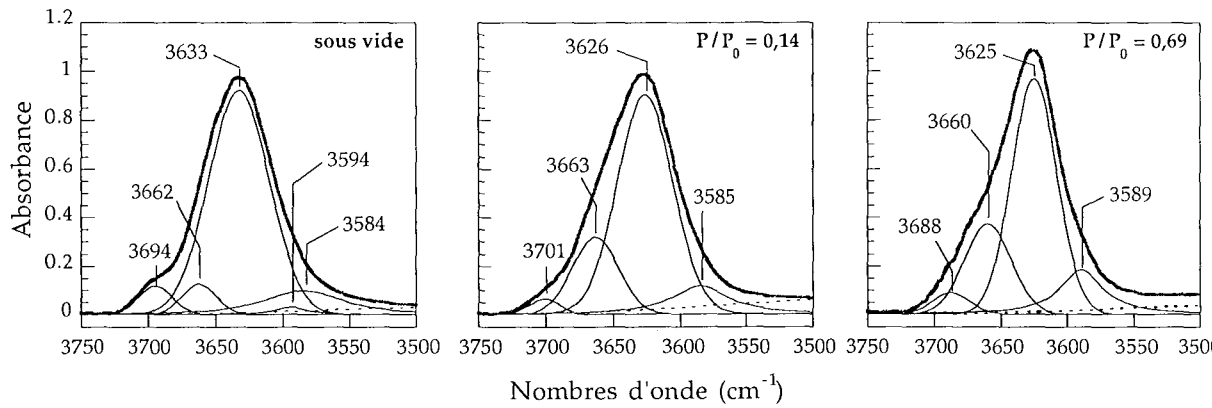


Figure IV. 64. : Décompositions du massif ν_{OH} de la montmorillonite-Li pour différentes valeurs de P/P_0 lors de l'expérience d'adsorption-désorption de vapeur de D_2O.

Les positions des deux composantes hautes fréquences sont différentes de celles obtenues pour la montmorillonite-Cu et ne correspondent pas non plus à celles définies dans la littérature (Slonimskaya et al. (1986), Madejova et al. (1992), Petit et al. (1995), Madejova et al. (1996)). Aucune attribution définitive ne peut donc être donnée pour ces composantes. Toutefois, l'échange H_2O/D_2O étant complet, le fait que la décomposition ne s'effectue qu'avec quatre composantes au minimum montre qu'il existe plusieurs familles d'hydroxyles que l'on ne peut pas corréler directement aux 3 familles attendues (AlAlOH, AlMgOH et AlFeOH). Cela signifie qu'il faudrait prendre en compte d'autres paramètres comme :

- la distinction de populations d'hydroxyles supplémentaires correspondant à des environnements chimiques différents, par exemple du type FeFeOH, ou MgFeOH,
- la distinction d'environnements cristallographiques différents pour une population d'hydroxyles donné, par exemple la distinction de cavités Cis ou Trans,
- des modifications impliquées par l'état d'hydratation de l'argile, comme par exemple la localisation du cation compensateur qui affecte ou non une catégorie

d'hydroxyles, ou la possibilité d'une interaction entre les molécules d'eau et les OH du réseau.
Aucune de ces hypothèses n'a pu être démontrée, et les solutions présentées dans la littérature, qui se fondent essentiellement sur les variations de la composition chimique de la couche octaédrique ne permettent pas d'expliquer simplement l'existence des quatre composantes distinguées au sein du massif ν_{OH}. Il est important de noter que l'évolution de ces composantes est principalement affectée entre l'état sec et une teneur en eau de 4 molécules d'eau par cation.

IV. D. 1. 2. Évolution du domaine des vibrations de déformation δ_{OH}.

Les modifications dans le domaine des vibrations δ_{OH} des montmorillonites -Li et -Mg sont similaires à celles observées pour la montmorillonite-Cu (Figures IV. 65. et 66.). La composante δ_{AlAlOH} se déplace vers des nombres d'onde plus petits avec l'augmentation de la valeur de P/P_0. Elle passe de 923 à 919 cm^{-1} pour la montmorillonite-Li, et de 924 à 918 cm^{-1} pour la montmorillonite-Mg. Un "red shift" est également constaté pour la bande de vibration δ_{AlMgOH} qui glisse de 852 à 846 cm^{-1} pour la montmorillonite-Li, et de 852-853 à 845 cm^{-1} pour la montmorillonite-Mg.

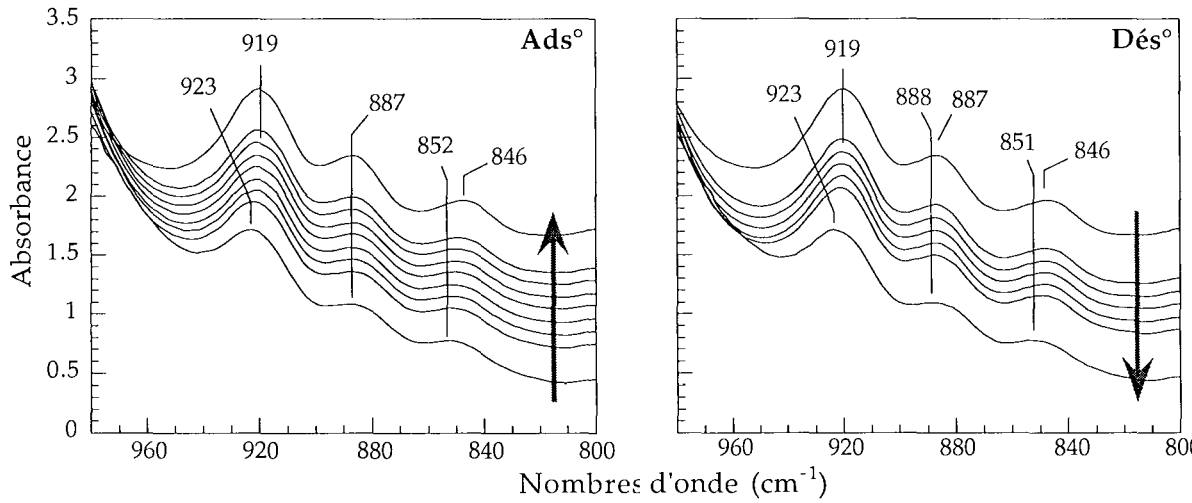


Figure IV. 65. : Évolution du domaine des bandes de vibration δ_{OH} pour la montmorillonite-Li en adsorption (à gauche) et en désorption (à droite).

La composante δ_{AlFeOH} reste centrée vers 888-887 cm^{-1} en adsorption pour les deux argiles. En désorption, les déplacements de la composante δ_{AlFeOH} ne sont pas suffisamment grands pour être significatifs. Des spectres enregistrés avec une résolution de moins de 0,2 cm^{-1} ont conduit aux mêmes observations pour la montmorillonite-Li.

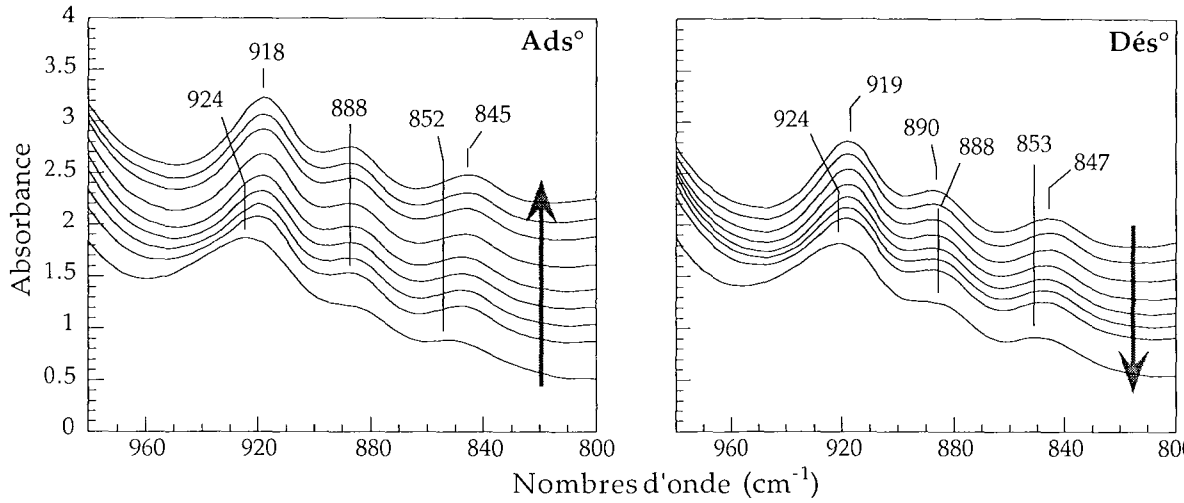


Figure IV. 66. : Évolution du domaine des bandes de vibration δ_{OH} pour la montmorillonite-Mg en adsorption (à gauche) et en désorption (à droite).

Contrairement à ce qui est observé pour les deux autres montmorillonites, le domaine des vibrations de déformation des hydroxyles du réseau de la montmorillonite-K ne présente pas tout à fait les mêmes modifications. En effet, la composante attribuée aux vibrations δ_{AlAlOH} ne se déplace pas avec l'augmentation de la pression relative en vapeur d'eau (Figure IV. 67.). La seule modification notable est le red shift de la composante ν_{AlMgOH} de 851-850 à 848-847 cm^{-1}. La composante δ_{AlFeOH} conserve une position de 888 cm^{-1} quelle que soit la valeur de P/P_0. La modification de la ligne de base est beaucoup moins importante pour la montmorillonite-K que pour les montmorillonites -Li et -Mg.

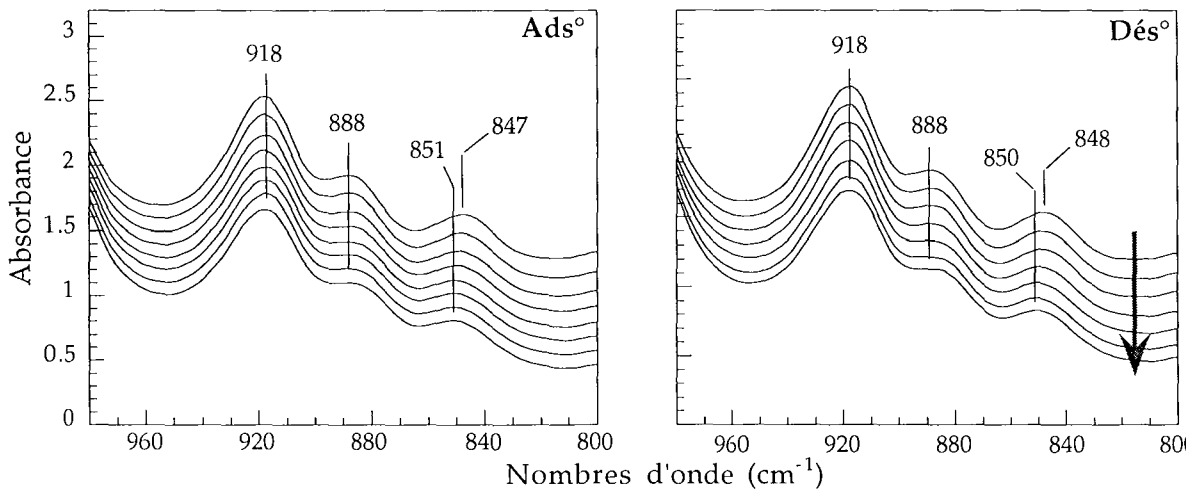


Figure IV. 67. : Évolution du domaine des bandes de vibration δ_{OH} pour la montmorillonite-K en adsorption (à gauche) et en désorption (à droite).

Comme pour la montmorillonite-Cu, pour suivre l'évolution propre des composantes δ_{OH} il est nécessaire de s'affranchir des variations de ligne de base impliquées par l'évolution du massif des vibrations $\nu_{Si\text{-}O}$.

IV. D. 2. Décompositions du domaine des vibrations δ_{OH} et interprétations.

L'objectif n'est pas ici d'obtenir le meilleur ajustement possible entre le spectre expérimental et le spectre recomposé. La décomposition est utilisée dans le but d'obtenir l'évolution propre des composantes δ_{OH}. Il est clair que l'asymétrie de la composante δ_{AlAlOH} sur les spectres enregistrés aux faibles valeurs de P/P_0 pour la montmorillonite-Mg justifie l'introduction d'une composante hautes fréquences (Figure IV. 68.). Le comportement de la composante δ_{AlAlOH} est imposé par la diminution de l'aire relative de la composante hautes fréquences à 942-936 cm^{-1} avec l'augmentation de la teneur en eau de l'échantillon. La composante à 942-936 cm^{-1} pourrait alors être attribuée aux OH perturbés par le cation compensateur, et la composante à 921-918 cm^{-1} aux OH libres d'interaction avec le cation compensateur. Une telle évolution peut également être mise en évidence pour la montmorillonite-Li. Néanmoins, la distinction de 2 populations d'hydroxyles du type AlAlOH n'a pas pu être effectuée de manière simple dans le domaine des vibrations ν_{OH}.

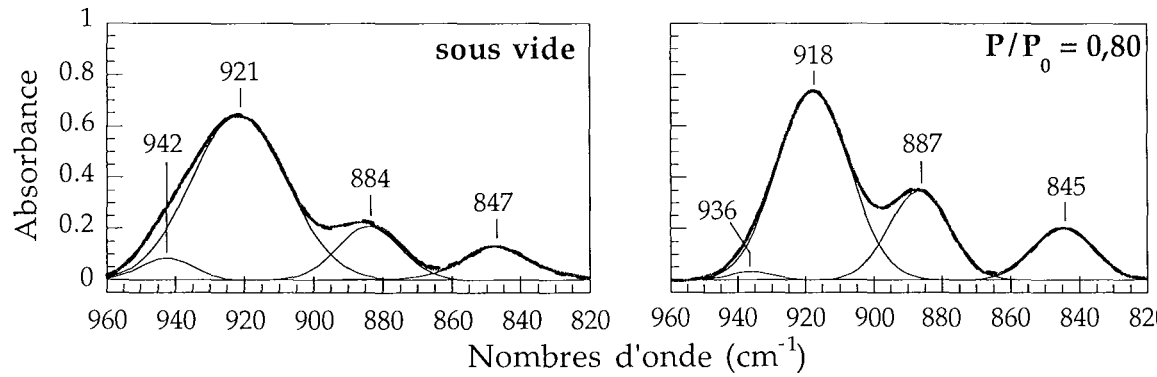


Figure IV. 68. : Décompositions du domaine des vibrations δ_{OH} pour la montmorillonite-Mg sous vide et à $P/P_0 = 0,8$.

Compte tenu de la correction de ligne de base très importante, et de la variabilité des paramètres qui peuvent être déduits de ces décompositions, il est préférable de s'en tenir à une décomposition simple du domaine des vibrations δ_{OH}, avec une composante pour chaque type d'hydroxyles. Pour justifier une décomposition plus complexe de ce domaine, il est nécessaire d'enregistrer plus de spectres, et de se placer dans des conditions expérimentales favorisant l'observation de ces bandes de vibrations δ_{OH}. Ainsi, il serait judicieux d'augmenter l'épaisseur du film pour obtenir un signal plus intense dans ce domaine. Quoi qu'il en soit, une décomposition fondée sur l'utilisation de trois composantes permet de clarifier les tendances qui ont été dégagées de l'observation des spectres expérimentaux.

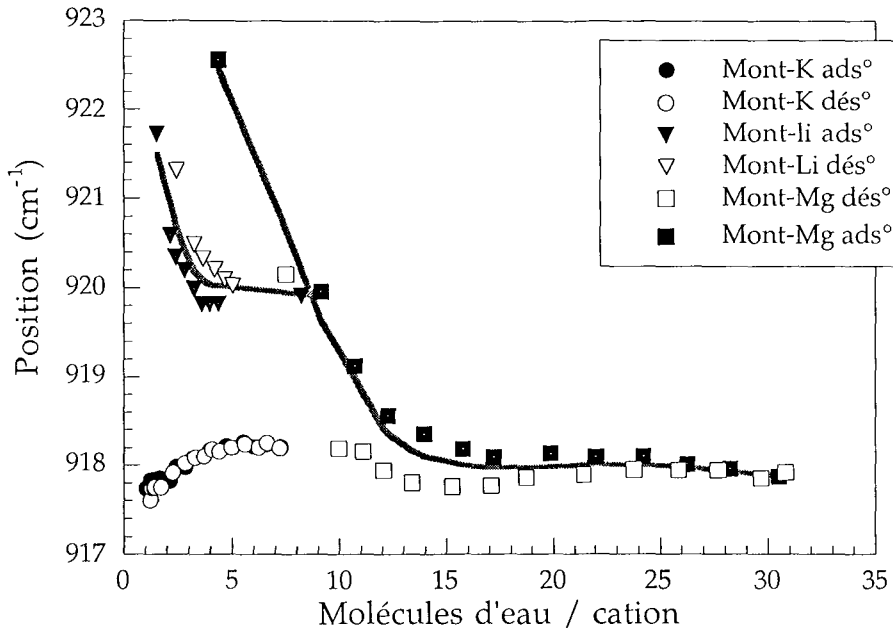


Figure IV. 69. : Évolution de la position de la composante δ_{AlAlOH} en fonction de la quantité d'eau adsorbée pour les montmorillonites -Li, -K et -Mg.

Afin de comparer l'évolution des positions des différentes composantes δ_{OH}, il est nécessaire d'exprimer les résultats en fonction de la quantité d'eau adsorbée. La composante δ_{AlAlOH} est celle qui présente le plus de différences de comportement entre d'une part la montmorillonite-K, et d'autre part les montmorillonites -Li et -Mg (Figure IV. 69.). Pour les montmorillonites -Li et -Mg, la position de la composante δ_{AlAlOH} a tendance à diminuer lorsque la teneur en eau augmente, alors que pour des teneurs en eau comparables, celle de la montmorillonite-K reste proche de 918 cm^{-1} (Figure IV. 69.). La diminution de la position pour les montmorillonites -Li et -Mg s'effectue respectivement entre l'état sec et 3-4 molécules d'eau par cation pour la montmorillonite-Li, et au delà de 10 molécules d'eau par cation pour la montmorillonite-Mg. Pour la montmorillonite-Li cette observation est en accord avec l'évolution du massif des vibrations ν_{OH}.

D'emblée il est possible d'éliminer une interaction forte entre les premières molécules d'eau et les hydroxyles du réseau. En effet, si le déplacement de la composante δ_{AlAlOH} devait être expliqué par une telle interaction, on observerait un déplacement pour la montmorillonite-K, ce qui n'est pas le cas. Cette observation met en défaut les résultats des simulations numériques de Karaborni et al. (1996) pour qui aux plus faibles états d'hydratation, les molécules d'eau sont en interaction directe avec les hydroxyles du réseau au lieu d'être en interaction avec les cations compensateurs.

Les variations de la composante δ_{AlAlOH} sont expliquées par le déplacement du cation hors de la cavité ditrigonale avec l'augmentation de la teneur en eau. Contrairement aux cations Mg^{2+} ou Li^{+}, respectivement R = 0,72 et 0,6 Å, le K^{+} est trop gros pour pénétrer suffisamment dans la cavité ditrigonale (R = 1,6 Å) et perturber l'hydroxyle, d'où l'absence

de modification pour la bande des vibrations δ_{OH}. Les résultats de Russell et Farmer (1964), obtenus en chauffant des montmorillonites -Li et -K, sont en accord avec cette interprétation, comme la plupart des résultats obtenus par spectroscopie IR (Tetenhorst, 1962 ; Russell et Farmer, 1964 ; Sposito et al., 1983). D'autres techniques permettent également d'arriver à une conclusion similaire (Longuet-Escard et al., 1961 ; Mamy, 1968 ; Lahav et Bresler, 1973 ; Hall, 1980 ; Sposito et Prost, 1982 ; Sposito, 1985 ; Luca et al., 1989). De plus, pour les montmorillonites -Mg et -Li, l'intensité de toutes les composantes augmente (Figure IV. 70.), et d'après Sposito et al. (1983), cette modification est attendue avec la diminution de l'interaction entre le cation compensateur et l'hydroxyle du réseau. On arrive ainsi à expliquer la différence de comportement entre la montmorillonite-K et les montmorillonites -Mg et Li. En revanche, aucune interprétation n'est donnée pour la différence de l'ordre de 2 cm^{-1} dans les positions finales des bandes δ_{AlAlOH} constatée entre la montmorillonite-Li et la montmorillonite-Mg. Quoiqu'il en soit, **le facteur prédominant qui influence la vibration δ_{AlAlOH} aux faibles teneur en eau est l'aptitude du cation à pénétrer dans la cavités ditrigonale**, ce qui est en accord avec l'interprétation proposée pour la montmorillonite-Cu.
Par ailleurs, dans le cas de la montmorillonite-K, l'ouverture des feuillets qui débute au delà de $P/P_0 = 0,2$ d'après Bérend (1991) (soit environ deux molécules d'eau par cation) ne perturbe pas la composante δ_{AlAlOH}. Cette observation est en accord avec l'idée avancée au chapitre IV. B. 5. 1., qui est fondée sur une équivalence des mécanismes d'hydratation des surfaces externes et des surfaces internes des montmorillonites.

Une interaction entre les hydroxyles du réseau et les molécules d'eau est-elle envisageable pour les plus fortes teneurs en eau? L'absence de modifications dans la position de la bande δ_{AlAlOH} pour la montmorillonite-K semble indiquer que l'interaction entre les hydroxyles du réseau et les molécules d'eau sont négligeables. Afin de déterminer si une telle interaction peut exister, considérons une teneur en eau de 2 molécules d'eau par cation pour une montmorillonite-K. Au maximum, 76% des cavités ditrigonales peuvent alors être occupées (une cavité prise par molécules d'eau, et deux par le cation si les cavités sont face à face). Ce cas est le plus défavorable, car d'une part il faut que les cavités ditrigonales soient face à face pour que le potassium en occupe deux à la fois, et d'autre part, il faut que les feuillets soient ouverts ce qui n'est pas sûr d'après la forte proportion de feuillets hydratés à 0 couche d'eau obtenue par Bérend (1991). On peut admettre que s'il existait une différence de comportement vibrationnel entre les OH des cavités "remplies" et les OH des cavités libres, la spectroscopie IR permettrait de distinguer les 24% d'hydroxyles libres. La position de la composante δ_{AlAlOH} présente effectivement une augmentation entre l'état initial et une teneur en eau d'environ 7 molécules d'eau par cation. Cependant, l'amplitude de ce déplacement est insuffisant pour être considéré comme significatif. Par conséquent, **dans le cas de la montmorillonite-K, les vibrations**

δ_{AlAlOH} sont insensibles à la position et aux nombres des espèces interlamellaires, molécules d'eau ou cation K^+. Si les vibrations δ_{AlAlOH} sont représentatives du comportement de l'ensemble des hydroxyles du réseau, alors les molécules d'eau n'ont pas d'influence directe sur le comportement vibrationnel des OH du réseau. Mamy (1968) remarque d'ailleurs que la distance entre l'oxygène de l'hydroxyle du réseau et l'oxygène de la molécule d'eau est bien plus grande que ce qui est attendue pour une liaison hydrogène normale, et que d'autres types d'interactions peuvent être envisagés, comme par exemple la composition de la couche tétraédrique, ce qui a été démontré depuis dans quelques phyllosilicates (Robert et Kodama (1986), Papin et al. (1997).

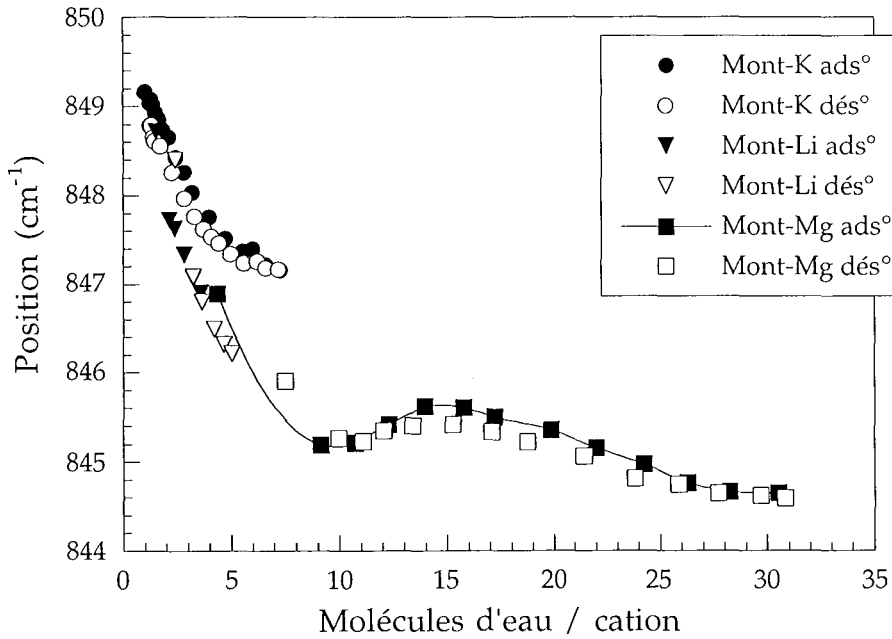


Figure IV. 70. : Évolution de la position de la composante δ_{AlMgOH} en fonction de la quantité d'eau adsorbée pour les montmorillonites -Li, -K et -Mg.

Les composantes δ_{AlMgOH} et δ_{AlFeOH} de la montmorillonite-K présentent également des variations en position (Figures IV. 70. et 71.). Pour la composante δ_{AlMgOH} l'évolution est similaire à celle obtenue pour la composante δ_{AlAlOH}. La position de la bande diminue avec l'augmentation de la teneur en eau. Pour la composante δ_{AlFeOH} l'évolution est inverse. L'amplitude des modifications est plus forte pour les montmorillonites -Li et Mg que pour la montmorillonite-K (environ 2 cm^{-1}). De plus, contrairement aux autres composantes δ_{OH}, la position finale vers 886 cm^{-1} est la même pour toutes les montmorillonites.

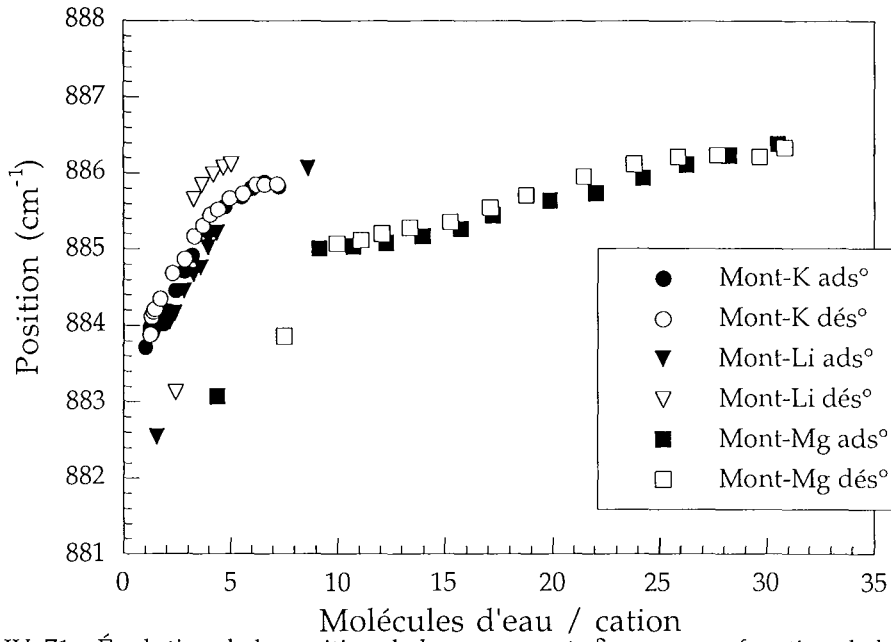


Figure IV. 71. : Évolution de la position de la composante δ_{AlFeOH} en fonction de la quantité d'eau adsorbée pour les montmorillonites -Li, -K et -Mg.

Le déplacement du cation compensateur est le facteur principal qui influence la comportement de la bande δ_{AlAlOH}, et cette interprétation reste valable pour expliquer les variations des positions des composantes δ_{AlFeOH} et δ_{AlMgOH} pour les montmorillonites -Mg et -Li, sans tenir compte du sens du déplacement de la bande. Pour la montmorillonite-K, il est nécessaire de prendre en compte un facteur supplémentaire pour expliquer les variations des composantes δ_{AlFeOH} et δ_{AlMgOH}, alors que la composante δ_{AlAlOH} n'est pas modifiée. La présence d'une substitution isomorphique dans le réseau peut impliquer soit une orientation particulière de l'hydroxyle, soit une distorsion plus importante de la cavité ditrigonale, ce qui peut favoriser l'interaction du cation compensateur avec l'hydroxyle, et expliquer ainsi la différence de comportement entre les hydroxyles du type AlFeOH et AlMgOH par rapport aux AlAlOH. Toutefois, l'amplitude des variations observées pour la montmorillonite-K (Figures IV. 70. et 71.), est à la limite de ce qui peut être considéré comme significatif. Des expériences complémentaires seraient donc nécessaires pour s'assurer de l'existence de ces déplacements.

L'augmentation de la position de la composante δ_{AlFeOH} avec l'augmentation de la teneur en eau qui est observée pour la montmorillonite-Cu, est confirmée par les décompositions réalisées sur les montmorillonites -Li, -Mg, et dans une moindre mesure sur la montmorillonite-K . Cependant, aucune explication n'a pu être trouvée pour expliquer ce comportement particulier des hydroxyles AlFeOH par rapport aux autres hydroxyles.

IV. D. 3. Remarques complémentaires sur l'évolution du massif des vibrations ν_{Si-O}.

Bien que l'examen du massif des vibrations ν_{Si-O} soit délicat, les résultats acquis sur la montmorillonite-Cu sont cohérents avec la localisation du cation, et son influence sur la distorsion du réseau. Pour la montmorillonite-K, le cation compensateur ne pénètre pas dans les cavités ditrigonales. La comparaison des spectres obtenus en désorption entre le spectre enregistré sous vide, et celui enregistré à $P/P_0 = 0,04$ (Figure IV. 72.) montre que dans le cas de la montmorilonite-K, l'allure du massif des vibrations ν_{Si-O} n'est pas modifiée. Cette observation est en accord avec la non-pénétration du cation dans les cavités ditrigonales du réseau.

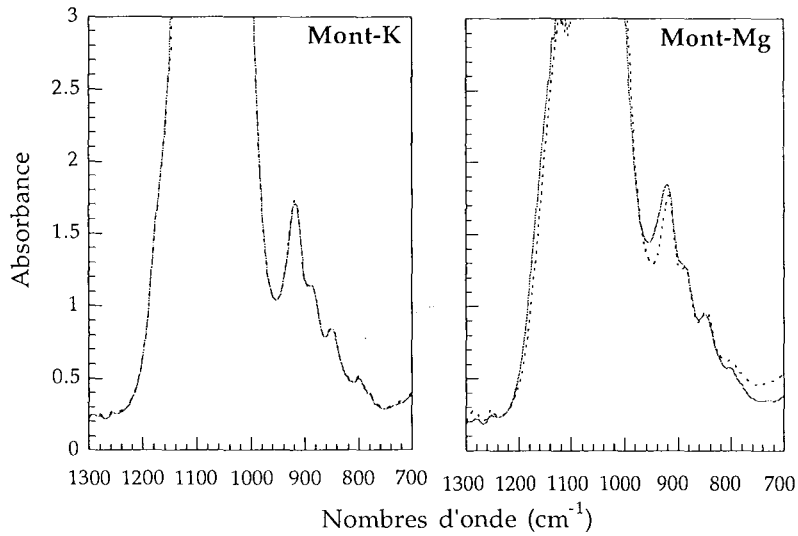


Figure IV. 72. : Évolution du massif des vibrations ν_{Si-O} entre l'état sec, sous vide dynamique, et $P/P_0 = 0,04$ pour les montmorillonites -K et -Mg.

En outre, la comparaison des spectres enregistrés à $P/P_0 = 0,8$ (Figure IV. 73.) montre que les modifications subies par le massif ν_{Si-O} restent plus importantes pour la montmorillonite-Mg que pour la montmorillonite-K. Néanmoins, une variation de la ligne de base existe dans les deux expériences vers 750 cm^{-1} qui limite l'exploitation des spectres expérimentaux. En effet, le signal entre 1100 et 980 cm^{-1} n'étant pas obtenu en intégralité, il est impossible de préciser si l'évolution du signal est due à une variation de la ligne de base ou à une diminution de l'intensité des bandes de vibrations ν_{Si-O}. Une telle variation de ligne de base pourrait correspondre à une déformation de l'échantillon qui ne serait alors plus liée à la localisation du cation compensateur, mais pourrait plutôt être associée à l'augmentation de l'écartement des feuillets.

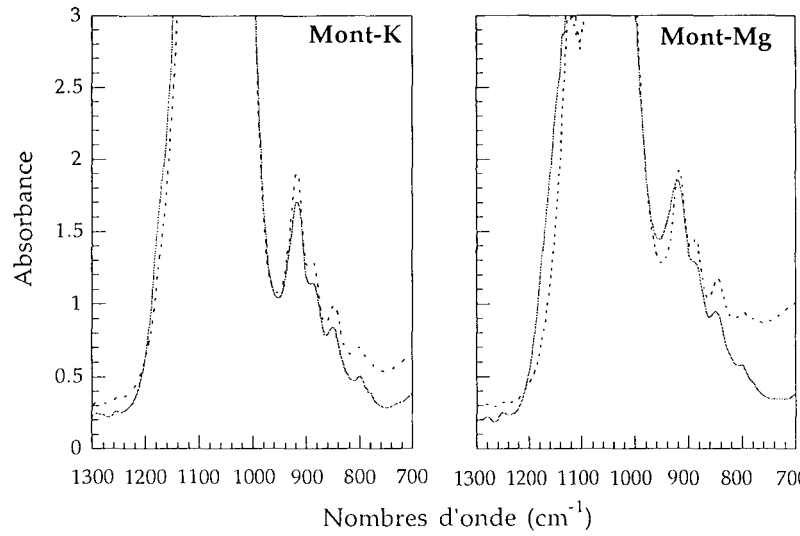


Figure IV. 73. : Évolution du massif des vibrations ν_{Si-O} entre l'état sec, sous vide dynamique, et $P/P_0 = 0,8$ pour les montmorillonites -K et -Mg.

En définitive, le déplacement du cation compensateur reste une interprétation raisonnable pour expliquer l'évolution du domaine des vibrations ν_{Si-O} et δ_{OH} au cours des premiers stades de l'hydratation. Cependant, il n'est pas possible d'écarter définitivement l'existence de facteurs secondaires, comme des interactions spécifiques entre les molécules d'eau et certains hydroxyles (AlMgOH), l'influence de la distorsion du réseau, voire des modifications macroscopiques de l'échantillon.

IV. E. Conclusions

Les résultats obtenus sur la série lyotrope de Bérend (1991), confirme le rôle prédominant des cations compensateurs sur l'organisation des premières molécules d'eau. Même dans le cas des échantillons dont l'hydratation débute par l'adsorption des molécules d'eau sur les surfaces externes (montmorillonites -Na et -K), la nature du cation compensateur permet d'expliquer l'évolution des différentes composantes IR attribuées aux molécules d'eau. Les décompositions du massif des vibrations δ_{H2O} confirment l'existence d'au moins trois populations de molécules d'eau. Les deux premières sont des molécules d'eau directement associées aux cations compensateurs, et la troisième, une eau de type eau liquide, dite de remplissage. L'examen du massif des vibrations ν_{H2O} montre que le réseau formé par ces molécules d'eau est moins connecté que l'eau liquide. Il est cependant impossible d'associer à chaque composante δ_{H2O}, une ou deux composantes ν_{H2O}. Pour compléter l'attribution de ces dernières, il serait nécessaire d'effectuer des expériences de deutération partielle, et de mieux exploiter l'orientation de l'échantillon.
D'une manière générale, les molécules d'eau n'interagissent pas fortement avec la surface du feuillet. Seule la composante δ_{H2O} hautes fréquences (1650-1670 cm^{-1}) est attribuée en partie à des molécules d'eau en interaction par liaisons hydrogène avec les oxygènes des feuillets voisins d'une substitution tétraédrique. À part ces interactions ponctuelles, le feuillet agit sur l'organisation des molécules d'eau comme une surface "neutre" qui limite l'espace disponible. Une influence sur l'orientation moyenne des molécules d'eau a été envisagée, mais la tendance mise en évidence reste trop vague pour être considérée comme univoque.
On constate également une bonne adéquation entre les résultats obtenus dans le cadre de cette étude et ceux des simulations numériques. L'organisation des molécules d'eau et leur dynamique sont influencées par l'hydratation et la localisation des cations compensateurs. De surcroît, les modélisations les plus récentes (Chang et al., 1997, 1998) confirment la distinction possible entre d'une part, les cations formant des complexes de sphère interne, et d'autre part, ceux formant des complexes de sphère externe ou complètement solvatés. Ces deux types de cations compensateurs s'expliquent par la localisation du déficit de charge. L'une des deux analyses proposées pour interpréter les différentes composantes ν_{H2O} observées sur les spectres de la montmorillonite-Li est parfaitement en accord avec cette possibilité de distinguer deux populations de cations compensateurs.
La comparaison des résultats obtenus ici pour la montmorillonite-Na avec ceux obtenus sur une saponite-Na de charge similaire et une autre de forte charge permet de vérifier l'influence de la localisation de la charge sur l'organisation des molécules d'eau adsorbées.

Chapitre V.

L'hydratation des saponites.

Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'hydratation de saponites sodiques ayant des charges différentes, qui ont été synthétisées par J-L Robert (Centre de Recherches sur la Synthèse et la Chimie des Minéraux, Orléans). Elles sont obtenues par synthèse hydrothermale durant 4 semaines à 400°C sous une pression d'eau de 1000 bar. Les produits initiaux sont des gels obtenus par coprécipitation d'hydroxydes de Na, Mg, Al et Si à un pH = 14. La procédure appliquée est celle de Hamilton et Henderson (1968). Une description plus complète de cette synthèse est donnée par Bergaoui et al., (1995). La formule structurale retenue pour ces saponites est la suivante :

$(Si_{8-x}Al_x)(Mg_6)O_{20}(OH)_4\ Na_x$ avec x=0,8 ou 1,6.

Les résultats de diffraction des rayons X, et de RMN du silicium (^{29}Si) et de l'aluminium (^{27}Al) confirment la nature et la pureté des échantillons synthétisés (Lambert et al., 1994). Toutefois, des résultats récents obtenus par RMN de l'aluminium (^{27}Al) montrent que les échantillons de forte charge, au delà de 1,6 par maille, ont une proportion non négligeable de substitutions octaédriques, ce qui est confirmé par la comparaison de la CEC théorique avec celle obtenue par échange à la cobaltihexamine (Pelletier et al., 1999). Pour la présente étude qui porte sur deux saponites de charge 0,8 et 1,6, la localisation du déficit de charge peut être considérée comme étant exclusivement tétraédrique.

La première partie du chapitre est consacrée à l'étude de la saponite-Na de charge 0,8 par maille. Cette charge, similaire à celle de la montmorillonite-Na permet de comparer les résultats obtenus pour les deux argiles, et ainsi de déterminer le rôle de la localisation du déficit de charge. La seconde partie porte sur l'étude de la saponite-Na de charge 1,6, et permet d'étudier l'influence de la charge.

V. A. La saponite-Na de charge 0,8.

V. A. 1. Mesure de la quantité d'eau adsorbée.

Le début des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau obtenues pour la saponite-Na 0,8 est identique à celle de la montmorillonite-Na jusqu'à $P/P_0 = 0,05$ (Figure V. 1.). Puis, la quantité d'eau adsorbée sur la saponite-Na augmente de manière importante entre $P/P_0 = 0,05$ et $P/P_0 = 0,1$, alors qu'il faut atteindre des pressions relatives de l'ordre de $P/P_0 = 0,25$ pour observer une augmentation d'amplitude similaire pour la montmorillonite-Na. L'augmentation de la quantité d'eau adsorbée est beaucoup plus régulière pour la montmorillonite-Na. Ce n'est que pour des pressions relatives

supérieures à 0,55 que l'évolution de la teneur en eau des deux échantillons redevient similaire. La seconde marche est de nouveau plus marquée pour la saponite-Na (entre 0,65 et 0,7), que pour la montmorillonite-Na.

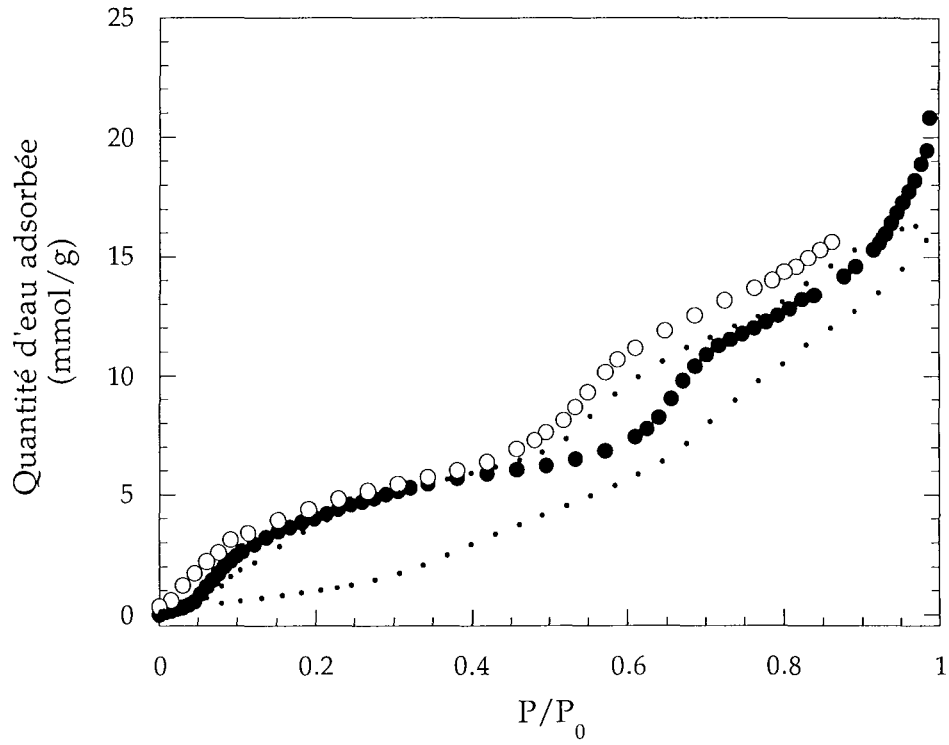


Figure V. 1. : Isotherme d'adsorption d'eau sur la saponite 0,8. (● adsorption et O désorption). L'isotherme obtenue pour la montmorillonite-Na (Bérend, 1991) est en ligne pointillée.

Les différences sont beaucoup moins marquées en désorption. La seule différence notable est observée en fin de désorption. La quantité d'eau adsorbée sur la montmorillonite-Na diminue plus rapidement que pour la saponite-Na. La quantité d'eau résiduelle à 110°C sous vide obtenue à partir des données d'ATCC, est estimée à 1,1 molécules d'eau par cation, ce qui est très proche des 1,4 molécules d'eau par cation pour la montmorillonite-Na.

V. A. 2. Évolution de la distance basale.

Pour la saponite-Na, les étapes dans l'évolution de la distance basale sont très différenciées (Figure V. 2.). Entre l'état sec et $P/P_0 = 0,1$, la distance $d_{(001)}$ est de ~10Å. Cette distance passe à 12,2 Å entre 0,1 et 0,25. Cette première augmentation peut être attribuée à la mise en place d'une première couche d'eau entre les feuillets. La distance entre les feuillets reste constante jusqu'à $P/P_0=0,8$. Pour les pressions relatives supérieures, la distance interfoliaire augmente brutalement et atteint 15,4Å pour

P/P_0=0,95. En désorption, les étapes sont encore plus marquées. La $d_{(001)}$ passe de 15,3 Å à 12,4 Å entre 0,4 et 0,3. Cette évolution est comparable avec celle obtenue par Suquet et al. (1975) sur une saponite-Na de charge 0,9 en adsorption. Cependant, l'augmentation de la distance interlamellaire attribuée par ces auteurs à la mise en place de la première couche d'eau est plus marquée. Par ailleurs, dans la présente étude il existe un décalage important entre l'augmentation de la quantité d'eau adsorbée et l'augmentation de la distance interfoliaire pour la saponite-Na de charge 0,8, qui n'existe pas pour la saponite-Na de charge 1,6 (Figure V. 27.). Pour cette dernière, les modifications de la distance interfoliaire précèdent ou accompagnent celles de la quantité d'eau adsorbée. Il existe donc une incertitude sur les données de Diffraction des rayons X.

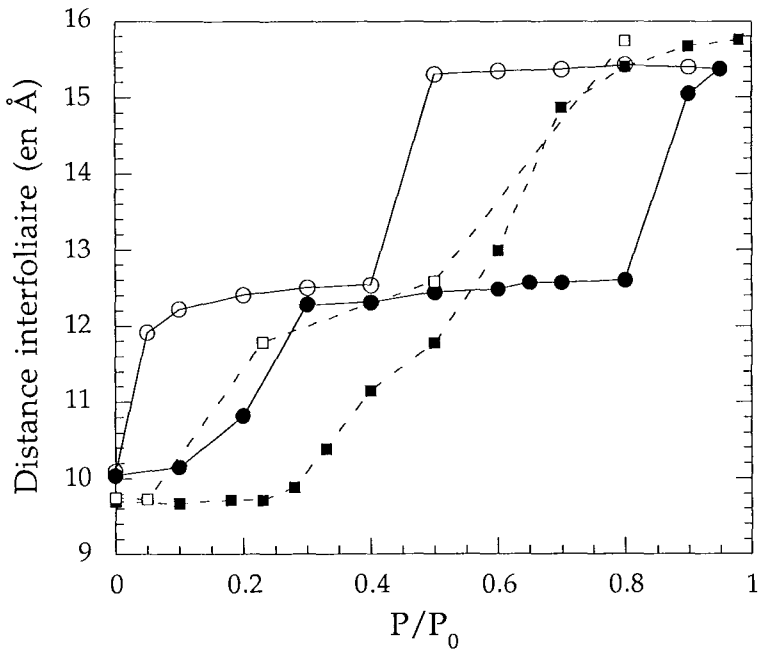


Figure V. 2. : Évolution de la distance basale de la saponite-Na 0,8 (● adsorption et ○ désorption) et de la montmorillonite-Na (■ adsorption et ❑ désorption) en fonction de la pression relative en vapeur d'eau.

En désorption, la diminution de la distance interfoliaire survient toujours pour des pressions relatives en vapeur d'eau plus grandes pour la montmorillonite que pour la saponite-Na. D'une manière générale, l'évolution de la distance interfoliaire est beaucoup plus régulière pour la montmorillonite-Na que pour la saponite-Na. Bien qu'ayant une charge identique, la montmorillonite et la saponite présentent des comportements macroscopiques différents. D'après les résultats de diffraction des rayons X et de quantité d'eau adsorbée, et en accord avec les résultats de Suquet et al. (1975), la localisation du déficit de charge en position tétraédrique conduit à l'obtention d'états d'hydratation mieux résolus pour la saponite-Na que pour la montmorillonite-Na.

Dans l'étude infrarouge sur la saponite-Na 0,8, la valeur maximale de P/P_0 appliquée est de 0,81. L'ouverture des feuillets est donc de 12,6 Å.

V. A. 3. La bande de vibration de déformation des molécules d'eau, δ_{H2O}.

V. A. 3. 1. Résultats expérimentaux.

À l'état sec, le maximum du massif δ_{H2O} est situé vers 1627 cm^{-1} (Figure V. 3.). Contrairement à ce qui est observé pour la montmorillonite-Na, la position du massif commence par diminuer avec l'augmentation de la teneur en eau, et se stabilise vers 1623 cm^{-1}. Puis, pour des P/P_0 supérieures à 0,2, le maximum du massif se situe autour d'une position moyenne à 1635-36 cm^{-1}. Les premiers états d'hydratation entre 0,022 et 0,15 donnent des spectres relativement asymétriques.

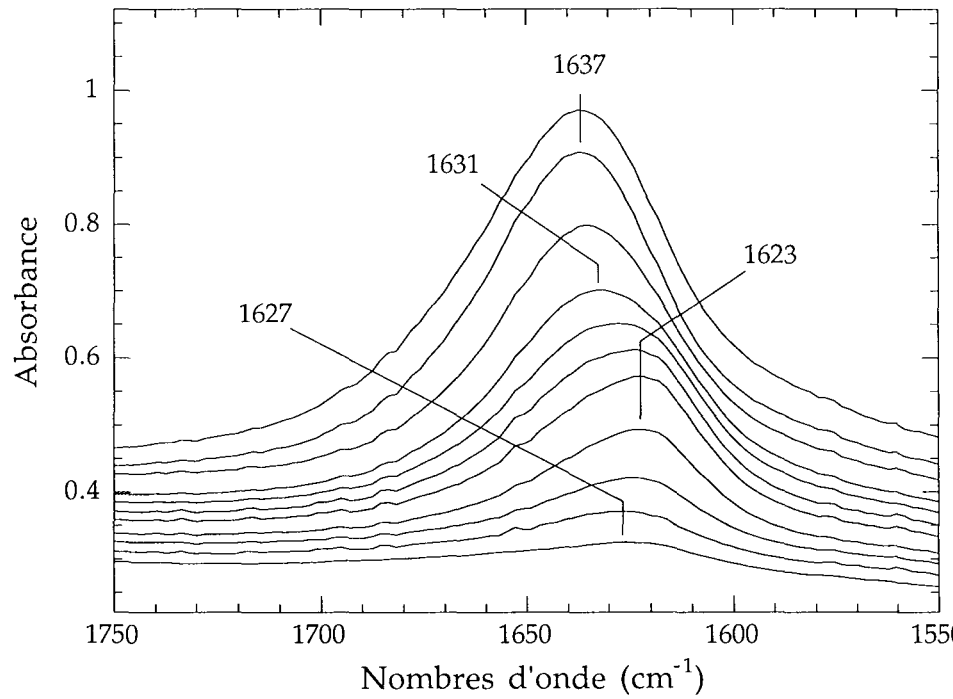


Figure V. 3. : Massif des vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbées sur la saponite-Na 0,8, en adsorption, avec de bas en haut : sous vide dynamique, et P/P_0 = 0,022 - 0,045 - 0,062 - 0,10 - 0,125 - 0,15 - 0,20 - 0,28 - 0,60 et 0,72.

En désorption (Figure V. 4.), les bandes sont plus symétriques. Pour les états les plus hydratés, de 0,65 à 0,25, la position du massif diminue régulièrement de 1638 à 1634 cm^{-1}. Elle se stabilise vers 1620-1624 cm^{-1} pour les P/P_0 inférieures. Le spectre enregistré à P/P_0=0,1 est particulièrement intéressant car il fait apparaître nettement deux composantes (en gras sur la figure V. 4.) : le maximum du massif vers 1620 cm^{-1}, et un épaulement vers 1635 cm^{-1}.

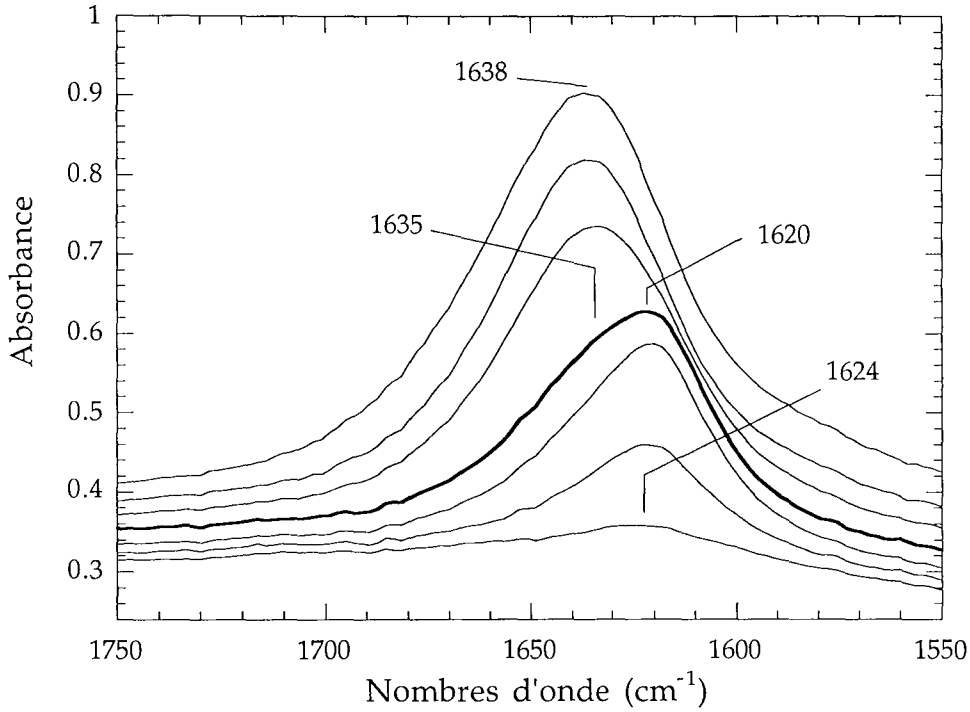


Figure V. 4. : Massif des vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbées sur la saponite-Na 0,8, en désorption, avec de haut en bas : P/P_0 = 0,65 - 0,40 - 0,25 - 0,10 - 0,05 - 0,02 et sous vide dynamique.

L'évolution de la position du massif présente des étapes plus marquées que celles obtenues pour la montmorillonite-Na, que la représentation en fonction de la teneur en eau fait bien apparaître (Figure V. 5.).

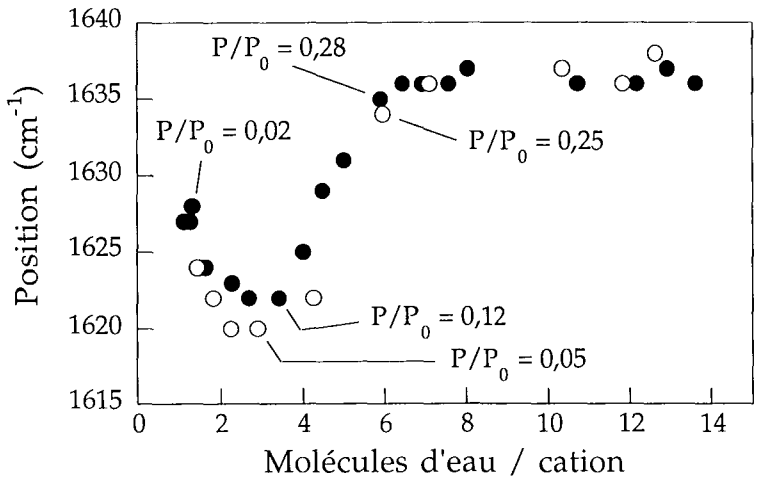


Figure V. 5. : Position générale du massif δ_{H2O} en fonction de la quantité d'eau adsorbée en adsorption (●) et en désorption (○), pour la saponite-Na 0,8 .

Pour des teneurs en eau inférieures à 4 molécules d'eau par cation, la position du massif, initialement vers 1627-1628 cm^{-1}, diminue pour atteindre 1622 cm^{-1} en adsorption, ou 1620 cm^{-1} en désorption. La seconde étape entre 4 et 6 molécules d'eau par cation, se caractérise par une augmentation marquée de la position du massif δ_{H2O} avec l'augmentation de la

teneur en eau, qui passe de 1622 cm^{-1} à 1635 cm^{-1}. Pour les pressions relatives supérieures, la position du massif se stabilise autour de 1636 cm^{-1}. La troisième étape correspond au plateau décrit par la courbe entre 6 et 14 molécules d'eau par cation (Figure V. 5.).

V. A. 3. 2. Décompositions du massif δ_{H2O}.

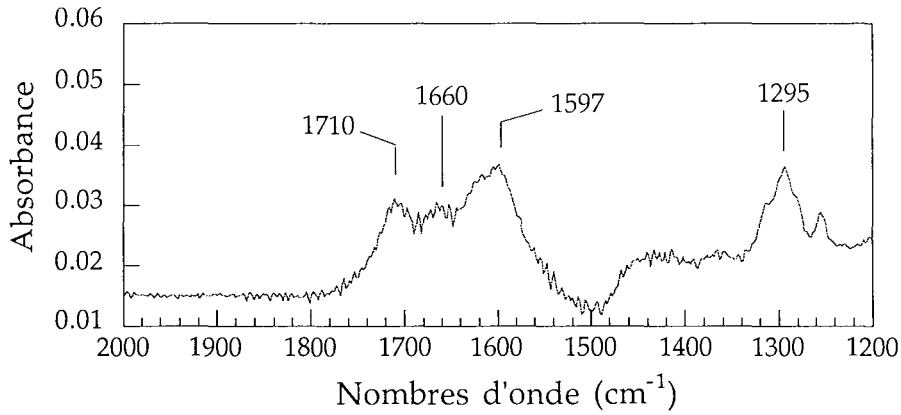


Figure V. 6. : Soustraction des spectres IR dans le domaine 1900-1200 cm^{-1} pour la saponite-Na de charge 0,8 entre l'état initial et l'état final.

La soustraction du spectre initial à celui obtenu après le cycle d'adsorption-désorption de vapeur d'eau fait apparaître des bandes supplémentaires similaires à celles déjà observées pour les montmorillonites vers 1710, 1660, 1597 et 1295 cm^{-1} (Figure V. 6.). Ces deux dernières composantes apparaîssent en même temps.

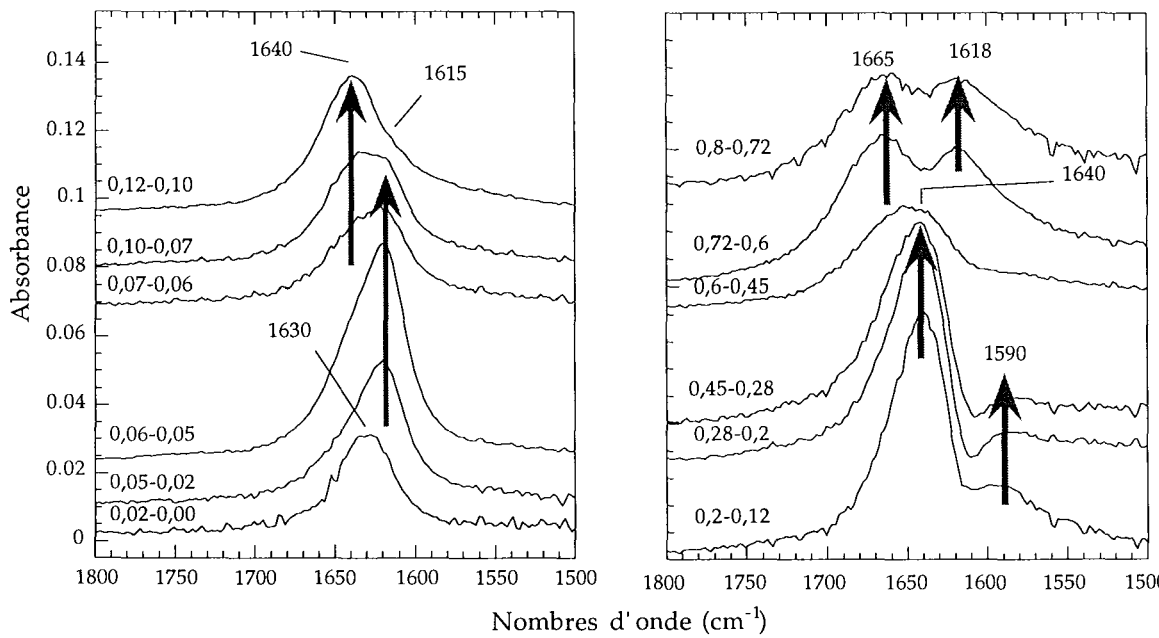


Figure V. 7. : Soustractions spectre à spectre en adsorption pour la saponite-Na 0,8. Les chiffres à gauche au dessus de chaque spectre indiquent les valeurs des pressions relatives des spectres soustraits.

Les soustractions spectre à spectre permettent de fixer le nombre minimum de composantes δ_{H2O} nécessaires pour recomposer l'évolution de l'allure du massif δ_{H2O} (Figure V. 7.). Ainsi, il est possible de prendre en compte 3 composantes vers 1615, 1640 et 1665 cm^{-1}. Comme pour la montmorillonite-Cu, ces trois composantes sont désignées respectivement par A, B et C, et elles sont utilisées pour toutes les décompositions.

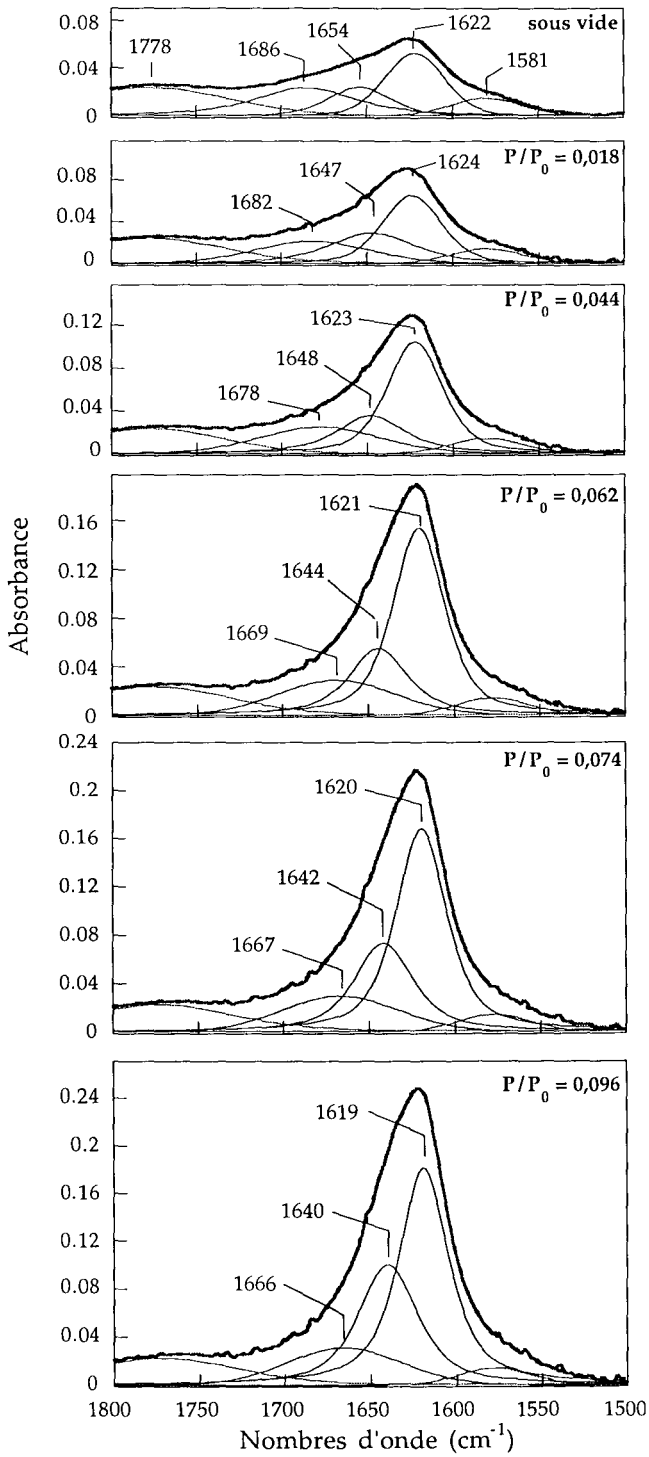


Figure V. 8. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la saponite-Na 0,8 en adsorption sous vide dynamique, à P/P_0 = 0,018 - 0,036 - 0,044 - 0,062 - 0,074 et 0,096.

Entre l'état sec et P/P_0 = 0,096, l'allure du massif δ_{H2O} est imposée par la composante A. Elle est située entre 1624 et 1619 cm^{-1}. Son intensité augmente en particulier entre P/P_0 = 0,020 et P/P_0 = 0,062. Cette augmentation peut être liée avec celle de la quantité d'eau adsorbée entre P/P_0 = 0,05 et P/P_0 = 0,1.

L'intensité de la composante B augmente plus régulièrement entre P/P_0 = 0,044 et P/P_0 = 0,096. Sa position diminue de 1648 à 1640 cm^{-1}, mais cette évolution est certainement un artefact de la décomposition du à la forme et au déplacement de la composante C.

Cette dernière est située entre 1686 cm^{-1} à l'état sec, à 1666 cm^{-1}, à P/P_0 = 0,096. Sa largeur à mi-hauteur est quasiment deux fois plus grande que celles des composantes A et B. Contrairement à ces deux composantes, l'intensité de la composante C reste relativement constante.

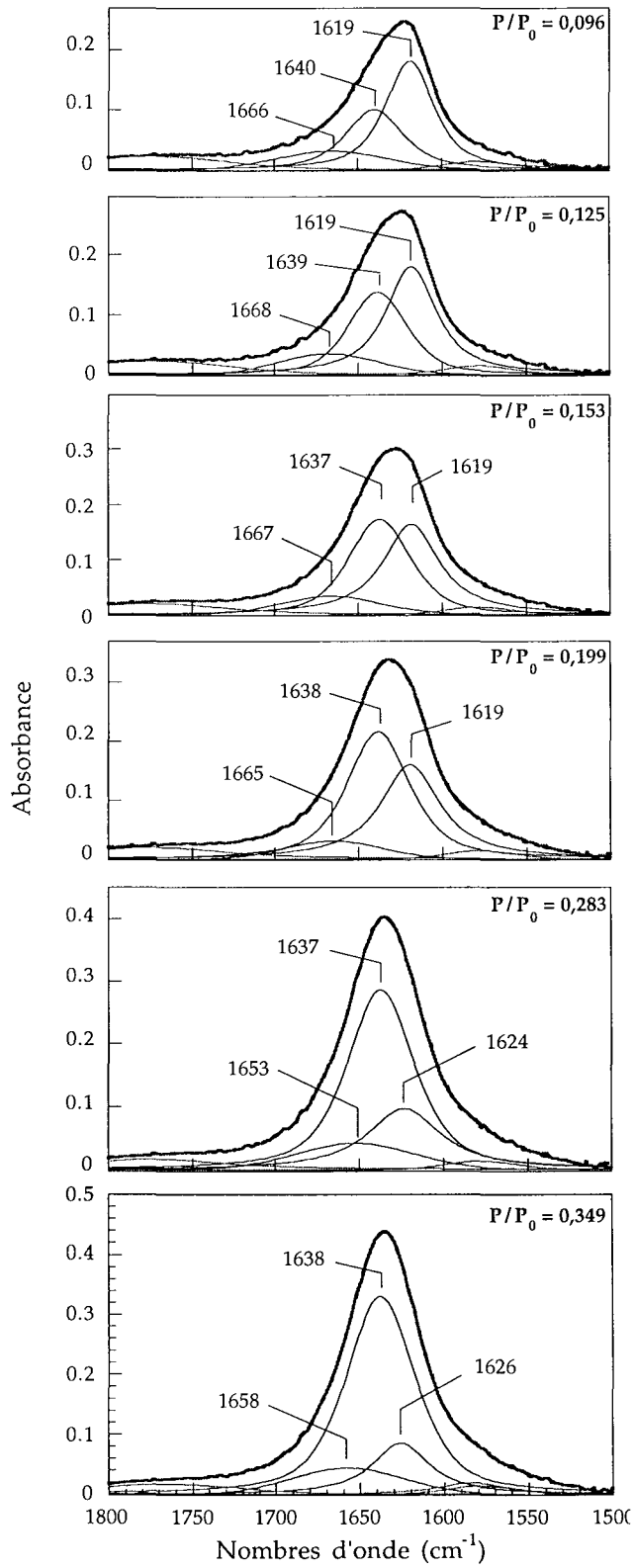


Figure V. 9. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la saponite-Na 0,8 en adsorption à P/P_0 = 0,096 - 0,125 - 0,153 - 0,199 - 0,283 et 0,349.

À partir de P/P_0 = 0,125, l'évolution du massif δ_{H2O} s'explique par l'augmentation de l'intensité de la composante B (Figure V. 9.). Son intensité triple entre P/P_0 = 0,096 et P/P_0 = 0,44. Sa position est située vers 1638 cm^{-1}.

La composante A passe de 1619 à 1624-1626 cm^{-1} entre P/P_0 = 0,199 et P/P_0 = 0,283. Ce déplacement s'accompagne d'une diminution marquée de son intensité.

Les paramètres de la composante C restent constants jusqu'à P/P_0 = 0,283, où sa position diminue de 12 cm^{-1}, et son intensité augmente légèrement.

Les modifications importantes dans la décomposition observées entre P/P_0 = 0,199 et P/P_0 = 0,283 surviennent simultanément avec l'ouverture des feuillets de 10 à 12,2 Å (Figure V. 2.).

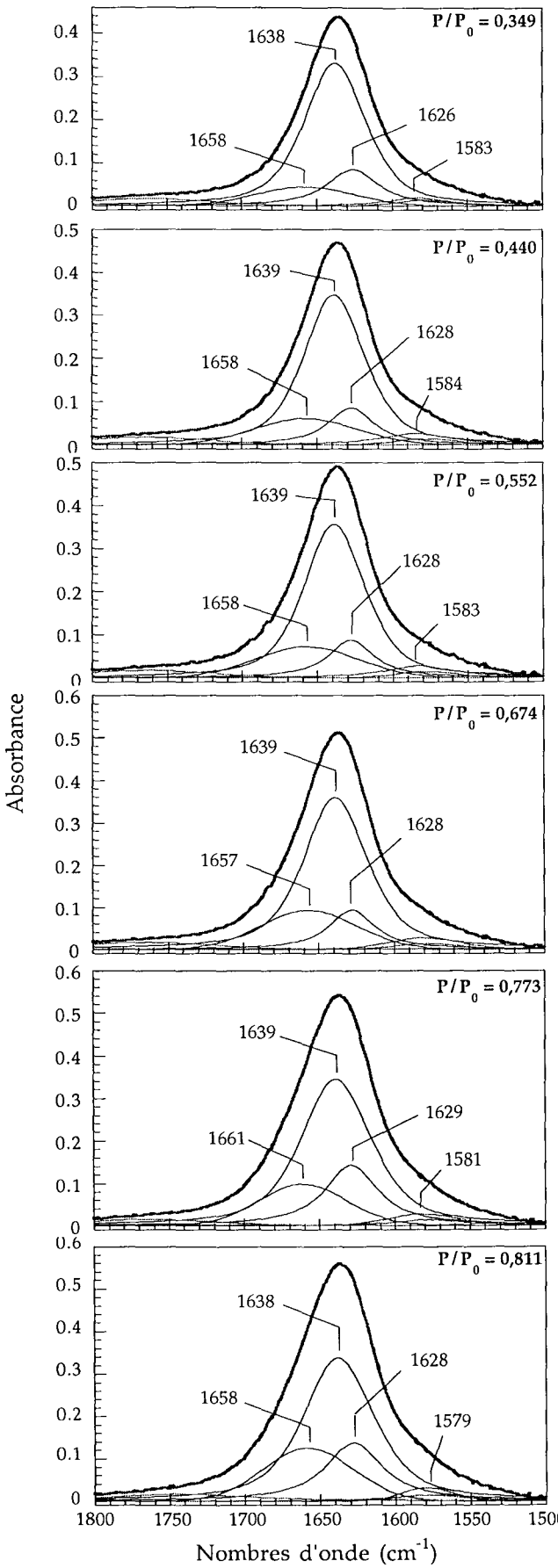


Figure V. 10. : Décompositions du massif δ_{H_2O} pour la saponite-Na 0,8 en adsorption à P/P_0 = 0,34 - 0,44 - 0,55 - 0,67 - 0,77 et 0,81.

À partir de P/P_0 = 0,349, une composante "parasite" vers 1583 cm^{-1} est ajoutée.

Entre P/P_0 = 0,349 et 0,674, les composantes A et B centrées vers 1626-1629 et 1638-1639 cm^{-1} sont peu modifiées (Figure V. 10.). Seule l'intensité de la composante B augmente très légèrement. Elle passe de 0,33 à 0,36. En revanche, l'intensité de la composante C augmente régulièrement avec l'augmentation de P/P_0. Sa position reste autour de 1657-1658 cm^{-1}.

Pour les P/P_0 supérieures à 0,674, l'aire relative des composantes est modifiée. Alors que l'intensité de la composante B n'augmente pas, celle des composantes A et C augmente. En revanche, les positions des différentes composantes ne sont pas modifiées. Ces changements peuvent être liés l'augmentation de la quantité d'eau adsorbée entre P/P_0 = 0,6 et P/P_0 = 0,7.

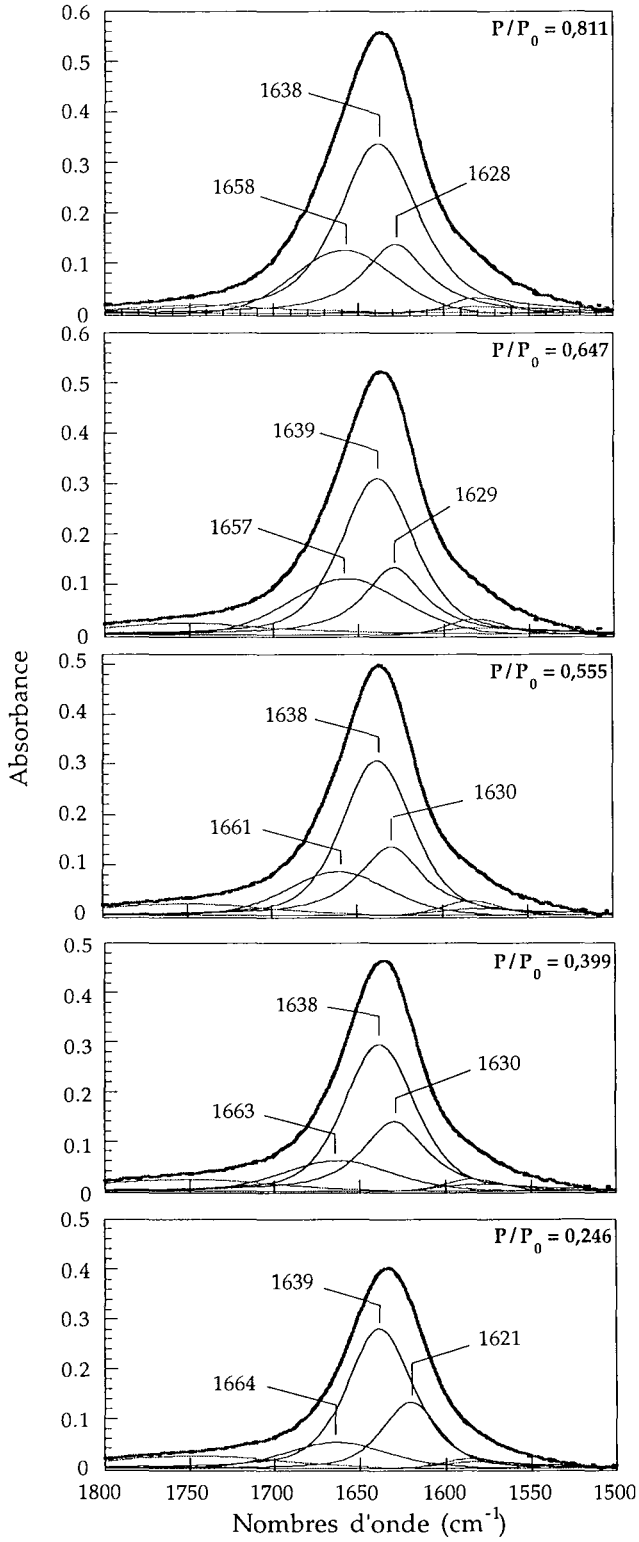


Figure V. 11. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la saponite-Na 0,8 en désorption à P/P_0 = 0,811 - 0,647 - 0,555 - 0,399 et 0,246.

En désorption, la composante A conserve une position relativement élevée, vers 1628-1630 cm^{-1}, jusqu'à P/P_0 = 0,4. Des essais de décomposition ont été menés en fusionnant les deux composantes A et B (vers 1629 et 1638 cm^{-1}), par analogie avec ce qui a été obtenu pour la montmorillonite-Na. En effet, on peut se demander si le déplacement de la composante A ne correspond pas en fait à la disparition d'une composante vers 1620 cm^{-1} au profit de la composante vers 1640 cm^{-1}. La suppression de la composante basses fréquences n'améliore pas sensiblement la qualité de l'ajustement, et l'écart entre les deux composantes est au minimum de 8 cm^{-1}, graphiquement il est donc justifié de conserver la composante A pour toutes les décompositions. Toutefois, à partir du moment où sa position atteint 1628 cm^{-1}, la désignation de composante A n'est pas forcément correcte.

Entre P/P_0 = 0,811 et 0,647, seule l'intensité de la composante B à 1638-1639 cm^{-1} diminue. Puis, pour les P/P_0 inférieures, l'intensité de la composante C diminue également. La position de cette composante augmente de 1658 à 1664 cm^{-1} avec la diminution de la pression relative en vapeur d'eau.

Entre P/P_0 = 0,399 et 0,246, la position de la composante A diminue de 9 cm^{-1}. C'est à partir de cette valeur de P/P_0 que débute la diminution de la distance interfoliaire (Figure V. 2.).

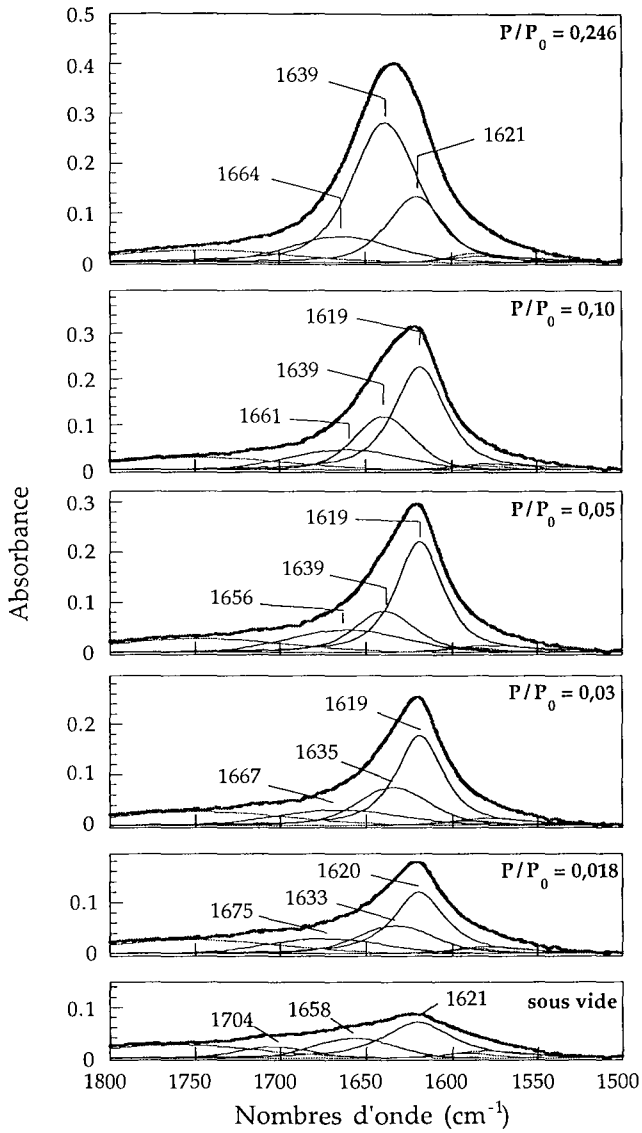


Figure V. 12. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la saponite-Na 0,8 en désorption à P/P_0 = 0,246 - 0,101 - 0,050 - 0,030 - 0,018 et sous vide dynamique.

Avec la diminution en position de 1630 à 1621 cm^{-1}, entre P/P_0 = 0,399 et 0,246, il est à nouveau possible de distinguer clairement la composante A (Figure V. 12.). Dans le même domaine de P/P_0, une nette diminution de l'intensité de la composante B centrée sur 1639 cm^{-1} est observée. Cette diminution se poursuit jusqu'à P/P_0 = 0,05.

En revanche, ce n'est qu'à partir de P/P_0 = 0,05 que l'intensité de la composante A diminue réellement. La diminution de la quantité d'eau adsorbée entre P/P_0 = 0,1 et l'état sec (Figure V. 1.) n'affecte donc pas de manière simultanée toutes les composantes.

La faible intensité de la composante C, ainsi que sa grande largeur à mi-hauteur, font qu'il est difficile de dégager un comportement cohérent pour cette composante. Pour les P/P_0 inférieures à 0,2, elle est séparée en deux, la composante à 1658 cm^{-1} regroupant les composantes B et C .

V. A. 3. 3. Interprétation et discussion.

Évolution de la position du massif δ_{H2O}.

L'évolution de la position du massif δ_{H2O} est en accord avec les observations réalisées sur des saponites-Na (Russell et Farmer, 1964 ; Farmer et Russell, 1971) ou des saponites -Li et -Ca (Suquet et al., 1977 ; Suquet et al., 1982). Comparée à celle de la montmorillonite-Na, elle ne se résume pas à une simple augmentation suivie d'un palier. Elle débute par une diminution de la position entre l'état initial et 4 molécules d'eau par cation, qui correspond à la forte augmentation de la quantité d'eau adsorbée entre P/P_0 =

0,05 et 0,15 (Figure V. 1.). La position à 1622-1620 cm^{-1} indique que les molécules d'eau sont principalement en interaction avec les cations compensateurs. Contrairement à la montmorillonite-Na, l'intensité de la composante A est suffisante pour imposer la position du massif δ_{H2O} jusqu'à des teneurs de 4 molécules d'eau par cation (Figure V. 1.). Cette différence s'explique par l'augmentation beaucoup plus marquée de la quantité d'eau adsorbée pour la saponite-Na que pour la montmorillonite-Na lors de l'ouverture des feuillets. En résumé, l'évolution de la position du massif peut s'interpréter de la manière suivante : sa diminution est due à l'hydratation des cations compensateurs, puis son augmentation correspond au remplissage des espaces disponibles entre les sphères d'hydratation des Na^+, entre 4 et 7 molécules d'eau par cation. Les molécules d'eau entre les sphères d'hydratation forment des liaisons entre elles, ce qui explique le déplacement de la position du massif δ_{H2O}. Pour les teneurs en eau supérieures, la position du massif est stable, et reste proche de la position du massif δ_{H2O} dans l'eau liquide.
La valeur de 4 molécules d'eau par cation apparaît comme un stade particulier dans l'évolution de la position du massif δ_{H2O} de la saponite-Na. Par analogie avec ce qui est observé pour la montmorillonite-Li, cette teneur en eau est attribuée à la mise en place de la première sphère d'hydratation du cation compensateur (voir Tableau I. 9., p 43).

Les décompositions du massif δ_{H2O}.

Une des différences majeures avec les décompositions réalisées sur la montmorillonite-Na est que pour la saponite-Na la composante basses fréquences A, reste distincte de la composante B pour toutes les teneurs en eau. Même si sa position dépasse 1628 cm^{-1}, au delà de $P/P_0 = 0,349$, l'écart reste suffisant pour justifier le maintien de cette composante basses fréquences. Comme pour les résultats obtenus sur la montmorillonite-Cu, le déplacement de cette composante n'est peut être qu'un artefact de la logique de décomposition, fondée en particulier sur des positions libres des différentes composantes. Quoi qu'il en soit, on peut considérer qu'une composante vers 1625 cm^{-1} existe pour tous les états d'hydratation de la saponite-Na.
Son intensité augmente nettement entre 0,044 et 0,062, ce qui est parfaitement en accord avec la première marche décrite par la courbe de gravimétrie d'adsorption d'eau. Par analogie avec les interprétations faites pour les montmorillonites, cette **composante A** est attribuée **aux molécules d'eau en interaction directe avec les cations compensateurs**. La position de cette composante montre que ces molécules d'eau ne subissent pas ou peu d'interactions hydrogène. La distinction de cette population de molécules d'eau même pour des teneurs en eau élevées montre que pour la saponite-Na 0,8, la configuration de

l'ensemble cation + molécules d'eau en interaction directe avec lui [1] est différente de celle obtenue dans la montmorillonite-Na. **On peut supposer que la localisation du cation compensateur imposée par la localisation du déficit de charge en position tétraédrique implique une configuration de sa première "sphère d'hydratation" qui limite les interactions entre les premières molécules d'eau et les autres molécules dites de remplissage.** On peut imaginer une demi sphère d'hydratation au dessus du cation, et une interaction entre le cation et la surface.

Au delà de P/P_0 = 0,15, la **composante B** est la composante principale du massif des vibrations δ_{H2O}. Cette bande est **attribuée à des molécules d'eau de type eau liquide.** La position de cette composante est plus élevée que la composante B de la montmorillonite-Na. Cette différence peut être mise en relation avec la charge des oxygènes du feuillet. En effet, la localisation des déficits de charge en position tétraédrique impose à l'ensemble des oxygènes de la surface une charge négative plus grande que celle portée par les oxygènes basaux de la montmorillonite (Figure I. 20. et 21., p 37 et 38). Il faut donc envisager des interactions entre le feuillet et les hydroxyles des molécules d'eau. Cependant, ces interactions restent limitées car la position de la composante B ne dépasse pas 1639 cm^{-1}, ce qui est dans le domaine des positions rencontrées classiquement pour les molécules d'eau en solution (δ_{H2O} compris entre 1635 et 1640 cm^{-1}).

Les décompositions montrent enfin qu'il existe une composante hautes fréquences vers 1660 cm^{-1}. Cette composante C ne devient réellement significative qu'au delà de P/P_0 = 0,2. En effet, pour les teneurs en eau inférieures à 6 molécules d'eau par cation, elle est trop large pour être totalement indépendante des corrections de ligne de base nécessaires à la décomposition. Cette troisième population de molécules d'eau n'est distinguée que lorsque la distance interfoliaire est de l'ordre de 12,4 Å. Son intensité augmente en particulier lors de la seconde augmentation de la quantité d'eau adsorbée sur la saponite-Na (Figure V. 1.). La première marche entre P/P_0 = 0,05 et 0,15 est clairement en relation avec la solvatation des cations compensateurs, mais la seconde augmentation importante de la quantité d'eau adsorbée implique plutôt une redistribution des différentes composantes entre elles, avec une augmentation conjointe de l'intensité des composantes A et C. L'évolution de ces deux composantes semblent donc liées, et comme la composante A est associée aux molécules d'eau en interaction avec le cation compensateur, la composante C pourrait également avoir un lien avec l'état d'hydratation du cation compensateur. La position hautes fréquences de cette composante C indiquent que ces molécules d'eau subissent des interactions hydrogène plus fortes que celles entre molécules d'eau en solution. Trois attributions sont possibles :

---

[1] Le nombre de molécules d'eau en interaction directe avec le cation compensateur n'est certainement pas égal au nombre de molécules d'eau en interaction avec le cation en solution. Bien qu'il ne soit pas possible de donner un chiffre à partir des résultats de spectroscopie IR, on peut considérer qu'il y a à l'état une couche d'eau 3 ou 4 molécules d'eau en interaction avec le sodium.

⇨ Elles pourraient être incluses dans des complexes de sphère externe. La composante C est alors attribuée aux molécules d'eau qui font le lien entre le cation compensateur et les oxygènes de la surface appartenant à un tétraèdre du type AlO_4, comme celles rencontrées dans des hydrates cristallins localisées entre un cation et un anion. Russell et Farmer (1964) ont fait la même analogie, et cette interprétation est également envisagée pour des saponites -Li et Ca, par Suquet et al. (1977, 1982).

⇨ Il est également possible que les cations compensateurs se "détachent" de la surface, et permettent alors à des molécules d'eau d'être en interaction seulement avec les oxygènes basaux au niveau des tétraèdres AlO_4. Cette seconde possibilité semble moins probable, si l'on tient compte des simulations numériques réalisées par Chang et al. (1998) représentées sur la figure IV. 50.

⇨ La dernière attribution envisagée correspond à la configuration III du schéma proposé par Yariv (1992), avec une molécule d'eau qui vient en interaction avec l'hydroxyle libre d'une molécule d'eau appartenant à la première sphère d'hydratation du cation (Figure I. 22., p 38). Une telle configuration est en accord avec le concept de chaînes de molécules d'eau envisagé par Farmer et Russell (1964 , 1971). Cette troisième configuration ne pourrait se mettre en place qu'avec la formation de complexes de sphère externe, donc avec une augmentation du nombre de molécules d'eau en interaction avec la cation, ce qui expliquerait l'augmentation conjointe de l'intensité de la composante A.

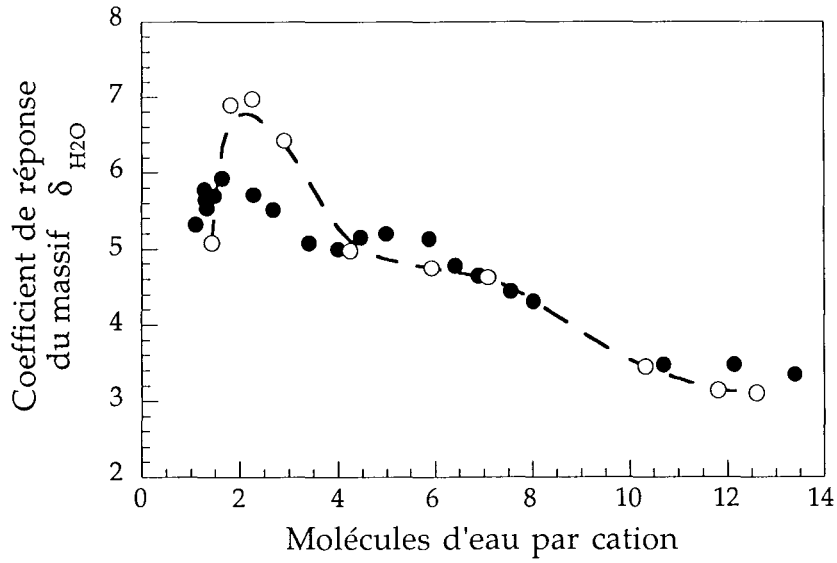


Figure V. 13. : Évolution du coefficient de réponse (CR) du massif des vibrations δ_{H2O} en adsorption (●) et en désorption (○), pour la saponite-Na 0,8

À partir des décompositions, il est possible de calculer le Coefficient de Réponse (CR) de l'ensemble de ces trois composantes δ_{H2O} (Figure V. 13.). En accord avec les observations de Russell et Farmer (1964), la valeur du CR augmente avec la diminution de la teneur en eau de l'échantillon. Ces auteurs constatent en effet qu'une diminution par

huit de la quantité d'eau adsorbée n'implique qu'une diminution par deux de l'intensité du massif δ_{H2O}. Toutefois, le CR diminue pour des teneurs en eau inférieures à 2 molécules d'eau par cation. Il est possible d'expliquer ces valeurs en considérant que pour les premiers états d'hydratation, les molécules d'eau sont en majorité adsorbées sur les surfaces externes. Compte tenu de la quantité d'eau adsorbée, les caractéristiques de cette eau de surface sont proches de celles de l'eau interlamellaire.
En adsorption, il est difficile de distinguer des étapes. En revanche, en désorption, une rupture de pente est visible entre 2 et 4 molécules d'eau par cation. Pour les teneurs en eau supérieures, l'évolution du CR est identique à celle obtenue en adsorption. La rupture de pente correspond à la diminution de la teneur en eau de l'échantillon entre P/P_0 = 0,1 et P/P_0 = 0,05, et dans une moindre mesure au début de la fermeture des feuillets. Cette observation tendrait à montrer que l'évolution du CR dépend plus des liaisons hydrogène entre molécules d'eau que de l'évolution de l'espace interlamellaire.

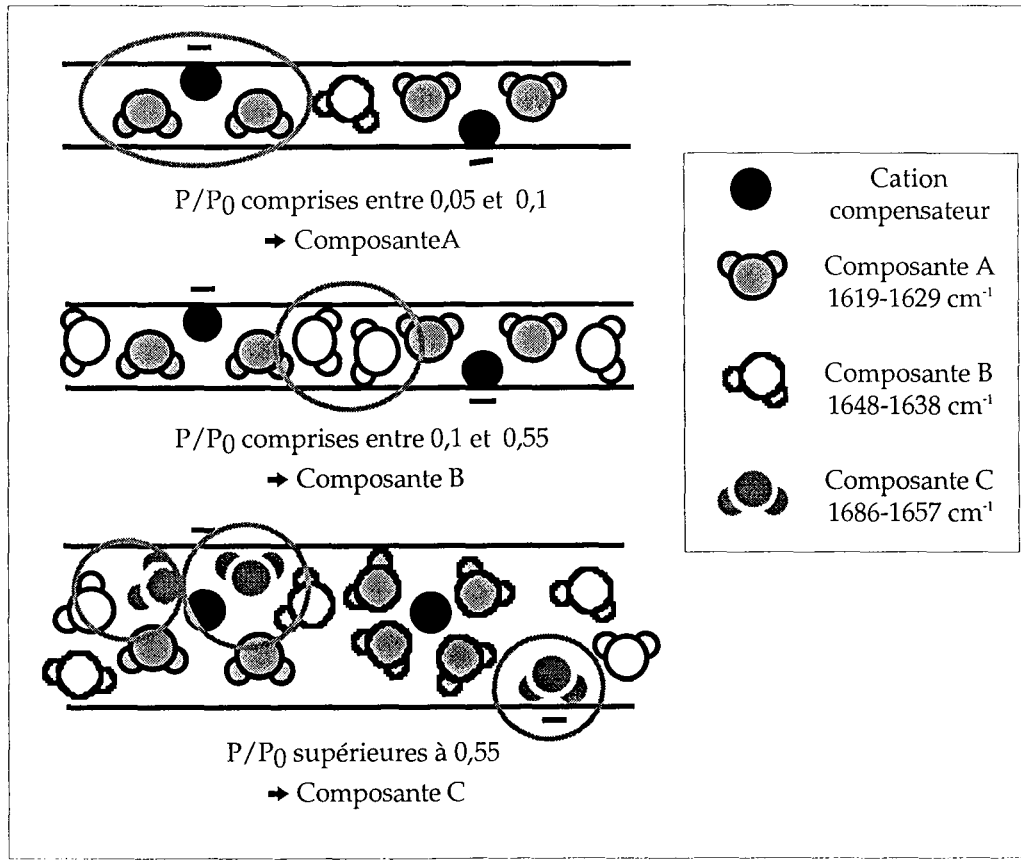


Figure V. 14. : Schématisation de l'organisation des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire de la saponite-Na 0,8.

L'évolution des trois composantes en fonction de la teneur en eau de l'échantillon permet de proposer une schématisation de l'hydratation de l'espace interfoliaire (Figure V. 14.). L'évolution de la distance interfoliaire montre que la première phase de l'hydratation de la saponite-Na 0,8 concerne seulement la surface externe des particules. Ceci explique

pourquoi les deux composantes A et B augmentent simultanément et de manière régulière avec la teneur en eau entre l'état initial et P/P_0 = 0,05. Au delà de cette valeur de P/P_0, et compte tenu de l'incertitude des données de diffraction des rayons X, on considère que les cations compensateurs interlamellaires s'hydratent, d'où l'augmentation marquée de l'intensité de la composante A. D'après Farmer et Russell (1964), cette hydratation est homogène selon le sens défini au chapitre précédent. La première population de molécules d'eau est donc en interaction avec le cation compensateur. Le Na^+ est supposé être localisé à l'aplomb du site de substitution tétraédrique (Farmer et Russell, 1971 ; Rausell-Colom et al., 1980 ; Chang et al., 1998). Les molécules d'eau associées avec le cation compensateur sont relativement libres de toute interaction hydrogène. Avec l'augmentation de la teneur en eau, les espaces disponibles entre les sphères d'hydratation des cations se remplissent. Il peut alors y avoir comme pour la montmorillonite-Na des interactions entre ces molécules d'eau de remplissage et les premières molécules d'eau adsorbées, d'où le déplacement de la position de la composante A. Toutefois, comme on l'a déjà indiqué, le déplacement de cette composante peut s'interpréter comme la disparition d'un signal basses fréquences vers 1620 cm^{-1}, au profit d'une composante vers 1630 cm^{-1}. Par rapport à la montmorillonite-Na, il semble quand même possible de continuer à distinguer une population de molécules d'eau en interaction avec les cations compensateurs, différente des molécules d'eau de remplissage. On passe d'un système avec deux composantes à 1645 et 1630 cm^{-1}, à un système avec trois composantes à 1660, 1640 et 1630 cm^{-1}. La troisième population de molécules d'eau se met en place au delà de P/P_0 = 0,55. Ces molécules d'eau se situent entre la surface et le cation compensateur, en interaction avec les molécules d'eau de la première sphère d'hydratation des cations ou seulement en contact avec la surface (Figure V. 14.). Même si cette schématisation permet de rendre compte de l'évolution des différentes composantes, il subsiste deux points à éclaircir qui sont l'attribution de la composante C, et également l'existence d'une composante "A" pour les teneurs en eau les plus élevées.

V. A. 4. Le massif des vibrations d'élongation des molécules d'eau ν_{H2O}.

Par rapport aux montmorillonites, et plus généralement par rapport aux minéraux dioctaédriques, les vibrations d'élongation des hydroxyles du réseau sont situées à des nombres d'onde plus grands. Le recouvrement avec le massif des vibrations ν_{H2O} est donc moins gênant, au moins pour les premiers stades de l'hydratation. Les études présentées dans la littérature font apparaître l'existence d'au moins deux populations de molécules d'eau : l'une en interaction avec les cations compensateurs, et plus ou moins en interaction avec la surface ; et une autre dite de remplissage (Farmer et Russell, 1971 ; Suquet et al., 1977). Toutes les interprétations rencontrées dans la littérature sont fondées sur

l'interaction des molécules d'eau entre elles, sous forme de "chaînes" de molécules d'eau. Le domaine des vibrations ν_{H2O} permet également de déterminer la symétrie de ces molécules d'eau, en appliquant le protocole de deutération partielle de Prost (1975) (Suquet et al, 1977 ; Suquet et al., 1982). Enfin, les auteurs s'accordent tous sur la possibilité d'interactions hydrogène entre les molécules d'eau et les oxygènes de la surface.

V. A. 4. 1. Résultats expérimentaux.

Sur le spectre initial enregistré sous vide dynamique, deux composantes attribuées aux vibrations ν_{OH} sont observées (Figure V. 15.). La composante la plus intense centrée sur 3677 cm^{-1} est attribuée aux hydroxyles de structure "type talc", OH_{MgMgMg}. La composante hautes fréquences, vers 3710 cm^{-1} est attribuée aux mêmes OH, mais dont la vibration d'élongation est perturbée par la présence du cation compensateur Na (Suquet et al, 1982 ; Chevalier et al. 1994 ; Russell et Fraser, 1994 ; Pelletier et al, 1999). Malgré le décalage de ces bandes par rapport aux vibrations ν_{OH} des montmorillonites, l'augmentation de l'intensité des bandes de vibration d'élongation des molécules d'eau adsorbées rend rapidement leur analyse délicate (Figure V. 16.). L'examen de l'évolution des composantes attribuées aux hydroxyles du réseau est abordé plus en détail à la fin de ce chapitre.

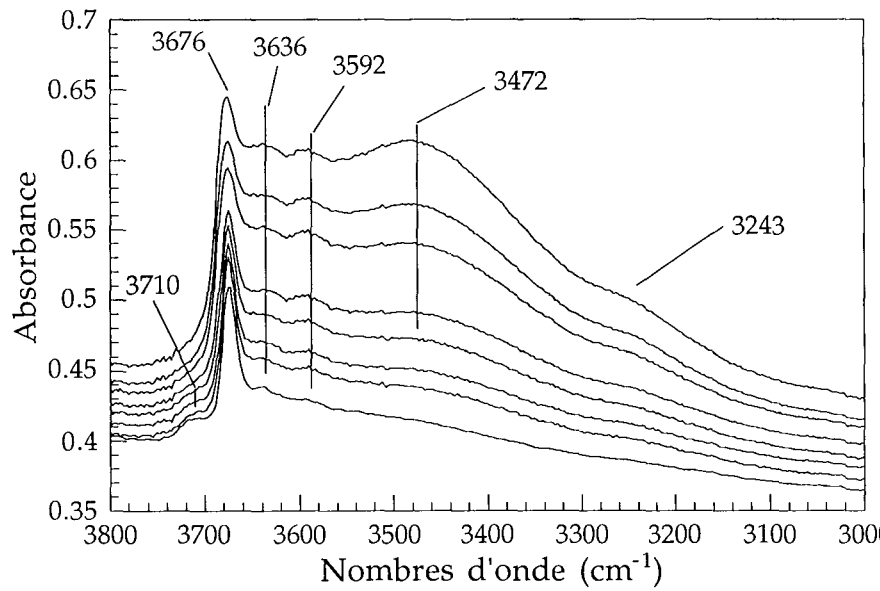


Figure V. 15. : Évolution du massif des vibrations ν_{H2O} pour la saponite-Na 0,8 en adsorption, avec de bas en haut, sous vide dynamique, P/P_0 = 0,016 - 0,022 - 0,036 - 0,044 - 0,062 - 0,074 et 0,096.

Entre l'état initial et P/P_0 = 0, 96, trois composantes ν_{H2O} situées vers 3636, 3592 et 3472 cm^{-1} sont distinguées (Figure V. 15.). L'épaulement vers 3243 cm^{-1} est attribué à

l'harmonique du massif des vibrations δ_{H2O}. Au delà de P/P_0 = 0,125, seule une composante hautes fréquences est observée vers 3628 cm^{-1}. La partie centrée initialement vers 3472 cm^{-1} devient la plus intense, et son maximum se déplace de 50 cm^{-1} vers des nombres d'onde plus petits (Figure V. 16.). Il semble que l'intensité de l'épaulement vers 3243 cm^{-1} augmente pour les plus fortes teneurs en eau.

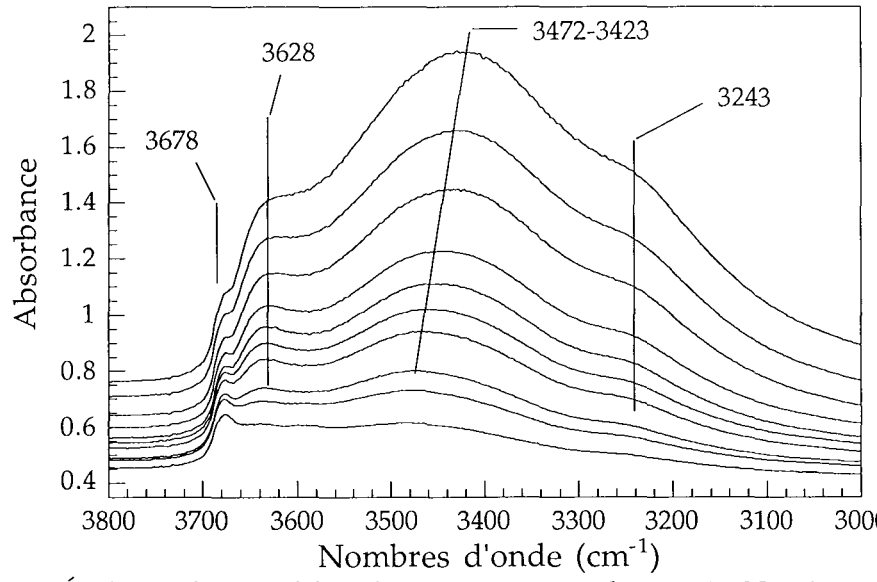


Figure V.16. : Évolution du massif des vibrations ν_{H2O} pour la saponite-Na 0,8 en adsorption, avec de bas en haut, P/P_0 = 0,096 - 0,153 - 0,199 - 0,283 - 0,349 - 0,552 - 0,674 - 0,724 et 0,811.

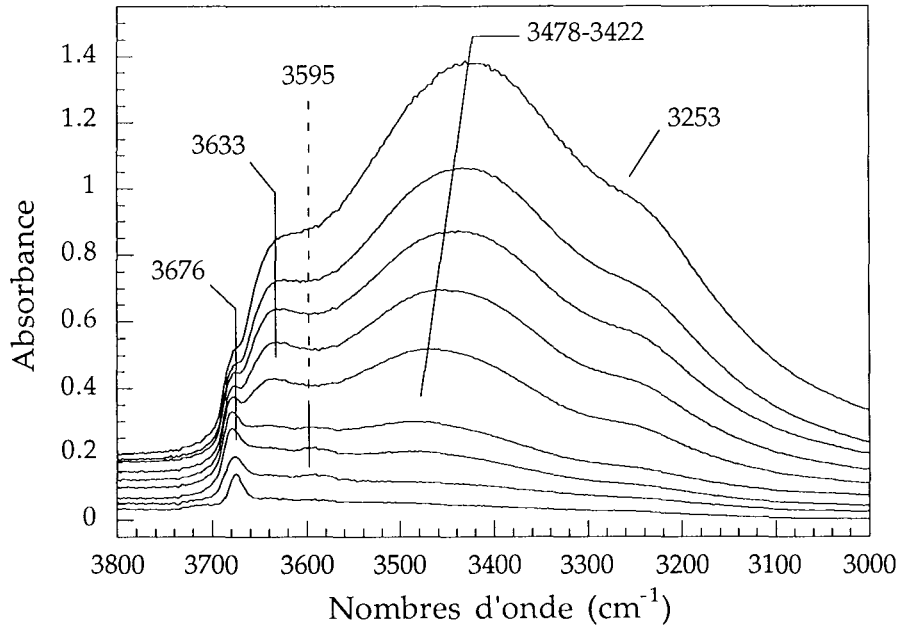


Figure V.17. : Évolution du massif des vibrations ν_{H2O} pour la saponite-Na 0,8 en désorption, avec de haut en bas, P/P_0 = 0,811 - 0,65 - 0,55 - 0,40 - 0,25 - 0,10 - 0,05 - 0,02 et sous vide dynamique.

En désorption, une évolution identique à celle observée en adsorption est obtenue (Figure V. 17.). La composante principale du massif ν_{H2O} se déplace de 3478 à 3422 cm^{-1} avec la diminution de P/P_0. Pour les spectres enregistrés à des P/P_0 inférieures à 0,1, il est de nouveau possible de distinguer les deux composantes hautes fréquences. Aucune différence significative n'est observée entre le spectre initial et le spectre final dans le domaine des vibrations ν_{H2O}.

V. A. 4. 2. Soustractions spectre à spectre.

L'examen des soustractions spectre à spectre permet de distinguer 3 étapes dans l'évolution du massif des vibrations ν_{H2O} et ν_{OH} (Figure V. 18.). La première étape est caractérisée par des modifications vers 3684, 3630, 3590 et 3470 cm^{-1} entre l'état initial et $P/P_0 = 0,12$.

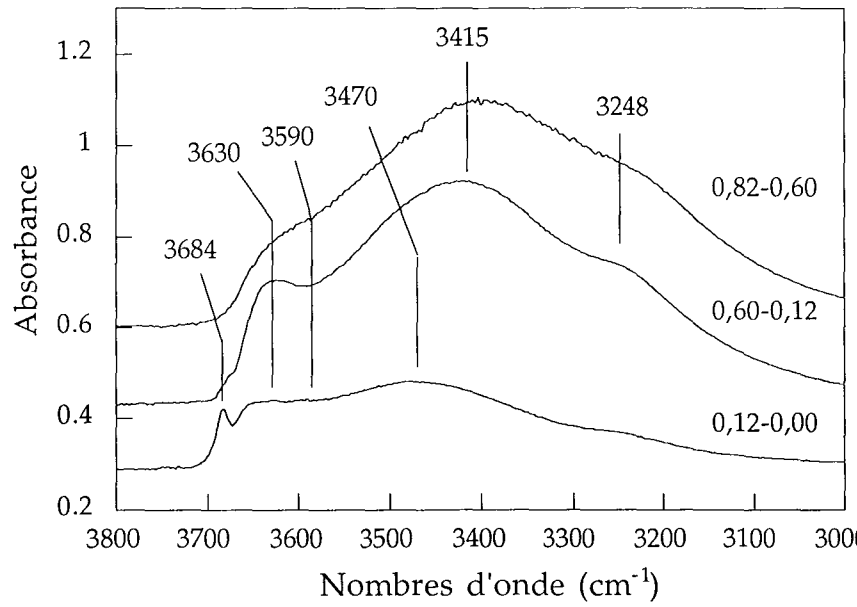


Figure V. 18. : Soustractions spectre à spectre du domaine des vibrations ν_{OH} et ν_{H2O} pour la saponite-Na 0,8 en adsorption. Les valeurs à droite des courbes indiquent les P/P_0 des spectres soustraits.

Dans la deuxième étape, entre $P/P_0 = 0,12$ et $P/P_0 = 0,60$, il n'est pas possible de distinguer des modifications vers 3684 et 3590 cm^{-1}. En revanche, il existe toujours une augmentation marquée du signal vers 3630 cm^{-1}. Par rapport à l'évolution des spectres pour les P/P_0 inférieures, l'augmentation du signal se fait surtout vers 3415 et 3248 cm^{-1}. La dernière étape, pour les P/P_0 comprises entre 0,6 et 0,82, se caractérise par une diminution des modifications dans la zone hautes fréquences du massif ν_{H2O}, et une augmentation du signal toujours vers 3415 et 3248 cm^{-1}. Les modifications dans le domaine basses

fréquences du massif ν_{H2O} sont plus marquées pour la dernière étape que pour l'étape précédente.

L'observation des spectres expérimentaux et des soustractions spectre à spectre montre qu'il existe au minimum quatre composantes attribuables à des vibrations ν_{H2O}, respectivement centrées vers 3630, 3590, 3470-3410 et 3250 cm^{-1}. En ce qui concerne les modifications vers 3684 cm^{-1}, il n'est pas possible de les attribuer sans ambiguïté à des vibrations de molécules d'eau à cause du recouvrement avec le massif des vibrations ν_{OH}. Les résultats de spectroscopie Raman montrent que les vibrations ν_{OH} subissent également des modifications en fonction de l'état d'hydratation de l'échantillon (Pelletier et al., 1999). Prost (1975) distingue également deux composantes hautes fréquences vers 3540-3580 et 3630-3640 cm^{-1} sur des hectorites saturées par les cations Li^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} et Ba^{2+}. Ces bandes sont observées pour les autres échantillons (hectorites -Na^+, -K^+ et -Cs^+) après refroidissement à -125 °C. Il signale que ces deux composantes sont dichroïques. Sur une saponite-Ca de charge 0,9, Suquet et al. (1977) ne distingue qu'une seule composante hautes fréquences vers 3630-3640 cm^{-1}. En revanche, ils confirment le caractère dichroïque de cette composante, et comme Prost (1975), ils en déduisent que les hydroxyles correspondant à cette composante sont orientés perpendiculairement au plan (a,b) du feuillet.

V. A. 4. 3. Décompositions du massif des vibrations ν_{H2O}.

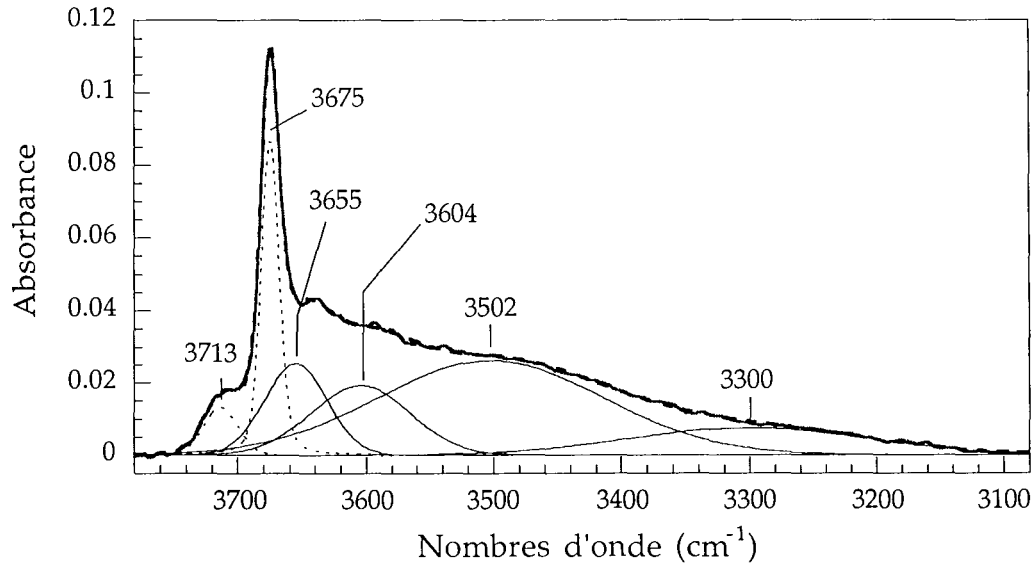


Figure V. 19. : Décomposition du massif des vibrations ν_{OH} et ν_{H2O} pour la saponite-Na 0,8 en adsorption sous vide dynamique.

Compte tenu des observations faites précédemment, la décomposition du domaine des vibrations ν_{H2O} nécessite l'introduction de deux composantes hautes fréquences à

3655 et 3604 cm^{-1}, d'une composante principale vers 3500 cm^{-1}, et d'une composante basses fréquences vers 3300 cm^{-1} (Figure V. 19.). La décomposition du spectre initial nécessite également l'utilisation de composantes attribuées aux vibrations ν_{OH} des hydroxyles du réseau, à 3713 et 3675 cm^{-1}. Il faut souligner que les deux composantes à 3500 et 3300 cm^{-1} ont une largeur à mi-hauteur de plus de 200 cm^{-1}.

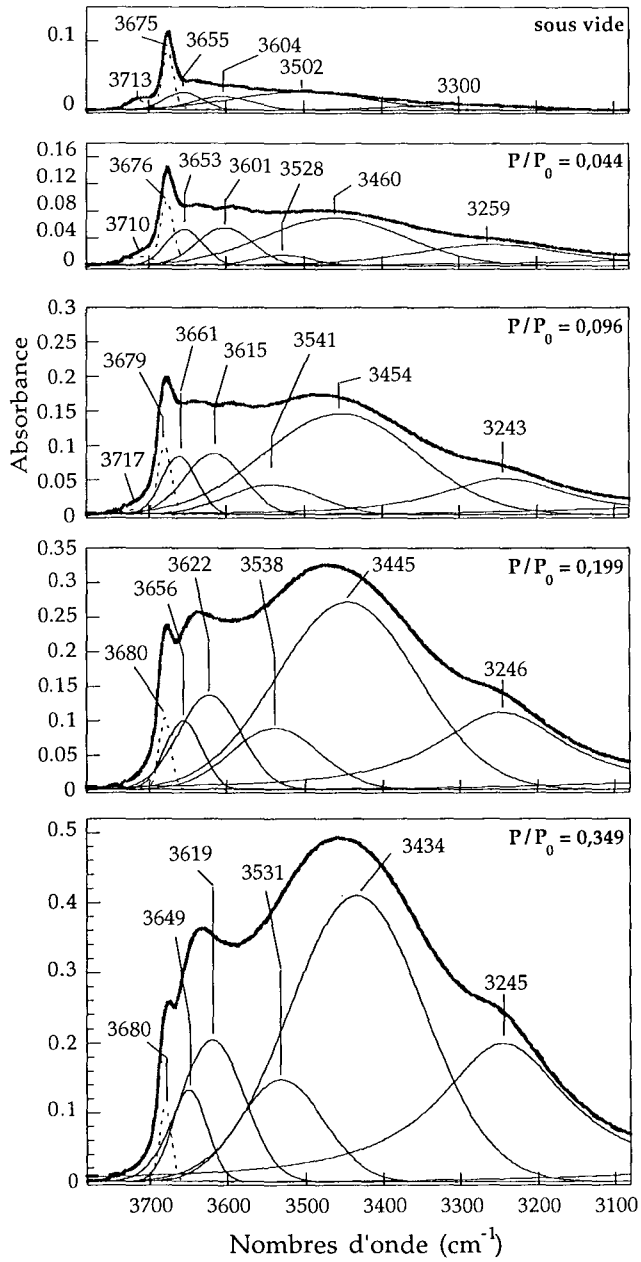


Figure V. 20. : Décompositions du massif des vibrations ν_{OH} et ν_{H2O} pour la saponite-Na 0,8 en adsorption, sous vide dynamique, et pour P/P_0 = 0,044 - 0,096 - 0,199 et 0,349.

Une telle largeur à mi-hauteur limite forcément la signification de l'ensemble des décompositions. De plus, avec l'augmentation de la quantité d'eau adsorbée, la largeur à mi-hauteur de la composante vers 3245 cm^{-1} dépasse 350 cm^{-1} à P/P_0 = 0,06. Comme pour les montmorillonites, cette région du spectre est particulièrement sensible aux corrections de ligne de base, ce qui explique qu'il est parfois nécessaire d'introduire une composante supplémentaire vers 3150 cm^{-1} pour rendre compte de la forme du pied du massif (Figure V. 20.). Il apparaît donc difficile de tirer des informations précises des décompositions non seulement pour la partie basses fréquences du domaine des vibrations ν_{H2O}, mais également pour les composantes hautes fréquences.

Même si pour la décomposition du spectre enregistré sous vide, la composante vers 3530-3540 cm^{-1} n'est pas présente, on retrouve les composantes qui constituent les doublets n°1 et 2 distingués lors de la décomposition du massif ν_{D2O} de la montmorillonite-Li.

Par analogie, les composantes à 3661-3649 cm^{-1} et à 3528-3541 cm^{-1} constituent le doublet n°1 ; et les composantes à 3601-3622 cm^{-1} et à 3502-3434 cm^{-1} constituent le doublet n°2.

Comme les composantes du doublet n°1 sont attribuées aux vibrations ν_{H2O} des molécules d'eau associées aux cations voisins des substitutions tétraédriques, leur intensité devrait être plus grande que sur les spectres de la montmorillonite-Li. Or, même si les soustractions spectre à spectre montrent qu'entre l'état initial et P/P_0 = 0,12 les modifications du signal dans le domaine hautes fréquences sont aussi intenses que celles observées vers 3470 cm^{-1}, l'intensité de ces composantes est moins forte que ce qui pouvait être attendu, en particulier pour les états d'hydratation les plus faibles. Les composantes du doublet n°2 ont un comportement proche de celui des composantes équivalentes observées sur la montmorillonite-Li. L'intensité des composantes à 3604-3622 cm^{-1} et à 3460-3434 cm^{-1} augmente, et la position de la composante la plus intense diminue avec la teneur en eau de l'échantillon.

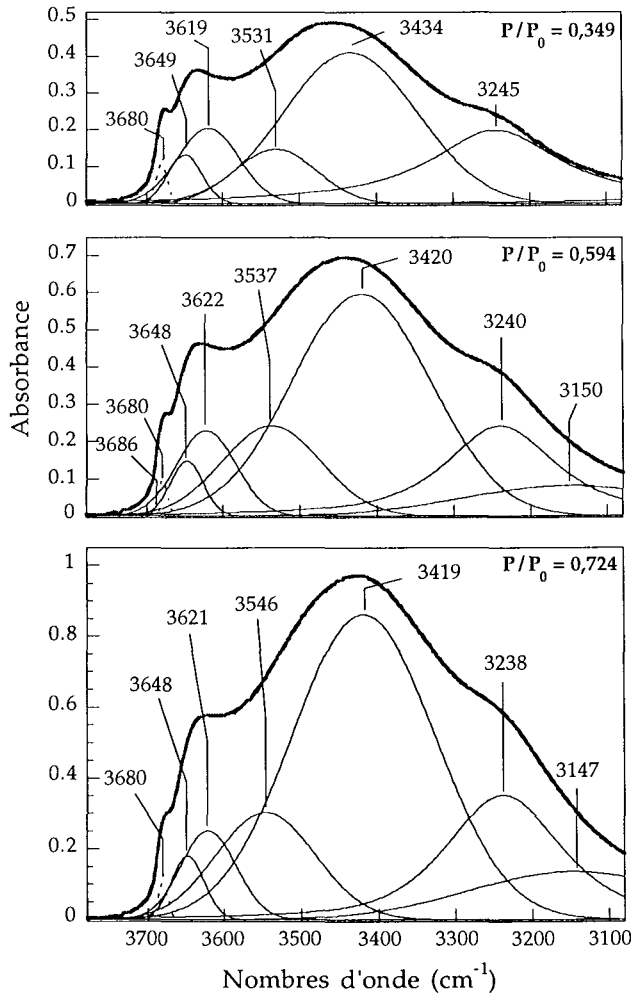


Figure V. 21. : Décompositions du massif des vibrations ν_{OH} et ν_{H2O} pour la saponite-Na 0,8 en adsorption, pour P/P_0 = 0,349 - 0,594 et 0,724.

Dans les décompositions réalisées entre P/P_0 = 0,35 et 0,72 les deux composantes hautes fréquences sont toujours nécessaires pour obtenir un bon ajustement du spectre expérimental. Les positions de ces composantes (3650-3660 et 3600-3620 cm^{-1}) sont inférieures à celles des composantes correspondantes pour la montmorillonite-Li (3685-3660 et 3640-3620 cm^{-1}). L'intensité de la composante à 3531-3546 cm^{-1} augmente, alors que celle de l'autre composante du doublet n°1 à 3648 cm^{-1} reste relativement constante. La composante principale vers 3434-3419 cm^{-1} devient de plus en plus intense avec l'augmentation de la teneur en eau (Figure V. 21.). Comme le suggère les soustractions spectre à spectre, l'aire relative du signal basses fréquences augmente légèrement à partir de P/P_0 = 0,6.

Les décompositions obtenues en désorption n'apportent pas d'informations supplémentaires.

V. A. 4. 4. Interprétations et discussion.

En plus d'une ou de deux composantes basses fréquences, il est nécessaire d'introduire quatre composantes pour obtenir un bon ajustement des spectres expérimentaux, situées globalement vers 3655, 3620, 3540 et 3460-3420 cm^{-1}. Il n'existe pas dans la littérature d'étude approfondie sur le domaine des vibrations de valence d'une saponite-Na de charge équivalente. Toutefois, le protocole de deutération partielle exploité par Prost (1975) a été mis en oeuvre par Suquet et al. (1977), et Suquet (1978) sur une saponite-Ca de charge 0,9. Pour une teneur de 15,8 molécules d'eau par Ca^{2+}, obtenue en plaçant l'échantillon dans une humidité relative de 50%, Suquet (1978) distingue 3 composantes vers 3620, 3410 et 3250 cm^{-1}. Ces positions sont similaires à celles trouvées pour la saponite-Na aux P/P_0 supérieures à 0,6, ce qui correspond à des teneurs supérieures à 8 molécules d'eau par Na^+. En revanche, Suquet (1978) ne distingue pas deux composantes hautes fréquences lorsque la saponite-Ca est mise sous vide, mais une composante vers 3640 cm^{-1}, et une autre vers 3410 cm^{-1}. Dans l'interprétation de Suquet et al. (1977) et de Suquet (1978), toutes les bandes sont attribuées à des vibrations d'élongation d'hydroxyles de molécules d'eau découplés. Dans la saponite-Ca déshydratée, les molécules d'eau sont associées avec le cation compensateur selon un empilement Va (Suquet, 1978). Elles ont un hydroxyle engagé dans une liaison hydrogène avec le feuillet, et qui est orienté vers la surface du feuillet. L'autre hydroxyle est dirigé parallèlement au plan (a,b) du feuillet, et il ne contracte pas de liaison hydrogène. Ces deux hydroxyles donnent respectivement les bandes à 3410 et 3640 cm^{-1}. Dans le cas de la saponite-Na aux faibles teneurs en eau, cette attribution ne peut pas être conservée car à chaque déficit de charge est associé un cation compensateur qui aura tendance à se localiser au niveau du tétraèdre AlO_4 (voir les résultats de simulation numérique présentés à la figure IV. 52.). Il semble peu probable, au moins pour les états les moins hydratés, d'avoir une relation directe entre les oxygènes du feuillet et les OH des molécules d'eau. Suquet (1978) signale d'ailleurs cette différence entre la saponite-Ca et la saponite-Na (Suquet, 1978, p 123). Dans une saponite-Mg, Farmer et Russell (1971) distinguent une composante à 3535 cm^{-1} attribuée aux hydroxyles des molécules d'eau dirigés vers la surface du feuillet et en interaction avec des oxygènes basaux voisins d'une substitution tétraédrique. **Par rapport aux résultats de la littérature, la décomposition réalisée dans la présente étude comporte donc une composante supplémentaire vers 3655 cm^{-1}, présente même pour les plus forts états d'hydratation.**

Considérons dans un premier temps les composantes basses fréquences du massif. Leurs intensités augmentent réellement pour les états d'hydratation supérieures à P/P_0 = 0,1, et leurs aires relatives augmentent pour les derniers états d'hydratation. La comparaison des soustractions spectre à spectre obtenues entre l'état initial et le spectre enregistré à une teneur en eau de 12 molécules d'eau par cation entre la montmorillonite-

Na et la saponite-Na montrent que l'allure des modifications du massif sont les mêmes pour les deux échantillons dans le domaine compris entre 3400 et 3000 cm^{-1} (Figure V. 22.).

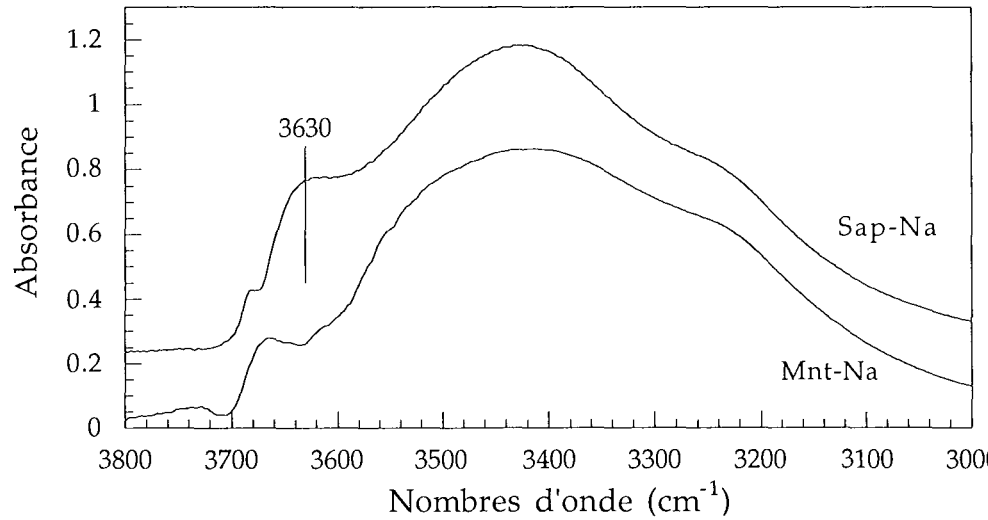


Figure V. 22. : Soustractions spectre à spectre entre l'état initial et le spectre enregistré pour une teneur en eau de 12 molécules d'eau par cation, pour la montmorillonite-Na en bas et la saponite-Na 0,8 en haut.

Les attributions envisagées pour la montmorillonite restent valables pour la saponite. **Une grande partie de ce signal basses fréquences doit être attribuée à la présence de la première harmonique des bandes δ_{H2O}.** Compte tenu de l'existence d'une composante δ_{H2O} hautes fréquences, et du fait que l'aire relative des composantes ν_{H2O} basses fréquences augmentent légèrement à partir de $P/P_0 = 0,6$, il n'est pas impossible qu'une partie de ce signal soit également attribuable à des vibrations ν_{H2O} de molécules d'eau ayant leur deux hydroxyles engagés dans des liaisons hydrogène. Cependant, la première attribution proposée reste la plus probable.

En ce qui concerne la composante principale dont la position passe de 3502 à 3419 cm^{-1}, ses paramètres (largeur à mi-hauteur et intensité) sont si grands par rapport aux autres composantes que la validité des décompositions est remise en question. Suquet (1978) a répertorié que sur 32 atomes d'hydrogènes appartenant à des molécules d'eau situées dans l'espace interlamellaire d'une saponite-Ca, et en s'inspirant d'une organisation proposée pour l'espace interfoliaire d'une vermiculite-Mg, il existe 28 types de liaisons hydrogène différentes, qui peuvent être regroupées en 5 catégories principales. L'existence d'une composante très large comme la composante principale n'est donc pas surprenante. Il est probable que cette composante contienne elle même plusieurs sous composantes. Cependant, les résultats expérimentaux et la démarche appliquée pour la décomposition du massif ne permettent pas d'introduire des composantes supplémentaires sans justification.

Comment attribuer cette composante ? Dans le cas de la montmorillonite-Li, elle a été associée à une composante ν_{H2O} hautes fréquences vers 3645-3625 cm^{-1}. Par analogie, dans le cas de la saponite-Na 0,8, il est possible de lui associer la composante vers 3620 cm^{-1}. Initialement cette composante est plutôt située vers 3600 cm^{-1} pour les premiers états d'hydratation. Ces positions peuvent s'expliquer d'une part, par la largeur de la composante principale vers 3500 cm^{-1}, et d'autre part, par l'absence de la composante à 3530-3540 cm^{-1} qui n'est pas utilisée pour la décomposition du spectre enregistré sous vide. Quoi qu'il en soit, ces deux composantes forment un doublet équivalent au doublet n°2 défini pour la montmorillonite-Li. **Les deux composantes vers 3620 et 3460-3420 cm^{-1} sont donc attribuées respectivement aux vibrations ν_3 et ν_1 de molécules d'eau de symétrie Cs, engagées dans des complexes 1:1.** Avec l'augmentation de la teneur en eau, il existe de plus en plus de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau, ce qui explique la diminution de la position de la composante principale. Par ailleurs, la position de la composante hautes fréquences qui lui est associée indique que le second hydroxyle de ces molécules d'eau est relativement libre de toute interaction. Comme pour la montmorillonite-Li, il n'est pas possible de savoir si ces molécules d'eau appartiennent à des clusters d'eau localisés entre les sphères d'hydratation des cations compensateurs, où si elles sont incluses dans des chaînes de molécules d'eau comme dans la configuration proposées par Farmer et Russell (1971). Avec l'augmentation de la teneur en eau, la position de cette composante s'approche de plus en plus de la position du massif ν_{H2O} de l'eau liquide. Cette attribution ne correspond pas à celle proposée par Suquet (1978) qui attribue la bande vers 3420 cm^{-1} dans une saponite-Ca, à des OH de molécules d'eau en interaction avec les oxygènes basaux de la surface voisins d'un tétraèdre du type AlO_4. Compte tenu des remarques effectuées plus haut sur la possibilité que cette composante en regroupe plusieurs, une partie du signal de cette composante peut être attribuée à des hydroxyles de molécules d'eau en interaction avec les oxygènes basaux. Dans le cas de la saponite, Farmer et Mortland (1966), et Farmer et Russell (1971) ont montré l'existence d'interactions directes entre les molécules d'eau et la surface. De plus, sur une saponite-Mg déshydratée à 30°C, ce qui d'après Farmer et Russell (1971) correspond au stade $Mg(H_2O)_3$, une composante vers 3330 cm^{-1} est observée. De même, sur la saponite-Ca, Suquet (1978) envisage l'existence d'une bande ν_{HOD} entre 2510 et 2410 cm^{-1}, soit une composante ν_{H2O} entre 3410 et 3270 cm^{-1}. Pour les états d'hydratation obtenus pour des P/P_0 supérieures à 0,6, **une partie de la composante principale à 3420 cm^{-1} peut être attribuée à des vibrations d'élongation d'hydroxyles de molécules d'eau en interaction hydrogène avec les oxygènes de la surface voisins d'une substitution Si/Al.** Une nouvelle série de décomposition pourrait être effectuée en scindant cette bande en deux composantes élémentaires aux plus fortes teneurs en eau.

Reste à attribuer les deux composantes vers 3655 et 3530-3545 cm^{-1}. Les décompositions effectuées sur la saponite-Na 0,8 montrent qu'il est possible de distinguer ces deux composantes hautes fréquences pour tous les spectres enregistrés, quelle que soit la teneur en eau de l'échantillon, là où Suquet (1978) n'en distingue qu'une seule. La qualité et le nombre des spectres enregistrés pour la saponite-Na explique pourquoi plus de composantes sont mises en évidence au sein du massif des vibrations ν_{H2O} par rapport à celles trouvées par Suquet (1978). L'intensité de la composante à 3530-3545 cm^{-1} augmente régulièrement avec la quantité d'eau adsorbée, même pour les P/P_0 supérieures à 0,3 (Figure V. 21.). Dans le cas de la montmorillonite-Li, ces deux composantes sont associées car leurs intensités augmentent de manière simultanée. Elles sont attribuées à des molécules d'eau en interaction avec les cations compensateurs, soit avec tous les cations compensateurs, soit seulement avec ceux qui sont proches d'une substitution tétraédrique. Dans la littérature, les auteurs distinguent une bande hautes fréquences vers 3620-40 cm^{-1}, qui est dichroïque (Tableau V. 1.). Dans les minéraux dioctaédriques, une seconde bande a été mise en évidence vers 3560-3520 cm^{-1}. Seuls Farmer et Russell (1971) distinguent pour une saponite une composante vers 3535 cm^{-1}. Cette bande serait également dichroïque.

En accord avec les différentes attributions trouvées dans la littérature, les deux composantes à 3655 et 3530-3545 cm^{-1} sont attribuées à des vibrations d'élongation de molécules d'eau associées aux cations compensateurs. Les soustractions spectre à spectre entre l'état initial et $P/P_0 = 0,12$ montrent effectivement que les modifications du signal IR sont aussi importantes du côté hautes fréquences du massif ν_{H2O} que vers 3470 cm^{-1} (Figure V. 18.). Ces deux composantes peuvent être associées à la composante basses fréquences du massif δ_{H2O}. La position de ces composantes indiquent qu'elles ne subissent que des interactions hydrogène faibles, mais plus fortes que celles des molécules d'eau équivalentes dans la montmorillonite-Li. Cette différence peut s'expliquer par l'existence d'une charge résiduelle négative plus grande sur les oxygènes basaux dans le cas de la saponite-Na 0,8. Il est alors envisageable que les hydroxyles dirigés vers la surface puissent subir des interactions hydrogène faibles. Compte tenu des résultats expérimentaux, il n'est pas possible de préciser si ces composantes sont des vibrations d'élongation antisymétrique et symétrique, où deux composantes d'élongation d'hydroxyles découplés.

Échantillon et référence	Condition expérimentale et teneur en eau	Composantes IR	Attribution
Hectorite-Na Prost (1975)	-125 °C de 3,8 à 6,8 H_2O/cation	3620-23 cm^{-1} dichroïque 3560-40 cm^{-1} dichroïque	- OH de molécules d'eau à symétrie Cs n'appartenant pas à la première sphère d'hydratation des cations, dirigés vers la surface, et ne contractant pas de liaison hydrogène. - OH de molécules d'eau à symétrie Cs appartenant à la première sphère d'hydratation des cations, dirigés vers la surface et ne contractant pas de liaison hydrogène.
Saponite-Ca Suquet et al. (1977) Suquet (1978)	Humidité relative (HR) de 50% 15,8 - 18 H_2O/cation	3620 cm^{-1} dichroïque	- OH incliné par rapport au plan (a,b) des feuillets, en liaison hydrogène faible ou nulle avec le feuillet, de molécules d'eau n'appartenant pas à la première sphère d'hydratation du cation.
Saponite-Ca Suquet et al. (1977) Suquet (1978)	sous vide ou HR de 10% hydraté à une couche d'eau 2,8 H_2O/cation	3640 cm^{-1} dichroïque	- OH plus libres que dans la phase deux couches d'eau, pointant vers un oxygène non chargé du réseau, appartenant à une molécule d'eau de symétrie Cs de la première sphère d'hydratation des cations.
Saponite-Mg Farmer et Russell (1971)	sous vide à 30 °C 3 H_2O/cation	3625 cm^{-1} dichroïque 3535 cm^{-1} dichroïque	- OH dirigés vers la surface et en interaction avec des oxygènes non chargés du feuillet tétraédrique. - OH dirigés vers la surface et en interaction avec des oxygènes porteurs d'une charge négative, mais n'appartenant pas à un tétraèdre du type AlO_4.
Mont-Na Bishop et al. (1994)	d'atmosphère humide à sèche	3600-20 cm^{-1} 3520-50 cm^{-1}	- Vibration ν_{H2O} antisymétrique des molécules d'eau associées aux cations compensateurs. - Vibration ν_{H2O} symétrique des molécules d'eau associées aux cations compensateurs
Mont-Li Chapitre IV.	teneur en eau variable de 1,5 à 11 H_2O/cation	3685-60 et 3560-40 cm^{-1} 3642-22 cm^{-1}	- Vibration ν_{H2O} antisymétrique et symétrique des molécules d'eau appartenant à la première sphère d'hydratation des cations Li^+ voisins d'une substitution tétraédriques. - Vibration d'élongation des OH de molécules d'eau à symétrie Cs de remplissage ou appartenant à la première sphère d'hydratation de cation Li^+ compensant un déficit de charge d'origine octaédrique.

Tableau V. 1. : Exemple d'attribution des composantes hautes fréquences du type ν_{H2O} observées sur différents phyllosilicates 2 : 1 de charge par maille comprise entre 0,75 et 0,9.

Quoi qu'il en soit, la seconde attribution proposée pour la montmorillonite-Li est plus difficile à justifier ici. En effet, ces deux composantes étaient attribuées spécifiquement aux molécules d'eau en interaction avec les cations compensant un déficit de charge d'origine tétraédrique. Or dans la saponite-Na 0,8, tous les déficits de charge sont d'origine tétraédrique, et l'intensité relative de ces deux composantes devrait alors être beaucoup plus grande que celle des autres composantes. Même s'il existe plusieurs paramètres qui peuvent expliquer la faible intensité relative de ces deux composantes (orientation perpendiculaire au faisceau, faible coefficient d'absorption, ...), ils s'appliquent également aux composantes équivalentes observées sur les spectres de la montmorillonite-Li. Il est vrai que les soustractions spectre à spectre montrent une différence, qui indique que les modifications du signal vers 3630 cm^{-1} sont plus marquées pour la saponite-Na que pour la montmorillonite-Na. Cependant, cette différence est insuffisante pour que l'on puisse attribuer ces composantes spécifiquement aux molécules d'eau en interaction avec des cations compensant des déficits de charge tétraédriques. Elles doivent être attribuées à des molécules en interaction avec le cation compensateur, mais sans relation particulière avec la localisation de celui-ci. Reste que ces composantes sont plus intenses pour la saponite-Na que pour la montmorillonite-Na, en accord avec la distinction d'une composante basses fréquences au sein du massif δ_{H2O}. Il semble donc que dans une certaine mesure, l'influence du Na^+ sur les molécules d'eau directement en interaction avec lui est mieux observée dans le cas de la saponite-Na. Cette meilleure résolution des composantes hautes fréquences peut s'expliquer par une hydratation plus homogène dans le cas de l'échantillon synthétique. L'existence d'états d'hydratation mieux définis d'un point de vue macroscopique, comme le montrent les résultats de diffraction des rayons X ou ceux de gravimétrie d'adsorption d'eau, favorisent une meilleure résolution des différentes composantes, comme pour le massif des vibrations δ_{H2O}. La localisation du cation à l'aplomb de la substitution tétraédrique et un temps de résidence plus long par rapport à ce qui est observé dans les minéraux à déficit de charge octaédrique (Poinsignon, 1997), peut conduire à l'isolement du cation et des molécules qui interagissent avec lui vis-à-vis des autres molécules d'eau.

En conclusion, même s'il existe quelques différences entre les composantes mises en évidence pour la saponite-Na par rapport à celles de la montmorillonite-Li, l'ensemble des décompositions donnent des résultats similaires. Le rôle du cation compensateur reste donc l'élément principal de l'organisation des molécules d'eau, et la localisation du déficit de charge ne provoque pas une modification marquée du massif des vibrations ν_{H2O}.

V. A. 5. Les vibrations des hydroxyles du réseau.

Lorsque l'échantillon est mis sous vide, il est possible d'obtenir un spectre représentatif des vibrations ν_{OH} des hydroxyles du réseau, car dans le cas des minéraux trioctaédriques, la position des bandes ν_{OH} est plus haute que pour les minéraux dioctaédriques (Figure V. 23.). Le recouvrement avec des bandes ν_{H2O} est plus limité, et d'après les résultats de la littérature (Suquet, 1978 ; Suquet et al., 1977, 1982), il n'existe pas de composantes ν_{H2O} au dessus de 3650 cm^{-1}. Pour la saponite-Na 0,8, le domaine des vibrations ν_{OH} se caractérise par une bande ν_{OH} intense vers 3675 cm^{-1} attribuée aux OH du réseau de type OH_{MgMgMg}. La position de cette composante est parfaitement en accord avec celle présente sur le spectre du talc (Mamy, 1968 ; Russell et Fraser, 1994). L'épaulement vers 3662 cm^{-1} qui n'est peut être pas significatif, peut être attribué à la vibration ν_{OH} symétrique des hydroxyles du type OH_{MgMgMg}, la composante antisymétrique étant la bande principale vers 3675 cm^{-1}.

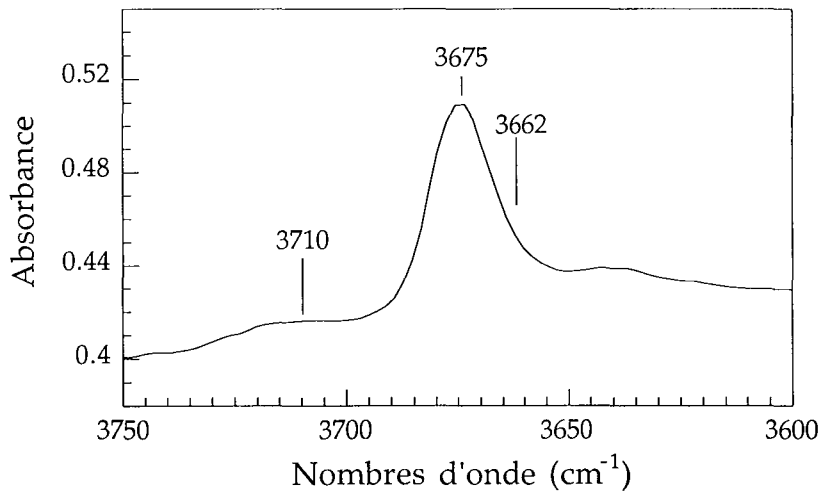


Figure V. 23. : Massif des vibrations ν_{OH} du réseau de la saponite-Na de charge 0,8 sous vide dynamique.

Une bande vers 3710 cm^{-1} est également visible sur le spectre de l'échantillon sous vide. L'intensité de cette bande diminue avec l'augmentation de la teneur en eau de la saponite. En accord avec l'attribution proposée par Suquet et al. (1977), et reprise par Pelletier et al. (1999), cette bande est attribuée aux hydroxyles du réseau perturbés par le cation compensateur. À l'état sec, le cation est engagé dans la cavité ditrigonale, et avec l'augmentation de la teneur en eau de la saponite, il sort de la cavité pour se positionner à l'aplomb de la substitution tétraédrique. L'interaction entre le cation compensateur et l'hydroxyle diminue, d'où la disparition de cette composante hautes fréquences sur les spectres enregistrés au delà de $P/P_0 = 0.044$ (Figure V. 6.).
La décomposition du domaine des vibrations ν_{OH} devient rapidement délicate à cause de la forte intensité relative des composantes ν_{H2O} (Figure V. 24.). Les vibrations d'élongation

des hydroxyles sont plus facilement étudiées par spectroscopie Raman (Pelletier et al., 1999). Les résultats de la décomposition indiquent cependant qu'à l'état initial il existe deux populations bien définies d'hydroxyles dont l'interprétation a été rappelée plus haut. Avec l'augmentation de la teneur en eau, les décompositions évoluent logiquement, dans le sens où l'intensité de la composante hautes fréquences vers 3715 cm^{-1} diminue.

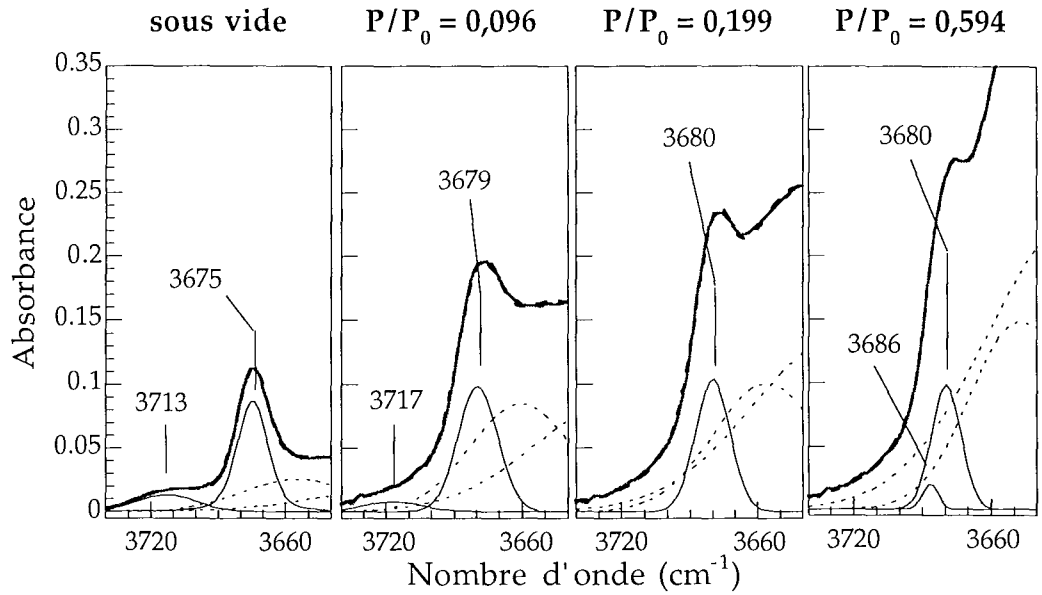


Figure V. 24. : Décompositions du domaine des vibrations ν_{OH} en adsorption de la saponite-Na 0,8, sous vide dynamique, et pour P/P_0 = 0,096 - 0,196 et 0,594 .

La composante à 3675 cm^{-1}, attribuée aux hydroxyles type talc ne subissant pas d'interaction du cation compensateur, se déplace vers des nombres d'onde plus grands avec l'augmentation de la teneur en eau de l'échantillon. Sa position augmente à 3678 puis 3680 cm^{-1}. Pour les valeurs de P/P_0 comprises supérieures à 0,6, il est possible d'introduire une composante supplémentaire vers 3686 cm^{-1}. Ce déplacement est expliqué par Prost (1975) et Suquet et al. (1982) par une interaction entre l'oxygène d'une molécule d'eau et l'hydroxyle du réseau.

Dans le domaine des vibrations δ_{OH}, l'augmentation de la teneur en eau entraîne une augmentation de l'intensité de la bande centrée à 659 cm^{-1} (Figure V. 25.). Son intensité augmente en particulier entre P/P_0 = 0,044 et P/P_0 = 0,096, ce qui correspond à la première augmentation importante de la quantité d'eau adsorbée. Les résultats acquis sur les bandes de vibrations δ_{H2O} montrent que ces molécules d'eau sont principalement en interaction avec le cation Na^+. L'augmentation de la bande vers 659 cm^{-1} peut donc être liée au déplacement du cation compensateur suite à son hydratation. L'intensité de l'épaulement situé initialement vers 618 cm^{-1} est de moins en moins marqué avec l'augmentation de la teneur en eau. Farmer (1974) attribue la composante vers 600 cm^{-1} dans une phlogopite à une vibration δ_{OH} d'hydroxyles perturbés par le cation compensateur. Prost (1975) signale un déplacement de la bande δ_{OH} de 655 à 645 cm^{-1} lors

de la déshydratation d'une hectorite. Dans la présente étude, aucun déplacement significatif de la position du massif δ_{OH} n'est constaté, mais la composante vers 618 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations δ_{OH} des hydroxyles initialement perturbés par le cation compensateur. Le déplacement de l'épaulement hautes fréquences de 685 à 693 cm^{-1} n'est qu'apparent, et il peut s'expliquer par l'augmentation de l'intensité de la bande vers 659 cm^{-1}. Une bande similaire existe sur le spectre de la saponite-Na 1,6, vers 683 cm^{-1} (voir chapitre suivant). Cette bande pourrait être attribuée à une vibration du réseau Si-O, dont la position ne serait que peu affectée par les modifications de l'état d'hydratation de la saponite.

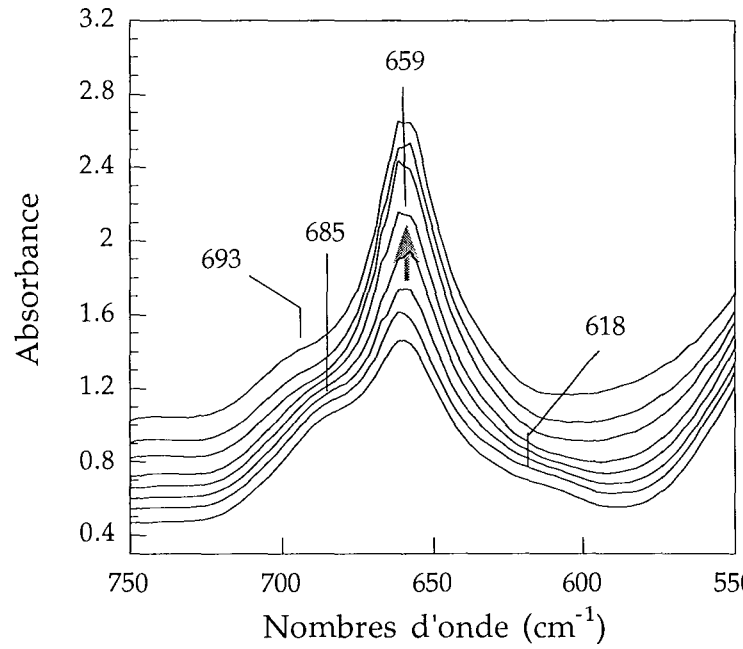


Figure V. 25. : Évolution du massif des vibrations δ_{OH} de la saponite-Na 0,8, en adsorption avec de bas en haut, sous vide dynamique, et P/P_0 = 0,018 - 0,044 - 0,062 - 0,096 - 0,28 - 0,55 et 0,72.

Globalement, l'hydratation de la saponite-Na 0,8 conduit à considérer une seule famille d'hydroxyles, qui subissent des interactions similaires. Il est possible d'attribuer le déplacement de la composante ν_{OH} à des interactions dues soit aux molécules d'eau (Prost, 1975 ; Suquet et al., 1982), soit à la localisation du cation compensateur (Pelletier et al., 1999). L'apparition de la composante supplémentaire vers 3686 cm^{-1} est en accord avec les décompositions des spectres Raman (Pelletier et al., 1999). Le modèle proposé ne tient compte que de la localisation des cations compensateurs, et néglige une interaction éventuelle des molécules d'eau avec les hydroxyles du réseau. C'est cette interprétation qui est retenue, et par conséquent, les composantes à 3680 et 3686 cm^{-1} sont donc attribuées à des hydroxyles qui subissent la perturbation d'un cation compensateur plus ou moins éloigné, plutôt que celle des molécules d'eau interfoliaires. En ce qui concerne les

vibrations δ_{OH}, une analyse similaire peut être effectuée, avec la composante à 659 cm^{-1} attribuée aux vibrations des OH non perturbés, et l'épaulement vers 618 cm^{-1} aux OH perturbés par le cation compensateur. Cependant, à l'état sec, il existe une différence entre la position de la bande δ_{OH} des hydroxyles non perturbés pour le talc (vers 670 cm^{-1}), avec celle de la saponite-Na 0,8, où la bande est située vers 659 cm^{-1}. Une décomposition de ce domaine serait nécessaire afin d'éclaircir l'évolution du massif δ_{OH}. Il est vraisemblable que l'introduction d'une composante vers 618 cm^{-1} provoquerait un déplacement vers des nombres d'onde plus grands de la composante principale vers 659 cm^{-1} au moins pour les plus faibles états d'hydratation. Malheureusement, la résolution des spectres ne permet pas d'obtenir des résultats de décomposition cohérents, permettant de confirmer ou non cette hypothèse.

V. B. La saponite-Na de charge 1,6.

V. B. 1. Mesure de la quantité d'eau adsorbée.

L'évolution des quantités d'eau adsorbées sur la saponite-Na de charge 1,6 présente deux différences par rapport à celle de la saponite-Na 0,8 (Figure V. 26.). Pour les plus faibles valeurs de P/P_0, l'augmentation de la quantité d'eau est beaucoup plus rapide pour la saponite-Na 1,6. À P/P_0 = 0,1, la quantité d'eau adsorbée est équivalente à celle adsorbée sur la saponite-Na 0,8 à P/P_0 = 0,3. L'autre différence est observée en désorption. La première diminution marquée de la quantité d'eau survient à des P/P_0 plus petites pour la saponite-Na 1,6 que pour la saponite-Na 0,8.

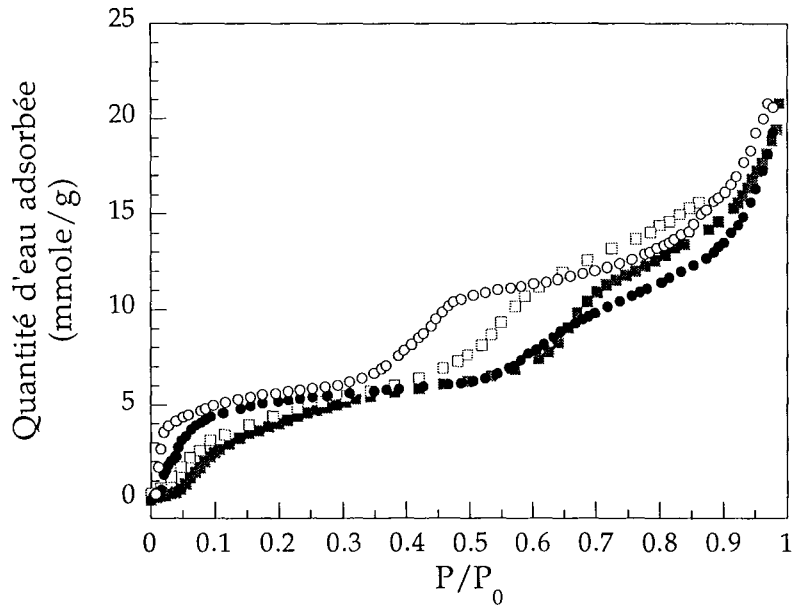


Figure V. 26. : Gravimétrie d'adsorption d'eau sur pour la saponite-Na 1,6 (en adsorption ● et en désorption ○), et sur la saponite-Na 0,8 (en adsorption ■ et en désorption ❑)

D'une manière générale, l'allure de la courbe obtenue pour la saponite-Na 1,6 est plus anguleuse que celle obtenue pour la saponite-Na 0,8. Malgré ces différences, la quantité d'eau adsorbée par ces deux saponites est relativement proche, alors qu'on pourrait s'attendre à une quantité deux fois supérieure pour la saponite-Na 1,6. Si la teneur en eau est exprimée en molécule d'eau par cation, elle est identique pour les deux échatillons jusqu'à des P/P_0 de l'ordre de 0,1, mais au delà cette similitude est perdue, ce qui suggère d'une part que la solvatation des cations est bien la première phase de l'hydratation des saponites, et d'autre part, que d'autres paramètres doivent être pris en compte pour les états d'hydratation les plus élevés.

V. B. 2. Évolution de la distance basale.

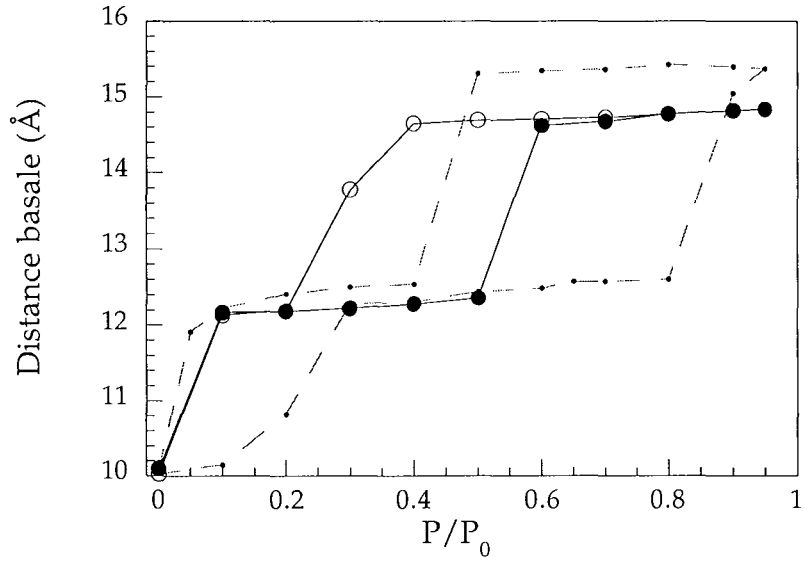


Figure V. 27. : Évolution de la distance basale pour la saponite-Na 1,6 en adsorption (●) et en désorption (○). Les résultats obtenus pour la saponite-Na 0,8 sont représentés par la courbe en pointillés.

L'évolution de la distance basale est en accord avec ce qui est obtenu pour les quantités d'eau adsorbée (Figure V. 27.). Les étapes sont mieux définies pour la saponite de charge élevée, avec une augmentation de la distance $d_{(001)}$ de 10 à 12,2 Å entre l'état initial et P/P_0 = 0,1, et une seconde étape entre 0,5 et 0,6, où la distance passe de 12,3 à 14,6 Å. L'ouverture des feuillets survient pour des P/P_0 plus basses pour la saponite-Na 1,6 que pour la saponite-Na 0,8. En désorption, la différence est moins marquée, mais la diminution de la distance basale de 14,6 à 12,2 Å arrive pour des P/P_0 inférieures à 0,4 alors qu'au même stade, les feuillets de la saponite-Na 0,8 sont déjà à 12,4 Å. Enfin, la distance $d_{(001)}$ au stade deux couches d'eau est plus petite de 0,6 Å pour la saponite-Na 1,6 que pour la saponite-Na de charge 0,8.

V. B. 3. Étude du massif des vibrations δ_{H2O}.

V. B. 3. 1. Mise en évidence d'une pollution sur la saponite-Na 1,6.

Lors de la mise sous vide de l'échantillon avant le cycle d'adsorption-désorption de vapeur d'eau, plusieurs bandes apparaissent, dont l'une centrée vers 1710 cm^{-1} et l'autre vers 1310 cm^{-1} qui sont les plus intenses (Figure V. 28.). Cette observation est intéressante car l'intensité du massif δ_{H2O} ne diminue que très légèrement comme l'indique le faible signal négatif vers 1625 cm^{-1} observé sur la soustraction spectre à spectre (Figure V. 28.). Contrairement aux montmorillonites, où les bandes parasites semblaient augmenter plutôt

en fin d'expérience, ici la pollution apparaît dés le début. Elle permet dans une certaine mesure de confirmer le choix fait pour les décompositions précédentes, fondée sur une dissociation dans l'évolution des composantes parasites de celle des composantes δ_{H2O}. L'apparition de ces deux composantes vers 1710 et 1310 cm^{-1} s'accompagne par des modifications dans le domaine des vibrations d'élongation des groupements $-CH_3$ et $-CH_2$ et dans une moindre mesure à une légère augmentation du signal vers 1590 cm^{-1} (Figure V. 28.). Il s'agit d'une molécule organique, avec peut être un groupement C=O et une chaîne relativement courte d'après le rapport des intensités des bandes ν_{CH3} et ν_{CH2}.

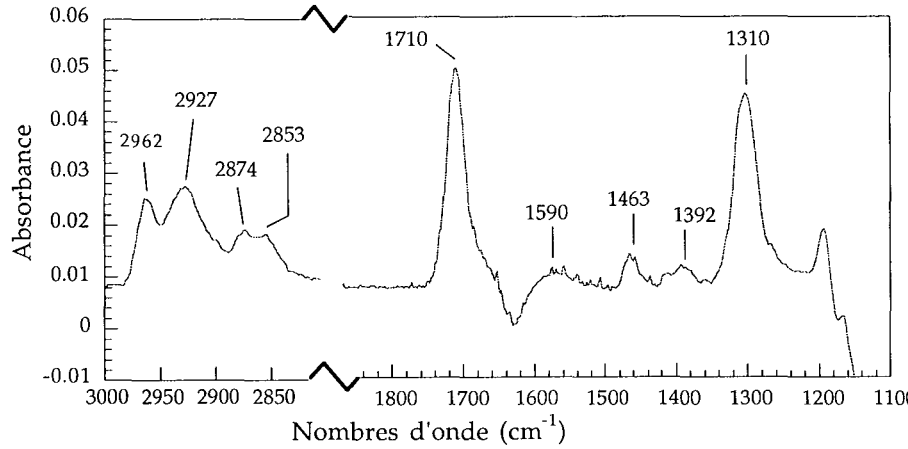


Figure V. 28. : Soustraction entre le spectre enregistré après 48 heures sous vide dynamique à 5.10^{-7} Torr et celui à 72 heures dans les mêmes conditions.

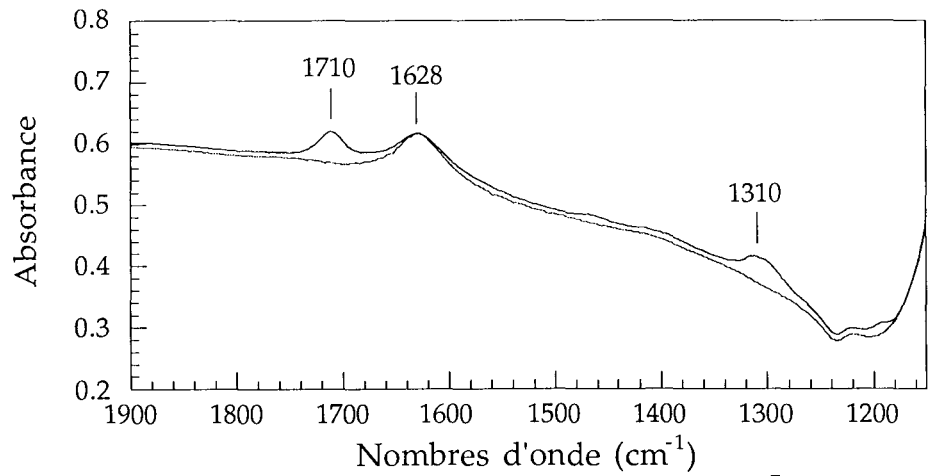


Figure V. 29. : Spectres de la saponite-Na 1,6 sous vide dynamique à 5.10^{-7} Torr, après 48 heures (en bas) et après 72 heures (en haut).

La comparaison directe entre les deux spectres expérimentaux montre que les bandes attribuées aux pollutions ne sont pas négligeables pour les plus faibles états d'hydratation (Figure V. 29.). Cependant, la différence entre le spectre enregistré sous vide dynamique à 72 heures, et le spectre final obtenus dans les mêmes conditions après le cycle d'adsorption-désorption de vapeur d'eau (Figure V. 30.) montre que le signal vers 1710 cm^{-1} ne semble pas modifié au cours de l'expérience. Une composante est donc introduite

dés l'état initial vers 1710 cm^{-1} dont les paramètres sont conservés pour toutes les décompositions.

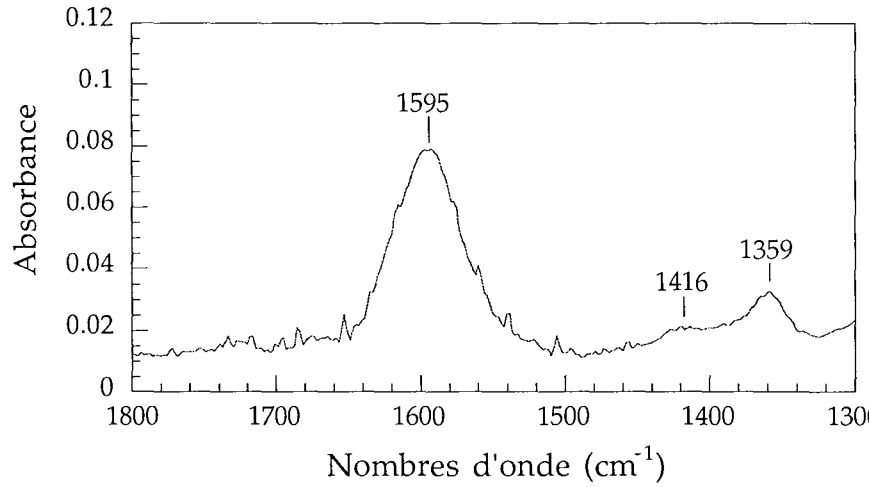


Figure V. 30. : Différence entre le spectre sous vide dynamique à 72 heures, et le spectre final sous vide dynamique.

La soustraction entre les spectres à l'état initial et l'état final montre qu'en revanche, une modification marquée subsiste vers 1595 cm^{-1} (Figure V. 30.). Bien qu'il existe également deux bandes vers 1416 et 1359 cm^{-1}, l'ensemble des soustractions spectre à spectre montrent que l'augmentation de la composante vers 1595 cm^{-1} est indépendante de l'évolution des autres composantes attribuées à des pollutions. Il n'a pas été possible d'attribuer cette bande, mais par analogie avec les interprétations faites pour les montmorillonites, elle n'est pas attribuée dans un premier temps à une composante du type δ_{H2O}.

V. B. 3. 2. Résultats expérimentaux.

Que ce soit en adsorption ou en désorption, l'évolution du massif des vibrations δ_{H2O} est identique (Figures V. 31 et 32.). Sa position passe d'un minimum situé vers 1625-1623 cm^{-1} à un maximum vers 1644 cm^{-1}. Pour les P/P_0 supérieures à 0,4 en adsorption, et à 0,15 en désorption, un épaulement est clairement visible sur le côté basses fréquences du massif δ_{H2O}. Comme pour la bande résiduelle à 1595 cm^{-1}, l'intensité de cet épaulement ne correspond pas à une modification particulière d'un autre domaine du spectre IR. L'intensité du massif augmente avec la teneur en eau. Les variations importantes observées d'une part, en adsorption entre P/P_0 = 0,02 et P/P_0 = 0,06, et d'autre part entre P/P_0 = 0,025 et sous vide dynamique en désorption, correspondent aux variations marquées des quantités d'eau adsorbées en début et en fin d'expérience (Figure V. 26.).

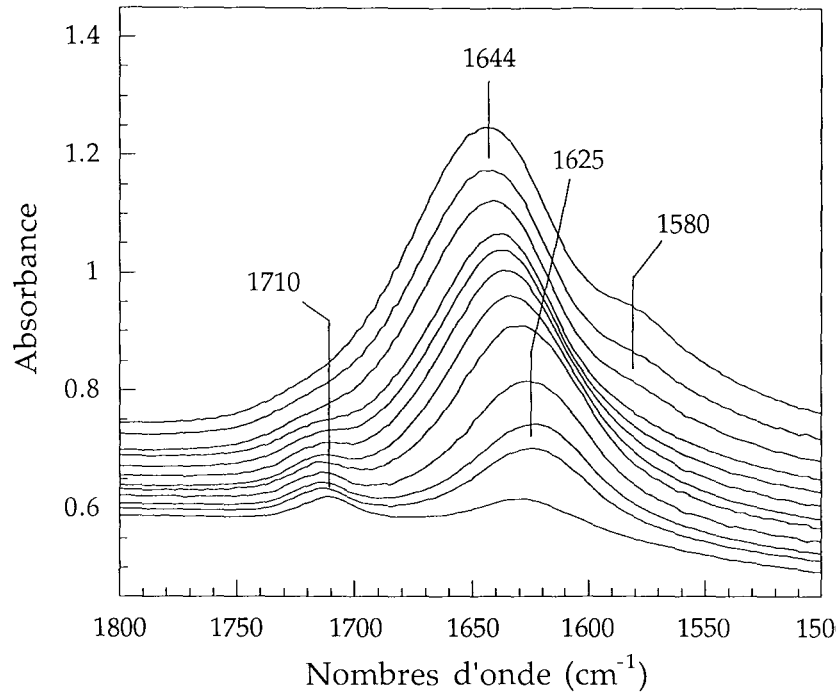


Figure V. 31. : Évolution du massif des vibrations δ_{H2O} en adsorption, pour la saponite-Na 1,6, avec de bas en haut sous vide dynamique, et P/P_0 = 0,015 - 0,020 - 0,040 - 0,060 - 0,10 - 0,15 - 0,25 - 0,40 - 0,60 - 0,65 et 0,72.

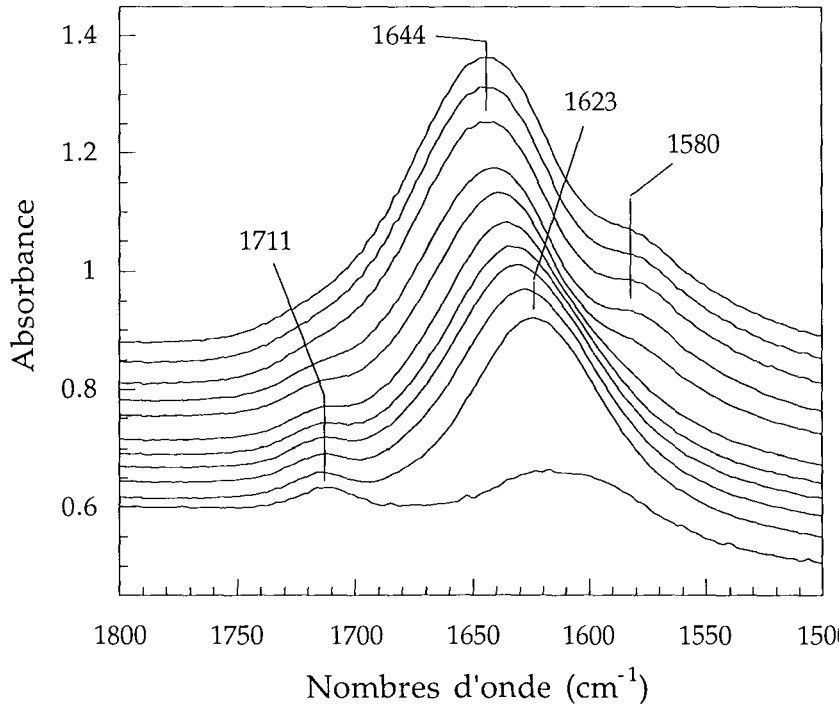


Figure V. 32. : Évolution du massif des vibrations δ_{H2O} en désorption, pour la saponite-Na 1,6, avec de haut en bas P/P_0 = 0,70 - 0,60 - 0,45 - 0,35 - 0,25 - 0,15 - 0,10 - 0,075 - 0,05 - 0,025 et sous vide dynamique.

L'évolution de la position du massif δ_{H2O} est relativement proche de celle obtenue pour la saponite-Na 0,8, à la différence que le palier observé pour les teneurs en eau les

plus faibles est moins bien défini (Figure V. 33.). Au delà de 2 molécules d'eau par cation, la position du massif augmente, pour atteindre une valeur palier de 1644 cm^{-1} pour 5 molécules d'eau par cation. Sur une saponite-Li de charge 2 par maille, Suquet et al. (1982) observent une bande δ_{H2O} à 1640 cm^{-1} à une humidité relative de 50%, qui se déplace à 1625 cm^{-1} lorsque l'échantillon est mis sous vide. Cette évolution est en accord avec ce qui observé ici pour la saponite-Na 1,6.

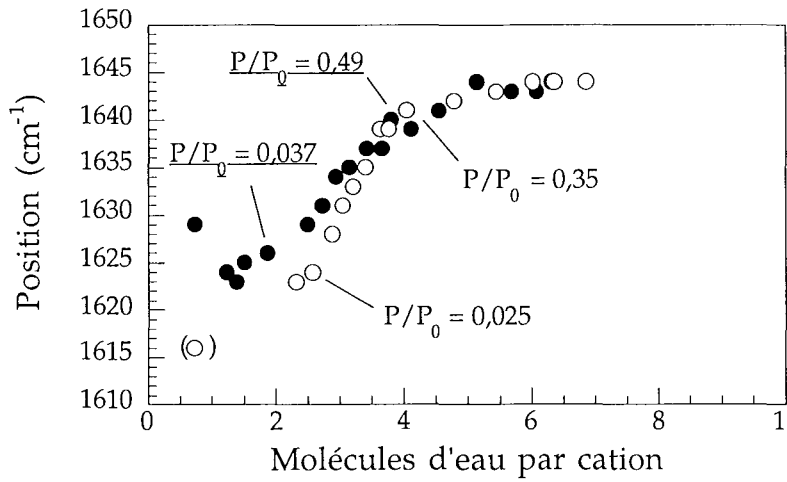


Figure V. 33. : Évolution de la position du massif δ_{H2O} en fonction de la teneur en eau pour la saponite-Na 1,6 en adsorption (●) et en désorption (O).

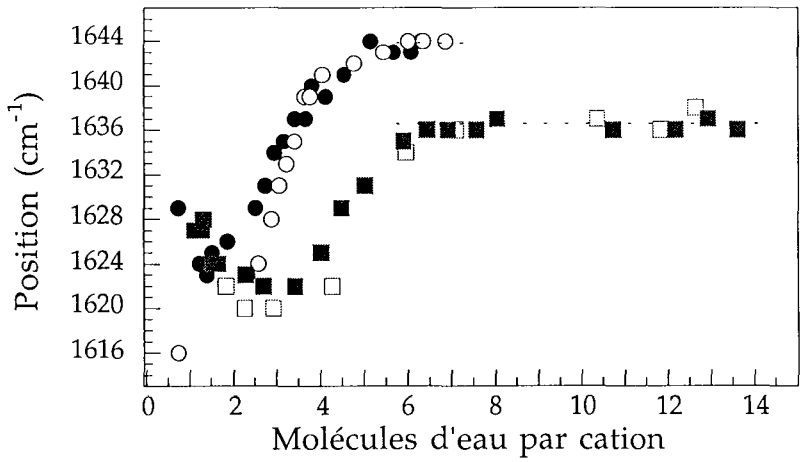


Figure V. 34. : Comparaison entre la position du massif δ_{H2O} de la saponite-Na 0,8 en adsorption (●) et en désorption (O) et celle de la saponite-Na 1,6 (■), et en désorption (❑).

La position finale observée pour la saponite-Na de charge 1,6 est supérieure à celle obtenue pour la saponite-Na 0,8, et par ailleurs à celle obtenue pour la montmorillonite-Na (1638 cm^{-1}) (Figure V. 34.). Cette position est également supérieure à la position du massif de l'eau liquide qui est centré vers 1635-1640 cm^{-1}. L'augmentation de la position du massif δ_{H2O} débute pour une teneur en eau plus grande pour la saponite-Na 0,8, vers 4 molécules d'eau par cation. La valeur maximale de la position respectivement vers 1636 et

1644 cm^{-1} pour les saponites 0,8 et 1,6, est atteinte pour une teneur en eau similaire de 5-6 molécules d'eau par cation.

V. B. 3. 3. Décompositions du massif δ_{H2O}.

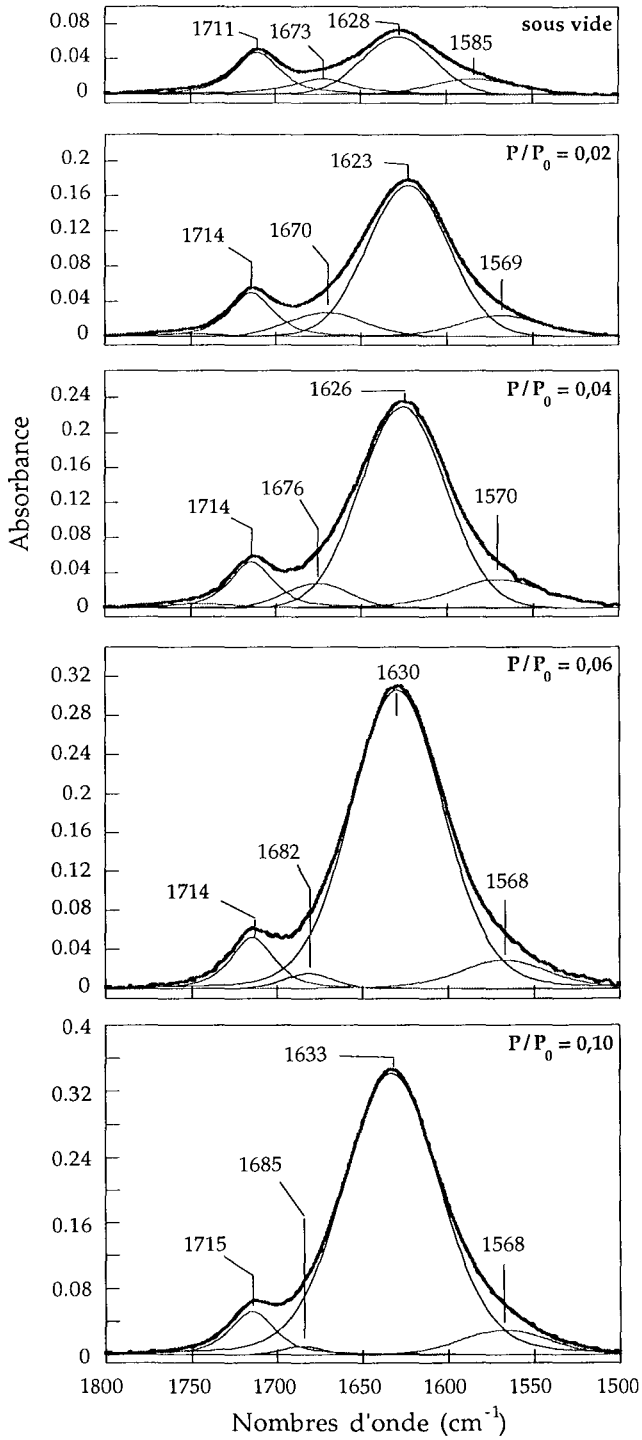


Figure V. 35. : Décompositions du massif δ_{H2O} pour la saponite-Na 1,6 en adsorption sous vide dynamique et à P/P_0 = 0,02 - 0,04 - 0,06 et 0,10.

Contrairement aux décompositions effectuées pour la montmorillonite-Na ou pour la saponite-Na 0,8, celles effectuées sur le massif de la saponite-Na 1,6 ne nécessitent qu'une seule composante principale et deux composantes périphériques.

Pour le spectre enregistré sous vide, la composante principale est à 1628 cm^{-1}. Pour les P/P_0 comprises entre 0,015 et 0,06, cette composante peut être assimilée à une composante de type A, à cause de sa position située entre 1623 et 1626 cm^{-1}. Pour les P/P_0 supérieures, elle doit en revanche être assimilée à une composante de type B. Son intensité augmente fortement entre l'état initial et P/P_0 = 0,06, en accord avec la forte augmentation de la quantité d'eau adsorbée (Figure V. 26.).

En ce qui concerne la composante "parasite" basses fréquences vers 1569 cm^{-1}, ses paramètres ne varient pas beaucoup, à l'exception du spectre enregistré sous vide. En revanche, l'intensité de la composante hautes fréquences vers 1670-1685 cm^{-1} diminue avec l'augmentation de la teneur en eau.

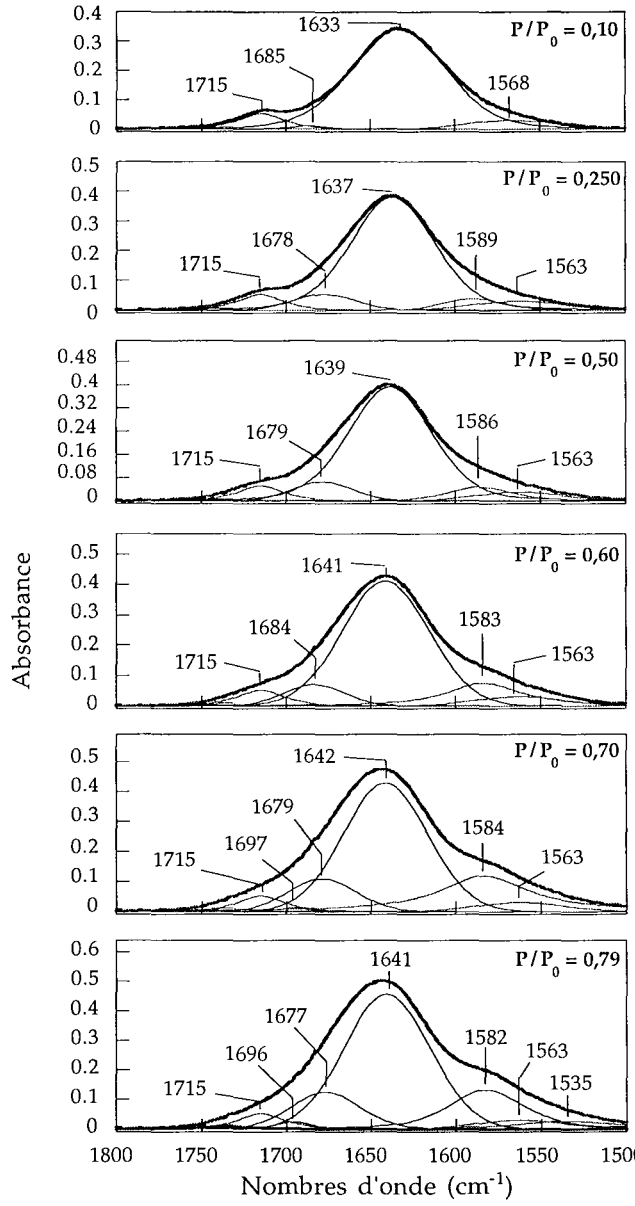


Figure V. 36. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la saponite-Na 1,6 en adsorption avec P/P_0 = 0,10 - 0,04 - 0,06 et 0,10.

Entre P/P_0 = 0,1 et P/P_0 = 0,79, l'intensité de la composante principale continue à augmenter. Sa position passe de 1633 à 1637 cm^{-1} entre P/P_0 = 0,1 et P/P_0 = 0,25, puis elle semble se stabiliser autour de 1640 cm^{-1} pour les P/P_0 supérieures.

À partir de P/P_0 = 0,25, la décomposition nécessite l'introduction d'une composante supplémentaire vers 1589 cm^{-1}, dont la position diminue pour les P/P_0 supérieures, pour atteindre 1582 cm^{-1} à P/P_0 = 0,79. L'intensité de cette composante augmente en particulier entre P/P_0 = 0,5 et 0,7, ce qui correspond à l'ouverture des feuillets à 14,6 Å (Figure V. 27.).

La composante hautes fréquences vers 1685 cm^{-1} à P/P_0 = 0,1 suit une évolution similaire. Son intensité augmente entre P/P_0 = 0,1 et 0,25 ; puis à nouveau entre P/P_0 = 0,6 et 0,7. Sa position varie autour de 1679 cm^{-1}. Elle peut être assimilée à une composante de type C à partir de P/P_0 = 0,25.

V. B. 3. 4. Interprétation et discussion.

L'évolution de la position du massif δ_{H2O} montre que les molécules d'eau adsorbées sur une saponite-Na 1,6 forment plus de liaisons hydrogène que celles adsorbées sur la saponite-Na 0,8 ou sur une montmorillonite-Na. Les décompositions de ce massif sont différentes de celles obtenues jusqu'à maintenant. Elles sont caractérisées par la présence d'une composante unique qui permet de rendre compte de l'évolution du massif entre l'état initial et P/P_0 = 0, 25, ce qui équivaut à des teneurs comprises entre 0,73 et 3,4 molécules d'eau par cation. Pour des états d'hydratation comparables, les

décompositions effectuées sur la saponite-Na 0,8 font clairement apparaître deux composantes vers 1620 et 1650-1640 cm^{-1} (Figure V. 8.). Cette différence indique que toutes les molécules d'eau adsorbées sur la saponite-Na sont dans une configuration similaire, contrairement à celles adsorbées sur la saponite-Na 0,8 ou la montmorillonite-Na où il existe rapidement des molécules d'eau en interaction avec le cation compensateur et d'autres en échange entre les cations hydratés, même pour des teneurs en eau faibles.

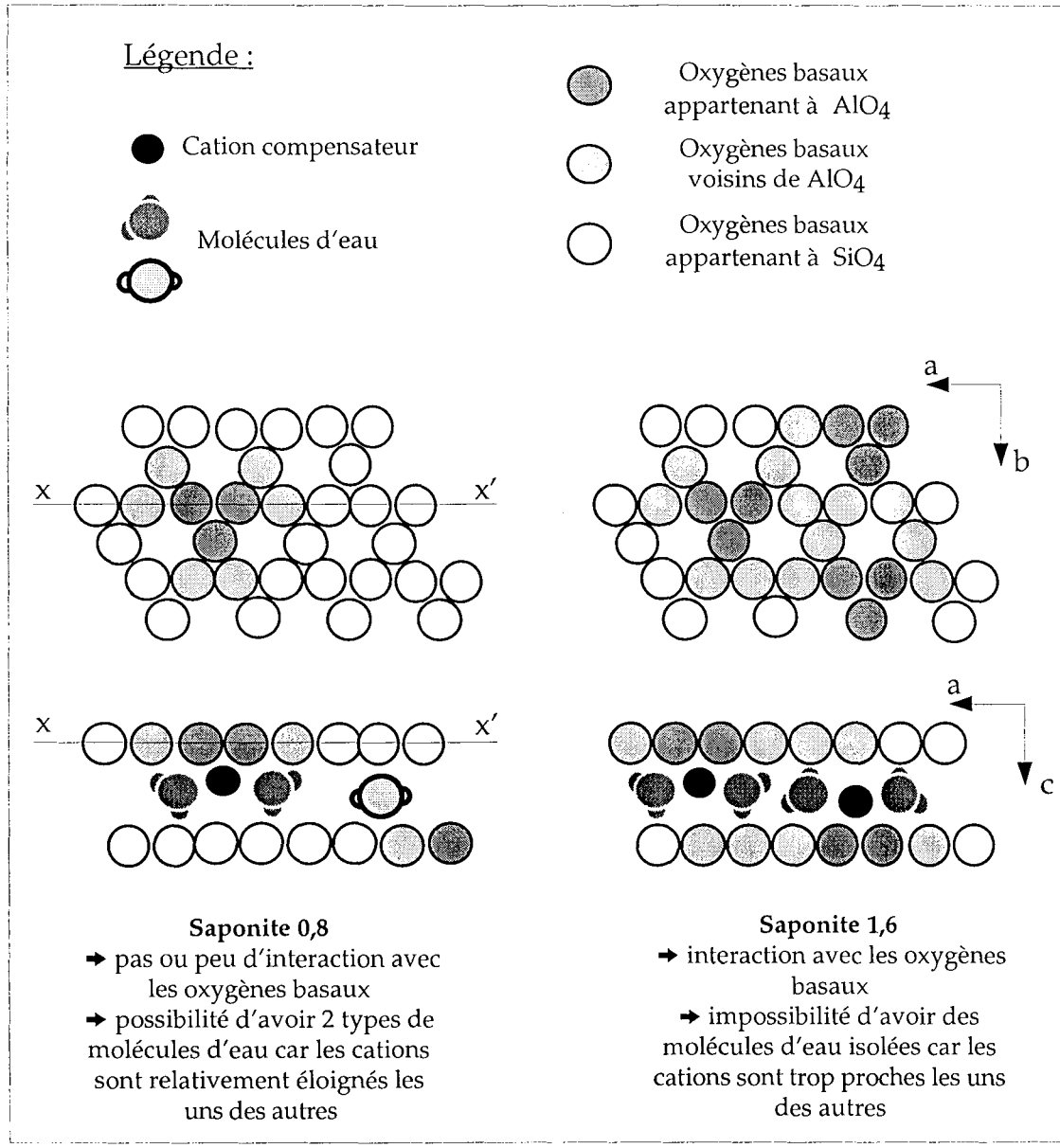


Figure V. 37. : Influence de l'augmentation du nombre de substitutions tétraédriques sur l'organisation des premières molécules d'eau adsorbées.

Cette différence de comportement est liée à la différence de charge du feuillet, qui entraîne d'une part, une augmentation de la charge négative portée par les oxygènes basaux, et d'autre part, un plus grand nombre de cations dans l'espace interlamellaire (Figure V. 37.). Dans une saponite-Na de charge 1,6 , 78 % d'anneaux de 6 tétraèdres de silice contiennent

au minimum une substitution tétraédrique, et 22 % en contiennent deux. Par conséquent, il n'existe pratiquement plus d'oxygènes qui ne soient pas voisins d'un tétraèdre du type AlO_4 (représentés en gris clair sur la figure V. 37.).
En dessous de 2 molécules d'eau par cation, la position de la composante principale est typique d'une composante de type A, elle est donc attribuée aux molécules d'eau associées aux cations compensateurs, mais ne subissant pas ou peu d'interactions hydrogène. Pour ces faibles teneurs en eau, le pouvoir polarisant du cation compensateur doit être encore suffisant pour imposer le comportement vibrationnel des molécules d'eau, d'où la position assez basse de la composante. Pour des teneurs en eau supérieures, l'augmentation de la position de cette composante montre que les molécules d'eau sont perturbées par des liaisons hydrogène (Figure V. 37.). Compte tenu du nombre plus élevé de cations compensateurs et comme une seule composante est distinguée, il faut admettre que les molécules d'eau restent associées aux cations et forment des liaisons entre elles ou avec les oxygènes basaux.

Avec l'augmentation de la teneur en eau, l'intensité de la composante hautes fréquences augmente, ce qui indique qu'il existe des molécules d'eau subissant une ou deux liaisons hydrogène fortes. Comme pour la saponite-Na, deux solutions sont envisageables. Il peut exister des molécules d'eau localisées entre le cation compensateur et les oxygènes basaux voisins de la substitution tétraédrique, de telle sorte que les cations associés aux molécules d'eau forment des complexes de sphère externe. L'autre attribution repose sur le caractère acide des molécules associées aux cations compensateurs, qui dans une configuration de type III (Yariv, 1992, Figure I. 22.), peuvent former des liaisons hydrogène fortes avec d'autres molécules d'eau.

La composante centrée vers 1589-1582 cm^{-1}, pose un réel problème d'interprétation. En effet, contrairement à ce qui était observé pour les montmorillonites, et dans une moindre mesure pour la saponite-Na 0,8, il n'est pas possible d'associer l'augmentation de l'intensité de cette composante avec une modification particulière d'une autre bande du spectre. Bien sur, cela ne permet pas d'écarter l'attribution de cette bande comme une bande de pollution, mais son évolution simultanée avec la composante hautes fréquences suggère une possible relation entre elles. Toutefois, les résultats expérimentaux présentés ici ne permettent pas de proposer une attribution satisfaisante, et en particulier rien ne permet d'écarter définitivement l'hypothèse qu'une partie du signal vers 1590 ne soit pas due à des vibrations δ_{H2O} de molécules d'eau.

Comme l'attribution de la composante basses fréquences n'est pas faite, le calcul du CR du massif δ_{H2O} a été effectué une première fois en incluant son aire à celle des composantes δ_{H2O}, et une seconde fois en la soustrayant. Les valeurs du CR sont moins élevées lorsque l'aire de la composante basses fréquences n'est pas comptabilisée comme une composante δ_{H2O}. Toutefois, l'évolution du CR en fonction de la quantité d'eau reste

la même, c'est pourquoi seuls les résultats obtenus en prenant l'aire totale du massif sont présentés (Figure V. 38.).

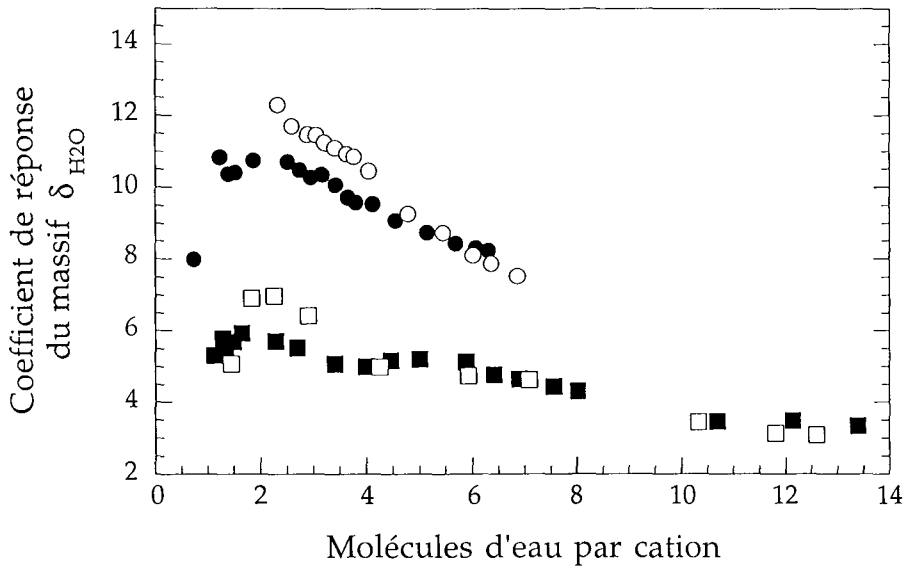


Figure V. 38. : Évolution du CR du massif δ_{H2O} pour la saponite-Na 1,6 (en adsorption ● et en désorption ○), et pour la saponite-Na 0,8 (en adsorption ■ et en désorption □).

La diminution du CR avec l'augmentation de la teneur en eau est en accord avec ce qui est obtenu pour les montmorillonites, et pour la saponite-Na de charge 0,8 (Figure V. 38.). Aucune rupture de pente significative ne peut être associée à l'évolution de l'espace interfoliaire, ce qui suggère comme pour la saponite-Na 0,8 que l'hypothèse faite pour les montmorillonites ne serait pas justifiée.

Les décompositions du massif des vibrations montrent que l'augmentation de la charge du feuillet implique des modifications importantes dans l'organisation des molécules d'eau. La position des composantes et la prédominance d'un type de molécules d'eau suggèrent d'une part, que ces dernières sont engagées dans des liaisons hydrogène plus fortes que celles rencontrées dans l'eau liquide au delà de $P/P_0 = 0,25$, et d'autre part, qu'elles sont toutes dans une configuration similaire. Elles appartiennent certainement à un réseau plus rigide formé par les cations compensateurs localisés au niveau des déficits de charge et les molécules d'eau en interaction simultanée avec le cation compensateur et les oxygènes de surface. Cette relative stabilité du système explique d'ailleurs pourquoi il est possible d'étudier l'organisation de l'espace interlamellaire de phyllosilicates à forte charge comme les vermiculites par diffraction des rayons X (Alcover et Gatineau, 1980 a et b ; Rausell-Colom et al., 1980).

V. B. 4. Étude du massif des vibrations ν_{H2O}.

V. B. 4. 1. Résultats expérimentaux.

L'évolution du massif des vibrations ν_{H2O} est similaire à celle obtenue pour la saponite-Na 0,8 (Figure V. 39. et 38.). Sur le spectre initial enregistré sous vide, deux bandes bien résolues et un massif plus large sont distingués. Les deux bandes vers 3711 et 3686 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux hydroxyles perturbés par un cation compensateur et aux hydroxyles libres ne subissant pas d'interaction, type talc (Rausell-Colom et al., 1980 ; Suquet et al., 1982 ; Pelletier et al., 1999). Le massif centré vers 3603 cm^{-1} est attribué aux vibrations ν_{H2O} des molécules d'eau résiduelles.

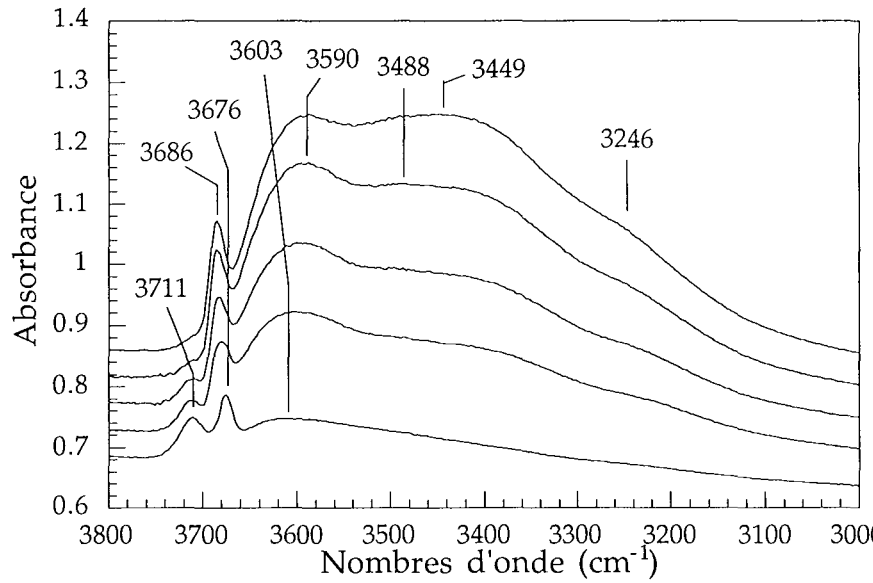


Figure V. 39. : Évolution du massif de vibrations ν_{H2O} en adsorption pour la saponite-Na 1,6 avec de bas en haut sous vide dynamique et P/P_0 = 0,02 - 0,04 - 0,06 et 0,10.

Avec l'augmentation de P/P_0, deux modifications sont observées. L'intensité de la bande centrée sur 3711 cm^{-1} diminue, et elle disparaît pour P/P_0 = 0,06. L'autre bande ν_{OH} se déplace vers des nombres d'onde plus grands, pour se situer à 3686 cm^{-1} à P/P_0 = 0,06. Au niveau des vibrations ν_{H2O}, l'intensité du massif augmente fortement vers 3600 cm^{-1} et vers 3500-3488 cm^{-1}. Contrairement à ce qui est observé pour la saponite-Na 0,8, il n'est pas possible de distinguer deux maxima entre 3650 et 3590 cm^{-1}. À partir de P/P_0 = 0,1, le maximum du massif est situé vers 3449 cm^{-1}. Pour toutes les valeurs de P/P_0 supérieures (Figure V. 40.), l'intensité du massif augmente vers 3400 cm^{-1}, et le maximum se déplace de 3435 à 3394 cm^{-1}. L'épaulement basses fréquences vers 3246 cm^{-1} semble de plus en plus intense avec l'augmentation de la teneur en eau. L'examen des soustractions spectre à spectre devrait permettre de confirmer cette évolution car la largeur du massif est telle qu'il est difficile de savoir si l'intensité de cet épaulement augmente réellement ou si ce

n'est qu'un effet de l'augmentation de l'intensité globale du massif ν_{H2O}. Pour les P/P_0 supérieures à 0,1, la bande attribuée aux vibrations ν_{OH} se déplace de 3686 à 3684 cm^{-1}, et reste mieux résolue pour les plus fortes teneurs en eau que la bande des vibrations ν_{OH} sur les spectres de la saponite-Na 0,8 (voir Figure V. 17.).

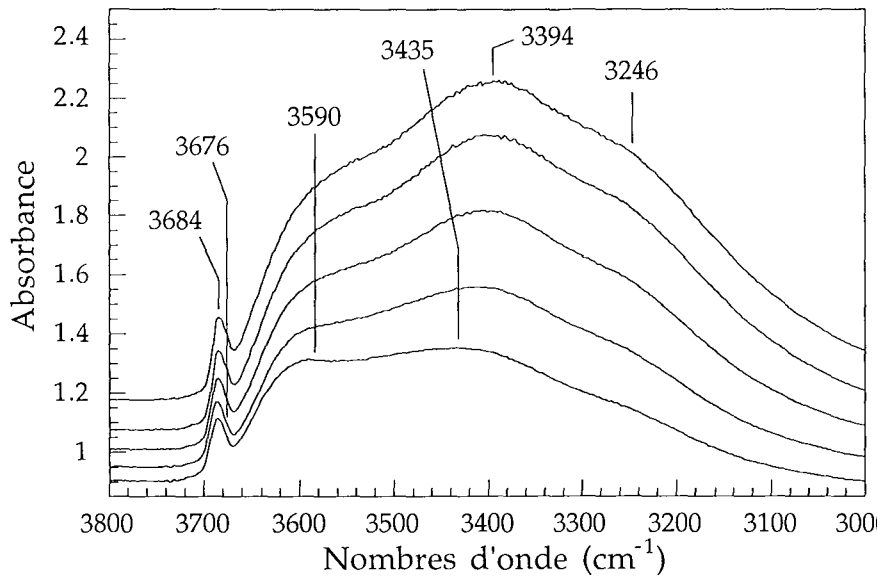


Figure V. 40. : Évolution du massif de vibrations ν_{H2O} en adsorption pour la saponite-Na 1,6 avec de bas en haut P/P_0 = 0,15 - 0,50 - 0,60 - 0,70 et 0,79.

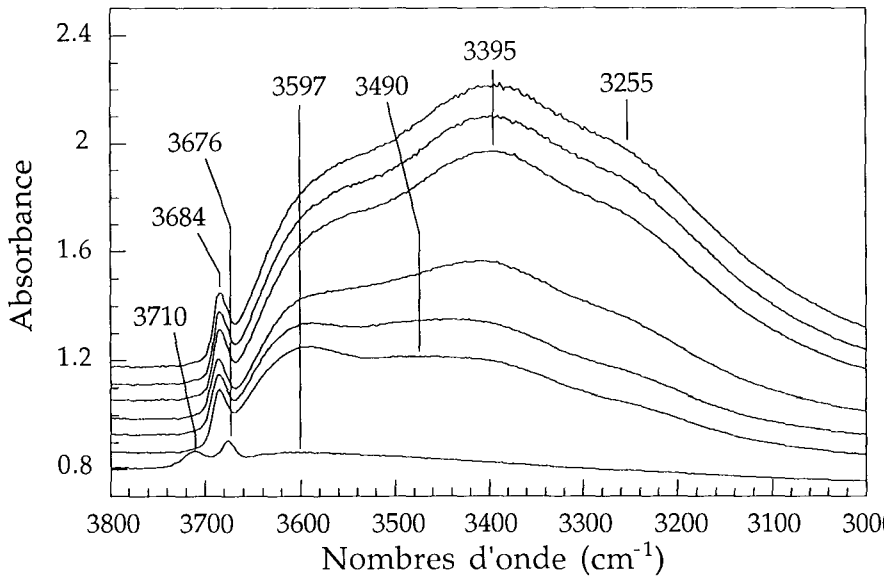


Figure V. 41. : Évolution du massif de vibrations ν_{H2O} en désorption pour la saponite-Na 1,6 avec de haut en bas P/P_0 = 0,70 - 0,60 - 0,45 - 0,25 - 0,10 - 0,05 et sous vide dynamique.

En désorption, l'évolution des spectres en fonction de la teneur en eau de la saponite-Na 1,6 est identique à celle obtenue en adsorption (Figure V. 41.). Une nette différence d'intensité est observée entre le spectre enregistré à P/P_0 = 0,05 et celui enregistré sous vide dynamique. Cette diminution de l'intensité du massif est

parfaitement en accord avec la diminution de la quantité d'eau adsorbée. Sur le spectre final, les deux composantes ν_{OH} sont à nouveaux observables à 3710 et 3676 cm^{-1}.

V. B. 4. 2. Soustractions spectre à spectre et décompositions du massif ν_{H2O}.

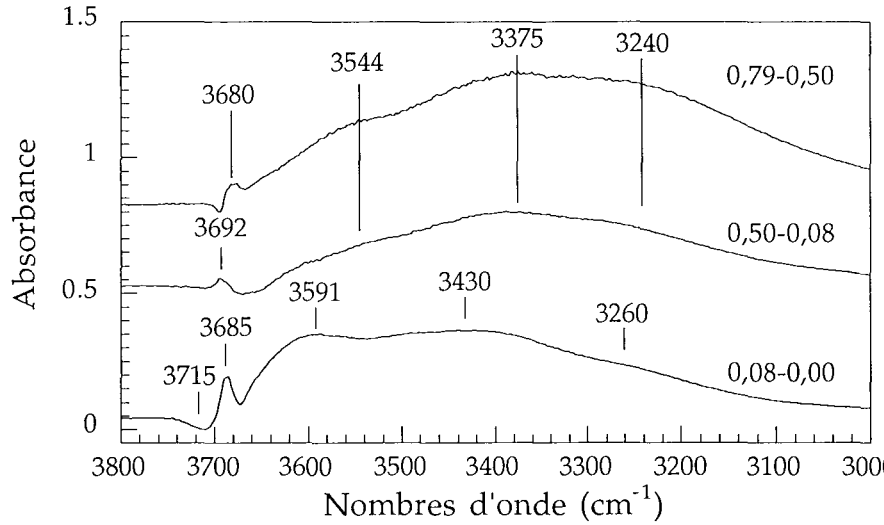


Figure V. 42. : Soustractions spectre à spectre pour la saponite-Na 1,6 en adsorption. Les valeurs de P/P_0 des spectres soustraits sont indiquées à droite des spectres.

Les soustractions spectre à spectre montrent que jusqu'à P/P_0 = 0,08, les modifications en intensité du massif ν_{H2O} sont du même ordre de grandeur vers 3591 et vers 3430 cm^{-1}. Pour les P/P_0 comprises entre 0,08 et 0,5, l'augmentation du signal se fait essentiellement vers 3375 cm^{-1}, alors que pour la saponite-Na 0,8, les modifications vers 3630 cm^{-1} sont encore relativement importantes jusqu'à P/P_0 = 0,6 (voir figure V.18.). Entre P/P_0 = 0,5 et P/P_0 = 0,79, les modifications à 3240 cm^{-1} deviennent aussi intenses que celles à 3575 cm^{-1}.

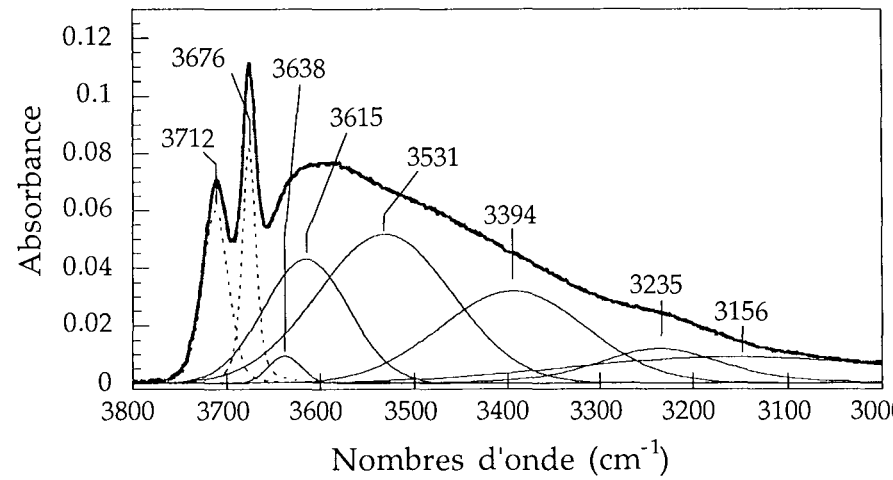


Figure V. 43. : Décomposition du massif des vibrations ν_{OH} et ν_{H2O} pour la saponite-Na 1,6 en adsorption sous vide dynamique.

Comme pour la saponite-Na 0,8, Les décompositions du massif des vibrations ν_{H2O} sont difficiles à effectuer à cause de la largeur de certaines composantes qui ont tendance à influencer les paramètres des composantes voisines sans logique cohérente par rapport à l'évolution de l'état d'hydratation. L'objectif est donc plutôt de comparer les résultats suivants avec ceux obtenus pour la saponite-Na 0,8 que de chercher à exploiter l'évolution des paramètres des composantes. Pour décomposer le massif des vibrations ν_{H2O}, 6 composantes sont introduites pour le spectre enregistré sous vide (Figure V. 43.). La forme du pied du massif vers les basses fréquences impose comme pour la saponite-Na 0,8 deux composantes vers 3235 et 3156 cm^{-1}. Cette dernière est très aplatie. Dans les décompositions proposées par Fornés et al. (1980), la composante basses fréquences est également celle dont la largeur à mi-hauteur est la plus grande. L'examen des composantes ν_{OH} est abordé plus en détail en fin de chapitre.

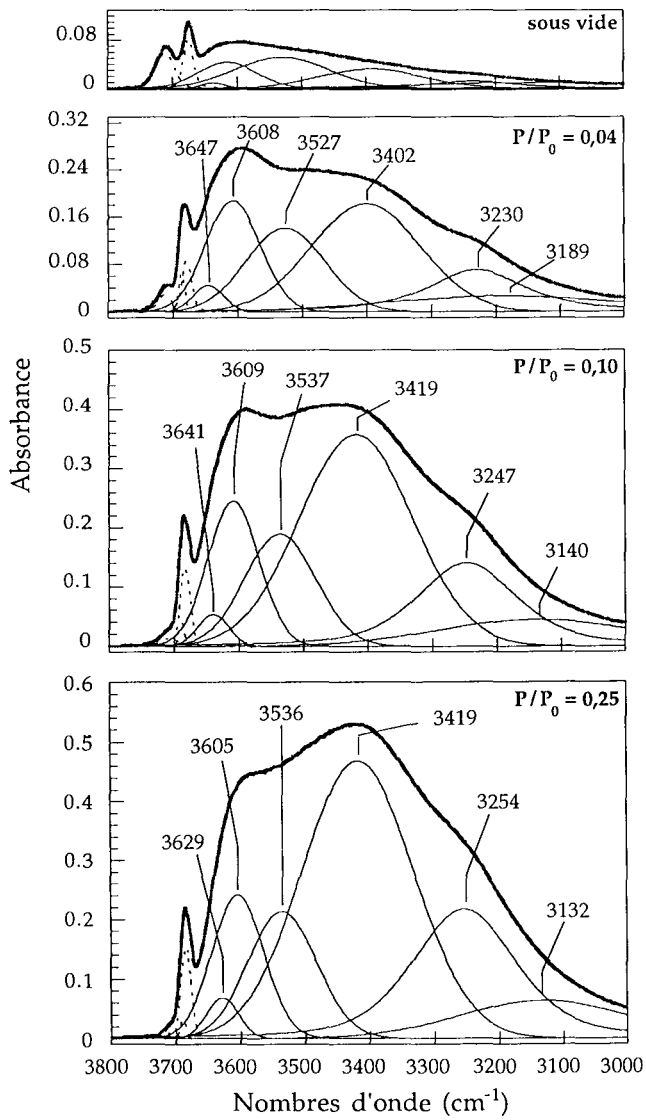


Figure V. 44. a : Décompositions du massif ν_{H2O} obtenues pour la saponite-Na 1,6 en adsorption, sous vide dynamique, et avec P/P_0 = 0,04 - 0,10 - et 0,25.

La principale différence présentée par les décompositions des premiers états d'hydratation de la saponite-Na 1,6 (Figure V. 44.a) par rapport à celles de la saponite-Na 0,8 (Figure V. 20.), est l'intensité relative des composantes situées vers 3647, 3608, 3527 et 3402 cm^{-1}. L'intensité de la composante à 3647 cm^{-1} est beaucoup moins grande, et la composante vers 3527 cm^{-1} est nettement mieux résolue. Ce qui implique que la composante principale vers 3402-3419 cm^{-1} ne se déplace pas comme pour la saponite-Na 0,8, mais que dès les plus faibles valeurs de P/P_0 elle est située à des nombres d'onde relativement bas.

D'une manière générale, on constate également que les positions des composantes varient peu par rapport à celles utilisées pour les décompositions du massif ν_{H2O} de la saponite-Na 0,8. Une comparaison intéressante peut être faite entre la décomposition obtenue à P/P_0 = 0,096 pour la saponite 0,8, et celle obtenue à P/P_0 = 0,25 pour la saponite-Na 1,6, car la teneur en eau est de 3,4 molécules par cation dans les deux cas.

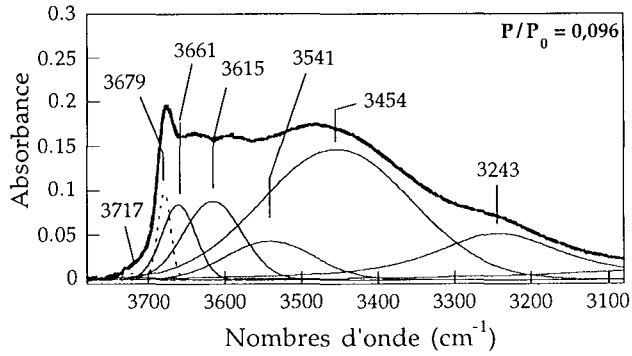


Figure V. 44. b: Décomposition du massif ν_{H2O} pour la saponite-Na 0,8 en adsorption, à P/P_0 = 0,096.

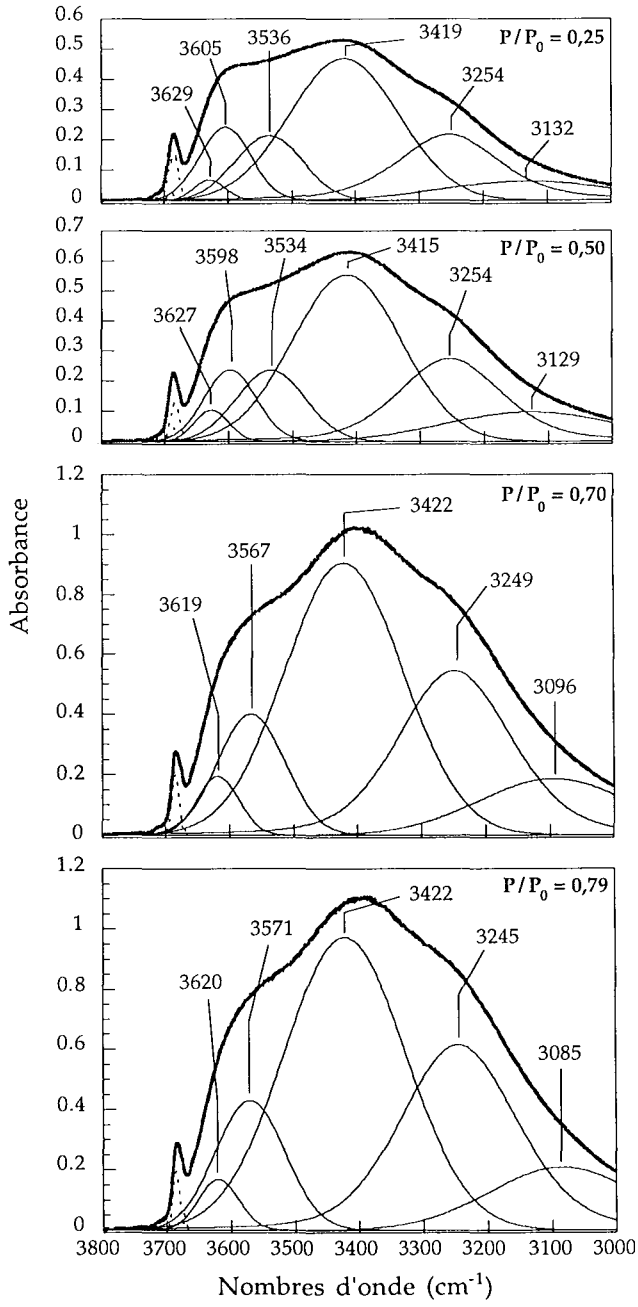


Figure V. 45. : Décompositions du massif ν_{H2O} obtenues pour la saponite-Na 1,6 en adsorption, avec P/P_0 = 0,25 - 0,50 - 0,70 et 0,79.

Pour la saponite-Na 0,8, il existe indéniablement deux composantes vers 3661 et 3615 cm^{-1} , alors que dans la saponite-Na 1,6, il n'existe qu'une seule composante vers 3605 cm^{-1} . En revanche, par rapport aux autres, la composante à 3536 cm^{-1} est beaucoup plus intense que celle à 3541 cm^{-1} (voir Figure V. 44. b.). Même si la largeur de la composante à 3454 cm^{-1} est certainement exagérée, il n'est pas possible d'éliminer une des deux composantes hautes fréquences. Les positions des différentes composantes sont également toutes décalées vers des nombres d'onde plus petits dans le cas de la saponite-Na 1,6.

Pour les P/P_0 supérieures, les décompositions ne nécessitent plus que 5 composantes. À la place d'avoir 3 composantes à 3627, 3598 et 3534 cm^{-1} à P/P_0 = 0,5, seules deux composantes subsistent à 3619 et 3567 cm^{-1} pour P/P_0 = 0,7.

À partir de P/P_0 = 0,25, l'intensité des deux composantes à 3419 et 3254 cm^{-1} augmente de la même manière. Pour les plus forts états d'hydratation, l'intensité du signal basses fréquences du domaine des vibrations ν_{H2O} est plus grande que pour la saponite-Na 0,8. En effet, l'aire relative de la composante à 3245 cm^{-1} par rapport à l'aire totale du massif ν_{H2O} est de l'ordre de 30%, alors que pour une teneur en eau équivalente elle est seulement de 17% pour la saponite-Na 0,8.

V. B. 4. 3. Interprétation et discussions.

Dans leur étude de l'organisation des hydrates à deux couches d'eau de vermiculites -Ca et -Mg, Fornès et al. (1980) ont effectué des deutérations partielles qui leur permettent d'estimer la distance entre oxygènes. De plus, les spectres sont enregistrés avec deux orientations différentes du faisceau incident ce qui permet l'étude du dichroïsme des bandes. Il est certain que des expériences similaires seraient nécessaires ici pour approfondir l'analyse du massif des vibrations ν_{H2O}. Une comparaison des données obtenues par Fornès et al. (1980) avec celles obtenues pour la saponite-Na 1,6 est possible car la vermiculite étudiée à une charge de 0,83 par demi maille, et ces auteurs proposent des décompositions du massif ν_{D2O} du spectre enregistré à une humidité relative de 90 %. D'ailleurs, ils admettent que la structure envisagée pour la vermiculite-Ca doit être similaire à celle obtenue pour la saponite-Ca. Quatre composantes ν_{D2O} sont utilisées vers 2622, 2538, 2454 et 2312 cm^{-1}, ce qui correspond à des ν_{H2O} vers 3561, 3447, 3332 et 3140 cm^{-1}. Chacune de ces composantes est attribuée à des vibrations d'élongation d'hydroxyles plus ou moins engagés dans des liaisons hydrogène.
Les décompositions de la présente étude sont effectuées avec 5 ou 6 composantes. 3 composantes sont distinguées dans la partie hautes fréquences du domaine des vibrations à 3647-3629, 3605-3609 et 3527-3537 cm^{-1}, alors que Fornès et al (1980) n'en distinguent qu'une seule à 3561 cm^{-1}. En revanche, au lieu de deux composantes à 3447 et 3332 cm^{-1}, les décompositions de la saponite-Na 1,6 ne nécessitent qu'une seule composante vers 3402-3422 cm^{-1}. Il est vrai que Fornès et al. (1980) ne proposent qu'une décomposition d'un état relativement hydraté, ce qui explique pourquoi plus de composantes sont utilisées dans le domaine hautes fréquences pour la saponite-Na 1,6. Le regroupement des deux composantes hautes fréquences entre $P/P_0 = 0,7$ et $P/P_0 = 0,5$ va plutôt dans le sens des décompositions proposées pour la vermiculite.

Bien qu'il soit impossible de proposer une organisation aussi précise que celle envisagée par Fornès et al. (1980), les décompositions permettent d'affirmer que dans la saponite-Na 1,6, les liaisons hydrogène sont plus fortes que dans la saponite-Na 0,8. L'aire relative de la composante vers 3245 cm^{-1} et la position des différentes composantes décalées vers des nombres d'onde plus petits indiquent une plus grande rigidité du système. Il est également plus difficile de distinguer plusieurs composantes ν_{H2O} hautes fréquences. Cette observation est en accord avec l'absence de composante δ_{H2O} basses fréquences, contrairement à ce qui est observé pour la saponite-Na 0,8.

Les structures proposées par Fornès et al. (1980) à partir des données de spectroscopie IR, ou par d'autres auteurs par diffraction des rayons X (Alcover et Gatineau, 1980 a et b ; Rausell-Colom et al., 1980) permettent d'expliquer pourquoi il est si difficile de trouver une attribution à toutes les composantes ν_{H2O}, aussi bien pour la

saponite-Na 1,6 que pour la saponite-Na 0,8. Dans le cas des montmorillonites, les cations compensateurs sont un site d'interaction privilégié pour les molécules d'eau, et les résultats confirment qu'au contraire la surface n'a pratiquement aucune influence sur celles ci. Les différentes composantes ν_{H2O} peuvent alors être attribuées à des populations de molécules d'eau dans un sens statistique (Figure V. 46.). L'environnement interfoliaire des molécules d'eau peut être comparé à ce qui serait observé dans une solution saline concentrée, mais avec une partie du signal de l'eau liquide en moins. Dans les vermiculites, l'organisation des molécules d'eau est très rigide. Les expériences de diffusion de neutrons montrent que les déplacements des molécules d'eau et des cations compensateurs sont plus lents que dans l'espace interlamellaire d'un minéral à déficit de charge localisé en position tétraédrique (Poinsignon, 1987, 1997). Les composantes ν_{H2O} ne représentent plus des populations de molécules d'eau, mais des liaisons O-H···O relativement bien définies (Figure V. 46.). L'orientation de ces hydroxyles est également mieux définie, car Fornès et al. (1980) montrent que même les composantes basses fréquences sont dichroïques dans la vermiculite-Mg. Aucun dichroïsme n'a été constaté pour les composantes équivalentes dans des montmorillonites ou des hectorites. Les molécules d'eau ne tendent pas à s'organiser comme dans l'eau liquide, mais se structurent au sein d'un véritable réseau.

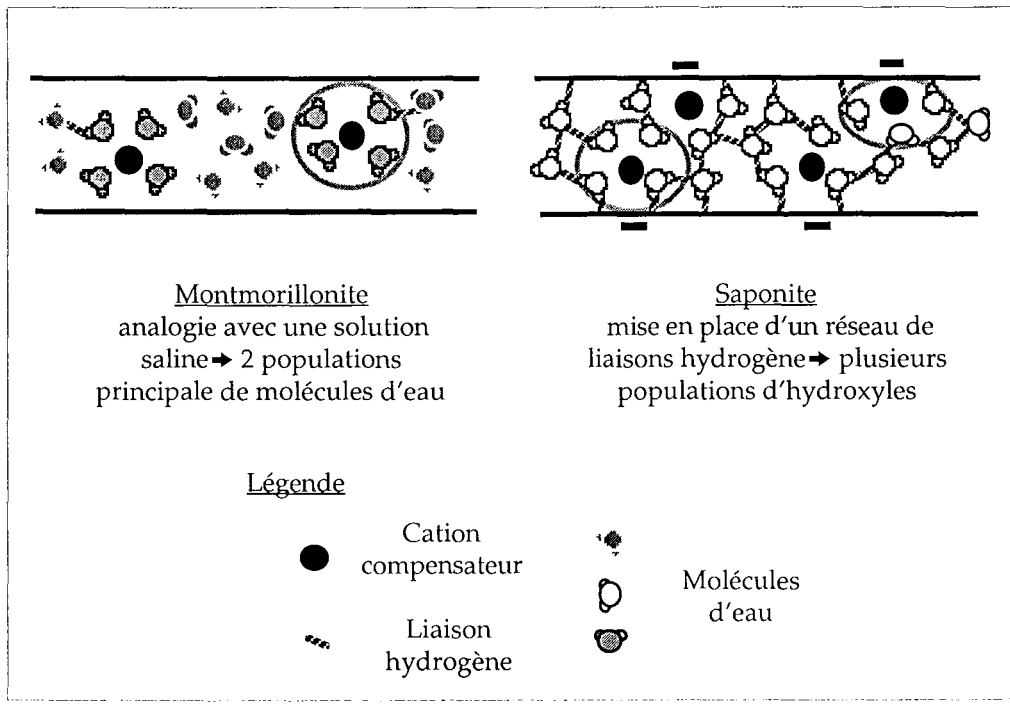


Figure V. 46. : Schématisation de l'organisation de l'espace interlamellaire pour les plus fortes teneurs en eau pour la montmorillonite et la saponite.

Cependant, deux éléments importants doivent être soulignés. Les décompositions montrent que pour les plus faibles états d'hydratation sur la saponite-Na 1,6, il existe

plusieurs composantes ν_{H2O} hautes fréquences, et il est possible de rapprocher ces résultats avec ceux de la saponite-Na 0,8, et par conséquent avec la montmorillonite-Na. La position de ces composantes et le lien qui peut être fait avec les décompositions effectuées sur les montmorillonites montrent que l'hydratation du cation compensateur reste le mécanisme qui conduit à l'hydratation des espaces interlamellaires. Si la surface joue un rôle en favorisant les liaisons hydrogène et donc en rigidifiant la structure interfoliaire, son hydratation n'est pas à l'origine de l'ouverture des feuillets de la saponite. D'ailleurs, même si d'autres facteurs interviennent comme la localisation du cation compensateur, les micas potassiques ne gonflent pas ce qui est en accord avec la conclusion précédente.
L'autre observation intéressante est la présence d'une bande de vibrations ν_{H2O} hautes fréquences vers 3620 cm^{-1} aux plus forts états d'hydratation sur la saponite-Na 1,6. Cette bande n'est pas distinguée par Fornès et al. (1980) dans les vermiculites, mais elle indique que le réseau mis en place au sein de l'espace interlamellaire contient des hydroxyles qui sont relativement libres de toute interaction hydrogène. Il existe donc des discontinuités dans le réseau des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau.

V. B. 5. Les vibrations des OH du réseau.

V. B. 5. 1. Les vibrations d'élongation, ν_{OH}.

La décomposition du domaine des vibrations ν_{OH} sur le spectre enregistré sous vide nécessite deux composantes à 3712 et 3676 cm^{-1} (Figure V. 47.). Contrairement à ce qui est proposé par Suquet et al. (1982), le rapport de l'aire de la composante hautes fréquences sur la somme des aires de toutes les composantes attribuées à des vibrations ν_{OH} ne donne pas une valeur proche de la charge par demi-maille de la saponite.
La composante à 3712 cm^{-1} diminue en intensité avec l'augmentation de la teneur en eau de l'échantillon, comme pour la saponite-Na 0,8. Toutefois, cette composante hautes fréquences ne disparaît définitivement que pour les P/P_0 supérieures à 0,7 (soit une teneur de l'ordre de 5,5 molécules d'eau par cation), alors que pour la saponite-Na 0,8, elle est absente pour des teneurs supérieures à 3,5 molécules d'eau par cation. Comme cette composante est attribuée à des hydroxyles du réseau perturbés par le cation compensateur, cela signifie que même pour des états relativement hydratés, il existe des cations compensateurs plus ou moins engagés dans des cavités ditrigonales.

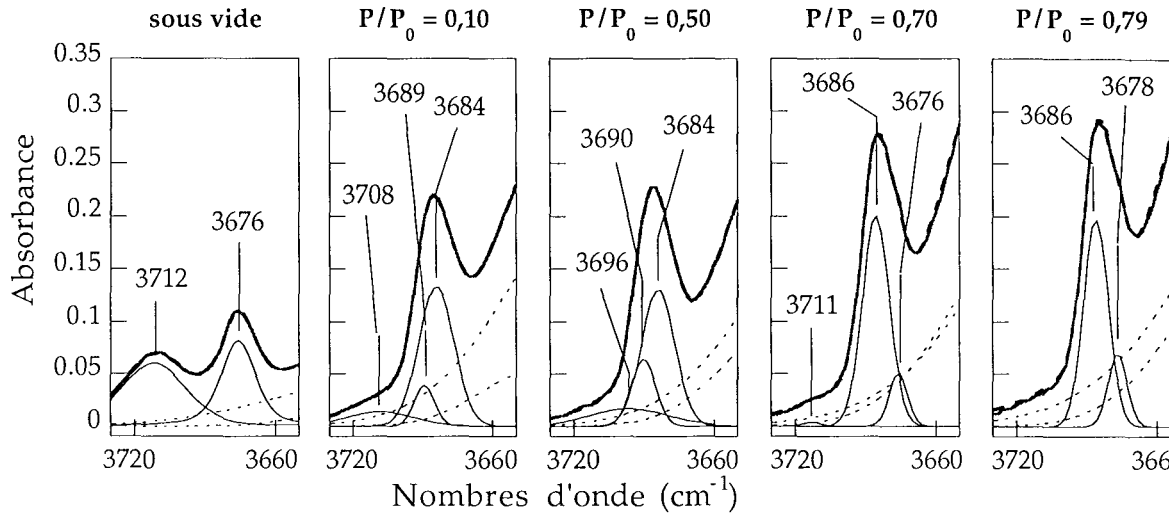


Figure V. 47. : Évolution des composantes ν_{OH} du réseau en fonction de P/P_0 en adsorption pour la saponite-Na 1,6.

Comme pour la saponite-Na, la composante initialement vers 3676 cm^{-1} se déplace vers 3686 cm^{-1} (Figure V. 47.). Deux autres composantes sont introduites pour recomposer le domaine des vibrations ν_{OH}, dont l'une est située vers 3689-3690 cm^{-1} pour les états d'hydratation obtenus entre P/P_0 = 0,02 et P/P_0 = 0,5. Au delà, cette composante est incluse dans la composante principale centrée sur 3686 cm^{-1}. L'autre composante est observée pour les états d'hydratation correspondant aux P/P_0 supérieures à 0,7, et elle est située vers 3676-3678 cm^{-1}. Cette dernière composante doit être considérée avec précaution car elle apparaît au moment où la composante ν_{H2O} hautes fréquences n'est plus prise en compte dans la décomposition. L'existence de composantes supplémentaires suggère que les hydroxyles présentent plusieurs configurations différentes. Si l'interaction de l'hydroxyle avec une molécule d'eau était le paramètre déterminant l'existence de plusieurs types d'hydroxyle, l'augmentation de la teneur en eau devrait conduire à l'existence d'une seule population d'hydroxyles. Comme il existe plusieurs composantes ν_{OH}, donc plusieurs types d'OH, qui de surcroît ont une position différente suivant la charge portée par le feuillet (une composante intense à 3680 cm^{-1} pour la saponite-Na 0,8, et une composante intense à 3686 cm^{-1} pour la saponite-Na 1,6), d'autres facteurs doivent être pris en compte. Les résultats de spectroscopie Raman, ainsi que la comparaison avec un modèle (Pelletier et al., 2001) met en évidence que la localisation des cations compensateurs en fonction de la localisation des déficits de charge permet d'expliquer l'existence des différents type d'hydroxyles. Les composantes ν_{H2O} présentent sur les spectres IR ne permettent pas d'effectuer une analyse aussi fine que celle effectuée en Raman, technique qui est beaucoup moins sensible aux vibrations des molécules d'eau.

V. B. 5. 2. Les vibrations de déformation, δ_{OH}.

Dans le domaine des vibrations δ_{OH} , le massif obtenu lorsque l'échantillon est mis sous vide contient trois bandes à 686, 647 et 621 cm^{-1} (Figure V. 48.). L'épaulement situé à 621 cm^{-1} est pratiquement aussi intense que le maximum du massif vers 647 cm^{-1}. L'attribution proposée pour la saponite-Na 0,8 est en accord avec cette observation, car la bande basses fréquences correspond aux vibrations δ_{OH} des hydroxyles perturbés par le cation compensateur, et la bande principale aux autres hydroxyles. Comme la saponite-Na 1,6 contient plus de cations compensateurs, il est logique qu'à l'état sec il existe plus d'hydroxyles perturbés par les cations. Cet épaulement reste visible même pour les teneurs en eau les plus importante ce qui est en accord avec l'existence de cations perturbant les hydroxyles même pour des états d'hydratation élevés.

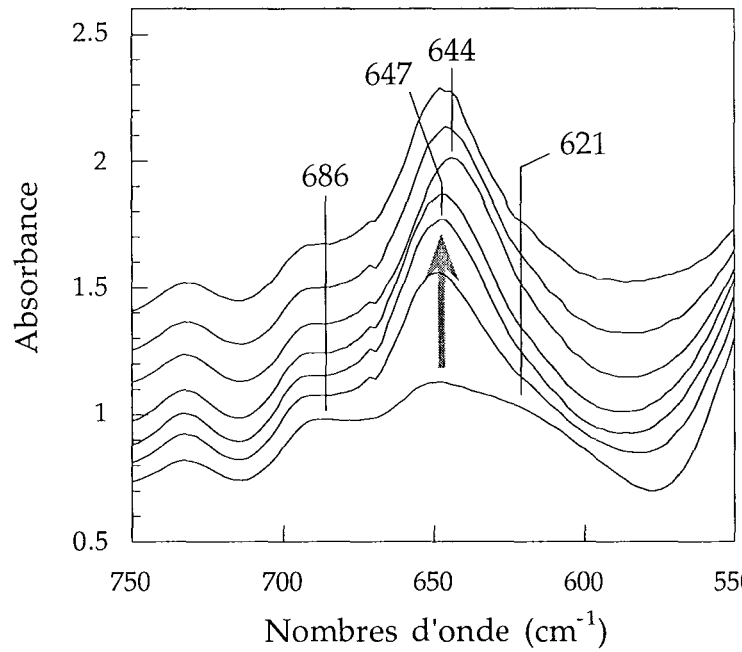


Figure V. 48. : Évolution du massif des vibrations δ_{OH} pour la saponite-Na 1,6 en adsorption, avec de bas en haut sous vide dynamique, et P/P_0 = 0,04 - 0,06 - 0,08 - 0,40 - 0,60 et 0,79.

L'intensité de la composante principale augmente avec la teneur en eau, et plus particulièrement dès les premiers états d'hydratation (Figure V. 48.). La position de cette composante est décalée de 12 à 15 cm^{-1} par rapport à la composante δ_{OH} observée pour la saponite-Na 0,8, (vers 659 cm^{-1}). Le déplacement de ce massif n'est pas considéré comme significatif, à cause de la résolution des spectres et des variations de la ligne de base qui affectent ce domaine. Dans le talc, deux bandes sont observées, la plus intense à 669 et en épaulement, une autre à 690 cm^{-1} (Russell et Fraser, 1994). Comme pour la saponite-Na 0,8, il existe un décalage entre la position initiale du massif δ_{OH} et celle du talc.

V. C. Conclusion.

Si l'hydratation du cation compensateur reste à l'origine de l'introduction des molécules d'eau dans l'espace interlamellaire, il apparaît que la localisation du déficit de charge en position tétraédrique implique des modifications notables sur l'organisation des molécules d'eau interfoliaires. À charge égale, l'existence de la composante basses fréquences suggère que la localisation du cation, due à l'origine tétraédrique du déficit de charge, stabilise l'ensemble cation+quelques molécules en interaction directe. La position plus élevée de la composante B, par rapport à celle observée pour les montmorillonites, semble indiquer un effet possible des oxygènes de surface sur les molécules d'eau. En revanche, les décompositions ne font pas apparaître une composante C beaucoup plus importante ce qui tendrait à prouver que les liaisons hydrogène fortes à l'origine de ce signal sont plus dues à des interactions entre molécules d'eau qu'à une interaction forte avec les oxygènes de la surface.

Les résultats acquis sur la saponite-Na 1,6 montrent qu'avec l'augmentation de la charge du feuillet, l'organisation des molécules d'eau est radicalement différente. En effet, même si la position des composantes est différentes, il existe pour la saponite-Na 0,8 et la montmorillonite-Na trois composantes A, B et C, ce qui implique trois populations de molécules d'eau différentes. Pour la saponite-Na 1,6 toutes les molécules d'eau semblent être distribuées autour d'une configuration unique, qui est influencée par la présence des cations compensateurs et des oxygènes de surface.

En ce qui concerne les hydroxyles du réseau, l'évolution de leurs bandes de vibrations suggère, comme pour les montmorillonites, que la localisation du cation compensateur est le paramètre principal à prendre en compte.

Conclusion Générale

L'étude de l'organisation de l'eau aux interfaces a été entreprise dans le cadre de l'hydratation des smectites. L'interface solide/eau de ces minéraux présente l'avantage de pouvoir être modifiée en fonction de la nature des cations compensateurs, de la localisation et de la densité des déficits de charge, tout en conservant une structure identique. Afin d'étudier les toutes premières molécules d'eau adsorbées, une cellule de mesure à pression relative en vapeur d'eau et température contrôlées a été mise au point. Des séries de spectres infrarouges ont été enregistrées pour des montmorillonites -Li, -Na, -K, -Mg, -Ca et -Cu, et pour des saponites -Na de charge 0,8 et 1,6. Le traitement des spectres est complété par une recomposition des différents massifs (δ_{H2O}, ν_{H2O}, δ_{OH}, ν_{OH} et ν_{SiO}) par des composantes élémentaires symétriques.

- Du rôle prédominant du cation compensateur.

Les résultats obtenus dans cette étude confirment le rôle prédominant du cation compensateur sur l'organisation des premières molécules d'eau adsorbées lors de l'hydratation des phyllosilicates de faible charge. Plus le pouvoir polarisant du cation est fort, plus il est possible de distinguer une composante δ_{H2O} vers 1605-1625 cm^{-1} attribuable aux molécules d'eau en interaction directe avec celui-ci. Il apparaît que la localisation du déficit de charge en position tétraédrique entraîne également une meilleure distinction de cette composante basses fréquences. Deux autres composantes sont introduites dans la plupart des décompositions du massif δ_{H2O}. Avec l'augmentation de la teneur en eau, la composante située vers 1630-1640 cm^{-1} devient prédominante, en accord avec une structure de l'eau interlamellaire proche de celle de l'eau liquide. La troisième composante, dont la position varie de 1650 à 1670 cm^{-1}, est nécessaire pour obtenir un bon ajustement des spectres expérimentaux pour les plus forts états d'hydratation. Son attribution est plus délicate, mais révèle l'existence de liaisons hydrogène plus fortes que celles rencontrées dans l'eau liquide. Cette distinction possible de trois populations de molécules d'eau va à l'encontre d'une des hypothèses classique pour les simulations numériques. En effet, lors des simulations numériques, les paramètres définissant les molécules d'eau (angle HÔH, distance OH, potentiel électrostatique...) sont fixés et constants quelle que soit la teneur en eau considérée. La prise en compte de plusieurs configurations pour la molécule d'eau, en accord avec les interprétations ci-dessus, doit être effectuer pour affiner les résultats obtenus par simulation numérique.

Le cation compensateur se révèle être également, par sa localisation, le facteur le plus influent sur les vibrations des hydroxyles du réseau. Le potassium est trop grand pour pouvoir interagir sur les hydroxyles du réseau, alors que tous les autres cations étudiés dans la présente étude peuvent s'engager plus ou moins loin dans les cavités ditrigonales lors de la déshydratation de l'échantillon. L'évolution du massif des vibrations ν_{SiO} indique que le déplacement du cation participe à la distorsion du réseau

silicaté. Les nouvelles simulations numériques commencent à prendre en compte la flexibilité du feuillet, avec une modification possible de l'angle entre les tétraédres et de leur inclinaison les uns par rapport aux autres. Il serait intéressant de pouvoir visualiser l'évolution des OH octaédriques en fonction de la localisation des cations compensateurs, car dans les décompositions du massif ν_{OH} cette interaction est parfois négligée dans l'attribution des composantes.

La localisation du cation compensateur est donc un paramètre important dans l'organisation des molécules d'eau interlamellaires, comme le confirment les différences observées dans les décompositions effectuées pour la saponite-Na et la montmorillonite-Na de charge équivalente. Même si les simulations en dynamique moléculaire permettent de bien différencier l'influence d'un site de substitution tétraédrique par rapport à un site de substitution octaédrique sur la localisation et les déplacements du cation, il est nécessaire de ne pas négliger la position initiale des cations dans les simulations réalisées pour des montmorillonites. En effet, les cations sont souvent répartis de manière aléatoire dans le plan moyen de l'espace interlamellaire en début de simulation. Hors, les résultats expérimentaux montrent qu'à l'état sec, ils sont engagés plus ou moins dans les cavités ditrigonales. Les différences dèjà mises en évidence par simulation numérique en fonction de la localisation des cations, et le rôle prédominant de ceux ci font qu'il est important de mieux prendre en compte sa position en particulier pour les faibles états d'hydratation.

- De l'influence des autres paramètres

Après le cation compensateur, il faut prendre en compte la tendance des molécules d'eau à former des liaisons hydrogène entre elles pour expliquer l'évolution des différentes composantes δ_{H2O} et ν_{H2O}. Ce paramètre est plus important que les interactions éventuelles entre les oxygènes du réseau et les molécules d'eau lorsque le déficit de charge est d'origine octaédrique. Les résultats acquis sur la montmorillonite-Cu 350 montrent sans ambiguïté qu'il n'existe pas de molécules d'eau en interaction forte par liaison hydrogène par l'intermédiaire de leurs deux hydroxyles sur les surfaces basales externes. Lorsque le déficit de charge est d'origine octaédrique, le rôle de la surface peut donc être négligé . Toutefois, les surfaces interviennent peut être de manière indirecte, en impliquant une orientation préférentielle des molécules d'eau, mais des expériences supplémentaires doivent être effectuées pour confirmer cet effet des feuillets.

Il n'est pas toujours possible d'associer les composantes δ_{H2O} avec des vibrations ν_{H2O}. Le massif des vibrations d'élongation se caractérise par l'existence pour toutes les teneurs en eau de trois composantes hautes fréquences comprises entre 3680 et 3550 cm^{-1}. L'augmentation de leur intensité avec l'augmentation de la quantité d'eau adsorbée montre que l'analogie solutions salines/eau de l'espace interlamellaire n'est pas complètement vérifiée. Ces hydroxyles subissant peu ou pas d'interactions hydrogène existent par l'absence d'interaction entre la surface du feuillet et les molécules d'eau, mais

également par des discontinuités d'une part, dans le réseau bidimensionnel formé par les molécules d'eau interlamellaires, et d'autre part, entre les molécules d'eau en interaction directe avec le cation compensateur et les molécules d'eau dites de remplissage. L'évolution d'une partie des composantes ν_{H2O} est en accord avec l'existence de molécules d'eau ayant la symétrie C_s. Le massif des vibrations ν_{H2O} fait apparaître une intensité plus forte du côté basses fréquences par rapport au massif ν_{H2O} de l'eau liquide, en particulier pour la montmorillonite-Cu. Ce signal basses fréquences est attribué à une dissociation des molécules d'eau. Dans les simulations numériques, la dissociation des molécules d'eau interlamellaires n'est pas envisagée. Il faudrait peut être considérer pour les futures simulations, l'existence de protons ou d'espèces H_3O^+ dans l'espace interlamellaire des phyllosilicates 2:1.

- De la pertinence des décompositions, perspectives expérimentales

L'ensemble de ces résultats a été obtenu après recomposition des spectres expérimentaux. Cette opération apporte-t-elle réellement des informations supplémentaires par rapport à un examen précis des spectres ? En effet, avec la logique choisie pour la recomposition des spectres, l'introduction d'une composante au sein d'un massif est toujours justifiée par l'apparition d'un épaulement ou d'un maximum qui confirme l'existence de cette composante. Lorsqu'une telle observation n'est pas directement possible, les soustractions spectre à spectre permettent souvent de confirmer et de compléter l'analyse des spectres expérimentaux. La décomposition permet d'illustrer et de faciliter la lecture des résultats, mais elle n'apporte pas de preuves quand à l'existence des différentes composantes. L'absence de contrainte pour les paramètres des composantes permet sans doute de s'affranchir d'un biais éventuel dans l'évolution des décompositions, mais elle limite beaucoup l'exploitation des données acquises. En fait, il faut considérer ce travail comme une première étape. En utilisant des logiciels plus performants, qui prennent en compte plusieurs spectres expérimentaux pour recomposer un spectre, en considérant les données acquises ici (3 composantes δ_{H2O} et 5 à 6 composantes ν_{H2O}), et en fixant certains paramètres comme la position des composantes, il est possible d'approfondir l'analyse des résultats des décompositions. En particulier, si l'on fait l'hypothèse que les coefficients d'absorption des différentes composantes sont constants, il est possible d'envisager un traitement des aires obtenues.

Les limitations dans l'exploitation des spectres infrarouges soulignées ci-dessus, ne doivent pas occulter la validité des données expérimentales. La cellule mise au point pour cette étude est techniquement au point, et le protocole expérimental bien établi. Certes, l'installation de nouvelles fenêtres pour explorer une gamme plus large de nombres d'onde, et la possibilité d'orienter l'échantillon afin d'exploiter le dichroïsme de certaines bandes sont des innovations qui doivent être envisagées pour l'avenir. Cependant, il est déjà possible d'acquérir des données supplémentaires et intéressantes, (i) en appliquant un

protocole de deutération partielle des échantillons, et (ii) en continuant à étudier une gamme diversifiée de minéraux, en particulier des minéraux synthétiques, afin d'éviter les problèmes de pollutions et d'hydratation inhomogène, et (iii) en utilisant d'autres adsorbats comme le méthanol, ou des polluants organiques pour étudier l'influence de l'état d'hydratation sur les capacités de matériaux catalytiques. Comme on l'a indiqué tout au long de ce travail, il n'est pas possible de décrire complétement l'organisation de l'eau aux interfaces en n'utilisant qu'une seule technique expérimentale. Il serait en particulier judicieux de compléter les données acquises par spectroscopie infrarouge avec des expériences de diffusion de neutrons afin d'obtenir des données sur la dynamique des cations et des molécules d'eau.

Références Bibliographiques

Akhmatskaya E.V., Apps C.J., Hillier I.H., Masters A.J., Palmer I.J., Watt N.E., Vincent M.A. et Whitehead J.C. (1997) Hydrolysis of SO3 and ClONO2 in water clusters. A combined experimental and theoretical study. J. Chemical Society, Faraday Trans., Vol 93, n° 16, pp 2775-2779.

Alcover J.F. et Gatineau L. (1980 a) Structure de l'espace interlamellaire de la vermiculite Mg bicouche. Clay Minerals. Vol. 15, pp 25-35.

Alcover J.F. et Gatineau L. (1980 a) Structure de l'espace interlamellaire des vermiculites Ba monocouches. Clay Minerals. Vol. 15, pp 193-203.

Alcover J.F. et Gatineau L. (1980 a) Facteurs déterminant la structure de la couche interlamellaire des vermiculites saturées par des cations divalents. Clay Minerals. Vol. 15, pp 239-248.

Annabi-Bergaya F., Cruz M.I., Gatineau L. et Fripiat J.J. (1979) Adsorption of alcohols by smectites. I : Distinction between internla and external surfaces. Clay Minerals, Vol 14, pp 249-257.

Annabi-Bergaya F., Cruz M.I., Gatineau L. et Fripiat J.J. (1980) Adsorption of alcohols by smectites : II. Role of the exchangeable cations. Clay Minerals, Vol 15, pp 219-223.

Annabi-Bergaya F., Cruz M.I., Gatineau L. et Fripiat J.J. (1980) Adsorption of alcohols by smectites : III. Nature of the bonds. Clay Minerals, Vol 15, pp 225-237.

Annabi-Bergaya F., Estrade-Szwarckopf H. et Van Damme H. (1996) Dehydration of Cu-hectorite : Water isotherm, XRD, and EPR studies. The Journal of Physical Chemistry, Vol 100, n° 10, pp 4120-4126.

Atkins P.W. (1998) Physical Chemistry. Sixth edition. Oxford University Press. 1014 pages.

Ayers G.P. et Pullin A.D.E. (1976 a) The I.R. spectra of matrix isolated water species - I. Assignment of bands to $(H_2O)_2$, $(D_2O)_2$ and HDO dimer species in argon matrices. Spectrochimica Acta, Vol 32A. pp 1629-1639.

Ayers G.P. et Pullin A.D.E. (1976 b) The I.R. spectra of matrix isolated water species - II. The characterisation of non-rotating monomer water species in an argon matrix by xenon doping : the matrix isolated spectra of $H_2O.HCl$ and $(CH_3)_2O.H_2O$ as model compounds for water dimer spectra. Spectrochimica Acta, Vol 32A. pp 1641-1650.

Bailey S.W. (1988) Structures and compositions of other trioctahedral 1:1 phyllosilicates. Chapitre 6 dans Hydrous Phyllosilicates. Bailey S.W. éditeur. Reviews in Mineralogy, Volume 19, Mineralogical Society of America, pp 169-188.

Bardot F. (1998) Les minéraux argileux et leur hétérogénéité superficielle : Influence de la nature des cations compensateurs de l'illite sur les mécanismes d'adsorption de gaz. Thèse de doctorat. INPL, Nancy. 200 pages.

Barrès O. (1990) Application de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier pour : - l'analyse microscopique des inclusions fluides à hydrocarbures - et l'étude de surface de poudres de silice. Thèse de doctorat de l'universitè de Nancy I. Université de Nancy I. 116 pages.

Bastoul A.M., Pironon J., Mosbah M., Dubois M. et Cuney M. (1993) In situ analysis of nitrogen in minerals. European Journal of Mineralogy, Vol 5, pp 233-243.

Baverez M. et Touret-Poinsignon C. (1973) Détermination par spectrométrie infrarouge de l'eau d'hydratation de montmorillonites mono-ioniques. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, t. 276, Série D, pp 2423-2426.

Bellamy L.J. (1975) The infrared spectra of complex molecules. Vol I. 3ème édition. Chapman and Hall, London. 433 pages.

Bellamy L.J. et Pace R.J. (1972) The effect of non-equivalent hydrogen bonding on the stretching frequencies of primary amines and of water. Spectrochimica Acta., Vol 28 A. pp 1869-1876.

Ben Brahim J., Armagan N., Besson G. et Tchoubar D. (1983) X-ray diffraction studies on the arrangement of water molecules in a smectite. I. Homogeneous two-water-layer Na-Beidellite. J. Appl. Cryst., Vol 16, pp 264-269.

Ben Brahim J., Besson G. et Tchoubar D. (1985) Layer succession and water molecules arrangement in a homogeneous two-water-layer Na-smectite. Dasn 5th meeting of the European Clay Groups, Prague 1983. Charles University, pp 65-75

Ben Brahim J. (1985) Contribution à l'étude des systèmes eau-argile par diffraction des rayons X. Structure des couches insérées et mode d'empilement des feuillets dans les hydrates homogènes à une et deux couches d'eau de la beidellite-Na. Thèse de doctorat es Sciences, Université d'Orléans. 183 pages.

Benedict W.S., Gailar N. et Plyler E.K. (1956) Rotation-vibration spectra of deuterated water vapor. The Journal of Chemical Physics. Vol 24, n°6. pp 1139-1165.

Bentwood R.M., Barnes A.J. et Orwille Thomas W.J. (1980) . J. Mol. Spectrosc. Vol 84. pp 391.

Bérend I. (1991) Les mécanismes d'hydratation de montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0,95. Thèse de doctorat INPL. Nancy. 308 pages.

Bérend I., Cases J.M., François M., Uriot J.P., Michot L., Masion A. and Thomas F. (1995) Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites : 2. The Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ and Cs^+-exchanged forms. Clays and Clay Minerals, Vol 43, pp 324-336.

Bergaoui L., Lambert J.F., Vicente-Rodriguez M.A., Michot L.J. & Villiéras F. (1995) Porosity of synthetic saponites with variable layer charge pillared by Al_{13} polycations. Langmuir, Vol. 11, n°8, pp 2849-2852.

Bernal J. D. et Fowler R. H. (1933) A theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions. The Journal of Chemical Physics, Vol 1. pp 515-548.

Bertie J.E. (1980) Apodization and phase correction. Dans Analytical Applications of FT-IR to molecular and Biological Systems. Durig J.R. Editeur. Reidel, Dordrecht, Holland.

Bertie J.E. et Lan Z. (1996) Infrared intensities of liquids XX : The intensity of the OH stretching band of liquid water revisited, and the best current values of the optical constants of H_2O(l) at 25 °C between 15,000 and 1 cm^{-1}. Applied Spectroscopy, Vol 50, n°8. pp 1047-1057.

Bertie J.E. et Lan Z. (1997) Liquid water-acetonitrile mixtures at 25°C : the hydrogen-bonded structure studied through infrared absolute integrated absorption intensities. The Journal of Physical Chemistry B, Vol 101, n°20. pp 4111-4119.

Besson G. et Drits V.A. (1997) Refined relationships between chemical composition of dioctahedral fine-grained micaceous minerals and their infrared spectra within the OH stretching region. Part I : identification of the OH-stretching bands. Clays and Clay Minerals, Vol 45, n° 2, pp 158-169.

Besson G. et Drits V.A. (1997) Refined relationships between chemical composition of dioctahedral fine-grained micaceous minerals and their infrared spectra within the OH stretching region. Part II : the main factors affecting OH vibrations and quantitative analysis. Clays and Clay Minerals, Vol 45, n° 2, pp 170-183.

Bihannic I (1998) Structure et microtexture du gonflement cristallin de la montmorillonite. Thèse de Doctorat, Université d'orléans. 171 pages.

Billingham J., Breen C. et Yarwood J. (1996) In Situ determination of bronsted/lewis acidity on cation-exchanged clay mineral surfaces by ATR-IR. Clay Minerals, Vol 31, pp 513-522.

Bishop J.L., Pieters C.M. et Edwards J.O. (1994) Infrared spectroscopic analyses on the nature of water in montmorillonite. Clays and Clay Minerals, Vol 42, n° 6, pp 702-716.

Bleam F.W. (1990 a) Electrostatic potential at the basal (001) surface of talc and pyrophyllite as related to tetrahedral sheet distorsions. Clays and Clay Minerals. Vol. 38, n° 5. pp 522-526.

Bleam F.W. (1990 b) The nature of cation-substitution sites in phyllosilicates. Clays and Clay Minerals. Vol. 38, n° 5. pp 527-536.

Bleam F.W. (1993) Atomic theories of phyllosilicates : quantum chemistry, statical mechanics, electrostatic theory, and crystal chemistry. Reviews of Geophysics. Vol. 31, n° 1. pp 51-73.

Boek E.S., Coveney O.V. et Skipper N.T. (1995 a) Molecular Modeling of Clay Hydration : A study of Hysteresis Loops in the swelling Curves of Sodium Montmorillonites. Langmuir. Vol. 11, n° 12. pp 4629-4631.

Boek E.S., Coveney O.V. et Skipper N.T. (1995 b) Monte Carlo Molecular Modeling Studies of Hydrated Li-, Na-, and K-Smectites : Understanding the Role of Potassium as a Clay Swelling Inhibitor. The Journal of American Chemical Society. Vol. 117, n° 50. pp 12608-12617.

Bonner O.D. and Choi Y.S. (1975) Spectrochimica Acta, Part A, Vol 31, pp 1975-1979.

Bounds D.G. (1985) A molecular dynamics study of the structure of water around the ions Li^+, Na^+, K^+, Ca^{++}, Ni^{++} and Cl^-. Molecular Physics, Vol 54, n° 6, pp 1335-1355.

Bratos S., Rios J. et Guissani Y. (1970) Journal of Chemical Physics. Vol. 52, pp 439-453.

Bricknell B.C., Ford T.A. et Letcher T.M. (1997) Spectroscopic and thermodynamic properties of hydrogen bonded water molecules in binary liquid mixtures. Spectrochimica Acta, Part A, Vol 53, n° 7, pp 299-315.

Brindley G.W. and Brown G. (1980) Minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society, London. 457 pages.

Burgess J. (1988) Ions in solution - basic principles of chemical interactions. Ellis Horwood series in inorganic chemistry, John Wiley & sons, New York. 193 pages.

Burneau A. (1970) Contribution à l'étude, par sepctroscopie dans le moyen et le proche infrarouge, des molécules H_2O, D_2O et HOD en solutions diluées. Influence des interactions moléculaires sur l'anharmonicité des vibrations. Thèse de Doctorat de troisième cycle, spécialité Chimie-Physique, Université Paris. 125 pages.

Burneau A. (1973) Spectres d'absorption dans le proche infrarouge de l'eau en solution. Transitions vibrationnelles simultanées d'un donneur et d'un accepteur de protons. Thèse de Doctorat es Sciences Physiques, Université de Paris VI. 118 pages.

Burneau A., Schriver L., Manceron L. et Perchard J.P. (1985) Étude par spectroscopie vibrationnelle de la solvatation de l'eau par des bases organiques en matrices. II - Complexes formés avec l'acétonitrile. Comparaison avec les résultats obtenus en solution liquide ternaire. Journal de Chimie Physique, Vol 82, n°1. pp 19-31.

Caillère S., Hénin S. et Rautureau M. (1982) Minéralogie des argiles. 1. structure et propriétés physicochimiques - Masson. pp 189.

Caillère S., Hénin S. et Rautureau M. (1982) Minéralogie des argiles. 2. Classification et nomenclature - Masson. pp 184.

Calvet R. et Prost R. (1971) Cation migration into empty octahedral sites and surface properties of clays. Clays and Clay Minerals, Vol. 19, pp 175-186.

Calvet R. (1973) Adsorption dipolaire et conductivité de l'eau adsorbée sur la montmorillonite calcique. Proceedings of the International Clay Conference, Madrid 1972, Serratosa J.M. éditeur. Association Internationale pour l'Etude des argiles et the Spanish Clay Society, Division de Ciencias, CSIC. pp 519-528.

Calzaferri G. et Imhof R. (1996) In situ attenuated total reflection FTIR investigations of H_2O, $HSiCl_3$ and $Co_2(CO)_8$ on ZnSe in the range 600-4000 cm^{-1}. Spectrochimica Acta Part A, vol 52, pp 23-28.

Cariati F., Erre L., Micera G., Piu P. et Gessa C. (1981) Water molecules and hydroxyl groups in montmorillonites as studied by near infrared spectroscopy. Clays and Clay Minerals, Note, Vol 29, n° 2, pp 157-159.

Cariati F., Erre L., Micera G., Piu P. et Gessa C. (1983) Effect of layer charge on interlayer water in swelling clays. Clays and Clay Minerals, Vol 31, n° 6, pp 447-449.

Cariati F., Erre L., Micera G., Piu P. et Gessa C. (1983) Polarization of water molecules in phyllosilicates in relation to exchange cations as studied by near infrared spectroscopy. Clays and Clay Minerals, Vol 31, n° 2, pp 155-157.

Carteret C. (1996) Étude dans le proche infrarouge des états de l'eau physisorbée sur une silice poreuse. Comparaison avec l'eau diluée dans des solvants accepteurs de protons. Rapport de Magistère Génie Moléculaire, Matériaux et Procédés. Université Henri Poincaré, Nancy I. 29 pages.

Carteret C. (1999) Étude, par spectroscopie dans le proche infrarouge, et modélisation des structures de surface et de l'hydratation de silices amorphes. Thèse de doctorat de l'université Nancy I. Université Henri Poincaré, Nancy. 144 pages.

Cases J.M. et François M. (1982) Etude des propriétés thermodynamiques de l'eau au voisinage des interfaces. Agronomie, Vol 10, pp 931-938.

Cases J.M., Bérend I., Besson G., François M., Uriot J.P., Thomas F. et Poirier J.E. (1992) Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. 1. The sodium-exchanged form. Langmuir, Vol 8, pp 2730-2739.

Cases, J.M., Bérend, I., François, M., Uriot, J.P., Michot L. and Thomas, F. (1997) Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homionic montmorillonite. 3. The Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} and Ba^{2+}-exchanged forms. Clays and Clay Mineral, .Vol 45, pp 8-22

Chang F-R.C., Skipper N.T. et Sposito G. (1995) Computer Simulation of Interlayer Molecular Structure in Sodium Montmorillonite Hydrates. Langmuir. Vol 11, n° 7. pp 2734-2741.

Chang F-R.C., Skipper N.T. et Sposito G. (1997) Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations of Interfacial Structure in Lithium-Montmorillonite Hydrates. Langmuir. Vol 13, n° 7. pp 2074-2082.

Chang F-R.C., Skipper N.T. et Sposito G. (1998) Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations of Electrical Double-Layer Structure in Potassium-Montmorillonite Hydrates. Langmuir. Vol 14, n° 5. pp 1201-1207.

Chaussidon J. (1970) Stretching frequencies of structural hydroxyls of hectorite and k depleted phlogopite as influenced by interlayer cation and hydration. Clays and Clay Minerals, Vol 19, pp 139-149.

Chaussidon J. (1972) Le spectre infrarouge des biotites : vibrations d'élongation basse fréquence des OH du réseau. pp 99-106.

Chaussidon J. et Prost R. (1968) Spectre infrarouge des vibrations de valence de l'eau absorbée par la montmorillonite. Bulletin du Groupe Français des Argiles, Tome XIX, n° 2, pp 25-38.

Chevalier S., Franck R., Suquet H., Lambert J-F. et Barthomeuf D. (1994) Al-pillared Saponites, Part 2-NMR studies. J. Chem. Soc. Faraday Trans., Vol 90, n° 4, pp 675-682.

Chourabi B. et Pinnavaia T.J. (1981) Determination of tetrahedral substitutions and interlayer surface heterogeneity from vibrational spectra of ammonium in smectites. Clays and Clay Minerals, Vol 29, n° 4, pp 260-268.

Clementi, E. (1985) Ab Initio Computational Chemistry. J. Phys. Chem., Vol 89, pp 4426-4439.

Clementz D.M., Mortland M.M. et Pinnavaia T.J. (1974) Properties of reduced charge montmorillonites : hydrated Cu(II) ions as a spectroscopic probe. Clays and Clay Minerals, Vol 22, pp 49-57.

Colthup N.B., Daly L.H. et Wiberley S.E. (1990) Introduction to infrared and Raman spectroscopy. Third Edition. Academic Press, Inc. 552 pages.

Conard J. (1976) Structure of water and hydrogen bonding on clays studies by 7Li and 1H NMR. Symposium series n°34, Magnetic Resonance in Colloïd and Interface science, 9, American Chemical Society. pp 85-93.

Conard J., Estrade-Szwarckopf H., Dianoux A.J. et Poinsignon C. (1984) Water dynamics in a planar lithium hydrate in the interlayer space of a swelling clay. A neutron scattering study. J. Physique, Vol 45, pp 1361-1371.

Conway B.E. (1981) Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics : Elsevier Publishing, Amsterdam. 741 pages.

Corongiu, G., Clementi, E. (1993) Solvated Water Molecules and Hydrogen-Bridged Networks in Liquid Water. Journal of Chemical Physics, Vol. 98, pp 2241-2253.

Costanzo P.M., Giese R.F. Jr et Lipsicas M. (1984) Static and dynamic structure of water in hydrated kaolinites. I. The static structure. Clays and Clay Minerals, Vol 32, n° 5, pp 419-428.

Coyne L.M. et McKeever S.W.S. (1989) Spectroscopic Characterization of Minerals and their Surface. In "Spectroscopic characterization of minerals and their surfaces", chapter 1, Coyne L.M., McKeever S.W.S. et Blake D.F. Editors, American Chemical Society, ACS Series 415. pp 1-29.

Coyne L.M., Bishop J.L., Scattergood T., Banin A., Carle G. et Orenberg J. (1989) Near Infrared correlation spectroscopy, quantifying iron and surface water in a series of variably cation-exchanged montmorillonite clays. In "Spectroscopic characterization of minerals and their surfaces", chapter 21, Coyne L.M., McKeever S.W.S. et Blake D.F. Editors, American Chemical Society, ACS Series 415. pp 407-429.

Cross P.C., Burnham J. et Leighton P.A. (1937) Journal of American Society. Vol. 59, pp 1134-1142.

Cruzan, J.D., Braly, L.B., Liu, K., Brown, M.G., Loeser, J.G., Saykally, R.J. (1996) Quantifying Hydrogen Bond Cooperativity in Water: VRT Spectroscopy of the Water Tetramer. Science, Vol 271, pp 59-61.

Cullity B. D. (1978) Elements of X-ray Diffraction - Addison Wesley editions.

Davies J.E.D. (1996) Spectroscopic studies on organic molecules intercalated into clays. Journal of Inclusion Phenomena anbd Molecular Recognition in Chemistry, Vol 24, pp 133-147.

Davis J.A. et Kent D.B. (1990) Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. Chapitre V dans Mineral-water interface geochemistry. Hochella M.F. Jr. et White A.F. éditeurs. Reviews in mineralogy, vol 23. Mineralogical Society of America. pp 177-260.

Daynyak L.G. et Drits V.A. (1987) Interpretation of Mössbauer spectra of nontronite, celadonite and glauconite. Clays and Clay Minerals, Vol 35, n° 5, pp 363-372.

Daynyak L.G., Drits V.A. et Heifits L.M. (1992) Computer simulation of cation distribution in dioctahedral 2:1 layer silicates using IR-data : application to mössbauer spectroscopy of a glauconite sample. Clays and Clay Minerals, Vol 40, n° 4, pp 470-479.

Decarreau A. (1990) Matériaux Argileux : Structure, propriétés et applications - Groupe Français des Argiles et Société française de Minéralogie et de Cristallographie. pp 5-33.

Del Pennino U., Mazzega E., Valeri S., Alietti A., Brigatti M.F. et Poppi L. (1981) Interlayer water and swelling properties of monoionic montmorillonites. Journal of Colloid and Interface Science, Vol 84, n°2, pp 301-309.

Delville A. (1991) Modeling the Clay-Water Interface. Langmuir. Vol. 7, n° 3. pp 547-555.

Delville A. (1992) Structure of Liquids at a Solid Interface : An Application to the Swelling of Clay by Water. Langmuir. Vol. 8, n°7. pp 1796-1805.

Delville A. (1995) Monte Carlo Simulations of Surface Hydration : An Application to Clay Wetting. The Journal of Physical Chemistry. Vol. 99, n° 7. pp 2033-2037.

Delville A. et Letellier M. (1995) Structure and Dynamics of Simple Liquids in Heterogeneous Condition : An NMR Study of the Clay-Water Interface. Langmuir. Vol. 11, n°4. pp 1361-1367.

Delville A. et Sokolowski S. (1993) Adsorption of Vapor at a Solid Interface : A Molecular Model of Clay Wetting. The Journal of Physical Chemistry. Vol. 97, n° 23. pp 6261-6271.

Diem M. (1993) Introduction to modern vibrational spectroscopy. John Wiley & Sons, Inc. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore. 285 pages.

Donner A.E., et Mortland M.M. (1969) Benzene complexes with copper(II) montmorillonite. Science, Vol 166, pp 1406-1407.

Du Q., Superfine R., Freysz E. et Shen Y.R. (1993) Vibrational spectroscopy of water at the vapor/water interface. Physical Review Letters Vol 70, n°15. pp 2313-2316.

Ehrenfreund P., Gerakines P.A., Schutte W.A., van Hemert M.C. et van Dishoeck E.F. (1996) Infrared properties of isolated water ice. Astron. Astrophys., Vol 312. pp 263-274.

Eisenberg D. et Kauzmann W. (1969) The structure and properties of water. Oxford University Press, London. 296 pages.

Engdahl A. et Nelander B. (1987) .Journal of Chemical Physics. Vol 86. pp 1819.

Falk M. et Ford T.A. (1966) Infrared spectrum and structure of liquid water. Can. Jour. Chem. Vol 44. pp 1699-1707.

Falk M. et Knop O. (1972) Water in Stoichiometric Hydrates. Chapitre 2, dans Water, a comprehensive treatise, Volume 2, Water in crystalline hydrates : aqueous solutions of simple nonelectrolytes. F. Francks éditeur, Plenum Press, New York, pp 55-113.

Farmer V.C. (1971) The characterization of adsorption bonds in clays by infrared spectroscopy. Soil Science, Vol 112, n° 1, pp 62-68.

Farmer V.C. (1974) Introduction. In *The Infrared Spectra of Minerals.* Farmer V.C. editor, Mineralogical Society. pp .

Farmer V. C. (1974) The layer silicates. Chapter 15. In *The Infrared Spectra of Minerals,* , Farmer V. C. editor, Mineralogical Society. pp 331-363.

Farmer V.C. et Mortland M.M. (1966) An Infrared study of the coordination of pyridine and water to exchangeable cations in montmorillonite and saponite. J. Chem. Soc. (A), pp 344-351.

Farmer V.C. et Russell J.D. (1964) The infra-red spectra of layer silicates. Spectrochimica Acta, Vol 20, pp 1149-1173.

Farmer V.C. et Russell J.D. (1967) Infrared absorption spectrometry in clay studies. Proceedings of the fifteenth conference, Pittsburgh, Pennsylvania. S.W. Bailey Editor, The Clay Minerals Society, Pergamon Press. Clays and Clay Minerals, Vol 27, pp 121-142

Farmer V.C. et Russell J.D. (1971 a) Interlayer complexes in layer silicates. The structure of water in lamellar ionic solutions. Trans. Faraday Soc. Vol 67. pp 2737-2749.

Fletcher N.H. (1970) The Chemical Physics of Ice. Cambridge University Press. 271 pages.

Fornés V., De la Calle C., Suquet H. et Pezerat H. (1980) Etude de la couche interfoliaire des hydrates à deux couches des vermiculites calciques et magnésiennes. Clay Minerals, Vol 15, pp 399-411.

Foster Van Groos A.F. et Guggenheim S. (1987) Dehydration of a Ca- and a Mg-exchanged montmorillonite (SWy-1) at elevated pressures. American Mineralogits, Vol 72, pp 292-298.

Franks, F. (1972) The properties of Ice In "Water. A Comprehensive Treatise". Vol I. Chapitre 4. F. Franks, Editeur, Plenum Press, New York. pp 115-149.

Frank H.S. (1974) Restrictions for an acceptable model for water. Chapitre I. 2. In Structure of Water and Aqueous Solutions. Proceedings of the International Symposium held at Marburg in July 1973. W.A.P. Luck Editor. Verlag Chemie. 590 pages.

Friedman H.L et Krishnan C.V. (1973) Thermodynamics of ion hydration. Chapitre 1 dans Water, a comprehensive treatise, Volume 3, aqueous solutions of simple electrolytes, Franks F. éditeur, Plenum Press, New York, pp 1-118.

Fripiat J.J. (1960) Application de la spectroscopie infra-rouge à l'étude des minéraux argileux. Bulletin du Groupe Français des Argiles, Tome XII, n° 7, pp 25-41.

Fripiat J.J. (1973) Propriétés de surface des argiles. Proceedings of the International Clay Conference, Madrid 1972, Serratosa J.M. éditeur. Association Internationale pour l'Etude des argiles et the Spanish Clay Society, Division de Ciencias, CSIC. pp 499-508.

Fripiat J.J. (1980 a) Organisation des molécules d'eau dans les silicates de grande surface spécifique. Bulletin de Minéralogie, Vol 103, pp 440-443.

Fripiat J.J. (1980 b) The application of NMR to the study of clay minerals. Chapitre 5 dans Advanced chemical methods for soil and clay minerals research. Stucki J.W. and Banwart W.L. éditeurs. Reidel Publishing company, pp 245-315.

Fripiat J.J., Chaussidon J. et Touillaux (1960) Study of dehydration of montmorillonite and vermiculite by infrared spectroscopy. The Journal of Physical Chemistry, Vol. 64, n° 6, pp 1234-1241.

Fripiat, J.J., Letellier, M. (1984) Microdynamic Behavior of Water in Clay Gels Below the Freezing Point. J. Mag. Res., Vol 57, pp 279-291.

Frost V.J. et Molt K. (1997) Analysis of aqueous solutions by near-infrared spectrometry (NIRS) III. Binary mixtures of inorganic salts in water. Journal of Molecular Structure, Vol 410-411, pp 573-579.

Gan H. et Low P.F. (1993) Spectroscopic study of ionic adjustements in the electric double layer of montmorillonite. Journal of Colloid and Interface Science, Vol 161, pp 1-5.

Gehring A.U., Fry I.V., Lloyd T. et Sposito G. (1993) Residual manganese(II) entrapped in single-layer-hydrate montmorillonite interlayers. Clays and Clay Minerals, Vol 41, n° 5, pp 565-569.

Giese R.F.Jr (1979) Hydroxyl orientations in 2:1 phyllosilicates. Clays and Clay Minerals, Vol 27, pp 213-223.

Grandjean J. et Lazslo P. (1994) Octahedral or tetrahedral isomorphous substitution : how it affects water and acetonitrile interaction with a clay, as seen by NMR. Clays and Clay Minerals, Note, Vol 42, n° 5, pp 652-654.

Grandjean J. et Robert J.L. (1997) Multinuclear magnetic resonance studies on aqueous suspensions of synthetic saponites. Journal of Colloid and Interface Science, Vol 187, pp 267-273.

Griffiths P.R. et Haseth J.A. (1986) Fourier transform infrared spectrometry. Chemical analysis. P.J. Elving et J.D. Winefordner Editors. Wiley Interscience, New York, Vol. 83. 656 pages.

Güven N. (1992). Molecular aspects of clay-water interactions. in CMS workshop lectures vol4 : Clay-Water interface ands its rheological implications. Güven N. and Pollastro R.M. Editors. published by The Clay Minerals Society. Vol 4. 2-79.

Hall P.L. (1980) The application of electron spin resonance spectroscopy to studies of clay minerals : II. Interlamellar complexes-structure dynamics and reactions. Clay Minerals, Vol 15, pp 337-349.

Hagymassy J. Jr., Brunauer S. et Mikhail R.SH. (1969) Pore structure analysis by water vapor adsorption. I. t-curves for water vapor. Journal of Colloïd and Interface Sciences. Vol. 29, n° 3, pp 485-491.

Handbook of Chemistry and Physics, 6th edition, 1988-1989. Vapor Pressure of water, pp D-189 -D191.

Hawkins R.H. et Egelstaff P.A. (1980) Interfacial water structure in montmorillonite from neutron diffraction experiments. Clays and Clay Minerals, Vol 28, pp 19-28.

Hawthorne F.C. and Waychunas G.A. (1988) Spectrum-fitting methods. Chapitre 3 dans Spectroscopic Methods in mineralogy and geology. Hawthorne F.C. Editeur. Reviews in mineralogy, vol 18. Mineralogical Society of America. pp 63-98.

Hecht A.M., Geissler E. (1970) Nuclear magnetic resonance and relaxation of adsorbed water in synthetic fluor montmorillonite. Journal of Colloid and Interface Science, Vol 34, n° 1, pp 32-35.

Hecht A.M., Geissler E. (1973) Nuclear spin relaxation in a single and double layer systems of adsorbed water. Journal of Colloid and Interface Science, Vol 44, n° 1, pp 1-12.

Hendricks S.B., Nelson R.A. et Alexander L.T. (1940) Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various cations. Journal of the American Chemical Society, Vol 62, pp 1457-1464.

Herzberg G. (1968) Molecular Spectra and Molecular Structure Vol I : Spectra of diatomic Molecules et Vol II : Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. Seconde Edition. D. Van Nostrand Compagny, Inc. Princeton New Jersey. 658 et 632 pages.

Hoffman U. et Klemen E. (1950) Law of exchangeability of lithium ions in bentonite on heating. Z. anorg. allg. Chem., Vol 262, pp 95-99.

Hougardy J., Stone W.E.E. et Fripiat J.J. (1976) NMR study of adsorbed water. I. Molecular orientation and protonic motions in the two-layer hydrate of Na-vermiculite. Journal of Chemical Physics, Vol. 64, n° 9, pp 3840-3851.

Huisken F., Kaloudis M. et Kulcke A. (1996) Infrared spectroscopy of small size-selected water cluster. Journal of Chemical Physics. Vol 104, n°1. pp 17-25.

Humbert B. (1999) Communication personnelle.

Ishii M., Shimanouchi T. et Nakira M. (1967) Far infra-red Absorption spectra of Layer Silicates. Inorganica Chimica ActaVol. 1, n°3, pp 387-392.

Jenniskens P., Banham S.F., Blake D.F. et McCoustra M.R.S. (1997) Liquid water in the domain of cubic crystalline ice Ic. The Journal of Chemical Physics. Vol 107, n°4. pp 1232-1241.

Johnston C.T., Sposito G. et Erickson C. (1992) Vibrational probes of water interactions with montmorillonite. Clays and Clay Minerals, Vol 40, n° 6, pp 722-730.

Jorgensen P. (1964) Infrared absorption of O-H bonds in some micas and other phyllosilicates. Proceedings of the thirteenth national conference on the clays and minerals, Madison, Wisconsin. Bradley W.F. et Bailey S.W. Editors, The Clay Minerals Society. Clays and Clay Minerals, Vol. 25, pp 263-273.

Karaborni S., Smit B., Heidug W., Urai J. et Van Oort E. (1996) The swelling of Clays : Molecular Simulations of the Hydration of Montmorillonite. Science. Vol. 271. pp 1102-1104.

Keren R. et Shainberg I. (1975) Water vapor isotherms and heat of immersion of Na/Ca-montmorillonite systems-I : homoionic clay. Clays and Clay Minerals, Vol 23, pp 193-200.

Keren R. et Shainberg I. (1979) Water vapor isotherms and heat of immersion of Na/Ca-montmorillonte systems-II : mixed systems. Clays and Clay Minerals, Vol 24, n°2, pp 145-151.

Kim, J et Kim, K.S. (1998) Structures, Binding Energies and Spectra of Isoenergetic Water Hexamer Clusters : Extensive Ab Initio Studies. Journal of Chemical Physics, Vol. 109, pp 5886-5895.

Kraehenbuehl F., Stoeckli H.F., Brunner F., Kahr G. et Mueller-Vonmoos M. (1987) Study of the water-bentonite system by vapour adsorption, immersion calorimetry and X-ray techniques : I. micropore volumes and internal surface areas, following Dubinin's theory. Clay Minerals, Vol 22, pp 1-9.

Lagaly G. and Fahn R. (1982) Ton und Tonminerale dans Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, 4. Aufl., Bnad 23, Verlag Chemie, p. 311.

Lahav N. et Bresler E. (1973) Exchangeable cation-structural parameter relationships in montmorillonite. Clays and Clay Minerals, Vol 21, pp 249-255.

Lambert J-F., Chevalier S., Franck R., Suquet H. et Barthomeuf D. (1994) Al-pillared Saponites, Part 1-IR studies. J. Chem. Soc. Faraday Trans., Vol 90, n° 4, pp 667-674.

Laperche V. (1991) Etude de l'état et de la localisation des cations compensateurs dans les phyllosilicates par des méthodes spectrométriques. Thèse de doctorat, Université Paris VII, 104 pages.

Lercher J.A., Gründling C. et Eder-Mirth G. (1996) Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. Catalysis Today, Vol 27, pp 353-376.

Lerot L. et Low P.F. (1976) Effect of swelling on the infrared absorption spectrum of montmorillonite. Clays and Clay Minerals, Vol 24, pp 191-199.

Lilley T.H. (1973) Raman spectroscopy of aqueous electrolyte solutions. Chapitre 6 dans Water, a comprehensive treatise, Volume 3, aqueous solutions of simple electrolytes, Franks F. éditeur, Plenum Press, New York, pp 265-300.

Little L.H. (1966) Adsorption onto clay minerals. Chapitre 13. in Infrared spectra of adsorbed species. Academic Press, London, New York. pp 335-352

Liu, K., Brown, M.G., Cruzan, J.D., Saykally, R.J. (1996) Vibration-Rotation Tunneling Spectra of the Water Pentamer : Structure and Dynamics. Science, Vol 271, pp 62-63.

Loewenschuss A., Givan A. et Nielsen C.J. (1997) CO-water interactions in argon matrices and in porous ices. Journal of Molecular Structure, Vol 408/409. pp 533-537.

Longuet-Escard J., Mering J., Brindley G.W. (1961) Etude des profils des bandes de diffraction dans la montmorillonite. Influence de l'hydratation et de la nature des cations échangeables. International committee for the study of clays, pp 17-27.

Low P.F. (1979) Physical chemistry of clay-water interaction. Adv. Agron., Vol. 13, pp269-327.

Low P.F. (1979) Nature and properties of water in montmorillonite-water systems. Soil Science Society American Journal, Vol 43, pp 651-658.

Low P.F. et White J.L. (1970) Hydrogen bonding and polywater in clay-water systems. Clays and Clay Minerals, Vol 18, pp 63-66.

Luck W. (1974) Structure of Water and Aqueous Solutions. Verlag Chemie, Weinheim, W. Germany. 590 pages.

Luck W. (1980) Angew. Chem. Vol 92. pp 29-42.

Luck W. et Ditter W. (1969) Ber. Bunsenges. Phys. Chem. Vol 73. pp 526-533.

Madejova J., Putyera K. et Cicel B. (1992) Proportion of central atoms in octahedra of smectites calculated from infrared spectra. Geologica Carpathica, Series Clays, Vol 2, pp 117-120.

Madejova J., Komadel P. et Cicel B. (1994) Infrared study of octahedral site populations in smectites. Clay Minerals, Vol 29, pp 319-326.

Madejova J., Bujdak J., Gates W.P. et Komadel P. (1996) Preparation and infrared spectroscopic characterization of reduced-charge montmorillonite with various Li contents. Clay Minerals, Vol 31, pp 233-241.

Mamy J. (1968) Première thèse : Recherches sur l'hydratation de la montmorillonite : propriétés diélectriques et structure du film d'eau. Thèse de doctorat d'état es sciences physique. Faculté des sciences de Paris. 113 pages.

Mamy J. (1968) Deuxième thèse : L'application de la spectroscopie infrarouge à l'étude des hydroxyles du réseau des silicates phylliteux. Thèse de doctorat d'état es sciences physique. Faculté des sciences de Paris. 46 pages.

Mamy J. (1973) Relations entre les états de l'eau adsorbée par les micas altérés et leurs propriétés diélectriques. Proceedings of the International Clay Conference, Madrid 1972, Serratosa J.M. éditeur. Association Internationale pour l'Etude des argiles et the Spanish Clay Society, Division de Ciencias, CSIC. pp 509-517.

Marcus Y. (1985) Ion solvation. John Wiley, New York, 306 pages.

Maréchal Y. (1996) Configurations adopted by H2O molecules : Results from IR spectroscopy. Faraday Discussion, Vol 103. pp 349-361.

Marechal E. et Bratos S. (1978) Journal of Chemical Physics. Vol. 68, pp 1825-1828.

Marley A.N., Gaffney J.S. et Cunningham M.M. (1994) Lambert absorption coefficients of water in the frequency range of 3000-934 cm^{-1}. Applied Optics, Vol 33, n°34. pp 8041-8054.

Marquardt, D.W. (1963) J. Soc. Ind. Appl. Math., 11, 431.

Matsuoka O., Clementi E. et Yoshimine M. (1976). CI study of the water dimer potential surface. The Journal of Chemical Physics. Vol 64, n°4. pp 1351-1361.

McBride M.B. (1982) Hydrolysis and dehydration reactions of exchangeable Cu^{2+} on hectorite. Clays and Clay Minerals, Vol 30, n° 3, pp 200-206.

McEwan D.M.C. et Wilson M. (1980) Interlayer and intercalation complexes of clay minerals. Dans Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray identification. Brindley G.W. and Brown G. éditeurs, Mineral Society, London, pp 197-248.

McMillan P.F. and Hofmeister A.M. (1988) Infrared and raman spectroscopy. Chapitre 4. In Spectroscopic Methods in mineralogy and geology. Hawthorne F.C. éditeur. Reviews in mineralogy, vol 18. Mineralogical Society of America. pp 99-160.

Mendelovici E., Villalba R., Sagarzazu A. et Carias O. (1995) The 1640 cm^{-1} infrared band, monitor for the gain and thermal stability of water produced in ground kaolinites. Clay Minerals, Vol 30, pp 307-313.

Michot L.J. (1998) communication personnelle.

Michot L.J., Villiéras F., François M., Yvon J., Le Dred R. et Cases J.M. (1994) The structural microscopy hydrophilicity of talc. Langmuir, Vol 10, pp 3765-3773.

Moenke H. (1962) Mineralspektren. I. Akademie-Verlag, Berlin.

Mortland M.M. et Pinnavaia T.J. (1971) Formation of copper(II)-arene complexes on the interlamellar surfaces of montmorillonite. Nature, Vol 229, pp 75-77.

Mosser C., Michot L.J., Villiéras F. et Romeo M. (1997) Cation migration in heated Cu-montmorillonite and Cu-Laponite. Clays and Clay Minerals, Vol 45, n° 6, pp 789-802.

Mouaïne K., Becker P. et Carabatos-Nédelec C. (1997) Raman and Infrared spectra of lithium formate monohydrate $LiHCOO.H_2O$. Phys. Stat. Sol. (b), Vol 200, pp 273-287.

Mortland M.M. et Raman K.V. (1968) Surface acidity of smectites in relation to hydration, exchangeable cation, and structure. Clays and Clay Minerals, Vol. 16, pp 393-398.

Mulla D.J. et Low P.F. (1983) The molar absorptivity of interparticle water in clay-water systems. Journal of Colloid and Interface Science, Vol 95, n°1, pp 51-60.

Nakamoto K., Margoshes M. et Rundle R.E. (1955) Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds. J. Amer. Chem. Soc. Vol 77. pp 6480-6488.

Némethy, G. (1974) Recent Structural Models for Liquid Water. Chapitre II. Dans "Structure of water and aqueous solutions" W.A.P. Luck Editeur. Verlag Chemie. pp 74-91.

Némethy, G. et Sheraga H.A. (1962) Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. Model for the thermodynamic properties of aqueous solution of hydrocarbon. Journal of Chemical Physics, Vol. 36, pp 3401-3412.

Newman A.C.D. (1988) The interaction of water with caly mineral surfaces. Chapitre 5 dans Chemistry of clays and clay minerals. Newman A.C.D. editeur. Mineralogical Society, London. pp 237-274.

Newnham R.E. (1967) Crystal structure and optical properties of pollucite. American Mineralogist, Vol 52, pp 1515-1518.

Novak A. (1974) Hydrogen bonding in solids. Correlation of spectroscopic and cristallographic data. In "Structure and bonding". Springer-Verlag Editor, Berlin, Heidelberg, New York. Vol 18. pp 177-216.

Ohtaki H. et Radnai T. (1993) Structure and dynamics of hydrated ions. Chemical Reviews, Vol 93, pp 1157-1204.

Ormerod E.C. et Newman A.C.D. (1983) Water sorption on Ca-saturated clays : II. Internal and external surfaces of montmorillonite. Clay Minerals, Vol 18, pp 289-299.

Papin A., Sergent J. et Robert J.L. (1997) Intersite OH-F distribution in an Al-rich synthetic saponite. Eur. J. Mineral., Vol 9, pp 501-508.

Pashley R.M. (1981) DLVO and hydration forces between mica surfaces in Li^+, Na^+, K^+ and Cs^+ electrolyte solutions : A correlation of double layer and hydration forces with surface cation properties. Journal of Colloid and Interface Science, Vol 83, n° 2, pp 531-546.

Paul S.O. et Ford T.A. (1981) Spectrochimica Acta, Part A, Vol 37, pp 415-420.

Paul S.O. et Ford T.A. (1989) J Mol. Struct., Vol 80, pp 65-75.

Pauling L. (1959) The structure of Water. In Hydrogen Bonding. D. Hadzi Editor. Pergamon Press. New York, London, Paris, Los Angeles. pp 1-6.

Pelletier M., Thomas F., de Donato P., Michot L. et Cases J.M. (1998) Identification par spectroscopie IR "In Situ" des différentes classes d'eau dans une montmorillonite-Li pour des P/Po<1. Actes du congrés MAGI 50. Septembre 1998, Nancy. pp 133-139.

Pelletier M., de Donato P., Thomas F., Michot L. et Cases J.M. (1999 a) Infrared spectroscopic study of water vapor adsorption by homoionic montmorillonites. The bending mode. In H. Kodama,, A.R. Mermut and J.C. Torrance (Eds.) Clays for our future, Proceedings of the 11th International Clay Conference. Ottawa, Canada, 1997. Published by ICC97 Organizing Committee, Ottaw, Canada. pp 555-560.

Pelletier M., Michot L. J., Barrès O., Humbert B., Petit S., et Robert J-L. (1999 b) Influence of KBr conditionning on the IR hydroxyl stretching region of saponites. Clay Minerals. 1998. Accepté.

Pelletier M., Michot L.J., Barrès O., Humbert B., d'Espinose de la Caillerie J-B. , RobertJ-L. (2001) Influence of layer charge on the hydroxyl stretching of trioctahedral clay minerals : an Infrared and Raman study of synthetic Na and K-saponites. American Mineralogist, à à soumettre.

Petit S., Prot T., Decarreau A., Mosser C. et Toledo-Groke M.C. (1992) Crystallochemical study of a population of particles in smectites from a lateritic weathering profile. Clays and Clay Minerals, Vol 40, n° 4, pp 436-445.

Petit S., Robert J-L., Decarreau A., Besson G., Grauby O. et Martin F. (1995) Apport des méthodes spectrocopiques à la caractérisation des phyllosilicates 2 : 1. Bull. Centres Rech. Explor.-Prod. Elf Aquitaine 19, 1, pp 119-147.

Petit S., Righi D., Madejova J. et Decarreau A. (1998) Layer charge estimation of smectites using infrared spectroscopy. Clay Minerals, Vol. 33, pp 579-591.

Pimentel G.C. et McClellan A.L. (1960) The hydrogen Bond, W.H. Freeman Editor, San Francisco.

Pironon J., Pelletier M. et de Donato P. (1998) Caractérisation de la série smectite-illite par spectroscopie FT-IR de l'ammonium adsorbé. Réunion Spécialisée, Argiles : Sédimentologie, Diagénèse, Environnement. 20 et 21 Novembre 1998. Association des Sédimentologistes Français, Société Géologique de France, Groupe Français des argiles.

Pinnavaia T.J. (1976) Orientation and mobility of hydrated metal ions in layer lattice silicates. pp 94-108.

Pinnavaia T. J., Tzou M.-S., Landau S. D. and Raythatha H. (1984) On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxo cations of aluminum. Journal of Molecular Catalysis, Vol 27, pp 195-212.

Poinsignon C. (1977) Étude de l'eau d'hydratation des cations compensateurs de la montmorillonite. Thèse de doctorat, ENSG. Nancy. 242 pages.

Poinsignon C. (1997) Protonic conductivity and water dynamics in swelling clays. Solid State Ionics, Vol 97, pp 399-407.

Poinsignon C. et Cases J.M. (1978) Étude de l'eau d'hydratation des cations compensateurs de smectites homoioniques. Bull. Mineral., Vol. 101, pp 469-477.

Poinsignon C., Cases J.M. et Fripiat J.J. (1978) Electrical polarization of water molecules adsorbed by smectites. An Infrared study. The Journal of Physical Chemistry, Vol.82, n° 16, pp 1855-1860.

Poinsignon C., Estrade-Schwarckoff J., Conard J. et Dianoux A.J. (1987) Water dynamics in the clay-water system : a quasielastic neutron scattering study. Proceedings of the International Clay Conference, Denver 1985, L.G. Schutz, H. Van Olphen and F.A. Mumpton, eds. The Clay Minerals Society, Bloomington, Indiana, pp 284-291.

Poirier J.E., François M., Cases J.M. et Rouquerol J. (1987) Study of water adsorption on Na montmorillonite. New data owing to the use of a continuous procedure. dans Proceedings of the second engineering foundation conference on fundamentals of adsorption, May 1986, Santa Barbara, Californie. Liapias A.I. Editeur, AIChE Pub. Engineering Foundation, New York. pp 473-482.

Pons C.H., Pozzuoli A., Raussell-Colom J.A. et De la Calle C. (1989) Mécanisme de passage de l'état hydrate à une couche à l'état 'zéro couche' d'une vermiculite-Li de Santa-olalla. Clay Minerals, Vol. 24, pp 479-493.

Pople J.A. (1950) The molecular orbital theory of chemical valency. V. The structure of Water and Similar Molecules. Proc. Roy. Soc. London, A 202. pp 323-336.

Pople J.A. (1951) Molecular association in liquids. II. A theory of the structure of water. Proc. Roy. Soc. London, A 205. pp 163-178.

Powell D.H., Tongkhao K., Kennedy S.J. et Slade P.G. (1997) A neutron diffraction study of interlayer water in sodium wyoming montmorillonite using a novel difference method. Clays and Clay Minerals, Vol 45, n° 2, pp 290-294.

Prost R. et Chaussidon J. (1969) The IR spectrum of water adsorbed on hectorite. Clay Minerals, Vol 8, pp 143-149.

Prost R. (1973 a) Spectre Infrarouge de l'eau adsorbée sur l'hectorite par différents cations à des teneurs en eau variables. Proceedings of the International Clay Conference, Madrid 1972, Serratosa J.M. éditeur. Association Internationale pour l'Etude des argiles et the Spanish Clay Society, Division de Ciencias, CSIC. pp 529-535.

Prost R. (1973 b) Spectre infrarouge de l'eau présente dans l'attapulgite et la sépiolite. Bulletin du Groupe Français des Argiles, tome XXV, pp 53-63.

Prost R. (1975) Étude de l'hydratation des argiles : interactions eau-minétal et mécanisme de la rétention de l'eau. Thèse de doctorat d'état ès sciences physiques, Université Paris VI. 134 pages.

Prost R. (1982) Near infrared properties of water in Na-hectorite pastes. Dans Developments in sedimentology, volume 35, International Clay Conference 1981, Van Olphen H. et Veniale F. éditeurs, Elsevier, Amsterdam, pp 187-195.

Prost R. et Laperche V. (1990) Far-Infrared study of potassium in micas. Clays and Clay Minerals, Vol 38, n° 4, pp 351-355.

Prost R., Koutit T., Benchara A. et Huard E. (1998) State and location of water adsorbed on clay minerals : consequences of the hydration and swelling-shrinkage phenomena. Clays and Clay Minerals, Vol 46, n° 2, pp 117-131.

Pugliano N. et Saykally, R.J. (1992) Measurement of Quantum Tunneling Between Chiral Isomers of the Cyclic Water Trimer. Science, Vol 257, pp 1937.

Pugliano, N., Cruzan, J.D., Loeser, J.G. (1993) Vibrational and K'_a Dependencies of the Multidimensional Tunneling Dynamics in the 82.6 cm^{-1} Intermolecular Vibration of the Water Dimer-d4. J. Chem. Phys., Vol 98, pp 6600.

Pusch R. (1987) Identification of Na-smectite hydration by use of "humid cell" high voltage microscopy. Applied Clay Science, Vol 2, pp 343-352.

Rausell-Colom J.A., Fernandez M., Serratosa J.M., Alcover J.F. et Gatineau L. (1980) Organisation de l'espace interlamellaire dans les vermiculites monocouches et anhydres. Clay Minerals, Vol 15, pp 37-57.

Robert J.L. et Kodama H. (1988) Generalization of the correlations between hydroxyl-stretching wavenumbers and composition of micas in the system K2O-MgO-Al2O3-SiO2-H2O : a single model for trioctahedral and dioctahedral micas. American Journal of Science, Vol 288-A, pp 196-212.

Robert J.L., Beny J.M., Beny C. et Volfinger M. (1989) Characterization of lepidolites by raman and infrared spectrometries. I. Relationships between OH-stretching wavenumbers and composition. Canadian Mineralogist, Vol 27, pp 225-235.

Robert J.L., Beny J.M., Della Ventura G. et Hardy M. (1993) Fluorine in micas : crystal-chemical control of the OH-F distribution between trioctahedral and dioctahedral sites. European Journal of Mineralogy, Vol 5, pp 7-18.

Röntgen W.K. (1892) Ueber die Constitution des flüssigen Wassers. Ann. Phys., Vol 45. pp 99-106.

Ross D.K. and Hall P. L. (1980) Neutron Scattering methods of investigating clay systems. Chapitre 2 dans Advanced chemical methods for soil and clay minerals research. Stucki J.W. and Banwart W.L. éditeurs. Reidel Publishing company, pp 93-168.

Rossman G.R. (1988) Vibrational spectroscopy of hydrous components. Chapitre 6. In Spectroscopic Methods in mineralogy and geology. Hawthorne F.C. Editeur. Reviews in mineralogy, vol 18. Mineralogical Society of America. pp 193-206.

Rothbauer R. (1971) Study of 2M1 muscovite by neutron diffraction. News Jb. Miner. Mh., Vol 4, pp 143-159.

Rouquerol J. (1970) L'analyse thermique à vitesse de décomposition constante - J. Thermal Analysis, Vol. 2, pp 123-140.

Rouquerol J. (1989) Controlled transformation rate thermal analysis : the hidden face of thermal analysis - Thermochimica Acta, Vol. 144, pp 209-244.

Rouquerol J. (1992) Controlled rate evolved gas analysis : recent experimental set-up and typical results - Thermochimica Acta, Vol. 203, pp 193-202.

Rousseaux J.M., Gomez Laverde C., Nathan Y. et Rouxhet P.C. (1972) Correlation between the hydroxyl stretching bands and the chemical composition of the trioctahedral micas. pp 89-98.

Rouhxet P.G. (1970) Hydroxyl stretching bands in micas : a quantitative interpretation. Clay Minerals. Vol. 8, pp375-388.

Ruppert J.P., Granquist W.T. and Pinnavaia T.J. (1988) Catalytic properties of clay minerals. Chapitre 6 dans Chemistry of clays and clay minerals. Newman A.C.D. editeur. Mineralogical Society, London. pp 275-316.

Russell J.D. (1980) On spurious absortion bands in IR spectra of clay minerals. Clay Minerals, Vol 15, pp 205-206.

Russell J.D. et Farmer V.C. (1964) Infra-red spectroscopic study of the dehydration of montmorillonite and saponite. Clay Mineral Bulletin. Vol. 5, pp 443-464.

Russell J.D. et Fraser A.R. (1971) IR spectroscopic evidence for interaction between hydronium ions and lattice OH groups in montmorillonite. Clays and Clay Minerals, Vol 19, pp 55-59.

Russell J.D. et Fraser A.R. (1994) Infrared Methods. Chapitre 2. In *Clay mineralogy : Spectroscopic and Chemical determinative Methods*. M.J. Wilson Editor. Chapman & Hall, London. pp 11-67.

Sallé De Chou J., Low P.F. et Roth C.B. (1980) Absorption of infrared radiation by D_2O and HDO mixed with montmorillonite. Clays and Clay Minerals, Vol 28, n° 2, pp 111-118.

Samoilov O.Ya. (1965) Structure of Aqueous Electrolyte Solutions and Hydration of Ions. Consultants Bureau, New York.

Sauer J., Morgeneyer C. et Schroder K.-P. (1984) Transferable analytical potential based on nonempirical quantum chemical calculations (QPEM) for water-silica interactions. J. Phys. Chem. 88, 6375-6383.

Saumagne P. (1970) Comparison between two models of complexed water : open water and I-I complexed water. The Journal of Chemical Physics, Vol 53. pp 3768.

Saykally, R.J. et Blake, G.A. (1993) Molecular interactions and Hydrogen Bond Tunneling Dynamics : Some New Perspectives. Science, Vol 259, pp 1570.

Schriver L., Burneau A. et Perchard J.P. (1985) Étude par spectroscopie vibrationnelle de la solvatation de l'eau par des bases organiques en matrices. I - Complexes formés avec l'éther diméthylique. Relation avec la structure du trimère de l'eau. Journal de Chimie Physique, Vol 82, n°1. pp 9-17.

Schroeder P.A. (1992) Far-Infrared study of the interlayer torsional-vibrational mode of mixed-layer illite/smectites. Clays and Clay Minerals, Vol 40, n° 1, pp 81-91.

Schultz J.W. et D.F. Hornig (1961) Journal of Physical Chemistry. Vol 65. pp 2131-2142.

Serratosa J.M. (1960) Dehydration studies by infrared spectroscopy. The American Mineralogist, Vol. 15, pp 1101-1108.

Serratosa J.M. (1966) Infrared analysis of the orientation of pyridine molecules in clay complexes. Clays and Clay Minerals, Proceedings 14th National Conference, pp 385-391.

Serratosa J.M. et Bradley W.F. (1958) Determination of the orientation of OH bond axes in layer silicates by infrared absorption. Vol 62, pp 1164-1167.

Sheppard N. (1959) Infrared spectroscopy and hydrogen bonding - Band widths and frequency shifts. In Hydrogen Bonding. Hadzi D. Editeur. Pergamon Press, New York. pp 85-105.

Shewring N.I.E., Jones T.G.J., Maitland G. et Yarwood J. (1995) Fourier Transform Infrared spectroscopy techniques to investigate surface hydration processes of bentonite. Journal of Colloid and Interface Science, Vol 176, pp 308-317.

Skipper N.T., Refson K. et McConnell J.D.C. (1989) Computer calculation of water-clay interactions using atomic pair potentials. Clay Minerals. Vol 24. pp 411-425.

Skipper N.T., Refson K. et McConnell J.D.C. (1991) Computer calculation of interlayer water in 2:1 clays. The Journal of Chemical Physics. Vol 94, n° 11. pp 7434-7445.

Skipper N.T., Chang F-R.C. et Sposito G. (1995) Monte Carlo simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerals. 1. Methodology. Clays and Clay Minerals. Vol 43, n° 3. pp 285-293.

Skipper N.T., Sposito G et Chang F-R.C.. (1995) Monte Carlo simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerals. 2. Monolayer hydrates. Clays and Clay Minerals. Vol 43, n° 3. pp 294-303.

Slonimskaya M.V., Besson G., Dainyak L.G., Tchoubar C. et Drits V.A. (1986) Interpretation of the IR spectra of celadonites and glauconites in the region of OH-stretching frequencies. Clay Minerals, Vol 21, pp 377-388.

Speedy, R.J., Madura, J.M., Jorgensen, W.L. (1987) Network Topology in Simulated Water. Journal of Physical Chemistry,Vol 91, pp 909-918.

Sposito G. (1989) The Chemistry of Soils. Oxford University Press, New York. 277 pages.

Sposito G. (1990) Molecular models of ion adsorption on mineral surfaces. Chapitre VI dans Mineral-water interface geochemistry. Hochella M.F. Jr. et White A.F. éditeurs. Reviews in mineralogy, vol 23. Mineralogical Society of America. pp 261-280.

Sposito G. et Prost R. (1982) Structure of water adsorbed on smectites. Chemical reviews, Vol 82, n°6, 553-573.

Sposito G., Prost R. et Gaultier J.-P. (1983) Infrared spectroscopic study of adsorbed water on reduced-charge Na/Li-montmorillonites. Clays and Clay Minerals, Vol 31, n° 1, pp 9-16.

Srasra E., Bergaya F. et Fripiat J.J. (1994) Infrared spectroscopy study of tetrahedral and octahedral substitutions in an interstratified illite-smectite clay. Clays and Clay Minerals, Vol 42, n° 3, pp 237-241.

Stanley, H.E., Teixeira, J. (1980) Interpretation of the Unusual Behavior of H_2O and D_2O at Low Temperature. Tests of a Percolation Model . Journal of Chemical Physics, Vol. 73, pp 3404-3418.

Stevens J.J. et Anderson S.J. (1996) An FTIR study of water sorption on TMA- and TMPA-montmorillonites. Clays and Clay Minerals, Vol 44, n° 1, pp 142-150.

Stevens J.J. et Anderson S.J. (1996) Orientation of trimethylphenylammonium (TMPA) on wyoming montmorillonite : implications for sorption of aromatic compounds. Clays and Clay Minerals, Vol 44, n° 1, pp 132-141.

Stevens J.J., Anderson S.J. et Boyd S.A. (1996) FTIR study of competitive water-arene sorption on tetramethylammonium- and trimethylphenylammonium-montmorillonites. Clays and Clay Minerals, Vol 44, n° 1, pp 88-95.

Stillinger, F.H. (1980) Water Revisited. Science, Vol 209, pp 451-472.

Stubican V. et Roy R. (1961) Isomorphous substitution and infrared spectra of the layer lattices silicates. American Mineralogist, n° 115, pp 32-51.

Stuart B. (1996) Modern Infrared Spectroscopy. John Wiley & Sons, Chichester. 180 pages.

Stucki J.W. (1997) Evidence for structural changes in smectites during reduction and reoxidation processes. Actes des Journées Scientifiques en l'honneur de V.A. Drits. Groupe Français des Argiles, pp 68-70.

Suquet H., De la Calle C. et Pezerat H. (1975) Swelling and structural organization of saponite. Clays and Clay Minerals, Vol 23, pp 1-9.

Suquet H., Prost R. et Pezerat H. (1977) Etude par spectroscopie infrarouge de l'eau adsorbée par la saponite Calcium. Clay Minerals, Vol 12, pp 113-126.

Suquet H. (1978) Propriétés de gonflement et structure de la saponite, comparaison avec la vermiculite. Thèse de doctorat d'état es sciences physiques. Université Pierre et Marie Curie, Paris VI. 281 pages.

Suquet H., Malard C., Copin E. et Pezerat H. (1981) Variation du paramètre b et de la distance basale d001 dans une série de saponites à charge croissante. I : état hydratés. Clay Minerals, Vol. 16, pp 53-67.

Suquet H., Prost R. et Pezerat H. (1982) Etude par spectroscopie Infrarouge et diffraction X des interactions eau-cation-feuillet dans les phases à 14.6, 12.2 et 10.1 Å d'une saponite -Li de synthèse. Clay Minerals, Vol 17, pp 231-241.

Taylor R.K. et Smith T.J. (1986) The engineering geology of clay minerals : swelling, shrinking and mudrock breakdown. Clay Minerals, Vol 21, pp 235-260.

Teppen B.J., Rasmussen K., Bertsch P.M., Miller D.M. et Schäler L. (1997) Molecular dynamics modeling of clay minerals. 1. Gibbsite, Kaolinite, Pyrophyllite and Beidellite. The Journal of Physical Chemistry B, Vol 101, n°9, pp 1579-1587.

Tettenhorst R. (1962) Cation Migration in Montmorillonites. The American Mineralogist, Vol. 47, pp 769-773.

Teixeira, J., Bellissent-Funel, M.C., Chen, S.H., Dorner, B. (1985) Observation of New Short Wavelength Collective Excitation in Heavy Water by Coherent Inelastic Neutron Scattering. Phys. Rev. Letters, Vol 54, pp 2685.

Texeira J. (1993) The Physics of liquid water. Journal de Physique IV. C1, Vol 3. pp 163-

Theng B.K.G. (1982) Clay-activated organic reactions. Dans Developments in Sedimentology, volume 35, International Clay Conference 1981, Van Olphen H. et Veniale F. éditeurs, Elsevier, Amsterdam, pp 197-238.

Touillaux R., Fripiat J.J. et Toussaint F. (1960) Étude en spectroscopie infra-rouge des minéraux argileux. Proceedings of the 7th International Congress of Soil Science, Madison, Wisconsin. Elsevier Amsterdam. Vol. 7, n° 3, pp 460-467.

Tursi A.J. et Nixon E.R. (1970) Matrix-isolation study of the water dimer in solid nitrogen. The Journal of Chemical Physics, Vol 52, n°3. pp 1521-1528.

Urban M.W. (1993) Vibrational Spectroscopy of Molecules and Macromolecules on Surface. John Wiley & Sons, Inc. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore. 384 pages.

Van der Marel H.W (1966) Cation exchange, Specific surface and absorbed H_2O molecules. Zeitschrift Planzernährung Düngung Bodenkunde. Vol. 114, pp 161-175.

Van der Marel H.W. and Beutelspacher H. (1976) Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York. 396 pages.

Van Olphen et Fripiat (1979) Data handbook for clay minerals and other non-metallic minerals.Van Olphen H. et Frippiat J.J. Editeurs, Pergamon Press. 346 pages.

Vantelon D., Thomas F., Pelletier M. et Michot L.J. (1999) Variabilité des propriétés rhéologiques et colloïdales de suspensions de Na-montmorillonites : influence de la cristallo-chimie. 8ème séminaire du LEM, Mécanismes et Procédés, mai 1999, pp 5-8.

Vantelon D., Pelletier M., Michot L.J., O. Barres and Thomas F. (2001) Fe, Mg and Al distribution in the octahedral layer of montmorillonites. An infrared study in the OH-bending region. Clays and Clay Mineral, sous presse.

Vedder W. (1964) Correlations between infrared spectrum and chemical composition of mica. American Mineralogist, Vol. 49, pp 736-768.

Verrall R.E. (1973) Infrared Spectroscopy of Aqueous Electrolyte Solutions. Chapitre 5 dans Water, a comprehensive treatise, Volume 3, aqueous solutions of simple electrolytes, Franks F. éditeur, Plenum Press, New York, pp 211-264.

Villegas I. et Weaver M.J. (1996) Progressive solvation at Pt(111) model electrochemical interfaces in ultrahigh vacuum as probed by infrared spectroscopy and work-function measurements. Electrochimica Acta, Vol 41, n° 5, pp 661-673.

Wales, D.J. et Walsh, T.R. (1996a) Theoretical Study of the Water Tetramer. Journal of Chemical Physics, Vol. 105, pp 7193-7205.

Wales, D.J. et Walsh, T.R. (1996b) Theoretical Study of the Water Pentamer. Journal of Chemical Physics, Vol. 105, pp 6957-6964.

Walrafen G. E. (1974) Spontaneous and Stimulated Raman Spectra from Water and Aqueous Solutions. Chapitre IV Raman Methods. In Structure of water and aqueous solutions. Proceedings of the International Symposium held at Marburg in July 1973. W. A. P. Luck Ed. Verlag Chimie. pp 301-321.

Walrafen G.E. (1968) Journal of Chemical Physics. Vol 48. pp 244-251.

Walrafen G.E. (1972) Raman and infrared spectral investigation of water structure. Chapitre 5. In *Water, a comprehensive treatise.* F. Francks Editor. Vol 1. pp 151-214.

Walrafen G.E. (1990) Journal of Chemical Physics. Vol 94. pp 2237-2251.

White J.L. et Burns A.F. (1963) Infrared spectra of hydronium ion in micaceous minerals. Science, Vol. 141, pp 800-801.

Wilkins R.W.T. (1967) The hydroxyl-stretching region of the biotite mica spectrum. Miner. Mag., Vol. 36, pp 325-333.

Wojtkowiak B. et Chabanel M. (1977) Spectroscopie moléculaire. Technique et Documentation, Lavoisier, Paris. 310 pages.

Xantheas, S.S., Dunning Jr, T.H. (1993) Ab Initio Studies of Cyclic Water Clusters $(H_2O)n$, n=1-6. I. Optimal Structures and Vibrational Spectra. Journal of Chemical Physics,Vol. 99, pp 8774-8782.

Xu W., Johnston C.T., Parker P. and Agnew S.F. (2000) Infrared study of water sorption on Na-, Li-, Ca-, and Mg-exchanged (SWy-1 and SAz-1) montmorillonite. Clays and Clay Minerals, Vol. 48, n°1, pp 120-131.

Yan L., Low P.F. et Roth C.B. (1996 a) Swelling pressure of montmorillonite layers versus H-O-H bending frequency of the interlayer water. Clays and Clay Minerals, Vol 44, n° 6, pp 749-456.

Yan L., Roth C.B. et Low P.F. (1996 b) Changes in the Si-O vibrations of smectite layers accompanying the sorption of interlayer water. Langmuir, Vol 12, pp 4421-4429.

Yan L., Roth C.B. et Low P.F. (1996 c) Effects of monovalent, exchangeable cations and electrolytes on the infrared vibrations of smectite layers and interlayer water. Journal of Colloid and Interface Science, Vol 184, pp 663-670.

Yariv (1992) Wettability of Clay Minerals, in Modern Approaches to Wettability : Theory and Applications. Chapitre 11. M.E. Schrader and G. Loeb Editors. Plenum Press, New York. pp 279-326.

Zecchina A., Geobaldo F., Spoto G., Bordiga S., Ricchiardi G., Buzzoni R. and Petrini G. (1996) FTIR investigations of the formation of neutral and ionic hydrogen-bonded complexes by interaction of H-ZSM-5 and H-mordenite with CH_3CN and H_2O : Comparison with the H-NAFION superacidic system. The Journal of Physical Chemistry, Vol 100, n° 41, pp 16584-16599.

Zhukovskii A.P., Shurupova L.V. et Zhukovskii M.A. (1995) Effect of structural characteristics of water on the infrared absorption and Raman spectra. Journal of Structural Chemistry. Vol 36, n°3. pp 426-431.

Liste des figures

Chapitre I.

Figure I. 1. : Spectre électromagnétique, et les différents domaines de l'infrarouge (d'après Cullity, 1978).

Figure I. 2. : Représentation schématique des différentes vibrations d'un groupement type $-XY_2$.

Figure I. 3: Vibrations d'élongation symétrique (ν_S) et antisymétrique (ν_a) du CO_2. μ moment dipolaire de la molécule.

Figure I. 4. : Orientation du moment dipolaire, μ ($\longrightarrow$), en fonction du mode de vibration de la molécule d'eau.

Figure I. 5. : Schéma des dispositifs classiques de réflexion IR (d'après Urban, 1993). A réflexion diffuse, B réflexion totale atténuée et C réflexion spéculaire.

Figure I. 6. : Représentation des différentes structures de la glace I, en fonction du temps caractéristique d'observation (D'après Eisenberg et Kauzmann, 1969)

Figure I. 7. : Spectre infrarouge de vapeur d'eau enregistré en transmission dans l'infrarouge moyen, pour une pression relative en vapeur d'eau de 0,6.

Figure I. 8. : modes normaux de vibration de la molécule H_2O (d'après Eisenberg et Kauzmann, 1969)

Figure I. 9. : Spectre infrarouge de l'eau liquide, à température ambiante, dans l'infrarouge moyen.

Figure I. 10. : Décompositions du spectre Raman du massif des vibrations d'élongations, avec de haut en bas $I_\perp$, $I//$ et spectre calculé (d'après Walrafen, 1974).

Figure I. 11. : Structure de la glace I (d'après Eisenberg et Kauzmann, 1969).

Figure I. 12. : Image obtenue d'après le modèle de percolation. Les traits ne relient que les sites à 4 liaisons hydrogène (d'après Stanley et Teixeira, 1980)

Figure I. 13. : Spectre en génération de fréquence somme de l'interface eau vapeur/liquide à 40°C (A), et spectre de l'eau liquide (D). D'après Du et al., (1993).

Figure I. 14. : Schéma structural du feuillet de type 2 : 1 d'une smectite (d'après Montargès, 1997).

Figure I. 15. : Évolution de l'interaction entre une molécule d 'eau isolée et un hydroxyle de la couche octaédrique d'un feuillet de talc reconstitué. Le potentiel utilisé pour la molécule d'eau est le MCY. (D'après Skipper et al. 1989)

Figure I. 16. : Carte du potentiel électrostatique du talc (en haut) et de la pyrophyllite (en bas) pour un plan situé à 1,86 Å du centre des atomes d'oxygènes basaux (le rayon des atomes d'oxygène étant de 1,36 Å). Le schéma correspond à une surface de 9,05 x 10,45 $Å^2$ pour le talc, et de 8,96 x 10,37 $Å^2$ pour la pyrophyllite (d'après Bleam, 1990 a).

Figure I. 17. : Évolution schématique de la charge portées par les OH de bordure en fonction du pH (d'après Lagaly et Fahn, 1982).

Figure I. 18. : Molécules d'eau en interaction par deux liaisons hydrogènes avec les silicium de brodure dans le cas d'un minéral TO (D'après Yariv, 1992).

Figure I. 19. : Évolution de l'interaction entre une molécule d 'eau isolée et la surface d'un feuillet de talc reconstituée. Le potentiel utilisé pour la molécule d'eau est le MCY. (D'après Skipper et al. 1989)

Figure I. 20. : Influence de la localisation de la charge sur le potentiel électrostatique de la surface pour un minéral dioctaédrique par rapport à un feuillet non chargé de pyrophyllite (Bleam, 1990 b).

Figure I. 21. : Carte du potentiel électrostatique d'une montmorillonite (en haut) et d'une beidellite (en bas) pour un plan situé à 1,86 Å du centre des atomes d'oxygènes basaux (le rayon des atomes d'oxygène étant de 1,36 Å). Le schéma correspond à une surface de 8,98 x 10,37 $Å^2$ pour la montmorillonite, et de 8,96 x 10,37 $Å^2$ pour la beidellite.

Figure I. 22. : Effets combinés d'un oxygène de surface voisin ou non d'une substitution tétraédrique, et du cation compensateur (M) sur une molécule d'eau. Les flèches représentent de façon schématique la force des interactions (D'après Yariv, 1992).

Figure I. 23. : Organisation des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire d'une halloysite (d'après Hendricks et Jefferson, 1938), et d'une vermiculitte (d'après Bernal, 1959)

Figure I. 24. : Représentation schématique d'un site d'acide de Lewis à la surface d'une argile TOT dioctaédrique (d'après Rupert et al., 1987).

Figure I. 25. : Concentrations locales en molécules d'eau (en haut), et en cations Na (en bas) pour une montmorillonite-Na. Les distances en Å correspondent à l'espacement entre deux feuillets (D'après Delville, 1992).

Figure I. 26. : Absorptivité molaire des bandes de vibrations d'élongation des OD des molécules HDO pour (a) une solution de $NaClO_4$ et (b) une solution de $Mg(ClO_4)_2$ à 28°C pour des concentrations croissantes (D'après Verrall, 1973).

Figure I. 27. : Évolution du coefficient d'absorption des bandes de valence des molécules d'eau résuduelles adsorbées sur des montmorillonites homoioniques (D'après Poinsignon et al., 1978).

Figure I. 28. : Spectres simulés de clusters $H^+(H_2O)_5$ et $(H_2O)_n$. Les courbes I et II représentent des mélanges des clusters A et B, respectivement dans les proportions 1:1 et 2:1. Les courbes III et IV montrent l'effet de l'addition d'eau. (Zecchina et al., 1996)

Figure I. 29. : Spectres obtenus par Bishop et al. (1994) sur une montmorillonite-Ca. Les spectres sont donnés par rapport au signal enregistré à l'état le plus sec (sous vide 0,03 Torr).

Figure I. 30. : Schéma de l'organisation des molécules d'eau dans les montmorillonites, d'après les interprétations de Bishop et al. (1994). représente les interactions hydrogènes.

Figure I. 31. : Exemple de spectres obtenus sur une hectorite-Li à l'état déshydraté par mise sous vide. Les spectres a, b, c, d et e sont enregistrés respectivement au cours de la deutération (D'après Prost, 1975).

Figure I. 32. : Schéma des différents types de molécules d'eau présents sur une hectorite-Mg, d'après Prost (1975). représente les interactions hydrogène.

Figure I. 33. : Organisation des molécules d'eau dans une hectorite-Li pour l'état trois molécules d'eau par cation. (D'après Prost, 1975).

Figure I. 34. : Exemple de spectres IR obtenus dans le domaine des vibrations d'élongation des hydroxyles de la couche octaédrique d'une montmorillonite-Na sous vide (en bas) et à $P/P_0 = 0,8$ (en haut).

Figure I. 35. : Exemple de décompositions proposées par Madejova et al. (1994) sur deux montmorillonites de compositions chimiques différentes, SWy-1, Crook County, Wyoming ; SWa-1, Grant County, Washington.

Figure I. 36. : Évolution de la position de la bande de vibration de déformation des hydroxyles pour des saponites synthétiques. O données de Pelletier et al. (1999) et ● données de Stubican et Roy (1961).

Figure I. 37. : Évolution de la position des bandes d'absorption attribuées aux modes de vibrations III des cations compensateurs (d'après Ishii et al., 1967) dans des muscovites, avec comme cation compensateur K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+ et Ba^{2+} (d'après Laperche, 1991).

Chapitre II.

Figure II. 1. : Schéma du montage mis au point par Seanor et Amberg (1963). (D'après Little L.H., 1963).

Figure II. 2. : Schéma du montage expérimental utilisé par Johnston et al. (1992).

Figure II. 3. : Disposition de l'échantillon dans la cellule de mesure (Échelle 1/2).

Figure II. 4. : Schéma de la cellule de mesure IR en transmission, à pression de vapeur d'eau et température contrôlées.

Figure II. 5. : Résultats du test de vide statique. a: spectre de l'atmosphère de la cellule après 72 jours de vide statique, et b : à $P/P_0 = 0,016$.

Figure II. 6. : Les étapes de traitement des spectres expérimentaux., sur la montmorillonite-Li à P/P_0 = 0,5. a : spectre expérimental ; b : après correction en vapeur d'eau ; c : après lissage ; d : après correction de ligne de base.

Figure II. 7. : Sélection des points de ligne de base pour la montmorillonite-Li à P/P_0 = 0.50.

Figure II. 8. : Exemple de calcul d'aire sur la bande de vibration de déformation des molécules d'eau, montmorillonite-Li à P/P_0 = 0,5.

Figure II. 9. : Schéma du dispositif expérimental de gravimétrie d'adsorption d'eau : GAÉTAN (d'après Poirier et al., 1987)

Figure I. 10. : Schéma du montage expérimental de la chambre de diffraction des rayons X à température et pression relative en vapeur d'eau contrôlées. D'après Cases et al. (1995). A : chambre de mesure, B : détecteur courbe, C : Tube de rayons X, D : entrée de vapeur d'eau, E : fenêtre en aluminium, F : fente micrométrique et G : thermocouple.

Chapitre III

Figure III. 1. : Évolution de la structure de la sphère d'hydratation du cation Cu^{2+} pour des phyllosilicates 2:1 gonflants à différents états d'hydratation (D'après Pinnavaia, 1976).

Figure III. 2. : Isotherme d'adsorption (●) et de désorption (○) de vapeur d'eau sur la montmorillonite-Cu.

Figure III. 3. : Évolution de la perte en eau entre 30 et 1000°C, pour un échantillon de montmorillonite-Cu.

Figure III. 4. : Évolution de la bande δ_{H2O} au cours de l'échange H_2O/D_2O. a : spectre de la montmorillonite-Cu sous vide dynamique. b : spectre de la montmorillonite-Cu sous vide dynamique après l'échange au D_2O. c : allure du massif δ_{H2O} à la fin du cycle d'adsorption-désorption de vapeur de D_2O.

Figure III. 5. : Évolution de la bande δ_{H2O} en adsorption. De bas en haut : sous vide ; et P/P_0 = 0,025 - 0,040 - 0,060 - 0,080 - 0,100 - 0,125 - 0,150.

Figure III. 6. : Évolution de la bande δ_{H2O} en adsorption. De bas en haut P/P_0 = 0,150 - 0,200 - 0,400 - 0,600 - 0,700 - 0,800.

Figure III. 7. : Évolution de la bande δ_{H2O} en désorption, avec de haut en bas : P/P_0 = 0,70 - 0,30 - 0,06 et sous vide dynamique.

Figure III. 8. : Position de la bande δ_{H2O} en fonction du P/P_0 en adsorption(l) et en désorption (m) pour la montmorillonite-Cu.

Figure III. 9. : Position du massif δ_{H2O} en fonction de la quantité d'eau adsorbée sur la montmorillonite-Cu, en adsorption (●) et en désorption (○).

Figure III. 10. : Aire du massif δ_{H2O} (entre 1770 et 1490), pour la montmorillonite-Cu, en adsorption (●) et en désorption (○). Les deux chiffres ads° et dés°, correspondent aux valeurs de P/P_0 respectivement en adsorption et en désorption.

Figure III. 11. : Décomposition du massif entre 2000 et 1500 cm^{-1} pour la montmorillonite-Cu sous vide dynamique à 6.10^{-7} Torr. Le spectre recomposé en trait pointillé, est superposé au spectre expérimental.

Figure III. 12. : Décomposition du massif δ_{H2O}, en adsorption, pour la montmorillonite-Cu avec de bas en haut P/P_0 = 0,024 - 0,061 - 0,098 et 0,195.

Figure III. 13. : Décomposition du massif δ_{H2O}, en adsorption, pour la montmorillonite-Cu avec de bas en haut P/P_0 = 0,195 - 0,390 - 0,614 et 0,820.

Figure III. 14. : Décomposition du massif δ_{H2O} à P/P_0=0,82, pour la montmorillonite-Cu.

Figure III. 15. : Décomposition du massif δ_{H2O}, en désorption, pour la montmorillonite-Cu avec de haut en bas P/P_0 = 0,72 - 0,298 et 0,03.

Figure III. 16. : Schéma d'organisation des molécules d'eau dans l'espace interlamellaire de la montmorillonite-Cu, comparée à celle envisagée pour la montmorillonite-Ca par Prost (1975).

Figure III. 17. : Rapport de l'aire du massif δ_{H2O} sur la quantité d'eau adsorbée, exprimée en molécule d'eau par cation (● adsorption, ○ désorption).

Figure III. 18. : Modification de l'absorption IR des molécules d'eau en fonction de leur orientation dans l'espace interlamellaire.

Figure III. 19. : Évolution de la position des composantes A (● en adsorption, ○ en désorption), B (▼ en adsorption, ▽ en désorption) et C (■ en adsorption, ❑ en désorption) en fonction de la pression relative en vapeur d'eau.

Figure III. 20. : Évolution de la largeur à mi-hauteur des composantes A (● en adsorption, ○ en désorption), B (▼ en adsorption, ▽ en désorption) et C (■ en adsorption, ❑ en désorption) en fonction de la pression relative en vapeur d'eau.

Figure III. 21. : Aire relative des différentes composantes en fonction de la pression relative en vapeur d'eau en adsorption. L'aire totale considérée est la somme des trois composantes. Certaines teneurs en eau sont indiquées (en molécules d'eau par cation). La zone hachurée correspond au domaine où il est possible de regrouper les composantes A et B.

Figure III. 22. : Aire relative des différentes composantes en fonction de la pression relative en vapeur d'eau en désorption. L'aire totale considérée est la somme des trois composantes. Certaines teneurs en eau sont indiquées (en molécules d'eau par cation). La zone hachurée correspond au domaine où il est possible de regrouper les composantes A et B.

Figure III. 23. : Massif des vibrations d'élongations ν_{H2O} et ν_{OH} pour la montmorillonite-Cu en adsorption, avec de bas en haut sous vide dynamique puis P/P_0 = 0,04 - 0,10 - 0,40 et 0,82.

Figure III. 24. : Massif des vibrations élongations ν_{H2O} et ν_{OH} pour la montmorillonite-Cu en désorption, avec de bas en haut sous vide dynamique puis P/P_0 = 0,06 - 0,30 et 0,72.

Figure III. 25. : Effet de la deutération sur la montmorillonite-Cu, avec a : le spectre enregistré sous vide dynamique et b : à P/P_0=0,016.

Figure III. 26. : Comparaison des vibrations d'élongation des hydroxyles du réseau, pour la montmorillonite-Cu sous vide avec a : H_2O résiduelle, et b : D_2O résiduelle.

Figure III. 27. : Comparaison des vibrations de déformation des hydroxyles du réseau, pour la montmorillonite-Cu sous vide avec a : H_2O résiduelle, et b : D_2O résiduelle.

Figure III. 28. : Évolution du massif des vibrations d'élongation des molécules D_2O lors de l'adsorption sur la montmorillonite-Cu. Avec de bas en haut, P/P_0=0,016 - 0,024 - 0,05 - 0,10 - 0,20 - 0,50 et 0,75.

Figure III. 29. : Évolution du massif des vibrations d'élongation des molécules D_2O lors de la désorption sur la montmorillonite-Cu. Avec en haut, P/P_0=0,3 et en bas, sous vide dynamique.

Figure III. 30. : Décompositions du massif ν_{D2O} en adsorption pour la montmorillonite-Cu, avec de bas en haut P/P_0 = 0,02 - 0,1 et 0,75.

Figure III. 31. : Décomposition du massif enregistré en désorption lors de la remise sous vide de la montmorillonite-Cu.

Figure III. 32. : Comparaison entre (A) le spectre IV de la figure I. 28. (les positions ont été multipliées par 1,36, d'après Zecchina et al., 1996) ; le domaine des vibrations ν_{D2O} à P/P_0 = 0,1 sur la montmorillonite-Cu (B) ; et (C) le domaine des vibrations ν_{D2O} à l'état liquide entre deux lames de ZnSe.

Figure III. 33. : Schéma d'organisation des molécules d'eau interlamellaires avec la distinction de 2 populations. La troisième population en interaction avec les sites de substitution tétraédrique du feuillet ou engagé dans une liaison hydrogène forte avec une des molécules d'eau de la première sphère d'hydratation des cation n'est pas représentée.

Figure III. 34. : Évolution de l'aire du massif ν_{H2O}, pour la montmorillonite-Cu, en adsorption (●) et en désorption (○). Les deux chiffres ads° et dés°, indiquent les valeurs de P/P_0 correspondant aux quantité d'eau obtenues.

Figure III. 35. : Évolution de l'aire des massifs ν_{H2O} (A) et ν_{D2O} (B), pour la montmorillonite-Cu, en adsorption (●) et en désorption (○). Les deux chiffres ads° et dés°, indiquent les valeurs de P/P_0 correspondant aux quantité d'eau obtenues.

Figure III. 36. : Spectres de la montmorillonite-Cu sous vide dynamique (trait continu), pour P/P_0=0,10 (trait discontinu) et pour P/P_0=0,82 (trait pointillé), dans le domaine des vibrations ν_{Si-O}.

Figure III. 37. : Évolution des bandes de vibrations de déformation des OH du réseau en adsorption pour la montmorillonite-Cu. Avec de bas en haut : sous vide dynamique ; P/P_0 = 0,025 - 0,08 - 0,1 - 0,15 - 0,6 et 0,82.

Figure III. 38. : Traitement du domaine des vibrations de déformation des OH du réseau. A : sélection de la zone entre 1000 et 750 cm^{-1} ; B : ligne de base automatique ; C : décomposition avec quatre composantes.

Figure III. 39. : Évolution des bandes de vibrations de déformation des OH du réseau en adsorption pour la montmorillonite-Cu, avec a : conditions ambiantes et b : sous vide dynamique.

Figure III. 40. a : Position des bandes de déformation des hydroxyles δ_{AlAlOH} (A) et δ_{AlMgOH} (B) en adsorption (●), et en désorption (○) pour la montmorillonite-Cu.

Figure III. 40. b : Position de la bande de déformation des hydroxyles $\delta_{AlFe^{3+}OH}$ du réseau en adsorption (●), et en désorption (○) pour la montmorillonite-Cu.

Figure III. 41. : évolution de l'aire de la bande δ_{AlAlOH} en fonction de la teneur en eau de l'échantillon en adsorption (●), et en désorption(○).

Figure III. 42. : Évolution du massif ν_{OH} de la montmorillonite-Cu en adsorption, avec de bas en haut : sous vide dynamique, P/P_0 = 0,016 - 0,024 - 0,051 - 0,1 - 0,2 - 0,5 et 0,77.

Figure III. 43. : Évolution du massif ν_{OH} de la montmorillonite-Cu en désorption, avec de haut en bas : P/P_0 = 0,76 - 0,3 - 0,1 - 0,017 ; sous vide dynamique à la fin du cycle adsorption/désorption. Le spectre enregistré à l'état initial a été rajouté pour permettre la comparaison (trait pointillé).

Figure III. 44. : Position de la bande d'élongation des OH du réseau en adsorption (●) et en désorption (○) sur la montmorillonite-Cu.

Figure III. 45. : Décomposition du massif ν_{OH} pour la montmorillonite-Cu à l'état final.

Figure III. 46. : Décomposition du massif ν_{OH} pour la montmorillonite-Cu à l'état final.

Figure III. 47. : Décomposition du massif ν_{OH} pour la montmorillonite-Cu à l'état final.

Figure III. 48. : Décomposition du massif ν_{OH} pour la montmorillonite-Cu à $P/P_0 = 0,75$.

Figure III. 49. : Schématisation de l'interaction entre le cation compensateur et l'hydroxyle du réseau situé au fond de la cavité ditrigonale. A : à l'état sec ; B : à $P/P_0 \approx 0,2$.

Figure III. 50. : Spectres de la montmorillonite-Na SWy-I (a) en transmission en pastille de KBr après chauffage à 200 °C, (b) en film sous vide dynamique, et (c) montmorillonite-Cu en film sous vide dynamique avant l'expérience d'adsorption-désorption de D_2O.

Figure III. 51. : Schématisation de l'organisation des molécules d'eau interlamellaires avec des molécules d'eau en interaction forte avec les oxygènes basaux du feuillet (d'après Yan et al., 1996 a)

Figure III. 52. : Isotherme d'adsorption de vapeur d'eau en adsorption (●) et en désorption (○) pour la montmorillonite-Cu 350. Pour comparaison, les résultats obtenus sur la montmorillonite-Cu sont représentés.

Figure III. 53. : Évolution du massif δ_{H2O} pour la montmorillonite-Cu 350 en adsorption. Avec de bas en haut l'argile sous vide dynamique puis à P/P_0=0,06 - 0,30 - 0,60 et 0,85.

Figure III. 54. : Position de la bande δ_{H2O} en adsorption (●) et en désorption (○), obtenue par pointage manuel sur les spectres expérimentaux de la montmorillonite-Cu350.

Figure III. 55. : Décomposition du domaine entre 2000 et 1500 cm^{-1}, pour la montmorillonite-Cu 350. En bas P/P_0=0,02 et en haut P/P_0=0,85.

Figure III. 56. : Évolution de la position de la bande δ_{H2O}, obtenue après décomposition, pour la montmorillonite-Cu 350, en adsorption(●), et en désorption (○).

Figure III. 57. : Évolution de l'aire de la bande δ_{H2O} sur la montmorillonite-Cu 350, en adsorption (●) et en désorption (○).

Figure III. 58. : Évolution du massif ν_{H2O} pour la montmorillonite-Cu 350 en adsorption. Avec de bas en haut l'argile sous vide dynamique puis à P/P_0=0,06 - 0,30 et 0,85.

Figure III. 59. : Comparaison des soustractions obtenues pour la montmorillonite-Cu (a) et la montmorillonite-Cu 350 (b). La soustraction est effectuée entre le spectre à $P/P_0 = 0,85$ et le spectre sous vide dynamique.

Figure III. 60. : Domaine des vibrations δ_{OH} pour la montmorillonite-Cu 350, en adsorption avec de bas en haut, l'argile sous vide dynamique puis à P/P_0=0,06 ; 0,30 et 0,85.

Figure III. 61. : Décompositions du domaine des vibration δ_{OH} obtenues pour la montmorillonite-Cu 350, en adsorption avec (a) sous vide dynamique, et (b) P/P_0=0,85.

Chapitre IV.

Figure IV. 1. : Isothermes d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur la montmorillonite-Li. Échantillon sous forme de poudre en trait continu, et échantillon sous forme de film, en adsorption (●) et en désorption (○).

Figure IV. 2. : Isothermes d'adsorption/désorption de vapeur d'eau sur la montmorillonite-Na. Échantillon sous forme de poudre en trait continu, et échantillon sous forme de film, en adsorption (●) et en désorption (○).

Figure IV. 3. : Isothermes d'adsorption/désorption de vapeur d'eau sur la montmorillonite-K. Échantillon sous forme de poudre en trait continu, et échantillon sous forme de film, en adsorption (●) et en désorption (○).

Figure IV. 4. : Isothermes d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur la montmorillonite-Mg. Échantillon sous forme de poudre en trait continu, et échantillon sous forme de film, en adsorption (●) et en désorption (○).

Figure IV. 5. : Isothermes d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur la montmorillonite-Ca. Échantillon sous forme de poudre en trait continu, et échantillon sous forme de film, en adsorption (●) et en désorption (○).

Figure IV. 6. : Évolution de la $d_{(001)}$ pour les montmorillonites -Li, -Na et -K en fonction de la pression relative en vapeur d'eau.

Figure IV. 7. : Évolution de la $d_{(001)}$ pour les montmorillonites -Mg et -Ca en fonction de la pression relative en vapeur d'eau.

Figure IV. 8. : Évolution du massif des vibrations ν_{H2O} pour la montmorillonite-Na en désorption, avec les spectres enregistrés à P/P_0 = 0,85 - 0,7 - 0,6 (confondus), et P/P_0 = 0,5.

Figure IV. 9. : Résultats des soustractions des spectres enregistrés sous vide dynamique, avant et après l'adsorption-désorption de vapeur d'eau, dans le domaine 2000-1200 cm^{-1}. Avec a : montmorillonite-Li, b : montmorillonite-Na, c : montmorillonite-K, d : montmorillonite-Mg et e : montmorillonite-Ca.

Figure IV. 10. : Résultats des soustractions des spectres enregistrés sous vide dynamique, avant et après l'adsorption-désorption de vapeur d'eau, dans le domaine 4000-2500 cm^{-1}. Avec a: montmorillonite-Li, b : montmorillonite-Na, et c : montmorillonite-K.

Figure IV. 11. : Soustraction entre l'état initial et l'état final, obtenue pour la montmorillonite-Li après adsorption-désorption de vapeur de H_2O.(A) et de D_2O (B). Les bandes du domaine B ont été utilisées pour normaliser les soustractions.

Figure IV. 12. : Évolution du massif δ_{H2O} pour les montmorillonites -Li, -Na et -K. Les spectres sont enregistrés en adsorption avec de bas en haut, sous vide dynamique, et P/P_0 = 0,04 - 0,1 - 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,75 et 0,85.

Figure IV. 13. : Évolution du massif δ_{H2O} pour les montmorillonites -Mg et -Ca. Les spectres sont enregistrés en adsorption avec de bas en haut, sous vide dynamique, et P/P_0 = 0,04 - 0,1 - 0,2 - 0,4 - 0,6 et 0,8.

Figure IV. 14. : Évolution du massif δ_{H2O} pour les montmorillonites -Li, -Na et -K. Les spectres sont enregistrés en désorption avec de bas en haut, sous vide dynamique, et P/P_0 = 0,04 - 0,1 - 0,2 - 0,4 - 0,6 et 0,8.

Figure IV. 15. : Évolution du massif δ_{H2O} pour les montmorillonites -Mg et -Ca. Les spectres sont enregistrés en désorption avec de bas en haut, sous vide dynamique, et P/P_0 = 0,04 - 0,1 - 0,2 - 0,4 - 0,6 et 0,8.

Figure IV. 16. : Position du massif δ_{H2O} pour les montmorillonites -Li, -Na, -K, -Mg et Ca en fonction du P/P_0.

Figure IV. 17. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la montmorillonite-Li en adsorption sous vide dynamique, à P/P_0 = 0,04 et 0,1.

Figure IV. 18. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la montmorillonite-Li en adsorption, à P/P_0 = 0,10 - 0,30 - 0,40 - 0,60 et P/P_0 = 0,85.

Figure IV. 19. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la montmorillonite-Li en désorption, à P/P_0 = 0,80 - 0,60- 0,30 - 0,10 - 0,03 et sous vide dynamique.

Figure IV. 20 : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la montmorillonite-Na en adsorption, sous vide dynamique et à P/P_0 = 0,045 - 0,10 - 0,20 - 0,29.

Figure IV. 21. : Soustractions spectre à spectre pour la montmorillonite-Na entre l'état initial et l'état à P/P_0 = 0,2 (a) et entre les états à P/P_0 = 0,2 et 0,33 (b)

Figure IV. 22. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la montmorillonite-Na en adsorption, à P/P_0 = 0,29 - 0,33 et 0,40.

Figure IV. 23. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la montmorillonite-K en adsorption, sous vide dynamique, à P/P_0 = 0,10 - 0,30 - 0,60 et 0,85.

Figure IV. 24. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la montmorillonite-K en désorption, à P/P_0 = 0,80 - 0,60 - 0,40 - 0,25 - 0,10 et sous vide dynamique.

Figure IV. 25. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la montmorillonite-Mg en adsorption, sous vide dynamique (A et B).

Figure IV. 26. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la montmorillonite-Mg en adsorption, sous vide et à P/P_0 = 0,04 - 0,10 - 0,20 - 0,4 et 0,8.

Figure IV. 27. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la montmorillonite-Mg en désorption, à P/P_0 = 0,70, - 0,50 - 0,30 - 0,10 - 0,03 et sous vide dynamique.

Figure IV. 28. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la montmorillonite-Ca en adsorption, sous vide dynamique et à P/P_0 = 0,02 et 0,04.

Figure IV. 29. : Soustractions spectre à spectre pour la montmorillonite-Ca en adsorption, avec **1** : 0,2-0,1 / **2** : 0,3-0,2 et **3** : 0,4-0,35.

Figure IV. 30. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la montmorillonite-Ca en adsorption, à P/P_0 = 0,040 - 0,070 - 0,1 - 0,2 et 0,3.

Figure IV. 31. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la montmorillonite-Ca en adsorption, à P/P_0 = 0,3 - 0,4 - 0,6 et 0,85.

Figure IV. 32. : Évolution du massif δ_{H2O} de la montmorillonite-Ca en désorption.

Figure IV. 33. : Évolution de l'aire du massif δ_{H2O} pour la montmorillonite-Na en adsorption, en fonction de la teneur en eau.

Figure IV. 34. : Schématisation de l'hydratation de la montmorillonite-Na.

Figure IV. 35. : Schématisation de l'hydratation homogène et hétérogène.

Figure IV. 36. : Évolution de la position du maximum du massif δ_{H2O} en fonction de la quantité d'eau adsorbée en adsorption (●) et en désorption (○) pour les montmorillonites monovalentes et divalentes.

Figure IV. 37. : Schématisation correspondant à l'attribution des trois composantes distinguées par décomposition du massif des vibrations δ_{H2O}.

Figure IV. 38. : Orientation moyenne du moment dipolaire des molécules d'eau en fonction de l'espace disponible entre les feuillets.

Figure IV. 39. : Évolution du CR et de l'espace disponible entre les feuillets pour les montmorillonites -Li, -Na et -K en adsorption (●) et en désorption (○).

Figure IV. 40. : Évolution du CR et de l'espace disponible entre les feuillets pour les montmorillonites -Mg et -Ca en adsorption (●) et en désorption (○).

Figure IV. 41. : Évolution des bandes de déformation des molécules d'eau (A) et des hydroxyles du réseau (B), avant (a) et après (b) adsorption de vapeur de D_2O sur la montmorillonite-Li.

Figure IV. 42. : Massif des vibrations d'élongation ν_{D2O} pour la montmorillonite-Li en adsorption avec de bas en haut, sous vide dynamique, P/P_0 = 0,02 - 0,025 - 0,04 - 0,06 - 0,09 - 0,14 - 0,21 - 0,69.

Figure IV. 43. : Massif des vibrations d'élongation ν_{D2O} pour la montmorillonite-Li en désorption avec de haut en bas, P/P_0 = 0,19 - 0,14 - 0,09 - 0,05 - 0,02 et sous vide dynamique.

Figure IV. 44. : Décompositions du massif des vibrations ν_{D2O} pour la montmorillonite-Li en adsorption sous vide dynamique et à P/P_0 = 0,02 - 0,04 et 0,09.

Figure IV. 45. : Décompositions du massif des vibrations ν_{D2O} pour la montmorillonite-Li en adsorption à P/P_0 = 0,09 - 0,21 et 0,69.

Figure IV. 46. : Décompositions du massif des vibrations ν_{D2O} pour la montmorillonite-Li en désorption à P/P_0 = 0,19 - 0,09 - 0,05 et sous vide dynamique.

Figure IV. 47. : Spectres d'absorption IR dans le domaine des vibrations ν_{D2O} obtenus par Chaussidon et Prost (1969) sur une montmorillonite-Li à différentes teneurs en eau. Le spectre initial est obtenu après un pompage poussé et le spectre final à saturation.

Figure IV. 48. : Effet de l'orientation sur le spectre d'absorption IR dans le domaine des vibrations ν_{D2O} obtenu par Chaussidon et Prost (1969) sur une montmorillonite-Li à différentes teneurs en eau (non précisées).

Figure IV. 49. : Schématisation de l'organisation des molécules d'eau proposée par Prost (1975) sur une hectorite-Li.

Figure IV. 50. : Trajectoires d'un cation Na dans l'espace interfoliaire d'une montmorillonite-Na à trois couches d'eau dans les plans (X,Y) et (X,Z). A et B correspondent à un cation en interaction avec un site de substitution tétraédrique, et C et D avec un site de substitution octaédrique (D'après Chang et al., 1998).

Figure IV. 51. : Schématisation de l'organisation des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite-Li.

Figure IV. 52. : Massif des vibrations ν_{H2O} et ν_{OH} en adsorption, pour les montmorillonites monovalentes. Avec de bas en haut sous vide dynamique, P/P_0 = 0,04 - 0,1 - 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,75 - 0,85.

Figure IV. 53. : Massif des vibrations ν_{H2O} et ν_{OH} en adsorption pour les montmorillonites divalentes. Avec de bas en haut sous vide dynamique, P/P_0 = 0,04 - 0,1 - 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8.

Figure IV. 54. : Massif des vibrations ν_{H2O} et ν_{OH} en désorption, pour les montmorillonites monovalentes Avec de haut en bas P/P_0 = 0,8 - 0,6 - 0,4 - 0,2 - 0,1 - 0,05 et sous vide dynamique.

Figure IV. 55. : Massif des vibrations ν_{H2O} et ν_{OH} en désorption, pour les montmorillonites divalentes. Avec de haut en bas P/P_0 = 0,75 - 0,5 - 0,3 - 0,15 - 0,04 et sous vide dynamique.

Figure IV. 56. : Comparaison entre les soustractions effectuées avec les spectres de l'eau H_2O adsorbées (à gauche) et de l'eau D_2O (à droite).

Figure IV. 57. : Soustractions spectre à spectre en désorption pour la montmorillonite-Li. Les valeurs de P/P_0 des spectres soustraits sont indiquées à droite des graphiques.

Figure IV. 58. : Soustractions spectre à spectre en désorption pour la montmorillonite-Mg. Les valeurs de P/P_0 des spectres soustraits sont indiquées à droite des graphiques.

Figure IV. 59. : Soustractions spectre à spectre en désorption pour la montmorillonite-K. Les valeurs de P/P_0 des spectres soustraits sont indiquées à droite des graphiques.

Figure IV. 60. : Profils des densités (r(z)) des cations au sein de l'espace interfoliaire d'une montmorillonite Na^+ à 10,7 molécules d'eau par cation et Mg^{2+} à 18 molécules d'eau par cation (D'après Skipper et al. (1991)).

Figure IV. 61. : Massif des vibrations ν_{OH} de la montmorillonite-Li en adsorption. Avec de bas en haut, les spectres enregistrés sous vide dynamique, et P/P_0 = 0,02 - 0,025 - 0,04 - 0,06 - 0,09 - 0,14 - 0,21 - 0,69.

Figure IV. 62. : Massif des vibrations ν_{OH} de la montmorillonite-Li en désorption. Avec de haut en bas, les spectres enregistrés à P/P_0 = 0,19 - 0,14 - 0,09 - 0,05 - 0,02 et sous vide dynamique.

Figure IV. 63. : Position du maximum du massif des vibrations ν_{OH} pour la montmorillonite-Li lors de l'adsorption (●) et de la désorption (○) de vapeur de D_2O.

Figure IV. 64. : Décomposition du massif ν_{OH} de la montmorillonite-Li pour différentes valeurs de P/P_0 lors de l'expérience d'adsorption-désorption de vapeur de D_2O.

Figure IV. 65. : Évolution du domaine des bandes de vibration δ_{OH} pour la montmorillonite-Li en adsorption (à gauche) et en désorption (à droite).

Figure IV. 66. : Évolution du domaine des bandes de vibration δ_{OH} pour la montmorillonite-Mg en adsorption (à gauche) et en désorption (à droite).

Figure IV. 67. : Évolution du domaine des bandes de vibration δ_{OH} pour la montmorillonite-K en adsorption (à gauche) et en désorption (à droite).

Figure IV. 68. : Décompositions du domaine des vibrations δ_{OH} pour la montmorillonite-Mg sous vide et à P/P_0 = 0,8 .

Figure IV. 69. : Évolution de la position de la composante δ_{AlAlOH} en fonction de la quantité d'eau adsorbée pour les montmorillonites -Li, -K et -Mg.

Figure IV. 70. : Évolution de la position de la composante δ_{AlMgOH} en fonction de la quantité d'eau adsorbée pour les montmorillonites -Li, -K et -Mg.

Figure IV. 71. : Évolution de la position de la composante δ_{AlFeOH} en fonction de la quantité d'eau adsorbée pour les montmorillonites -Li, -K et -Mg.

Figure IV. 72. : Évolution du massif des vibrations ν_{Si-O} entre l'état sec, sous vide dynamique, et $P/P_0 = 0,04$ pour les montmorillonites -K et -Mg.

Figure IV. 73. : Évolution du massif des vibrations ν_{Si-O} entre l'état sec, sous vide dynamique, et $P/P_0 = 0,8$ pour les montmorillonites -K et -Mg.

Chapitre V.

Figure V. 1. : Isotherme d'adsorption d'eau sur la saponite 0,8. (l adsorption et m désorption). L'isotherme obtenue pour la montmorillonite-Na (Bérend, 1991) est représentée avec des losanges gris.

Figure V. 2. : Évolution de la distance interfoliaire de la saponite-Na 0,8 (● adsorption et ○ désorption) et de la montmorillonite-Na (■ adsorption et ❑ désorption) en fonction de la pression relative en vapeur d'eau.

Figure V. 3. : Massif des vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbées sur la saponite-Na 0,8, en adsorption, avec de bas en haut : sous vide dynamique, et $P/P_0 = 0,022$ - 0,045 - 0,062 - 0,10 - 0,125 - 0,15 - 0,20 - 0,28 - 0,60 et 0,72.

Figure V. 4. : Massif des vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbées sur la saponite-Na 0,8, en désorption, avec de haut en bas : $P/P_0 = 0,65$ - 0,40 - 0,25 - 0,10 - 0,05 - 0,02 et sous vide dynamique.

Figure V. 5. : Position générale du massif δ_{H2O} en fonction de la quantité d'eau adsorbée en adsorption (●) et en désorption (○), pour la saponite-Na 0,8 .

Figure V. 6. : Comparaison des spectres IR dans le domaine 1900-1200 cm^{-1} pour la saponite-Na de charge 0,8 entre l'état initial (a) et l'état final (b).

Figure V. 7. : Soustractions spectre à spectre en adsorption pour la saponite-Na 0,8. Les chiffres à gauche au dessus de chaque spectre indiquent les valeurs des pressions relatives des spectres soustraits.

Figure V. 8. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la saponite-Na 0,8 en adsorption sous vide dynamique, à $P/P_0 = 0,018$ - 0,036 - 0,044 - 0,062 - 0,074 et 0,096.

Figure V. 9. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la saponite-Na 0,8 en adsorption à P/P_0 = 0,096 - 0,125 - 0,153 - 0,199 - 0,283 et 0,349.

Figure V. 10. : Décompositions du massif δ_{H2O} pour la saponite-Na 0,8 en adsorption à P/P_0 = 0,34 - 0,44 - 0,55 - 0,67 - 0,77 et 0,81.

Figure V. 11. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la saponite-Na 0,8 en désorption à P/P_0 = 0,811 - 0,647 - 0,555 - 0,399 et 0,246.

Figure V. 12. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la saponite-Na 0,8 en désorption à P/P_0 = 0,246 - 0,101 - 0,050 - 0,030 - 0,018 et sous vide dynamique.

Figure V. 13. : Évolution du coefficient de réponse (CR) du massif des vibrations δ_{H2O} en adsorption (●) et en désorption (○), pour la saponite-Na 0,8

Figure V. 14. : Schématisation de l'organisation des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire de la saponite-Na 0,8.

Figure V. 15. : Évolution du massif des vibrations ν_{H2O} pour la saponite-Na 0,8 en adsorption, avec de bas en haut, sous vide dynamique, P/P_0 = 0,016 - 0,022 - 0,036 - 0,044 - 0,062 - 0,074 et 0,096.

Figure V.16. : Évolution du massif des vibrations ν_{H2O} pour la saponite-Na 0,8 en adsorption, avec de bas en haut, P/P_0 = 0,096 - 0,153 - 0,199 - 0,283 - 0,349 - 0,552 - 0,674 - 0,724 et 0,811.

Figure V.17. : Évolution du massif des vibrations ν_{H2O} pour la saponite-Na 0,8 en désorption, avec de haut en bas, P/P_0 = 0,811 - 0,65 - 0,55 - 0,40 - 0,25 - 0,10 - 0,05 - 0,02 et sous vide dynamique.

Figure V. 18. : Soustractions spectre à spectre du domaine des vibrations ν_{OH} et ν_{H2O} pour la saponite-Na 0,8 en adsorption. Les valeurs à droite des courbes indiquent les P/P_0 des spectres soustraits.

Figure V. 19. : Décomposition du massif des vibrations ν_{OH} et ν_{H2O} pour la saponite-Na 0,8 en adsorption sous vide dynamique.

Figure V. 20. : Décompositions du massif des vibrations ν_{OH} et ν_{H2O} pour la saponite-Na 0,8 en adsorption, sous vide dynamique, et pour P/P_0 = 0,044 - 0,096 - 0,199 et 0,349.

Figure V. 21. : Décompositions du massif des vibrations ν_{OH} et ν_{H2O} pour la saponite-Na 0,8 en adsorption, pour P/P_0 = 0,349 - 0,594 et 0,724.

Figure V. 22. : Soustractions spectre à spectre entre l'état initial et le spectre enregistré pour une teneur en eau de 12 molécules d'eau par cation, pour la montmorillonite-Na en bas et la saponite-Na 0,8 en haut.

Figure V. 23. : Massif des vibrations ν_{OH} du réseau de la saponite-Na de charge 0,8 sous vide dynamique.

Figure V. 24. : Décompositions du domaine des vibrations ν_{OH} en adsorption de la saponite-Na 0,8, sous vide dynamique, et pour P/P_0 = 0,096 - 0,196 et 0,594 .

Figure V. 25. : Évolution du massif des vibrations δ_{OH} de la saponite-Na 0,8, en adsorption avec de bas en haut, sous vide dynamique, et P/P_0 = 0,018 - 0,044 - 0,062 - 0,096 - 0,28 - 0,55 et 0,72.

Figure V. 26. : Gravimétrie d'adsorption d'eau sur pour la saponite-Na 1,6 (en adsorption ● et en désorption ○), et sur la saponite-Na 0,8 (en adsorption ■ et en désorption ❑)

Figure V. 27. : Évolution de la distance interlamellaire pour la saponite-Na 1,6 en adsorption (●) et en désorption (○). Les résultats obtenus pour la saponite-Na 0,8 sont représentés par des symboles équivalents en gris.

Figure V. 28. : Spectres de la saponite-Na 1,6 sous vide dynamique à 5.10^{-7} Torr, après 48 heures (en bas) et après 72 heures (en haut).

Figure V. 29. : Soustraction entre le spectre enregistré après 48 heures sous vide dynamique et celui à 72 heures.

Figure V. 30. : Différence entre le spectre sous vide dynamique à 72 heures, et le spectre final sous vide dynamique.

Figure V. 31. : Évolution du massif des vibrations δ_{H2O} en adsorption, pour la saponite-Na 1,6, avec de bas en haut sous vide dynamique, et P/P_0 = 0,015 - 0,020 - 0,040 - 0,060 - 0,10 - 0,15 - 0,25 - 0,40 - 0,60 - 0,65 et 0,72.

Figure V. 32. : Évolution du massif des vibrations δ_{H2O} en adsorption, pour la saponite-Na 1,6, avec de haut en bas P/P_0 = 0,70 - 0,60 - 0,45 - 0,35 - 0,25 - 0,15 - 0,10 - 0,075 - 0,05 - 0,025 et sous vide dynamique.

Figure V. 33. : Évolution de la position du massif δ_{H2O} en fonction de la teneur en eau pour la saponite-Na 1,6 en adsorption (●) et en désorption (○).

Figure V. 34. : Comparaison entre la position du massif δ_{H2O} de la saponite-Na 0,8 en adsorption (●) et en désorption (○) et celle de la saponite-Na 1,6 (■), et en désorption (❑).

Figure V. 35. : Décompositions du massif δ_{H2O} pour la saponite-Na 1,6 en adsorption sous vide dynamique et à P/P_0 = 0,02 - 0,04 - 0,06 et 0,10.

Figure V. 36. : Décompositions du massif δ_{H2O} obtenues pour la saponite-Na 1,6 en adsorption avec P/P_0 = 0,10 - 0,04 - 0,06 et 0,10.

Figure V. 37. : Influence de l'augmentation du nombre de substitutions tétraédriques sur l'organisation des premières molécules d'eau adsorbées.

Figure V. 38. : Évolution du CR du massif δ_{H2O} pour la saponite-Na 1,6 (en adsorption l et en désorption m), et pour la saponite-Na 0,8 (en adsorption n et en désorption q).

Figure V. 39. : Évolution du massif de vibrations ν_{H2O} en adsorption pour la saponite-Na 1,6 avec de bas en haut sous vide dynamique et P/P_0 = 0,02 - 0,04 - 0,06 et 0,10.

Figure V. 40. : Évolution du massif de vibrations ν_{H2O} en adsorption pour la saponite-Na 1,6 avec de bas en haut P/P_0 = 0,15 - 0,50 - 0,60 - 0,70 et 0,79.

Figure V. 41. : Évolution du massif de vibrations ν_{H2O} en désorption pour la saponite-Na 1,6 avec de haut en bas P/P_0 = 0,70 - 0,60 - 0,45 - 0,25 - 0,10 - 0,05 et sous vide dynamique.

Figure V. 42. : Soustractions spectre à spectre pour la saponite-Na 1,6 en adsorption. Les valeurs de P/P_0 des spectres soustraits sont indiquées à droite des spectres.

Figure V. 43. : Décomposition du massif des vibrations ν_{OH} et ν_{H2O} pour la saponite-Na 1,6 en adsorption sous vide dynamique.

Figure V. 44. a : Décompositions du massif ν_{H2O} obtenues pour la saponite-Na 1,6 en adsorption, sous vide dynamique, et avec P/P_0 = 0,04 - 0,10 - et 0,25.

Figure V. 44. b: Décomposition du massif ν_{H2O} pour la saponite-Na 0,8 en adsorption, à P/P_0 = 0,096.

Figure V. 45. : Décompositions du massif ν_{H2O} obtenues pour la saponite-Na 1,6 en adsorption, avec P/P_0 = 0,25 - 0,50 - 0,70 et 0,79.

Figure V. 46. : Schématisation de l'organisation de l'espace interlamellaire pour les plus fortes teneurs en eau pour la montmorillonite et la saponite.

Figure V. 47. : Évolution des composantes ν_{OH} du réseau en fonction de P/P_0 en adsorption pour la saponite-Na 1,6.

Figure V. 48. : Évolution du massif des vibrations δ_{OH} pour la saponite-Na 1,6 en adsorption, avec de bas en haut sous vide dynamique, et P/P_0 = 0,04 - 0,06 - 0,08 - 0,40 - 0,60 et 0,79.

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I. 1 : Position des bandes de vibration des molécules d'eau en fonction de l'état physique de l'eau (d'après EisenbergetKauzmann (1969) et Benedict et al. (1956)). * dans ce cas, les auteurs parlent de vibration d'élongation sans préciser antisymétrique ou symétrique. # position déterminées à partir du spectre de la figure I. 10.

Tableau I. 2. : Évolution de la position de la bande ν_{O-H} en fonction des différent polymorphes de glace (D'après Fletcher, 1970).

Tableau I. 3 : influence des interactions moléculaires sur les vibrations des molécules d'eau dans l'infrarouge moyen, d'après Carteret (1996).

Tableau I. 4. : Comparaison des positions des composantes IR des molécules d'eau, monomères (mono) ou dimères (Di) isolés dans des matrices (rapport H_2O/matrice=1/100). eD la molécule d'eau est en interaction par son oxygène, et eA elle est en interaction par un de ses hydrogènes (configuration donneur de proton). D'après Ehrenfreund et al. (1996).

Tableau I. 5. : Position des bandes observées par Huisken et al. (1996), pour $(H_2O)_n$ et leurs attributions.

Tableau I. 6. : Position en cm^{-1} des vibrations fondamentales de H_2O, HOD et D_2O sous forme vapeur, d'après Benedict et al., (1956).

Tableau I. 7. : Aperçu de la classification des minéraux de type TOT, ou 2:1.

Tableau I. 8. : Positions des bandes de vibrations des molécules d'eau de structure sur l'attapulgite et la sépiolite (d'après Prost, 1975). * indique un changement de structure.

Tableau I. 9.: Nombre de molécules d'eau et distance cation-oxygène pour la première sphère d'hydratation (d'après Othaki et Radnai, 1993, # Bounds, 1985 et * Burgess, 1988)

Tableau I. 10. : Exemples de coefficients de diffusion translationnelle des molécules d'eau pour quelques solutions ioniques obtenus à température ambiante par diffusion quasi-élastique des neutrons (DQEN) et par résonance magnétique nucléaire (RMN). Le nombre indiqué avec chaque espèce est la valeur du rapport H_2O/sel. * la température de la solution est de 5 °C (d'après Ohtaki et Radnai, 1993).

Tableau I. 11. : Coefficient de diffusion translationnelle des molécules d'eau adsorbées sur différents minéraux argileux à 25 °C. [1] Poinsignon et al. (1987), [2] Ross et Hall (1980), [3] Fripiat (1980). (D'après Güven, 1992).

Tableau I. 12. : Exemples de temps de corrélation rotationnelle pour différents cations compensateurs en solution (d'après Ohtaki et Radnai, 1993)

Tableau I. 13. : Données thermodynamiques sur l'hydratation des cations en phase liquide avec $DG°_{hyd}$ variation d'entalpie libre, $DH°_{hyd}$ variation d'enthalpie standard, $DS°_{hyd}$

variation d'entropie, et $DS°_{str}$ variation d'entropie due aux modifications structurales (D'après Güven, 1994).

Tableau I. 14. : Estimation des modifications de l'enthalpie standard en fonction de l'ajout des molécules d'eau en interaction avec différents cations monovalents (D'aprés Güven, 1992).

Tableau I. 15. : Déplacement en fréquence de la composante ν_1 du massif ν_{OD} (pour HDO dans H_2O + sel) par rapport à sa position dans l'eau pure (HDO dans H_2O). * indique que le résultat est tiré d'une référence différente (d'après Verrall, 1973).

Tableau I. 16. : Position de la bande δ_{H2O} obtenue sur différentes hectorites homoioniques (d'après Prost, 1975).

Tableau I. 17. : Résultats obtenus par Bishop et al. (1994) sur la position de la bande δ_{H2O} pour différentes montmorillonites homoioniques en fonction de la teneur en eau.

Tableau I. 18. : Exemple d'attribution des bandes ν-OH (# Besson et Drits, 1997 ; * Madejova et al., 1994), pour des micas dioctaédriques. Les environnements "micas" et "pyrophyllite" correspondent à l'absence ou à la présence de cations compensateurs K^+ à proximité de l'hydroxyle.

Tableau I. 19. : Résultats de Cariati et al. 1983 pour différents minéraux argileux sous forme Li dans le proche infrarouge. ν'_W désigne des molécules d'eau subissant des interactions faibles, et n_W des molécules d'eau subissant des liaisons hydrogènes fortes.

Chapitre II.

Tableau II. 1 : Valeurs de la pression relative en vapeur d'eau de la cellule en fonction de la température de la source d'eau, pour un échantillon à 30 °C (D'après Handbook of Chemistry and Physics, 1993-1994)

Chapitre III.

Tableau III. 1. : Capacité d'échange cationique CEC, et distance interlamellaire dans des conditions ambiantes $d_{(001)}$ des échantillons des Montmorillonites -Na, -Cu et -Cu chauffée à 300°C. (d'après Mosser et al., 1997).

Tableau III. 2. : Position et aire relative des composantes élémentaires utilisées dans les décompositions des massifs ν_{OH} par Madejova et al. (1994), et dans cette étude.

Chapitre IV.

Tableau IV. 1. : CEC des montmorillonites homoioniques (d'après Bérend, 1991).

Tableau IV. 2. : Comparaison des surfaces spécifiques (en m^2/g) par exploitation des isothermes d'adsorption d'azote, par la méthode B.E.T. (S (BET)) et la méthode du t-plot (S (t-plot)), pour les échantillons sous forme de poudre, et ceux sous forme de dépôt sur lame de verre.

Tableau IV. 3. : Quantité d'eau résiduelle présente sur les montmorillonites à 110°C sous vide, exprimée en molécules d'eau par cation (d'après Bérend, 1991).

Tableau IV. 4. : Positions des différentes composantes utilisées pour les décompositions du massif des vibrations δ_{H2O} en adsorption pour les montmorillonites -K, -Na, -Li, -Mg et -Ca.

Tableau IV. 5. : Récapitulatif des positions δ_{H2O} et $\nu_{OH} + \nu_{H2O}$ obtenues en désorption pour les différentes montmorillonites homoioniques. Les données entre parenthèses sont sujettes à caution.

Chapitre V.

Tableau V. 1. : Exemple d'attribution des composantes hautes fréquences du type ν_{H2O} observées sur différents phyllosilicates 2 : 1 de charge par maille comprise entre 0,75 et 0,9.

INSTITUT NATIONA
POLYTECHNIQU
DE LORRAIN

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Madame POINSIGNON, Directeur de Recherche CNRS-INPG, St Martin d'Heres
Monsieur PROST, Directeur de Recherche INRA, Versailles

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur PELLETIER Manuel

NANCY BRABO
2, AVENUE DE L
FORET-DE-HAY
BOITE POSTALE
F - 5 4 5 0
VANDŒUVRE CED

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

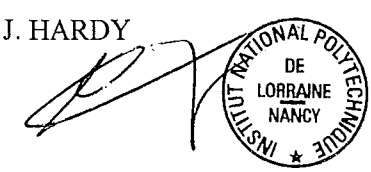
"Application de la spectroscopie infrarouge à l'étude de l'organisation de l'eau aux interfaces : le cas des phyllosilicates 2 : 1".

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **"GEOSCIENCES "**

Fait à Vandoeuvre le, **18 juin 1999**
Le Président de l'I.N.P.L.,
J. HARDY



TEL. 33/03.83.59.59.
FAX. 33/03.83.59.59.

RÉSUMÉ

La spectroscopie infrarouge a été appliquée à l'étude des premiers états d'hydratation de plusieurs phyllosilicates 2:1, afin de caractériser l'organisation des molécules d'eau aux interfaces.
Un montage expérimental mis au point spécialement dans le cadre de cette étude permet de réaliser des spectres IR en transmission sur des échantillons en film mince (1,3 mg) maintenu in situ à température et pression de vapeur d'eau contrôlées.
L'examen du massif des vibrations de déformations des molécules d'eau, en particulier par décomposition graphique des spectres expérimentaux, permet de distinguer jusqu'à trois populations de molécules d'eau différentes. La comparaison entre des smectites comportant des cations compensateurs de nature différente, et (ou) des localisations de déficit de charge différentes, permet de confirmer l'influence des paramètres suivants sur l'organisation des premières molécules d'eau adsorbées, par ordre d'importance :

- ➔ le pouvoir polarisant du cation compensateur,
- ➔ le caractère auto-associatif des molécules d'eau par liaison hydrogène et leur dissociation,
- ➔ la charge de la maille cristalline et la localisation des substitutions isomorphiques.

La surface du feuillet n'est jamais à l'origine de l'hydratation des smectites, et des interactions sont possibles entre les molécules d'eau et les oxygènes basaux seulement en présence de substitutions tétraédriques. Par ailleurs, la localisation du cation compensateur permet d'expliquer l'évolution des vibrations des hydroxyles de la couche octaédrique.
En outre, Les résultats acquis dans cette étude mettent en évidence la nécessité de prendre en compte dans les simulations numériques, la flexibilité et la dissociation des molécules d'eau aux interfaces.

ABSTRACT

Infrared spectroscopy was applied to study the first hydration states of several layer aluminosilicates. An home-made apparatus was built for in situ collecting of transmission infrared spectra on thin film samples placed in a temperature- and water vapor pressure-controlled sample chamber.
For the first time, a systematic graphic decomposition of experimental spectra was carried out, and particularly in the range of water molecules bending vibration bands. From the decompositions, up to three water molecules families could be distinguished.
Comparison of several smectites presenting different interlayer cations, and/or a different charge localisation, showed that organisation of adsorbed water molecules is influenced by the following parameters, by decreasing effect :

- ➔ Polarizing effect of interlayer cations,
- ➔ Hydrogen bonding and dissociation of water molecules,
- ➔ Magnitude and localisation of the charges in the silicate layers.

Layer surface had no effect on smectite mineral hydration, while some interactions may occur between water molecules and basal oxygens when the charge deficit is tetrahedrally located. Otherwise, the interlayer cation localisation can explain variations in octahedral hydroxyl vibrations. Furthermore, the results showed that numeric modeling implied it's necessary to take into account dissociation and flexibility of water molecules at interfaces.