



## 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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# Institut National Polytechnique de Lorraine

Ecole Doctorale EMMA

## THÈSE

Présentée pour l'obtention du grade de

**Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine**

Spécialité : Mécanique et Energétique

Par

**Thibault LEMAIRE**

### **Couplages électro-chimio-hydro-mécaniques dans les milieux argileux**

Soutenance publique le 15 Décembre 2004

*Service Commun de la Documente*  
**INPL**  
*Nancy-Brabois*

Président du jury :	M. Fabien THOMAS	Directeur de recherche au CNRS, LEM, Nancy
Rapporteurs :	M. Patrick DANGLA	Chercheur, LMSGC-LCPC, Marne-la-Vallée
	M. Alfred DELVILLE	Directeur de recherche au CNRS, CRMD, Orléans
Examineurs :	M. Marcio MURAD	Professeur LNCC, Petropolis, Brésil
	M. Christian MOYNE	Directeur de recherche au CNRS, LEMTA, Nancy
	M. Didier STEMMELEN	Chargé de recherche au CNRS, LEMTA, Nancy
Invité :	M. Salah NAILI	Professeur, B2OA, Créteil

## Remerciements

*La réalisation de ce travail n'aurait pas vu le jour sans l'apport de divers moyens matériels et de compétences humaines. Le Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et appliquée a été un lieu de travail très agréable.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur Christian Moyne, certes pour ses précieux conseils et fructueuses discussions scientifiques, mais surtout pour sa profonde gentillesse et sa passion communicative. Je remercie aussi sincèrement Monsieur Didier Stemmelen qui, par son encadrement précieux, sa disponibilité quotidienne et sa sympathie naturelle, a participé à l'avènement de ces résultats.*

*J'exprime ma reconnaissance à Monsieur Fabien Thomas d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse, et de m'avoir permis de profiter de son expertise et des compétences du Laboratoire Environnement et Minéralurgie.*

*Mes remerciements vont également à Messieurs Alfred Delville et Patrick Dangla pour avoir accepté d'évaluer ce mémoire en tant que rapporteurs ainsi que pour leurs constructives remarques.*

*J'adresse aussi mes remerciements à Monsieur Marcio Murad pour avoir traversé un océan afin d'évaluer ce travail et prodigué d'intéressantes suggestions, et à Monsieur Salah Naili pour l'intérêt qu'il a porté à mes activités de recherche.*

*Ma reconnaissance et ma sympathie doivent être exprimées à toutes les personnes qui ont arpenté ce bout de Lorraine à mes côtés, parfois pour la besogne, parfois pour la gaieté, à chaque fois pour de bons souvenirs. La liste est alphabétique et sûrement non exhaustive : Abdelkader, Agnès, Alain, Alain, Amélie, Benjamin, Boubacar, Bruno, Catherine, Christophe, Denis, Edith, Fabien, Franck, François, Frédéric, Gaël, Giovanni, Guillaume, Isabelle, Jonathan, Julien, Kévin, Ludovic, Michel, Mostafa, Myriam, Olivier, Patrick, Renaud, Sébastien, Sébastien, Sophie, Stéphane, Thomas, Valérie, Vincent...*

*A cette liste s'ajoutent tous ceux qui m'ont donné une aide logistique, secrétaires, techniciens, femmes de service, documentalistes, collègues, etc.*

*Enfin, je dit un grand merci à mes proches pour leur inconditionnel soutien et amour, ma famille, et le clan Avril. J'ai une pensée particulière pour vous, maman, Henri, Laeti, Jenn, Vio et Lauriane, pour celle qui anime ma vie quand la thèse étouffe la sienne, et pour toi, papa.*



# Sommaire

<b>Introduction.....</b>	<b>p. 001</b>
--------------------------	---------------

---

<b>Chapitre Premier.....</b>	<b>p. 005</b>
------------------------------	---------------

## Positionnement de l'étude, ciblage sur les matériaux gonflants argileux

<b>I.1 Les milieux poreux expansifs, positionnement du propos.....</b>	<b>p. 006</b>
I.1.1 Point de vue général sur les milieux poreux expansifs.....	p. 006
I.1.2 Place des milieux argileux dans l'activité humaine.....	p. 007
I.1.3 Brève discussion : pourquoi orienter cette étude sur les argiles ? .....	p. 013
I.1.4 Phénomènes de couplages.....	p. 014
<b>I.2 Argiles, structure et nomenclature.....</b>	<b>p. 017</b>
I.2.1 Structure multiéchelle.....	p. 018
I.2.2 Classification normalisée, cas des smectites.....	p. 023
<b>I.3 Propriétés physico-chimiques des smectites.....</b>	<b>p. 024</b>
I.3.1 Préambule : encore quelques précisions historiques et lexicales.....	p. 025
I.3.2 Importance des substitutions isomorphes.....	p. 025
I.3.3 Les échanges et réactions chimiques au niveau des surfaces.....	p. 027
I.3.4 Les modèles d'adsorption d'ions sur la surface du feuillet.....	p. 031
I.3.5 Hydratation des smectites, notions de gonflements cristallin et osmotique.....	p. 034
<b>I.4 Matériau de référence : la bentonite MX80.....</b>	<b>p. 035</b>
I.4.1 Caractérisation de la bentonite MX80.....	p. 036
I.4.2 Modèle de réactions surfacique dans l'espace interfoliaire.....	p. 039
<b>I.5 Péroration du premier chapitre.....</b>	<b>p. 046</b>

---

<b>Chapitre Deuxième.....</b>	<b>p. 049</b>
-------------------------------	---------------

## Essai d'imbibition dans une poudre de bentonite

<b>II.1 La cellule d'imbibition et son environnement.....</b>	<b>p. 050</b>
II.1.1 La cellule d'imbibition.....	p. 050
II.1.2 Le banc gammamétrique.....	p. 051
II.1.3 Le capteur de déplacement.....	p. 052
II.1.4 La balance.....	p. 053
II.1.5 L'éprouvette argileuse.....	p. 053
<b>II.2 Résultats expérimentaux de l'essai d'imbibition.....</b>	<b>p. 054</b>
II.2.1 Masse d'eau absorbée par unité de surface.....	p. 054
II.2.2 Taux de gonflement.....	p. 055
II.2.3 Profils initial et final.....	p. 056
II.2.4 Courbes d'humidification.....	p. 058
II.2.5 Evolution de la masse volumique sèche.....	p. 060
II.2.6 Courbes de gonflement.....	p. 060
<b>II.3 Identification d'un paramètre de diffusivité.....</b>	<b>p. 062</b>
II.3.1 Les formalismes de description du mouvement.....	p. 062
II.3.2 Modélisation du transport de l'eau, transformation de Boltzmann.....	p. 063
II.3.3 Identification de la diffusivité matérielle par la méthode de Matano.....	p. 066
II.3.4 Autres méthodes d'identification de la diffusivité matérielle.....	p. 071
II.3.5 Discussion sur la valeur de diffusivité matérielle obtenue.....	p. 076
<b>II.4 Modélisation de la distribution de l'eau dans le milieu.....</b>	<b>p. 078</b>
II.4.1 Estimation de la diffusivité hydraulique à l'intérieur et entre les grains...	p. 078
II.4.2 Mise en évidence de deux étapes dans le processus d'imbibition.....	p. 081
II.4.3 Evolutions des paramètres descriptifs au fil de l'imbibition.....	p. 084
II.4.4 Conséquences sur le transport de l'eau.....	p. 086
II.4.5 De la pertinence du concept de diffusivité matérielle.....	p. 088
<b>II.5 Péroration du deuxième chapitre.....</b>	<b>p. 090</b>

---

**Chapitre Troisième..... p. 093**

**Modélisation micromécanique des transferts dans les milieux argileux gonflants**

**III.1 Description du problème à l'échelle microscopique..... p. 095**

- III.1.1 Bilan électrostatique..... p. 095
- III.1.2 Equation de Stokes modifiée..... p. 096
- III.1.3 Transport des ions..... p. 097
- III.1.4 Déformation du solide..... p. 098

**III.2 Reformulation des équations en terme de variables de bulk..... p. 098**

- III.2.1 Définition du bulk équivalent..... p. 099
- III.2.2 Pression du bulk virtuel..... p. 101
- III.2.3 Formulation nouvelle des équations dans le fluide..... p. 102

**III.3 Homogénéisation des équations du modèle..... p. 103**

- III.3.1 L'homogénéisation, une technique parmi d'autres..... p. 103
- III.3.2 Principe de l'homogénéisation périodique..... p. 104
- III.3.3 Résultats en lien avec notre étude..... p. 105

**III.4 Application au cas d'une structure élémentaire d'étude..... p. 106**

- III.4.1 Considérations géométriques et généralités sur le gonflement..... p. 106
- III.4.2 Equations microscopiques dans la géométrie donnée..... p. 110
- III.4.3 Résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann..... p. 111
- III.4.4 Ecriture de l'électro-neutralité..... p. 115
- III.4.5 Loi de Darcy modifiée..... p. 116
- III.4.6 Transport des ions et cas particulier où la loi de Darcy est réductible..... p. 125
- III.4.7 Conservation de la masse fluide..... p. 127

**III.5 Péroration du troisième chapitre..... p. 128**

---

<b>Chapitre Quatrième</b> .....	p. 131
---------------------------------	--------

## Présentation de simulations numériques

<b>IV.1 Réponse temporelle à un échelon de concentration</b> .....	p. 131
IV.1.1 Réduction du système d'équations.....	p. 132
IV.1.2 Indications sur la méthode de résolution.....	p. 134
IV.1.3 Etude d'un phénomène de dilution.....	p. 136
IV.1.4 Etude d'un phénomène de pollution.....	p. 140
IV.1.5 Synthèse de ces études en transitoire.....	p. 144
<b>IV.2 Intérêt de l'électro-osmose en général et pour notre étude</b> .....	p. 145
IV.2.1 Principaux modèles théoriques de l'électro-osmose.....	p. 145
IV.2.2 Quelques études et applications de l'électro-osmose dans les milieux argileux.....	p. 149
IV.2.3 Justification du choix de l'électro-osmose dans notre étude.....	p. 150
<b>IV.3 Simulation numérique de l'électro-osmose</b> .....	p. 151
IV.3.1 Positionnement du problème et présentation du protocole d'étude.....	p. 151
IV.3.2 Etude des évolutions des grandeurs du bulk virtuel en condition de court-circuit.....	p. 153
IV.3.3 Absence de couplages avec l'électricité pour de faibles potentiels électriques.....	p. 160
IV.3.4 Etude du phénomène électro-osmotique.....	p. 163
<b>IV.4 Péroration du quatrième chapitre</b> .....	p. 168

---

**Chapitre Cinquième**..... p. 171

**De l'influence du pH et des réactions surfaciques sur les phénomènes électro-osmotiques**

<b>V.1</b>	<b>Rôle clef de la densité surfacique de charge</b> .....	p. 171
	V.1.1 Etude à différentes valeurs de distributions uniformes de densité de charge.....	p. 172
	V.1.2 Simulation d'un essai d'électro-osmose à densité surfacique de charge variable.....	p. 174
<b>V.2</b>	<b>Intégration du pH dans le modèle précédent</b> .....	p. 176
	V.2.1 Passage aux bulks équivalents.....	p. 176
	V.2.2 Conservation de la charge.....	p. 177
	V.2.3 Préservation de l'équation de Poisson-Boltzmann et du problème de Stokes.....	p. 177
	V.2.4 Nouvelles équations du transport des ions.....	p. 178
	V.2.5 Mise en forme en vue de simulations numériques.....	p. 179
<b>V.3</b>	<b>Electro-osmose à quatre espèces ioniques</b> .....	p. 184
	V.3.1 Etude à fortes concentrations.....	p. 184
	V.3.2 Exemple à plus faibles concentrations.....	p. 190
<b>V.4</b>	<b>Intégration des échanges surfaciques dans le modèle</b> .....	p. 192
	V.4.1 Remise en situation.....	p. 192
	V.4.2 Exemple de simulation de l'électro-osmose intégrant les échanges surfaciques.....	p. 194
<b>V.5</b>	<b>Péroration du cinquième chapitre</b> .....	p. 201

---

**Conclusion**..... p. 205

---

**Annexe A**..... p. 211

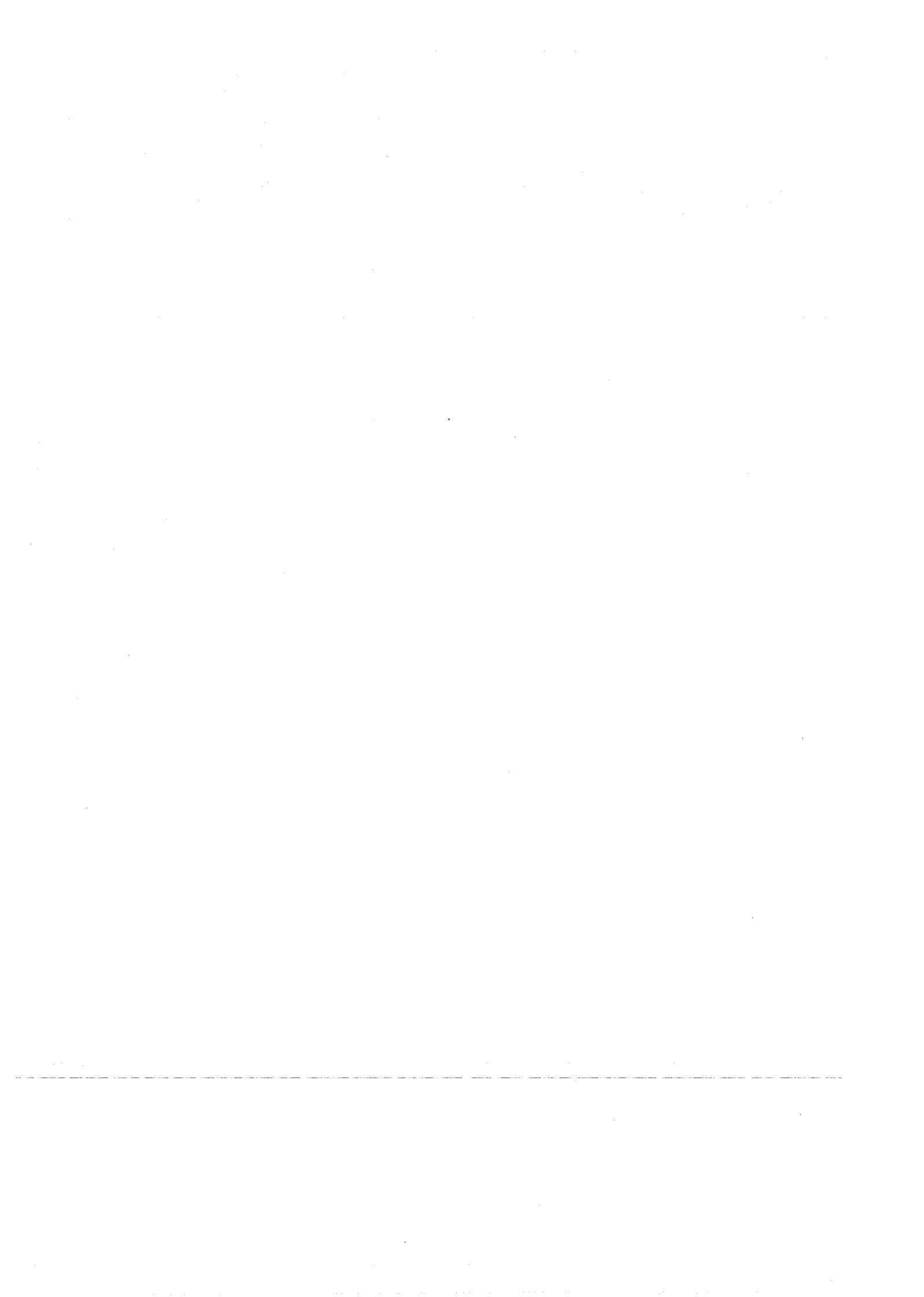
**Annexe B**..... p. 215

**Annexe C**..... p. 219

**Annexe D**..... p. 223

---

**Bibliographie**..... p. 229





# *Introduction*

Nombreux sont ceux qui ont cherché à percer le secret des phénomènes complexes qui gouvernent le comportement des milieux argileux. Du fait de leurs spécificités morphologiques et structurelles, les argiles sont le siège de couplages physiques de diverses natures. Ce travail de thèse a pour objectif de mieux comprendre ces derniers en incluant les propriétés électriques, chimiques, hydriques et mécaniques des argiles. En particulier, nous souhaitons mettre à jour le rôle clef de la physico-chimie sur les caractéristiques de gonflement et de transport de fluides pour ces milieux argileux.

Ce mémoire porte la trace de l'évolution de la vision de l'auteur sur les milieux argileux durant une période de trois années. Sa forme est par conséquent assujettie à cette dynamique de découverte, et si le lecteur néophyte pourra se laisser accompagner dans cette exploration, nous espérons que l'œil du spécialiste des géosciences ne sera pas heurté par des approximations excessives et que, grâce à ce travail, il pourra appréhender certaines notions sous un jour nouveau.

Les concepts utilisés dans notre approche sont issus de divers horizons scientifiques et s'ils sont appliqués avec un esprit de mécanicien, leur mise en œuvre est aisément transposable à d'autres domaines scientifiques.

Du point de vue de la forme, ce document est composé de cinq chapitres aux objectifs assez distincts.

Le premier chapitre est une invitation à la découverte du monde des argiles. Le point de vue adopté est plutôt naturaliste, et si certaines descriptions des phénomènes demeurent naïves et peuvent être perfectionnées, comme par exemple les mécanismes d'échanges chimiques, ce chapitre donne accès à une vision assez globale et détaillée de ce type de matériaux. La démarche utilisée est classique, puisque nous partirons du contexte général des milieux poreux déformables pour, assez rapidement, recentrer notre propos sur les argiles, et en particulier les argiles gonflantes (smectites). Notre objectif est de donner une description qui va de l'échelle du terrain à celle de la structure atomique et ainsi de montrer la correspondance entre champs d'application et spécificités minéralogiques des matériaux argileux. Une lucarne sera, en particulier, ouverte sur le problème très actuel de l'enfouissement des déchets radioactifs. La fin de ce premier chapitre introduira plus

spécifiquement l'importance des interactions physico-chimiques dont les conséquences feront l'objet principal du dernier chapitre.

Le chapitre deuxième est probablement le plus indépendant du document, et ce pour deux raisons. Tout d'abord, il possède un caractère expérimental marqué, prolongeant un travail de caractérisation des sols développé depuis quelques années dans notre Laboratoire. Mais il est aussi le chapitre qui, du fait des lacunes de cette approche très empirique liées à la considération purement macroscopique du problème, a permis de faire évoluer notre travail vers une recherche de la compréhension des phénomènes à la plus petite échelle. Pour rassurer celui qui craindrait un point de rebroussement dans notre travail, il s'agit bien plutôt d'une inflexion, d'un nécessaire ajustement du cap, éternelle analogie entre recherche et exploration. L'intérêt de ce chapitre est certes de présenter des résultats propres d'un essai d'imbibition dans une poudre d'argile mais davantage de mettre le doigt sur les carences de cette démarche.

Le chapitre troisième est de ce fait une réponse logique à la mauvaise adaptabilité de l'approche expérimentale seule. Dans un souci de pédagogie, il présente d'abord les phénomènes pris en compte à la plus petite échelle que nous retiendrons et expose ensuite la technique de changement d'échelle par homogénéisation périodique. L'origine électrostatique du gonflement va ainsi être explicitée et les différents phénomènes de couplage seront mis en évidence. Nous montrerons ensuite comment opérer un changement d'échelle et distinguerons les phénomènes physiques microscopiques de ceux purement macroscopiques. Ce chapitre sera aussi l'occasion de présenter la géométrie de la structure élémentaire d'étude pour laquelle seront mis en œuvre les essais numériques des chapitres suivants.

Au chapitre quatrième seront présentés plusieurs types d'essais numériques. Dans un premier temps, nous montrerons que les phénomènes de couplage peuvent modifier profondément le retour à l'équilibre (mécanique en autre) du système d'étude suite à un échelon de concentration. Dans un second temps, en simulant des essais stationnaires d'électro-osmose au travers de notre milieu d'étude, nous chercherons à comprendre comment opèrent les différents couplages. Cette partie permettra en outre au lecteur d'accéder aux éléments descriptifs essentiels du phénomène électro-osmotique.

Le dernier chapitre recueille lui aussi divers résultats de simulations numériques. Celles-ci sont d'abord destinées à montrer l'importance des données physico-chimiques du modèle, notamment les charges électriques portées par les parois solides, afin de rendre criante la nécessité d'incorporer les interactions qui les font varier. En introduisant un modèle simple de complexation de surface, une nouvelle forme du modèle prenant en compte les effets du pH sera ainsi proposée et divers exemples explicatifs se référant au problème de la réhabilitation des sols pollués par le biais de l'électro-osmose seront fournis.

Quelle est l'origine des différents couplages en jeu ? Comment agissent et interagissent ces derniers et lesquels sont prépondérants ? Quelles conséquences peuvent-ils avoir pour des applications comme la réhabilitation des sols par technique électrocinétique ?

Voilà quelques questions auxquelles ce mémoire essaiera d'apporter, si ce ne sont des réponses définitives, des pistes de réflexion.



# Chapitre Premier

## Positionnement de l'étude, ciblage sur les matériaux gonflants argileux

*Devant moi, sur la table, voici une tablette d'argile recouverte, par un scribe qui vivait il y a près de quatre mille ans, de cette écriture dite « cunéiforme »(...) (Kramer [1957]).*

Les travaux de modélisation, de simulations numériques et à caractère expérimental qui jalonnent ce document peuvent être mis en relation avec la thématique des milieux poreux électriquement chargés déformables, thématique relevant de plusieurs domaines scientifiques. Nous ne cesserons par la suite de rappeler la proximité qui existe entre ces communautés. Le traditionnel cloisonnement qui tend à présenter celles-ci comme des entités distinctes doit s'effacer devant la convergence des concepts mis en œuvre. Ainsi les notions qui émergeront peuvent et doivent être envisagées dans une optique élargie. Toutefois, pour diverses raisons que nous détaillerons, notre étude s'appliquera au cas des milieux argileux expansifs, et plus particulièrement à la famille des smectites dont les propriétés de gonflement sont parmi les plus spectaculaires. Avant de plonger à proprement parler dans notre développement, revenons à la citation<sup>1</sup> qui commence cette partie. En effet, rédigeant nos idées sur le monde de l'argile, nous nous plaçons dans une situation pleine de malice. Nous voici en train de décrire aussi minutieusement que possible, et par le biais de l'écrit, ce matériau qui fut le premier support de l'écriture, l'argile. A l'origine de tous les textes, elle sera, pour celui-ci, le but à atteindre, l'objet à comprendre. Car, comme nous le verrons, cette matière originelle présente des propriétés originales qui en font l'objet d'une science à part entière.

---

<sup>1</sup> Samuel Noah Kramer, historien professeur à l'université de Pennsylvanie, est une référence quant à l'interprétation des premiers écrits, et en particulier ceux trouvés dans la région de Sumer (actuel Iraq). Il a toujours attaché une grande importance à la transmission à un large public de cette civilisation du « croissant fertile ».

## **I.1 Les milieux poreux expansifs, positionnement du propos**

Nous brosserons ici un état des lieux concernant l'étude des milieux poreux expansifs, en détaillant quelques-unes des applications qui en découlent. Dans un second temps, nous présenterons les différents types de couplages dont ces milieux peuvent être le siège.

### **I.1.1 Point de vue général sur les milieux poreux expansifs**

Les propriétés de gonflement ou de retrait d'un grand nombre de milieux poreux trouvent leur origine dans les interactions physico-chimiques à l'échelle du pore. Ces milieux présentent une structure commune et peuvent être a priori vus comme des systèmes macromoléculaires. Composés de grosses entités (chaînes de polymères, sédiments, etc.) d'une part, et d'un solvant (fluide organique, solution aqueuse, etc.) d'autre part, ces milieux sont aussi bien des gels de polymères, que des milieux sédimentaires (shales...) ou argileux, ou encore des tissus organiques. Pour chacun de ces exemples, le solvant peut être dans un état dit « libre », c'est-à-dire occupant l'espace entre les macrostructures, ou dans un état dit « lié » en étant adsorbé au niveau des surfaces de celles-ci. A propos de ces macrostructures, il est souvent fait référence à la notion de « système colloïdal ». La définition assez générale des colloïdes exposée par Lyklema [1995] repose sur des considérations de taille. Un colloïde est une entité dispersée dans un milieu présentant au moins dans une direction une dimension comprise entre un nanomètre et un micron.

Pour en revenir aux gels de polymères, ils trouvent des applications technologiques variées, allant de l'industrie agroalimentaire ou cosmétique (gels, pâtes, émulsions, fluides complexes, aérosols), à l'électronique (élaboration de substrats semi-conducteurs), en passant par le monde pharmaceutique (lotions, prothèses, lentilles de contact, régulation de soins utilisant des principes actifs). Prolongeons ce coup d'œil sur l'environnement médical, et signalons que les tissus organiques tels les cartilages articulaires, la cornée, les vaisseaux sanguins ou encore les disques intervertébraux ne sont rien d'autre que des milieux poreux déformables.

Les champs d'application industrielle des systèmes colloïdaux sont donc multiples. Nous avons cependant écarté consciemment de cette présentation les milieux sédimentaires et argileux. En effet, ce document s'orientant principalement vers ceux-ci, nous nous proposons de nous attarder sur la place particulière des argiles dans l'activité humaine, nous justifiant au passage de favoriser cette thématique au détriment des autres.

### I.1.2 Place des milieux argileux dans l'activité humaine

Les argiles sont présentes dans de nombreuses sphères de l'activité humaine au travers de divers enjeux industriels, économiques, écologiques et politiques. Les croyances judéo-chrétiennes décrivent la création de l'homme comme l'insufflation divine de la vie dans un modelage de poussière. Le rôle central de la poussière dans cette image est un indice fort de la condition « terrienne » de l'homme. Son activité est intimement liée à ce sol, sur et par lequel il vit, et auquel, selon l'iconographie populaire, il retournera. Ces trois principes mythiques prêtés au sol, source de vie, matériau employé au quotidien, et ultime résidence, serviront à décrire la place des milieux argileux dans nos sociétés.

#### *Les nourritures terrestres : agriculture et agronomie*

Les argiles sont parmi les minéraux les plus présents dans la croûte terrestre. Il n'existe cependant pas de définition unique du terme argile. Le mot argile englobe deux connotations, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie et à des caractéristiques physiques. Le choix entre ces deux critères dépend de la discipline concernée. Le géologue ou le pédologue considèrent comme argile tout minéral de faible granulométrie (cf. figure 1.01). Techniquement, sont considérées comme des argiles les fractions de sol de diamètre inférieur à deux microns (Mitchell [1993]).

Les ingénieurs s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité des matériaux argileux quelle que soit leur taille. Les céramistes, quant à eux, classent les matériaux selon leur comportement au chauffage...

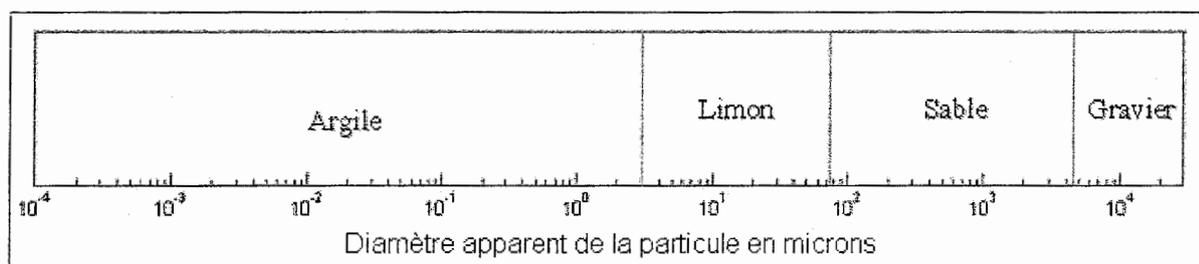


Fig. 1.01 : Classification des types de sol<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Source iconographique : d'après Mitchell [1993].

Notre définition sera celle basée sur le critère de taille. Elle est en accord avec la définition des colloïdes énoncée un peu plus haut : les argiles sont par conséquent un sous-ensemble des milieux colloïdaux. Nous énoncerons clairement au paragraphe I.2 les quatre critères retenus pour définir le caractère argileux d'un milieu.

L'intérêt, du point de vue du monde agricole, des sols principalement formés par des argiles repose sur deux critères principaux. D'une part, les argiles présentent une plus forte capacité à contenir de l'eau que les autres types de sols, pour des raisons identiques à celles qui expliquent leur propriété de gonflement et qui seront précisées dans la suite de ce document. D'autre part, du fait de la petite taille de leurs pores, les argiles jouent un rôle de membrane sélective pour les ions et permettent de ce fait de constituer un véritable réservoir d'éléments minéraux et organiques nécessaires au développement de la flore. Enfin, signalons que l'alimentation du bétail est en partie composée de granulés alimentaires dont les ingrédients minéraux nutritifs sont obtenus à partir de matières argileuses (cf. Manning [1995]).

### *L'argile dans le quotidien des hommes*

Au delà de ces propriétés hydriques et nutritives qui en font un objet d'étude pour l'agronome, l'argile trouve des applications dans le domaine industriel. Elle est un des éléments de base dans la fabrication des céramiques, des faïences, des ciments, voire dans l'élaboration de certains composants chimiques. Dans un souci de clarté, nous avons listé dans la table de la figure 1.02 ces applications. Celles liées au génie civil et à l'environnement susciteront un regain d'attention de notre part.

Comme bien souvent, une propriété vue d'un côté comme un avantage peut se révéler être néfaste dans une autre situation. Ainsi les géotechniciens regardent-ils d'un œil plus sévère les propriétés de gonflement ou de retrait des matériaux argileux variant avec le degré d'humidité. En particulier les désordres affectant les sols gonflants dans les régions arides inquiètent quant aux éventuelles conséquences sur les constructions légères bâties à cet endroit. A titre d'exemple, la période de sécheresse des années 1989 et 1990, notamment en région parisienne, a généré au sein de la communauté du génie civil français diverses études visant à appréhender les phénomènes de retrait et gonflement des sols dans un but préventif (cf. Philipponnat [1991], Vandangeon [1992]). Nous illustrons par la figure 1.03 ces fissurations apparaissant dans les sols secs gonflants (en l'occurrence un sol argileux situé à proximité de la route 66 dans le Nouveau Mexique) et leurs néfastes conséquences sur un complexe hôtelier local. Si les origines de ces catastrophes sont d'ordre naturel (souvent

climatiques), il arrive aussi que l'homme soit directement responsable d'événements semblables.

<b>Domaine</b>	<b>Applications</b>
<u>Industrie des céramiques</u>	composant dans les céramiques pour la production d'équipement sanitaire, vaisselle, tuiles de toitures, briques...
<u>Papeterie</u>	enduit pour papier procédé de purification du papier par l'eau pigment
<u>Ecologie</u> gestion des déchets contrôle des pollutions	barrière d'étanchéité dans les décharges barrière ouvragée dans le stockage de déchets nucléaires agent liant entre l'eau et les huiles, émulsion
<u>Industrie pétrolière</u> forage pétrochimie	boue de forage stabilité des puits de pétrole raffinage, purification des huiles, graisses, cires catalyseurs épaississement des lubrifiants
<u>Industrie minière</u>	stabilisation des agrégats de minerais métalliques
<u>Sidérurgie</u>	intervient dans l'élaboration de moules à fonte
<u>Bâtiment</u>	composant des bétons, mortiers et bitumes. anti-friction pour l'enfoncement d'une structure dans un sol
<u>Agroalimentaire</u> chimie alimentaire agriculture	raffinage, décolorisation, purification, stabilisation des matières grasses amélioration des jus de fruits et vins, stabilisation de la bière, purification des sirops fertilisation des sols, purin, compost, granulés alimentaire pour le bétail.
<u>Génie Chimique</u> produits courants chimie du soufre	liants dans les peintures, plastiques, produits pharmaceutiques, poudre d'extincteur d'incendie, verres synthétiques additif dans certains savons polish, mastic, colles raffinage, extraction du bitume
<u>Industrie pharmaceutique</u>	médicaments, crèmes, cosmétiques, ciment dentaire.
<u>Divers</u>	litière pour chat nettoyage à sec membrane moléculaire semi-perméable

Fig. 1.02 : *Quelques applications industrielles des argiles*<sup>3</sup>

<sup>3</sup> Source iconographique : d'après Manning [1995] et Murray [2000].

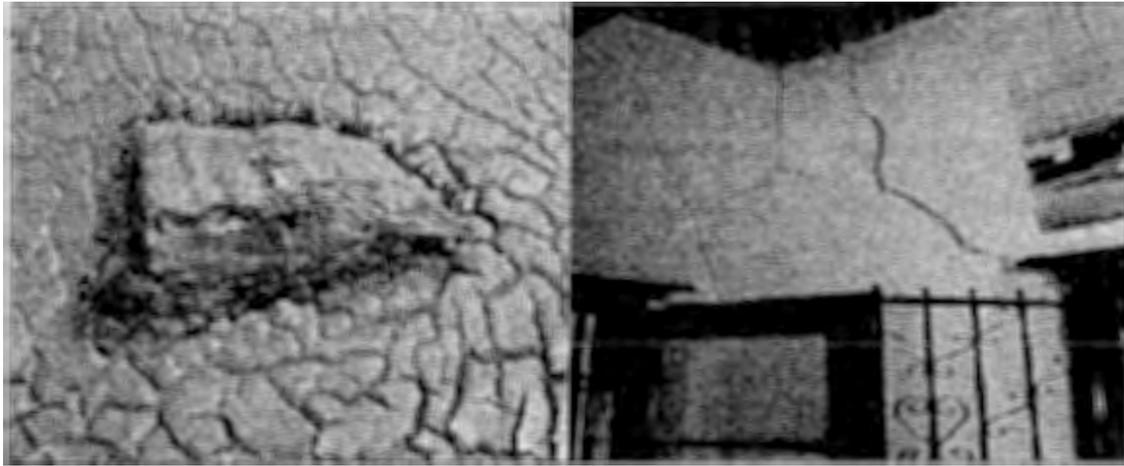


Fig. 1.03 : *Conséquences climatiques sur un sol du Nouveau Mexique (Etats-Unis) et sur les infrastructures d'un complexe hôtelier local*<sup>4</sup>

Ainsi Derriche et al. [1999] ont mis en évidence la responsabilité humaine sur des altérations de bâtiments. Suite à un échange cationique au sein d'un milieu argileux expansif (calcium par sodium) provoqué par l'activité humaine (raffinerie) dans la région d'In-Aménas (Algérie), la capacité du sol à gonfler a été soudainement multipliée causant des dégâts sur les infrastructures locales. Nous verrons par la suite comment la nature des cations dans l'argile agit sur les propriétés de gonflement de celle-ci. D'autres types de problèmes sont rencontrés sur les chantiers de forage, notamment pétroliers (cf. van Oort [2003]).

Par ailleurs certains matériaux argileux, dont les bentonites, intéressent les gens du génie civil à cause de leur faible conductivité hydraulique, de leur propriété de gonflement, de leur forte plasticité et de leur capacité à adsorber les éléments polluants. Ainsi les argiles sont-elles envisagées comme barrières pour prévenir une éventuelle contamination de l'environnement par un agent polluant. En particulier l'idée de stockage géologique profond de déchets radioactifs a progressé depuis une trentaine d'années.

### *L'enfouissement : l'ultime résidence*

Le problème du devenir des déchets radioactifs à vie longue représente un enjeu écologique mondial. Il est important de rappeler que le mode de stockage va dépendre de la catégorie de déchets. Si une solution en surface est satisfaisante pour les déchets radioactifs de faible activité, le stockage en formation géologique profonde est la solution de référence envisagée en France dans le cas des déchets nucléaires à haute activité et à vie longue (HAVL).

<sup>4</sup> Source iconographique : extraits du site Internet <http://www.nps.gov/pefo/vtour/pditour12.htm>.

Cette problématique possède un caractère mondial et diverses solutions sont envisagées par les principaux pays possédant une industrie électronucléaire. En France, la gestion des déchets HAVL fait appel à des solutions d'entreposage, mais les pouvoirs publics, pour des raisons principalement sécuritaires, ont dégagé via la loi « Bataille » du 30 décembre 1991 un plan d'études en vue du stockage des déchets HAVL. Assortie d'un moratoire de quinze ans sur toute décision sur le devenir à long terme de ces déchets, cette loi a tracé les contours d'un programme basé sur trois grands axes et stipule que le Parlement devra se voir remettre en 2006 un rapport global d'évaluation de ces recherches. Le premier axe, piloté par le Commissariat à l'Energie Atomique (C.E.A.), explore les possibilités de séparer et de transmuter des éléments radioactifs présents dans les déchets. Le deuxième axe consiste à étudier les possibilités de stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes et a été confié à l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra). Le troisième axe, confié au C.E.A., doit étudier les procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface (cf. CEA [2002]).

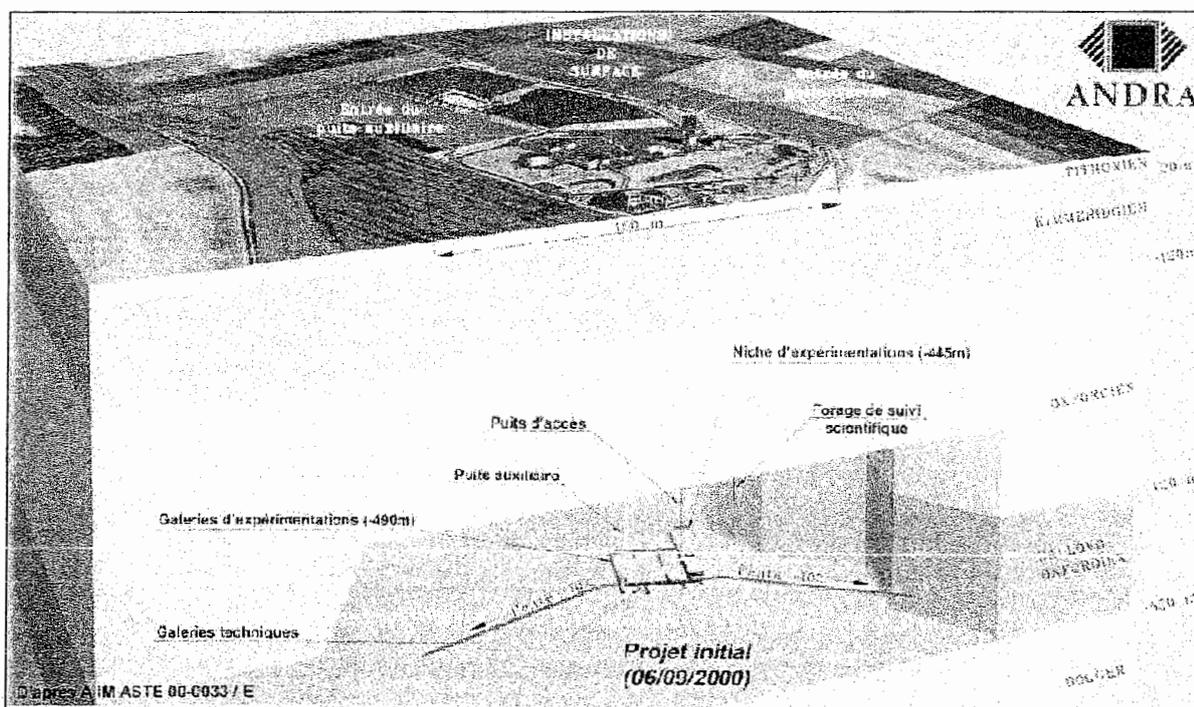


Fig. 1.04 : Vue du laboratoire souterrain de Meuse / Haute Marne<sup>5</sup>

En ce qui concerne le deuxième axe, le site retenu en décembre 1998 pour l'étude du stockage profond en milieu argileux est celui de Bure (Meuse). Le plan du laboratoire

<sup>5</sup> Source iconographique : Andra [2001].

souterrain servant à fournir des données sur le comportement géologique de ce site est représenté sur la figure 1.04. Il est à noter qu'un second site (milieu granitique) devait accueillir un laboratoire semblable, mais courant 2000 la mission de concertation chargée d'identifier les possibilités géographiques a échoué.

Un autre choix important datant de décembre 1998 est l'inscription du stockage souterrain profond dans une logique de réversibilité pour une durée prédéterminée.

Au regard de la nocivité présentée par les déchets HAVL sur des durées allant jusqu'à plusieurs dizaines de milliers d'années, le stockage en formation géologique profonde est apparu comme une solution appropriée. En effet ce mode de gestion permet, d'une part, de placer les colis de déchets dans un environnement chimiquement, thermiquement et mécaniquement stable sur des échelles de temps géologiques, et, d'autre part de s'affranchir de la charge de surveillance au bout d'un certain temps.

La figure 1.05 présente les différentes barrières entre le colis de déchets et l'environnement :

- première barrière : le conditionnement initial,
- deuxième barrière : le fût,
- troisième barrière : la barrière argileuse ouvragée,
- quatrième barrière : le massif d'accueil, barrière géologique.

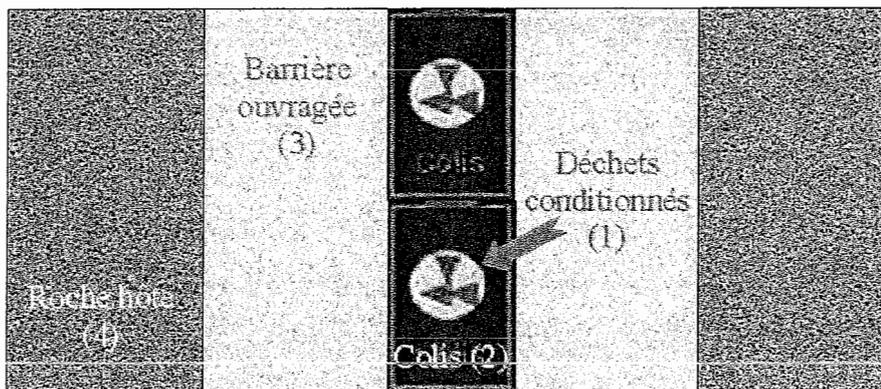


Fig. 1.05 : Les quatre niveaux de protection <sup>6</sup>

Le conditionnement des déchets a pour but de garantir un confinement performant et durable des radionucléides qu'ils contiennent. Pour cela, deux opérations complémentaires sont mises en œuvre. Un premier matériau immobilise par enrobage ou blocage (ciment, bitume, verre...), assurant le conditionnement initial (1). Les déchets enrobés ou bloqués sont alors placés dans un conteneur étanche formé d'une ou plusieurs enveloppes. L'ensemble

<sup>6</sup> Source iconographique : d'après CEA [2002].

ainsi formé est appelé colis (2). Dans un stockage profond, les colis sont en outre entourés par une barrière supplémentaire faite d'argiles compactées ou de bétons (3). Enfin le dernier rempart entre le déchet et la biosphère est la roche d'accueil.

Dans ce paragraphe nous avons parcouru l'éventail des applications des matériaux argileux dans l'activité humaine. Nous nous sommes délibérément attardés sur le problème de l'enfouissement des déchets de l'industrie nucléaire, sujet très sensible de ces quinze dernières années, qui trouvera encore longtemps des résonances dans l'actualité au regard des échelles de temps mises en jeu.

### **I.1.3 Brève discussion : pourquoi orienter cette étude sur les argiles ?**

Ce court paragraphe est une parenthèse explicative pour justifier l'orientation préférentielle de ce mémoire vers le domaine des argiles. Outre un goût personnel, cette inclination trouve différentes raisons que nous pourrions classer en deux catégories relativement imbriquées.

#### *Les causes économiques et politiques*

Au regard du foisonnement d'applications présentées dans le paragraphe précédent, nous comprenons l'attractivité des argiles dans la recherche industrielle. En particulier, l'aspect stockage profond en massif géologique a généré un véritable appel d'air au niveau des forces de recherches, et la France, de par la prise en main par les autorités de l'état et les moyens mis en œuvre, a été depuis le milieu des années 90 le théâtre de nombreuses synergies autour de ce sujet, synergies qui ont souvent dépassé le cadre national. En axant nos travaux sur les argiles, nous avons pu participer à diverses manifestations (Groupement de Recherche et conférence spécifique à l'enfouissement) et échanger nos idées avec d'autres personnes (cf. Lemaire et al. [2002b], Moyne et al. [2002], Moyne et al. [2003], Lemaire et al. [2003]).

La conjoncture provoque ainsi un réel intérêt de la communauté scientifique vis-à-vis du problème de la modélisation du comportement des milieux argileux. Le moteur de la recherche publique en France dépendant des priorités politiques, souvent inhérentes aux contextes économiques et sociaux, il est opportun de chercher à participer aux thématiques les plus porteuses. Toutefois une telle participation résulte d'une conjonction de conditions favorables.

### ***Les conditions historiques et structurelles***

Historiquement, le Laboratoire a développé un savoir-faire sur les transferts hydriques dans les sols, et en particulier sur le suivi expérimental de ceux-ci (cf. Barataud et al. [1996], Barataud [1997], Barataud et al. [1999], Tabani et al. [2001], Rolland [2002], Rolland et al. [2003]). Parallèlement à ces études, Moyne et Murad [2001] ont mis en place un modèle multiéchelle des transferts dans les argiles. La contribution présentée par ce mémoire s'inscrit dans cette progression. Elle s'appuie sur les compétences théoriques et expérimentales de ces prédécesseurs.

En considérant chacun de ces travaux, deux principaux axes de réflexion se dégagent. Tout d'abord, il est essentiel d'analyser les phénomènes à divers niveaux structurels pour comprendre tout milieu de type sol. Le second point est que le comportement d'un système argileux ne peut être décrit en faisant abstraction des couplages entre les phénomènes. Au fil de ce mémoire, nous ne cesserons de nous frotter à ces deux notions.

Par ailleurs, notre situation géographique privilégiée a favorisé diverses coopérations avec des laboratoires dont les centres d'intérêts convergent avec les nôtres. Citons en particulier la coopération par le passé avec le Laboratoire Environnement, Géomécanique et Ouvrages d'une part, et celle actuelle avec le Laboratoire Environnement et Minéralurgie. Enfin les liens forts tissés avec le Laboratório Nacional de Computação Científica ont eux aussi contribué à l'avancée des idées sur les milieux argileux au sein de notre équipe.

Toutes ces raisons, ces relations et ces compétences ont été propices à un rapprochement avec le monde des argiles gonflantes. Toutefois, avant de décrire de manière plus approfondie ce qu'est une argile, nous désirons préciser la nature des phénomènes de couplages qui peuvent exister dans des milieux poreux déformables, et ce dans le cas le plus général possible.

#### **I.1.4 Phénomènes de couplages**

Le comportement d'un système physique répond en général à différentes contributions, même s'il n'est pas rare de parvenir à le décrire au moyen de l'une seule d'entre elles. Dans le cas des milieux colloïdaux, les principales forces motrices qui entrent en jeu correspondent aux gradients hydraulique, électrique, d'ions, de chaleur et de contraintes. Dans le tableau 1.06, nous avons placé verticalement les phénomènes possibles générés par chacun de ces gradients de force motrice. D'un autre point de vue, une lecture horizontale de cette table permet de différencier les contributions diverses à l'origine du flux de chaque quantité physique. Les phénomènes directs apparaissent sur la diagonale tandis que les phénomènes

couplés sont transverses. Les lettres entre parenthèses correspondent aux abréviations traditionnelles utilisées pour nommer les couplages pris en considération.

Nous focaliserons notre étude sur les couplages hydro-électro-chimio-mécaniques (HECM), laissant de côté les éventuels échanges thermiques, et travaillerons donc dans des conditions isothermes. Nous renvoyons le lecteur intéressé par les couplages faisant intervenir les influences de la température à la lecture de divers travaux : Whitaker [1977], Moyne et al. [1991], Giraud [1993], Lassabatère [1994], Zhou et al. [1998], Thomas et Cleall [1999], Rutqvist et al. [2001], Coussy [2004], Wu et al. [2004].

	<b>Gradient de pression hydraulique (H)</b>	<b>Différence de potentiel électrique (E)</b>	<b>Gradient de concentration chimique (C)</b>	<b>Gradient mécanique (M)</b>	<b>Gradient de température (T)</b>
<b>Flux hydraulique (H)</b>	Conduction hydraulique <i>Loi de Darcy</i>	Electro-osmose	Osmose chimique	Consolidation	Thermo-osmose
<b>Courant électrique (E)</b>	Potentiel d'écoulement <i>Effet Rouss</i>	Conduction électrique <i>Loi d'Ohm</i>	Diffusion et potentiel de membrane	Piézoelectricité	Thermo-électricité <i>Effet Seebeck</i> <i>Effet Thomson</i>
<b>Flux d'ions (C)</b>	Hyperfiltration	Electromigration	Diffusion <i>Loi de Fick</i>	Dissolution et précipitation	Diffusion thermique <i>Effet Soret</i>
<b>Efforts mécaniques (M)</b>	Consolidation (Modification de la contrainte effective) Fracture	Piézoelectricité	Dissolution et précipitation  Consolidation chimique	Elasticité Viscoélasticité Plasticité	Expansion thermique  Variation de la densité
<b>Flux de chaleur (T)</b>	Thermo-filtration	<i>Effet Peltier</i>	<i>Effet Dufour</i>	Couplage thermo-mécanique Changement de phase	Conduction thermique <i>Loi de Fourier</i>

Fig. 1.06 : Phénomènes directs et phénomènes couplés<sup>7</sup>

Chacun des termes diagonaux correspond à des lois classiques de la physique, et nous nous attarderons donc plus longuement sur les autres :

<sup>7</sup> Source iconographique : d'après Mitchell [1993], Smith et Peters [2001] et Soler [1999].

- l'électro-osmose : ce phénomène a été visualisé pour la première fois par Reuss en 1808. En plaçant un milieu poreux semi-perméable entre deux électrodes baignant dans des solutions aqueuses, il se produit un mouvement d'eau vers la cathode accompagnant la migration des cations ;
- l'osmose chimique : lorsque deux réservoirs sont séparés par une membrane semi-perméable (laissant passer le solvant, mais non les substances dissoutes), il y a un mouvement du solvant des faibles concentrations vers les fortes ;
- la consolidation : dans le cas de la géomécanique, lorsqu'un sol saturé est soumis à un gradient de contraintes, une surpression de l'eau dans les pores apparaît. De façon réciproque, une variation de la pression du liquide saturant les pores génère une modification de la contrainte effective définie au sens de Terzaghi comme étant la différence entre la contrainte totale et la contrainte produite par la charge due à l'eau (le lecteur intéressé est convié à parcourir l'ouvrage général de Terzaghi et al. [1996] ou Bishop [1959]). Ce concept de contrainte effective est essentiel dans le domaine de la mécanique des milieux poreux (cf. Coussy [1991]) ;
- la thermo-osmose : elle correspond au mouvement du solvant en réponse à un gradient de température. Dans le cas des mouvements d'eau dans les sols, ce phénomène est d'autant moins marqué que le milieu est saturé (cf. Mitchell [1993]) ;
- l'effet Rouss : il consiste en l'apparition d'un potentiel d'écoulement suite à la perturbation des doubles couches diffuses par un écoulement fluide. La nature de ce potentiel sera explicitée dans la partie modélisation (cf. paragraphe III.2.1) ;
- la diffusion et le potentiel de membrane : lorsqu'un gradient de concentration ou de potentiel chimique est appliqué de part et d'autre d'une membrane, il apparaît un courant électrique. Ce concept est essentiel dans le domaine de la biologie (échanges cellulaires, neurologie) ;
- la piézoélectricité : elle correspond à la propriété qu'ont certains matériaux cristallins de faire apparaître des charges électriques en réponse à une variation de contrainte, et a été étudiée dès 1880 par Jacques et Pierre Curie. Le phénomène réciproque est désigné par le même mot ;
- la thermoélectricité : suite à une différence de température entre deux points est généré un courant électrique. Si ces deux points appartiennent au même matériau conducteur homogène, nous parlerons d'effet Thomson, par opposition à la juxtaposition de deux matériaux conducteurs où nous parlons d'effet Seebeck ;
- l'hyperfiltration : parfois appelée osmose inverse, elle correspond à l'accumulation du soluté au niveau de la membrane semi-perméable, en amont de l'écoulement forcé au travers de cette dernière ;
- l'électromigration : si nous appliquons un courant électrique continu à une solution ionique, les ions vont se déplacer vers l'anode ou la cathode selon qu'ils sont chargés

négativement ou positivement. Dans le cas général, si nous considérons une suspension de particules chargées, nous parlerons d'électrophorèse ;

- la dissolution et la précipitation : la réaction de précipitation correspond à la formation d'un produit peu soluble, tandis que la réaction de dissolution est la réaction inverse ;
- l'effet Soret : correspondant à la thermodiffusion, cet effet désigne la diffusion de masse sous l'action d'un gradient de température (cf. Bird et al. [1960], Platten et al. [2001], Mansour et al. [2004]) ;
- la modification de la contrainte effective : se référer à l'explication sur la consolidation ;
- la consolidation chimique : décrite notamment par Barbour et Fredlung [1989] dans le cadre de la géotechnique, elle consiste en la réponse à un gradient de concentration en sel par un changement de volume. Il est à noter qu'un second mécanisme de changement de volume se produit en parallèle en réponse au flux hydrique d'origine osmotique généré par le gradient chimique ;
- l'expansion thermique : ce phénomène correspond à l'apparition de déplacements suite à une contrainte thermique. Il peut arriver que cette contrainte soit telle que la phase solide subisse un changement de phase, et donc de description rhéologique ;
- la thermofiltration : ce phénomène traduit le transport convectif de chaleur avec un écoulement de fluide ;
- l'effet Peltier : lorsqu'un courant électrique traverse la jonction de deux conducteurs distincts, il y a production d'un flux de chaleur. Celui-ci peut être positif ou négatif (suivant le sens du courant) ;
- l'effet Dufour : il désigne le phénomène réciproque de l'effet Soret. Cet effet décrit le transfert de chaleur en réponse à une variation de la concentration chimique (cf. Bird et al. [1960]).

## **I.2 Argiles, structure et nomenclature**

La fraction solide d'un sol est formée de minéraux cristallisés (parmi lesquels certaines argiles), de minéraux non cristallisés, de précipités salins et d'éléments organiques. Les minéraux cristallisés représentent la proportion la plus importante des composants solides des types de sol usuellement rencontrés par les ingénieurs (Mitchell [1993]). Pour notre part, nous restreindrons notre étude au cas des argiles gonflantes. Au fil de ce mémoire, nous parlerons indifféremment de milieux argileux, ou plus simplement d'argile. Dans notre esprit, ces désignations se rapportent aux minéraux argileux seuls, isolés de toute composante organique. Cette composante organique présente une influence évidente dans les propriétés de l'argile

(cf. Swartzen-Allen et Matijevic [1974], Duchaufour [1995]), mais dans un but de simplification, nous n'en tiendrons jamais compte lors de nos investigations.

Si certaines conditions hydrothermales permettent de trouver dans la nature des matériaux argileux d'une grande pureté minérale, il existe par ailleurs plusieurs voies de synthèse de minéraux argileux (cf. Grim [1953], Güven [1988]) : mélanges d'oxydes (silicate, alumine) et d'hydroxydes métalliques, attaque chimique de minéraux cristallins (principalement des feldspaths).

La nomenclature utilisée par la suite est celle adoptée le Comité International de Nomenclature mis en place par l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (A.I.P.E.A.) (cf. Bailey et al. [1971a, 1971b], Brindley et Pédro [1973], Bailey [1980]). Adoptant cette nomenclature, Caillière et al. [1982b] proposent de lier le caractère argileux d'un milieu à quatre types de critères :

- division : les minéraux argileux doivent se présenter à l'état d'entités de très petite taille (moins de deux microns d'après la convention internationale) ;
- faciès : les entités dissymétriques à tendance lamellaire peuvent glisser les unes sur les autres, ce qui leur confère la plasticité et favorise le piégeage des molécules liquides, en particulier de l'eau ;
- dispersion : ces espèces doivent pouvoir constituer des suspensions colloïdales plus ou moins stables avec l'eau ;
- constitution chimique : ce sont des phyllosilicates.

### **I.2.1 Structure multiéchelle**

Structurellement, la description de l'argile peut être faite de l'échelle atomique (angström) jusqu'à celle du terrain géologique (kilomètre), du monde de la physico-chimie à celui de la géotechnique.

#### ***De l'atome à la particule argileuse***

D'un point de vue minéralogique, une argile est un assemblage entre divers cations et des atomes d'oxygène ou des groupements hydroxyles. Cet assemblage est effectué selon des conditions électriques et géométriques afin de générer deux types de structures, les couches tétraédriques (T) et octaédriques (O).

Les tétraèdres, dans lesquels un atome de silicium est entouré de 4 atomes d'oxygène, s'agencent en se partageant les oxygènes en mailles hexagonales (figure 1.07a), les atomes

d'oxygène non partagés pointant tous dans la même direction. Il arrive qu'à l'atome de silicium soit substitué un cation de petite taille  $\text{Al}^{3+}$  ou plus rarement  $\text{Fe}^{3+}$ .

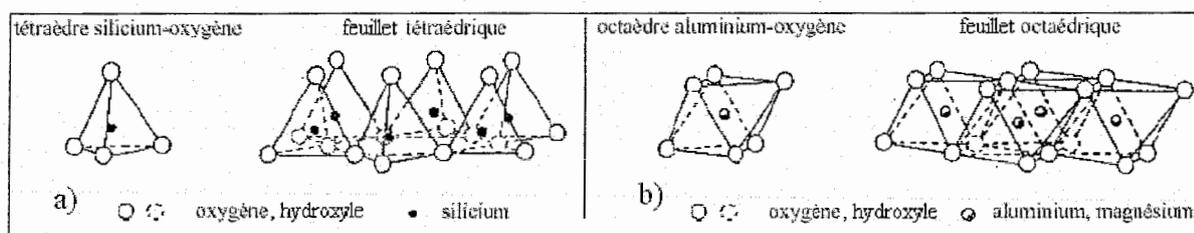


Fig. 1.07 : Représentations des feuillets <sup>8</sup> :

a) tétraèdres de silicium

b) octaèdres d'aluminium ou de magnésium

Les tétraèdres s'associent par des liaisons ioniques et covalentes à des feuillets octaédriques composés d'un cation central et de six atomes d'oxygène ou groupes hydroxyles (figure 1.07b). Le cation central peut être de différents types :  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  selon les substitutions isomorphes qui se sont produites. Remarquons que la substitution isomorphe d'un cation d'une valence donnée par un cation de valence inférieure, si elle n'altère guère la forme du réseau d'atome, est à l'origine d'un déficit de charge. Ce dernier, comme nous le verrons explicitement par la suite, constitue une propriété fondamentale du matériau qui régit les phénomènes électrocinétiques qui s'y développent. Lorsque les sites octaédriques sont principalement occupés par des ions aluminium, respectivement par des ions magnésium, nous parlerons de couche de gibbsite, respectivement de couche de brucite.

Ces couches tétraédriques et octaédriques s'empilent donc principalement selon trois manières :

- si une couche tétraédrique s'associe à une couche octaédrique, elles forment un feuillet dit 1 : 1 (ou T/O).
- si une couche octaédrique est coincée entre deux couches tétraédriques, elles forment un feuillet dit 2 : 1 (ou T/O/T).
- si une couche octaédrique est coincée entre deux couches tétraédriques formant un tricouche, et si entre deux de ces tricouches se trouve une autre couche octaédrique, l'ensemble forme une feuillet dit 2 : 1 : 1 (ou T/O/T/O).

Dans la plupart des cas, ces feuillets solides s'empilent les uns sur les autres (intercalant à l'occasion des couches d'eau ou des ions) et forment ainsi une particule argileuse. Les feuillets peuvent être neutres ou chargés négativement du fait des substitutions isomorphes de

<sup>8</sup> Source iconographique : d'après Grim [1953].

cations dans les couches T et/ou O, charge alors compensée par des cations qui se logent dans l'espace interfoliaire.

Nous présentons sur la figure 1.08 l'organisation de la structure élémentaire d'une argile 2 : 1 (une smectite en l'occurrence). Les rectangles en pointillés correspondent à la projection du motif élémentaire de maille dans le plan de la couche considérée. Van Olphen [1991] mesure les côtés de ce rectangle par diffraction des rayons X. Ainsi les dimensions de ce rectangle sont de 5.15 sur 8.9 angströms, ce qui permet de calculer la surface de maille  $S_m = 4.5835 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ .

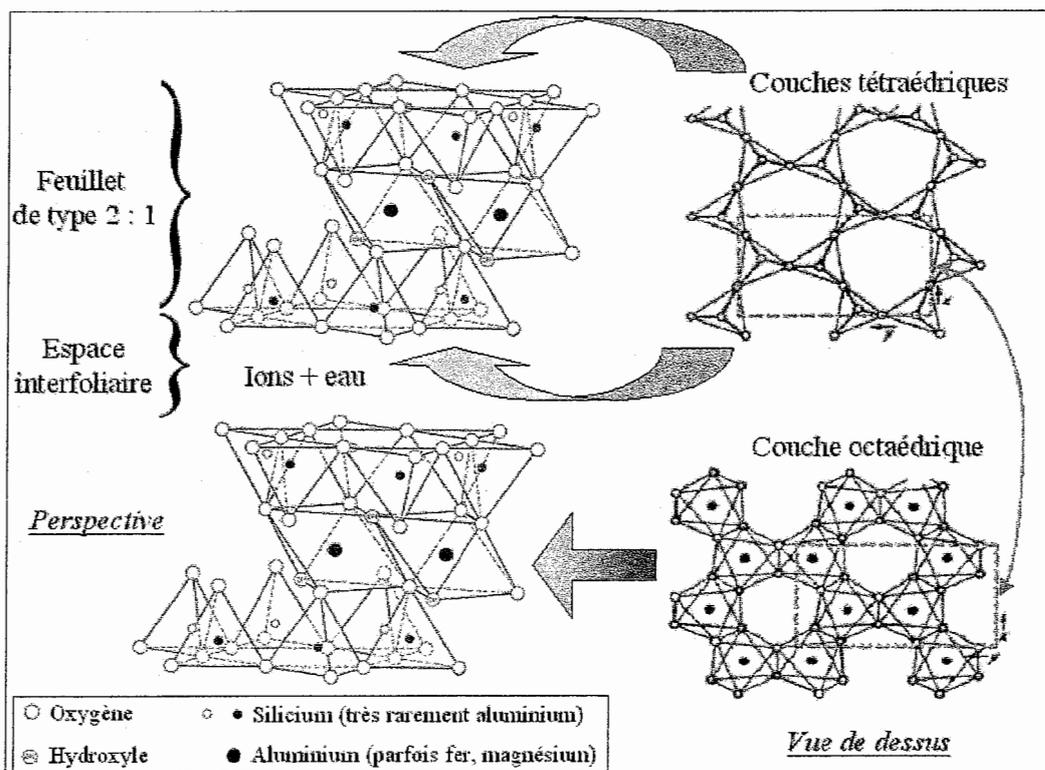


Fig. 1.08 : Agencement des tétraèdres et des octaèdres en couche T/O/T (cas des montmorillonites)<sup>9</sup>

En résumé, il se dégage quatre niveaux d'organisation allant de la petite structure qu'est l'atome à ce que nous appellerons une particule argileuse. La nomenclature utilisée peut parfois entraîner la confusion entre les traductions littérales de la terminologie en anglais et les définitions standardisées en français (couche = *sheet*, feuillet = *layer*). Ainsi,

<sup>9</sup> Source iconographique : d'après Hofmann et al. [1933], Weaver [1989].

conformément à la terminologie préconisée, l'emploi des termes suivants sera choisi par la suite, décomposant la structure d'une particule argileuse en quatre niveaux :

- un plan (*plane*) d'atomes. Dans le cas des smectites (cf. figure 1.08), les plans extérieurs présentant des cavités hexagonales sont appelés plans siloxanes.
- une couche (*sheet*) est formée par l'empilement de plans associés.
- un feuillet (*layer*) est une combinaison de couches tétraédriques et octaédriques.
- l'unité structurale (*structure unit*) correspond à l'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire.

### ***De la particule argileuse au terrain***

La particule argileuse telle que nous venons de la définir est un empilement de feuillets et parfois de couches d'eau et d'ions. La photographie de la figure 1.09 présente une photographie obtenue au microscope électronique en transmission (MET) par Tessier [1984] d'une smectite (Montmorillonite grecque).

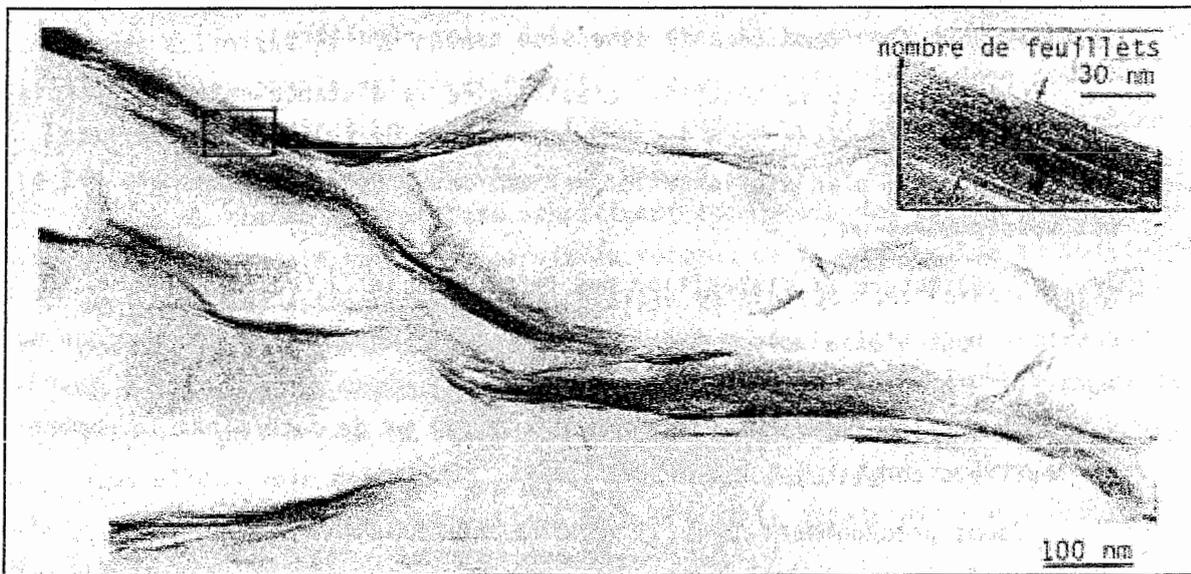


Fig. 1.09 : Photographie au MET d'une smectite<sup>10</sup>

Nous visualisons clairement l'organisation des particules de quelques centaines de nanomètres d'extension latérale comme un empilement de feuillets disposés face à face. Lorsque nous considérons une particule, chaque plan extérieur parallèle aux feuillets est

<sup>10</sup> Source iconographique : Tessier [1984].

appelé plan externe basal, tandis que les plans extérieurs perpendiculaires aux feuillets sont les bords de la particule (surface latérale). Cette photographie ne doit cependant pas être abusivement considérée comme illustrant la réalité d'un sol, puisqu'elle présente une smectite à l'état de gel (teneur en eau très importante). Dans le cas d'un milieu moins humide, les particules argileuses sont assemblées au sein de grains dont la taille, qui dépend de l'état mécanique (compactage), est de l'ordre de la dizaine de microns. La porosité correspondant à l'espace entre les feuillets est la porosité interfoliaire. A l'intérieur des grains, l'espace entre les particules argileuses correspond à la microporosité. L'espace entre les grains d'argile correspond quant à lui à la mésoporosité. Enfin les éventuelles fractures ou fissures qui existent à l'échelle du millimètre seront appelées macroporosités.

La porosité totale est donc l'ensemble des porosités identifiées au sein du matériau. La figure 1.10 effectue un récapitulatif des différents types de porosités et les tailles de pores correspondantes. Les techniques expérimentales permettant de quantifier ces différentes grandeurs y figurent elles aussi.

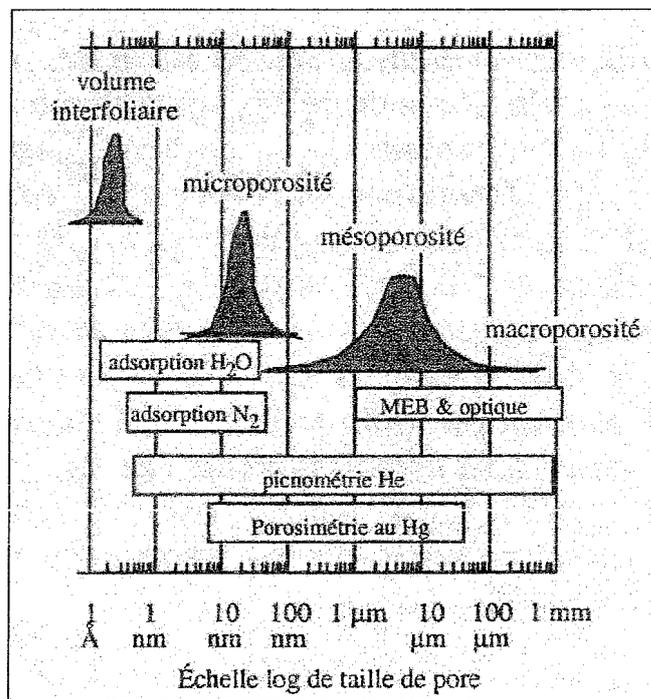


Fig. 1.10 : Représentation schématique des subdivisions de la porosité et des techniques qui permettent d'y accéder <sup>11</sup>

<sup>11</sup> Source iconographique : d'après Sauzéat et al. [2001].

Au delà de l'échelle millimétrique, nous pourrions encore distinguer une échelle du laboratoire (jusqu'au mètre) et une échelle du terrain (jusqu'au kilomètre).

Les manipulations présentées par la suite nécessiteront par conséquent une analyse couvrant tous ces niveaux structuraux, des agencements atomiques jusqu'à la carotte de sol. Dans le cas d'un projet comme l'enfouissement des déchets radioactifs en couches géologiques souterraines, il est nécessaire de faire appel à un éventail de compétences aussi large que peut l'être celui des échelles spatiales : des physico-chimistes à l'aise avec les réactions moléculaires à l'interface feuillet-fluide interstitiel jusqu'aux géologues aguerris aux questions du comportement des couches telluriques.

## **I.2.2 Classification normalisée, cas des smectites**

Notre but ici n'est pas de retranscrire les tables de classification des minéraux argileux cristallisés de façon exhaustive, mais simplement de rappeler quels sont les critères de classification et, avant de focaliser notre étude sur la famille des smectites, montrer que notre problématique en côtoie d'autres.

### ***Classification des minéraux argileux cristallisés***

La classification adoptée internationalement (cf. Bailey [1980]) envisage trois niveaux :

- le groupe : il est caractérisé par la composition du feuillet (1 : 1, 2 : 1, ou 2 : 1 : 1) et par la charge apparente du feuillet ;
- le sous-groupe : deux principaux sous-groupes existent et sont définis par rapport au type de cations occupant la couche octaédrique (cf. Caillère et al. [1982a]). Si ces cations sont majoritairement trivalents, on parle d'argile dioctaédrique, du fait de l'occupation de seulement deux sites octaédriques sur trois (couche de gibbsite par exemple). Si ces cations sont principalement divalents, tous les sites octaédriques sont occupés et on parle d'argile trioctaédrique (couche de brucite par exemple).
- l'espèce (ou famille) : ce niveau n'est pas défini par des propriétés homogènes. Dans certains cas, c'est la nature des cations de la couche octaédrique qui est retenue, dans d'autres cas c'est l'empilement des feuillets (polytypisme) et le type de matériel dans l'espace interfoliaire.

En annexe A est présentée la classification des phyllosilicates recommandée par l'A.I.P.E.A. pour les feuillets de type 1 : 1 et 2 : 1. Cette classification, très hiérarchisée, met à rude épreuve des appellations historiquement acceptées (cf. Caillère et al. [1982a, 1982b]).

Ainsi, les argiles du groupe 2 : 1, telles que les smectites, se caractérisant par des propriétés de gonflement intrastructural, sont à cheval sur les deux sous-groupes et englobent plusieurs espèces. Aussi la terminologie « smectites » est-elle souvent adoptée, mettant ainsi de côté la rigidité de la classification en jetant des passerelles entre les branches de la classification précédente.

### *Les smectites*

Une smectite présente un feuillet 2 : 1 d'une épaisseur de 9.6 angströms, et est capable de gonfler en ajoutant de l'eau dans son espace interfoliaire.

Parmi les smectites appartenant au sous-groupe dioctaédrique figurent les familles des montmorillonites et des beidellites. Parmi les smectites appartenant au sous-groupe trioctaédrique figurent les familles des stévensites, hectorites et saponites (cf. Weaver [1989]). Les distinctions en différentes familles sont faites par rapport au lieu où se situent les substitutions cationiques à l'origine du déficit de charge du feuillet.

Les montmorillonites sont les smectites les plus présentes dans la nature. Comme les beidellites, leur composition chimique est riche en ions aluminium. Par ailleurs, le déficit de charge résultant des substitutions isomorphes a pour origine principale les couches octaédriques dans le cas des montmorillonites, et les couches tétraédriques dans le cas des beidellites. Typiquement, l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par du magnésium ou du fer, alors que le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium.

Les stévensites, hectorites et saponites sont quant à elles riches en ions magnésium. Comme dans le cas des montmorillonites, les substitutions au niveau des couches tétraédriques sont rares pour les deux premières. Les saponites, elles, présentent de telles substitutions. La distinction entre les stévensites et les hectorites résulte, quant à elle, de la nature du cation se substituant au magnésium dans les couches octaédriques. Pour les stévensites, il est fréquent qu'aucun cation n'occupe le site octaédrique vacant tandis que pour les hectorites, ce sont des ions lithium qui remplacent les ions magnésium.

## **I.3 Propriétés physico-chimiques des smectites**

Ce paragraphe va nous permettre d'élargir les notions introduites dans le paragraphe précédent sur les smectites en expliquant leurs propriétés physico-chimiques.

### **I.3.1 Préambule : encore quelques précisions historiques et lexicales**

Si les notions de smectites et de montmorillonites sont d'ores et déjà familières au lecteur, nous tenons, en guise de préambule à ce paragraphe, à apporter quelques précisions historiques et lexicales pour éviter toute confusion ou interrogation par la suite.

L'origine des dénominations des argiles peut provenir du nom d'un gisement, d'une propriété du matériau ou par dédicace. La montmorillonite, décrite en 1847 par Damour et Salvétat, tire son nom du bourg de Montmorillon (Vienne, France) où elle a été découverte, tandis que la paternité du terme smectite est donnée à Cronstedt qui, dès 1788, a utilisé le mot *smectis* (du grec *smêktikos* qui signifie « nettoyer, dégraisser »).

Il nous arrivera de qualifier la montmorillonite à l'aide des adjectifs sodique, calcique, sodi-calcique, voire lithique. Par ces termes, nous désignons le ou les types de cations compensant le déficit de charge dans le feuillet. Nous verrons en particulier l'influence de la nature de ces cations sur les propriétés de gonflement du milieu.

Le terme de bentonite sera lui-aussi fréquemment employé pour désigner le matériau. Ce terme commercial a été abandonné par les minéralogistes et désigne un mélange d'une montmorillonite avec d'autres éléments minéraux. Originellement ce nom est apparu suite à la description par Knight en 1897 d'une argile à forte teneur en montmorillonite en provenance de Fort-Benton, dans la région de Rock Creek (Wyoming). La bentonite utilisée dans nos essais expérimentaux est la bentonite MX80. Cette bentonite est candidate pour composer les barrières ouvragées dans le cadre du stockage souterrain de déchets radioactifs en France (cf. figure 1.05).

### **I.3.2 Importance des substitutions isomorphes**

Les propriétés que nous nous proposons d'aborder à présent ne sont souvent pas propres au seul cas des smectites. Nous restreignons néanmoins notre propos à ce dernier, puisque notre étude se confrontera principalement à la famille des montmorillonites. Dans un premier temps, nous allons nous étendre sur les substitutions isomorphes qui peuvent avoir lieu dans le feuillet. Nous verrons par la suite qu'elles jouent un rôle prépondérant dans l'existence des phénomènes électrocinétiques dans les argiles.

### ***Charge de surface et cations compensateurs***

Comme nous l'avons déjà signalé, les surfaces des feuillets présentent une densité surfacique de charge négative, du moins pour des plages de pH supérieures à 2 ou 3. L'influence du pH sur cette charge de surface sera approfondie plus tard. La principale origine de cette charge négative est interne au feuillet et a déjà été évoquée. Toutefois, outre les substitutions isomorphes au sein du réseau cristallin résultant du remplacement des cations métalliques par des cations de même taille mais de charge inférieure, d'autres facteurs interviennent dans la formation de la charge de surface, comme certaines imperfections au sein du réseau cristallin ou encore la présence de liaisons rompues en bordure des particules. Ce déficit de charge est couramment noté charge structurale permanente  $\sigma_0$ , suivant les notations de Sposito [1984]. Elle est variable selon les types de smectites. A titre d'exemple, Weaver et Pollard [1973] ont récolté des valeurs de cette charge pour des montmorillonites venant de divers horizons ; ces valeurs sont comprises entre  $-0.2 \text{ C/m}^2$  et  $-0.65 \text{ C/m}^2$ .

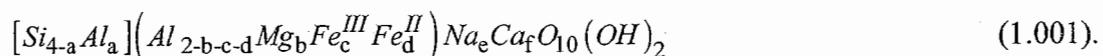
Cette charge négative est compensée par l'adsorption de cations sur les bords des particules ainsi que par le développement d'une double couche diffuse entre les feuillets. Dans le cas des smectites, ces cations compensateurs sont essentiellement des ions sodium et calcium.

La localisation des substitutions isomorphes étant un facteur déterminant dans les propriétés d'adsorption des smectites, nous nous intéresserons de façon spécifique à ce problème par la suite.

Ces substitutions isomorphes peuvent être quantifiées par diverses techniques expérimentales (cf. Sauzéat et al. [2001]), ce qui permet d'écrire une formule de la demi-maille de la smectite dont il va être question.

### ***Formule stœchiométrique de la demi-maille d'une smectite***

Si nous considérons que les substitutions en couches tétraédriques mettent en jeu des ions silicium et aluminium, que celles en couches octaédriques font intervenir des ions aluminium, magnésium, ferriques et ferreux, et que les cations compensateurs ne sont que des ions sodium ou calcium, la formule stœchiométrique de la demi-maille d'une montmorillonite s'écrit :



Les crochets et les parenthèses désignent respectivement des éléments en coordination tétraédrique et octaédrique. Par ailleurs, les indices qui apparaissent sont définis par :

- a : nombre moyen de substitutions par demi-maille en couche tétraédrique de l'ion silicium par l'ion aluminium. Il est compris entre 0 et 4. Dans le cas des montmorillonites, ce nombre est faible, voire nul.
- b, c, d : nombres moyens de substitutions par demi-maille en couche octaédrique de l'ion aluminium par les ions magnésium, ferriques et ferreux. Ils sont compris entre 0 et 2, leur somme restant inférieure à 2.
- e, f : nombres de cations compensateurs par demi-maille de type sodium et calcium.

Le respect de la neutralité globale du feuillet s'écrit alors :

$$a + b + d = e + 2f \quad (1.002).$$

On en déduit le déficit de charge structurale par demi-maille  $\delta Q_{1/2}$  qui vaut :

$$\delta Q_{1/2} = -e(a + b + d) \quad (1.003),$$

$e$  étant la charge élémentaire. Nous pouvons exprimer ainsi la densité surfacique de charge résultant des substitutions isomorphes de cations au sein du feuillet à l'aide de la surface de maille  $S_m$  :

$$\sigma_0 = \frac{2\delta Q_{1/2}}{2S_m} \quad (1.004).$$

### **I.3.3 Les échanges et réactions chimiques au niveau des surfaces**

Aborder des notions de chimie des interfaces se révèle être une étape indispensable pour qui veut comprendre le comportement d'un matériau argileux.

#### ***Deux types de surfaces à prendre en considération***

Lorsque nous parlons de surfaces à propos d'une smectite, il faut en distinguer deux types. En effet, si dans le cas des argiles très peu gonflantes le contact entre la solution aqueuse et les feuillets est très réduit, dans le cas des smectites, les surfaces susceptibles de réagir chimiquement avec les espèces en solution sont les surfaces latérales et externes de la particule, mais aussi les surfaces des feuillets à l'intérieur de la particule.

Entre les feuillets (ainsi que sur la surface externe basale), la surface où l'échange s'effectue correspond au plan siloxane. Ce plan est caractérisé par une symétrie hexagonale distordue et le groupement fonctionnel associé à la surface siloxane est en première approximation une cavité hexagonale formée par les bases de six tétraèdres de silicium, comme nous pouvons le voir sur la figure 1.11. Le diamètre apparent de cette cavité est de l'ordre de 2.6 angströms.

Par ailleurs au niveau des bords des feuillets, les ruptures de liaisons entre les atomes d'oxygène, de silicium ou d'aluminium, vont générer des sites favorables aux interactions chimiques entre le réseau cristallin et la solution à son voisinage.

Sur la surface latérale de la particule se trouve un autre type de sites hydroxyles qui peut éventuellement réagir avec les espèces en solution. Ces groupes hydroxyles de surface sont en coordination avec les cations métalliques du feuillet, compensant ainsi la différence de charge générée par la rupture de la chaîne atomique à son bord. Le comportement chimique du site dépend du nombre de cations en coordination avec le groupe hydroxyle, de leur nature, de leur localisation et du pH. Ces sites peuvent jouer selon les configurations le rôle d'accepteur ou de donneur d'électrons. Lorsque le cation métallique qui entre en jeu est un ion silicium, respectivement aluminium, les groupes hydroxyles en surfaces latérales sont nommés groupes silanol, respectivement aluminol.

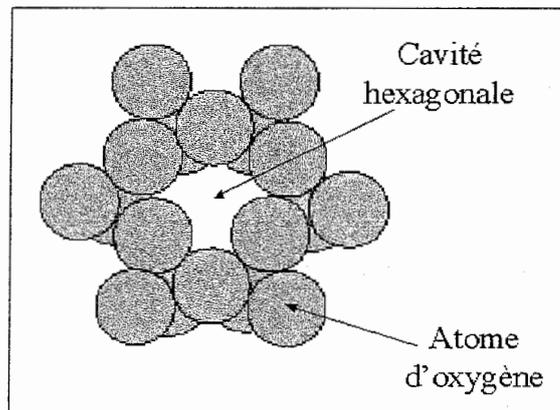


Fig. 1.11 : Schéma représentant une cavité hexagonale sur le plan siloxane <sup>12</sup>

### ***Echange cationique***

Les cations compensateurs peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système et on peut ainsi définir une capacité d'échange cationique pour un échantillon donné. En particulier l'ion hydronium ( $H_3O^+$ ) peut, dans certaines conditions d'acidité suffisante de la solution, tenir le rôle de cation compensateur (cf. Kraepiel et al. [1998]). Plus le fluide avoisinant la particule argileuse aura tendance à devenir basique, moins les ions hydronium seront abondants, et moins ils viendront se fixer sur la surface du feuillet afin de jouer le rôle de cation compensateur.

<sup>12</sup> Source iconographique : d'après Sposito [1984].

Cette capacité d'échange cationique (*C.E.C.*) dépendant du pH de la solution est en général mesurée à pH neutre, ce qui permet une comparaison fiable des différentes données expérimentales. Dans le cas des montmorillonites, la capacité d'échange cationique varie entre 85 et 160 milliéquivalents par centaine de grammes d'argile (cf. Swartzen-Allen et Matijevic [1974], Mitchell [1993], Duchaufour [1995]).

La force d'interaction entre les cations compensateurs et la surface dépend en grande partie de la localisation des substitutions isomorphes au sein du feuillet.

Lorsque nous nous plaçons dans l'espace interfoliaire, les sites de la réaction d'échange sont les cavités hexagonales. La réactivité de ces sites dépend de la nature de la distribution des charges dans le feuillet. S'il n'y a pas de substitutions isomorphes suffisamment proches, la cavité fonctionne comme un donneur d'électron très pauvre (base faible), où seules des molécules neutres et dipolaires comme les molécules d'eau peuvent se lier. Les complexes ainsi formés ne sont pas très stables, ce qui explique que l'inclusion d'une molécule d'eau ayant l'un de ses groupements hydroxyles dirigé à l'intérieur de la cavité, perpendiculairement à la surface siloxane, est aisément réversible. Si dans la couche octaédrique ont eu lieu des substitutions générant un déficit de charge, la cavité hexagonale proche de ce site de substitution va être le siège d'une complexation relativement stable entre le feuillet et des cations ou molécules d'eau. Si des substitutions se produisent au sein de la couche tétraédrique, l'excès de charge négative, cette fois-ci localisé un peu plus à proximité des atomes d'oxygène composant le plan siloxane, va permettre de former des complexes encore plus stables avec les cations ou les molécules dipolaires.

Ce sont en partie ces jeux d'équilibre des forces électrostatiques entre un cation et les feuillets qui l'entourent qui permettent d'une part d'empiler les feuillets, mais aussi de les écarter plus ou moins facilement pour y faire entrer de l'eau.

Il est important de noter que ces échanges cationiques peuvent aussi avoir lieu sur les bord des particules argileuses. Weaver [1989] quantifie la part des échanges cationiques en bordure des feuillets à environ 20% de l'échange global, étant entendu que le reste des échanges s'opère dans l'espace interfoliaire.

### ***Echange anionique***

Comme nous l'avons dit, les groupes hydroxyles situés sur les surfaces latérales peuvent jouer le rôle d'accepteur d'électron sous certaines conditions de pH. En effet, si la forte charge négative sur les surfaces basales des feuillets a tendance à les repousser, les faibles

charges positives (en milieu acide) des bords les attirent. Ainsi est-il possible selon les distributions de charges sur les feuillets d'exclure des anions ou d'en fixer.

L'adsorption négative (exclusion) de chlorures a été fréquemment utilisée pour mesurer la surface spécifique de la montmorillonite. Les résultats obtenus sont généralement plus faibles que ceux escomptés, en raison de l'adsorption positive de chlorures en bordure des feuillets, qui n'a pas été prise en considération (cf. Swartzen-Allen et Matijevic [1974]). Cette adsorption positive de chlorures a lieu pour des pH inférieurs à 6.

Toutefois nous ne prendrons pas en compte ces éventuels échanges au bord des feuillets, puisque nous chercherons dans ce travail à décrire les phénomènes dans l'espace entre les surfaces basales.

### *Conséquences sur la charge de surface du feuillet*

Ces interactions chimiques entre la surface de la particule argileuse et les éléments de la solution qui l'entoure génèrent de multiples travaux. Elles sont en effet le nœud même des propriétés de fixation d'espèces réactives à l'origine des nombreuses applications dont nous avons déjà parlé. Par ailleurs, ces interactions influent de manière directe sur la charge du feuillet d'argile (cf. Swartzen-Allen et Matijevic [1974], Sposito [1984], Stumm [1992], Sigg et al. [1992]) et ne peuvent donc être mises de côté lors d'une étude des phénomènes électrocinétiques dans les sols. L'incorporation au feuillet d'un ion va augmenter ou diminuer la charge du feuillet selon sa valence. Si nous ne nous intéressons qu'aux réactions dans l'espace interfoliaire, les seuls phénomènes à prendre en compte sont l'adsorption de cations et la protonation ou déprotonation du feuillet (gain ou perte d'un proton). Nous intégrerons par conséquent de telles réactions aux interfaces pour traduire la dépendance de la charge surfacique du feuillet vis-à-vis de la force ionique et du pH.

Introduisons dès à présent les notions de densités surfaciques de charge intrinsèque et de charge nette protonique. Nous adoptons ici la terminologie de Sposito [1984]. La densité de charge nette protonique  $\sigma_H$  correspond à l'échange de charges dû aux réactions de protonation-déprotonation. La densité surfacique de charge intrinsèque  $\sigma_{in}$  est quant à elle la densité de charge vue par un cation en solution à proximité du feuillet. Elle est donc la somme de la densité de charge de structure  $\sigma_0$  due essentiellement aux substitutions isomorphes à l'intérieur du feuillet (dans une moindre mesure aux ruptures de liaisons atomiques aux bords) et la densité de charge nette protonique  $\sigma_H$  :

$$\sigma_{in} = \sigma_0 + \sigma_H \quad (1.005).$$

### I.3.4 Les modèles d'adsorption d'ions sur la surface du feuillet

Approfondissons notre description de ces phénomènes d'échange avec la surface en présentant les principaux types de modèle d'adsorption d'ions au niveau des sites surfaciques réactifs de l'argile.

#### *Complexation de surface*

Cette vision des choses s'intéresse à l'aspect moléculaire de l'adsorption, en considérant des mécanismes de complexation de surface ou d'interaction électrostatique entre les ions et la surface chargée du matériau. Les complexes qui se forment entre les groupements fonctionnels d'une surface et les constituants d'une solution aqueuse peuvent se classer en deux grandes catégories (cf. Sposito [1984]). Si aucune molécule d'eau ne s'interpose entre le groupement fonctionnel de surface et la molécule ou l'ion auquel il se lie, le complexe est dit de sphère interne. C'est le cas des cations à faible énergie d'hydratation, comme par exemple le césium (276 kJ/mol, en conditions standard). Dans le cas où au moins une molécule d'eau s'intercale entre l'entité concernée et la surface, le complexe est dit de sphère externe. Cette fois-ci, c'est typiquement le cas des cations à énergie d'hydratation élevée, comme par exemple le sodium (406 kJ/mol), le calcium (1577 kJ/mol), le magnésium (1921 kJ/mol), le lithium (520 kJ/mol). De manière générale, les complexes de sphère externe mettent en jeu des mécanismes électrostatiques et sont souvent moins stables que les complexes de sphère interne, qui eux mettent en jeu des liaisons ioniques, voire covalentes. Les cas particuliers des ions hydronium et hydroxyles sont à mettre de côté dans ces considérations, puisque les réactions entre ceux-ci et la surface ont déjà été prises en compte par les concepts de protonation et déprotonation.

Ainsi il peut se former des complexes de sphère interne au niveau du site réactif de la cavité hexagonale des argiles. Mais il est possible que les cations adsorbés apparaissent sous forme de complexes de sphère externe, incluant la sphère de solvation des cations. Enfin, l'ion solvaté peut ne pas former de complexe avec un groupement fonctionnel de la surface, mais interagir avec celle-ci de façon délocalisée. Il est alors situé dans une couche diffuse. Nous verrons dans le chapitre troisième que cette couche diffuse apparaît comme la réponse à l'écriture du bilan électrostatique dans le voisinage du feuillet.

Ce dernier mécanisme d'adsorption met en jeu des ions qui demeurent totalement dissociés de la surface et sont libres de se déplacer dans la solution aqueuse environnante. La formation d'une couche diffuse, comme celle de complexes de sphère externe, fait essentiellement intervenir des liaisons de type électrostatique (sans mise en commun

d'électron), et ces deux mécanismes peuvent être décrits comme de l'adsorption non spécifique. Ces espèces solvatées correspondent aux ions échangeables. En revanche, la complexation en sphère interne, qui fait intervenir des liaisons ioniques ou covalentes, peut être décrite comme une adsorption spécifique.

Les modèles intégrant ces trois processus d'adsorption sont fréquemment utilisés et sont appelés modèles de triple couche (cf. Leroy et Revil [2004]). Ils reposent sur une écriture des réactions d'échanges en sphères interne et externe, ainsi qu'en couche diffuse, et sur la considération de la conservation de la charge. Celle-ci est obtenue en considérant chaque contribution.

Les densités surfaciques de charge de complexation de sphère interne  $\sigma_{IS}$ , respectivement externe  $\sigma_{OS}$ , sont égales aux densités de charge nette des ions ayant formé des complexes de sphère interne, respectivement externe. La densité de charge totale nette du feuillet est donc exprimée par la relation :

$$\sigma_f = \sigma_{in} + \sigma_{IS} + \sigma_{OS} = \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{IS} + \sigma_{OS} \quad (1.006).$$

Finalement, la conservation de la charge est obtenue en considérant que la densité surfacique équivalente de charge dissociée dans la couche diffuse  $\sigma_D$  contrebalance la densité de charge totale nette du feuillet :

$$\sigma_f + \sigma_D = \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{IS} + \sigma_{OS} + \sigma_D = 0 \quad (1.007).$$

### ***Définition des différents points de charge nulle***

Les différentes densités de charge qui viennent d'être définies peuvent être de signes différents. En effet, suite à ce qui a été dit précédemment, dans le cas des smectites et en ne nous intéressant qu'aux échanges entre les feuillets, la densité surfacique structurale de charge  $\sigma_0$  est a priori négative. Il est cependant possible que la quantité d'ions hydronium ou de cations métalliques adsorbés soit suffisante pour inverser le signe de la charge totale du feuillet (cf. Sposito [1998]). Les points de charge nulle sont les valeurs de pH associées à des conditions spécifiques imposées (force ionique donnée) correspondant à ces changements de signe au niveau de certaines densités surfaciques de charge :

- le point de charge nulle (ou point isoélectrique) : il correspond à la valeur de pH où la densité de charge totale nette du feuillet  $\sigma_f$  est nulle. Nous le noterons *PZC (point of zero charge)*.
- le point de charge nette protonique nulle : ce point est le pH pour lequel la densité de charge nette protonique  $\sigma_H$  est nulle. Nous le noterons *PZNPC (point of zero net proton charge)*.

- le point de charge nette nulle : lorsque la charge nette due aux ions échangeables  $\sigma_{OS} + \sigma_D$  est nulle, la valeur du pH est celle de ce point, noté *PZNC* (*point of zero net charge*).
- le point d'effet salin nul : cette valeur de pH est celle pour laquelle la densité de charge nette protonique est indépendante de la force ionique. Il est noté *PZSE* (*point of zero salt effect*).

### ***Théorie des échangeurs d'ions***

La théorie des échangeurs d'ions considère les phénomènes d'un point de vue plus macroscopique. Cette théorie est applicable si le système est constitué d'au moins deux phases non miscibles (dans notre cas le feuillet solide et la solution aqueuse). La phase solide imprégnée de liquide développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont alors exactement compensées par des charges de signe opposé apportées par les ions de la solution. L'ensemble solide-ions compensateurs constitue la phase échangeuse d'ions. Sa charge totale nette doit être nulle. Les charges portées par le solide sont soit localisées au niveau de groupements fonctionnels ionisés (par exemple les groupes silanol ou aluminol en bordure des feuillets d'argile), soit délocalisées (par exemple la charge permanente résultant de substitutions isomorphes au sein du cristal argileux). Dans notre cas, nous considérerons que les zones de surface où sont concentrées les charges électrostatiques constituent des sites d'échange d'ions. Dans ces conditions, la modélisation ne peut être que de nature macroscopique.

Un échangeur d'ions peut donc posséder plusieurs types de sites réactionnels, leur nombre étant limité. Cette caractéristique intrinsèquement liée à la nature de l'échangeur détermine la quantité maximale d'ions de la solution pouvant être échangée. Le nombre de sites disponibles  $N_i^{tot}$  (moles par unité de masse ou de surface) peut aussi être appelé capacité d'échange  $CE_i$  des sites de type  $i$  exprimée en milliéquivalents par unité de masse ou de surface de l'échangeur.

En considérant un site réactionnel  $X$ , un échange entre deux cations monovalents  $M_1^+$  et  $M_2^+$  s'écrira (cf. Nachod et Schubert [1956]) :



Si la réaction est réversible, elle peut alors être décrite à l'aide d'une loi d'action de masse et caractérisée par une constante thermodynamique  $K$  appelée coefficient de sélectivité :

$$K = \frac{a_{XM_1^+} a_{M_2^+}}{a_{M_1^+} a_{XM_2^+}} \quad (1.009),$$

où  $a_i$  est l'activité de l'espèce  $i$ . Le produit des concentrations par les coefficients d'activité peut être substitué aux activités, de sorte à ce que cette relation devienne :

$$K = \frac{\{XM_1^+\} [M_2^+] \gamma_{XM_1^+} \gamma_{M_2^+}}{\{XM_2^+\} [M_1^+] \gamma_{XM_2^+} \gamma_{M_1^+}} \quad (1.010),$$

où  $\{i\}$  et  $[i]$  sont les concentrations de l'espèce  $i$  adsorbée (en milliéquivalents par unité de masse) et en solution (en moles par unité de volume), et  $\gamma_i$  est le coefficient d'activité de l'espèce  $i$ . Même si le rapport des coefficients d'activité des cations intervenant dans la relation (1.010) peut dans une première approximation être considéré comme unitaire (cf. Nachod et Schubert [1956]), une telle approximation devient très grossière pour le rapport des coefficients d'activité des sites réactionnels. C'est pour cette raison qu'il arrive que certains auteurs (cf. Motellier et al. [2003]) préfèrent utiliser le coefficient de sélectivité apparent  $K'$  défini par :

$$K' = K \frac{\gamma_{XM_2^+} \gamma_{M_1^+}}{\gamma_{XM_1^+} \gamma_{M_2^+}} = \frac{\{XM_1^+\} [M_2^+]}{\{XM_2^+\} [M_1^+]} \quad (1.011).$$

Ainsi l'état d'occupation des sites réactionnels peut être déterminé en fonction des concentrations cationiques sous réserve de connaître le coefficient de sélectivité apparent.

### *Synthèse sur les facteurs influençant les interactions entre les cations et la surface*

Les interactions entre cations inorganiques et surfaces argileuses dépendent de quatre facteurs : le rayon des cations non hydratés, la charge des cations, leur énergie d'hydratation, les interactions spécifiques. Plus les rayons et charges des cations non hydratés sont élevés et plus leur énergie d'hydratation est faible, plus les interactions sont fortes. Ces trois premiers facteurs sont généralement à l'origine de liaisons fortes entre un cation et une surface négativement chargée. Le quatrième est plus caractéristique d'interactions spécifiques à un cation donné et une argile donnée.

#### **I.3.5 Hydratation des smectites, notions de gonflements cristallin et osmotique**

Nous effectuons dans ce paragraphe une brève prolepse sur une discussion à venir (cf. III.4.1.) où nous expliquerons les limites de notre modèle par rapport aux différents mécanismes de gonflement. Le gonflement des smectites sous l'effet de la prise d'eau se produit en deux étapes successives illustrées par la figure 1.12. Sur celle-ci a été tracée par Norrish [1954] la distance entre les feuillets d'argile (mesure par diffraction des rayons X) en fonction de la teneur massique en eau.

La première étape consiste en l'hydratation des surfaces internes et des cations dans l'espace interfoliaire : l'apport d'eau génère un gonflement par palier, couche d'eau par

couche d'eau. La première partie de la courbe (région 1) présente ainsi une allure en marches d'escalier. La phase correspondante à cette hydratation couche par couche est appelée gonflement cristallin. Nous voyons clairement qu'à partir d'une valeur de teneur en eau, l'hydratation se fait de manière plus spectaculaire selon un processus différent (gonflement osmotique). Ce mécanisme de gonflement sera détaillé au cours du chapitre troisième. Retenons toutefois qu'il fait intervenir des interactions électrostatiques entre les surfaces chargées placées en vis-à-vis et les couches diffuses cationiques qui se développent dans leur voisinage.

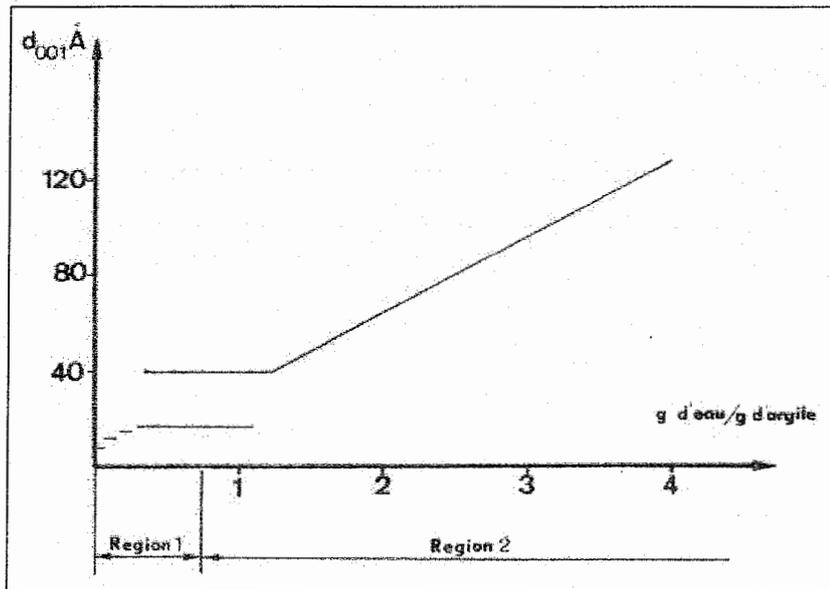


Fig. 1.12 : Gonflement d'une Montmorillonite sodique d'après Norrish<sup>13</sup>

Pour anticiper un petit peu, nous pouvons dire que le gonflement est sensible à la nature du cation (cf. Calvet [1973]) et à l'aptitude qu'a l'argile à le libérer des feuillets afin qu'ils puissent s'écartier. Cette aptitude est directement corrélée à la valeur du déficit de charge du feuillet : plus il est important, moins le cation est susceptible de partir.

#### I.4 Matériau de référence : la bentonite MX80

Jusqu'à présent, nous avons essayé de présenter les notions inhérentes à cette étude de la façon la plus générale possible. Il est cependant nécessaire de situer nos travaux expérimentaux et de modélisation par rapport à un matériau de référence. Notre choix s'est

<sup>13</sup> Source iconographique : d'après Norrish [1954].

porté sur une bentonite envisagée comme argile composant les barrières ouvragées en vue du stockage souterrain des déchets radioactifs. Ce choix est la conséquence de plusieurs facteurs. Outre l'actualité environnementale qui met cette bentonite sous les feux des projecteurs, la fraction gonflante qu'elle contient est importante, laissant présager des effets de gonflement spectaculaires, ce qui intéresse l'expérimentateur, mais ralentissant en contrepartie les transferts hydriques. Un autre intérêt non négligeable présenté par ce choix est que le pourvoyeur de cette bentonite, en l'occurrence le Laboratoire Environnement et Minéralurgie, nous a fourni en parallèle une caractérisation minéralogique, cristallographique et texturale de cette argile (cf. Sauzéat et al. [2001]).

#### **I.4.1 Caractérisation de la bentonite MX80**

Ce mémoire présente plusieurs versants, parmi lesquels un essai expérimental d'imbibition (cf. chapitre deuxième). Une connaissance fine du matériau utilisé est nécessaire pour interpréter les résultats issus de ces manipulations. En particulier, l'organisation spatiale (structure multiéchelle) régit directement le comportement hydrique du matériau (cf. Lemaire et al. [2002a]).

##### ***Organisation texturale***

Au fil des modélisations que nous mettrons en place, nous aurons besoin de nous raccrocher à la réalité texturale du système argileux. La texture d'un matériau est un objet complexe tridimensionnel difficile à décrire dans sa globalité. Nous utilisons par conséquent des descripteurs texturaux qui simplifient sa représentation pour en suivre les modifications. Ces descripteurs peuvent nous fournir des informations sur les surfaces (surface spécifique), sur les volumes (distribution en type de porosité, granulométrie...) et sur l'organisation des porosités (tortuosité, connectivité...). Comme nous l'avons déjà annoncé, les milieux poreux présentent fréquemment diverses échelles de longueur, allant de la taille de la molécule à celle de la faille. La description des phénomènes va devoir se faire en considérant l'échelle où nous travaillons. Les informations texturales relatives à la bentonite utilisée dans nos expériences sont fournies par Sauzéat et al. [2001].

La bentonite présente une surface spécifique élevée, ce qui indique une division fine des particules. La porosité du matériau à l'état sec est bimodale avec, pour une densité apparente du matériau de  $1.6 \text{ g/cm}^3$ , une classe de micropores d'environ 15 nm de diamètre apparent et une classe de mésopores de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre apparent. A ces deux classes de porosités mesurées expérimentalement doit se rajouter le volume poreux interfoliaire

inaccessible mais non négligeable. Une étude sous différentes conditions de tassement de l'argile, c'est-à-dire pour différentes valeurs de densité apparente du matériau entre l'état de poudre et  $2.2 \text{ g/cm}^3$ , a montré que la variation de volume due à la compaction n'était ressentie qu'au niveau de la mésoporosité. Ainsi à l'état sec et dans la gamme de densités apparentes considérées, la microporosité et le volume poreux interfoliaire peuvent être considérés comme des caractéristiques intrinsèques du matériau. Par ailleurs, la connectivité du milieu reste totale dans ces conditions.

Enfin la densité du solide sec vaut  $2.65 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$  (calcul théorique confirmé par une mesure de pycnométrie à l'hélium).

Sur la figure 1.13, nous présentons une récapitulation de l'organisation spatiale du milieu à chaque échelle. Les ordres de tailles de chacun des éléments structuraux y sont indiqués.

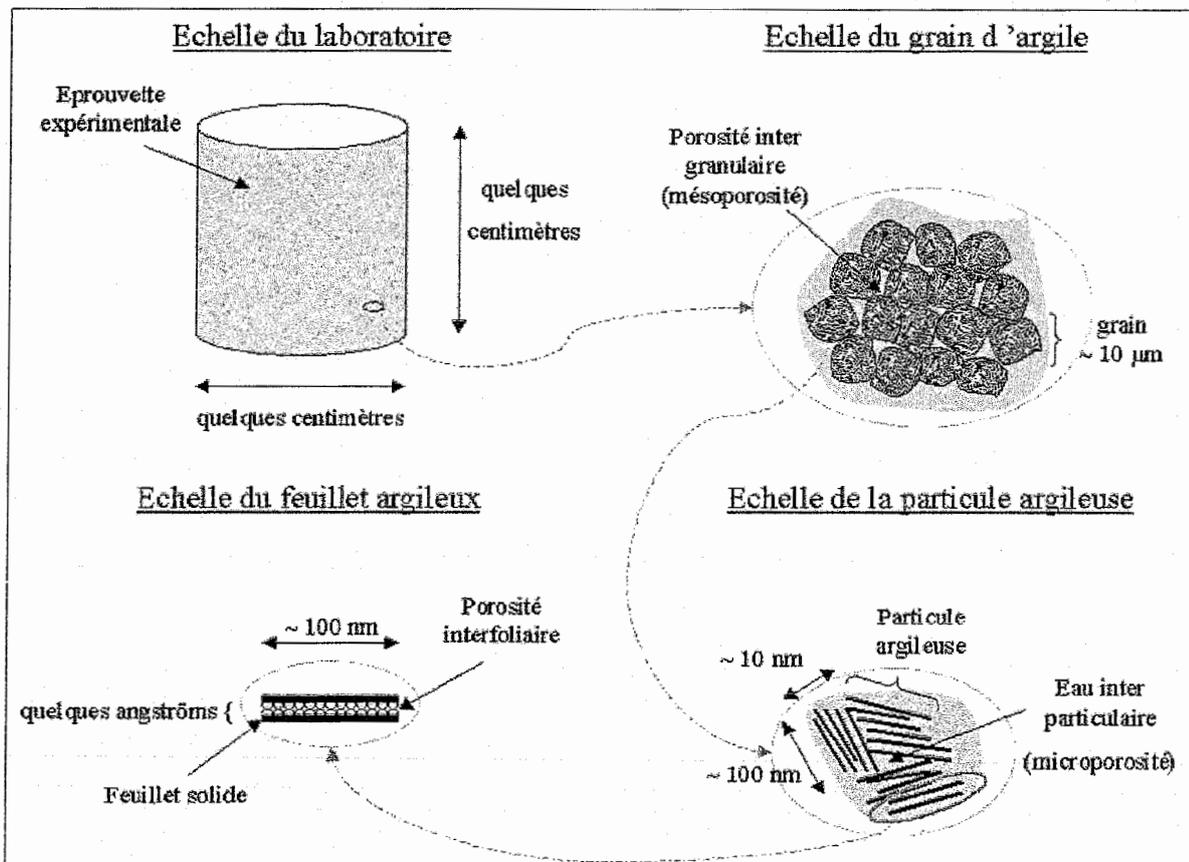
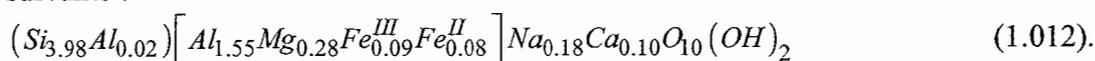


Fig. 1.13 : Organisation spatiale de la bentonite d'étude<sup>14</sup>

<sup>14</sup> Source iconographique : d'après Sauzéat et al. [2001].

### Composition minéralogique

Une analyse fine du matériau par diffraction des rayons X a été effectuée afin d'étudier la composition minéralogique de l'argile MX80. Cette bentonite est constituée principalement d'une fraction gonflante, à savoir une montmorillonite, et de plusieurs minéraux accessoires, feldspath, quartz, cristobalite, mica de type biotite, calcite. Une observation au microscope électronique à balayage a permis de confirmer la présence de ces différents composants. Un approfondissement de cette étude par spectroscopie infrarouge et UV-visible, ainsi que par analyses thermiques et par microsonde électronique, a abouti à une estimation quantitative de la présence de ces constituants d'une part, et à un affinement de la description de la fraction gonflante d'autre part. Ainsi l'argile de la MX80 est une montmorillonite basse charge à garniture interfoliaire mixte Na-Ca, avec une forte composante sodique. Elle présente des substitutions Fe et Mg en couche octaédrique. Sa formule stœchiométrique de demi-maille est la suivante :



	% massique à température ambiante et pression atmosphérique	% massique sans eau moléculaire à 105 °C
Montmorillonite	70.6 ± 2.7	79.2 ± 3.0
Phlogopite IM	2.7 ± 2.7	3.0 ± 3.0
Pyrite	0.5	0.6
Calcite	0.7 ± 0.5	0.8 ± 0.6
Ankérite	1.0 ± 0.3	1.1 ± 0.4
Anatase	0.1	0.1
Plagioclases	8.2 ± 2.7	9.2 ± 3.0
Feldspath K	1.8 ± 1.8	2.0 ± 2.0
Phosphate	0.6	0.6
Quartz + cristobalite	2.5 ± 2.5	2.8 ± 2.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4 ± 0.3	0.5 ± 0.4
Eau moléculaire	10.8	-
Carbone organique	0.1	0.1
Total	100	100

Fig. 1.14 : Composition minéralogique de la bentonite MX80 dans les conditions ambiantes et à 105 °C<sup>15</sup>

<sup>15</sup> Source iconographique : d'après Sauzéat et al. [2001].

Le tableau 1.14 présente la composition minéralogique de la MX80 en tenant compte ou non de l'eau moléculaire. A la lecture de ce dernier, nous constatons que, si nous ne tenons pas compte de l'eau moléculaire, le pourcentage de montmorillonite sur le brut de MX80 est légèrement inférieur à 80%, ce qui justifie son appellation.

### *Evaluation de la densité surfacique de charge structurale*

La donnée de la formule stœchiométrique de demi-maille (1.012) et de l'expression du déficit de charge structurale (1.004), ainsi que la connaissance de la surface de la maille élémentaire ( $S_m = 4.5835 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ ), nous permettent de calculer la densité surfacique de charge structurale de la bentonite MX80 :

$$\sigma_0 = \frac{2\delta Q_{1/2}}{2S_m} = -0.133 \text{ C/m}^2 \quad (1.013).$$

Cette valeur de densité surfacique de charge structurale est très faible en comparaison des valeurs de Weaver et Pollard [1973] relatives aux montmorillonites comprises entre  $-0.2 \text{ C/m}^2$  et  $-0.65 \text{ C/m}^2$ . Toutefois Sauzéat et al. [2001] précisent que cette bentonite est caractérisée par une densité surfacique de charge structurale basse. Nous pouvons calculer de la même manière les densités surfaciques de charge structurale pour d'autres études utilisant la bentonite MX80. Ainsi les données cristallographiques fournies par Madsen [1998], Bors et al. [2000], Madejová et al. [2002] ou encore Montes-H et al. [2003a] aboutissent à une évaluation de la densité surfacique de charge structurale identique pour les trois premiers ( $-0.105 \text{ C/m}^2$ ) et un peu plus proche de la nôtre ( $-0.116 \text{ C/m}^2$ ) pour les derniers.

Il est à remarquer que les trois premières sources se réfèrent au projet suisse de stockage souterrain des déchets nucléaires (Nagra) et les derniers travaux au projet français de l'Andra. Sauzéat et al. [2001] expliquent ces légères différences par le fait que, dans le cas du projet helvétique, le matériau à partir duquel le calcul de la formule stœchiométrique de la montmorillonite a été effectué était un mélange (sur la globalité de la bentonite), tandis que leur étude en microsonde électronique a été faite sur la fraction gonflante pure.

#### **I.4.2 Modèle de réactions surfaciques dans l'espace interfoliaire**

Dans cette partie, nous allons regarder l'influence des échanges surfaciques sur la charge totale du feuillet  $\sigma_f$ , en choisissant comme argile d'étude la bentonite qui vient d'être présentée. Cette étude est une anticipation sur les phénomènes de couplage avec le pH qui seront traités dans le dernier chapitre. Nous préférons néanmoins l'intégrer à cet endroit du

mémoire afin d'illustrer les phénomènes d'échange entre le feuillet et les ions présentés dans le paragraphe précédent.

Nous restreignons notre étude aux échanges au niveau des surfaces interfoliaires, éludant volontairement les réactions sur les bords. Les sites réactifs sont notés  $X$ . Si, conformément à ce que suggère Sposito [1984], ces sites correspondent aux cavités hexagonales des plans siloxanes, nous pouvons estimer la densité surfacique totale de sites réactifs à l'aide de la surface de maille :

$$N_X^{tot} = \frac{2}{S_m N_A} = 7.2457 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \quad (1.014),$$

$N_A$  étant la constante d'Avogadro.

Nous travaillons avec une réaction d'adsorption du cation  $\text{Na}^+$  et une réaction de protonation. Par hypothèse, les réactions de complexation de surface considérées sont supposées être de sphère interne et ne font pas intervenir d'autres espèces que les cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{H}^+$ .

Ainsi nous supposons que les échanges sont décrits par le jeu de deux équations suivant :



Ces réactions sont caractérisées respectivement par les constantes d'équilibre  $K_{\text{Na}^+}$  et  $K_{\text{H}^+}$ , définies (cf. Sposito [1984]) par :

$$K_{\text{Na}^+} = \frac{x_{\text{XNa}^+}}{x_X [\text{Na}^+]} \quad (1.017),$$

$$K_{\text{H}^+} = \frac{x_{\text{XH}^+}}{x_X [\text{H}^+]} \quad (1.018),$$

où les  $x_i$  sont les fractions molaires de l'espèce  $i$ , c'est-à-dire le rapport entre le nombre de moles de l'espèce  $i$  rapporté à la surface et la densité surfacique totale de sites réactifs :

$$x_i = \frac{N_i}{N_X^{tot}} \quad (1.019).$$

Notons que le lien entre les fractions molaires  $x_i$  et les concentrations massiques  $\{i\}$  se fait via la masse molaire. La conservation du nombre de sites s'écrit de ce fait :

$$x_X + x_{\text{XNa}^+} + x_{\text{XH}^+} = 1 \quad (1.020).$$

Notons par ailleurs  $\sigma_{\text{max}}$  la densité surfacique de charge échangeable maximale :

$$\sigma_{\text{max}} = F N_X^{tot} = 0.699 \text{ C/m}^2 \quad (1.021),$$

$F$  étant la constante de Faraday.

Nous pouvons décrire l'effet des deux réactions chimiques (1.015) et (1.016) sur la charge. L'adsorption du sodium s'effectuant en sphère externe, nous pouvons exprimer les densités surfaciques de charge dues à la complexation de ce cation avec la surface :

$$\sigma_{OS} + \sigma_{IS} = \sigma_{OS} = \sigma_{\max} x_{XNa^+} \quad (1.022).$$

De même nous pouvons exprimer la densité de charge nette protonique :

$$\sigma_H = \sigma_{\max} x_{XH^+} \quad (1.023).$$

La densité surfacique de charge totale nette du feuillet  $\sigma_f$  est alors exprimée par le biais de l'égalité (1.006) :

$$\sigma_f = \sigma_0 + \sigma_{\max} (x_{XNa^+} + x_{XH^+}) \quad (1.024).$$

Il ne nous reste plus qu'à exprimer ces deux fractions molaires au moyen des expressions des constantes d'équilibres (1.017) et (1.018) d'une part, et de la conservation du nombre de sites d'autre part :

$$\sigma_f = \sigma_0 + \sigma_{\max} \frac{K_{Na^+} [Na^+] + K_{H^+} [H^+]}{1 + K_{Na^+} [Na^+] + K_{H^+} [H^+]} \quad (1.025).$$

Sous réserve de connaître la densité surfacique de charge structurale  $\sigma_0$ , la densité surfacique de charge échangeable maximale  $\sigma_{\max}$  et les constantes d'équilibre  $K_{Na^+}$  et  $K_{H^+}$ , cette dernière relation permet d'étudier l'évolution de la densité surfacique de charge totale nette du feuillet  $\sigma_f$  avec la force ionique et le pH. Dans cet exemple,  $\sigma_0$  et  $\sigma_{\max}$  ont été calculées à partir des données cristallographiques de la bentonite MX80 (relations (1.013) et (1.021)).

La difficulté est de trouver des valeurs des constantes d'équilibre pertinentes qui correspondent aux réactions et aux sites concernés. Pour notre exemple, nous choisissons d'utiliser les valeurs proposées par Avena et De Pauli [1998] obtenues pour des suspensions de montmorillonites sodiques :

$$\begin{cases} K_{Na^+}^{(i)} = 10^{-0.77} \text{ l/mol} \\ K_{H^+}^{(i)} = 10^{+1.07} \text{ l/mol} \end{cases} \quad (1.026).$$

Remarquons que ces constantes sont des constantes d'équilibre intrinsèques (comme l'indique l'exposant  $i$ ) reliées aux constantes d'équilibres  $K_{Na^+}$  et  $K_{H^+}$  par la relation (cf. Sposito [1984]) :

$$K_{\alpha}^{(i)} = K_{\alpha} \exp\left(-\frac{F\phi_s}{RT}\right) \quad (1.027),$$

$\phi_s$  étant le potentiel électrique de la surface,  $R$  la constante des gaz parfaits, et  $T$  la température.

Pour l'instant, nous ne chercherons pas à déterminer ce potentiel électrique et travaillerons en confondant les constantes d'équilibre définies par les rapports (1.017) et (1.018) avec ces constantes d'équilibre intrinsèques. Nous expliquerons dans la suite que cette formule traduit le fait que les ions obéissent à une distribution de Boltzmann (cf. chapitres troisième et cinquième) et que considérer la constante d'équilibre intrinsèque revient à travailler avec des concentrations d'un espace virtuel (cf. paragraphe V.4.1). Dans une première approche simplificatrice, nous choisissons de simplifier les choses et faisons l'hypothèse suivante :

$$K_{\alpha} \approx K_{\alpha}^{(i)} \quad (1.028).$$

Cette simplification revient à confondre concentrations réelles et concentrations de cet espace virtuel. Les courbes présentées par la suite seront donc exactes en terme de concentrations de cet espace virtuel et nous y ferons fréquemment référence dans le dernier chapitre pour expliquer les choses.

A présent nous avons la possibilité d'étudier le rôle des échanges surfaciques interfoliaires sur les propriétés de charge du feuillet argileux. La figure 1.15 présente pour différentes forces ioniques l'évolution de la densité surfacique de charge totale nette du feuillet  $\sigma_f$  lorsque le pH varie.

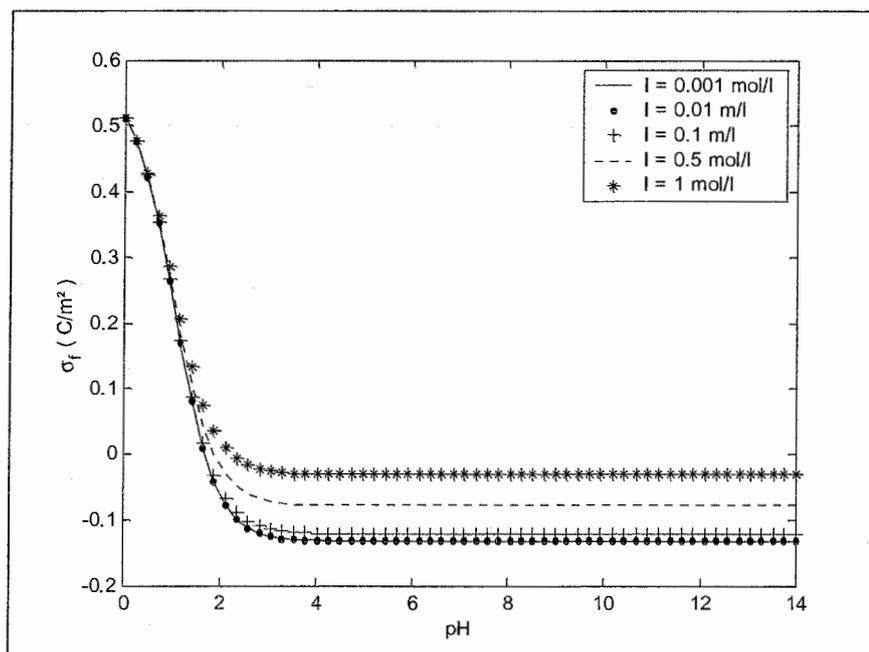


Fig. 1.15 : Evolution de la densité surfacique de charge totale nette du feuillet avec le pH pour différentes valeurs de forces ioniques

Hormis sur la plage de valeurs de pH inférieures à 3, nous constatons que l'influence de la concentration en ions  $H^+$  sur la densité surfacique de charge totale nette du feuillet est négligeable. Ce résultat est logique au regard des ordres de grandeurs des termes intervenant dans la relation (1.025). En effet, il est nécessaire d'avoir une concentration en ions  $H^+$  conséquente (i.e. un pH bas) pour contrebalancer l'influence de la force ionique, la différence entre les deux constantes d'équilibre n'étant que de deux décades.

De nombreux auteurs ont par ailleurs mis en évidence la dégradation de la structure même du feuillet d'argile lorsque celui-ci est mis en contact avec des solutions très acides (cf. Avena et De Pauli [1996], Drever et Stillings [1997], Jozefaciuk et al. [2002], Gérard et al.

[2003], Brandt et al. [2003], Temuujin et al. [2004]). Dans d'éventuels essais expérimentaux, il est donc souhaitable d'éviter de telles valeurs de pH, de sorte à préserver l'intégrité du minéral. Par contre, il apparaît clairement que pour des valeurs significatives de la force ionique, la charge nette du feuillet est directement affectée par la réaction d'adsorption du sodium.

Ce modèle simple semble donc indiquer qu'au niveau des surfaces d'échange interfoliaires seules les réactions d'adsorption du sodium jouent un rôle significatif sur la densité surfacique de charge totale nette du feuillet, rôle illustré par la figure 1.16 présentant la variation de celle-ci en fonction de la force ionique. Pour tracer cette courbe, nous avons fixé le pH à 7, de manière à ce que son influence soit négligeable.

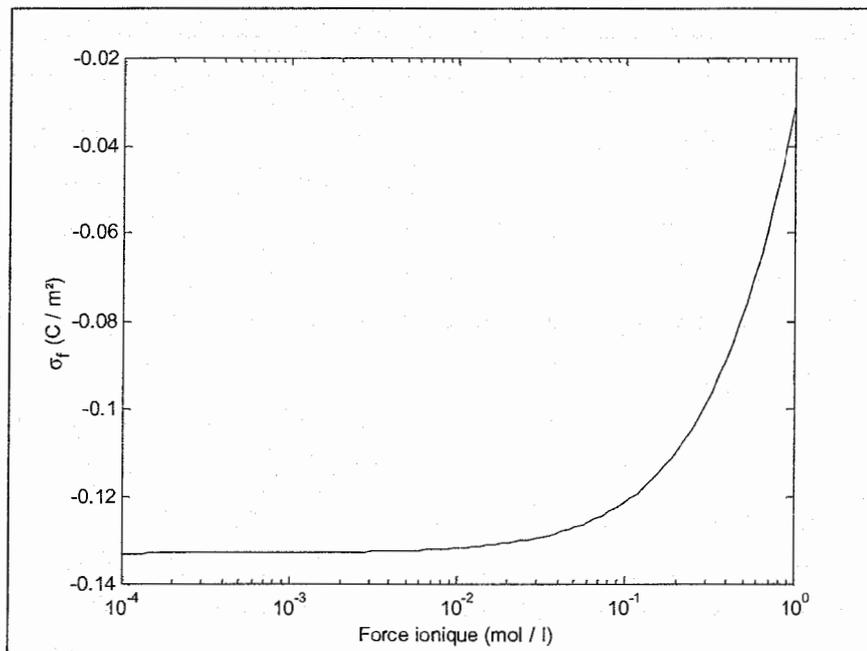


Fig. 1.16 : Evolution de la densité surfacique de charge totale nette du feuillet avec la force ionique. Le pH a été fixé à 7

L'évolution qu'illustre la figure 1.16 confirme ce qui a déjà été avancé à propos de la figure 1.15. Pour des faibles valeurs de force ionique (inférieures à  $10^{-2}$  mol/l), la densité surfacique de charge totale nette du feuillet  $\sigma_f$  demeure quasi-constante et proche de la valeur de la densité surfacique de charge structurale  $\sigma_0$ . Au delà de cette valeur seuil, l'incorporation au feuillet de charges positives suite à l'adsorption de cations  $\text{Na}^+$  fait croître significativement la charge  $\sigma_f$ . Ainsi pour une force ionique unitaire, cette dernière augmente d'un dixième de coulomb par mètre carré.

Le modèle de réaction surfacique qui vient d'être mis en place présente certaines limitations. Tout d'abord, comme tout modèle de réaction de surface, il est assujéti au choix des types de sites réactifs considérés, mais aussi à la détermination a priori des échanges chimiques possibles. Dans notre cas, nous avons restreint notre point de vue aux échanges interfoliaires seuls, ce qui nous a logiquement amenés à décrire une densité surfacique de charge totale nette du feuillet  $\sigma_f$  ne pouvant que croître à partir de la valeur structurale  $\sigma_0$ . Les expériences de titrations acido-basiques sur des suspensions de montmorillonites sodiques présentées par Wanner et al. [1994] ou encore Avena et De Pauli [1998] permettent de visualiser l'évolution de la densité surfacique de charge totale nette du feuillet  $\sigma_f$  avec le pH sous une force ionique donnée. Leurs mesures montrent clairement qu'en milieu très basique, les réactions de protonation sont telles que la densité surfacique de charge nette protonique  $\sigma_H$  devient négative. Notre modèle d'échange interfoliaire est incapable de retranscrire un tel changement, puisque ce basculement de la densité surfacique de charge nette protonique  $\sigma_H$  est la conséquence de réactions d'échanges au niveau des sites à caractère acide (capables d'accepter des électrons) situés sur les bords des feuillets, et que nous avons volontairement omis. Cette hypothèse pourra être justifiée a posteriori. En effet, la modélisation du comportement des milieux argileux gonflants qui sera développée dans les prochains chapitres s'intéresse particulièrement au phénomène de gonflement osmotique supposé prépondérant par rapport au gonflement cristallin, gonflement osmotique qui trouve son origine dans les interactions électriques sises entre les feuillets. Comme nous n'avons aucune idée sur la transmission à l'ensemble de la surface siloxane du feuillet d'une modification locale de charge due à d'éventuelles réactions à son bord, nous préférons ne prendre en considération que les échanges ayant lieu dans l'espace interfoliaire. Il nous est donc impossible de décrire une expérience de titration par le biais de ce modèle de réactions surfaciques dans l'espace interfoliaire tout comme il est absurde de chercher à comparer les valeurs de points de charge nulle autour de 2 sur la figure 1.15 avec les valeurs mesurées (pourtant similaires) par certains auteurs (Taubaso et al. [2004]).

Ce modèle simple de réactions surfaciques interfoliaires nous a apporté quelques enseignements. En effet, les influences des concentrations en ions  $H^+$  ou  $Na^+$  ne sont négligeables qu'à partir de valeurs assez fortes. Dans le cas des ions  $H^+$ , ces valeurs de concentrations sous-entendent une dégradation du feuillet, se traduisant notamment par l'apparition d'ions aluminium dans la solution.

Nous pouvons, pour conclure sur ce travail de description des interactions au niveau des surfaces interfoliaires, insister sur un point essentiel à nos yeux : le comportement de la densité surfacique de charge totale nette du feuillet en fonction des concentrations des espèces cationiques en solution est assujéti à la détermination des constantes d'équilibres. Au delà de l'hypothèse (1.028), les valeurs de ces constantes fournies par différents auteurs demeurent pour le moins disparates. Ainsi, les réactions chimiques (1.015) et (1.016) que nous avons

utilisées peuvent être combinées pour décrire une réaction d'échange entre les ions sodium et les protons :



Cette réaction est caractérisée par une constante d'équilibre  $K_{ech}$  que nous pouvons exprimer par :

$$K_{ech} = \frac{K_{H^+}}{K_{Na^+}} \quad (1.030).$$

En comparant la valeur de cette constante d'équilibre  $K_{ech}$  calculée à partir des données d'Avena et De Pauli [1998] (cf. égalités (1.026)), soit

$$K_{ech} = 10^{+1.84} \quad (1.031),$$

avec celle donnée par Wanner et al. [1994],

$$K_{ech} = 10^{+4.6} \quad (1.032),$$

nous comprenons que la connaissance des constantes d'équilibre demeure un point délicat fortement dépendant de leur protocole de détermination. Cette différence de trois ordres de grandeurs ne peut être sans conséquences sur les calculs mis en œuvre.

Pour illustrer la forte dépendance de notre modèle à la détermination de ces constantes, nous avons retracé sur la figure 1.17 la courbe de la figure 1.15 en utilisant la même valeur de la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption du sodium  $K_{Na^+}$ , mais en recalculant la valeur de la constante d'équilibre  $K_{H^+}$  à partir de la relation (1.030),  $K_{ech}$  étant donné par la valeur de Wanner et al. [1994] (relation (1.032)).

Nous avons de ce fait comme nouvelles valeurs des constantes d'équilibre :

$$\begin{cases} K_{Na^+}^{(i)} = 10^{-0.77} \text{ l/mol} \\ K_{H^+}^{(i)} = 10^{+3.83} \text{ l/mol} \end{cases} \quad (1.033).$$

Nous conservons en outre l'hypothèse (1.028).

Nous constatons immédiatement que l'augmentation de la valeur de  $K_{H^+}$  a tendance à réduire la gamme de pH pour laquelle l'influence du pH est négligeable. Ce résultat est logique puisque la valeur de cette constante d'équilibre traduit le fait que la réaction d'adsorption du proton (1.016) est nettement favorisée, et donc que son effet sur la densité surfacique de charge totale nette est visible pour des valeurs de pH plus grandes. Insistons à nouveau sur le fait que cette courbe ne peut en aucun cas être considérée comme plus réaliste que celle de la figure 1.15 en ce qui concerne les valeurs de point de charge nulle ou autres puisque notre modèle ne doit en aucun cas être confronté à des courbes expérimentales de titration.

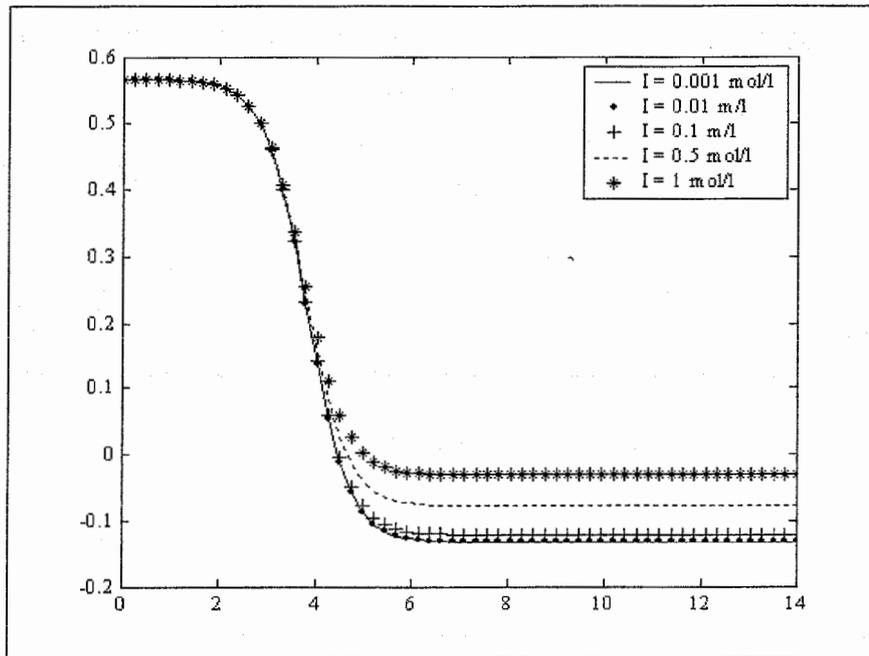


Fig. 1.17 : Evolution recalculée de la densité surfacique de charge totale nette du feuillet avec le pH pour différentes valeurs de forces ioniques

## I.5 Péroration du premier chapitre

Ce chapitre introductif, dont le but est d'offrir une vision assez large des milieux argileux, a permis de pointer les concepts physico-chimiques qui vont gouverner les phénomènes couplés qui nous intéressent. Situait notre propos dans un cadre assez général, partant de la classification des argiles, nous nous sommes ensuite concentrés sur les propriétés des smectites.

Ainsi, après quelques généralités sur les milieux poreux déformables, nous avons cherché à mettre en rapport les spécificités des argiles et leurs applications humaines. La structure multi-échelle nous a amenés à considérer ces milieux depuis leur configuration intime, configuration se traduisant par l'empilement de feuillets solides et de couches d'eau. Cette structure justifiera plus tard notre choix de géométrie simplifiée pour l'étude numérique. C'est à cette plus petite échelle que nous avons identifié le rôle clé joué par la notion de déficit de charge surfacique. Les différents mécanismes d'interaction entre la surface chargée du feuillet et les espèces en solution dans son voisinage ont été décrits. En particulier les conséquences de ces interactions ont été mises en exergue à l'aide d'un modèle simple qui sera réutilisé dans le chapitre cinquième.

Enfin, ce chapitre nous a permis de fixer les ordres de grandeurs de différentes quantités qui interviendront par la suite dans nos explorations numériques, comme par exemple la densité surfacique de charge ou les longueurs géométriques caractéristiques.

Le chapitre à venir est une parenthèse expérimentale dont le but est de rendre criant le besoin de comprendre les choses à la plus petite échelle pour interpréter les phénomènes à l'échelle d'observation du laboratoire.



## Chapitre deuxième

### Essai d'imbibition dans une poudre de bentonite

*L'expérience est le nom que chacun donne à ses erreurs.* (Wilde [1892]).

Ce deuxième chapitre a pour but essentiel de montrer au moyen d'un essai d'imbibition que toute tentative de description à l'échelle macroscopique du matériau argileux demeure vaine si elle n'intègre pas les phénomènes aux plus petites échelles. Forts des savoir-faire expérimentaux du laboratoire sur la caractérisation à l'échelle macroscopique des phénomènes de transferts hydriques dans des matériaux poreux (cf. Barataud et al. [1996,1999], Barataud [1997], Tabani et al. [2001], Rolland [2002], Rolland et al. [2003]), nous avons mis en place un essai d'imbibition en conditions œdométriques dans une poudre de bentonite MX80 afin d'essayer de dégager une caractéristique du transport de l'eau intrinsèque à ce matériau. Cette caractérisation hydrodynamique a été faite en terme de diffusivité hydraulique. L'évolution de cette dernière avec la teneur en eau est analysée à l'aide d'un modèle simple fondé sur l'analyse de la répartition de l'eau entre les différentes échelles structurelles composant le milieu (cf. Lemaire et al. [2004]). Nous verrons que cet essai expérimental ne peut suffire à décrire de façon pertinente la bentonite MX80. Il ne rend compte des phénomènes que de manière macroscopique, alors que les subtilités à l'origine des propriétés en terme de comportement mécanique et de transport trouvent leurs origines aux échelles inférieures. Néanmoins nous avons tiré de cette première approche expérimentale des enseignements qui ont motivé l'évolution de notre étude vers une modélisation propre des phénomènes aux petites échelles.

Nous décrirons d'abord cet essai expérimental en dépeignant les conditions de la manipulation.

Nous exhiberons ensuite les résultats de cette imbibition en terme d'évolutions de teneur en eau et de masse volumique sèche. Nous verrons comment utiliser ces données pour caractériser la cinétique d'imbibition par un paramètre de diffusivité hydrique. Le résultat sera discuté à la lumière de l'aspect multi-échelle du milieu.

Un modèle de transfert hydrique nous permettra d'étayer nos propos et de répondre à la question suivante : le paramètre diffusif mesuré donne-t-il accès à une spécificité intrinsèque de ce type d'argile ?

## II.1 La cellule d'imbibition et son environnement

L'essai d'imbibition dans une poudre de bentonite MX80 a été réalisé en conditions œdométriques. Ce type de conditions est fréquemment employé dans le domaine de la géotechnique (cf. Terzaghi et al. [1996]). A partir d'une carotte extraite in situ, il est possible d'avoir accès à des grandeurs rhéologiques expérimentales qui pourront être réajustées pour caractériser le terrain en question. L'approche présentée ici est toute autre. Notre volonté initiale était d'essayer de caractériser notre argile à l'aide d'un paramètre intrinsèque, indépendamment de la configuration du terrain. Nous avons donc adapté ce dispositif expérimental classique, comme le présente la figure 2.01.

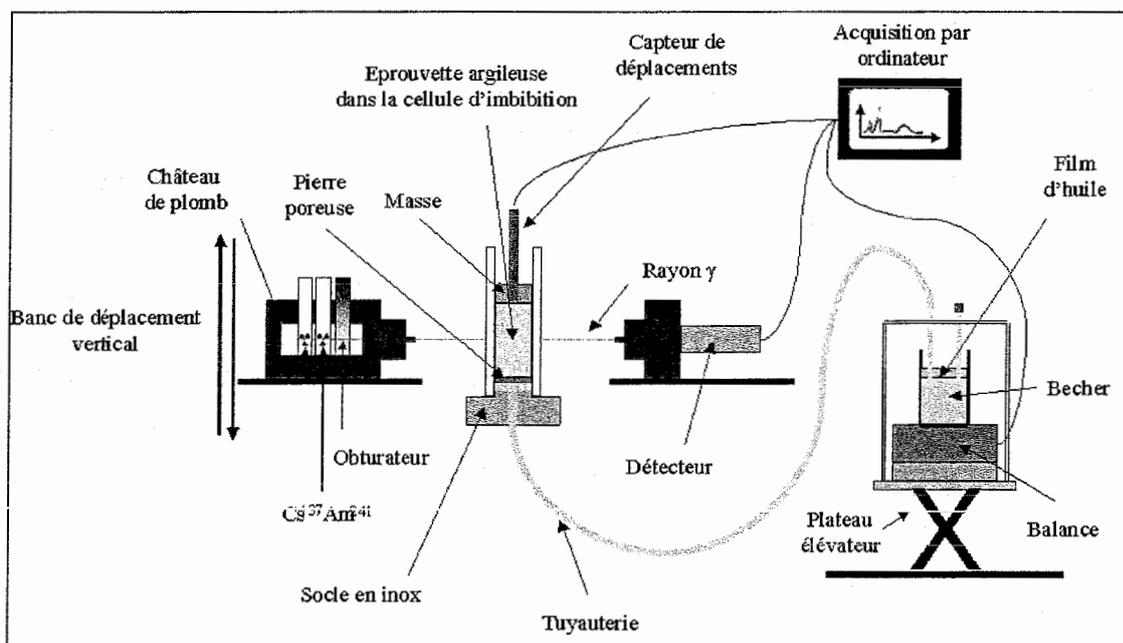


Fig. 2.01 : Schéma du dispositif expérimental

### II.1.1 La cellule d'imbibition

Siège des phénomènes qui nous intéressent, cette cellule se présente sous la forme d'un assemblage de ses différents constituants. Sa base est un socle en inox jouant le rôle de

réservoir pourvu en eau. Sur ce dernier vient s'emboîter un tube en altuglas de 6 cm de diamètre interne et de 20 cm de hauteur. Il accueille l'éprouvette argileuse et assure les conditions œdométriques de l'imbibition, à savoir un déplacement radial nul en surface latérale de l'éprouvette. Le contact entre la carotte et l'eau du réservoir est assuré par une pierre poreuse cylindrique de 6 cm de rayon et de 1 cm d'épaisseur. Cette pierre est protégée par un papier filtre placé entre elle et le milieu. D'autre part, un système de purge d'air a été mis en place pour éviter toute bulle d'air sous la pierre poreuse. L'étanchéité entre le socle et le tube est assurée par deux joints toriques graissés et de la colle de silicone. Enfin une masse de 640 g a été placée sur le haut de la carotte en guise de contrainte extérieure.

La transparence de la cellule va permettre de suivre de visu l'évolution du front d'humidification. En outre divers instruments ont été mis en place afin de pouvoir suivre quantitativement diverses grandeurs, instruments que nous présentons dans les prochains paragraphes.

### II.1.2 Le banc gammamétrique

La cellule d'imbibition est placée sur un support fixe entre deux sources radioactives ( $^{137}\text{Cs}$  et  $^{241}\text{Am}$ ) et un détecteur à scintillation fait d'un cristal d'iodure de sodium activé au thallium. Le rôle de ce détecteur est d'absorber le rayonnement gamma par excitation des atomes d'iode et de récupérer via un photomultiplicateur un signal électrique suite à la relaxation de ces derniers. L'atténuation du rayonnement gamma, caractérisant le milieu traversé par le faisceau, est ainsi mesurée. Les deux sources et le détecteur sont mobiles verticalement, permettant d'explorer en plusieurs points la cellule d'imbibition.

L'atténuation du rayon gamma suit une loi de type Beer-Lambert. Si l'atténuation due à l'air est négligée, nous pouvons écrire pour chaque source :

$$\begin{cases} N^{Am} = N_0^{Am} \exp\left[(-\mu_s^{Am} \rho_s \theta_s - \mu_w^{Am} \rho_w \theta_w)x\right] \\ N^{Cs} = N_0^{Cs} \exp\left[(-\mu_s^{Cs} \rho_s \theta_s - \mu_w^{Cs} \rho_w \theta_w)x\right] \end{cases} \quad (2.001),$$

où l'exposant  $Am$ , respectivement  $Cs$ , désigne la source d'américium, respectivement de césium,  $N_0$  le taux de comptage des photons en coups par seconde en l'absence d'échantillon,  $N$  le taux de comptage à travers la carotte argileuse,  $\mu_s$  et  $\mu_w$  les coefficients d'absorption massique du sol argileux et de l'eau,  $\rho_s$  et  $\rho_w$  les densités intrinsèques du solide et de l'eau,  $\theta_s$  et  $\theta_w$  les teneurs volumiques en solide et en eau et  $x$  l'épaisseur de la carotte traversée par le faisceau gamma.

La masse volumique sèche  $\rho_d$  et la teneur volumique en eau  $\theta_w$  sont déterminées grâce à l'équation (2.001) :

$$\rho_d = \rho_s \theta_s = \frac{\mu_w^{Cs} \ln(N_0^{Am} / N^{Am}) - \mu_w^{Am} \ln(N_0^{Cs} / N^{Cs})}{x(\mu_s^{Am} \mu_w^{Cs} - \mu_w^{Am} \mu_s^{Cs})} \quad (2.002),$$

$$\theta_w = \frac{\mu_s^{Am} \ln(N_0^{Cs} / N^{Cs}) - \mu_s^{Cs} \ln(N_0^{Am} / N^{Am})}{\rho_w x(\mu_s^{Am} \mu_w^{Cs} - \mu_w^{Am} \mu_s^{Cs})} \quad (2.003).$$

Le terme du dénominateur où interviennent les coefficients d'absorption massiques  $\mu_s$  et  $\mu_w$  est proche de zéro. Ces coefficients doivent donc être déterminés de façon très précise car une erreur de 1% sur leur estimation peut conduire à une erreur de 5% sur l'évaluation de la masse volumique sèche et de 25% sur l'évaluation de la teneur massique en eau (cf. Rolland [2002]). Plusieurs protocoles de détermination de ces coefficients d'absorption massique existent. En ce qui concerne le coefficient  $\mu_w$ , nous avons préféré à la classique méthode graphique (cf. Chemloul et al. [1997]) une méthode d'estimation de paramètres utilisant le théorème de Gauss-Markov (cf. Rolland [2002]). Nous avons ainsi obtenu pour les deux sources de rayonnement :

$$\mu_w^{Am} = 0.2040 \text{ cm}^2/\text{g} \quad (2.004),$$

$$\mu_w^{Cs} = 0.0850 \text{ cm}^2/\text{g} \quad (2.005).$$

Ces deux valeurs sont en accord avec celles fournies par diverses études (cf. Gardner et al. [1972], Ayorinde [1983], Chemloul et al. [1997], Barataud [1997], Rolland [2002]).

En ce qui concerne la détermination des coefficients d'absorption massique dans le sol, nous avons utilisé le protocole de Barataud [1997]. Pour les deux sources de rayonnement, nous déterminons :

$$\mu_s^{Am} = 0.3205 \text{ cm}^2/\text{g} \quad (2.006),$$

$$\mu_s^{Cs} = 0.0907 \text{ cm}^2/\text{g} \quad (2.007).$$

Rappelons enfin que la teneur volumique  $\theta_w$  et la teneur massique  $w$  en eau sont reliées entre elles par l'égalité :

$$w = \frac{\rho_w \theta_w}{\rho_s \theta_s} \quad (2.008).$$

### II.1.3 Le capteur de déplacement

La mesure des déformations axiales est effectuée au moyen d'un capteur de déplacement à piste résistive. Il est constitué d'une tige mobile posée sur le haut de la carotte argileuse. Le gonflement va mouvoir cette tige et le déplacement va être proportionnel à la tension de sortie  $U$ . Suite à un étalonnage, le déplacement axial  $D_a$  à l'instant  $t_1$  sera donné par la relation suivante avec une précision de  $\pm 0.05$  mm :

$$D_a = 0.48 [U(t=t_1) - U(t=0)] \quad (2.009).$$

Les déplacements axiaux sont ainsi acquis tout au long de l'essai d'imbibition.

#### II.1.4 La balance

Afin de connaître la quantité d'eau absorbée par le milieu, nous utilisons une balance placée sur un support limitant les vibrations lui-même situé sur un plateau élévateur. Le réservoir d'eau est un becher d'un litre relié au socle en inox de la cellule d'imbibition par une tuyauterie en plastique souple. Le niveau de l'eau dans ce récipient correspond au niveau de la pierre poreuse, de sorte à ce que la charge d'eau soit nulle à  $\pm 0.5$  cm. La balance pèse ainsi en continu la perte d'eau dans le réservoir au profit du milieu avec une précision de  $\pm 0.02$  g. Afin de perturber le moins possible l'ensemble et pour ne pas fausser les mesures, nous avons placé ce système de mesure sous une cloche en PVC et avons déposé une couche d'huile à la surface du réservoir pour empêcher l'évaporation naturelle de l'eau qui serait source d'erreur.

#### II.1.5 L'éprouvette argileuse

Le conditionnement de la poudre de bentonite est un élément essentiel dans la mise en œuvre de l'essai. Le matériau nous a été confié sous la forme d'une poudre grisâtre assez fine. Nous avons décidé d'effectuer l'essai d'imbibition dans ce milieu sans trop le manipuler. Après avoir ôté les rares grains macroscopiques, nous avons simplement placé la poudre de bentonite MX80 dans la cellule et nous l'avons légèrement tassée à la main. Le tableau de la figure 2.02 récapitule les différentes caractéristiques de l'éprouvette à l'instant initial.

Hauteur de l'éprouvette (mm)	Diamètre de l'éprouvette (mm)	Masse volumique sèche moyenne ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Teneur en eau massique
58.5	60.0	1.14	10.04 %

Fig. 2.02 : Inventaire des caractéristiques initiales de l'éprouvette

La mesure de la teneur en eau massique a été faite sur un échantillon en comparant les masses avant et après passage dans une étuve à  $105^\circ\text{C}$ .

L'éprouvette est donc une poudre à peine compactée restreinte au domaine que lui laisse l'œdomètre.

Nous concevons d'ores et déjà que ce milieu va présenter différentes classes de porosités qui ne vont pas jouer les mêmes rôles dans le processus d'imbibition. A l'instant initial, la base de l'échantillon est mise en contact avec l'eau du réservoir ; l'imbibition commence.

## II.2 Résultats expérimentaux de l'essai d'imbibition

Outre les informations sur le phénomène d'humidification obtenues par mesure gammamétrique, nous avons accès grâce aux instruments tels le capteur de déplacement ou la balance à de précieuses informations sur le gonflement et la prise d'eau.

### II.2.1 Masse d'eau absorbée par unité de surface

Nous présentons sur la figure 2.03 la quantité d'eau infiltrée rapportée à la surface de l'éprouvette. Il est à noter que cette courbe est une courbe corrigée. En effet la quantité d'eau mesurée par la balance est légèrement supérieure à celle obtenue en comparant les poids de l'éprouvette avant et après imbibition. Nous attribuons cet écart à l'évaporation au fil de l'essai, malgré les précautions prises (papier cellophane, salle climatisée, film d'huile à la surface...). Nous avons estimé cette vitesse d'évaporation naturelle à 0.7 g/jour .

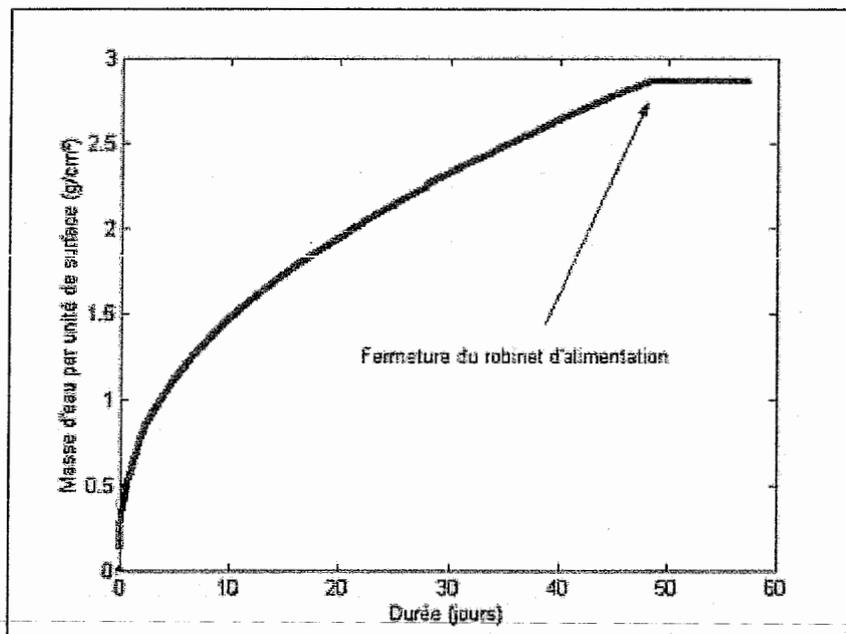


Fig. 2.03 : Evolution de la quantité d'eau par unité de surface cédée au milieu au fil de l'essai

Il faut considérer deux zones sur cette courbe. De 0 à 48.5 jours, la courbe est continûment croissante. A 48.5 jours, nous avons fermé le robinet reliant la cellule d'imbibition au becher. Le phénomène d'imbibition est alors bloqué, ce qui se traduit par le palier à  $2.865 \text{ g/cm}^2$ , valeur totale infiltrée.

Cette courbe nous renseigne sur la quantité d'eau qui a pénétré le milieu. Sa pente nous informe sur la vitesse d'infiltration. Ainsi le milieu initial qui se présente sous la forme d'une poudre sèche a-t-il absorbé une forte quantité d'eau dans les premiers jours de l'essai. La moitié de la quantité d'eau totale absorbée par le milieu l'a été dans les dix premiers jours. Nous constatons par ailleurs que l'expérience d'infiltration est loin d'être finie au moment où nous avons fermé le robinet puisque la vitesse d'infiltration est alors de  $0.27 \text{ g/cm}^2/\text{j}$ . Cette valeur avait peu changé depuis deux semaines. Néanmoins, nous avons décidé d'interrompre l'essai, jugeant qu'il mettrait une durée déraisonnable à s'achever. Après la fermeture du robinet, la vitesse d'imbibition est évidemment nulle.

Nous pouvons un peu anticiper ce que nous allons dire sur les modes de transferts hydriques. Si nous considérons en effet que les transferts dépendent directement des classes de porosité rencontrées dans le milieu, le fait qu'à partir du vingt-cinquième jour de l'essai la vitesse d'imbibition se stabilise autour d'une valeur constante peut être l'indice que le transfert hydrique s'effectue par le biais d'une classe de porosité au détriment des autres. Mais nous expliquerons de façon plus précise tout ceci par la suite.

## **II.2.2 Taux de gonflement**

Les données fournies par le capteur de déplacement vont nous permettre de tracer l'évolution du taux de gonflement avec le temps. Le taux de gonflement correspond à l'augmentation de la hauteur de l'éprouvette rapportée à sa hauteur initiale. La figure 2.04 nous présente cette évolution.

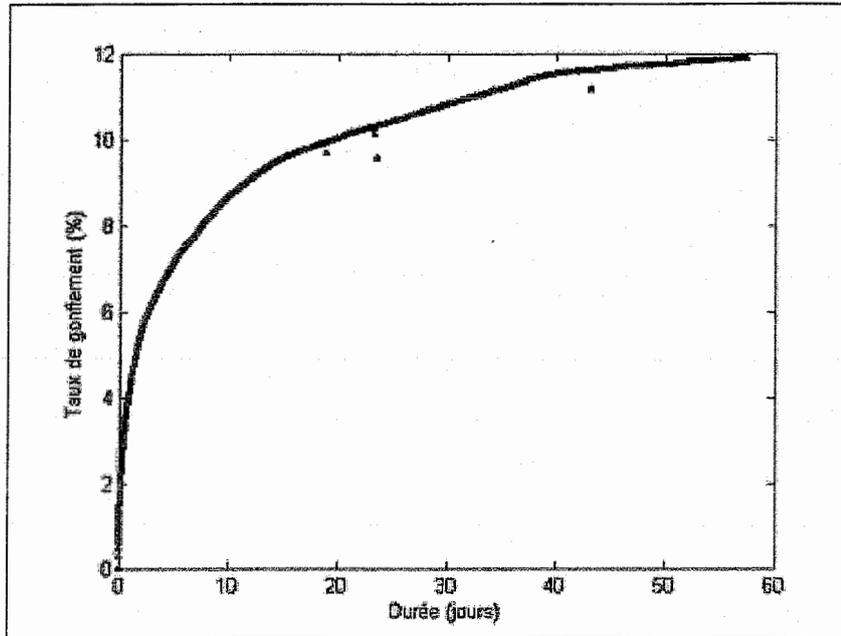


Fig. 2.04 : Evolution du taux de gonflement au cours de l'imbibition

Cette courbe présente quatre points aberrants que nous attribuons à des accidents météorologiques. Comme attendu pour un essai d'imbibition, le taux de gonflement n'a cessé de croître avec le temps, jusqu'à atteindre une valeur de 12% en fin d'essai. Par ailleurs le gonflement a eu principalement lieu durant les premiers jours de l'essai. Les deux tiers du gonflement final observé sont déjà atteints en dix jours, et les quatre cinquièmes en vingt. Les conditions œdométriques ont des conséquences directes sur le gonflement. L'empêchement des déplacements radiaux est certainement à l'origine d'une réorganisation texturale du matériau, les conditions de confinement générant des frottements aux parois.

Enfin il est important de noter qu'une légère augmentation du taux de gonflement a lieu sur la période où le robinet d'alimentation en eau est fermé. Si l'arrivée d'eau par le bas est alors bloquée, l'eau contenue dans l'argile peut tout de même poursuivre sa diffusion sous l'effet du gradient d'humidité. Le passage de l'eau des macro-pores vers les micro-pores peut ainsi conduire à ce gonflement supplémentaire.

### II.2.3 Profils initial et final

La mesure gammamétrique donne accès aux répartitions des phases liquide et solide le long de l'éprouvette argileuse. Les figures 2.05 et 2.06 présentent respectivement les profils initiaux et finaux de la masse volumique sèche et de la teneur en eau en chaque point le long de la carotte. Initialement, nous avons pu obtenir ces informations sur onze points. A la fin de

l'essai, le gonflement nous a permis d'en ajouter un douzième. Les traits horizontaux placés au-dessus de chaque profil correspondent aux hauteurs des éprouvettes.

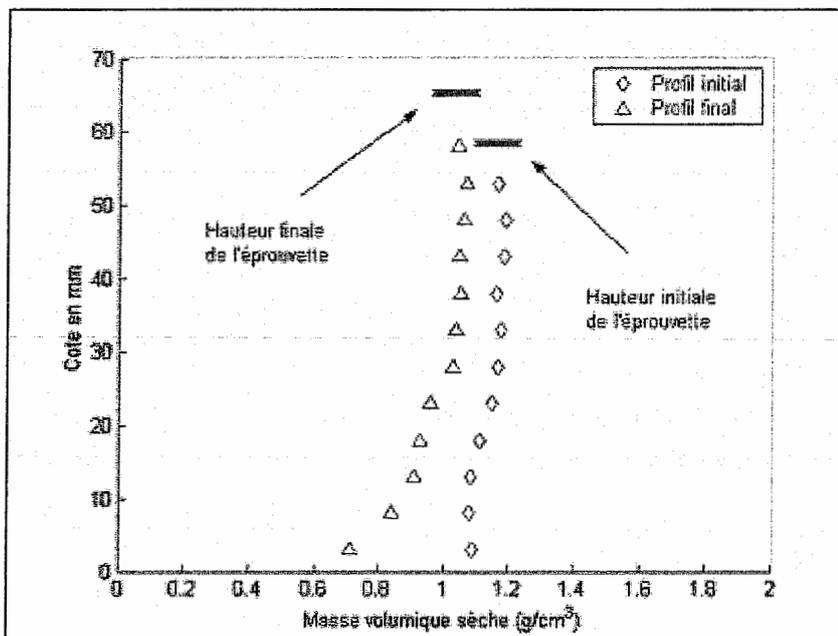


Fig. 2.05 : Profils initial et final de la masse volumique sèche

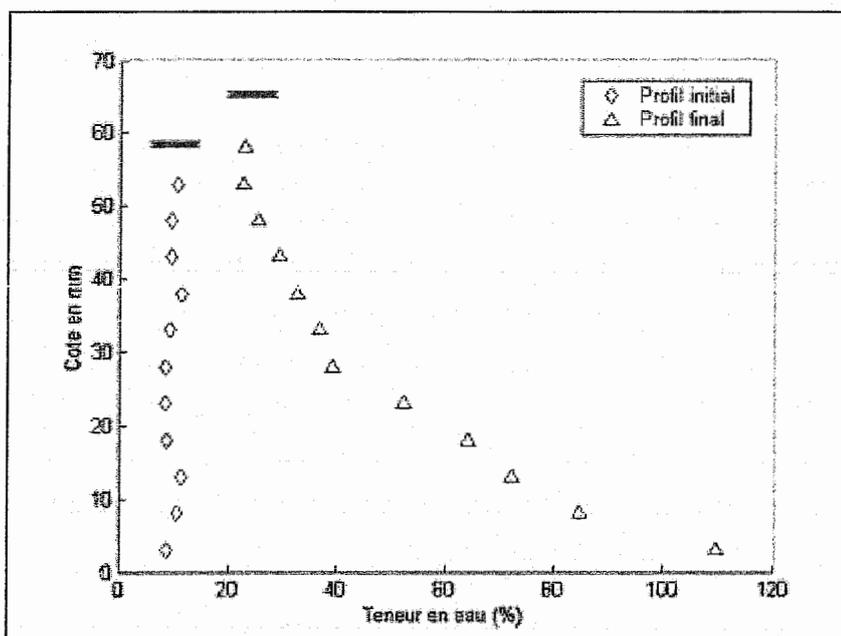


Fig. 2.06 : Profils initial et final de la teneur massique en eau

Ces deux figures suscitent plusieurs constatations.

Tout d'abord, le profil initial de la masse volumique sèche montre clairement l'influence du mode de tassement. Ce profil est peu homogène, ce qui sous-entend des variations au niveau de la méso-porosité. Le tassement s'étant effectué par le haut, il est logique que la masse volumique sèche soit plus grande en haut de l'éprouvette qu'en bas.

Une telle dispersion n'est pas visible sur le profil initial des teneurs en eau massique qui restent proches de la valeur de 10.04% obtenue par pesée d'un échantillon avant et après mise à l'étuve.

Les profils finaux nous montrent clairement que l'éprouvette est loin d'avoir une teneur en eau uniforme au moment où nous avons décidé d'interrompre l'imbibition. La quantité d'eau emmagasinée au bas de la colonne est ainsi quatre fois supérieure à celle en haut. Cette disparité quant à la répartition de l'eau dans le milieu s'accompagne d'une répartition en masse volumique qui varie évidemment en sens inverse.

Les courbes d'humidification et d'évolution de la masse volumique sèche vont nous permettre de visualiser plus finement les différences qui existent selon l'endroit de la carotte où nous nous situons.

#### **II.2.4 Courbes d'humidification**

Comme nous l'avons déjà signalé, la technique gammamétrique nous a permis d'obtenir des informations sur une douzaine de points positionnés le long de l'éprouvette. Pour des raisons de lisibilité, nous allons nous restreindre à cinq points, à savoir ceux situés à des cotes  $z$  de 3 mm, 8 mm, 13 mm, 33 mm et 53 mm.

La figure 2.07 nous expose les courbes d'humidification pour chacun d'entre eux-ci. Les résultats présentés sont lissés par une moyenne glissante sur neuf points de mesure appliquée dans le temps. Si ce procédé limite le bruit, il ne change pas l'allure des courbes.

Le temps d'acquisition des mesures doit être optimisé à la lumière de deux desiderata : description fine du processus d'humidification et précision de la mesure. Afin de suivre de façon précise le commencement des fronts d'imbibition, nous avons choisi d'effectuer des mesures toutes les 15 minutes. Au bout d'une vingtaine de jours, les modifications au sein du matériau s'effectuant de façon moins brutale, nous avons pris une mesure par heure, améliorant de ce fait la précision. Ces différences entre les temps d'acquisition en début et fin d'essai correspondent aux deux densités de points de mesure.

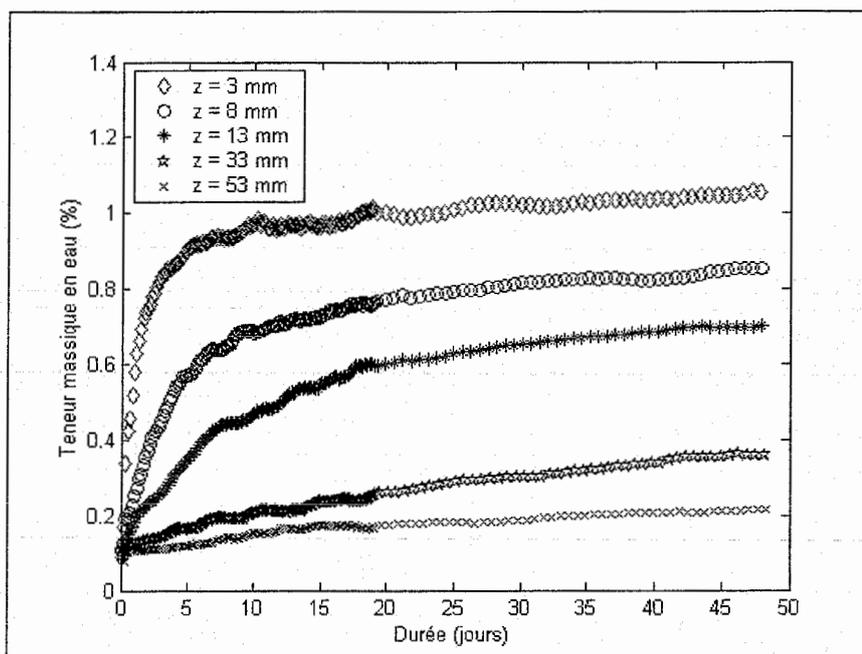


Fig. 2.07 : Courbes d'humidification à cinq points

La figure 2.07 nous apporte de précieux enseignements pour expliquer différents procédés qui jouent un rôle important dans la description de l'imbibition. Tout d'abord, l'imbibition ayant eu lieu par le bas de la colonne, il est logique de voir une plus forte absorption d'eau en bas qu'en haut. Ainsi la teneur massique en eau varie d'une valeur proche de 110% à une valeur proche de 23% en montant le long de la colonne. Cette dernière valeur qui est le double de la teneur massique en eau initiale limite fortement l'hypothèse de milieu semi-infini, hypothèse souvent adoptée pour simplifier la résolution de l'équation de transport de l'eau. Le fait que la majeure partie de l'eau introduite dans le milieu soit dans la partie basse de la carotte laisse penser que le gonflement observé macroscopiquement trouve ses origines principalement à ce niveau.

Outre cette répartition de l'eau dans le milieu, ces courbes montrent que le phénomène d'imbibition est déclenché de façon immédiate tout le long de l'éprouvette : la teneur massique en eau augmente dès le début de l'essai quel que soit le point considéré. Ce comportement est différent de la propagation d'un front d'humidité comme observé par d'autres expérimentateurs (cf. Tabani [1999], Rolland [2002]). Nous pensons que ce phénomène est dû au fait que contrairement à ces auteurs, nous avons travaillé sur des milieux de type poudre sèche. Les courbes d'humidification de Nakano et al. [1986] qui correspondent à un milieu plus proche du nôtre présentent pour le cas d'une teneur initiale en eau faible un comportement analogue. Nous proposons par conséquent d'attribuer ce comportement à la nature de notre milieu à l'état initial : dans le cas d'un matériau qui se présente sous une forme poudreuse et sèche, l'information en terme de teneur en eau est rapidement transmise le long de l'éprouvette.

### II.2.5 Evolution de la masse volumique sèche

La figure 2.08 présente l'évolution de la masse volumique sèche  $\rho_d$  de l'argile au cours de l'essai d'imbibition aux mêmes points. La même technique de moyenne glissante sur neuf points de mesure a été mise en œuvre afin de lisser ces courbes.

Ces profils d'évolution de la masse volumique sèche présentent logiquement un comportement inverse à ce qui a été décrit à l'instant : plus la quantité d'eau qui a pénétré le milieu est importante, moins la masse volumique sèche est élevée.

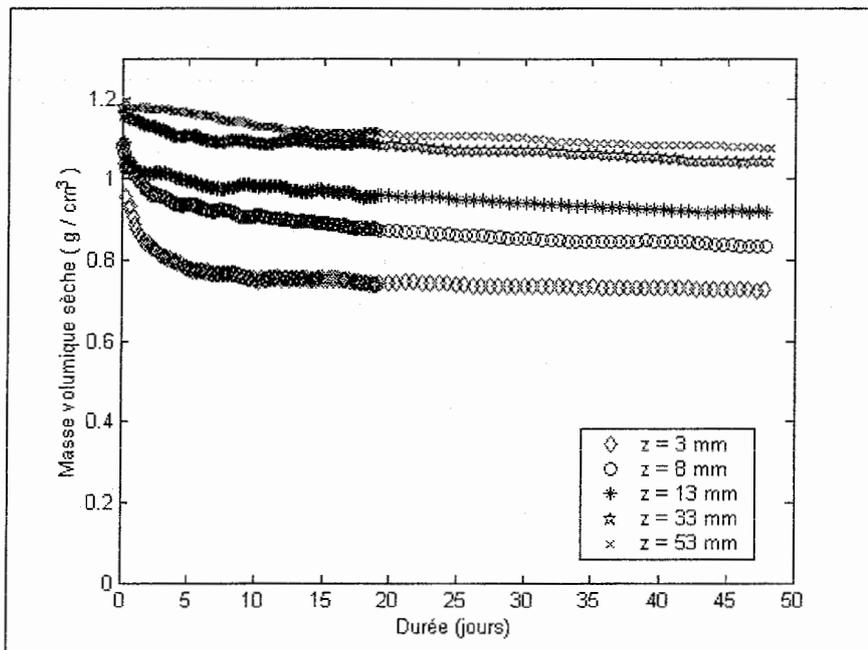


Fig. 2.08 : Evolution de la masse volumique du milieu

### II.2.6 Courbes de gonflement

Si le gonflement, comme nous le détaillerons par la suite, trouve ses origines aux différentes échelles spatiales du matériau, l'information mesurée à l'échelle du laboratoire ne peut rendre compte de la contribution de chacune d'entre elles. Traditionnellement, deux principaux modes de représentation du gonflement se sont dégagés. Le plus ancien revient à tracer l'évolution de l'indice des vides  $e$  (volume de vide sur volume de solide) en fonction de l'indice d'humidité  $\vartheta$  (volume d'eau sur volume de solide). L'autre mode de

représentation revient à tracer l'évolution du volume spécifique (inverse de la masse volumique sèche  $\rho_d$ ) en fonction de la teneur massique en eau  $w$ .

Pour notre part, nous avons choisi de représenter plus simplement l'évolution de la masse volumique sèche avec la teneur massique en eau (figure 2.09). D'autre part nous avons tracé l'évolution de la porosité totale  $\varepsilon_{tot}$  avec la teneur volumique en eau  $\theta_{tot}$  (figure 2.10), car nous utiliserons cette représentation dans la partie sur la modélisation de l'imbibition. Toutes ces représentations sont par ailleurs équivalentes. Nous avons de plus ajouté la courbe de saturation sur chacune des figures. Enfin, nous signalons que l'utilisation postérieure de ces courbes de gonflement macroscopique sera effectuée en considérant une interpolation linéaire.

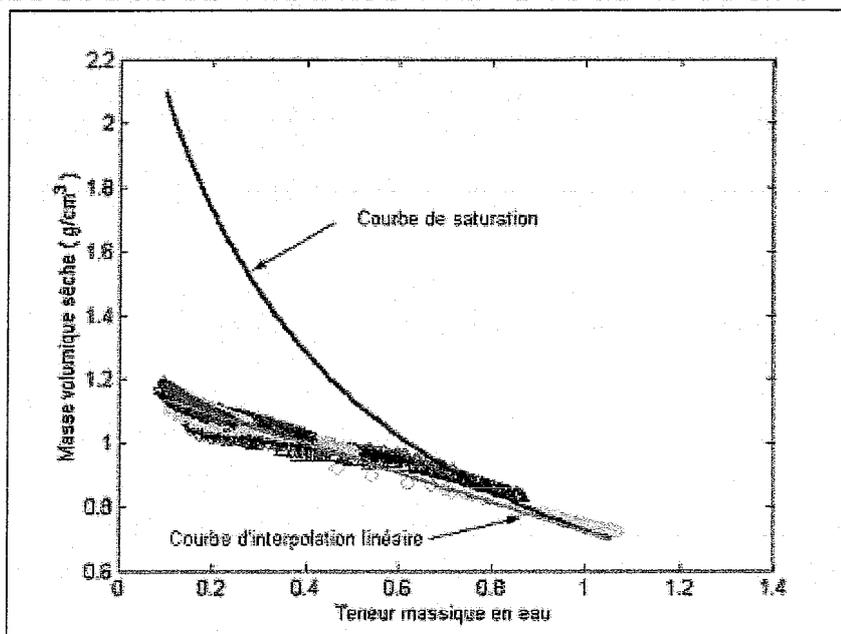


Fig. 2.09 : Courbe de gonflement, toute cotes confondues

Ces courbes obtenues en superposant les résultats pour tous les points se regroupent sur une courbe unique. Toutefois elles coupent la courbe théorique du système à deux phases, ce qui est physiquement aberrant. De telles incohérences ont déjà été rencontrées par d'autres auteurs qui travaillaient avec la technique gammamétrique (Angulo et al. [1990], Rolland [2002]). Les explications avancées par ces auteurs résident sur le fait que les incertitudes de mesures sont d'autant plus importantes que le milieu est humide. De plus, les mesures de teneurs en eau et en solide étant indépendantes, les erreurs sur chacune d'entre elles se cumulent. Enfin rien ne prouve que les coefficients d'absorption massique, éléments-clefs dans le dépouillement des données gammamétriques, ne varient pas avec la teneur en eau.

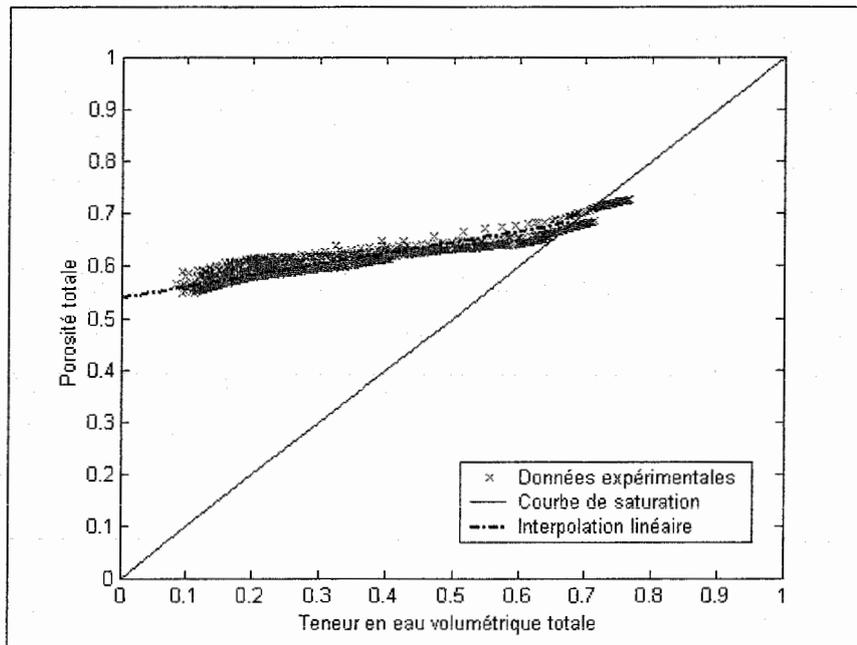


Fig. 2.10 : Courbe de gonflement en terme de porosité et de teneur volumétrique en eau

## II.3 Identification d'un paramètre de diffusivité

Sur un plan pragmatique, les différents profils que nous venons d'exhiber ne sont intéressants pour le géophysicien que s'ils permettent de dégager une caractérisation du matériau en terme de diffusivité ou de conductivité hydraulique. Cette partie a pour but d'effectuer une telle caractérisation.

### II.3.1 Les formalismes de description du mouvement

Ce paragraphe va nous permettre de présenter les équations qui décrivent le transfert d'un fluide au sein d'un milieu poreux déformable. Deux modes de description existent pour représenter les phénomènes relatifs à la cinématique des milieux continus : la méthode eulérienne et la méthode lagrangienne. S'il est avéré que la seconde est la seule adaptée à l'étude de la répartition de l'eau dans les milieux poreux gonflants (cf. Smiles [2000a, 2000b]), la première, malgré ses insuffisances théoriques, permet de mieux rendre compte des déformations du milieu (cf. Kim et al. [1999]). Nous avons choisi d'utiliser le formalisme lagrangien, seul acceptable à nos yeux pour traiter des milieux fortement déformables comme l'est la bentonite MX80. Cependant, certains résultats bibliographiques étant formulés dans un formalisme eulérien, il nous est nécessaire de formuler le passage d'un formalisme à l'autre afin de pouvoir confronter nos résultats aux leurs.

La première méthode, dite eulérienne, consiste à attacher les propriétés aux points du repère fixe que l'on a choisi. Une caractéristique physique donnée est alors définie en chaque point du repère et à chaque instant comme étant celle de la particule qui passe en ce point à cet instant.

Le formalisme lagrangien, pour sa part, consiste à attacher les propriétés aux particules, et à suivre ces particules dans leur mouvement. Les différentes grandeurs physiques sont alors des fonctions du temps, mais elles dépendent aussi de la particule que l'on a choisi de suivre. Le repérage de la particule choisie s'effectue par ses coordonnées matricules (aussi appelées coordonnées matérielles), constituées par exemple par les trois coordonnées de la position qu'elle occupe à un instant donné. Les coordonnées matérielles ne dépendent évidemment pas du temps.

Ces deux modes de description du mouvement vont donc nous mener à définir deux classes de propriétés hydriques des milieux poreux. Des travaux sur les argiles gonflantes (cf. Nakano et al. [1986], Angulo [1989], Angulo et al. [1993]) ont montré que les résultats obtenus à partir de chaque système mathématique restaient comparables, même si quelques années plus tard certains (cf. Kim et al. [1999], Perrier et al. [2002]) prendront plus de distance vis à vis de la description eulérienne des transferts dans les argiles.

### II.3.2 Modélisation du transport de l'eau, transformation de Boltzmann

En supposant la gravité négligeable et un transfert unidirectionnel axial, l'équation de diffusion de l'eau dans un référentiel lagrangien en terme de teneur en eau massique s'écrit (Philip [1968] et Smiles et Rosenthal [1968]) :

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial m} \left( D_m(w) \frac{\partial w}{\partial m} \right) \quad (2.010),$$

$D_m$  étant la diffusivité matérielle et  $m$  la coordonnée matérielle. Il est donc nécessaire de calculer cette dernière. Il est aisé de passer des coordonnées eulériennes du laboratoire aux coordonnées langrangiennes par la relation :

$$dm = \frac{\rho_d(z, t)}{\rho_s} dz \quad (2.011).$$

La coordonnée matérielle s'obtient donc en intégrant le long de la colonne cette relation. Ainsi à la cote  $z = z_0$  et à l'instant  $t = t_0$  la coordonnée matérielle  $m$  est donnée par :

$$m(z_0, t_0) = \int_0^{z_0} \frac{\rho_d(z, t_0)}{\rho_s} dz \quad (2.012).$$

Dans le cas de notre essai, nous avons supposé que les temps d'acquisition sont assez courts comparés aux temps des changements structuraux qui s'opèrent dans l'éprouvette. Ainsi la masse volumique sèche est-elle considérée constante au cours de l'acquisition complète

d'un profil. Cette hypothèse est d'autant plus prise en défaut que les processus d'humidification et de gonflement sont rapides.

L'équation (2.010) requiert deux conditions aux limites et une condition initiale. Rolland [2002] signale que des conditions de type Dirichlet sont mal adaptées car elles ne tiennent pas compte de la réalité du gonflement dans le voisinage de l'interface eau carotte qui rend impossible le maintien d'une valeur constante de teneur en eau. Le flux d'eau pénétrant le milieu étant connu en fonction du temps (cf. figure 2.03), il est plus judicieux de travailler en condition de type Neumann. Néanmoins pour des matériaux présentant une évolution de la teneur en eau dans le voisinage de l'interface fluide-milieu tendant rapidement vers une valeur asymptotique, une simplification est proposée : il semble acceptable de garder des conditions aux limites de type Dirichlet. Dans notre cas, nous constatons sur la figure 2.07 qu'au bout d'une petite semaine, la courbe située à 3 mm a atteint un état qui évolue peu par la suite. Nous nous autorisons par conséquent à utiliser une technique d'identification couplée aux conditions de Dirichlet. Ces dernières ainsi que la condition temporelle sont par conséquent (cas d'un milieu semi-infini) :

$$\begin{cases} w = w_{sat} & \text{pour } m = 0 \text{ et } t \geq 0 \\ w = w_{ini} & \text{pour } m \rightarrow \infty \text{ et } t \geq 0 \\ w = w_{ini} & \text{pour } m > 0 \text{ et } t = 0 \end{cases} \quad (2.013).$$

En effectuant une transformation de type Boltzmann avec  $\xi_m = \frac{m}{\sqrt{t}}$ , l'équation (2.010)

devient :

$$-\frac{1}{2}\xi_m \frac{dw}{d\xi_m} = \frac{d}{d\xi_m} \left( D_m(w) \frac{dw}{d\xi_m} \right) \quad (2.014)$$

avec les conditions limites associées :

$$\begin{cases} w = w_{ini} & \text{pour } \xi_m \rightarrow \infty \\ w = w_{sat} & \text{pour } \xi_m \rightarrow 0 \end{cases} \quad (2.015).$$

Cette relation (2.014) est équivalente à

$$\frac{d^2w}{d\xi_m^2} = -\frac{1}{D_m(w)} \left[ \frac{1}{2}\xi_m \frac{dw}{d\xi_m} + \frac{dD_m(w)}{dw} \left( \frac{dw}{d\xi_m} \right)^2 \right] \quad (2.016),$$

équation différentielle ordinaire du deuxième ordre. La transformation de Boltzmann nous a donc permis de simplifier le problème.

Les hypothèses sur lesquelles cette transformation repose, à savoir que les transferts sont uniquement diffusifs et que le milieu est semi-infini, ne sont a priori pas parfaitement justifiées. En pratique nous pourrions considérer que le modèle est valide si l'évolution de la teneur massique en eau en fonction de la variable de Boltzmann est la même quel que soit le point de la carotte considéré. La courbe de Boltzmann doit donc être unique.

La figure 2.11 représente la superposition des courbes de Boltzmann correspondant aux onze premiers points de notre éprouvette.

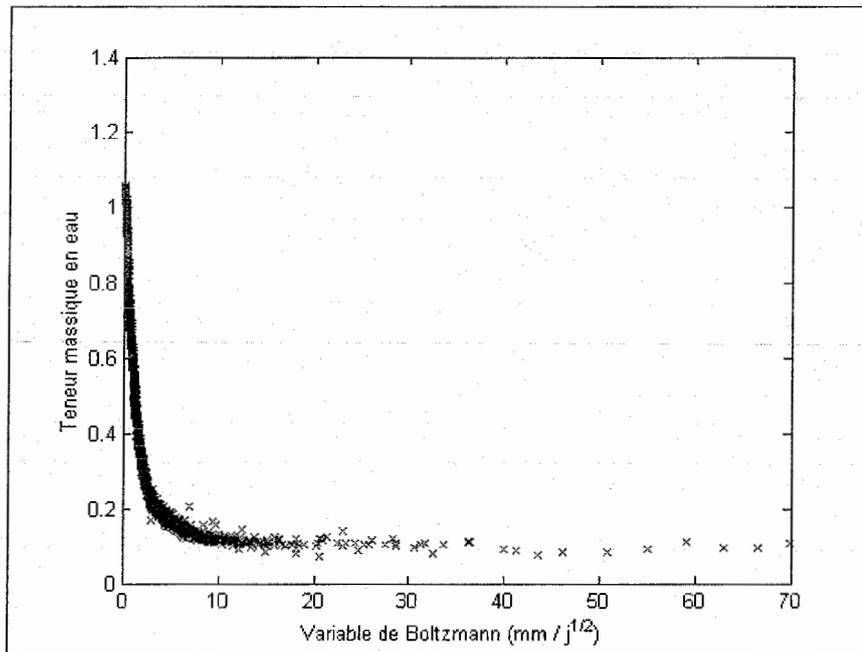


Fig. 2.11 : *Evolution de la teneur massique en eau en fonction de la variable de Boltzmann, toutes cotes confondues*

A première vue, ces courbes se superposent plutôt bien pour décrire une courbe unique, ce qui valide les hypothèses faites quant au mode de transport purement diffusif. Toutefois, nous présentons sur la figure 2.12 un agrandissement de cette courbe de Boltzmann pour les faibles valeurs de la variable de Boltzmann, c'est-à-dire pour les temps longs d'imbibition.

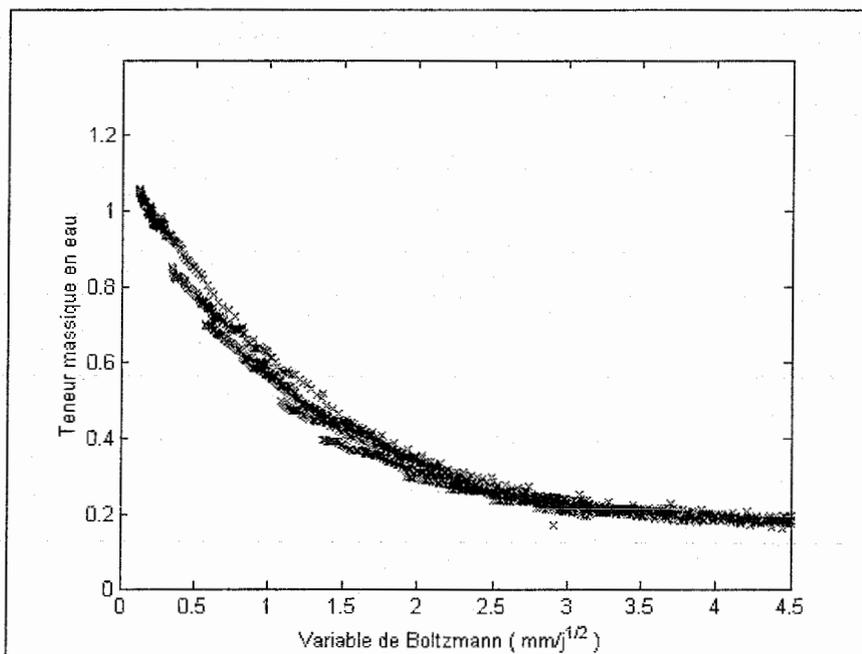


Fig. 2.12 : *Agrandissement de la courbe de Boltzmann au niveau des faibles valeurs de la variable de Boltzmann*

La superposition des courbes de Boltzmann prise en chacun de ces points est légèrement mise en défaut sur cette plage de valeurs de la variable de Boltzmann. En effet, nous constatons que la décroissance de la courbe de Boltzmann est d'autant plus forte qu'elle porte sur un point situé vers le bas de la carotte, ce qui donne à l'ensemble des courbes un aspect de « tresse ». Toutefois, si nous acceptons en première approximation l'unicité de cette courbe de Boltzmann, nous pouvons évaluer un paramètre de diffusivité matérielle pour chaque valeur de teneur massique en eau.

### II.3.3 Identification de la diffusivité matérielle par la méthode de Matano

L'objet de ce paragraphe est d'obtenir à l'aide d'une méthode dérivée de la méthode de Matano (cf. Matano [1933]) un paramètre permettant d'identifier la diffusivité matérielle du milieu.

#### *La méthode de Matano*

La méthode classique de Matano va nous permettre d'exprimer le paramètre de diffusivité matérielle à partir la courbe de Boltzmann supposée unique. En effet, pour chaque

teneur massique en eau  $w_0$ , l'équation (2.014) va nous permettre d'exprimer le paramètre de diffusivité de la manière suivante :

$$D_m(w_0) = -\frac{1}{2} \left( \frac{dw}{d\xi_m} \Big|_{w=w_0} \right)^{-1} \int_{w_{ini}}^{w_0} \xi_m(w) dw \quad (2.017).$$

La diffusivité peut par conséquent être évaluée à partir des calculs d'une surface et d'une pente sur la courbe de Boltzmann. La figure 2.13 illustre ceci.

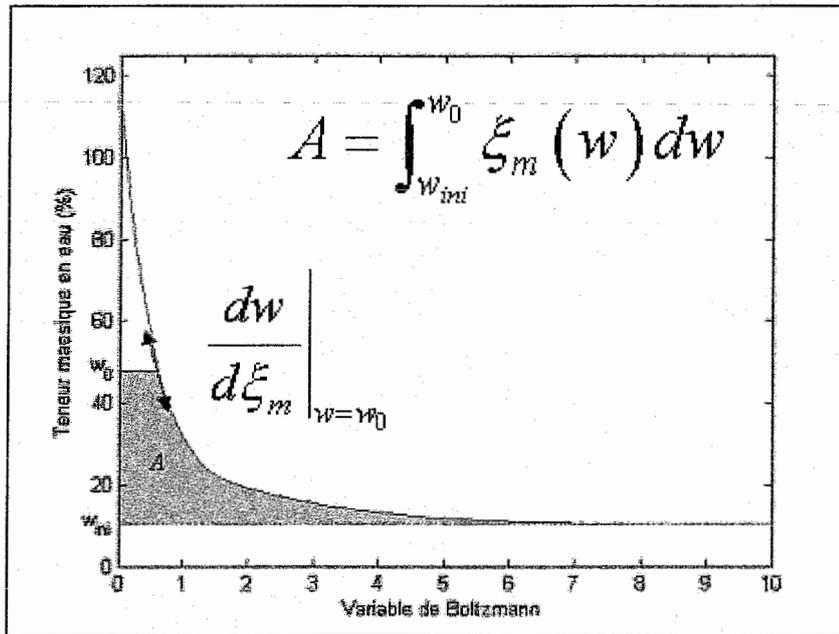


Fig. 2.13 : Illustration du principe de calcul de la diffusivité par la méthode de Matano

La précision de la méthode est sensible à deux exigences. Il faut d'une part connaître de façon précise la teneur massique en eau initiale, et d'autre part proposer une méthode pertinente d'interpolation de la courbe de Boltzmann. La connaissance de la teneur massique en eau initiale est tributaire de l'homogénéité de l'échantillon à l'état initial (qui est plus ou moins acceptable si nous nous souvenons du profil initial en terme de teneur massique en eau de la figure 2.06) et de la précision de la mesure par échantillonnage décrite au paragraphe II.1.5. Nous avons gardé comme valeur initiale de la teneur massique en eau celle fournie par la table de la figure 2.02, c'est à dire :

$$w_{ini} = 10.04 \% \quad (2.018).$$

Attardons-nous sur la méthode d'interpolation de la courbe de Boltzmann.

### Interpolation de la courbe de Boltzmann

Compte tenu de la décroissance rapide de la courbe de Boltzmann, nous proposons d'étudier deux modèles d'interpolations. Nous parlerons de modèle à fonction exponentielle si la variation de la teneur massique en eau dépend de la variable de Boltzmann selon une fonction d'interpolation du type :

$$w = w_{ini} + \sum_{k=1}^n c_k e^{-\lambda_k \xi_m} \quad (2.019),$$

et de modèle à fonction erreur si la fonction d'interpolation est cherchée sous la forme :

$$w = w_{ini} + \sum_{k=1}^n c_k \operatorname{erfc}(\lambda_k \xi_m) \quad (2.020),$$

$n$  étant l'ordre d'interpolation et les  $c_k$  et  $\lambda_k$  les coefficients d'interpolation.

L'interpolation est effectuée au moyen d'un outil de lissage fourni par la bibliothèque du logiciel Matlab®. La figure 2.14 présente l'évolution de la norme euclidienne du vecteur des résidus (écarts entre points réels et points simulés) quand l'ordre d'interpolation augmente de 1 à 10 (graphique du dessus), et ce pour chacun des deux modèles.

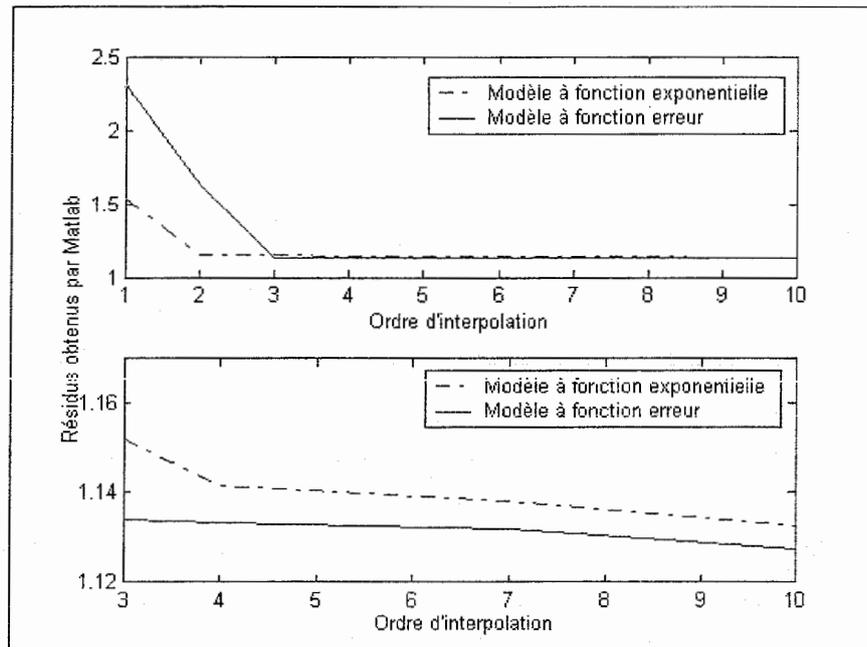


Fig. 2.14: Comparaison des deux modèles d'interpolation de la courbe de Boltzmann, la seconde courbe offre une dilatation des ordonnées

Nous constatons que si le modèle à fonction exponentielle est le meilleur pour les ordres 1 et 2, à partir du troisième ordre, c'est le modèle à fonction erreur qui approche le mieux la courbe de Boltzmann (graphique du dessous).

Cette dernière courbe nous fournit donc les indications quant au choix d'interpolation à faire. Compte tenu des faibles variations des résidus au delà d'un ordre 3 d'interpolation et des incertitudes de mesures dues à la technique gammamétrique, un tel ordre d'interpolation est suffisant. A titre informatif, la réduction des résidus entre des interpolations à l'ordre 3 et à l'ordre 50 est seulement de 2.54% pour le modèle à fonction exponentielle et de 1.96% pour le modèle à fonction erreur. Quant au choix entre les deux modèles d'interpolation, les meilleures performances du modèle à fonction erreur pour les ordres d'interpolation supérieurs à 3 vont nous faire opter pour ce dernier. A titre d'information complémentaire les valeurs des différents paramètres d'interpolation avec le modèle à fonction erreur aux ordres 3, 4 et 5 sont présentées en Annexe B (figure B.01).

### *Identification de la diffusivité matérielle*

L'application de la méthode de Matano à la courbe interpolée de Boltzmann nous permet d'identifier la diffusivité hydraulique matérielle pour chaque valeur de teneur massique en eau. La figure 2.15 présente ces identifications obtenues à l'aide du modèle à fonction erreur aux ordres 3, 4 et 5 (se référer à l'Annexe B pour connaître les coefficients d'interpolation).

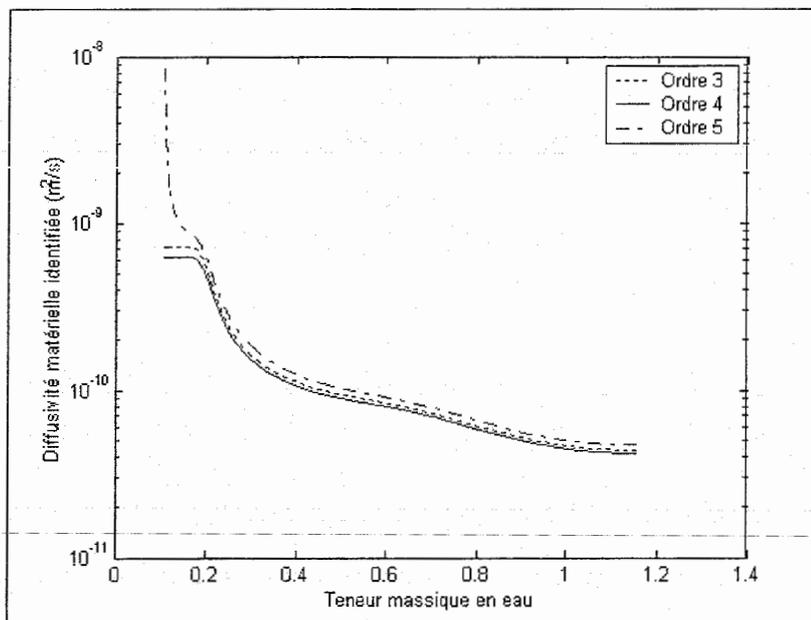


Fig. 2.15 : *Identifications de la diffusivité matérielle à divers ordres*

Avant même de commenter l'allure de ces courbes, nous allons nous attarder sur l'importance du choix de l'interpolation sur l'identification de la diffusivité matérielle.

Cette identification pour les faibles teneurs massiques en eau (de 0.1 à 0.2) est extrêmement sensible au choix de l'ordre d'interpolation, et en particulier à la façon d'approcher la valeur asymptotique sur la plage des grandes valeurs de la variables de Boltzmann, alors que pour des valeurs de teneur massique en eau supérieure à 0.2, la sensibilité à l'ordre de l'identification reste moindre.

La forte sensibilité sur la gamme de faibles teneurs en eau de la diffusivité obtenue par application de la méthode de Matano s'explique facilement en observant l'égalité (2.017). En effet l'intégrale calculée est quasi nulle tandis que l'inverse de la pente de la courbe est très grande, ce qui génère un concours de circonstances délicates. Plus prosaïquement, remarquons que la détermination des grandes valeurs de la diffusivité est forcément plus difficile puisque ce sont les zones de faible valeur de la diffusivité qui opposent la plus grande résistance au transfert. Les valeurs de diffusivité obtenues pour les faibles teneurs en eau devront par conséquent être considérées avec beaucoup de réserve.

Nous pouvons de surcroît insister sur le fait que la détermination de la teneur massique en eau initiale joue un rôle essentiel, et que de par la méthode utilisée pour atteindre cette grandeur, la position des points expérimentaux par rapport à l'asymptote sur la figure précédente, position primordiale pour l'interpolation, est fortement dépendante des précisions de mesure.

Ainsi aux faibles valeurs de teneurs en eau, la diffusivité matérielle identifiée est comprise entre  $10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s et  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s pour une interpolation aux ordres 3 et 4, alors qu'à partir d'un ordre 5, cette dernière se situe plutôt autour de  $10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s.

Pour les valeurs de teneurs massiques en eau plus importantes (supérieures à 0.2), les écarts entre les courbes demeurent faibles, et le choix de l'interpolation a peu d'incidence sur les résultats en terme de diffusivité. L'interpolation des points correspondant aux petites valeurs de la variable de Boltzmann étant plus aisée, l'estimation de la diffusivité est donc meilleure sur cette plage de teneurs en eau.

Pour la suite, nous considérerons comme courbe identifiée de la diffusivité matérielle par la méthode de Matano celle correspondant à l'interpolation par le modèle à fonction erreur à l'ordre 5 (cf. figure 2.16). Ce choix semble un bon compromis entre notre volonté de caractériser assez précisément le transport d'eau au sein du milieu argileux et les incertitudes de mesures dues notamment à la technique de spectroscopie par gammamétrie double-source.

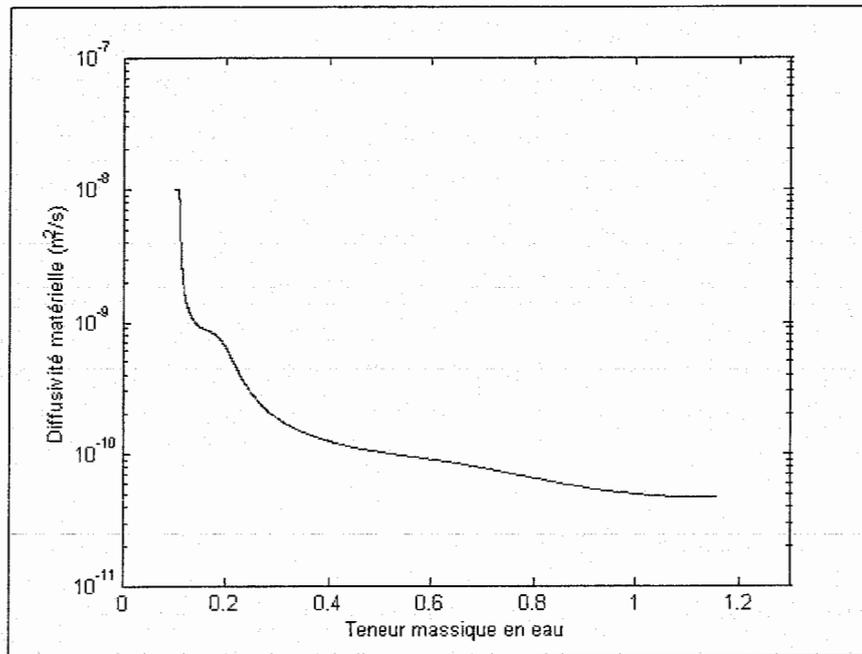


Fig. 2.16 : Diffusivité matérielle identifiée par la méthode de Matano

La diffusivité matérielle décroît lorsque la teneur en eau augmente. Pour de faibles valeurs de teneur massique en eau (de 0.1 à 0.2), elle varie entre  $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$  et  $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  tandis que pour des valeurs plus grandes (au delà de 1) elle se situe autour de  $5.10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Cette décroissance est assez surprenante et sera discutée ultérieurement. Pour l'instant, nous allons vérifier ce résultat à l'aide d'autres méthodes d'identification.

### II.3.4 Autres méthodes d'identification de la diffusivité matérielle

La méthode de Matano est une méthode classique qui permet de définir une valeur de diffusivité pour chaque valeur de teneur en eau. Certains auteurs (cf. Rolland et al. [2003]) préfèrent accéder à ce paramètre par d'autres moyens. L'utilisation de l'équation différentielle ordinaire du deuxième ordre (2.016) permet, sous réserve de s'être donné un modèle explicite de diffusivité matérielle, de calculer la dérivée de cette dernière par rapport à la teneur en eau massique (cf. Barataud et al. [1996]). Cependant peu de modèles de diffusivités matérielles ont été proposés. Signalons le modèle suggéré par Knight et Philip [1974] :

$$D_m(w) = \frac{C1}{(C2-w)^2} \quad (2.021),$$

où  $C1$  et  $C2$  sont des paramètres du modèle. Un autre modèle calqué sur le modèle exponentiel de Gardner et Mayhugh [1958] a été suggéré par Smiles [1976] :

$$\ln(D_m(w)) = C3 + C4 w \quad (2.022),$$

où  $C3$  et  $C4$  sont des paramètres du modèle. Il est à remarquer que contrairement au premier modèle, celui-ci n'a pas de fondement théorique. Smiles l'a simplement proposé au regard de ses résultats expérimentaux. Toutefois Tabani et al. [2001] ou encore Rolland et al. [2003] l'ont utilisé pour décrire leurs essais expérimentaux et ont montré qu'il répond de façon correcte au problème d'imbibition dans les des sols gonflants saturés ou non.

Nous avons ainsi utilisé cette méthode d'identification du paramètre de diffusivité. A chaque point de mesure nous avons adopté la démarche de ces auteurs afin de trouver les paramètres du modèle correspondant à la relation (2.014). Nous avons donc à identifier pour chaque cote  $z = z_i$  un diffusivité matérielle correspondante  $D_m^i$  telle que :

$$D_m^i(w) = a_i e^{b_i w} \quad (2.023),$$

les  $a_i$  et  $b_i$  étant des paramètres à déterminer.

La technique de résolution par méthode inverse à partir de la courbe de Boltzmann utilisée est celle de Barataud [1997]. En annexe B sont donnés les paramètres du modèle (2.023) pour trois points de la carotte argileuse (figure B.03).

Les figures 2.17 et 2.18, respectivement 2.19 et 2.20, confrontent les courbes expérimentales et simulées pour le point le plus bas ( $z = 3$  mm), respectivement le point au milieu de la carotte ( $z = 33$  mm).

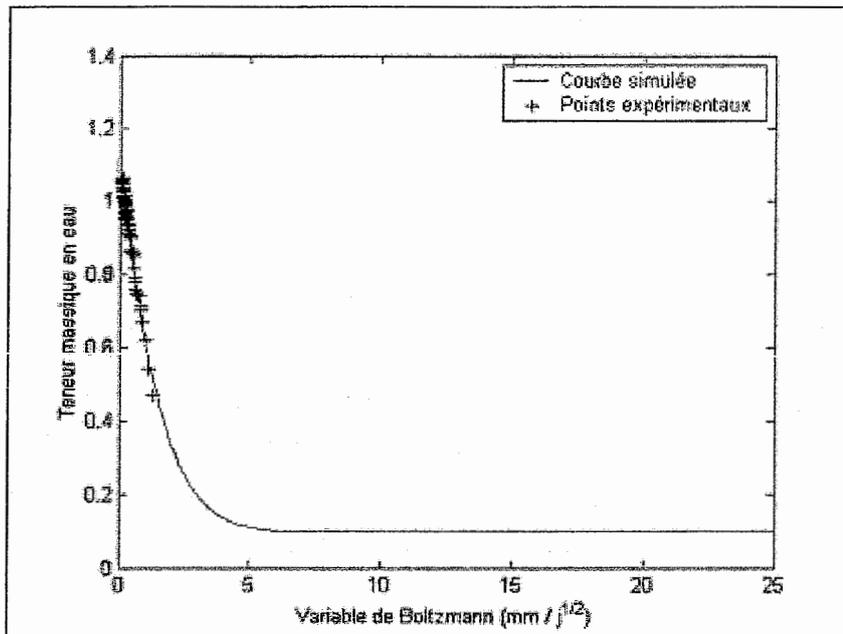


Fig. 2.17 : Confrontation entre simulation et expérience pour les courbes de Boltzmann à  $z = 3$  mm

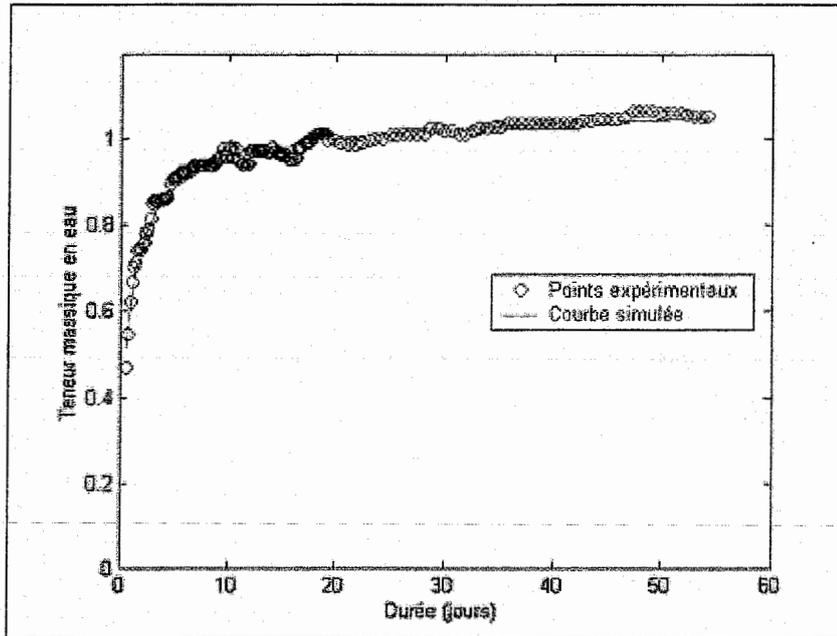


Fig. 2.18 : Confrontation entre simulation et expérience pour les courbes d'humidification à  $z = 3 \text{ mm}$

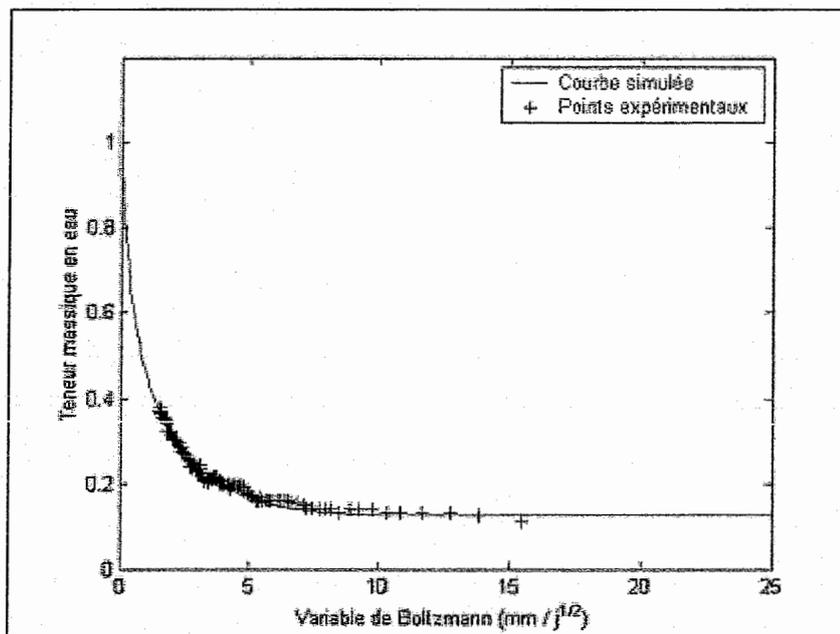


Fig. 2.19 : Confrontation entre simulation et expérience pour les courbes de Boltzmann à  $z = 33 \text{ mm}$

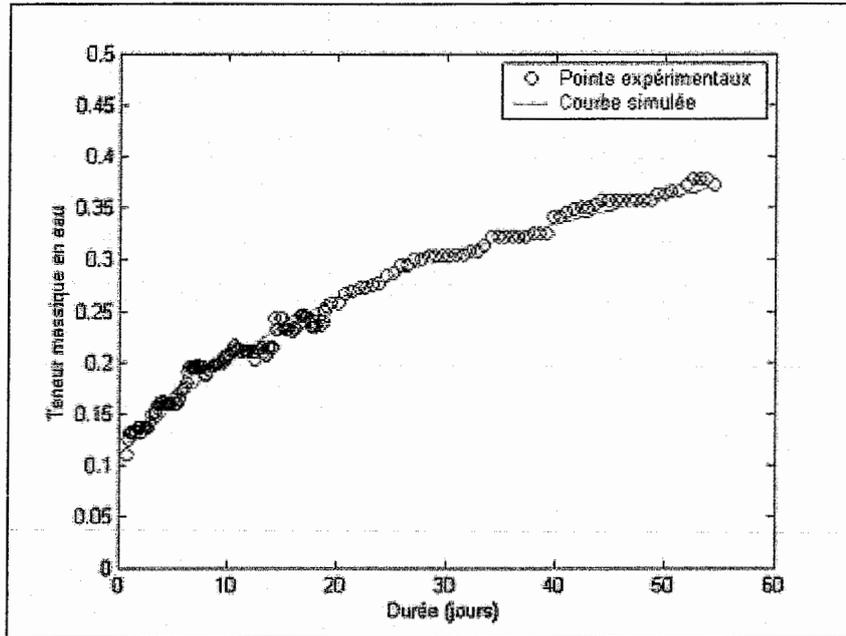


Fig. 2.20 : Confrontation entre simulation et expérience pour les courbes d'humidification à  $z = 33 \text{ mm}$

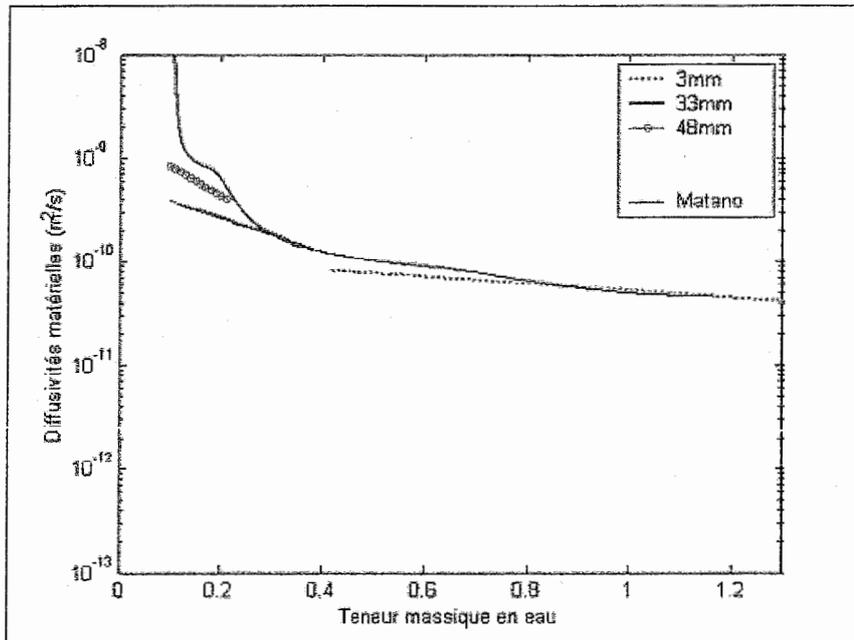


Fig. 2.21 : Evolution de  $D_m$  en fonction de la teneur massique en eau (identification par un modèle de Smiles et méthode de Matano)

Les simulations par le modèles retranscrivent bien le comportement des courbes expérimentales. Pour chacun des points de l'échantillon, nous avons été capables de déterminer une valeur de diffusivité évoluant avec la teneur massique en eau selon le modèle de Smiles. Les valeurs obtenues sont représentées sur la figure 2.21. Nous avons superposé sur cette figure la variation de la diffusivité matérielle obtenue par la méthode de Matano (cf. figure 2.16). Nous avons identifié la diffusivité matérielle autant de fois qu'il y a de points de mesure, mais restreignons notre présentation aux trois points caractéristiques déjà mentionnés. Ainsi sont tracées les portions d'exponentielle correspondant aux plages de teneurs en eau massiques explorées pour les trois points.

Les diffusivités identifiées à partir du modèle de Smiles, bien qu'elles aient tendance à être un peu plus faibles, sont assez proches de la diffusivité identifiée par la méthode de Matano. Seule la zone des faibles teneurs massiques en eau (inférieures à 0.2) pose problème, puisque le modèle de Smiles sous-estime fortement ce paramètre en comparaison de la méthode de Matano. Nous avons déjà signalé la difficulté à identifier par cette dernière méthode la diffusivité matérielle sur cette plage de teneurs massiques en eau (cf. figure 2.15).

La diffusivité identifiée résulte d'une description des phénomènes dans un formalisme lagrangien, afin de prendre en compte la déformabilité du milieu. Cette diffusivité est définie par Philip [1969d] comme le produit de trois termes :

$$D_m(w) = K_{w/s} \frac{\rho_w \rho_d}{\rho_s^2} \frac{d\psi_w}{dw} \quad (2.024),$$

$K_{w/s}$  étant la conductivité hydraulique liée à la phase solide et  $\psi_w$  le potentiel matriciel, exprimé en terme de hauteur de colonne de liquide.

Par la suite, nous mettrons de côté les diffusivités identifiées par le modèle de Smiles pour nous référer uniquement au paramètre identifié par la méthode de Matano (cf. figure 2.16).

### ***Quelques précisions sur les différentes grandeurs de mesure de la quantité d'eau***

Si jusqu'à présent nous avons travaillé de façon quasi exclusive avec la teneur massique en eau (masse d'eau sur masse de solide), il est fréquent d'utiliser la teneur volumique en eau (volume d'eau sur volume total) ou l'indice d'humidité (volume d'eau sur volume de solide). La figure 2.22 présente l'évolution de ces deux dernières grandeurs en fonction de la première. Nous pourrions ainsi tracer l'évolution de la diffusivité matérielle en fonction de l'une de ces trois grandeurs par le biais de ces courbes.

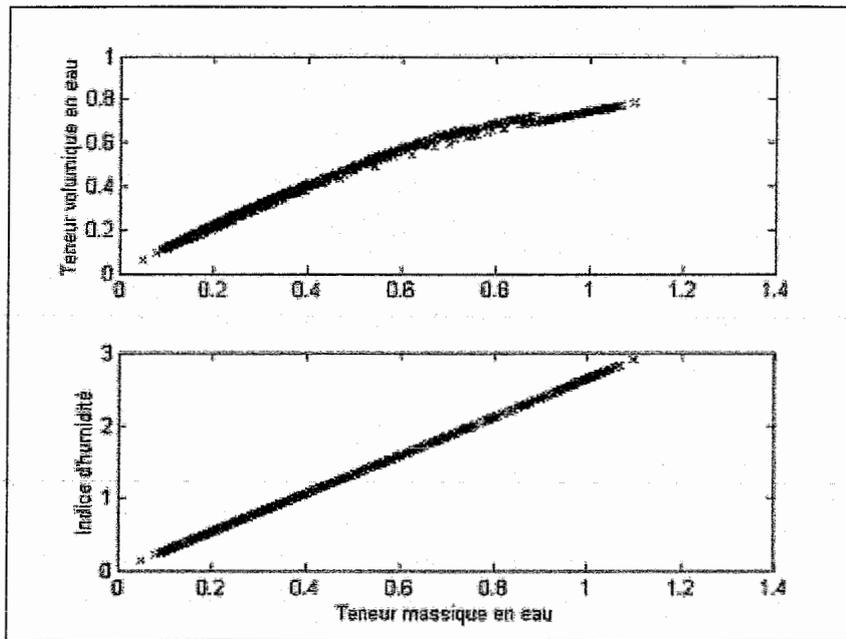


Fig. 2.22 : Relations entre les différentes grandeurs de mesure de la quantité d'eau

### II.3.5 Discussion sur la valeur de diffusivité matérielle obtenue

#### *Concordance avec des travaux analogues*

Si nous nous représentons le problème de diffusion de l'eau au sein de l'échantillon comme étant régi par la compétition entre une diffusivité à la microéchelle et une diffusivité entre les grains d'argile, nous réalisons quelles peuvent être les conséquences de ce phénomène de colmatage progressif des grands pores sur les transferts hydriques.

C'est cette sorte de compétition entre les échelles qui pourrait expliquer l'allure de notre courbe de diffusivité avec la teneur en eau. En effet, s'il est fréquent de trouver des courbes donnant une évolution croissante de la diffusivité avec la teneur en eau (cf. Roland et al. [2003]), le cas inverse existe aussi. Citons par exemple les travaux d'infiltration de Smiles [1974], de Nakano et al. [1986], de Börgesson et al. [2001] réalisés sur des bentonites ou encore d'Angulo et al. [1993] pour un mélange limon-bentonite. Ces expérimentations présentent des allures comparables aux nôtres en terme de diffusivité matérielle, puisque celle-ci décroît avec la teneur en eau.

### *Quelques indications sur l'échelle pertinente du transport*

En supposant que l'eau pénètre de façon quasi-instantanée au sein des grains générant leur gonflement au détriment des espaces intergranulaires, les transferts d'eau, plus rapides au travers de la mésoporosité qu'au travers de la microporosité, vont être brutalement réduits. Un argument en faveur de cette intuition serait de savoir à quelle longueur caractéristique correspond l'ordre de grandeur de la diffusivité que nous mesurons.

Si nous considérons un milieu fait de sphères dures empilées, nous pouvons regarder comment varie la diffusivité avec le diamètre des billes. Pour savoir quels sont les ingrédients de ce modèle, le lecteur est prié de se reporter au paragraphe suivant.

La difficulté est que le modèle est établi dans le cadre d'une description eulérienne du mouvement, et que toute comparaison avec une diffusivité matérielle est aventureuse. Toutefois, en se souvenant de la définition de la diffusivité hydraulique  $D_{w/o}$  qui intervient dans l'équation de Richards (cf. Raats [2001])

$$D_{w/o}(w) = K_{w/o} \frac{\rho_w}{\rho_d} \left( \frac{d\psi_w}{dw} \right) \quad (2.025),$$

$K_{w/o}$  étant la conductivité hydraulique, nous pouvons au moyen de cette équation et de l'équation (2.024) relier diffusivité matérielle et diffusivité hydraulique :

$$D_{w/o}(w) = \frac{\rho_s^2 K_{w/o}}{\rho_d^2 K_{w/s}} D_m(w) \quad (2.026).$$

Le problème est de connaître le rapport entre les conductivités. Si nous nous référons aux valeurs de ce rapport données par Nakano et al. [1986] ou encore Angulo et al. [1993], l'inverse de ce rapport varie entre 1 et 3 pour un indice d'humidité allant de 0 à 1. Nous considérerons par conséquent pour simplifier les choses que ce rapport reste un  $O(1)$ . Par suite nous pouvons avoir un ordre de grandeur de la diffusivité hydraulique à partir des valeurs de diffusivité matérielle présentées sur la figure 2.16.

La diffusivité hydraulique est ainsi de l'ordre de  $5.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  pour des conditions assez humides (pour une teneur massique en eau grande devant 0.2), et proche de  $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  pour des conditions plutôt sèches (pour une teneur massique en eau petite devant 0.2).

Nous pouvons par conséquent utiliser un modèle de transferts hydriques dans un lit de sphères dures pour estimer une taille de bille. Ce travail nous mène à un diamètre de bille de l'ordre de  $5.10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ . Une telle dimension caractéristique nous fait penser que l'échelle à laquelle se produisent les transferts est plus petite que la mésoéchelle : l'eau ne semble pas être véhiculée par la porosité entre les grains.

Nous allons à présent montrer comment est établi le modèle simple qui a permis d'aboutir à une telle interprétation. Ce modèle repose sur l'idée que l'eau s'infiltrant passe de façon immédiate dans le grain de manière à ce qu'il gonfle et colmate ainsi la mésoporosité.

## II.4 Modélisation de la distribution de l'eau dans le milieu

Le but de ce paragraphe est de décrire la répartition de l'eau au sein du milieu et de regarder les conséquences de cette répartition sur les transferts.

### II.4.1 Estimation de la diffusivité hydraulique à l'intérieur et entre les grains

Le modèle théorique simple présenté ici est un modèle de transport de masse au travers d'un milieu à deux porosités et intègre la notion de gonflement de celui-ci (cf. Lemaire et al. [2004]).

#### *Modèle géométrique à double-porosité*

En gardant à l'esprit l'organisation texturale de la bentonite et les ordres de grandeur des échelles caractéristiques présentés au chapitre précédent (cf. figure 1.13), nous allons considérer le milieu comme étant formé d'une phase fluide  $\beta$  (mélange air/eau dans l'espace entre les grains d'argile) et d'une phase dispersée  $\alpha$  faite de sphères poreuses identiques (les grains d'argile saturés en eau). La figure 2.23 schématise cette situation.

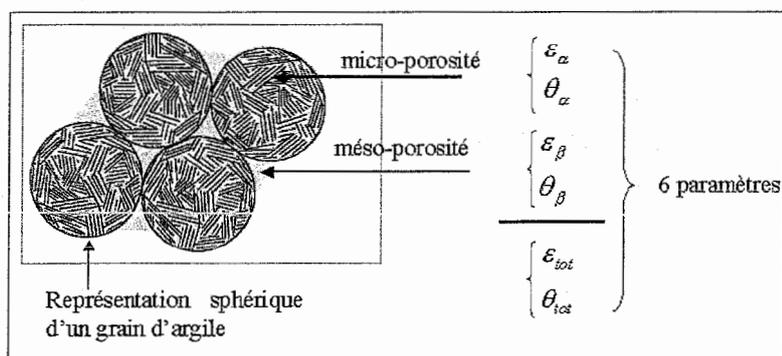


Fig. 2.23 : Représentation des grains argileux par des sphères

Ces considérations géométriques vont faire apparaître six paramètres descriptifs correspondant aux différentes échelles :

- $\varepsilon_\alpha$  et  $\theta_\alpha$  : micro-porosité (volume des pores dans le grain sur volume du grain) et teneur volumique en eau à l'intérieur du grain (volume d'eau contenue dans les micro-pores sur volume du grain).
- $\varepsilon_\beta$  et  $\theta_\beta$  : méso-porosité (volume des pores entre les grains sur volume total) et teneur volumique en eau entre les grains (volume d'eau contenue dans les méso-pores sur volume total).
- $\varepsilon_{tot}$  et  $\theta_{tot}$  : porosité totale et teneur en eau volumique totale.

### Transport dans la méso-porosité

Le mécanisme de transport de l'eau dans la mésoporosité est d'origine capillaire. La diffusivité à cette échelle  $D_{meso}$  est donc donnée par :

$$D_{meso} = \frac{KK_{rw}}{\varepsilon_\beta \mu_w} \left( -\frac{\partial P_{cap}}{\partial s_\beta} \right) \quad (2.027),$$

$K$  étant la perméabilité,  $K_{rw}$  la perméabilité relative,  $\mu_w$  la viscosité de l'eau,  $P_{cap}$  la pression capillaire et  $s_\beta$  le degré de saturation des méso-pores,

$$s_\beta = \frac{\theta_\beta}{\varepsilon_\beta} \quad (2.028).$$

La perméabilité du milieu sera donnée par le modèle de Kozeny-Carman pour le lit de sphères dures :

$$K = \frac{\varepsilon_\beta^3 d_g^2}{P_T (1 - \varepsilon_\beta)^2} \quad (2.029),$$

où  $d_g$  est le diamètre du grain d'argile (environ  $10^{-5}$  m) et  $P_T$  est un paramètre lié à la tortuosité du milieu, paramètre dont une valeur usuelle est

$$P_T = 180 \quad (2.030).$$

La perméabilité relative est quant à elle identifiée à l'aide d'un modèle de type Brooks et Corey [1964] :

$$K_{rw} = s_\beta^k \quad (2.031),$$

où  $k$  est un scalaire souvent fixé égal à 3, ce que nous faisons. L'expression de la pression capillaire  $P_{cap}$  en fonction du degré de saturation  $s_\beta$  correspond au modèle semi-empirique de

Leverett :

$$P_{cap} = \sigma f(s_\beta) \left( \frac{\varepsilon_\beta}{K} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.032),$$

$\sigma$  étant la tension superficielle de l'eau et  $f(s_\beta)$  la fonction de Leverett. Udell [1985] propose comme expression de cette dernière un polynôme d'ordre trois :

$$f(s_\beta) = 1.417(1-s_\beta) - 2.120(1-s_\beta)^2 + 1.263(1-s_\beta)^3 \quad (2.033).$$

Cet ensemble d'équations de (2.027) à (2.033) permet donc de donner un ordre de grandeur de la diffusivité hydraulique correspondant au transport capillaire (sous réserve de se donner un ordre de grandeur de la saturation  $s_\beta$ ) :

$$D_{meso} \approx 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \quad (2.034).$$

Cette évaluation de la valeur de la diffusivité hydraulique se référant à l'échelle mésoscopique peut être mise en relation avec la valeur de la diffusivité hydraulique identifiée expérimentalement correspondant aux faibles teneurs en eau, soit en d'autres termes au début du processus d'imbibition. Par ailleurs, sachant que la distance caractéristique du transport à la mésoéchelle est la hauteur de l'échantillon argileux  $L_{ech}$  (cf. figure 2.02), nous pouvons évaluer un temps  $t_{meso}$  correspondant à la montée capillaire :

$$t_{meso} \approx \frac{L_{ech}^2}{D_{meso}} 10^4 \text{ s} \quad (2.035).$$

Ce dernier résultat doit être comparé à l'échelle temporelle de l'essai d'imbibition (cf. figure 2.07), c'est à dire environ sept semaines. La différence entre ces deux durées nous amène donc à dire qu'une représentation du transport de l'eau dans notre bentonite par montée capillaire est insuffisante. Nous devons inévitablement améliorer notre description en prenant en compte les phénomènes à l'échelle du micro-pore et en particulier l'eau qui se trouve dans les grains.

### *Transport dans la méso-porosité*

Nous allons considérer les grains comme étant saturés. La taille des micro-pores  $a$ , par hypothèse, approximativement la même taille que l'espace entre les feuillets, ce qui nous permet de prendre comme distance caractéristique de l'échelle du pore dans le grain la distance interfoliaire.

Nous pouvons écrire l'équation de conservation de la masse dans le grain :

$$\frac{\partial \varepsilon_\alpha}{\partial t} = -\nabla \cdot \langle \mathbf{v} \rangle \quad (2.036),$$

$\langle \mathbf{v} \rangle$  étant la vitesse moyenne du fluide. L'équilibre mécanique s'écrit :

$$\pi_G + P_w = \text{const} \quad (2.037).$$

Dans cette dernière équation, les termes de contraintes de contact ont pu être mis de côté conformément au cadre de l'expérience de Low [1987] à charge mécanique constante.

Cet équilibre traduit la répartition de l'action supposée constante de la contrainte extérieure appliquée par le biais d'une masse placée sur l'échantillon argileux en effets sur la pression du fluide  $P_w$  dans la mésoporosité et sur la pression de gonflement  $\pi_G$ .

Cette dernière relation peut être modifiée en :

$$\frac{\partial \pi_G}{\partial t} = -\frac{\partial P_w}{\partial t} \quad (2.038).$$

Par ailleurs l'expression de la contrainte moyenne totale sur le fluide  $\sigma_w$  dans le cas où les particules solides ne sont pas en contact (les effets élastiques pouvant être ainsi négligés)

$$\sigma_w = -\varepsilon_\alpha P_w - \pi_G \quad (2.039)$$

va nous permettre d'exprimer le terme de gauche intervenant dans l'équation (2.036) :

$$\frac{\partial \varepsilon_\alpha}{\partial t} = \frac{1}{P_w} \left( (1 - \varepsilon_\alpha) \frac{\partial P_w}{\partial t} \right) \quad (2.040).$$

Le terme de droite, quant à lui, est déterminé à l'aide d'une loi de Darcy :

$$\langle \mathbf{v} \rangle = -\frac{K_p}{\mu_w} \nabla P_w \quad (2.041),$$

$K_p$  étant un coefficient avec la dimension d'une perméabilité. Ainsi l'utilisation de ces deux dernières équations dans la relation (2.036) permet de faire apparaître la diffusivité hydraulique caractérisant le transport à l'intérieur des grains :

$$D_{micro} = \frac{K_p}{\mu_w (1 - \varepsilon_\alpha)} P_w \quad (2.042).$$

Par la suite (cf. figure 3.07), nous déterminerons un ordre de grandeur du coefficient  $K_p$ , ce qui aboutit à une estimation de la diffusivité hydraulique dans les micro-pores :

$$D_{micro} \approx 5.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad (2.043).$$

En considérant cette fois-ci comme échelle caractéristique du transport la taille du grain ( $d_g \approx 10 \mu\text{m}$ , cf. figure 1.13), cette valeur de diffusivité mène à un temps caractéristique du transport à la micro-échelle

$$t_{micro} \approx 0.1 \text{ s} \quad (2.044).$$

Une comparaison des temps caractérisant le transport aux deux échelles retenues (cf. relations (2.035) et (2.044)) semble indiquer que l'eau pénètre rapidement à l'intérieur des grains, générant ainsi leur gonflement. Cette augmentation du volume des grains s'effectue au détriment de l'espace entre eux-ci. C'est pourquoi il est nécessaire d'améliorer notre description du processus d'imbibition en y intégrant la notion de colmatage de l'espace entre les grains.

## II.4.2 Mise en évidence de deux étapes dans le processus d'imbibition

Considérons à présent que la phase dispersée  $\alpha$  est faite de grains capables de gonfler quand l'eau y pénètre. Nous nous intéressons aux trois couples de porosités et teneurs volumiques en eau définies précédemment :  $\varepsilon_\alpha$  et  $\theta_\alpha$  dans les grains,  $\varepsilon_\beta$  et  $\theta_\beta$  entre les grains et  $\varepsilon_{tot}$  et  $\theta_{tot}$  rapportés à la totalité du volume.

### Réduction du nombre de paramètres descriptifs

Initialement, nous considérerons le cas limite d'un milieu totalement sec. La porosité totale initiale est notée  $\varepsilon_{tot}^0$ . Le processus d'imbibition a lieu en suivant la courbe de gonflement (cf. figure 2.10) qui relie les porosité et teneur volumique en eau totales :

$$\varepsilon_{tot} = g(\theta_{tot}) \quad (2.045).$$

Cette relation a été considérée comme étant linéaire afin de simplifier le problème. Ainsi la valeur de la porosité totale initiale est approximativement

$$\varepsilon_{tot}^0 \approx 0.54 \quad (2.046).$$

Nous pouvons d'autre part relier les différentes porosités et teneurs en eau par les deux relations suivantes :

$$\varepsilon_{tot} = \varepsilon_{\beta} + (1 - \varepsilon_{\beta}) \varepsilon_{\alpha} \quad (2.047),$$

$$\theta_{tot} = \theta_{\beta} + (1 - \varepsilon_{\beta}) \theta_{\alpha} \quad (2.048).$$

A ces égalités s'ajoute celle résultant de l'hypothèse de saturation du grain :

$$\varepsilon_{\alpha} = \theta_{\alpha} \quad (2.049).$$

Les quatre équations indépendantes (2.045), (2.047), (2.048) et (2.049) relient entre eux les six paramètres de porosité et de teneur volumique en eau. Ainsi pouvons-nous réduire le nombre de paramètres d'étude de six à deux, par exemple les paramètres à la méso-échelle  $\varepsilon_{\beta}$  et  $\theta_{\beta}$ . Il ne nous reste qu'à trouver une nouvelle relation entre ces deux grandeurs afin de pouvoir décrire le système à partir d'un paramètre unique. Pour obtenir cette nouvelle relation, nous allons écrire l'équilibre entre la pression du liquide à l'intérieur et à l'extérieur des grains.

Dans les méso-pores, nous pouvons exprimer la pression de l'eau grâce à la formule de Leverett (2.032). Il est cependant nécessaire d'exprimer l'évolution du diamètre apparent du grain en fonction de sa teneur volumique en eau afin d'évaluer la perméabilité via le modèle de Kozeny-Carman (2.037). L'évolution de ce diamètre apparent est facile à obtenir si nous nous donnons un diamètre de grain initial  $d_0$ , le volume du grain étant la somme de sa valeur initiale et du volume d'eau qui y a pénétré. Finalement, la pression capillaire, et donc la pression du fluide, peut être écrite comme une fonction ne dépendant que des deux paramètres descriptifs choisis. Nous notons  $Le$  cette fonction puisqu'elle a été formée à partir du modèle de Leverett :

$$P_w = Le(\varepsilon_{\beta}, \theta_{\beta}) \quad (2.050).$$

Dans le grain, sous réserve d'avoir une demi-distance interfoliaire  $H$  adéquate (qui reste de l'ordre de quelques nanomètres, ce que nous acceptons dans notre cas), nous pouvons exprimer la pression de gonflement à l'aide de la formule de Langmuir (cf. Derjaguin et al. [1987] et Langmuir [1938]) :

$$\pi_G = \frac{\pi^2 \varepsilon \varepsilon_0 (RT)^2}{2z^2 F^2 H^2} \quad (2.051),$$

$\varepsilon$  étant la permittivité du milieu,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température,  $z$  la valence des ions en solution à l'intérieur de l'argile et  $F$  la constante de Faraday. La pertinence de cette approximation est discutée ultérieurement (cf. III.4.3). Par ailleurs, la micro-porosité étant supposée être caractérisée par la distance  $H$ , nous pouvons l'approcher par :

$$\varepsilon_\alpha \approx \frac{H}{H + e_p} \quad (2.052),$$

$e_p$  étant la demi-épaisseur du feuillet d'argile. L'utilisation de ces deux dernières relations nous permet de relier la pression de gonflement  $\pi_G$  à la porosité du grain  $\varepsilon_\alpha$ , et par celle-ci aux deux paramètres descriptifs choisis  $\varepsilon_\beta$  et  $\theta_\beta$ . Enfin l'utilisation de l'équilibre mécanique entre les pressions (2.037) débouche sur une équation liant la pression de l'eau hors du grain et la pression de gonflement dans le grain. L'expression de la pression du liquide obtenue par l'intermédiaire de la formule de Langmuir donne donc :

$$P_w = La(\varepsilon_\beta, \theta_\beta) \quad (2.053).$$

En égalant les relations (2.050) et (2.053) nous obtenons une relation entre les deux paramètres descriptifs  $\varepsilon_\beta$  et  $\theta_\beta$  :

$$\theta_\beta = F(\varepsilon_\beta) \quad (2.054).$$

La figure 2.24 présente l'allure de cette fonction  $F$ .

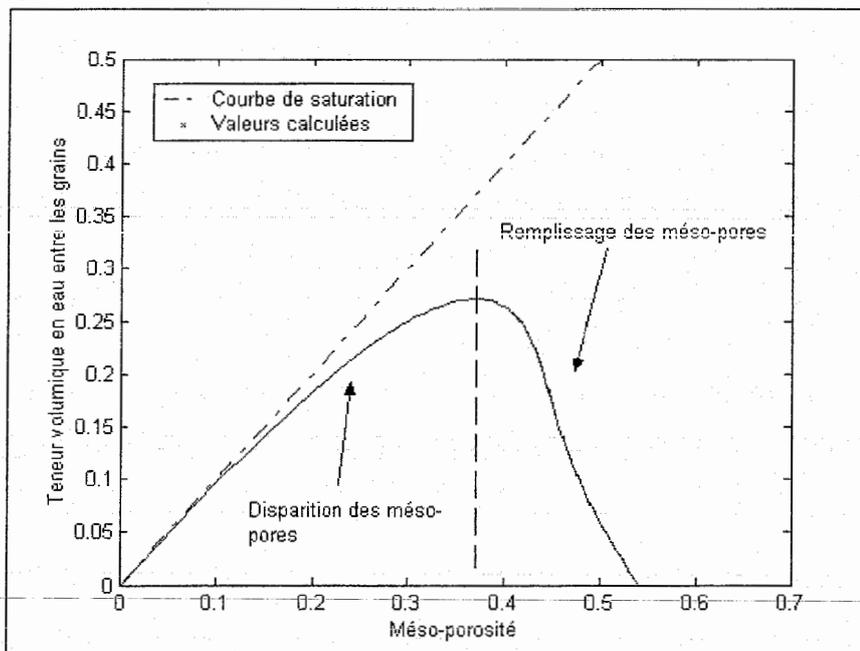


Fig. 2.24 : Teneur volumique en eau entre les grains en fonction de la méso-porosité

### ***Remplissage et disparition des méso-pores***

En partant de sa valeur maximale, nous constatons que la porosité entre les grains (méso-porosité) diminue quand la teneur volumique en eau augmente. Les méso-pores se remplissent tandis que le gonflement des grains diminue leur espace. Après avoir passé une valeur critique de méso-porosité (autour de 0.38) où la fonction  $F$  atteint son maximum, la méso-porosité et la teneur volumique en eau entre les grains diminuent conjointement. Lorsque la méso-porosité se rapproche de zéro la courbe frôle la courbe de saturation jusqu'à atteindre l'origine où la méso-porosité a totalement disparu.

En résumé le processus d'imbibition présente deux étapes : au début, le remplissage des méso-pores est accompagné d'un gonflement des grains, puis au delà d'une valeur critique, la place laissée par la méso-porosité ne permettant plus cette augmentation de la teneur volumique dans l'espace intergranulaire, cette dernière va décroître jusqu'à sa complète disparition.

Ces deux modes d'imbibition sont liés à la capacité du milieu à pouvoir disposer de l'espace intergranulaire pour emmagasiner l'eau qui arrive. Le déclin du transport à la méso-échelle s'explique par ce colmatage progressif.

#### **II.4.3 Evolutions des paramètres descriptifs au fil de l'imbibition**

Il est intéressant de regarder l'évolution des différentes porosités et teneurs volumiques en eau au fil de l'imbibition. L'utilisation du jeu de relations (2.045), (2.047), (2.048), (2.049) et (2.054) va le permettre. Le paramètre pertinent pour rendre compte des changements durant l'imbibition est la teneur volumique en eau totale  $\theta_{tot}$ . La plage de teneurs volumiques en eau totales étudiée correspond à celle partant d'un état sec jusqu'à un état où la quantité d'eau est telle que la méso-porosité a totalement disparu ( $\theta_{tot} \approx 0.685$ ). Nous allons à présent porter un regard attentif aux phénomènes aux méso-échelle et micro-échelle.

La figure 2.25 présente les évolutions de la teneur volumique en eau entre les grains (figure 2.25a), de la méso-porosité (figure 2.25b) et de la teneur en eau dans les grains (figure 2.25c) en fonction de la teneur volumique en eau totale  $\theta_{tot}$ .

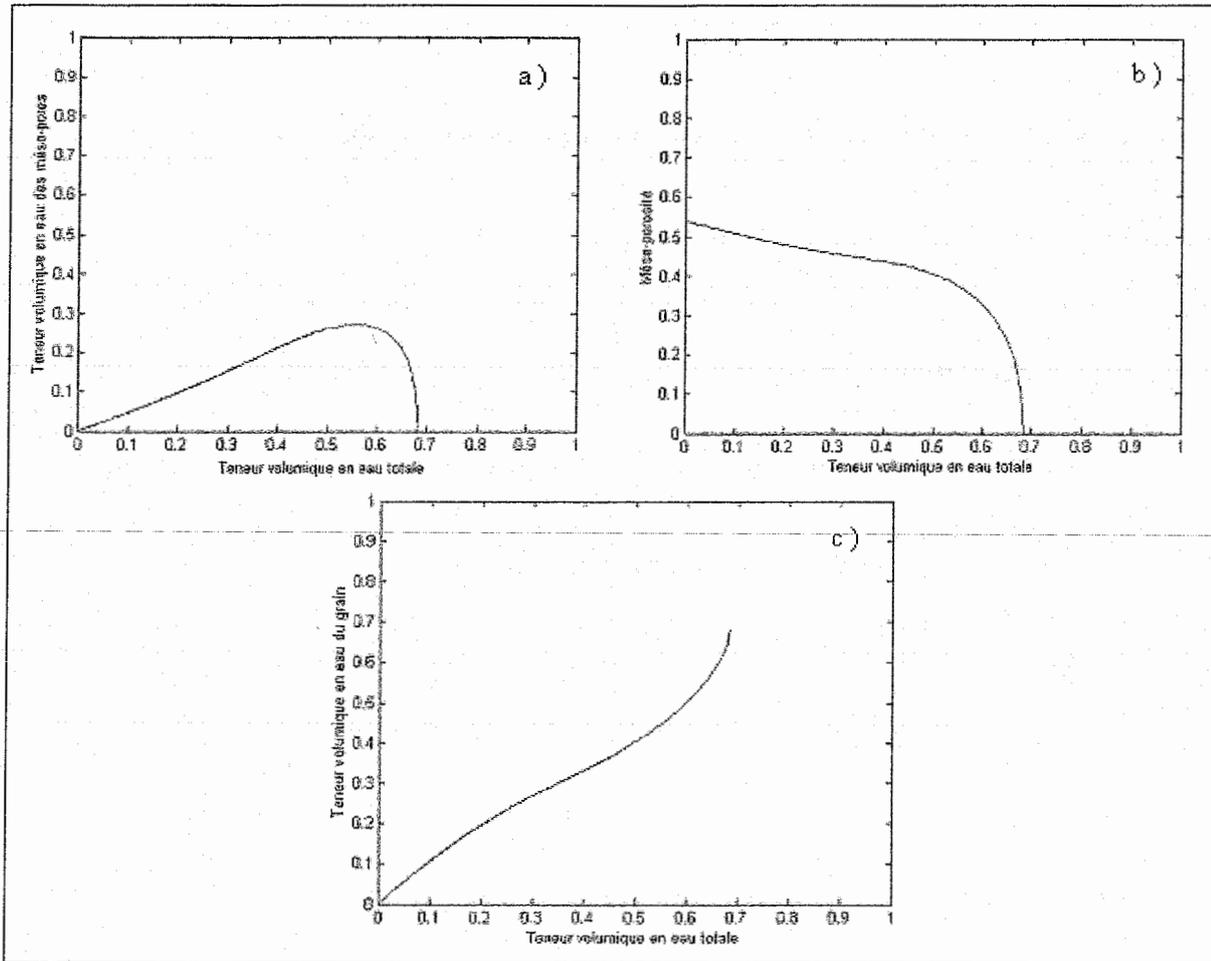


Fig. 2.25 : Evolutions des paramètres durant l'imbibition

a) Teneur volumique en eau à la méso-échelle

b) Mésoporosité

c) Teneur volumique en eau dans le grain

Nous identifions clairement les deux étapes de l'imbibition. Sur la figure 2.25a, nous visualisons une augmentation de la quantité d'eau puis, au delà d'une valeur critique de teneur volumique en eau totale proche de 0.56, le comportement est totalement inverse jusqu'à atteindre une valeur nulle. De même, au début de leur remplissage, les méso-pores rétrécissent (figure 2.25b), du fait du gonflement des grains. Puis au delà de la valeur critique de teneur volumique en eau totale, cette réduction du volume méso-poral s'accélère. En fait, il n'y a plus assez de place pour l'eau qui pénètre entre les grains et celle-ci va alors à l'intérieur de ces derniers. Le gonflement des grains est alors précipité (figure 2.25c) et la mésoporosité disparaît de façon spectaculaire.

#### II.4.4 Conséquences sur le transport de l'eau

Nous allons à présent regarder les conséquences de ces résultats sur le comportement hydrique du milieu et s'appuyer sur cette analyse pour commenter plus finement notre identification expérimentale de la diffusivité.

##### *Déclin du transport capillaire*

L'expression (2.027) de la diffusivité hydraulique à la méso-échelle  $D_{meso}$  va nous permettre de regarder les conséquences de ce colmatage progressif sur le transport de l'eau. La figure 2.26 présente son évolution au cours de l'imbibition.

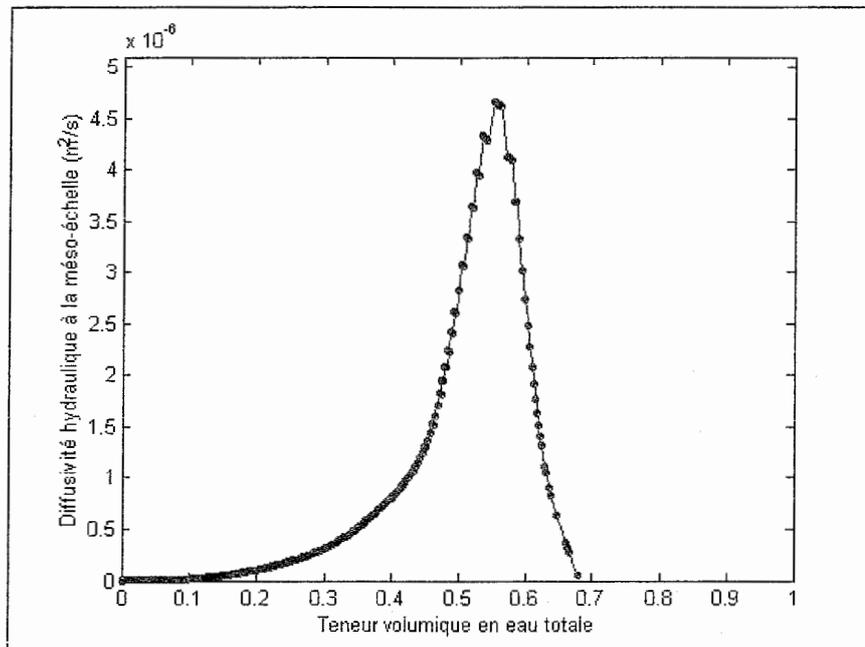


Fig. 2.26 : Evolution de la diffusivité hydraulique à la méso-échelle durant l'imbibition

Clairement la période de remplissage des méso-pores correspond à une classique augmentation de la valeur de la diffusivité hydraulique. Remarquons qu'alors la valeur de la diffusivité est du même ordre de grandeur que celle estimée précédemment (cf. équation (2.034)). Moins classique est la chute brutale de ce paramètre qui traduit l'étape qui traduit l'étape de disparition des mésopores. Enfin quand l'espace entre les grains est totalement colmaté, le transport à la méso-échelle est interrompu et la diffusivité hydraulique devient

nulle. Aux fortes valeurs des teneurs en eau, il semble que tout le liquide soit localisé à l'intérieur de la particule argileuse.

### ***Limites de la modélisation mise en place***

Un modèle étant par définition une représentation simplifiée, réduite, de la réalité, élaborée à partir de connaissances antérieurement établies, ses principales limites résident dans les choix qui ont été faits lors de son élaboration. Les faiblesses d'un modèle ont souvent pour source le côté simplificateur des hypothèses sur lesquelles il s'est construit.

Il serait sot d'accorder trop de crédit aux différentes valeurs critiques de teneurs en eau dégagées lors de cette étude, puisqu'elles reposent sur tout un ensemble de suppositions, à commencer par la simplicité de notre description de l'organisation de la bentonite. Par ailleurs l'intégration du gonflement macroscopique par le biais de la courbe de gonflement linéarisée (2.045) aurait pu être améliorée en utilisant des modèles plus sophistiqués (comme ceux proposés par Mac Garry et Malafant [1987] ou Braudeau [1988]).

### ***Retour à l'identification expérimentale***

L'évolution de la diffusivité identifiée expérimentalement (cf. figure 2.16) peut à présent être commentée à la lumière des enseignements donnés par ce modèle simplifié. Pour les faibles valeurs de la teneur en eau, le transfert de l'eau d'un point de vue macroscopique s'effectue principalement par le réseau méso-poral. La valeur de la diffusivité identifiée est alors plutôt élevée. Cependant le phénomène de colmatage de l'espace entre les grains a rapidement lieu au bas de l'échantillon. Le transport de l'eau est de ce fait fortement ralenti et la diffusivité matérielle s'effondre. Pour les grandes valeurs de teneur en eau, l'humidification de la partie haute de l'échantillon est tributaire de la capacité de l'eau à passer au travers de la zone très humide de la partie basse. La diffusivité identifiée semble alors se référer à cette zone qui se comporte comme un bouchon.

La diffusivité mesurée ne doit donc en aucun cas être considérée comme un paramètre intrinsèque des transferts dans la bentonite MX80. Pour obtenir une diffusivité caractérisant la micro-échelle, il aurait été nécessaire d'attendre longtemps (plusieurs mois). D'autre part, si le concept de disparition de la méso-porosité semble pertinent, le transport de l'eau ne s'effectue pas dans les grains aussi simplement que ce qui a été suggéré. En effet le mécanisme de colmatage de la méso-porosité est en réalité plus compliqué qu'un simple accroissement de la taille des grains. Push [1987, 1999] explique que l'expansion des grains peut prendre deux formes. Un accroissement primaire du grain générant des effets de traction à sa surface

provoque la formation d'un gel résultant de la coagulation de particules argileuses qui sont exfoliées des grains plus denses. Ainsi l'espace intergranulaire est-il occupé par ces gels argileux avec des densités variables et des degrés de remplissage différents. La figure 2.27 en est une illustration. Suite à l'exposition d'un échantillon argileux déshydraté (photographie de gauche) sous une atmosphère à un taux d'humidité de 100% sa structure va subir de profonds changements (photographie de droite) caractérisés par l'apparition d'un gel.

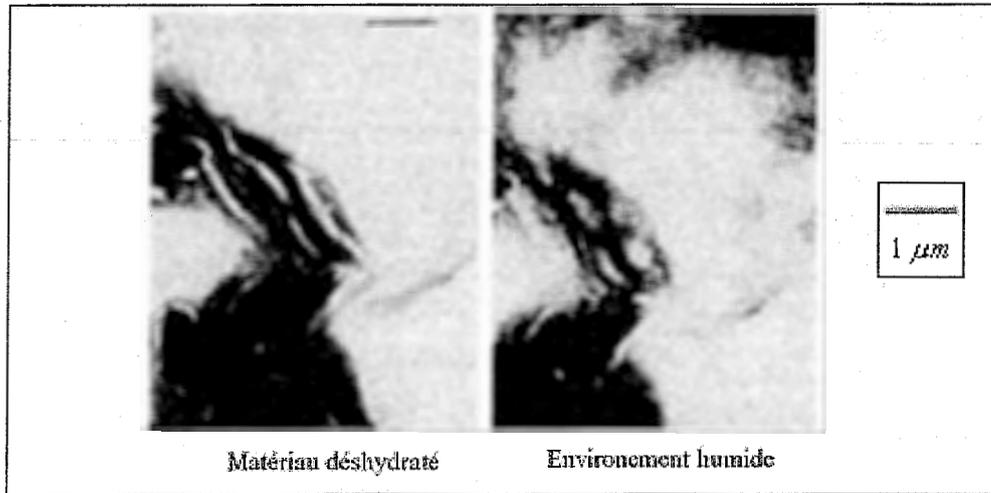


Fig. 2.27 : *Changements de la microstructure d'une Montmorillonite suite à son hydratation*<sup>1</sup>

#### II.4.5 De la pertinence du concept de diffusivité matérielle

Le concept de diffusivité matérielle est a priori une caractéristique intrinsèque du matériau. Cependant les rôles de ces grains denses et de ces gels dans le transport à la micro-échelle ne sont pas faciles à définir, et leurs propriétés sont, d'après Push et Weston [2003], sensibles au conditionnement expérimental. En particulier, le type de cation compensateur et la densité sèche de l'argile ont une influence directe sur la conductivité hydraulique. Le paramètre de diffusivité hydraulique matérielle que nous avons identifié ne peut donc en aucun cas être considéré comme une caractéristique intrinsèque du transport de l'eau dans ce type de bentonite puisqu'il dépend des conditions expérimentales par le tassement par exemple. Rolland [2002] met en exergue une influence du confinement sur l'évolution de la diffusivité matérielle avec la teneur massique en eau, influence qu'il explique par la répartition

<sup>1</sup> Source iconographique : Push [1999].

des contraintes au sein des éprouvettes de sol qui diffère fortement selon le type de confinement.

De nombreuses études sur l'organisation interne des milieux argileux au cours d'un processus de transfert de masse, imbibition ou compaction par exemple, ont montré le fort couplage entre le champ de contraintes et les mécanismes de gonflement. Nous pouvons signaler les travaux de Vasseur et al. [1995] repris par Djéran-Maigre et al. [1998] sur différentes argiles sous différentes conditions initiales (état de poudre, état naturel). Ils ont montré que l'organisation des particules argileuses, d'un état initial déstructuré, évolue avec l'augmentation de la pression de compaction vers un état où les particules argileuses s'orientent perpendiculairement à la force appliquée. Bien plus qu'un simple changement de porosité, la structure microscopique même du milieu est affectée par les contraintes. Sato et al. [1995] ont effectué le même genre d'expériences, mais se sont pour leur part plus intéressés à l'effet de la consolidation sur la taille des agglomérats de particules argileuses, expliquant que l'augmentation du degré d'orientation des particules au sein des agglomérats s'accompagne d'une croissance de la taille de ces derniers. Les contraintes mécaniques extérieures agissent donc directement sur la texture du matériau.

Le caractère intrinsèque de la diffusivité matérielle est par conséquent mis à mal, puisque les transferts hydriques sont intimement liés à la structure multi-échelle de l'argile, et que cette structure est très sensible aux conditions expérimentales. Baker et al. [1995] ont à ce titre observé l'effet de la mise en contact d'une bentonite avec de l'eau. Le gonflement va générer une réorganisation totale de la microstructure qui prend la forme d'un réseau spongieux. Ils constatent en outre que, si la microporosité augmente de façon considérable, c'est au détriment de la porosité inter-agglomérat. Une telle redistribution de la porosité a déjà été constatée et interprétée identiquement par Garnier et al. [1998]. En gardant à l'esprit les ordres de grandeurs donnés par l'étude granulométrique de la première partie, nous pouvons nous représenter notre milieu au moyen des quatre échelles de la figure 1.13, espace interfoliaire, particule argileuse, grain formé par plusieurs particules, carotte argileuse. L'eau pénètre dans l'éprouvette par l'espace entre les grains. De là, elle diffuse à l'intérieur de ceux-ci provoquant un gonflement par effet osmotique entre les particules argileuses et entre les feuillettes qui les constituent. Ce gonflement osmotique a pour conséquence immédiate une augmentation des porosités interfoliaire et microscopique, au détriment de la mésoporosité. Cette disparition de la mésoporosité au profit des porosités aux plus petites échelles est d'autant plus importante que le milieu est contraint œdométriquement.

Nous avons schématisé sur la figure 2.28 les différentes origines du gonflement selon l'échelle où nous nous plaçons, ainsi que les conséquences de ce gonflement sur les porosités à chaque échelle. En conclusion, la manifestation macroscopique du gonflement ne peut être décrite sans passer par une description microscopique.

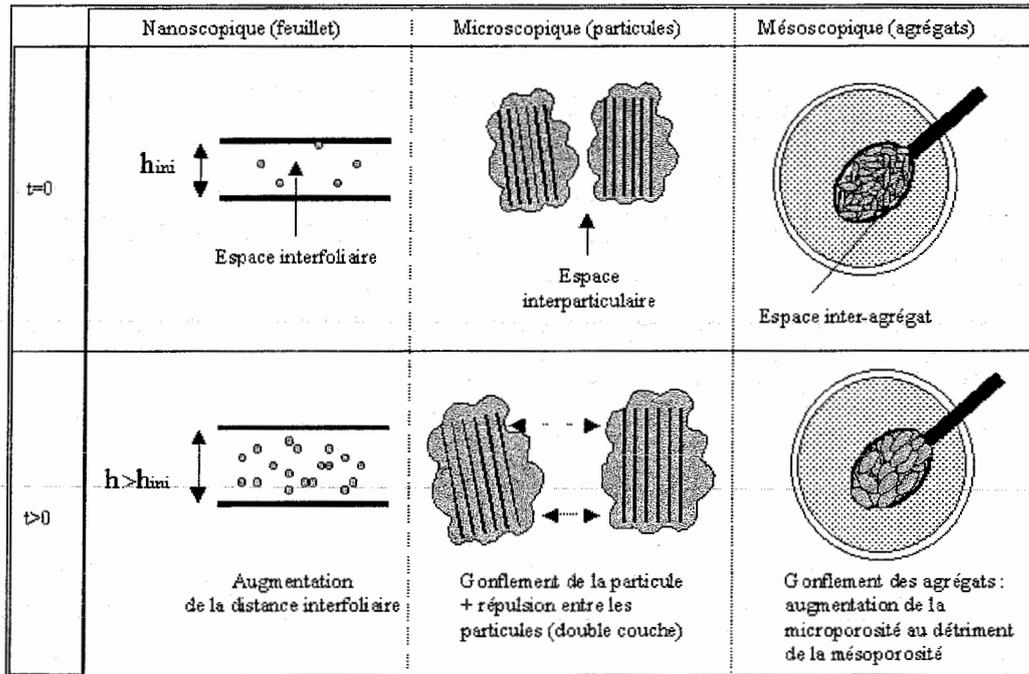


Fig. 2.28 : Représentation des différentes origines du gonflement selon l'échelle considérée <sup>2</sup>

## II.5 Péroration sur le deuxième chapitre

Si l'objectif de cet essai d'imbibition était de chercher une caractérisation intrinsèque des transferts hydriques dans une bentonite MX80 grâce à l'identification d'un paramètre de diffusivité matérielle, force est de constater que nous n'y sommes pas parvenus. En effet, la modélisation mise en place pour étudier le rôle joué par chaque classe de pores montre clairement que le phénomène d'imbibition est rapidement assujéti à ce qui se passe au bas de l'éprouvette expérimentale : les mésopores ayant disparu suite au gonflement des grains d'argiles, les transferts s'effectuent uniquement au travers de ces derniers. L'eau du réservoir, pour atteindre, la partie haute de l'échantillon, doit d'abord traverser la zone quasi-imperméable du bas. Notre modèle a été suffisant pour retranscrire cet effondrement du transport par capillarité dans les mésopores. Les phénomènes de transport étant reportés à l'intérieur des grains d'argile, nous pourrions alors utiliser notre mesure de diffusivité matérielle pour caractériser le transfert à cette échelle. Mais, comme suggéré tout à la fin de ce chapitre, le colmatage des pores inter-grains est en réalité la conséquence du gonflement granulaire et de l'occupation progressive de ces mésopores par une phase de type gel plus ou moins dense. L'exercice est par conséquent délicat avec le risque que les conditions

<sup>2</sup> Source iconographique : d'après Gens et Alonso [1992].

expérimentales jouent sur la valeur identifiée pour la diffusivité matérielle, cette dernière perdant son caractère intrinsèque.

Il va donc être nécessaire d'utiliser un autre mode de description pour comprendre le comportement des milieux argileux. Constatant le rôle primordial du jeu des différentes échelles dans le comportement global, nous allons faire appel à un outil de modélisation basé sur la donnée d'un modèle microscopique, et sur la propagation de ses conséquences aux échelles supérieures à l'aide d'une méthode de changement d'échelle.

Ce chapitre principalement expérimental a donc comme principale vertu de montrer la nécessité prégnante de passer par une modélisation sur plusieurs échelles pour décrire correctement les observations faites à l'échelle macroscopique. Cette modélisation est introduite dans le chapitre suivant.

---



## Chapitre troisième

### Modélisation micromécanique des transferts dans les milieux argileux gonflants

*Se donner du mal pour les petites choses, c'est parvenir aux grandes, avec le temps* (Beckett [1951]).

Depuis quelques décennies, nombreux sont ceux qui ont cherché à mettre en place des modèles capables de rendre compte des différents effets gouvernant le comportement des milieux colloïdaux expansifs parmi lesquels les argiles gonflantes. Ces couplages sont multiples et qui s'y attaque devra rapidement faire preuve d'une qualité rare : la pluridisciplinarité. En effet, pour décrire finement comment réagit un colloïde, il faut faire appel à des notions d'électricité, de mécanique des fluides, de mécanique des solides, de thermique, de chimie et de physico-chimie. Le monde des argiles n'a pas échappé à un tel rassemblement de compétences. Au-delà des premières approches phénoménologiques macroscopiques de la fin des années 60 (citons les travaux des australiens Philip [1968, 1969a, 1969b, 1969c, 1969d], Smiles et Rosenthal [1968], Philip et Smiles [1969]) et qui se sont développées depuis (Smiles et Harvey [1973], Smiles [1974, 1978, 2000a, 2000b], Yong et Mohamed [1992], Kim et al. [1992, 1999], Raats [2001]), un tel problème couplé a logiquement motivé l'usage des outils de la thermodynamique des processus irréversibles.

Utilisant la théorie des mélanges hybrides (Hassanizadeh et Gray [1979a, 1979b, 1980]) afin d'établir les lois de conservation, un ensemble d'auteurs déduisent, après avoir soigneusement écrit la source d'entropie du système, les équations phénoménologiques satisfaisant à la restriction thermodynamique. Parmi ces contributions (qui ne se réfèrent d'ailleurs pas qu'à l'étude des milieux argileux) citons les travaux de modélisateurs du

continent américain, Cushman [1997], Murad [1999], Murad et al. [1995], Murad et Cushman [1996, 1997, 2000], Bennethum et Cushman [1996a, 1996b, 2002a, 2002b], Bennethum et al. [1996, 1997, 2000], ceux de biomécaniciens américains, Lai et al. [1991, 1998], Gu et al. [1997, 1998], Mow et al. [1998], Levenston et al. [1998], ceux de physiciens néerlandais, Heidug et Wong [1996], Huyghe et Janssen [1997], van Meerveld et al. [2003], ou des coopérations européennes comme celle de Loret et Simões [2004]. Une autre vision, directement inspirée des travaux fondateurs de Biot [1941, 1955, 1977], stipule que les concepts habituels de la mécanique des milieux continus sont encore pertinents à la grande échelle (Yeung et Mitchell [1993], Dormieux et al. [1995, 2003], Ulm et Coussy [1998], Zhou et al. [1998, 1999]). Coussy et al. [1998] ont par ailleurs essayé de jeter une passerelle entre ces deux modes de pensée dont le caractère commun est l'utilisation d'une méthode thermodynamique et des relations de réciprocity d'Onsager comme arme de modélisation.

Nous pourrions objecter à de telles démarches de ne poser qu'un regard macroscopique sur les choses. En effet, les interactions aux plus petites échelles, que tout le monde s'accorde par ailleurs à considérer comme incontournables pour une compréhension globale des choses, n'apparaissent dans tous ces modèles que sous une forme moyennée par le biais de coefficients dont les valeurs sont souvent calées sur des résultats empiriques. A ce propos, dans le cas des milieux argileux, l'importance de la structure géométrique à l'échelle du micron sur certaines caractéristiques macroscopiques est illustrée par Anandarajah et Chen [1994], Anandarajah [1997] qui mettent en évidence les conséquences de l'orientation des particules sur les effets de gonflement, ou encore par Sato et Suzuki [2003] qui eux montrent le rôle de cette dernière sur les directions préférentielles des flux hydriques. Moyne et Murad [2002a] précisent en outre que la détermination du coefficient électrocinétique macroscopique repose, dans les cas où la formule de Helmholtz-Smoluchowski est mise à mal (cas fréquent où le diamètre du pore est du même ordre que la longueur de Debye), sur une extension de celle-ci par des corrections empiriques (cf. Hunter [1981]). Ainsi a-t-il semé nécessaire de mettre en place une modélisation permettant de décrire le comportement macroscopique des milieux poreux déformables à partir d'une analyse micromécanique des phénomènes (cf. Moyne et Murad [2001, 2002a, 2002b]). Décrivant les différentes contributions physiques régissant le comportement à la taille du pore, la propagation des informations aux structures spatiales supérieures est effectuée par une technique de changement d'échelles, en l'occurrence l'homogénéisation périodique. A la petite échelle, le milieu est composé d'une phase solide chargée (cristal formant le feuillet de la particule d'argile, polymère ou particule colloïdale par exemple) saturé par un électrolyte aqueux binaire composé d'anions et cations monovalents totalement dissociés par hypothèse. Les lois de l'électro-hydrodynamique couplées avec les équations de Nernst-Planck et Poisson-Boltzmann permettent de représenter

d'une part le mouvement du fluide et des espèces ioniques, et d'autre part la distribution du potentiel électrique. Les concepts macroscopiques que sont le potentiel électrique de courant, le flux électro-osmotique, la pression de gonflement, la diffusion des espèces, ou encore le principe de la contrainte effective de Terzaghi, sont dégagés clairement au cours de la procédure d'homogénéisation.

### III.1 Description du problème à l'échelle microscopique

Dans le présent paragraphe, nous allons présenter les ingrédients descriptifs de notre modèle. Le milieu  $\Omega$  est composé de deux domaines  $\Omega_s$  et  $\Omega_f$  occupés respectivement par les phases solide et fluide, et séparés par l'interface  $\Gamma$ . La phase fluide est supposée newtonienne, formée du solvant (eau) et d'un électrolyte de type  $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ . Les ions sont vus comme des charges ponctuelles, les effets stériques et d'hydratation étant négligés. Le cristal solide présente en outre une densité surfacique de charge  $\sigma$  supposée distribuée uniformément.

#### III.1.1 Bilan électrostatique

##### *Equation de Gauss-Poisson*

Si nous négligeons les effets magnétiques, l'écriture des équations de Maxwell dans  $\Omega_f$  se simplifie en l'équation de Gauss-Poisson (cf. Hunter [2001]) :

$$\nabla \cdot (\varepsilon \varepsilon_0 \mathbf{E}) = q \quad (3.001),$$

où  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide,  $\varepsilon$  la constante diélectrique du solvant,  $\mathbf{E}$  le champ électrique et  $q$  la densité locale volumique de charge. En notant  $F$  la constante de Faraday,  $z$  la valence des ions (ici supposée égale à 1 pour les anions et les cations),  $n^+$  et  $n^-$  les concentrations molaires locales des cations et des anions, nous pouvons exprimer  $q$  par

$$q = zF(n^+ - n^-) \quad (3.002).$$

En se souvenant qu'en l'absence d'effet magnétique le champ électrique  $\mathbf{E}$  irrotationnel dérive du potentiel électrique  $\phi$  défini par

$$\mathbf{E} = -\nabla \phi \quad (3.003),$$

il vient par combinaison

$$\Delta \phi = -\frac{F}{\varepsilon \varepsilon_0} (n^+ - n^-) \quad (3.004).$$

### Condition à l'interface

A cette équation s'ajoute la condition de continuité du flux électrique à l'interface  $\Gamma$  :

$$\nabla \phi \cdot \mathbf{n} = \frac{\sigma}{\epsilon \epsilon_0} \quad (3.005),$$

$\mathbf{n}$  étant le vecteur normal pointant vers l'extérieur en se référant à  $\Omega_f$ . La condition d'électroneutralité s'écrit d'autre part en utilisant ce résultat :

$$\iiint_{\Omega_f} q \, dv = \epsilon \epsilon_0 \iiint_{\Omega_f} \nabla \cdot \mathbf{E} \, dv = \epsilon \epsilon_0 \iint_{\Gamma} \mathbf{E} \cdot \mathbf{n} \, ds = - \iint_{\Gamma} \sigma \, ds \quad (3.006).$$

Signalons d'ores et déjà que ce concept d'interface entre les phases solide et fluide va poser un problème dans le cas des milieux argileux. En effet, nous verrons par la suite qu'une géométrie pertinente pour modéliser de tels milieux est celle des plaques en vis-à-vis. L'écriture du problème sera alors effectuée dans l'espace entre ces deux plaques, les problèmes sis aux bords étant négligés. L'interface prise en compte sera donc seulement la surface interne des plaques.

### III.1.2 Equation de Stokes modifiée

Si la solution saturant  $\Omega_f$  se comporte comme un fluide newtonien et incompressible, elle est soumise à l'action des forces électriques de Coulomb  $q\mathbf{E}$ . Le champ électrique ambiant génère l'électro-migration des ions qui, par effet d'entraînement visqueux, participe au mouvement du fluide. Le problème classique de Stokes est donc modifié par ce couplage électro-électrocinétique (cf. Landau et Lifchitz [1969]) :

$$-\nabla p + \mu_f \Delta \mathbf{v} = -q\mathbf{E} = -F(n^+ - n^-)\mathbf{E} \quad (3.007),$$

où  $p$  est la pression hydraulique,  $\mu_f$  la viscosité du fluide et  $\mathbf{v}$  la vitesse du fluide. Dans cette équation sont négligés les termes dus à la gravité, inertiels et convectifs. L'équation de continuité est en outre donnée par :

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (3.008).$$

La condition à l'interface  $\Gamma$  revient, dans ce cas, à dire que la vitesse du fluide y est égale à la vitesse de déplacement de la phase solide  $\mathbf{u}$ .

$$\mathbf{v} = \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \quad (3.009).$$

Ce problème peut être mis sous une autre forme en utilisant le tenseur des contraintes de Cauchy du fluide  $\boldsymbol{\sigma}_f$ . Ainsi dans  $\Omega_f$ ,

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_f = 0 \quad (3.010).$$

Ce tenseur est exprimé par

$$\boldsymbol{\sigma}_f = -p\mathbf{I} + \mu_f (\nabla \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot \mathbf{v}^t) + \mathbf{T}_M \quad (3.011),$$

où  $I$  est le tenseur identité et  $T_M$  le tenseur des contraintes de Maxwell défini par (cf. Landau et Lifchitz [1969])

$$T_M = \frac{\epsilon\epsilon_0}{2}(2E \otimes E - E \cdot E I) \quad (3.012).$$

Remarquons que le tenseur de Maxwell est introduit comme un tenseur de Cauchy. Pour une partition du milieu avec une interface  $\Gamma$  de normale  $\mathbf{n}$ ,  $T_M \cdot \mathbf{n}$  désigne la contrainte exercée par une partie du milieu sur l'autre comme on le ferait pour des forces de contact. Or les forces ici sont des forces électriques à distance. Pour une justification théorique de ce problème, l'auteur invite le lecteur à consulter Landau et Lifchitz [1969].

### III.1.3 Transport des ions

La concentration des ions sera toujours supposée suffisamment faible pour pouvoir négliger les interactions ion/ion et traiter ainsi d'une double diffusion binaire cation/eau et anion/eau. Le mouvement des ions résulte de trois contributions : la diffusion brownienne caractérisée par les coefficients de diffusion dans l'eau  $\mathcal{D}_+$  et  $\mathcal{D}_-$  respectivement pour les cations et les anions, la convection du solvant, et la diffusion forcée sous l'effet du champ électrique  $\phi$ .

#### *Equations de transport*

Les deux équations régissant le transport des ions s'écrivent par conséquent :

$$\frac{\partial n^\pm}{\partial t} + \nabla \cdot (n^\pm \mathbf{v}) - \nabla \cdot \left( \frac{\mathcal{D}_\pm n^\pm}{RT} \nabla \mu^\pm \right) = 0 \quad (3.013),$$

$R$  étant la constante des gaz parfaits,  $T$  la température absolue (constante par hypothèse),  $\mu^+$  et  $\mu^-$  les potentiels électrochimiques des cations et anions. Ces derniers sont exprimés par le biais de l'approximation de la solution infiniment diluée (les activités des ions peuvent être confondues avec leurs concentrations, Lyklema [1995]) :

$$\mu^\pm = \pm F\phi + RT \ln(n^\pm) + f(T, p) \quad (3.014),$$

l'influence de la pression  $p$  sur la fonction  $f$  étant négligée.

En combinant les deux équations précédentes, nous obtenons l'équation de Nernst-Planck (Samson et al. [1999]) :

$$\frac{\partial n^\pm}{\partial t} + \nabla \cdot (n^\pm \mathbf{v}) = \nabla \cdot \left[ \mathcal{D}_\pm \left( \nabla n^\pm \pm n^\pm \nabla \bar{\phi} \right) \right] = \nabla \cdot \left[ \mathcal{D}_\pm \exp(\mp \bar{\phi}) \nabla \left( n^\pm \exp(\pm \bar{\phi}) \right) \right] \quad (3.015),$$

où nous avons utilisé une écriture réduite du potentiel électrique

$$\bar{\phi} = \frac{F\phi}{RT} \quad (3.016).$$

### Condition à l'interface

A l'interface  $\Gamma$ , les ions ne peuvent pénétrer dans le cristal, ce qui se traduit par la relation

$$-\mathcal{D}_{\pm} \left( \nabla n^{\pm} \pm n^{\pm} \nabla \bar{\phi} \right) \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (3.017).$$

### III.1.4 Déformation du solide

Si nous considérons que le solide présente un comportement élastique linéaire et isotrope, nous avons dans le domaine  $\Omega_s$ ,  $\lambda_s$  et  $\mu_s$  étant les paramètres de Lamé du solide,  $\sigma_s$  son tenseur des contraintes :

$$\nabla \cdot \sigma_s = \nabla \cdot \left( \lambda_s (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} + \mu_s (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^t) \right) = 0 \quad (3.018).$$

Les forces que les milieux  $\Omega_f$  et  $\Omega_s$  exercent sur la surface de séparation  $\Gamma$  doivent être égales et de sens contraire. Ainsi, nous pouvons écrire que sur l'interface  $\Gamma$  est vérifiée la relation :

$$\sigma_s \cdot \mathbf{n} = \sigma_f \cdot \mathbf{n} \quad (3.019).$$

## III.2 Reformulation des équations en terme de variables de bulk

L'information contenue dans les équations établies au paragraphe précédent doit être étendue au niveau structurel supérieur afin d'être utilisable pour des applications humaines. Par exemple, quand Casagrande [1949] travaillait sur les phénomènes électro-osmotiques dans les sols, il était loin des considérations à l'échelle de l'angström nécessaires pour expliquer certains concepts (pression de disjonction, double couche électrique au sens de Gouy-Chapman, etc.), comme le montrent Derjaguin et al. [1987] ou encore Israelachvili [1991]. Ainsi certaines grandeurs varient à l'échelle de l'écoulement global (variables lentes) tandis que d'autres peuvent être affectées de façon brutale à l'échelle du pore (variables rapides). Il apparaît de ce fait naturel d'utiliser un paramétrage des coordonnées spatiales utilisant cette propriété de séparation des échelles afin de décomposer les grandeurs en parties lente et rapide.

C'est pour cette raison que nous allons introduire la notion de grandeurs de bulk virtuel équivalent. Les équations précédentes vont ainsi être transposées à l'aide d'un changement de variables utilisant ces grandeurs, à savoir un potentiel électrique  $\psi_b$  et une concentration  $n_b$  de bulk virtuel.

### III.2.1 Définition du bulk équivalent

Un bulk est une solution où l'électroneutralité est vérifiée localement en chaque point, c'est-à-dire où les concentrations des anions  $n^-$  et des cations  $n^+$  sont identiques. En un point donné  $\xi$  du domaine fluide  $\Omega_f$ , le bulk virtuel équivalent  $\Omega_b(\xi)$  désigne la solution virtuelle du sel à la concentration de bulk  $n_b$  et au potentiel de bulk  $\psi_b$  en équilibre thermodynamique avec le point considéré. Les grandeurs fictives se rapportant à ce dernier seront par la suite indicées  $b$ . Par contre, dans un souci d'allègement de l'écriture, nous ne précisons pas systématiquement qu'elles dépendent de la position. Compte tenu de la propriété d'électroneutralité dans le bulk virtuel, les concentrations de ce dernier en anions  $n_b^-$  et en cations  $n_b^+$  vérifient pour tout  $\xi$  :

$$n_b^+ = n_b^- = n_b \quad (3.020).$$

Par ailleurs, le passage des grandeurs réelles au point  $\xi$  (concentration des anions  $n^-$ , des cations  $n^+$  et potentiel électrique vaut  $\phi$ ) nécessite de compléter la description en introduisant le potentiel électrique  $\phi = \phi - \psi_b$  qui s'interprétera ultérieurement comme un potentiel électrique de double couche et qui peut simplement être vu comme une mesure électrique de l'éloignement électrique du point de la solution par rapport au bulk virtuel (quand  $\phi = 0$ , le point considéré correspond exactement au bulk). Une telle démarche consistant à édifier de manière continue ces bulks virtuels équivalents, revient à effectuer un changement de variables. Pour que celui-ci soit admissible, il est nécessaire qu'en chaque point  $\xi$  du domaine tangible  $\Omega_f$  l'état thermodynamique des espèces chimiques au même point dans le domaine fictif  $\Omega_b(\xi)$  soit semblable. En conséquence, une telle construction « point par point » s'opère en écrivant l'équilibre thermodynamique local en tout point des deux domaines. Cet équilibre pour les cations et les anions s'écrit très simplement en disant que leurs potentiels électrochimiques au point considéré  $\xi$  est identique à celui des anions et des cations du bulk virtuel. Le passage des trois variables  $n^-, n^+$  et  $\phi$  aux trois nouvelles variables  $n_b, \psi_b$  et  $\phi$  est donc régi par les trois équations suivantes :

$$F\phi + RT \ln n^+ = F\psi_b + RT \ln n_b \quad (3.021),$$

$$-F\phi + RT \ln n^- = -F\psi_b + RT \ln n_b \quad (3.022),$$

$$\phi = \psi_b + \phi \quad (3.023).$$

Le maniement de ces différentes relations permet de montrer facilement que chaque classe d'ion obéit à une distribution de Boltzmann :

$$n^{\pm} = n_b \exp(\mp \bar{\varphi}) \quad (3.024),$$

où l'écriture réduite du potentiel  $\bar{\varphi} = \frac{F\varphi}{RT}$  est employée comme précédemment (cf. équation (3.016)).

Remarquons qu'avec ces distributions des ions, la densité volumique de charge  $q$  définie par la relation (3.002) s'écrit simplement en fonction du potentiel microscopique de double couche :

$$q = F \left( n_b \exp(-\bar{\varphi}) - n_b \exp(+\bar{\varphi}) \right) = -2Fn_b \sinh(\bar{\varphi}) \quad (3.025).$$

### *Commentaires sur la décomposition du potentiel électrique*

Une telle décomposition du potentiel électrique  $\phi$  n'est pas sans rappeler celle de Gross et Osterlé [1968] puis Fair et Osterlé [1971]. En effet ces auteurs ont décomposé ce dernier en un potentiel électrique  $\varphi$  relatif à la double couche, c'est-à-dire lié au domaine du pore, et un potentiel  $\psi_b$  en rapport avec le mouvement du fluide chargé. Si la contribution au niveau de la microstructure est concordante selon les sources, celle liée à l'aspect macroscopique des choses l'est moins. Ainsi Sasidhar et Ruckenstein [1981], s'inspirant de leurs prédécesseurs, désignent le potentiel  $\psi_b$  comme un potentiel de membrane (potentiel électrique dû à la migration de charges au travers d'une membrane semi-perméable). Yang et Li [1998] et Yang et al. [1998], pour leur part, proposent que  $\psi_b$  joue le rôle d'un potentiel d'écoulement. Lors du mouvement du fluide, la partie mobile des doubles couches diffuses est emmenée par advection, produisant un courant d'écoulement. L'accumulation de charges en aval de l'écoulement fait apparaître un champ électrique inhérent à un potentiel dit d'écoulement. Il résulte de ce fait un courant de conduction qui lui s'oppose au débit de charges. Nous constatons donc que ce potentiel  $\psi_b$  a du mal à être clairement identifié.

Dans un cas il est vu comme la conséquence d'un gradient chimique, dans l'autre comme celle d'un gradient hydraulique. Si par ailleurs nous inversons notre point de vue, faisant de ce potentiel non plus un effet mais une cause, nous constatons qu'il joue directement le rôle du potentiel à appliquer extérieurement afin de générer des phénomènes d'osmose électrique ou d'électrophorèse. Ce potentiel macroscopique rend compte des divers couplages hydro-chimio-électriques. C'est pourquoi, plutôt que de favoriser l'un d'entre eux-ci au détriment des autres, nous désignerons désormais celui-là par potentiel électrique macroscopique.

### III.2.2 Pression du bulk virtuel

De la même manière que nous avons défini dans le paragraphe précédent une concentration et un potentiel électrique du bulk virtuel, nous pouvons définir une pression de bulk équivalent  $p_b$ . Cette définition est fondée sur l'équilibre thermodynamique du constituant eau de la phase liquide. L'eau étant électriquement neutre, l'égalité du potentiel chimique s'écrit :

$$\frac{p}{\rho_l} + \frac{RT}{M_w} \ln\left(\frac{n_w}{n_w + n^- + n^+}\right) = \frac{p_b}{\rho_l} + \frac{RT}{M_w} \ln\left(\frac{n_{wb}}{n_{wb} + 2n_b}\right) \quad (3.026),$$

$\rho_l$  étant la masse volumique de la phase liquide,  $n_w$  et  $n_{wb}$  les concentrations molaires de l'eau dans la solution et dans le bulk virtuel et  $M_w$  la masse molaire de l'eau. Les concentrations molaires des ions sont très petites devant la concentration molaire de l'eau dans la solution et dans le bulk. Par conséquent la masse volumique de la phase liquide  $\rho_l$  confondue dans le bulk et dans la solution vaut approximativement

$$\rho_l \approx n_w M_w \approx n_{wb} M_w \quad (3.027).$$

La relation (3.026) se simplifie alors en :

$$p_b = p - RT(n^- + n^+ - 2n_b) \quad (3.028).$$

#### *Loi de van't Hoff*

Dans cette définition de la pression du bulk virtuel apparaît la pression osmotique de Donnan  $\pi$  définie pour les solutions diluées (cf. Donnan [1924]) par la loi de van't Hoff :

$$\pi = RT(n^+ + n^- - 2n_b) \quad (3.029).$$

Nous avons par conséquent localement décomposé la pression  $p$  en une pression apparente dans le bulk équivalent  $p_b$  et une pression de Donnan  $\pi$  :

$$p = p_b + \pi \quad (3.030).$$

L'utilisation des distributions de Boltzmann pour les ions (3.024) permet d'exprimer la pression de Donnan par :

$$\pi = RT(n_b \exp(-\bar{\varphi}) + n_b \exp(+\bar{\varphi}) - 2n_b) = 2RTn_b (\cosh(\bar{\varphi}) - 1) \quad (3.031),$$

et ainsi de mettre la relation (3.030) sous la forme

$$p_b = p - 2RTn_b (\cosh(\bar{\varphi}) - 1) \quad (3.032).$$

### III.2.3 Formulation nouvelle des équations dans le fluide

Dans ce paragraphe nous écrivons les équations microscopiques du modèle en utilisant les décompositions qui viennent d'être introduites.

#### *Equation de Poisson-Boltzmann*

En utilisant la décomposition du potentiel électrique (3.023) et la relation donnant la densité volumique de charge (3.025), l'équation de Poisson (3.004) devient l'équation classique de Poisson-Boltzmann qui s'écrit localement :

$$\Delta(\bar{\psi}_b + \bar{\varphi}) = \frac{1}{L_D^2} \sinh \bar{\varphi} \quad (3.033),$$

où apparaît  $L_D$  la longueur de Debye définie par :

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 RT}{2F^2 n_b}} \quad (3.034).$$

Cette longueur correspond typiquement à la longueur caractéristique de l'épaisseur des couches d'ions diffusés. La condition limite (3.005) à interface  $\Gamma$  devient :

$$\nabla(\bar{\psi}_b + \bar{\varphi}) \cdot \mathbf{n} = \frac{F\sigma}{\epsilon\epsilon_0 RT} \quad (3.035).$$

#### *Problème de Stokes reformulé*

En utilisant la relation (3.030), nous pouvons exprimer le gradient de pression hydrodynamique par :

$$\nabla p = \nabla(p_b + \pi) = \nabla p_b + \nabla \pi \quad (3.036).$$

La relation entre la pression de Donnan et le potentiel électrique de double couche (3.031) permet d'exprimer le gradient de la première :

$$\nabla \pi = \nabla(2RTn_b(\cosh \bar{\varphi} - 1)) = 2RT(\cosh \bar{\varphi} - 1)\nabla n_b + 2RTn_b \sinh \bar{\varphi} \nabla \bar{\varphi} \quad (3.037).$$

Ces deux derniers résultats injectés dans l'équation modifiée de Stokes (3.007) donnent, en nous souvenant des distributions de Boltzmann pour les ions (3.024) :

$$-\nabla p_b - 2RT(\cosh \bar{\varphi} - 1)\nabla n_b - 2RTn_b \sinh \bar{\varphi} \nabla(\bar{\varphi} - \bar{\psi}_b) + \mu_f \Delta \mathbf{v} = 0 \quad (3.038).$$

Finalement, en utilisant la décomposition du potentiel électrique (3.023), l'équation modifiée de Stokes devient :

$$-\nabla p_b + \mu_f \Delta \mathbf{v} - 2RT(\cosh \bar{\varphi} - 1)\nabla n_b + 2RTn_b \sinh \bar{\varphi} \nabla(\bar{\psi}_b) = 0 \quad (3.039).$$

### Nouvelles équations pour le transport des ions

Les gradients des concentrations peuvent être transformés au moyen des distributions de Boltzmann (3.024) :

$$\nabla n_b^\pm = \nabla \left( n_b \exp(\mp \bar{\varphi}) \right) = \exp(\mp \bar{\varphi}) \nabla n_b \mp n_b \exp(\mp \bar{\varphi}) \nabla \bar{\varphi} \quad (3.040).$$

L'introduction de la décomposition du potentiel (3.023) et de ce résultat dans les équations de Nernst-Planck (3.015) donne :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ n_b \exp(\mp \bar{\varphi}) \right] + \nabla \cdot \left( n_b \exp(\mp \bar{\varphi}) \mathbf{v} \right) = \nabla \cdot \left[ \mathcal{D}_\pm \left( \exp(\mp \bar{\varphi}) \left( \nabla n_b \pm n_b \nabla \bar{\psi}_b \right) \right) \right] \quad (3.041).$$

D'autre part la condition limite (3.017) devient de façon analogue :

$$-\mathcal{D}_\pm \left( \exp(\mp \bar{\varphi}) \nabla n_b \pm n_b \exp(\mp \bar{\varphi}) \nabla \bar{\psi}_b \right) \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (3.042).$$

## III.3 Homogénéisation des équations du modèle

Une fois la description du modèle à l'échelle microscopique terminée arrive l'étape permettant de transmettre les informations à l'échelle supérieure.

### III.3.1 L'homogénéisation, une technique parmi d'autres

Diverses techniques existent pour réaliser ceci. Cushman et al. [2002] proposent un inventaire de ces dernières qui n'a pas la prétention d'être exhaustif, mais qui en recense tout de même quatorze. A titre informatif, nous présentons ici la synthèse de ce travail sous la forme d'une table extraite de la même source.

FF	DP	H, GF, HMT, TAB, VAWQ	<i>Process type:</i> fluid flow (FF); solute transport (ST); matrix deformation (MD). <i>Matrix type:</i> deterministic periodic (DP); stochastic periodic (SP); continuously evolving or pre-asymptotic (CE). <i>Tools:</i> H: homogenization; GF: Green's functions; HMT: hybrid mixture theory; FT: Fourier transform; RNG: renormalization group; V: variational; ST: space transform; PO: projection operators; FD: fractional derivatives; CLT: central limit theorems; CTRW: continuous time random walks; SC: stochastic convective; TAB: Taylor-Aris-Brenner; VAWQ: volume averaging in the sense of Whitaker and Quintard.
FF	SP	FT, GF, RNG, V, ST	
FF	CE	PO, GF, FD	
ST	DP	H, GF, HMT, CLT, RNG, CTRW, VAWQ, TAB	
ST	SP	GF, CLT, SC, FT, RNG, CTRW, ST	
ST	CE	GF, PO, FD, CTRW	
MD	DP	HMT, H, VAWQ	
MD	SP	GF, FT	
MD	CE	PO	

Fig. 3.01 : Techniques de changement d'échelle recommandées par Cushman et al. selon les situations<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Source iconographique : Cushman et al. [2002].

A sa lecture, nous constatons que, pour peu que le milieu poreux puisse être vu comme déterministe et périodique, la méthode de changement d'échelle par homogénéisation s'adapte au traitement de problèmes incorporant à la fois un écoulement fluide, un transport de sel et la déformation du solide, au même titre qu'il demeure que les méthodes de prise de moyenne volumique et des mélanges hybrides. Signalons que l'homogénéisation a rencontré un réel succès aux yeux du mécanicien (voir par exemple Auriault et Adler [1995]), en particulier dans sa version proposée par Auriault [1991]. Compte tenu des considérations géométriques sur les milieux argileux exposées antérieurement, le critère de périodicité nécessaire dans sa mise en œuvre est envisageable.

### III.3.2 Principe de l'homogénéisation périodique

Ce paragraphe a pour but d'introduire les éléments essentiels de la procédure de changement d'échelle par homogénéisation périodique. L'auteur invite le lecteur intéressé à consulter les références proposées pour obtenir plus de détails.

#### *Périodicité, séparation des échelles, développement en série du petit paramètre*

Le milieu est vu comme la juxtaposition d'un domaine motif  $\Omega^\varepsilon$  (Sanchez-Palencia [1980], Hornung [1997], Auriault [1991]). La séparation des échelles nous amène à considérer une longueur caractéristique microscopique  $l$  correspondant à la taille de ce motif et une longueur macroscopique  $L$  caractérisant le milieu. Nous pouvons parler de séparation des échelles spatiales dans le cas où le petit paramètre  $\varepsilon$  vérifie :

$$\varepsilon = \frac{l}{L} \ll 1 \quad (3.043).$$

Si cette propriété de séparation des échelles spatiales est vérifiée, nous allons pouvoir supposer que toute variable dépend des deux variables d'espace indépendantes  $x$  et  $y$  telles que

$$x^* = \frac{x}{L} = O(1) \quad (3.044),$$

$$y^* = \frac{y}{l} = O(1) \quad (3.045).$$

Selon que nous évoluons en deux ou trois dimensions,  $x^*$  et  $y^*$  sont soit deux vecteurs, soit un vecteur et un plan. Nous parlerons de coordonnées macroscopiques, respectivement microscopiques, à propos de  $x$ , respectivement de  $y$ .

Chaque grandeur physique  $f$  va alors être développée en série du petit paramètre  $\varepsilon$  :

$$f(x^*, y^*) = \sum_{k=0}^{k=\infty} \varepsilon^k f^k(x^*, y^*) \quad (3.046),$$

chaque  $f^k(x^*, y^*)$  étant la composante à l'ordre  $k$  dans ce développement.

### **Adimensionnalisation**

Une des étapes essentielles de l'homogénéisation périodique consiste en l'écriture sous une forme adimensionnelle de tous les coefficients du problème. Les valeurs de référence servant à cette phase d'adimensionnement sont particulièrement importantes et nous renvoyons le lecteur aux choix de Moyne et Murad [2002a] qui ont aussi été les nôtres. Ainsi l'opérateur gradient qui peut être décomposé suivant les deux variables d'espace indépendantes :

$$\nabla f = \nabla_y f + \nabla_x f \quad (3.047),$$

est adimensionnalisé en choisissant  $L$  comme longueur de référence

$$\nabla f^* = L(\nabla_y f + \nabla_x f) = L\left(\frac{1}{L}\nabla_{y^*} f + \frac{1}{L}\nabla_{x^*} f\right) = \frac{1}{\varepsilon}\nabla_{y^*} f + \nabla_{x^*} f \quad (3.048).$$

Il ne reste alors qu'à donner l'écriture nouvelle des équations afin de récolter les termes du même ordre.

### **III.3.3 Résultats en lien avec notre étude**

En combinant les recettes présentées dans le paragraphe précédent, nous pouvons montrer de façon rigoureuse qu'au premier ordre ( $k=0$ ) les variables du bulk  $p_b$ ,  $n_b$ ,  $\psi_b$  ainsi que les déplacements  $u$  ne dépendent que de la coordonnée macroscopique  $x$  :

$$\begin{cases} u^0(\xi) \sim u^0(x) \\ \psi_b^0(\xi) \sim \psi_b^0(x) \\ n_b^0(\xi) \sim n_b^0(x) \\ p_b^0(\xi) \sim p_b^0(x) \end{cases} \quad (3.049).$$

Ces variables sont alors dites lentes. A contrario le potentiel électrique microscopique de double couche  $\varphi$  et la vitesse  $v$  varient très rapidement avec la coordonnée microscopique  $y$  (même s'ils dépendent de la coordonnée macroscopique  $x$  au travers de  $n_b^0$  et  $\psi_b^0$ ). Ces variables sont ainsi dites rapides.

Notons par ailleurs que toutes ces grandeurs sont susceptibles de varier avec le temps. Une dérivation complète du système d'équations macroscopiques est disponible chez Moyne et Murad [2002a] ou chez Murad et Moyne [2002] dans une version simplifiée. Sans chercher

à détailler ce qui est fait proprement dans ce travail, nous allons dresser une liste point par point des résultats pourvus par le changement d'échelle dans le cas qui nous intéresse. Tout d'abord l'équation de Poisson disparaît à l'échelle supérieure. Le problème de Stokes, lui, permet de dégager une équation de Darcy généralisée de la même forme que celle obtenue par Gu et al. [1998]. Nous retrouverons plus tard dans le cas d'une géométrie simple une expression semblable de la vitesse de Darcy du fluide. Nous détaillerons alors les choses. La conservation de la masse donne un résultat reliant cette vitesse à la porosité et la déformation du solide  $u$ . La transformation des lois régissant le mouvement des ions fait paraître des coefficients de diffusion homogénéisés affectés par le potentiel de double couche et aboutit à une loi macroscopique de conservation de la charge. Enfin l'écriture du problème mécanique débouche sur l'obtention d'une décomposition modifiée de Terzaghi du tenseur macroscopique des contraintes faisant intervenir les effets de gonflement osmotique et les contraintes au sens du tenseur de Maxwell.

Comme nous allons le voir, l'étude des milieux argileux va nous amener à travailler dans un système particulier constitué de deux plaques parallèles distantes de  $2H$  (cf. figure 3.02). Nous ne reprendrons pas l'analyse un peu lourde et fastidieuse dans le cas général et obtiendrons directement les équations adaptées à ce cas particulier.

### **III.4 Application au cas d'une structure élémentaire d'étude**

Les relations qui ont été développées dans les paragraphes précédents établissent un modèle de comportement applicable dans diverses situations. Ainsi Moyne et Murad [2002b] précisent que cette description est valable pour une grande variété de milieux poreux déformables tels les polymères et latex, les tissus biologiques faiblement hydratés, les schistes (roches sédimentaires) ou plus largement les milieux argileux.

En nous appuyant sur l'organisation de la matière argileuse étudiée au chapitre premier, nous allons tenter de dégager une structure élémentaire d'étude. Un intérêt particulier va être porté à la notion de gonflement.

#### **III.4.1 Considérations géométriques et généralités sur le gonflement**

La figure (1.13) présentait comme plus petite échelle celle du feuillet. Morphologiquement, une telle structure présente deux longueurs d'étude distinctes : l'échelle longitudinale est typiquement de l'ordre du micron, tandis que transversalement, les distances entre les feuillets sont de l'ordre du nanomètre (cf. Tessier [1984]). Nous avons donc une

séparation naturelle des échelles et notre modèle microscopique semble adéquat pour décrire le comportement d'un tel système « eau - particule argileuse - solution d'électrolytes ».

***Modèle des deux plaques parallèles placées en vis-à-vis***

Aussi pouvons-nous utiliser en guise de structure élémentaire deux plaques parallèles (à la manière de Sherwood [1994]). Le transport de l'eau et des ions s'effectue dans la direction longitudinale, entre les deux plaques solides placées en vis-à-vis. Ces dernières, d'une longueur  $L_p$ , sont situées à une distance  $\pm H$  du plan médian et leur demi-épaisseur est notée  $e_p$ . Ces dimensions sont calibrées sur celles correspondant aux smectites (Mitchell [1993], Sauzéat et al. [2001]). Le principe de séparation des échelles (cf. équation (3.043)) est vérifié puisque :

$$\frac{H + e_p}{L_p} \sim \frac{10^{-9}}{10^{-7}} \ll 1 \tag{3.050}$$

Cette cellule élémentaire d'étude est représentée sur le schéma qui suit.

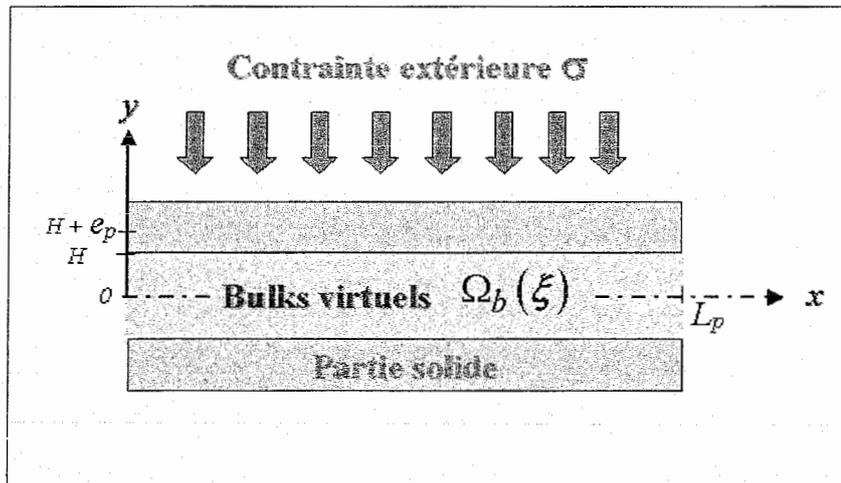


Fig. 3.02. : Représentation de la structure élémentaire d'étude

De façon analogue au choix antérieur, la coordonnée longitudinale, qui se rapporte à la grande échelle, est désignée par  $x$ , alors que la coordonnée transversale correspondant à la petite échelle est appelée  $y$ . Au niveau de chacun de ses côtés, le système est en contact avec un réservoir supposé de grande taille (parfois désignés par bulk) et dont les caractéristiques sont constantes (salinité, pression, potentiel électrique). L'intérêt de l'introduction de la notion de bulk équivalent qui a abouti à la formulation nouvelle du problème à l'aide des grandeurs

du bulk équivalent ( $n_b$ ,  $p_b$  et  $\psi_b$ ) est ici perçu. En effet ces trois variables lentes sont continues à l'interface entre l'espace interstitiel et le grand réservoir externe (en  $x=0$  et  $x=L_P$ ). Les conditions assurées à la limite sont donc des conditions de Dirichlet.

Le tableau de la figure 3.03 récapitule les caractéristiques de cette cellule d'étude. Celles-ci sont en accord avec la présentation de la bentonite faite dans le premier chapitre.

Longueur de la structure élémentaire d'étude $L_P$	$2.10^{-7}$ m
Demi-épaisseur de la plaque solide $e_p$	$5.10^{-10}$ m
Densité surfacique de charge de la plaque solide $\sigma_0$	$-0.133$ C/m <sup>2</sup>
Demi-hauteur interfoliaire $H$ (dans les cas où elle est maintenue constante)	$5.10^{-9}$ m

Fig. 3.03. : *Récapitulatif des caractéristiques de la structure élémentaire d'étude utilisées lors des simulations numériques*

### ***Limitations du modèle liées au gonflement***

Les deux plaques seraient ainsi vues comme des feuillets d'argile présentant en surface un déficit de charge. La contrainte mécanique extérieure  $\sigma$  est appliquée de façon homogène sur le solide. Cette situation correspond typiquement à l'expérience modèle de Low [1987]. Les phénomènes osmotiques à l'origine du gonflement trouvent leur origine dans le concept de pression de gonflement, qui est la pression nécessaire pour que les feuillets entre lesquels l'eau pénètre ne s'écartent pas. Pourtant, nous savons par ailleurs (Luckham et Rossi [1999], Montes-H et al. [2003b]) que le gonflement par augmentation de l'espace entre les feuillets dépend directement de la taille du cation, de sa concentration, de sa valence, de son électronégativité et de son énergie d'hydratation. Par diverses mesures expérimentales (diffusion de la lumière, diffusion des rayons X aux petits angles), Tessier [1984] et Prost (cf. Decarreau [1990]) ont mis en évidence que, lorsque les cations interfoliaires étaient des ions calcium, magnésium, voire même sodium (uniquement en forte concentration ou pour une contrainte extérieure élevée dans ce dernier cas), le gonflement entre les feuillets restait limité à 3 ou 4 couches d'eau, et que l'hydratation se faisait principalement entre des paquets d'une vingtaine de feuillets ou tactoïdes. Si le gonflement a pour origine l'adsorption de quelques couches d'eau sur les feuillets (que ce soit à l'extérieur ou à l'intérieur de la particule argileuse), il est désigné par gonflement cristallin. Si, comme c'est le cas lorsque le cation interfoliaire est un ion sodium ou lithium, la répulsion entre les feuillets est plus forte (cf. Hunter [2001]) et les phénomènes osmotiques au sens de la double-couche deviennent prépondérants, l'augmentation de la distance entre les feuillets pouvant alors évoluer

spectaculairement (van Olphen [1991]) et atteindre quelques dizaines d'angströms. On parle alors de gonflement osmotique. Historiquement, la distinction entre ces deux types de gonflement résulte des observations de Norrish [1954]. Se basant sur des données expérimentales (diffusion des rayons X) existant sur une montmorillonite sodique minéralogiquement connue, il a proposé cette distinction susdite entre les mécanismes de gonflement (cf. figure 1.12).

S'il est pertinent pour dériver des concepts descriptifs pour des milieux poreux déformables, le modèle de Moyne et Murad, comme tous ceux qui se basent sur la seule notion de double couche comme moyen d'élaboration du gonflement, se montre insuffisant pour décrire le gonflement cristallin. Au-delà des interactions électrostatiques, d'autres forces comme les forces d'hydratation (attractives ou répulsives selon l'ordonnement des couches d'eau ou les forces de van der Waals (attractives) doivent être prises en compte (cf. Israelachvili [1991]). Toutefois Miller et Low [1990], et par la suite Low [1994], n'ont pu se satisfaire d'une simple sophistication de la description des phénomènes en y intégrant ces autres types de forces et ont stipulé que le nœud du problème était ailleurs, dans ce qu'ils ont désigné par interactions non-spécifiques entre l'eau interstitielle et la surface de l'argile. Lagaly et Ziesmer [2003] rappellent que, si du point de vue de la science des colloïdes les arguments de ces derniers sont étranges, leur intuition est la bonne puisque l'arrangement même des molécules d'eau joue un rôle dans le champ de force électrostatique. Par une même vision descendant jusqu'à l'échelle de la molécule pour décrypter les choses, Meyer et Delville [2001] ont montré que le comportement mécanique de plans solides chargés résultait d'un subtil équilibre entre les contributions électrostatiques et les forces entropiques et de contact. Le modèle de Moyne-Murad est donc adapté aux cas où le gonflement a principalement une origine osmotique et peut être décrit de façon satisfaisante par la théorie de la double couche. A ce propos, Quirk et Marcelja [1997], ont montré que cette dernière était adéquate pour décrire le gonflement de montmorillonites dont le cation est l'ion lithium pour un éventail de concentrations en sel allant de  $10^{-4}$  à 1 mol/l et de pressions osmotiques de 0.05 à 0.9 MPa. Il est enfin nécessaire de rappeler la déficience de cette théorie pour des distances interfoliaires inférieures à  $3 \cdot 10^{-9}$  m (cf. Hunter [1981]).

Après toutes ces considérations, nous plaçons donc notre étude dans le cas favorable où les effets osmotiques gouvernent le gonflement et où la distance caractéristique  $H$  satisfait cette dernière condition. Les parties solides de notre structure élémentaire d'étude peuvent donc être vues comme étant les feuillets extérieurs de deux particules argileuses distinctes, faisant de l'espace entre celles-ci un mésopore au sens de notre nomenclature (cf. figure 1.13), ou plus simplement comme deux feuillets d'une même particule. Le cadre géométrique de notre étude étant à présent fixé, nous allons pouvoir y introduire les équations à résoudre.

### III.4.2 Equations microscopiques dans la géométrie donnée

Dans le système particulier que constituent les deux plaques parallèles, la cellule périodique de base se résume à une section droite de faible longueur comprise entre deux plans  $x = \text{constante}$  voire plus simplement à un plan  $x = \text{constante}$ . Du point de vue de l'homogénéisation périodique, la coordonnée longitudinale  $x$  joue donc le rôle de la variable macroscopique  $\mathbf{x}$  tandis que la coordonnée transversale  $y$  joue le rôle de la variable microscopique  $\mathbf{y}$ . Le domaine fluide  $\Omega_f$  est donc partagé en un sous-domaine  $\Omega_L$  lié à la coordonnée macroscopique  $x$  (direction longitudinale) et un sous-domaine  $\Omega_l$  lié à la coordonnée microscopique  $y$  (direction transversale).

#### *Equation de Poisson-Boltzmann*

Au premier ordre d'approximation, le potentiel électrique  $\varphi$  qui dépend de  $y$  varie plus rapidement que le potentiel électrique macroscopique du bulk virtuel  $\psi_b$  qui ne dépend que de la variable lente  $x$ . En posant

$$\bar{y} = \frac{y}{L_D} \quad (3.051),$$

l'équation de Poisson-Boltzmann (3.033) se simplifie en

$$\frac{d^2 \bar{\varphi}}{d\bar{y}^2} = \sinh(\bar{\varphi}) \quad (3.052).$$

Nous avons, outre la condition à l'interface (3.035), une propriété de symétrie par rapport à l'axe  $Ox$ , ce qui donne le jeu de conditions limites :

$$\begin{cases} \frac{d\bar{\varphi}}{d\bar{y}} \left( \bar{y} = \pm \frac{H}{L_D} \right) = \pm \bar{\sigma} = \pm \frac{\sigma}{\sqrt{2\epsilon\epsilon_0 RTn_b}} \\ \frac{d\bar{\varphi}}{d\bar{y}} \left( \bar{y} = 0 \right) = 0 \end{cases} \quad (3.053).$$

#### *Equation de Stokes*

La vitesse du fluide  $\mathbf{v}$ , dans le cas du régime établi, est portée par  $Ox$  et ne dépend que de la coordonnée microscopique  $y$  :

$$\mathbf{v} = u(y)\mathbf{x} \quad (3.054).$$

Les grandeurs  $p_b$ ,  $n_b$  et  $\psi_b$  ne dépendant que de la variable macroscopique  $x$  et le profil de vitesse  $u(y)$  étant unidimensionnel pour ce type d'écoulement, l'équation de Stokes (3.039) suivant l'axe  $Ox$  se résume à :

$$-\frac{dp_b}{dx} + \mu_f \frac{d^2 u}{dy^2} - 2RT \left( \cosh(\bar{\varphi}) - 1 \right) \frac{dn_b}{dx} + 2RT n_b \sinh(\bar{\varphi}) \frac{d\bar{\psi}_b}{dx} = 0 \quad (3.055).$$

### Equation de Nernst-Planck

Avec les mêmes hypothèses, l'équation pour le transport des ions (3.041) s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ n_b \exp(\mp \bar{\varphi}) \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[ n_b \exp(\mp \bar{\varphi}) u \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D_{\pm} \exp(\mp \bar{\varphi}) \left( \frac{\partial n_b}{\partial x} \pm n_b \frac{\partial \bar{\psi}_b}{\partial x} \right) \right] \quad (3.056).$$

### III.4.3 Résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann

Cette résolution est issue des travaux de Derjaguin et al. [1987]. Nous considérons l'équation de Poisson-Boltzmann (3.052) et son jeu de conditions limites (3.053).

En multipliant l'équation (3.052) par  $2 \frac{d\bar{\varphi}}{dy}$ , nous intégrons entre  $\bar{y} = 0$  et le point courant  $\bar{y}$  :

$$\left[ \left( \frac{d\bar{\varphi}}{dy} \right)^2 \right]_0^{\bar{y}} = 2 \left[ \cosh(\bar{\varphi}) \right]_0^{\bar{y}} \quad (3.057).$$

En remarquant que le signe de  $\frac{d\bar{\varphi}}{dy}$  est négatif pour  $\bar{y} \geq 0$  (du signe de  $\sigma$ ), et en notant  $\bar{\varphi}_0$  la valeur du potentiel microscopique de double couche réduit en  $\bar{y} = 0$  :

$$\frac{d\bar{\varphi}}{dy} = -\sqrt{2 \left( \cosh(\bar{\varphi}) - \cosh(\bar{\varphi}_0) \right)} \quad (3.058).$$

Remarquons que le potentiel microscopique  $\varphi$  est négatif (la charge du cristal l'étant), et qu'il est nul dans le bulk. Nous avons ainsi :

$$d\bar{y} = -\frac{d\bar{\varphi}}{\sqrt{2 \left( \cosh(\bar{\varphi}) - \cosh(\bar{\varphi}_0) \right)}} \quad (3.059).$$

Nous pouvons à présent introduire un changement de variables :

$$\cosh\left(\frac{\bar{\varphi}_0}{2}\right) = \frac{1}{\sin(\alpha)} \quad (3.060),$$

$$\frac{\sinh\left(\frac{\bar{\varphi}_0}{2}\right)}{\sinh\left(\frac{\bar{\varphi}}{2}\right)} = \cos(\theta) \quad (3.061),$$

où  $\alpha$  et  $\theta$  sont deux angles dont les valeurs sont comprises dans l'intervalle  $\left[0; \frac{\pi}{2}\right]$ .

Suite à quelques manipulations détaillées en Annexe C, nous pouvons reformuler dans un premier temps la différence entre les cosinus hyperboliques qui apparaît sous la racine de l'équation (3.058) :

$$\cosh(\bar{\varphi}) - \cosh(\bar{\varphi}_0) = 2 \frac{\cos^2(\alpha) \sin^2(\theta)}{\sin^2(\alpha) \cos^2(\theta)} = 2 \frac{\tan^2(\theta)}{\tan^2(\alpha)} \quad (3.062).$$

En utilisant ce résultat dans la relation (3.058) en  $\bar{y} = \frac{H}{L_D}$ , connaissant la condition à l'interface (3.053a), il vient une relation entre les deux angles :

$$\tan(\alpha) = -\left(\frac{\bar{\sigma}}{2}\right)^{-1} \tan(\theta) \quad (3.063).$$

Par ailleurs, par des calculs détaillés en Annexe C, nous parvenons à exprimer  $\bar{y}$  en fonction des deux angles :

$$\bar{y} = \int_0^\theta \frac{\sin(\alpha)}{\sqrt{1 - \sin^2(\alpha) \sin^2(\theta)}} d\theta \quad (3.064).$$

Finalement, les angles  $\alpha$  et  $\theta$  sont déterminés par une méthode itérative. Partant d'une valeur  $\theta_0$  de  $\theta$  prise dans l'intervalle  $\left[0; \frac{\pi}{2}\right]$ , l'utilisation de l'égalité (3.063) permet d'obtenir un angle  $\alpha_0$ . L'emploi de ce dernier dans l'expression (3.064) prise en  $\bar{y} = \frac{H}{L_D}$  permet de recalculer l'angle  $\theta$  et sa nouvelle valeur sera notée  $\theta_1$ . En bouclant le processus, nous évaluons les deux angles  $\alpha_\infty$  et  $\theta_\infty$ . L'obtention des potentiels réduits  $\bar{\varphi}$  et  $\bar{\varphi}_0$  est faite en inversant les formules (3.060) et (3.061). Ainsi nous sommes capables de calculer la valeur du potentiel microscopique de double-couche réduit  $\bar{\varphi}$  sous réserve de connaître les valeurs de la concentration du bulk virtuel et de la demi-hauteur interfoliaire.

En guise d'illustration, la figure 3.04 présente les évolutions du potentiel microscopique de double-couche réduit  $\bar{\varphi}$  sur un demi-espace interfoliaire fixé à  $H=5.10^{-9}$ m pour diverses valeurs de la concentration du bulk virtuel.

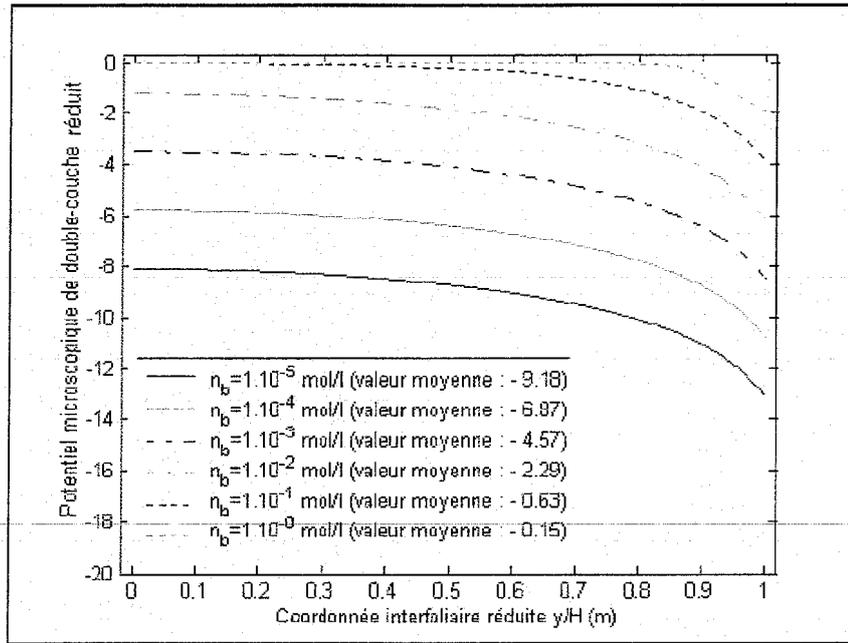


Fig. 3.04 : Evolutions du potentiel microscopique de double couche réduit sur un demi-espace interfoliaire fixé à 5 nm pour différentes valeurs de la concentration du bulk virtuel

En  $\bar{y} = 0$ , la condition (3.053b) se traduit par une tangente horizontale, puis le potentiel microscopique de double couche réduit  $\bar{\phi}$  décroît jusqu'à atteindre sa valeur minimale en  $\bar{y} = 1$  au contact du feuillet. Nous constatons par ailleurs que ce potentiel a tendance à être d'autant plus négatif que la concentration est petite.

Sur la figure 3.05, nous avons présenté les valeurs moyennes de ce potentiel calculées sur des plages de concentrations de bulk virtuel de  $1.10^{-5}$  mol/l à 0.2 mol/l et de demi-hauteurs interfoliaires de  $1.10^{-10}$  m à  $80.10^{-10}$  m, ce qui nous permet de visualiser les variations de ce potentiel. Nous constatons que la valeur absolue de ce potentiel a tendance à croître quand la concentration du bulk virtuel ou la demi-hauteur interfoliaire diminuent. Ce résultat est en plein accord avec la théorie de la double couche (cf. Israelachvili [1991]).

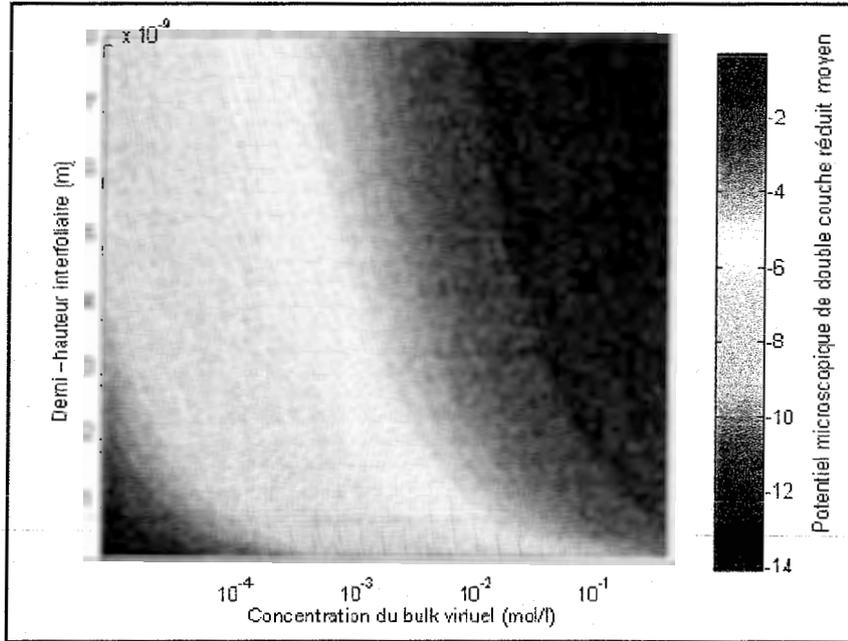


Fig. 3.05 : Evolution du potentiel microscopique de double couche réduit moyen pour différentes valeurs de la concentration du bulk virtuel et de demi-hauteurs interfoliaires

### Expression de la pression de gonflement

Un autre résultat important est que, ayant explicité la valeur du potentiel de double couche réduit en  $\bar{y}=0$ , nous pouvons directement obtenir la valeur de la pression de gonflement  $\pi_G$ . En effet, celle-ci correspond exactement à la valeur de la pression de Donnan dans le plan de symétrie  $\bar{y}=0$  où le champ électrique est nul (cf. Langmuir [1938]). Ainsi, en nous souvenant de la définition (3.031), nous avons :

$$\pi_G = \pi(\bar{y}=0) = 2RTn_b \left( \cosh(\bar{\varphi}_0) - 1 \right) \quad (3.065).$$

Comme cela est détaillé dans l'Annexe C, cette dernière est exprimée directement en fonction de l'angle  $\alpha$  par :

$$\pi_G = 4n_b RT \cotan^2(\alpha) \quad (3.066).$$

Rappelons qu'il existe deux approximations classiques de cette pression de gonflement. Dans le cas où le demi-espace interfoliaire tend vers zéro (approximation des petites séparations), la pression de gonflement tend vers l'infini suivant l'approximation (cf. Israelachvili [1991]) :

$$\pi_G = -\frac{\sigma RT}{zFH} \quad (3.067).$$

Nous constatons au passage que la densité surfacique de charge du solide  $\sigma$  et la valence des contre-ions  $z$  doivent nécessairement avoir des signes opposés. La seconde approximation de la pression de gonflement a déjà été utilisée au fil du chapitre deuxième et est donnée par la formule de Langmuir (2.051). Cette approximation est d'autant plus pertinente que les valeurs

de l'espace interfoliaire et de la densité surfacique de charge sont élevées (cf. Israelachvili [1991]).

Afin d'illustrer notre propos et de valider notre résolution numérique, nous allons vérifier la robustesse d'une hypothèse faite dans le chapitre précédent. En fixant la valeur de la concentration du bulk virtuel à  $n_b=10^{-4}$  mol/l, nous pourrions comparer l'évolution en fonction de la demi-hauteur interfoliaire de la pression de gonflement  $\pi_G$  calculée ici et l'approximation de la valeur de la pression de gonflement par la formule de Langmuir (2.051). La figure 3.06 présente cette confrontation.

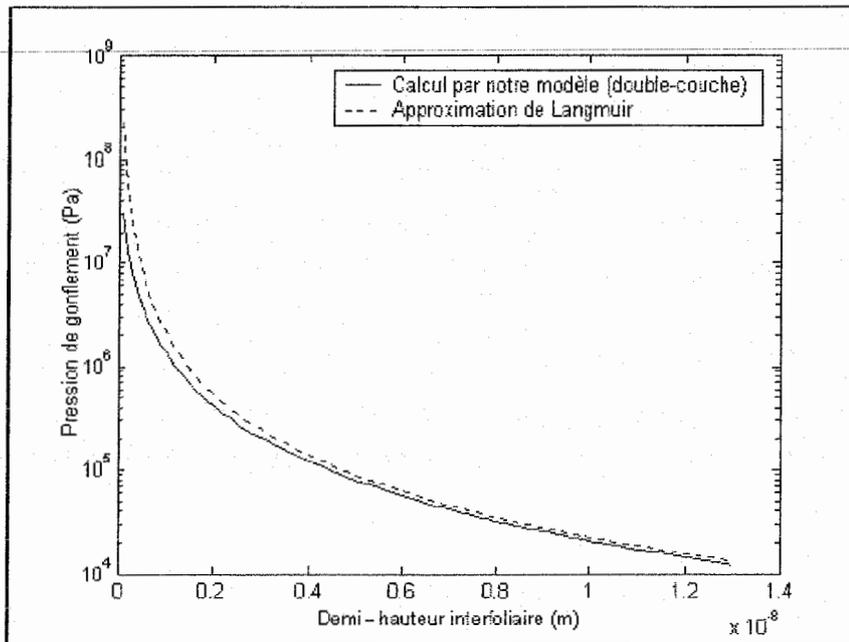


Fig. 3.06 : *Comparaison entre l'évolution de la pression de gonflement calculée et l'approximation de Langmuir*

Nous constatons que l'approximation de Langmuir est pertinente pour des valeurs de demi-hauteur interfoliaire de l'ordre de quelques nanomètres, mais qu'elle a tendance à surestimer la pression de gonflement pour les faibles espaces interfoliaires.

### III.4.4 Écriture de l'électro-neutralité

Nous allons à présent reformuler la condition d'électroneutralité (3.006). En nous souvenant de la forme de l'équation de Poisson-Boltzmann (3.052), il vient :

$$\varepsilon\varepsilon_0 \iiint_{\Omega_f} \frac{2Fn_b}{\varepsilon\varepsilon_0} \sinh(\bar{\varphi}) dv = 2Fn_b \frac{S_r}{2} \int_{-H}^{+H} \sinh(\bar{\varphi}) dy = 2HF n_b S_r \langle \sinh(\bar{\varphi}) \rangle^f \quad (3.068),$$

$S_r$  étant la surface extérieure d'un feuillet et  $\langle i \rangle^f$  la valeur moyenne de la grandeur  $i$  sur le sous-domaine  $\Omega_f$  (plan  $Oy$  de la coordonnée microscopique perpendiculaire à l'écoulement).

Nous pouvons par ailleurs exprimer le dernier terme de la condition d'électroneutralité (3.006) :

$$\iint_{\Gamma} \sigma ds = \sigma S_r \quad (3.069).$$

La combinaison de ces deux résultats aboutit à la nouvelle forme de l'électroneutralité :

$$\langle \sinh(\bar{\varphi}) \rangle^f = \frac{\sigma}{2HF n_b} \quad (3.070).$$

### III.4.5 Loi de Darcy modifiée

Au regard de l'équation de Stokes (3.055), nous voyons clairement se dégager les trois contributions à l'écoulement du fluide. D'abord les deux premiers termes caractérisent un écoulement de Poiseuille, puis le terme suivant où apparaît le gradient de concentration du bulk équivalent retranscrit les effets osmotiques, et enfin le dernier terme où intervient le gradient du potentiel électrique macroscopique traduit les effets d'électro-osmose. Mettant à profit la linéarité de ce problème, nous allons chercher la composante de la vitesse  $u$  sous la forme :

$$u = u_P + u_C + u_E \quad (3.071),$$

où  $u_P$ ,  $u_C$  et  $u_E$  sont respectivement les écoulements de Poiseuille, osmotique et électro-osmotique.

#### *Vitesse de Poiseuille*

Intéressons nous tout d'abord à la vitesse de Poiseuille  $u_P$ . Elle est solution de :

$$-\frac{dp_b}{dx} + \mu_f \frac{d^2 u_P}{dy^2} = 0 \quad (3.072),$$

avec le jeu de conditions limites obtenu en écrivant la condition d'adhérence à la paroi et de symétrie par rapport à  $Ox$  :

$$\begin{cases} u_P(y=H) = 0 \\ \frac{du_P}{dy}(y=0) = 0 \end{cases} \quad (3.073).$$

Ainsi

$$u_P = -\frac{1}{\mu_f} \frac{dp_b}{dx} \frac{H^2}{2} \left( 1 - \left( \frac{y}{H} \right)^2 \right) \quad (3.074).$$

En moyennant cette dernière expression sur le domaine fluide  $\Omega_f$ , il vient :

$$\langle u_P \rangle^f = \frac{1}{2H} \int_{-H}^{+H} u_P dy = -\frac{1}{\mu_f} \frac{H^2}{3} \frac{dp_b}{dx} = -K_P \frac{dp_b}{dx} \quad (3.075),$$

avec

$$K_P = \frac{1}{\mu_f} \frac{H^2}{3} \quad (3.076).$$

### ***Vitesse due à l'osmose***

Si à présent nous cherchons à exprimer la vitesse due à l'osmose  $u_C$ . Elle vérifie :

$$\mu_f \frac{d^2 u_C}{dy^2} - 2RT \left( \cosh(\bar{\varphi}) - 1 \right) \frac{dn_b}{dx} = 0 \quad (3.077).$$

A cette équation s'ajoutent les deux conditions à l'interface  $\Gamma$  et au plan de symétrie :

$$\begin{cases} u_C(y=H) = 0 \\ \frac{du_C}{dy}(y=0) = 0 \end{cases} \quad (3.078).$$

La résolution de ce problème est traitée numériquement. Suite à la détermination de la vitesse due à l'osmose  $u_C$  que nous moyennons sur le domaine fluide  $\Omega_f$ , nous dégagons un coefficient caractérisant le couplage hydro-chimique  $K_C$ , de sorte à ce que nous puissions écrire :

$$\langle u_C \rangle^f = -K_C \frac{dn_b}{dx} \quad (3.079).$$

A titre indicatif, la résolution analytique de ce problème est possible dans le cas de la classique approximation de Debye-Hückel (cf. Moyne et Murad [2002a]).

### ***Vitesse due à l'électro-osmose***

Il nous reste enfin à évaluer la part de la vitesse due à l'électro-osmose  $u_E$ . Celle-ci est la solution de :

$$\mu_f \frac{d^2 u_E}{dy^2} + 2RT n_b \sinh(\bar{\varphi}) \frac{d\bar{\psi}_b}{dx} = 0 \quad (3.080).$$

A cette équation s'ajoutent des conditions limites analogues à (3.073) et (3.078) :

$$\begin{cases} u_E(y=H) = 0 \\ \frac{du_E}{dy}(y=0) = 0 \end{cases} \quad (3.081)$$

En nous souvenant des relations (3.051) et (3.052), cette équation peut être modifiée en :

$$\mu_f \frac{d^2 u_E}{dy^2} + \varepsilon \varepsilon_0 \left( \frac{RT}{F} \right)^2 \frac{d^2 \bar{\varphi}}{dy^2} \frac{d\bar{\psi}_b}{dx} = 0 \quad (3.082).$$

Par intégration, nous obtenons en tenant compte des conditions de symétrie par rapport à  $Ox$  (3.081b) et (3.053b) :

$$\frac{du_E}{dy} = -\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\mu_f} \left( \frac{RT}{F} \right)^2 \frac{d\bar{\varphi}}{dy} \frac{d\bar{\psi}_b}{dx} \quad (3.083).$$

En intégrant une seconde fois, utilisant cette fois-ci la condition à l'interface  $\Gamma$  (3.081a) :

$$u_E = -\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\mu_f} \left( \frac{RT}{F} \right)^2 (\bar{\varphi} - \bar{\varphi}(y=H)) \frac{d\bar{\psi}_b}{dx} \quad (3.084),$$

la valeur du potentiel microscopique réduit  $\bar{\varphi}$  à la paroi ayant été déterminée dans le paragraphe précédent. En effectuant la moyenne sur la phase fluide  $\Omega_f$ , nous obtenons :

$$\langle u_E \rangle^f = -K_E \frac{d\bar{\psi}_b}{dx} \quad (3.085),$$

où  $K_E$  est le coefficient de couplage électrocinétique. Il vaut donc :

$$K_E = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\mu_f} \left( \frac{RT}{F} \right)^2 \left( \langle \bar{\varphi} \rangle^f - \bar{\varphi}(y=H) \right) \geq 0 \quad (3.086).$$

Par report de ces résultats dans la décomposition (3.071), nous obtenons une loi de Darcy modifiée de la même forme que celle présentée par Huyghe et Janssen [1997] ou encore Gu et al. [1998].

### ***Discussion sur les conditions limites choisies et simulations illustratives***

Dans cette résolution de l'équation de Stokes, les conditions limites écrites pour les différentes vitesses (3.073), (3.078) et (3.081) sont susceptibles d'être fausses. En effet, la condition de non-glissement à la paroi se traduit par l'égalité

$$u_P(y=H) + u_C(y=H) + u_E(y=H) = 0 \quad (3.087),$$

et la condition de symétrie au milieu de l'espace interfoliaire par

$$\frac{du_P}{dy}(y=0) + \frac{du_C}{dy}(y=0) + \frac{du_E}{dy}(y=0) = 0 \quad (3.088).$$

Dans l'absolu, il n'est pas impossible de vérifier ces deux conditions sans pour autant avoir les trois vitesses, respectivement dérivées de vitesses, égales à zéro. Seule la somme des trois quantités correspondant aux trois causes de l'écoulement doit être nulle, et les trois couples de conditions limites que nous avons proposés pourraient être faux. Toutefois, les trois contributions physiques de l'écoulement étant indépendantes, il est raisonnable de penser que les deux conditions limites (3.087) et (3.088) dans le cadre général sont équivalentes aux trois couples de conditions (3.073), (3.078) et (3.081) sur lesquelles s'appuient nos calculs.

La résolution du problème de Stokes nous permet donc, sous réserve d'avoir par ailleurs résolu l'équation de Poisson-Boltzmann, de calculer les différentes perméabilités quantifiant les couplages. La figure 3.07 présente les évolutions de ces dernières dues à l'écoulement de Poiseuille  $K_P$ , à l'effet osmotique  $K_C$  et à l'effet électro-osmotique  $K_E^* = \frac{RT}{F} K_E$  (coefficient de proportionnalité reliant la vitesse moyenne  $\langle u_E \rangle^f$  au gradient  $\nabla \psi_b$ ) avec la concentration du bulk virtuel lorsque la demi-hauteur interfoliaire est fixée à  $5.10^{-9}$  m.

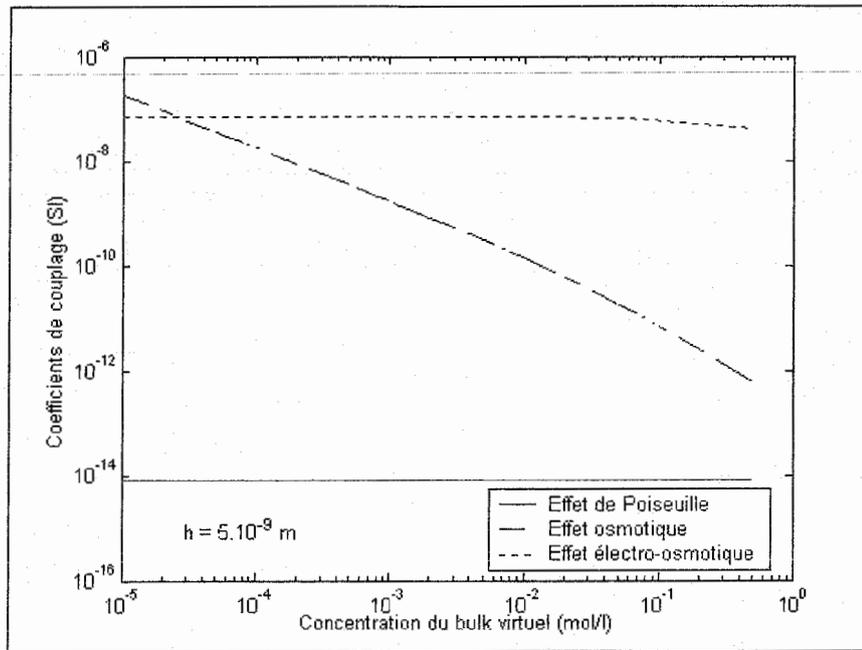


Fig. 3.07 : Evolution des coefficients de couplage  $K_P$ ,  $K_C$  et  $K_E^*$  avec la concentration du bulk virtuel lorsque la demi-hauteur interfoliaire est fixée à  $5.10^{-9}$  m

La conductivité hydraulique  $K_P$  reste logiquement constante et proche de  $8.3 \cdot 10^{-15}$  SI (seule la demi-hauteur interfoliaire  $H$  intervient dans la relation (3.076)). Les variations du coefficient électro-osmotique  $K_E^*$  restent quant à elles très faibles, passant d'une valeur proche de  $7 \cdot 10^{-8}$  SI pour de faibles concentration du bulk virtuel ( $n_b = 1 \cdot 10^{-5}$  mol/l) à environ  $4 \cdot 10^{-8}$  SI pour des valeurs plus élevées ( $n_b = 5 \cdot 10^{-1}$  mol/l), cette décroissance ayant principalement lieu après 0.1 mol/l. Seul le coefficient d'osmose chimique  $K_C$  est fortement sensible à la valeur de la concentration puisqu'il vaut  $1.8 \cdot 10^{-7}$  SI lorsque la concentration du bulk virtuel vaut  $1 \cdot 10^{-5}$  mol/l, et il ne cesse de diminuer lorsque la concentration du bulk virtuel augmente. Ainsi lorsque cette concentration atteint les  $5 \cdot 10^{-1}$  mol/l, ce paramètre quantifiant le couplage osmotique ne vaut plus que  $6.2 \cdot 10^{-13}$  SI. Si le coefficient de couplage

quantifiant l'effet de Poiseuille reste très petit en comparaison des ordres de grandeurs des coefficients traduisant les effets osmotique et électro-osmotique, la relation d'ordre entre ces deux derniers coefficients dépend de la valeur de la concentration. Nous pouvons distinguer le cas où la concentration du bulk virtuel est très faible, et où le coefficient osmotique est le plus grand du cas où la concentration est plus grande et où c'est le coefficient électro-osmotique qui est le plus grand. Nous verrons par la suite quelles peuvent en être les conséquences au niveau des flux massiques générés par chacune de ces trois contributions.

Pour illustrer ces deux cas limites, nous avons tracé sur les figures 3.08 et 3.09 les évolutions des trois coefficients de couplage avec la demi-hauteur interfoliaire respectivement pour une faible concentration du bulk virtuel ( $n_b = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ) et une forte concentration du bulk virtuel ( $n_b = 5 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$ ).

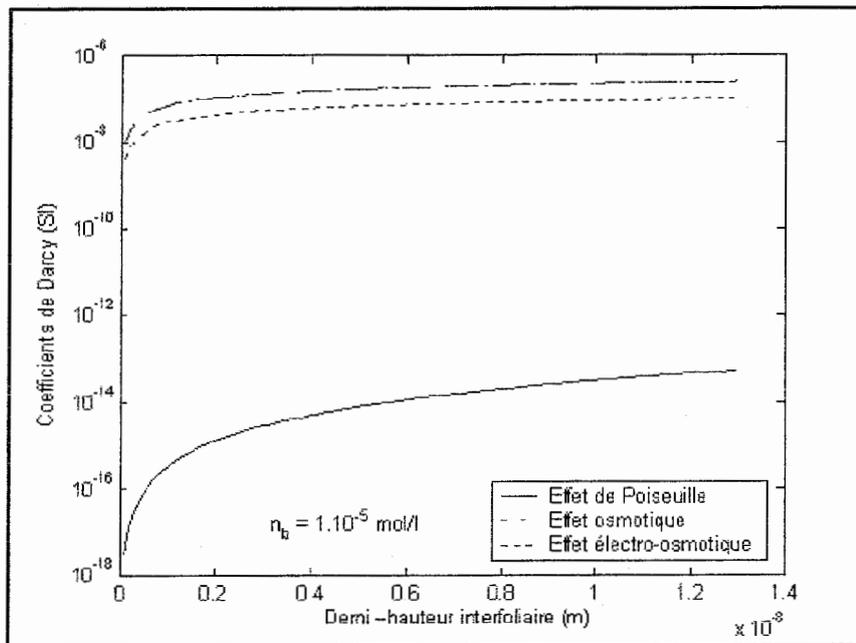


Fig. 3.08 : Evolution des coefficients de couplage  $K_P$ ,  $K_C$  et  $K_E^*$  avec la demi-hauteur interfoliaire lorsque la concentration du bulk virtuel est fixée à  $0.00001 \text{ mol/l}$

Nous constatons qu'indépendamment de la valeur de la concentration du bulk virtuel, ces trois coefficients de couplage croissent lorsque la demi-hauteur interfoliaire augmente. Lorsque la demi-hauteur interfoliaire passe de  $0.1 \text{ nm}$  à  $13 \text{ nm}$ , les coefficients de couplage quantifiant les effets osmotique et électro-osmotique augmentent de l'ordre d'une décade, alors que la croissance du coefficient quantifiant l'effet de Poiseuille s'effectue sur quatre décades. Pour de faibles valeurs de la concentration du bulk virtuel, le rapport entre les coefficients osmotique  $K_C$  et électro-osmotique  $K_E^*$  restant de l'ordre de  $2.5$ .

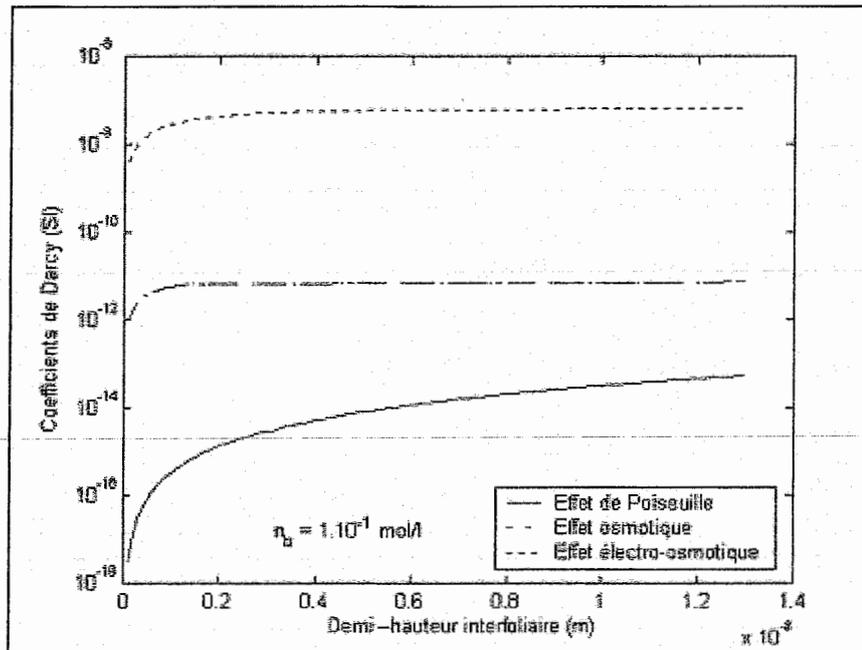


Fig. 3.09 : Evolution des coefficients de couplage  $K_P$ ,  $K_C$  et  $K_E^*$  avec la demi-hauteur interfoliaire lorsque la concentration du bulk virtuel est fixée à 0.1 mol/l

Dans le cas où la valeur de la concentration du bulk virtuel est fixée à 0.1 mol/l, nous constatons à nouveau une croissance de ces trois coefficients avec la demi-hauteur interfoliaire. Conformément à ce qui a été visualisé sur la figure 3.07, les valeurs des coefficients électro-osmotique et de Poiseuille ne sont que peu ou pas affectées par le changement de la valeur de la concentration du bulk virtuel. Ce n'est pas du tout le cas du coefficient d'osmose chimique puisqu'il a été divisé par dix mille. Pour ce qui est de la rapidité des variations avec la demi-hauteur interfoliaire, les remarques faites à propos de la figure 3.08 peuvent être redites.

Remarquons enfin que les relations d'ordre entre ces différents coefficients de couplage correspondent à ce qui a déjà été visualisé sur la figure 3.07, tant aux faibles concentrations du bulk virtuel qu'aux fortes. La valeur du demi-espace interfoliaire, s'il reste de l'ordre du nanomètre, n'intervient pas dans cet ordre.

Des trois dernières figures doivent se dégager plusieurs enseignements. Les coefficients électro-osmotique et de Poiseuille ne sont que peu ou pas sensibles à la valeur de la concentration du bulk virtuel, contrairement au coefficient d'osmose chimique qui est d'autant plus grand que cette concentration est faible. L'influence de l'écartement entre les feuillets s'effectue dans le même sens quel que soit le coefficient de couplage considéré, celui-ci croissant avec l'augmentation de l'écartement interfoliaire. Enfin si, quelles que soient les

conditions, la valeur du coefficient de couplage dû à l'effet de Poiseuille reste petite en comparaison des valeurs des deux autres, le coefficient d'osmose chimique peut être deux fois et demie plus grand, respectivement plus de mille fois plus petit, que le coefficient électro-osmotique selon que la concentration soit faible (cf. figure 3.08), respectivement élevée (cf. figure 3.09).

### Obtention de la loi de Darcy modifiée

La vitesse locale  $u$  du fluide selon l'axe  $Ox$  s'écrit :

$$u = -K_P \frac{dp_b}{dx} \bar{u}_P - K_C \frac{dn_b}{dx} \bar{u}_C - K_E \frac{d\bar{\psi}_b}{dx} \bar{u}_E \quad (3.089).$$

$\bar{u}_P$ ,  $\bar{u}_C$  et  $\bar{u}_E$  sont les trois vitesses d'écoulement réduites (de moyenne unitaire) :

$$\begin{cases} \bar{u}_P = \frac{u_P}{\langle u_P \rangle^f} \\ \bar{u}_C = \frac{u_C}{\langle u_C \rangle^f} \\ \bar{u}_E = \frac{u_E}{\langle u_E \rangle^f} \end{cases} \quad (3.090).$$

Ainsi la valeur moyenne de l'écoulement est exprimée par :

$$\langle u \rangle^f = -K_P \frac{dp_b}{dx} - K_C \frac{dn_b}{dx} - K_E \frac{d\bar{\psi}_b}{dx} \quad (3.091).$$

Cette loi de Darcy modifiée fait apparaître explicitement trois contributions. La première, où intervient le gradient de pression du bulk virtuel  $p_b$ , est appelée force mécanochimique. En effet, la relation (3.030) stipule que cette pression du bulk virtuel  $p_b$  est la différence entre les pressions hydraulique  $p$  et osmotique  $\pi$ . La deuxième contribution à l'écoulement global, qui répond à un gradient de la concentration du bulk équivalent  $n_b$ , est qualifiée de partie osmotique de l'écoulement, et est affectée par les fortes variations spatiales de la salinité. Le dernier terme de la loi de Darcy modifiée retranscrit l'effet du gradient du potentiel électrique macroscopique  $\psi_b$  sur le mouvement du fluide. Il correspond à l'apport électro-osmotique à l'écoulement.

Dans un premier temps, nous allons montrer de manière qualitative les différents régimes de vitesses en présentant sur la figure 3.10 les profils des trois vitesses réduites  $\bar{u}_P$ ,  $\bar{u}_C$  et  $\bar{u}_E$  sur un demi-espace interfoliaire, le profil sur l'espace complet étant obtenu par symétrie par rapport à l'axe  $\bar{y} = 0$ . Nous avons choisi de présenter quatre cas. Dans le premier (figure 3.10a), le rapport entre la demi-hauteur interfoliaire et la longueur de Debye est petit devant l'unité (cas où les doubles couches diffuses s'interpénètrent), dans le deuxième cas (figures 3.10b et 3.10c), ces deux longueurs sont comparables, et enfin dans le dernier cas

(figure 3.10d), c'est la longueur de Debye qui est petite devant le demi-espace interfoliaire. Signalons que les premier et dernier cas peuvent être qualifiés de cas extrêmes, puisque les allures des profils des vitesses réduites ne changent guère si le rapport entre les deux longueurs est en-deçà de 0.5 ou au-delà de 15. Les abréviations dans la légende sont « Po » pour « profil de la vitesse de Poiseuille », « OC » pour « vitesse due à l'osmose chimique » et « EO » pour « vitesse due à l'électro-osmose ».

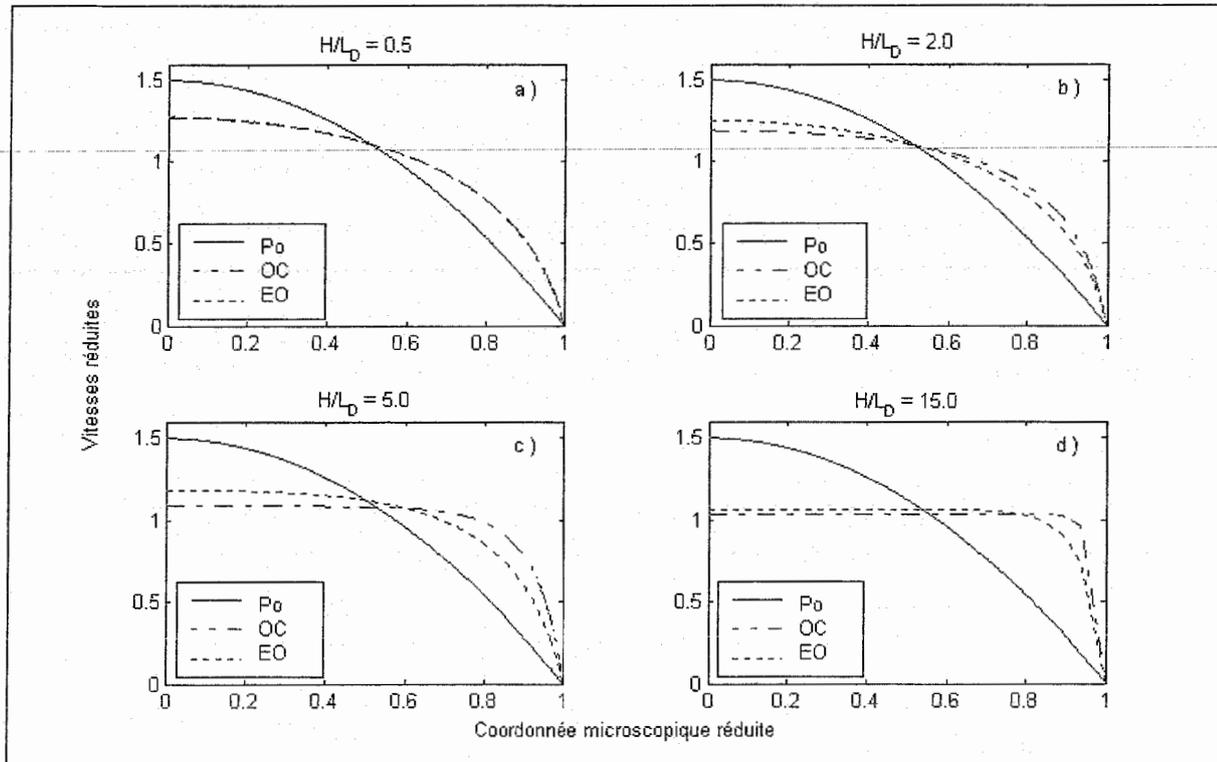


Fig. 3.10 : Profils des vitesses réduites sur un demi-espace interfoliaire pour différentes valeurs du rapport entre le demi-espace interfoliaire et la longueur de Debye

Nous retrouvons sur cette figure les conditions de non-glissement aux parois et de symétrie (3.073), (3.078) et (3.081). Par ailleurs, quel que soit le cas considéré, le profil de l'écoulement de Poiseuille est logiquement parabolique, la vitesse maximale au centre valant 1.5. Cette valeur maximale se vérifie trivialement en prenant l'équation (3.074) en  $y = 0$  et en la divisant par la relation (3.075). Il n'en est pas de même pour les vitesses résultant des actions osmotique et électro-osmotique. En effet, si leurs profils sont quasi confondus et de forme ogivale lorsque le rapport  $H/L_D$  est petit devant l'unité (cf. figure 3.10a), leur vitesse réduite maximale, ne cesse de décroître lorsque ce rapport augmente. A partir d'une valeur de ce rapport proche de l'unité, ces profils ne se superposent plus (cf. figure 3.10b), et se

déforment continûment jusqu'à devenir de plus en plus plats lorsque le rapport devient grand (cf. figure 3.10c). Enfin lorsque la longueur de Debye devient petite par rapport à la demi-hauteur interfoliaire, les deux profils des vitesses réduites dues à l'osmose et l'électro-osmose sont uniformes sur la partie centrale de la cellule d'étude et présentent une couche limite à la paroi où les gradients sont élevés (cf. figure 3.10d). Ce dernier phénomène est le plus marqué pour le profil de vitesse réduite due à l'effet osmotique.

A présent, essayons de quantifier à l'aide d'un petit calcul les flux hydriques dus à ces trois contributions. Pour ceci, nous fixons la valeur du demi-espace interfoliaire à  $5 \cdot 10^{-9}$  m et étudions deux cas correspondant aux faibles et fortes valeurs de la concentration du bulk virtuel. En nous référant aux valeurs classiques (cf. Casagrande [1949], Mitchell [1993]) des gradients des trois paramètres du bulk virtuel, à savoir, concentration, pression et potentiel électrique macroscopique, nous pouvons évaluer l'ordre de grandeur des vitesses moyennes correspondant aux trois contributions de Poiseuille (cf. équation (3.075)), osmotique (cf. équation (3.079)) et électro-osmotique (cf. équation (3.085)). En ce qui concerne les gradients du potentiel électrique macroscopique, signalons que dans les utilisations usuelles de l'électro-osmose ils valent entre le volt et la centaine de volts par mètre (cf. paragraphe IV.2).

<b>Etude aux faibles valeurs de concentration du bulk virtuel</b> (cf. figure 3.08) - $NB : \frac{H}{L_D} = 0.05$		
<i>Effet de Poiseuille</i>	<i>Effet osmotique</i>	<i>Effet électro-osmotique</i>
$K_P \approx 8 \cdot 10^{-15} SI$ $\nabla p_b \approx 10^5 Pa/m$ $\langle u_P \rangle^f \approx 8 \cdot 10^{-10} m/s$	$K_C \approx 1.8 \cdot 10^{-7} SI$ $\nabla n_b \approx 10^{-2} mol/m^4$ $\langle u_C \rangle^f \approx 1.8 \cdot 10^{-9} m/s$	$K_E^* \approx 7 \cdot 10^{-8} SI$ $\nabla \psi_b \approx 1 V/m$ $\langle u_E \rangle^f \approx 7 \cdot 10^{-8} m/s$
<b>Etude aux fortes valeurs de concentration du bulk virtuel</b> (cf. figure 3.09) - $NB : \frac{H}{L_D} = 5$		
<i>Effet de Poiseuille</i>	<i>Effet osmotique</i>	<i>Effet électro-osmotique</i>
$K_P \approx 8 \cdot 10^{-15} SI$ $\nabla p_b \approx 10^5 Pa/m$ $\langle u_P \rangle^f \approx 8 \cdot 10^{-10} m/s$	$K_C \approx 7 \cdot 10^{-12} SI$ $\nabla n_b \approx 10^{+2} mol/m^4$ $\langle u_C \rangle^f \approx 7 \cdot 10^{-10} m/s$	$K_E^* \approx 6 \cdot 10^{-8} SI$ $\nabla \psi_b \approx 1 V/m$ $\langle u_E \rangle^f \approx 6 \cdot 10^{-8} m/s$

Fig. 3.11 : Evaluation de l'efficacité des trois contributions dans les transferts

Nous choisissons pour notre exemple un gradient de l'ordre du volt par mètre. Le tableau de la figure 3.11 présente ce calcul.

Conformément aux résultats de Narasimhan et Sri Ranjan [2000] où est mise en évidence la prépondérance du transport par électro-osmose par rapport au transport résultant d'un gradient hydraulique, les informations présentées dans ce tableau indiquent que dans des conditions de travail usuelles, la contribution électro-osmotique est plus importante que les contributions osmotique et de Poiseuille. En outre, si la contribution osmotique est plus forte que la contribution de Poiseuille lorsque le niveau des concentrations mises en jeu est de l'ordre de la centimole par mètre cube, dès que celui-ci augmente, elle devient négligeable.

### III.4.6 Transport des ions et cas particulier où la loi de Darcy est réductible

#### *Ecriture moyennée du transport des ions*

Reprenons le problème du transport des ions (3.056). En le moyennant sur le sous-domaine  $\Omega_l$ , nous avons suivant l'axe  $Ox$  les deux relations suivantes :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ n_b \langle \exp(\mp \bar{\varphi}) \rangle^f \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[ n_b \langle \exp(\mp \bar{\varphi}) u \rangle^f \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D_{\pm} \left( \frac{\partial n_b}{\partial x} \pm n_b \frac{\partial \bar{\psi}_b}{\partial x} \right) \right] \quad (3.092).$$

Nous introduisons ici des coefficients de diffusion apparents des anions et des cations :

$$D_{\pm} = \mathcal{D}_{\pm} \langle \exp(\mp \bar{\varphi}) \rangle^f \quad (3.093).$$

Ces derniers font directement intervenir le potentiel microscopique de double couche qui agit comme un facteur amplificateur et inversement selon que nous considérons un cation ou un anion.

Plutôt que de travailler avec ces deux équations, nous préférons utiliser leur différence et leur somme (apparentées à des équations de conservation de la charge et du sel).

Nous introduisons à cet effet une série de notations :

$$\begin{cases} G_{ch} = \langle \cosh(\bar{\varphi}) \rangle^f \\ G_{sh} = \langle -\sinh(\bar{\varphi}) \rangle^f \\ D = \frac{D_+ + D_-}{2} \\ \Delta = \frac{D_+ - D_-}{2} \end{cases} \quad (3.094).$$

Ainsi la différence entre les équations de transport (3.092) des cations et des anions s'écrit

$$\frac{\partial}{\partial t} [G_{sh} n_b] = \frac{\partial}{\partial x} \left[ n_b \langle \sinh(\bar{\varphi}) u \rangle^f \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[ \Delta \frac{\partial n_b}{\partial x} + D n_b \frac{\partial \bar{\psi}_b}{\partial x} \right] \quad (3.095),$$

et leur somme :

$$\frac{\partial}{\partial t}[G_{ch} n_b] = -\frac{\partial}{\partial x} \left[ n_b \langle \cosh(\bar{\varphi}) u \rangle^f \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[ D \frac{\partial n_b}{\partial x} + \Delta n_b \frac{\partial \bar{\psi}_b}{\partial x} \right] \quad (3.096).$$

Nous allons montrer qu'un traitement des équations de transport des ions (3.092) dans des situations favorables permet de réduire la loi de Darcy modifiée.

### *Présentation de deux cas particuliers*

Les deux cas qui nous intéressent sont le cas stationnaire et un cas qui permet de s'y rapporter. Tout d'abord, si nous considérons l'état stationnaire, les termes temporels dans les relations (3.095) et (3.096) disparaissent. En outre, si les variations temporelles de la distance entre les feuillets sont petites en comparaison des variations locales des variables de bulk, une approximation nous permet de nous rapporter au cas stationnaire. Précisons ce cas particulier. Un remaniement du terme temporel de l'équation (3.095) donne, en utilisant la condition d'électroneutralité (3.070) :

$$-\frac{\partial}{\partial t} \left[ 2n_b \langle \sinh(\bar{\varphi}) \rangle^f \right] = -\frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{\sigma}{HF} \right] = \frac{\sigma}{H^2 F} \frac{\partial H}{\partial t} \quad (3.097).$$

Une rapide étude des ordres de grandeurs permet pour des critères raisonnables de négliger ce terme par rapport aux variations spatiales.

Ayant éliminé le terme temporel dans le transport des ions, nous pouvons exprimer l'une des trois composantes de la loi de Darcy généralisée (3.091) en fonction des deux autres. Signalons qu'une hypothèse de courant électrique nul est souvent utilisée pour parvenir à cette même simplification. L'équation (3.095) sans terme temporel s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ n_b \langle \sinh(\bar{\varphi}) u \rangle^f \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[ \Delta \frac{\partial n_b}{\partial x} + D n_b \frac{\partial \bar{\psi}_b}{\partial x} \right] = 0 \quad (3.098).$$

Par intégration de ce résultat, et en tenant compte des conditions de Dirichlet en  $x=0$  et  $x=\bar{L}_p$ , où les potentiels électriques microscopique de double couche et macroscopique sont respectivement nul et constant, et où la concentration en sel ne varie pas, nous avons :

$$n_b \langle -\sinh(\bar{\varphi}) u \rangle^f - \Delta \frac{\partial n_b}{\partial x} - D n_b \frac{\partial \bar{\psi}_b}{\partial x} = 0 \quad (3.099).$$

En nous souvenant de la séparation des contributions de la vitesse moyenne du fluide (3.090), nous pouvons décomposer le premier terme de la même manière :

$$\begin{cases} \beta_p = \langle -\sinh(\bar{\varphi}) u_p \rangle^f \\ \beta_C = \langle -\sinh(\bar{\varphi}) u_C \rangle^f \\ \beta_E = \langle -\sinh(\bar{\varphi}) u_E \rangle^f \end{cases} \quad (3.100).$$

Par combinaison entre les deux dernières relations et la loi de Darcy modifiée (3.091), il vient :

$$-K_P \beta_P \frac{\partial p_b}{\partial x} + \left( -K_C \beta_C - \frac{\Delta}{n_b} \right) \frac{\partial n_b}{\partial x} + (-K_E \beta_E - D) \frac{\partial \overline{\psi}_b}{\partial x} = 0 \quad (3.101).$$

Ce dernier résultat nous offre la possibilité d'exprimer par exemple le gradient du potentiel électrique macroscopique en fonction des deux autres, obtenant ainsi une version nouvelle de la loi de Darcy :

$$u = - \left( K_P \overline{u}_P - K_E \overline{u}_E \frac{K_P \beta_P}{D + K_E \beta_E} \right) \frac{dp_b}{dx} - \left( K_C \overline{u}_C - K_E \overline{u}_E \frac{K_C \beta_C + \Delta / n_b}{D + K_E \beta_E} \right) \frac{dn_b}{dx} \quad (3.102).$$

La version moyennée de cette formule est :

$$\langle u \rangle^f = - \left( K_P - K_E \frac{K_P \beta_P}{D + K_E \beta_E} \right) \frac{dp_b}{dx} - \left( K_C - K_E \frac{K_C \beta_C + \Delta / n_b}{D + K_E \beta_E} \right) \frac{dn_b}{dx} \quad (3.103).$$

En conclusion, dans le cas particulier où les termes temporels qui interviennent dans les équations de transport des ions sont nuls (ou négligeables), la loi de Darcy modifiée peut être réduite.

Avant de terminer cette étude sur l'écriture du transport des ions dans le cas de notre structure d'étude, nous aimerions récapituler celles-ci en utilisant les notations introduites et la loi de Darcy modifiée considérée dans un contexte général (3.089). Pour cela, décomposons de façon analogue à la séparation (3.100) :

$$\begin{cases} \alpha_P = \langle \cosh(\overline{\varphi}) \overline{u}_P \rangle^f \\ \alpha_C = \langle \cosh(\overline{\varphi}) \overline{u}_C \rangle^f \\ \alpha_E = \langle \cosh(\overline{\varphi}) \overline{u}_E \rangle^f \end{cases} \quad (3.104).$$

L'équation dite de conservation de la charge (3.095) est ainsi transformée en :

$$\frac{\partial}{\partial t} [G_{sh} n_b] = \frac{\partial}{\partial x} \left[ K_P \beta_P n_b \frac{\partial p_b}{\partial x} + (K_C \beta_C n_b + \Delta) \frac{\partial n_b}{\partial x} + n_b (K_E \beta_E + D) \frac{\partial \overline{\psi}_b}{\partial x} \right] \quad (3.105).$$

L'équation de conservation du sel (3.096) devient quant à elle :

$$\frac{\partial}{\partial t} [G_{ch} n_b] = - \frac{\partial}{\partial x} \left[ K_P \alpha_P n_b \frac{\partial p_b}{\partial x} + (K_C \alpha_C n_b + D) \frac{\partial n_b}{\partial x} + n_b (K_E \alpha_E + \Delta) \frac{\partial \overline{\psi}_b}{\partial x} \right] \quad (3.106).$$

### III.4.7 Conservation de la masse fluide

Pour clore notre étude, il nous reste à formuler une équation équivalente à l'équation de continuité, permettant de calculer la demi-hauteur interfoliaire  $H$ . Dans cette optique, nous allons raisonner sur un élément de volume de la cellule d'étude. Le profil de vitesse étant 1D, l'égalité des flux sur l'élément de volume de longueur  $dx$  donne:

$$2 \left( \langle u \rangle^f H \right) (x) - 2 \left( \langle u \rangle^f H \right) (x + dx) = \frac{\partial}{\partial t} (2H dx) \quad (3.107).$$

Nous en déduisons :

$$\frac{\partial H}{\partial t} + \frac{\partial (H \langle u \rangle^f)}{\partial x} = 0 \quad (3.108).$$

Cette relation correspond à la conservation de la masse du fluide.

### III.5 Péroration du troisième chapitre

Le rôle de ce chapitre a été de mettre en œuvre un modèle destiné à décrire les milieux argileux. La structure multi-échelle de ces milieux pouvant, comme nous l'avons mis en évidence dans le chapitre précédent, faire que les manifestations phénoménologiques macroscopiques trouvent leur origine principale à l'échelle microscopique, tout modèle du comportement de ces milieux complexes doit intégrer ces informations microscopiques. Notre choix a été d'utiliser une technique de changement d'échelle par homogénéisation périodique requérant plusieurs étapes de travail. Dans un premier temps, il a été nécessaire de retranscrire les phénomènes à la petite échelle en écrivant les bilans électrostatiques et de quantité de mouvement, le transport des espèces ioniques et la déformation du domaine solide.

Nous avons ensuite introduit la notion de bulk virtuel équivalent et le changement de variables sous-jacent, montrant à l'aide des résultats de l'homogénéisation périodique l'intérêt des variables du bulk virtuel. En effet, écrites en terme de variables du bulk virtuel, celles-ci se révèlent être au premier ordre des grandeurs "lentes", qui varient macroscopiquement. En introduisant une géométrie d'étude simple, nous avons ainsi pu donner une forme des équations du modèle permettant de suivre l'évolution de ces variables lentes.

Si la technique d'homogénéisation périodique montre que l'équation de Poisson-Boltzmann disparaît à l'échelle macroscopique, sa résolution est néanmoins nécessaire puisqu'elle donne accès au potentiel microscopique de double couche  $\varphi$  qui intervient dans les phénomènes de gonflement via la pression osmotique, et dans le transport via les coefficients de diffusion apparents des ions. La résolution du problème de Stokes a permis par ailleurs d'obtenir une loi de Darcy généralisée permettant d'identifier explicitement les contributions hydraulique, osmotique et électro-osmotique de l'écoulement.

Le prochain chapitre va nous permettre de montrer au moyen de simulations numériques comment les différents couplages peuvent modifier de façon spectaculaire les phénomènes de transport.





# Chapitre quatrième

## Présentation de simulations numériques

*La fin ultime de la science est elle l'opération ou l'interprétation ? (Lévy [1987]).*

Le modèle micromécanique qui vient d'être établi va nous permettre d'effectuer quelques calculs afin de décrire le comportement du système élémentaire d'étude décrit dans le chapitre précédent (cf. figure 3.02).

Mais avant cela, nous nous intéresserons à la réponse à un échelon de concentration. Nous verrons en particulier l'influence de la valeur de la concentration du bulk équivalent sur la cinétique de retour à l'équilibre.

Lors de ces simulations, le couplage électrocinétique ne résultera que de la perturbation des doubles couches diffuses par l'écoulement. C'est pourquoi il est logique de prolonger nos investigations en imposant extrinsèquement le couplage électrocinétique, ce qui revient à simuler des essais d'électro-osmose. Nous verrons ainsi qu'à l'équilibre, l'effet électro-osmotique est prépondérant dans le transport.

### IV.1 Réponse temporelle à un échelon de concentration

Notre but est ici de simuler la réaction de notre cellule d'étude à une brusque variation de la concentration en sel  $n_b$ . Nous parlerons ainsi de pollution, respectivement de dilution, lorsque la quantité de sel croîtra, respectivement se réduira. Nous nous intéressons en particulier aux conséquences de ces variations de concentration sur l'espace interfoliaire à charge mécanique constante.

#### IV.1.1 Réduction du système d'équations

Le chapitre précédent nous a permis de présenter les inconnues du problème ainsi que les relations les reliant. Dans un souci de simplification, nous allons d'ores et déjà faire abstraction du problème des déformations élastiques du feuillet en le considérant infiniment souple.

Ainsi nous devons a priori déterminer 7 grandeurs physiques afin de décrire le comportement du système étudié : la concentration  $n_b$  et la pression  $p_b$  du bulk virtuel qui correspondent au point considéré, les potentiels microscopique de double couche  $\varphi$  et macroscopique  $\psi_b$ , la pression de disjonction  $\pi$ , la vitesse moyenne du fluide  $\langle u \rangle^f$  et le demi-espace interfoliaire  $H$ . Nous avons d'ores et déjà indiqué comment obtenir certaines de ces grandeurs. Ainsi le potentiel microscopique de double couche  $\varphi$  est calculé en résolvant l'équation de Poisson-Boltzmann (cf. paragraphe III.4.3), la pression de gonflement  $\pi_G$  explicitée par l'équation (3.065), la vitesse moyenne du fluide  $\langle u \rangle^f$  exprimée à l'aide de l'équation de Darcy généralisée (cf. paragraphe III.4.5). Les quatre dernières inconnues sont évaluées en utilisant les deux équations traduisant le transport des ions, à savoir l'équation de conservation de la charge (3.105) et l'équation de conservation du sel (3.106), l'équation de la conservation de la masse (3.108) et l'équation de décomposition de la pression (3.030).

Le potentiel électrique macroscopique, dans ce cas, apparaît suite aux perturbations de la concentration et n'apparaît donc pas comme un paramètre imposé. Nous allons donc arranger l'écriture du problème en ne faisant plus apparaître explicitement ce potentiel électrique macroscopique. Ainsi simplifierons-nous les choses en nous plaçant dans le cas particulier exposé au paragraphe III.4.6 où l'équation de conservation de la charge est transformée afin d'exprimer via l'expression (3.098) le gradient du potentiel électrique macroscopique en fonction des gradients de pression et de concentration du bulk virtuel. Nous pouvons donc réduire l'équation de la conservation du sel (3.106) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [G_{ch} n_b] = & - \frac{\partial}{\partial x} \left[ \left( K_P \alpha_P n_b - \frac{n_b (K_E \alpha_E + \Delta) K_P \beta_P}{K_E \beta_E + D} \right) \frac{\partial p_b}{\partial x} \right] \\ & - \frac{\partial}{\partial x} \left[ \left( K_C \alpha_C n_b + D - \frac{(K_E \alpha_E + \Delta) (K_C \beta_C n_b + \Delta)}{K_E \beta_E + D} \right) \frac{\partial n_b}{\partial x} \right] \end{aligned} \quad (4.001).$$

Afin de garder comme inconnues d'étude la concentration  $n_b$  du bulk virtuel et le demi-espace interfoliaire  $H$ , nous allons utiliser la pression de gonflement  $\pi_G$  définie par la relation (3.065). En effet, celle-ci ne dépendant que de la concentration  $n_b$  du bulk virtuel et de l'angle  $\alpha$  défini par le changement de variable (3.060) dans la résolution du problème de Poisson-Boltzmann, nous constatons que, cet angle étant déterminé sous réserve de connaître la concentration  $n_b$  du bulk virtuel et le demi-espace interfoliaire  $H$ , la pression de gonflement  $\pi_G$  ne dépendra elle aussi que de ces deux grandeurs. Nous avons donc :

$$\pi_G = \pi_G(n_b, H) \quad (4.002).$$

Si nous faisons à présent intervenir l'équilibre mécanique, qui stipule que les effets de la contrainte mécanique  $\boldsymbol{\sigma}$  appliquée extérieurement au système vont se traduire en terme de pression du bulk virtuel  $p_b$  et d'effets de gonflement (cas de l'expérience modèle de Low [1987]) :

$$|\boldsymbol{\sigma}| = \pi_G + p_b \quad (4.003).$$

Par dérivation par rapport à la coordonnée  $x$ , sous réserve que la contrainte extérieure soit constante :

$$\frac{d|\boldsymbol{\sigma}|}{dx} = \frac{d}{dx}(\pi_G + p_b) = 0 \quad (4.004).$$

Ainsi, l'utilisation de ces deux dernières relations permet d'exprimer le gradient de la pression du bulk virtuel  $p_b$  :

$$\frac{dp_b}{dx} = -\frac{\partial \pi_G}{\partial n_b} \Big|_H \frac{\partial n_b}{\partial x} - \frac{\partial \pi_G}{\partial H} \Big|_{n_b} \frac{\partial H}{\partial x} \quad (4.005).$$

Le report de ce dernier résultat dans la relation (4.001) donne finalement :

$$\frac{\partial}{\partial t} [G_{ch} n_b] = -\frac{\partial}{\partial x} \left[ A \frac{\partial n_b}{\partial x} \right] - \frac{\partial}{\partial x} \left[ B \frac{\partial H}{\partial x} \right] \quad (4.006),$$

avec

$$A = K_C \alpha_C n_b + D - \frac{(K_E \alpha_E + \Delta)(K_C \beta_C n_b + \Delta)}{K_E \beta_E + D} - \frac{\partial \pi_G}{\partial n_b} \Big|_H \left( K_P \alpha_P n_b - \frac{n_b (K_E \alpha_E + \Delta) K_P \beta_P}{K_E \beta_E + D} \right) \quad (4.007)$$

et

$$B = -\frac{\partial \pi_G}{\partial H} \Big|_{n_b} \left( K_P \alpha_P n_b - \frac{n_b (K_E \alpha_E + \Delta) K_P \beta_P}{K_E \beta_E + D} \right) \quad (4.008).$$

En transformant l'équation de conservation de la masse fluide (3.108) à l'aide de la loi de Darcy modifiée (3.091) d'une part, et la décomposition (4.005) d'autre part, nous obtenons une équation traduisant la conservation de la masse fluide où n'interviennent que les gradients de concentration  $n_b$  du bulk virtuel et de demi-espace interfoliaire  $H$  :

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{\partial}{\partial x} \left[ C \frac{\partial n_b}{\partial x} \right] - \frac{\partial}{\partial x} \left[ D \frac{\partial H}{\partial x} \right] \quad (4.009),$$

avec

$$C = H \left( -\left( K_C - K_E \frac{K_C \beta_C + \Delta / n_b}{D + K_E \beta_E} \right) - \left( K_P - K_E \frac{K_P \beta_P}{D + K_E \beta_E} \right) \left( -\frac{\partial \pi_G}{\partial n_b} \Big|_H \right) \right) \quad (4.010)$$

et

$$D = H \left( -\left( K_P - K_E \frac{K_P \beta_P}{D + K_E \beta_E} \right) \left( -\frac{\partial \pi_G}{\partial H} \Big|_{n_b} \right) \right) \quad (4.011).$$

Nous avons donc réduit le système à un système de deux équations (4.006) et (4.009) à deux inconnues  $n_b$  et  $H$ . Afin de suivre les évolutions temporelles de ces deux grandeurs nous implémentons une résolution par la méthode des volumes finis (cf. Patankar [1980]).

#### IV.1.2 Indications sur la méthode de résolution

La cellule d'étude introduite par la figure 3.02. va être divisée suivant la coordonnée macroscopique  $x$  en  $N$  volumes. Sur chacun de ces volumes, les grandeurs physiques seront supposées constantes et égales à leur valeur nodale, le nœud étant le point central du volume. Il est à noter que les deux volumes aux bords de la cellule d'étude correspondent à la moitié des autres, de sorte à ce que les premier et dernier nœuds coïncident avec les points d'application des conditions aux limites. La figure 4.01 illustre cette discrétisation spatiale.

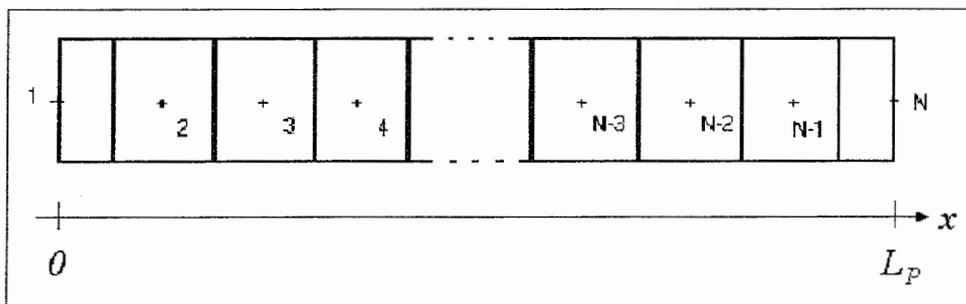


Fig. 4.01 : *Discrétisation spatiale de la cellule d'étude en N volumes*

Le calcul de chacune des expressions  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$  explicité par les relations (4.007), (4.008), (4.010) et (4.011) est effectué en chacun des nœuds. Toutefois dans le schéma numérique, nous considérerons plutôt les valeurs de ces quatre expressions à la frontière de deux volumes, valeurs qui seront la moyenne des deux valeurs nodales correspondantes.

Initialement, le système est à l'équilibre, et les valeurs de concentration de bulk virtuel et de demi-hauteur interfoliaire sont connues :

$$n_b(t=0) = n_b^0 \quad (4.012)$$

et

$$H(t=0) = H^0 \quad (4.013).$$

La pression de gonflement est alors calculée et sa valeur est notée  $\pi_G^0$ . Aux bords de la cellule d'étude est appliquée une valeur de la concentration telle que :

$$n_b(x=0) = n_b(x=L_P) = n_b^L \quad (4.014).$$

Si nous considérons que la contrainte extérieure  $\sigma$  reste constante, l'équation de l'équilibre mécanique considérée aux bords de la cellule d'étude nous indique que nécessairement la valeur de la pression de gonflement doit rester égale à  $\pi_G^0$ . Ainsi nous en déduisons la valeur de la demi-hauteur interfoliaire satisfaisant à cette condition et notons :

$$H(x=0) = H(x=L_P) = H^L \quad (4.015).$$

Nous pouvons résumer ceci par l'égalité :

$$\pi_G(n_b^0, H^0) = \pi_G(n_b^L, H^L) = \pi_G^0 \quad (4.016).$$

Nous pouvons enfin signaler que les conditions de symétrie par rapport à l'axe  $x = L_P/2$  permettent de réduire de moitié la mise en œuvre du calcul en travaillant sur le demi-espace  $x \in \left[0; \frac{L_P}{2}\right]$  avec les mêmes conditions limites en  $x=0$  que celles données par les égalités

(4.014) et (4.015) et deux nouvelles conditions :

$$\frac{dn_b}{dx} \left( x = \frac{L_P}{2} \right) = 0 \quad (4.017)$$

et

$$\frac{dH}{dx} \left( x = \frac{L_P}{2} \right) = 0 \quad (4.018).$$

Les courbes qui seront présentées par la suite sont des simulations des réponses de la cellule d'étude à des échelons de concentration. Les caractéristiques de cette cellule d'étude sont celles exposées précédemment (cf. figure 3.03). Cette demi-structure a par conséquent été divisée en une quarantaine de volumes.

Nous présentons deux études : un phénomène de dilution au niveau de la cellule d'étude (diminution de la concentration du bulk virtuel) et un cas de pollution (augmentation de la concentration du bulk virtuel). Chacune de ces études comprend un exemple correspondant à de grandes valeurs de la concentration du bulk virtuel (de l'ordre de  $10^{-1}$  mol/l, conditions notées GC) et un autre se rapportant à de faibles valeurs de concentrations (de l'ordre de  $10^{-3}$  mol/l, conditions notées FC). Le tableau de la figure 4.02 recense les conditions limites de ces deux cas d'étude.

Dans les deux études, nous avons déterminé deux couples « tests » de conditions en concentration du bulk virtuel et en demi-hauteur interfoliaire de sorte à ce que la pression de disjonction calculée reste la même, conformément à la condition (4.016). Les lettres « B » ou « H » qui suivent la désignation des conditions limites signifient « basse valeur » ou « haute valeur ». Ainsi l'étude de la dilution à fortes valeurs de concentrations revient à passer des conditions « Grandes Concentrations – Haute valeur » (GCH) aux conditions « Grandes Concentrations – Basse valeur » (GCB). Lors de l'étude d'une phase de pollution, nous gardons les mêmes valeurs limites et initiales que celles utilisées dans l'étude d'un cas de

dilution, étant sous-entendu que les conditions initiales et les conditions limites caractérisant chacun de ces problèmes sont inversées les unes par rapport aux autres.

	Conditions aux grandes concentrations (GC)		Conditions aux faibles concentrations (FC)	
	Conditions GCB	Conditions GCH	Conditions FCB	Conditions FCH
<b>Concentration du bulk virtuel (mol/l)</b>	$1.0 \cdot 10^{-1}$	$5.0 \cdot 10^{-1}$	$1.15 \cdot 10^{-3}$	$2.85 \cdot 10^{-3}$
<b>Demi-hauteur interfoliaire (m)</b>	$8.0 \cdot 10^{-9}$	$3.778 \cdot 10^{-9}$	$7.0 \cdot 10^{-9}$	$6.5 \cdot 10^{-9}$
<b>Pression de disjonction (Pa)</b>	$5.1 \cdot 10^{-1}$		$3.6 \cdot 10^{+4}$	

Fig. 4.02 : Recensement des conditions limites et initiales utilisées

Dans les prochains paragraphes, nous exhiberons des courbes présentant les évolutions temporelles de la concentration du bulk virtuel et de la demi-hauteur interfoliaire en chaque point de la demi-cellule d'étude. Les profils sur la totalité de la cellule d'étude peuvent être obtenus par symétrie par rapport à l'axe  $x = L_P/2$ .

#### IV.1.3 Etude d'un phénomène de dilution

Lors d'une phase de dilution, la demi-cellule est initialement à l'équilibre aux conditions GCH pour l'étude aux grandes concentrations, respectivement FCH pour l'étude aux faibles concentrations. La perturbation en  $x=0$  définit les conditions limites en ce point, qui sont alors respectivement les conditions GCB et FCB. Lorsque la concentration du bulk virtuel diminue, la pression de gonflement augmente (cf. figure 3.06), générant une augmentation de l'écartement entre les deux plaques et l'arrivée de fluide entre celles-ci (cf. figure 4.03). Ce phénomène correspond à transfert de l'eau par osmose des zones de faible concentration vers les zones de forte concentration.

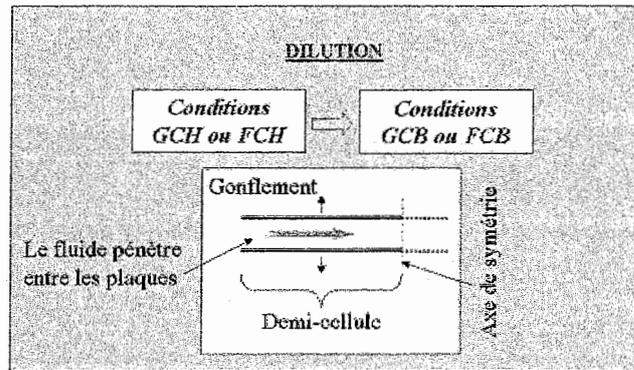


Fig. 4.03 : Schéma explicatif du phénomène de dilution

### Cas des fortes concentrations

Les figures 4.04 et 4.05 s'intéressent aux réponses temporelles de la cellule d'étude en terme de concentration du bulk virtuel et de demi-hauteur interfoliaire suite à un échelon passant de la condition (GCH) à la condition (GCB).

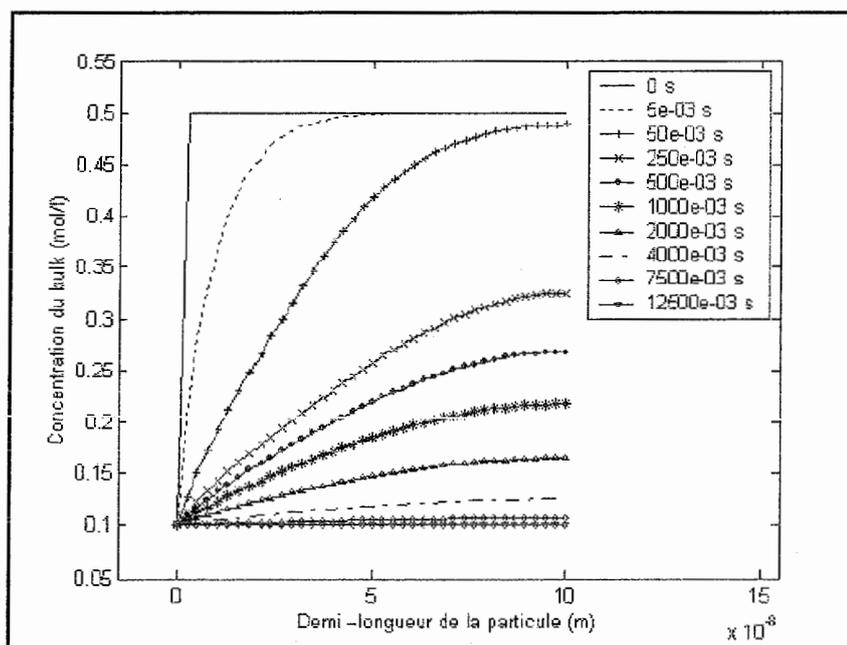


Fig. 4.04 : Evolution temporelle de la concentration du bulk virtuel le long de la demi-cellule d'étude dans le cas de la dilution (étude aux fortes concentrations)

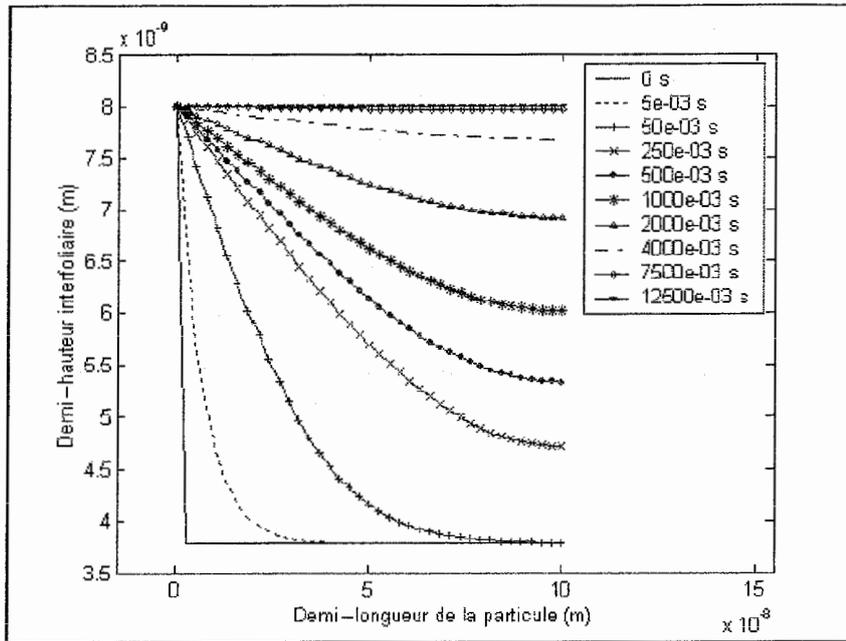


Fig. 4.05 : Evolution temporelle de la demi-hauteur interfoliaire le long de la demi-cellule d'étude dans le cas de la dilution (étude aux fortes concentrations)

Sur chacune de ces figures sont tracés les profils à différents instants, jusqu'à ce qu'un état d'équilibre soit à nouveau atteint. Ainsi les échelons qui correspondent à l'état initial sont en trait plein, et les profils à  $t=5$  ms,  $t=50$  ms,  $t=250$  ms,  $t=500$  ms,  $t=1000$  ms,  $t=2000$  ms,  $t=4000$  ms,  $t=7500$  ms et  $t=12500$  ms sont ornés de différents symboles.

Nous constatons donc que le système met une durée  $t_{GC:H \rightarrow B}$  d'une douzaine de secondes pour retrouver un état d'équilibre.

Nous allons constater que cette valeur dépend à la fois des conditions de l'échelon de concentration imposé (dilution ou pollution selon le cas), mais encore plus de la plage de concentration du bulk virtuel explorée, ce qui est illustré par le paragraphe qui suit.

### **Cas des faibles concentrations**

Cette fois-ci, les évolutions temporelles des deux grandeurs qui nous intéressent sont tracées lorsque nous passons de la condition (FCH) à la condition (FCB) sur les figures 4.06 et 4.07.

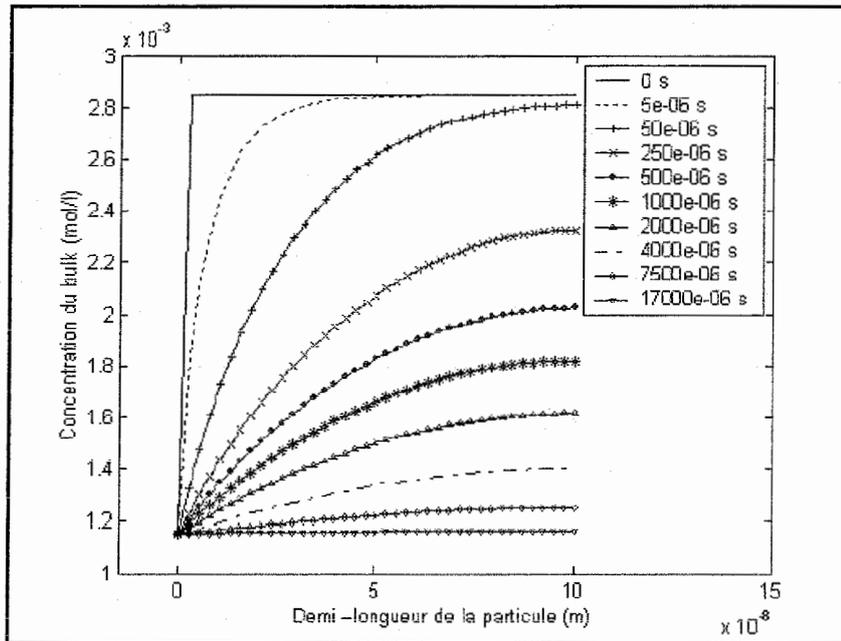


Fig. 4.06 : Evolution temporelle de la concentration du bulk virtuel le long de la demi-cellule d'étude dans le cas de la dilution (étude aux faibles concentrations)

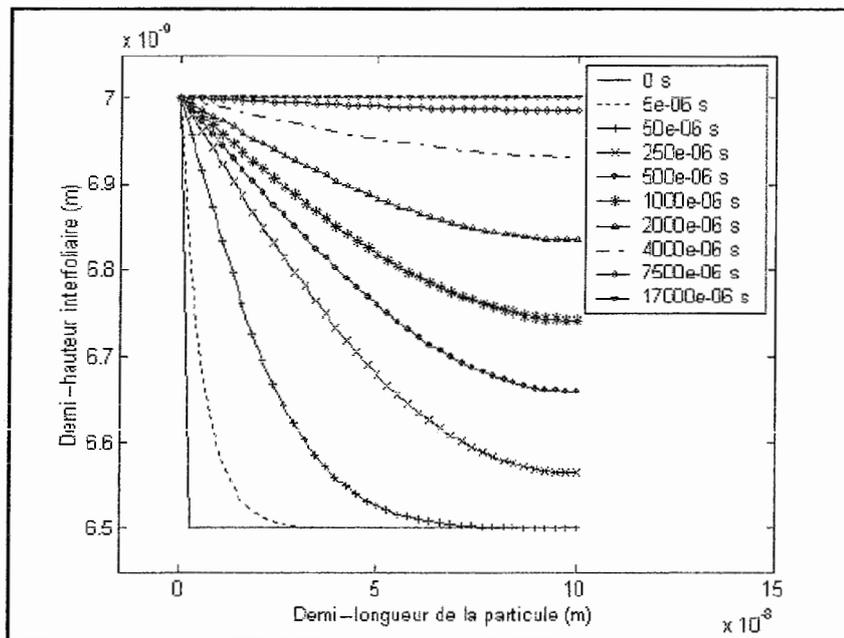


Fig. 4.07 : Evolution temporelle de la demi-hauteur interfoliaire le long de la demi-cellule d'étude dans le cas de la dilution (étude aux faibles concentrations)

Dans le cas de la dilution pour de faibles valeurs de concentration, le temps  $t_{FC:H \rightarrow B}$  caractérisant le retour à l'équilibre est cette fois-ci d'une quinzaine de millisecondes. Si les échelons qui correspondent à l'état initial sont toujours dessinés en trait plein, et les profils intermédiaires ornés de différents symboles correspondent par temps croissant à  $t=5 \mu s$ ,  $t=50 \mu s$ ,  $t=250 \mu s$ ,  $t=500 \mu s$ ,  $t=1000 \mu s$ ,  $t=2000 \mu s$ ,  $t=4000 \mu s$ ,  $t=7500 \mu s$  et  $t=12500 \mu s$ .

### Enseignements sur le phénomène de dilution

La réaction du système d'étude soumis à une subite dilution de la concentration du bulk virtuel à son bord montre clairement que la cinétique des phénomènes est fortement dépendante des conditions extérieures. En effet, nous constatons que le retour à l'équilibre peut être jusqu'à mille fois plus rapide dans les conditions aux faibles concentrations que dans les conditions aux grandes concentrations. Cette diffusion très non-linéaire fait qu'une augmentation de la concentration du bulk virtuel associée à un phénomène de floculation génère un effondrement de 3 décades des coefficients qui entrent en jeu dans la cinétique du système via les égalités (4.007), (4.008), (4.010) et (4.011), ce qui explique ce résultat.

#### IV.1.4 Etude d'un phénomène de pollution

Inversons à présent l'échelon et passons des conditions (GCB) ou (FCB) aux conditions (GCH) ou (FCH) afin de regarder la réaction temporelle du système dans le cas d'une phase de pollution. Cette fois-ci l'augmentation de la concentration du bulk virtuel a tendance à par osmose à expulser l'eau de l'espace interfoliaire, de manière à ce que le système flocule (cf. figure 4.08).

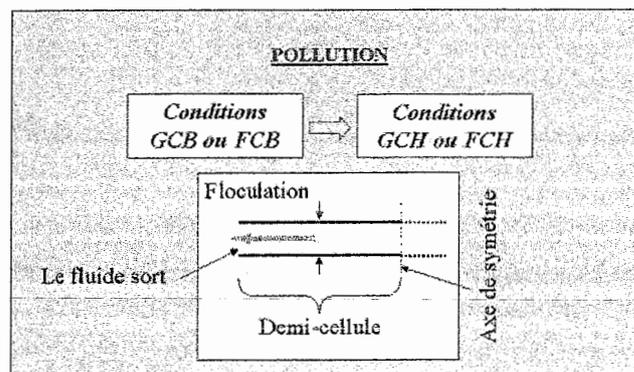


Fig. 4.08 : Schéma explicatif du phénomène de pollution

### Cas des fortes concentrations

Les figures 4.09 et 4.10 s'intéressent aux réponses temporelles de la cellule d'étude en terme de concentration du bulk virtuel et de demi-hauteur interfoliaire suite à un échelon passant des conditions (GCF) aux conditions (GCH). L'échelle temporelle utilisée pour tracer les différents profils est la même que celle des deux figures étudiant le cas de la dilution aux mêmes types de concentrations du bulk virtuel. Il est à noter que l'équilibre est atteint pour un temps  $t_{GC:B \rightarrow H}$  de sept à huit secondes, c'est-à-dire plus rapidement que dans le cas inverse de la dilution.

Nous pouvons par ailleurs constater que la concentration du bulk virtuel a tendance à retrouver un peu plus rapidement que la demi-hauteur interfoliaire un état d'équilibre. Une explication de ce phénomène sera proposée par la suite.

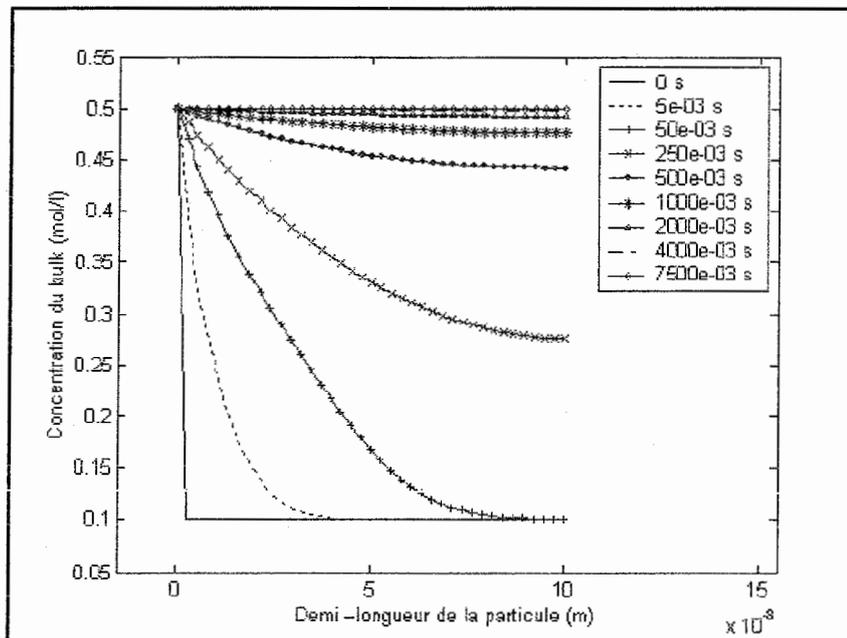


Fig. 4.09 : Evolution temporelle de la concentration du bulk virtuel le long de la demi-cellule d'étude dans le cas de la pollution (étude aux fortes concentrations)

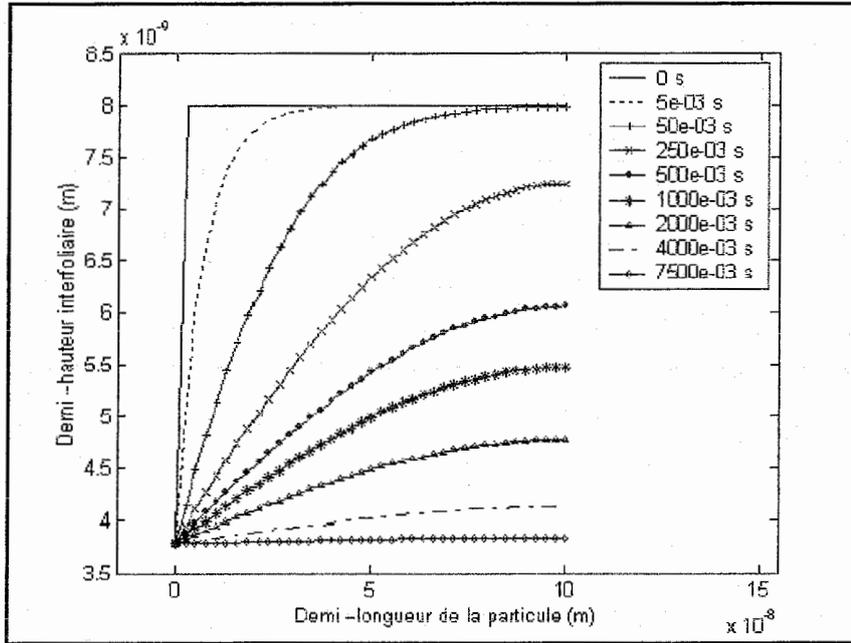


Fig. 4.10 : Evolution temporelle de la demi-hauteur interfoliaire le long de la demi-cellule d'étude dans le cas de la pollution (étude aux fortes concentrations)

#### Cas des faibles concentrations

Les deux figures 4.11 et 4.12 correspondent aux réponses temporelles de la demi-cellule d'étude pour un passage de la condition (FCB) à la condition (FCH). L'échelle temporelle pour tracer les profils intermédiaires est analogue à celle utilisée dans l'étude de la dilution pour la même gamme de valeurs de concentration du bulk virtuel. De façon similaire à ce qui est constaté pour les fortes valeurs de la concentration du bulk virtuel, le retour à l'équilibre est plus rapide dans le cas de la pollution que dans le cas de la dilution. Ici ce temps  $t_{FC:B \rightarrow H}$  est de sept à huit millisecondes.

De façon analogue à ce qui a été constaté lors de l'étude du phénomène de pollution aux fortes concentrations, la concentration virtuelle du bulk semble avoir plus de facilité à retrouver un état d'équilibre que la demi-hauteur interfoliaire. Une explication possible à ce phénomène est que le transport par osmose est d'autant plus efficace que la concentration est basse (cf. figure 3.07). Ainsi les variations en terme de concentration du bulk virtuel sont plus rapides lorsque cette concentration est basse, c'est-à-dire lors des premiers instants lors d'une phase de pollution, et ralentissent à mesure que la concentration du bulk virtuel augmente.

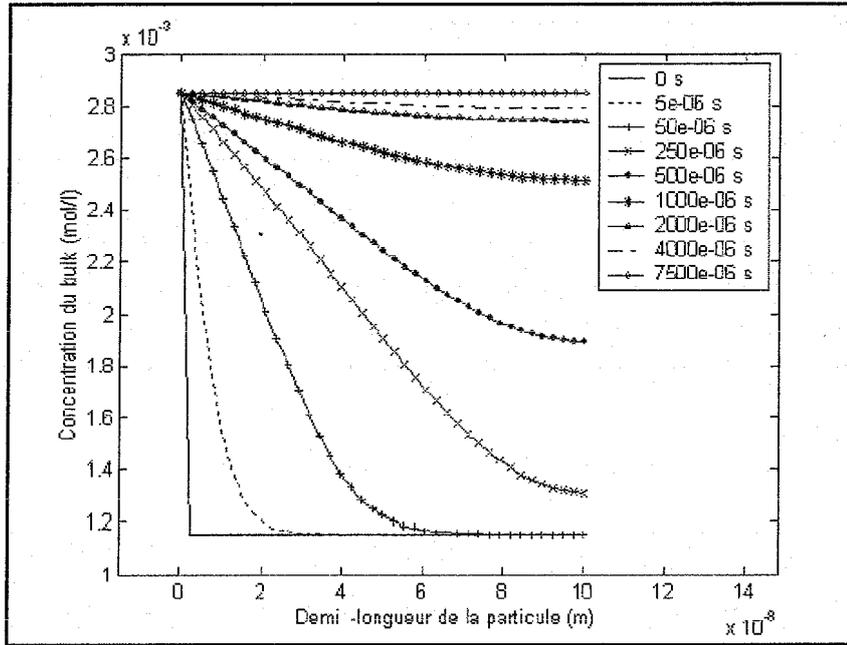


Fig. 4.11 : Evolution temporelle de la concentration du bulk virtuel le long de la demi-cellule d'étude dans le cas de la pollution (étude aux faibles concentrations)

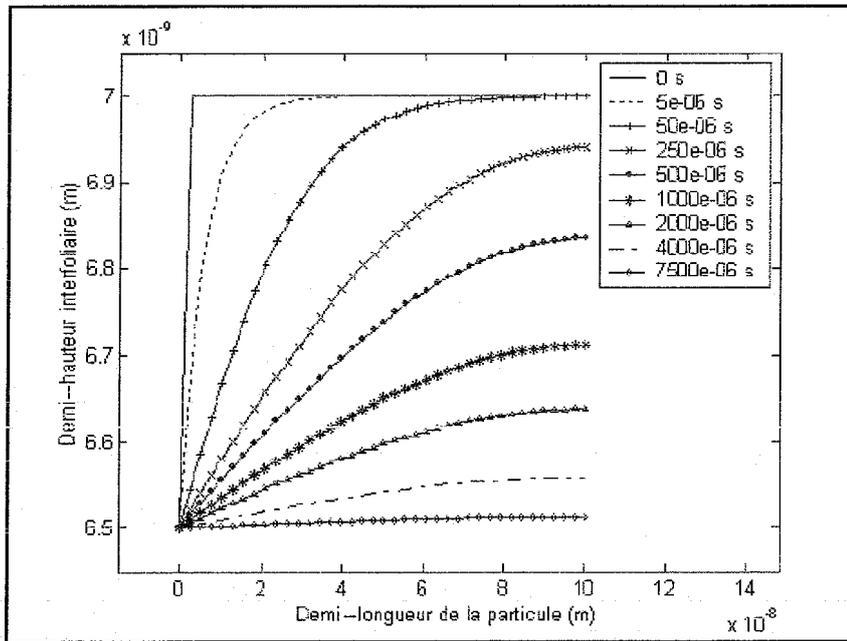


Fig. 4.12 : Evolution temporelle de la demi-hauteur interfoliaire le long de la demi-cellule d'étude dans le cas de la pollution (étude aux faibles concentrations)

### ***Enseignements sur le phénomène de pollution***

Les échelles de temps apparaissant lors de l'étude des phénomènes de pollution sont, pour une gamme de concentration du bulk virtuel donnée, du même ordre de grandeur que celles se dégageant de l'étude des phénomènes de dilution. La comparaison des temps de retour à l'équilibre montre néanmoins que les phénomènes sont une fois et demie plus rapides lors d'une pollution que lors d'une dilution.

#### **IV.1.5 Synthèse de ces études en transitoire**

L'explication de la différence entre les temps de retour à l'équilibre correspondant aux dilution et pollution est difficile à identifier clairement. Ces temps sont récapitulés dans le tableau de la figure 4.13.

<b>Concentrations du bulk virtuel</b>	<b>Cas de la dilution</b>	<b>Cas de la pollution</b>
<b>Fortes</b>	12 s	7.5 s
<b>Faibles</b>	15 ms	7.5 ms

Fig. 4.13 : *Temps de retour à l'équilibre du système suite à l'échelon de concentration*

Les effets non-linéaires qui gouvernent les phénomènes dépendent en partie de l'action du potentiel électrique macroscopique qui n'apparaît pas explicitement dans cette étude. Nous savons que l'effet répondant aux variations ce potentiel est le plus important en comparaison des effets d'osmose et de pression (cf. tableau de la figure 3.11). Ce potentiel électrique macroscopique apparaît pour s'opposer au mouvement des charges. Or l'écoulement osmotique s'effectuant des faibles concentrations vers les fortes, le flux osmotique est orienté vers l'intérieur de la particule (selon les  $x$  croissants, cf. figure 3.02) dans le cas de la dilution, et inversement dans le cas de la pollution. Ces flux sont conformes

au comportement observé (floculation dans le cas de la pollution et gonflement dans le cas de la dilution). Les flux électro-osmotiques qui, s'opposant au mouvement des charges, participent à ces comportements. Les couplages avec la concentration font que les coefficients  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$  qui interviennent dans les expressions (4.006) et (4.009) augmentent quand la concentration diminue. Ainsi plus la concentration est basse, plus les vitesses sont élevées.

Enfin, la figure 4.13 nous montre qu'il est a priori plus aisé de sortir le liquide de la cellule d'étude que de l'y rentrer (la floculation accompagnant le phénomène de pollution est plus rapide que le gonflement accompagnant le phénomène de dilution).

## IV.2 Intérêt de l'électro-osmose en général et pour notre étude

L'électro-osmose dans les milieux poreux représente le mouvement relatif du fluide (eau et ions) par rapport au squelette solide sous l'action d'un champ électrique. C'est un des nombreux couplages possibles dans les milieux poreux parmi l'inventaire établi dans le chapitre premier (cf. figure 1.06). Après avoir étoffé la présentation de ce phénomène électro-cinétique en présentant les différents modèles qui ont été proposés pour le décrire et ses applications, nous expliciterons les raisons qui nous poussent à le choisir comme objet d'une attention particulière de notre part.

### IV.2.1 Principaux modèles théoriques de l'électro-osmose

Dans ce paragraphe, nous allons passer en revue les principaux modèles énoncés pour décrire l'écoulement électro-osmotique. La plupart de ces modèles décrivent les phénomènes à l'échelle des micropores, c'est à dire entre les particules d'argile, ou à la mésoéchelle, entre les grains d'argiles.

#### *Théorie de Helmholtz-Smoluchowski*

Nous avons déjà parlé dans le chapitre précédent de cette théorie classique qui consiste à assimiler la double couche à un condensateur électrique (cf. figure 4.14). Dans ce cas l'épaisseur de cette dernière (longueur de Debye  $L_D$ ) devient négligeable devant la taille du mésopore. Dans ces conditions, les profils de vitesses dus à l'électro-osmose sont d'allure plate, conformément au profil de vitesse 3.10d. calculé précédemment par notre modèle.

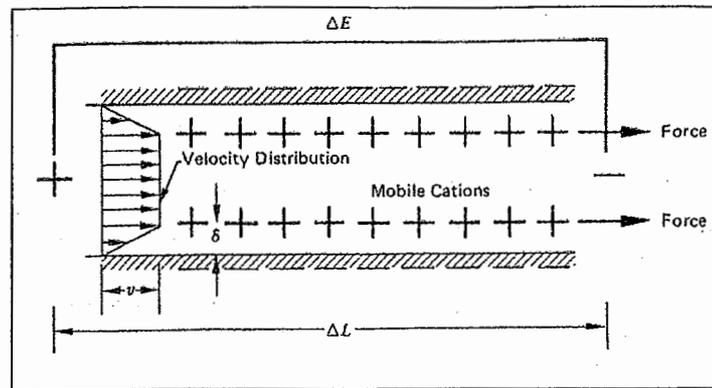


Fig. 4.14 : *Ecoulement électro-osmotique dans un capillaire selon Helmholtz-Smoluchowski*<sup>1</sup>

Soit un capillaire fait de deux particules argileuses mises en parallèle. Lorsqu'un champ électrique  $E$  est appliqué à un élément de volume de la couche liquide interstitielle, la couche de cations contrebalançant la charge électrique du feuillet externe de la particule, ainsi que l'eau dans le capillaire se déplacent vers la cathode. Le liquide interstitiel est ainsi soumis à deux forces antagonistes : une force électrique et une force visqueuse. Du bilan de ces deux forces est formulée l'expression du coefficient de perméabilité électro-osmotique microscopique  $K_E^{micro}$  :

$$K_E^{micro} = -\frac{\epsilon_m \zeta}{\mu_f} E \quad (4.019),$$

$\epsilon_m$  étant la constante diélectrique du milieu,  $\mu_f$  la viscosité du fluide interstitiel et  $\zeta$  le potentiel zêta.

Ce potentiel, aussi appelé potentiel électro-cinétique, correspond à la valeur du potentiel électrique au point de cisaillement nul. En effet, la théorie de la double couche considère qu'à proximité de la particule se trouvent deux couches, l'une liée à cette dernière et l'autre mobile. Il est à remarquer que ce potentiel n'est pas une caractéristique intrinsèque de la particule, mais du sol. C'est principalement ce potentiel qui est utilisé dans les études de suspensions argileuses (cf. van Olphen [1977]). Ici le potentiel zêta est défini comme la différence de potentiel électrique entre les armatures du condensateur.

Le signe de ce potentiel est négatif dans la plupart des sols (du fait que le feuillet présente un déficit de charge), ce qui a pour conséquence de rendre cette perméabilité  $K_E^{micro}$  positive.

Le flux microscopique du liquide déplacé par le champ électrique est alors :

$$J_E = -\frac{\epsilon_m \zeta}{\mu_f} E \quad (4.020).$$

<sup>1</sup> Source iconographique : Mitchell [1993].

Cette théorie, plutôt bien adaptée aux pores relativement larges (rayon du pore  $r_p$  supérieur à 100 nm), est la plus utilisée dans les sols, car elle donne des résultats satisfaisants dans les terrains argileux. Le lecteur intéressé par une vision globale du travail de Smoluchowski est invité à parcourir l'intéressante étude à caractère historique effectuée par Lyklema [2003].

### *Théorie de Schmid*

Cette théorie, à l'inverse de la précédente, suppose une distribution uniforme des cations dans tout le capillaire. Le flux du liquide provoqué par le champ électrique imposé est alors donné en régime permanent par :

$$J_E = -\frac{\sigma_f F r_p^2}{8\mu_f} \mathbf{E} \quad (4.021).$$

Notons que le flux de liquide dépend dans ce cas du rayon  $r_p$  des pores alors que dans la théorie de Helmholtz-Smoluchowski ce flux semble indépendant de  $r_p$  (cf. équation 4.020).

Cette théorie datant du début des années cinquante est surtout utilisée pour des milieux à pores fins et géométrie uniforme, comme par exemple ceux du milieu médical. Elle a depuis été améliorée et confrontée au modèle de Helmholtz-Smoluchowski (cf. Schmid [1998]).

### *Théorie de Darmais*

A la fin des années cinquante, Darmais a développé sa théorie en considérant que les ions sont toujours hydratés. Supposant le capillaire rempli de cations et d'anions hydratés résultant de la dissociation complète d'un soluté binaire type chlorure de sodium, il va considérer que le transport de l'eau est utilisé essentiellement pour hydrater les ions en solution. L'hydratation d'un ion est la conséquence du champ électrique local et de la structure polaire de la molécule d'eau. Il est admis que le nombre de molécules d'eau ainsi fixées autour d'un ion est inversement proportionnel à son rayon.

Le flux du liquide net traversant ce capillaire est la résultante de trois flux : celui des cations de l'anode vers la cathode, celui des anions dans le sens inverse et un flux de convection de molécules d'eau libres de l'anode vers la cathode. Darmais démontre ainsi que le flux du liquide dans le capillaire peut s'écrire à l'équilibre :

$$J_E = -n^\pm V_{H_2O} (u^+ s^+ - u^- s^-) \mathbf{E} \quad (4.022),$$

$n^\pm$  étant la concentration en cations ou anions,  $u^\pm$  la mobilité ionique des anions ou cations,  $s^\pm$  le nombre de molécules d'eau fixées par ion et  $V_{H_2O}$  le volume moyen d'une molécule d'eau.

Cette théorie souffre rapidement du parti pris qu'elle sous-entend quant à la nature de l'eau déplacée par électro-osmose. En effet, nombreux sont les exemples expérimentaux qui montrent que la quantité d'eau transportée par électro-osmose est largement supérieure à l'eau d'hydratation. Ce dernier mécanisme ne peut donc à lui seul rendre compte de l'efficacité de l'électro-osmose et d'autres mécanismes doivent participer à ce phénomène (entraînement visqueux par exemple). Mitchell [1993] propose d'expliquer le meilleur fonctionnement du modèle de Helmholtz-Smoluchowski par rapport à celui-ci par le fait que l'électro-osmose a principalement lieu à la méso-échelle alors que ce modèle est adapté à la description des phénomènes aux plus petites échelles.

### *Modèle de Spiegler*

L'efficacité de l'électro-osmose peut être appréciée à partir de la mesure de la quantité d'eau transportée par unité de charge électrique passant dans le sol. Comme nous venons de le signaler, une partie de cette quantité correspond au transport de l'eau hydratant les ions, quantité que nous noterons  $Q_w^{hyd}$ . Faisant les hypothèses que les ions sont complètement dissociés et que le milieu se comporte comme une membrane sélective parfaite bloquant les co-ions (ions du même signe que le signe de la charge du feuillet), Spiegler a évalué en se basant sur les effets de friction entre les molécules d'eau et les ions et les parois des pores la quantité nette d'eau transportée par électro-osmose (cf. Spiegler [1958]) :

$$Q_w^{tot} - Q_w^{hyd} = \frac{C_{FW}}{C_{MC} + C_{FW} \left( \frac{X_{WP}}{X_{CW}} \right)} \quad (4.023),$$

$C_{MC}$  étant la concentration des contre-ions mobiles (ions de signe opposé à la charge de la surface),  $C_{FW}$  la concentration de l'eau libre,  $X_{WP}$  le coefficient de friction entre les molécules d'eau et les parois solides,  $X_{CW}$  le coefficient de friction entre les cations et les molécules d'eau. Lorsque ce dernier coefficient augmente, l'efficacité du transport par électro-osmose s'améliore du fait du renforcement de l'entraînement visqueux.

Une remarque intéressante à propos de cette dernière équation est que le rapport entre les deux coefficients de friction tend vers zéro quand la taille des pores est grande et que la concentration en eau libre grandit. Dans ces conditions le transport par électro-osmose est d'autant plus efficace que la valeur de la concentration en cations est faible. Cette meilleure performance de l'électro-osmose aux faibles concentrations avec l'augmentation du coefficient de couplage électro-osmotique pour une diminution de la concentration est illustré par la figure 3.07.

### *Apports de Mitchell*

Fruit de sa collaboration avec Gray (Gray et Mitchell [1967]), Mitchell a pu tirer à partir d'analyses théoriques basées sur les travaux de Donnan [1924] divers enseignements. Tout d'abord l'efficacité de l'électro-osmose est d'autant plus grande que le sol est inactif. Du point de vue chimique, la notion d'activité d'un sol est directement corrélée à sa capacité d'échange cationique, concept que nous avons présenté dans le premier chapitre. Pour fixer les idées, retenons que les sols actifs sont en général des sols plastiques et gonflants. En fait les sols actifs sont beaucoup plus sensibles à la variation de la concentration ionique que les sols inactifs, surtout à de fortes teneurs en eau. La masse d'eau extraite par électro-osmose par unité de charge électrique est inversement proportionnelle au rapport entre la concentration en cations et celle des anions à l'intérieur de la double couche électrique. Ce rapport est d'autant plus grand que le sol est actif.

### *Tendances actuelles*

L'intérêt pour l'électro-osmose est toujours d'actualité, comme le montre la liste non exhaustive de divers travaux assez récents sur ce sujet fournie dans le paragraphe suivant. Pour ce qui est des modélisations de l'électro-osmose, nous pouvons distinguer ceux, dont nous sommes (cf. Lemaire et al. [2002c] et modèle au chapitre troisième), qui utilise la théorie de la double couche en y intégrant les effets électro-visqueux de manière plus ou moins sophistiquée et ceux qui élargissent le nombre de contributions prises en compte (y ajoutant les effets dus aux forces entropiques et de contact par exemple).

Après les modèles, nous tenons à présenter les applications du phénomène électro-osmotique dans les milieux argileux.

## **IV.2.2 Quelques études et applications de l'électro-osmose dans les milieux argileux**

Les principales applications de l'électro-osmose dans les milieux argileux sont basées sur cette capacité à transporter un fluide ou isoler un polluant.

La consolidation des sols par électro-osmose pour remédier efficacement aux problèmes de tassement des remblais existants a été promue à l'origine par Casagrande [1949]. Nombreux sont les géotechniciens qui dans son sillage se sont intéressés à l'utilisation de l'électro-osmose pour favoriser le développement d'une succion dans un sol générant ainsi sa consolidation. L'effet électro-osmotique est aussi utilisé dans le domaine du bâtiment en vue

de l'assainissement d'ouvrages mouillés par des remontées capillaires. L'ingénierie environnementale utilise plutôt la propriété membranaire des argiles, et si l'emploi de l'électro-osmose est fréquent pour déshydrater les boues résiduelles (cf. Beall [2003]), depuis quelques années, les efforts de recherche ont été portés sur l'étude de la réhabilitation électrochimique des sols pollués et sur le confinement de particules nocives dans le cadre par exemple du stockage souterrain de déchets (cf. Mullingan et al. [2001]).

Nous renvoyons le lecteur intéressé à une liste complémentaire et non exhaustive de travaux sur le couplage électro-osmotique dans les argiles, travaux à caractère théorique, Esrig [1968], Yeung et Mitchell [1993], Acar et Alshawabkeh [1993], Eykholt et Daniel [1994], Malusis et al. [2003], Malusis et Shackelford [2004] ou appliqués, Mitchell [1993], Acar et al. [1995], Grundl et Michalski [1996], Shang et Lo [1997], Shang [1998], Beddiar [2001], Beddiar et al. [2002], Chew et al. [2004].

#### IV.2.3 Justification du choix de l'électro-osmose dans notre étude

Les temps de manipulation se dégageant de l'essai d'imbibition (cf. chapitre deuxième) étaient longs en comparaison des durées des activités humaines traditionnelles. En effet, au bout d'un cinquantaine de jours, le processus d'imbibition était loin d'être terminé sur la globalité de la carotte. L'importance de la micro-échelle dans les transferts hydriques a ainsi pu être mise en évidence. Une comparaison des ordres de grandeurs des vitesses (cf. figure 3.11) nous indique que l'effet électro-osmotique devient rapidement prépondérant sur les effets de Poiseuille et d'osmose chimique. Ainsi pour des valeurs de gradient de potentiel de l'ordre de la centaine de volts par mètre, gradient usuel dans les essais d'électro-osmose (cf. Casagrande [1949], Mitchell [1993]), ces deux contributions au transport hydrique sont négligeables.

Pour notre travail numérique, il serait intéressant de mettre en évidence la complexité des différents couplages (cf. figure 1.06) dont l'argile peut être le siège. L'électro-osmose, compte tenu des applications expérimentales envisagées, nous apparaît comme étant le couplage le plus intéressant à étudier. Notre structure d'étude sera donc cette fois-ci placée entre deux réservoirs où les valeurs de concentration du bulk virtuel, de pression du bulk et de potentiel électrique macroscopique seront fixes. Afin de simplifier cette étude du couplage électro-cinétique, nous mettrons de côté les éventuels couplages avec la thermique (étude isotherme) et avec la mécanique de la partie solide du feuillet que nous considérerons comme infiniment rigide, et donc ne se déformant pas (la demi-hauteur interfoliaire  $H$  est fixée à 5 nanomètres). Enfin, nous nous intéressons à ce qui se passe en régime permanent.

L'intérêt de notre étude va être de « cartographier » les différentes zones de conditions limites par rapport aux conséquences en termes d'évolution couplées des grandeurs du bulk.

### IV.3 Simulation numérique de l'électro-osmose

#### IV.3.1 Positionnement du problème et présentation du protocole d'étude

Lors de l'étude de la réaction de notre structure élémentaire suite à un échelon de concentration, nous avons manipulé l'équation de conservation de la charge afin que le potentiel électrique macroscopique  $\psi_b$  n'apparaisse pas de façon explicite. A présent, ce potentiel électrique macroscopique étant moins vu comme une conséquence du mouvement du fluide (et surtout des ions qui s'y trouvent) que comme un potentiel électrique imposé extérieurement par l'utilisateur, nous utiliserons sans les modifier les équations de conservation de la charge (3.105) et de la quantité de sel (3.106), ainsi que l'équation de conservation de la masse (3.108) associée à la loi de Darcy modifiée (3.091). En régime établi, le système à résoudre est donc de la forme

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ EO_{ij} \begin{pmatrix} \frac{\partial n_b}{\partial x} \\ \frac{\partial p_b}{\partial x} \\ \frac{\partial \psi_b}{\partial x} \end{pmatrix} \right] = 0 \quad (4.024),$$

où  $[EO_{ij}]$  est une matrice carrée de dimension 3 dont les coefficients sont donnés dans les neuf équations suivantes :

$$EO_{11} = K_C \alpha_C n_b + D \quad (4.025),$$

$$EO_{12} = K_P \alpha_P n_b \quad (4.026),$$

$$EO_{13} = n_b (K_E \alpha_E + \Delta) \quad (4.027),$$

$$EO_{21} = K_C \beta_C n_b + \Delta \quad (4.028),$$

$$EO_{22} = K_P \beta_P n_b \quad (4.029),$$

$$EO_{23} = n_b (K_E \beta_E + D) \quad (4.030),$$

$$EO_{31} = K_C \quad (4.031),$$

$$EO_{32} = K_P \quad (4.032),$$

$$EO_{33} = K_E \quad (4.033).$$

Pour résoudre ce système d'équations, nous implémentons une méthode par volumes finis, de façon analogue à ce qui a été fait au paragraphe IV.1.2. En  $x=0$ , respectivement  $x=L_P$ , les conditions limites en concentration, pression et potentiel électrique macroscopique du bulk virtuel sont de type Dirichlet et correspondent à celles de deux grands bulks dont les propriétés électrique, chimique et hydraulique sont constantes.

La figure 4.15 schématise la cellule d'étude de l'électro-osmose utilisée pour nos simulations.

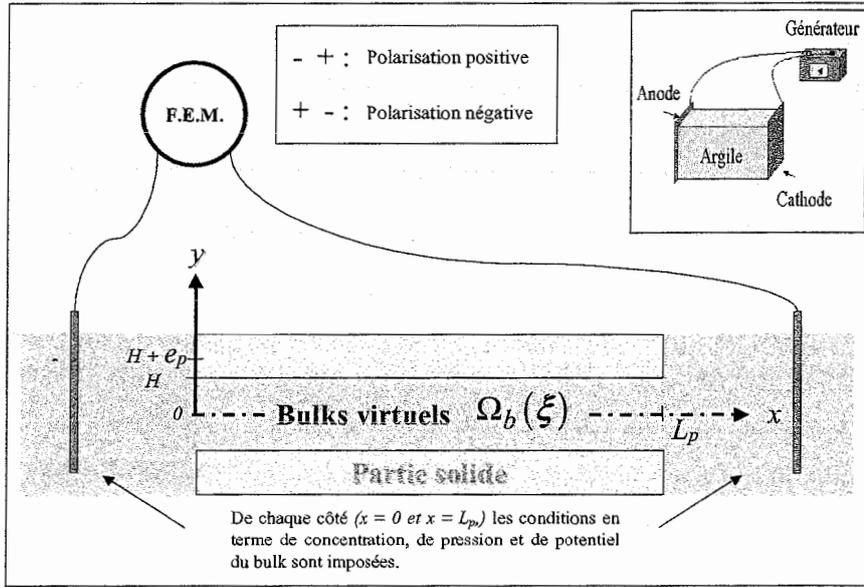


Fig. 4.15 : Schéma de la cellule d'étude numérique de l'électro-osmose

Par convention, nous choisissons dans notre étude de ne travailler qu'avec des gradients chimiques macroscopiques positifs. Dans toutes les simulations d'électro-osmose qui suivront, la valeur de la concentration du bulk à gauche de la cellule d'étude (en  $x = 0$ ) sera inférieure à celle du bulk à droite (en  $x = L_p$ ,  $L_p$  étant la longueur de la cellule d'étude, de l'ordre du centimètre en référence aux dispositifs expérimentaux classiques). Par contre les électrodes qui permettent de soumettre le système à une force électromotrice pourront voir leur polarisation inversée. Nous adoptons une convention de langage pour la suite du document afin de distinguer ces deux dispositions possibles de la polarité des électrodes. Nous parlerons ainsi de polarisation positive, respectivement négative, si le gradient macroscopique électrique est positif (le côté où le potentiel électrique est le plus élevé est à droite), respectivement négatif (le côté où le potentiel électrique est le plus élevé à gauche). La force électromotrice extérieure étant donnée par

$$f.e.m. = \psi_b(\bar{x} = 1) - \psi_b(\bar{x} = 0) \quad (4.034),$$

où  $\bar{x}$  est la coordonnée macroscopique réduite par la longueur de la cellule d'étude, la convention adoptée revient à dire que la polarisation de la cellule d'étude est du signe de la force électromotrice. Nous avertissons enfin le lecteur que tout effet imputable à l'éloignement des électrodes par rapport au bord de la cellule d'étude est négligé.

### **Protocole d'étude de l'électro-osmose**

Notre démarche va consister à guider le lecteur de manière à ce qu'il puisse appréhender le rôle des différentes contributions (apparition d'un gradient hydraulique, osmose, électro-osmose) lorsque varient les variables du bulk virtuel (concentration, pression et potentiel électrique macroscopique).

Au regard des applications utilisant le phénomène électro-osmotique dans le génie civil, les paramètres ajustables sont le potentiel électrique macroscopique et la concentration en sel. La pression du liquide peut évoluer librement par ailleurs. Nous mettons donc de côté les effets d'éventuels gradients hydrauliques, et les exemples numériques présentés par la suite se dérouleront donc sous des conditions isobares. Les conditions limites vérifiées par la pression du bulk virtuel s'écrivent de ce fait :

$$p_b(x=0) = p_b(x=L_p) = 1 \text{ atm} \quad (4.035).$$

La présentation de nos résultats se fera en deux principales étapes. Dans un premier temps, nous nous intéresserons particulièrement à la sensibilité du potentiel électrique macroscopique aux variations de la concentration du bulk (étude du couplage chimio-électrique). Pour cela, nous effectuerons une étude en condition court-circuit afin de quantifier l'influence d'un gradient macroscopique chimique sur le potentiel électrique. Dans un second temps, nous travaillerons avec des gradients électriques macroscopiques en accord avec ceux utilisés dans les essais réels d'électro-osmose dans des milieux argileux. La complexité des phénomènes de couplages pouvant amener à une progression trop fastidieuse pour le lecteur, nous présenterons sous la forme d'un tableau la globalité des résultats et illustrerons les choses importantes par des exemples choisis.

#### **IV.3.2 Etude des évolutions des grandeurs du bulk virtuel en condition de court-circuit**

La condition de court-circuit correspond au cas où les deux électrodes de la figure 4.15 sont fixées au même potentiel électrique macroscopique :

$$\psi_b(x=0) - \psi_b(x=L_p) = 0 \text{ V} \quad (4.036).$$

A cette condition est associée celle sur la pression du bulk virtuel (relation (4.035)). Il ne nous reste plus qu'à choisir des conditions limites pour la concentration. Celles-ci doivent rester réalistes par rapport à une éventuelle application expérimentale. Chacune des quatre prochaines figures correspond à une étude numérique en conditions libres sur une gamme de valeurs de la concentration du bulk virtuel :  $n_b \equiv 10^{-1}$  mol/l (figure 4.16),  $n_b \equiv 10^{-2}$  mol/l (figure 4.17),  $n_b \equiv 10^{-3}$  mol/l (figure 4.18),  $n_b \equiv 10^{-4}$  mol/l (figure 4.19). Chaque ligne de

trois graphiques présente les résultats numériques d'un exemple de simulation de l'électro-osmose en terme de profils le long de la cellule d'étude correspondant de gauche à droite à la concentration du bulk virtuel  $n_b$ , à la pression de ce même bulk  $p_b$  et à son potentiel électrique macroscopique  $\psi_b$ . La différence entre les trois profils de la ligne du haut (a, b et c) et ceux de la ligne du bas (d, e et f) est que les conditions limites en terme de concentration du bulk virtuel imposées aux bords sont multipliées par 2 en haut et par 5 en bas.

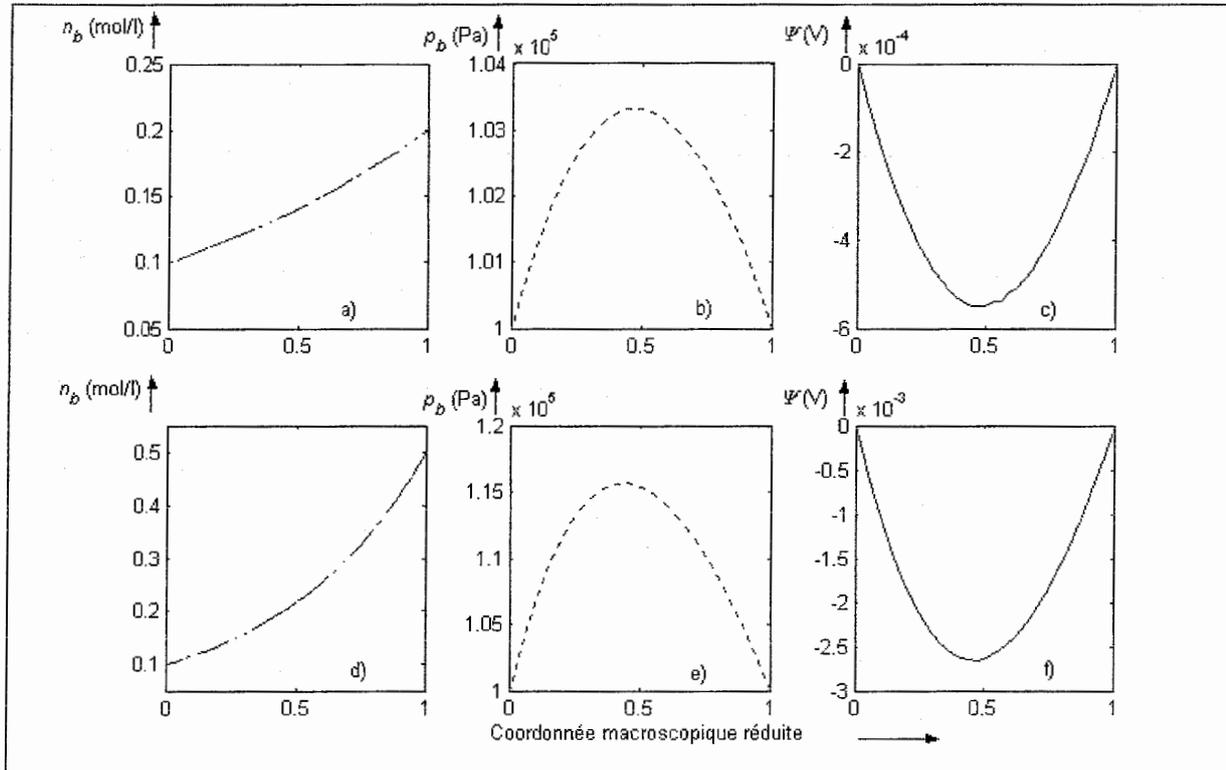


Fig. 4.16 : Etude en court-circuit de l'évolution du potentiel électrique macroscopique quand la concentration du bulk virtuel est de l'ordre de  $n_b \equiv 10^{-1} \text{ mol/l}$  :

- a) Profil de la concentration du bulk virtuel,  $n_b(\bar{x}=1)/n_b(\bar{x}=0) = 2$
- b) Profil de la pression du bulk virtuel,  $n_b(\bar{x}=1)/n_b(\bar{x}=0) = 2$
- c) Profil du potentiel électrique macroscopique,  $n_b(\bar{x}=1)/n_b(\bar{x}=0) = 2$
- d) Profil de la concentration du bulk virtuel,  $n_b(\bar{x}=1)/n_b(\bar{x}=0) = 5$
- e) Profil de la pression du bulk virtuel,  $n_b(\bar{x}=1)/n_b(\bar{x}=0) = 5$
- f) Profil du potentiel électrique macroscopique,  $n_b(\bar{x}=1)/n_b(\bar{x}=0) = 5$

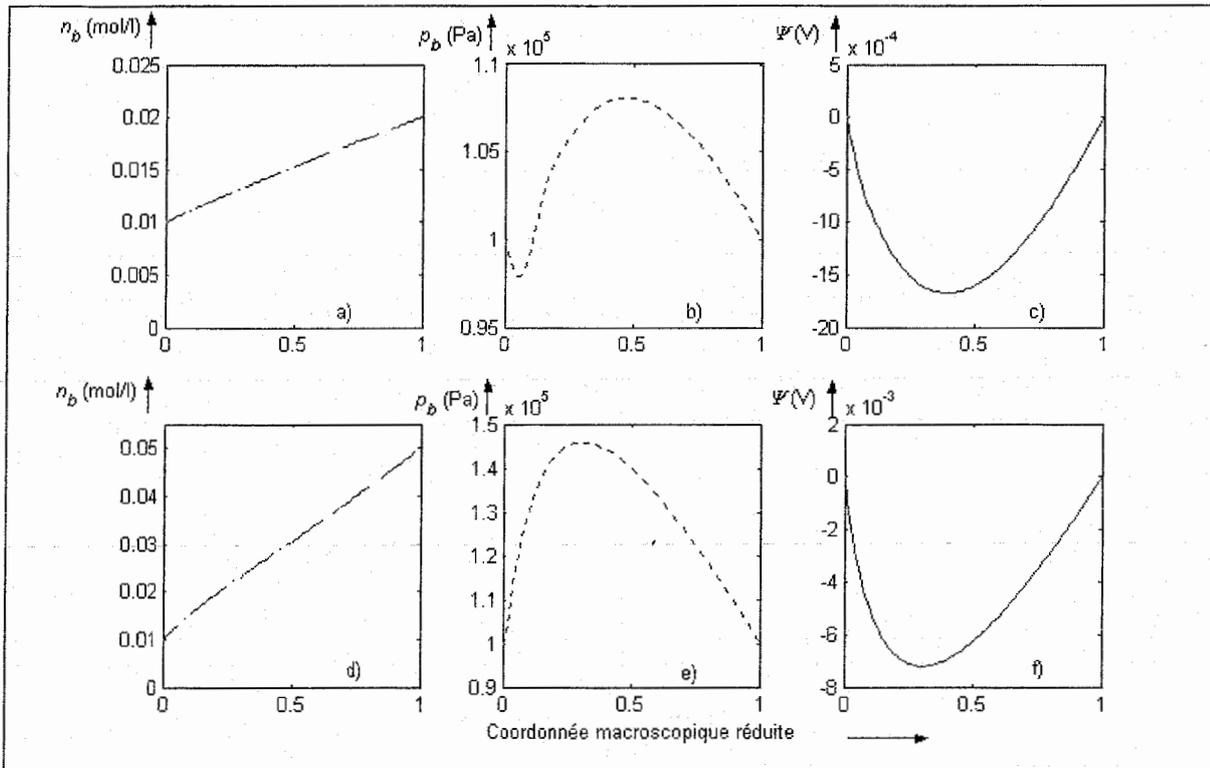


Fig. 4.17 : Etude en court-circuit de l'évolution du potentiel électrique macroscopique quand la concentration du bulk virtuel est de l'ordre de  $n_b \equiv 10^{-2}$  mol/l :

- a) Profil de la concentration du bulk virtuel,  $n_b(\bar{x}=1)/n_b(\bar{x}=0)=2$
- b) Profil de la pression du bulk virtuel,  $n_b(\bar{x}=1)/n_b(\bar{x}=0)=2$
- c) Profil du potentiel électrique macroscopique,  $n_b(\bar{x}=1)/n_b(\bar{x}=0)=2$
- d) Profil de la concentration du bulk virtuel,  $n_b(\bar{x}=1)/n_b(\bar{x}=0)=5$
- e) Profil de la pression du bulk virtuel,  $n_b(\bar{x}=1)/n_b(\bar{x}=0)=5$
- f) Profil du potentiel électrique macroscopique,  $n_b(\bar{x}=1)/n_b(\bar{x}=0)=5$

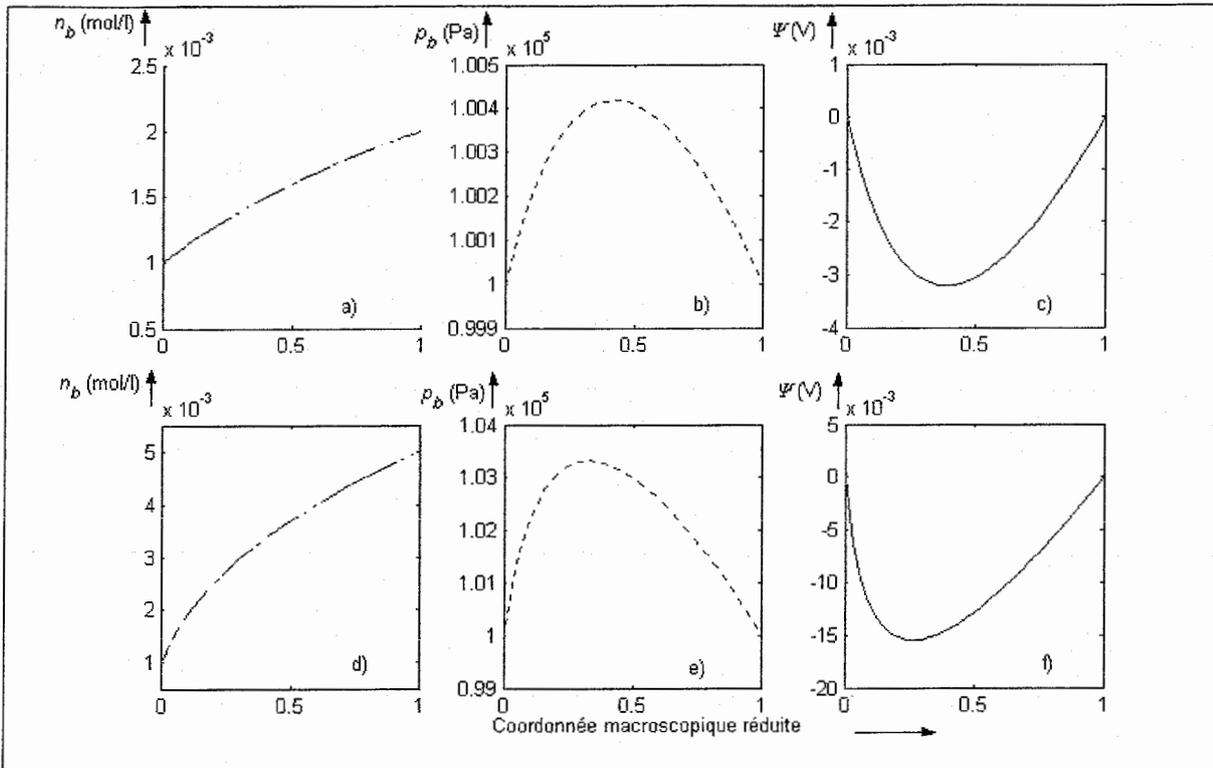


Fig. 4.18 : Etude en court-circuit de l'évolution du potentiel électrique macroscopique quand la concentration du bulk virtuel est de l'ordre de  $n_b \equiv 10^{-3} \text{ mol/l}$  :

- a) Profil de la concentration du bulk virtuel,  $n_b(\bar{x}=1)/n_b(\bar{x}=0) = 2$
- b) Profil de la pression du bulk virtuel,  $n_b(\bar{x}=1)/n_b(\bar{x}=0) = 2$
- c) Profil du potentiel électrique macroscopique,  $n_b(\bar{x}=1)/n_b(\bar{x}=0) = 2$
- d) Profil de la concentration du bulk virtuel,  $n_b(\bar{x}=1)/n_b(\bar{x}=0) = 5$
- e) Profil de la pression du bulk virtuel,  $n_b(\bar{x}=1)/n_b(\bar{x}=0) = 5$
- f) Profil du potentiel électrique macroscopique,  $n_b(\bar{x}=1)/n_b(\bar{x}=0) = 5$

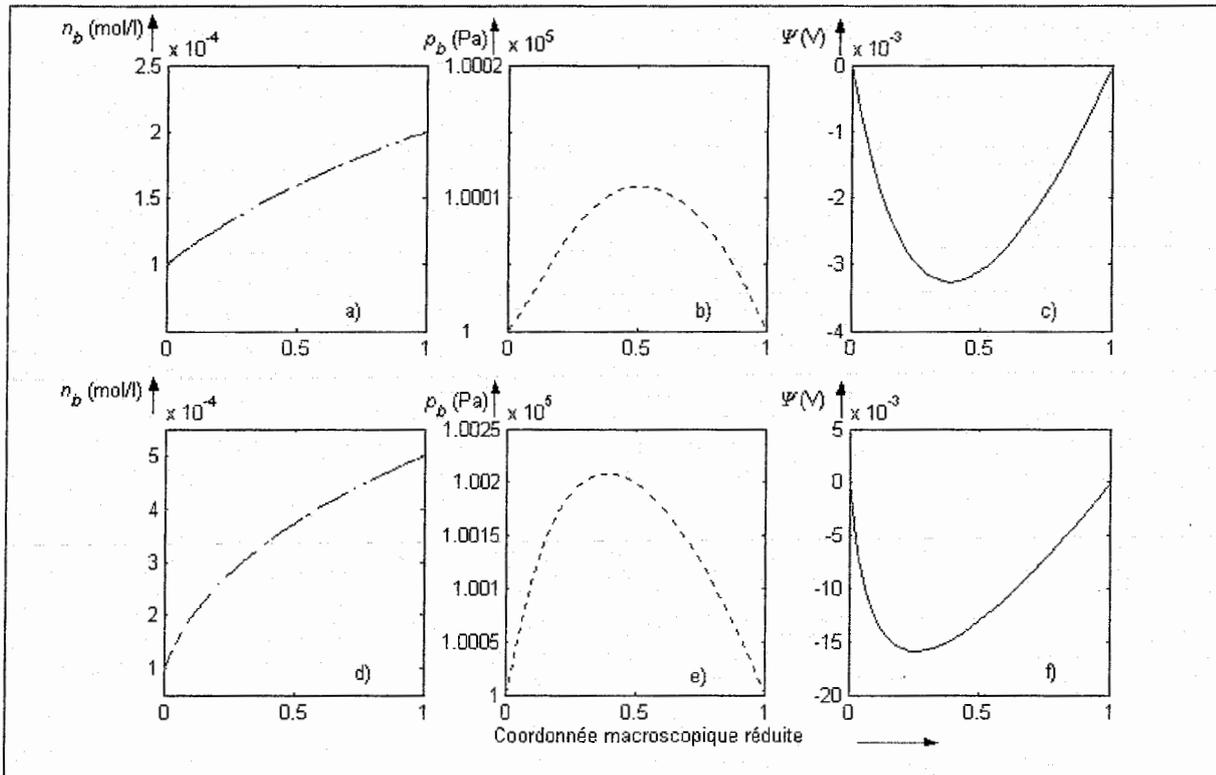


Fig. 4.19 : Etude en court-circuit de l'évolution du potentiel électrique macroscopique quand la concentration du bulk virtuel est de l'ordre de  $n_b \equiv 10^4 \text{ mol/l}$  :

- a) Profil de la concentration du bulk virtuel,  $n_b(\bar{x}=1)/n_b(\bar{x}=0) = 2$
- b) Profil de la pression du bulk virtuel,  $n_b(\bar{x}=1)/n_b(\bar{x}=0) = 2$
- c) Profil du potentiel électrique macroscopique,  $n_b(\bar{x}=1)/n_b(\bar{x}=0) = 2$
- d) Profil de la concentration du bulk virtuel,  $n_b(\bar{x}=1)/n_b(\bar{x}=0) = 5$
- e) Profil de la pression du bulk virtuel,  $n_b(\bar{x}=1)/n_b(\bar{x}=0) = 5$
- f) Profil du potentiel électrique macroscopique,  $n_b(\bar{x}=1)/n_b(\bar{x}=0) = 5$

Des huit exemples proposés se dégagent quelques idées générales sur l'apparition du potentiel électrique macroscopique suite à une modification de la distribution spatiale de la concentration du bulk virtuel. Tout d'abord, ce potentiel électrique macroscopique qui se développe est négatif (le potentiel de référence étant choisi nul). Si nous nous intéressons aux variations de ce potentiel  $\Delta\psi_b$ , nous constatons que leurs amplitudes maximales vont de quelques dixièmes à une dizaine de millivolts selon le cas considéré. Le tableau de la figure 4.20 récapitule les valeurs maximales et moyennes de ces fluctuations pour chaque exemple numérique.

Numérotation du profil	Conditions limites pour $n_b$ (mol/l)	Fluctuation maximale de $\psi_b$ (V)	Fluctuation moyenne de $\psi_b$ (V)
figure 4.16c	de 1 à $2 \cdot 10^{-1}$	$-5.50 \cdot 10^{-4}$	$-3.55 \cdot 10^{-4}$
figure 4.17c	de 1 à $2 \cdot 10^{-2}$	$-1.67 \cdot 10^{-3}$	$-1.11 \cdot 10^{-3}$
figure 4.18c	de 1 à $2 \cdot 10^{-3}$	$-3.21 \cdot 10^{-3}$	$-2.07 \cdot 10^{-3}$
figure 4.19c	de 1 à $2 \cdot 10^{-4}$	$-3.26 \cdot 10^{-3}$	$-2.10 \cdot 10^{-3}$
figure 4.16f	de 1 à $5 \cdot 10^{-1}$	$-2.66 \cdot 10^{-3}$	$-1.71 \cdot 10^{-3}$
figure 4.17f	de 1 à $5 \cdot 10^{-2}$	$-7.20 \cdot 10^{-3}$	$-4.66 \cdot 10^{-3}$
figure 4.18f	de 1 à $5 \cdot 10^{-3}$	$-1.55 \cdot 10^{-2}$	$-9.75 \cdot 10^{-3}$
figure 4.19f	de 1 à $5 \cdot 10^{-4}$	$-1.59 \cdot 10^{-2}$	$-9.99 \cdot 10^{-3}$

Fig. 4.20 : Valeurs maximales et moyennes des fluctuations du potentiel électrique macroscopique pour les huit exemples en court-circuit

Les valeurs fournies dans ce tableau semblent indiquer que les fluctuations du potentiel électrique macroscopique en condition de court-circuit dépendent à la fois de la plage de la concentration du bulk virtuel explorée et de l'amplitude du gradient chimique appliqué.

Cependant, cette double dépendance vis-à-vis des conditions chimiques imposées n'opère pas de la même façon. En ce qui concerne l'influence de l'augmentation du gradient chimique, elle génère, pour un même ordre de grandeur de la concentration du bulk virtuel, une augmentation de la fluctuation. Cette augmentation est quasi-proportionnelle puisque les rapports entre les fluctuations maximales du potentiel électrique macroscopique résultant d'un fort gradient chimique (quatre dernières lignes du tableau) et celles résultant du gradient chimique plus faible correspondant (quatre premières lignes du tableau) avoisinent une valeur de cinq.

L'influence de l'ordre de grandeur de la concentration est toute autre. Globalement, la diminution du niveau des concentrations du bulk virtuel génère un accroissement de l'amplitude des fluctuations du potentiel électrique macroscopique. Notons par ailleurs que pour un même rapport entre les concentrations du bulk virtuel, le potentiel électrique macroscopique ne varie plus énormément dès que nous nous situons en dessous de  $10^{-2}$  mol/l : les figures 4.18c et 4.19c, respectivement 4.18f et 4.19f sont semblables.

Ces influences de l'ordre de grandeur de la concentration du bulk virtuel et de l'importance de son gradient sur le potentiel électrique macroscopique correspondent au principal couplage chimio-électrique. Une autre forme de ce couplage correspond au décalage du minimum du profil électrique du côté de la cellule où la concentration du bulk virtuel est la plus basse. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la concentration du bulk virtuel est basse (comparer les figures 4.16c et 4.19c par exemple). En nous souvenant de la

décroissance du coefficient du couplage osmotique  $K_C$  avec la concentration du bulk (cf. figure 3.07), cette zone correspond à celle où le transport osmotique est le plus fort. Les gradients électriques et hydrauliques sont ainsi localement plus importants par compensation.

Le comportement de la pression du bulk virtuel est compliqué à interpréter et nous verrons dans le chapitre cinquième qu'elle est particulièrement sensible aux changements physico-chimiques du milieu argileux. Retenons toutefois que la réponse hydraulique du milieu est une surpression assez forte aux fortes concentrations (cf. figures 4.16b, 4.16e et 4.17e) et plutôt faible aux faibles concentrations (cf. figures 4.18b, 4.18e, 4.19b et 4.19e). En effet, aux faibles concentrations l'effet osmotique étant suffisant pour compenser l'effet électro-osmotique (cf. figure 3.11), l'écoulement de Poiseuille est alors moindre. Enfin lorsque la concentration du bulk virtuel est telle que les effets électro-osmotiques et osmotiques sont du même ordre (autour de  $10^{-2}$  mol/l) le comportement de la pression est intermédiaire, laissant apparaître des zones de dépression (suction). Le développement de telles surpressions, réciproquement succions, se traduit par des effets de gonflement, respectivement de consolidation (cf. Mitchell [1993]).

La figure 4.21 résume les constatations précédentes.

Signalons l'inversion de la courbure du profil de la concentration du bulk virtuel selon la plage de variation de celle-ci. Il a tendance à être concave, respectivement convexe, pour des concentrations petites, respectivement grandes devant la valeur critique de  $10^{-2}$  mol/l.

Un autre enseignement important obtenu grâce à cette étude est que les fluctuations de ce paramètre restent négligeables devant  $10^{-1}$  V. Cela signifie que nous pourrions considérer comme non pertinents les éventuels effets des fluctuations dues au couplage avec la chimie dès lors qu'une force électromotrice supérieure à  $10^{-1}$  V est appliquée aux bords de la cellule d'étude. Le paragraphe suivant a pour but de valider cette intuition.

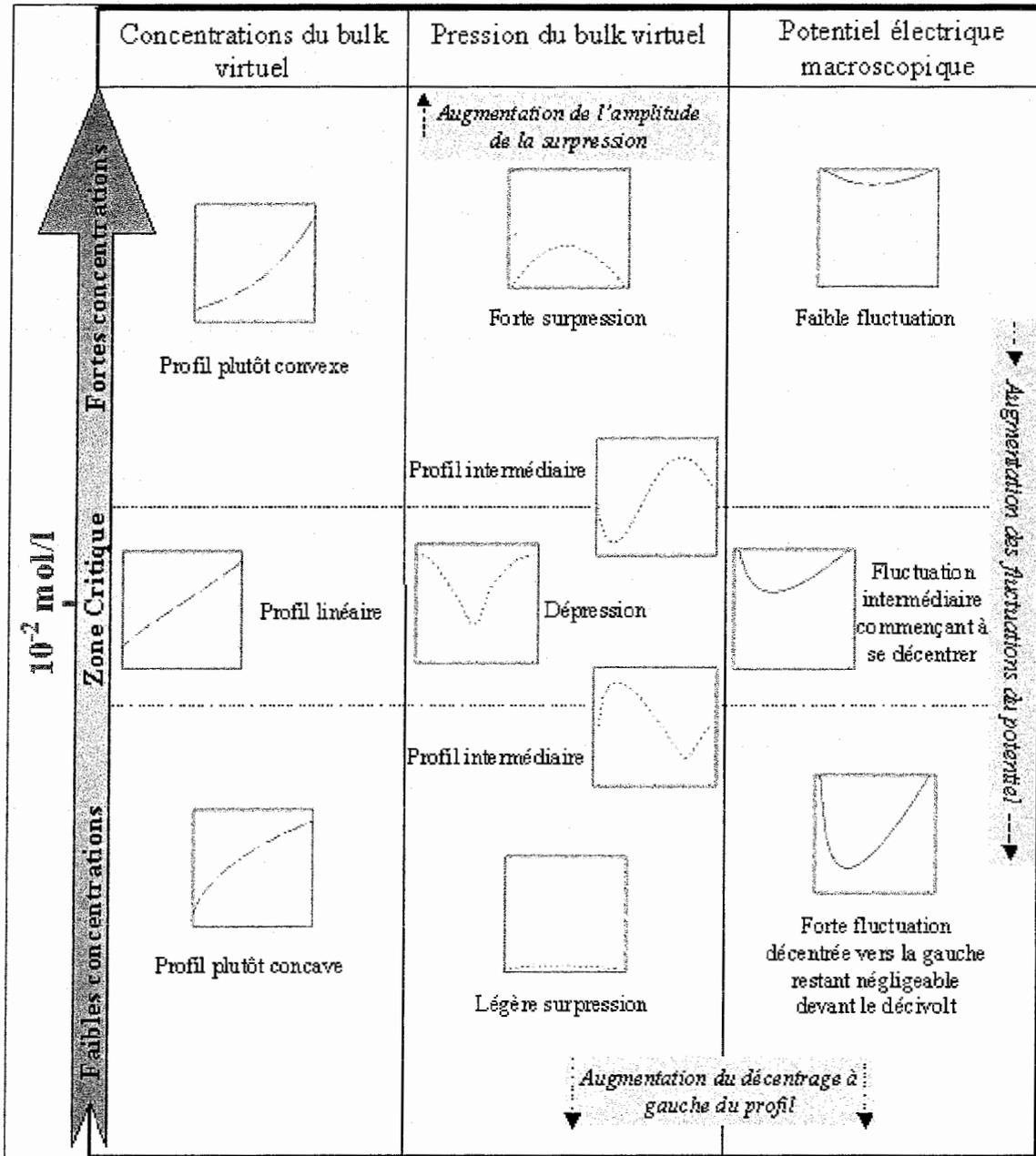


Fig. 4.21 : Evolution du système sans contrainte électrique extérieure

### IV.3.3 Absence de couplages avec l'électricité pour de faibles potentiels électriques

Pour atteindre cet objectif, nous allons recalculer les profils des trois paramètres du bulk avec des conditions limites en terme de concentration du bulk virtuel comparables à celles utilisées précédemment, mais avec des conditions limites en terme de potentiel électrique différentes. Le potentiel électrique macroscopique sera imposé extrinsèquement à notre cellule d'étude par le biais d'une force électromotrice. Celle-ci sera petite devant  $10^{-1}$  V :

$$|f.e.m.| = \left| \psi_b(\bar{x}=1) - \psi_b(\bar{x}=0) \right| = 0.001 \text{ V} \quad (4.037).$$

Comme nous avons vu que les fluctuations du potentiel électrique macroscopique étaient les plus fortes pour des valeurs de concentrations inférieures à  $10^{-2}$  mol/l, nous choisissons de nous placer dans cette situation la plus défavorable et appliquerons les conditions limites en terme de concentration du bulk virtuel correspondant à celle imposée pour le calcul présenté sur la figure 4.18d, à savoir :

$$\begin{cases} n_b(\bar{x}=0) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \\ n_b(\bar{x}=1) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \end{cases} \quad (4.038).$$

Les conditions en terme de pression du bulk virtuel restent celles correspondantes à des essais isobares (cf. égalité (4.035)).

Sur la figure 4.22 sont présentées deux lignes de trois graphiques. Chacune de ces lignes présente les évolutions le long de la cellule d'essai des trois paramètres du bulk pour des conditions limites analogues, l'unique différence entre la ligne du haut et celle du bas étant que la polarité de la force électromotrice appliquée est inversée.

Si nous comparons les profils de la concentration 4.22a et 4.22d au profil 4.18d, nous ne trouvons aucune différence. Il en est de même pour les profils de la pression 4.22b, 4.22e et 4.18b. La force électromotrice appliquée n'a pas d'effet sur les évolutions du système. Lorsque nous regardons les deux profils 4.22c et 4.22f, nous constatons en effet que les fluctuations du potentiel électrique macroscopique ont la même allure que celles visualisées lors de l'étude en condition de court-circuit. Si nous calculons les valeurs moyennes de ces fluctuations du potentiel macroscopique, nous trouvons pour le profil 4.22c

$$\langle \Delta \psi_b \rangle = -9.27 \cdot 10^{-3} \text{ V} \quad (4.039),$$

et pour le profil 4.21f

$$\langle \Delta \psi_b \rangle = -9.23 \cdot 10^{-3} \text{ V} \quad (4.040).$$

Si nous considérons un profil purement linéaire du potentiel allant de 0 à  $1 \cdot 10^{-3}$  V, sa valeur moyenne serait de  $0.5 \cdot 10^{-3}$  V. L'opérateur moyenne étant linéaire, les deux moyennes des fluctuations du potentiel électrique macroscopique évaluées aux relations (4.039) et (4.040) résultant de la conjugaison du couplage chimio-électrique avec l'application de la force électromotrice devraient être la somme de la moyenne de la partie due uniquement à l'effet chimio-électrique et à la moyenne du profil linéaire imposé. Or la première de ces deux moyennes est fournie dans le tableau de la figure 4.20. Nous constatons que ces égalités sont vérifiées à moins de 0.3% près.

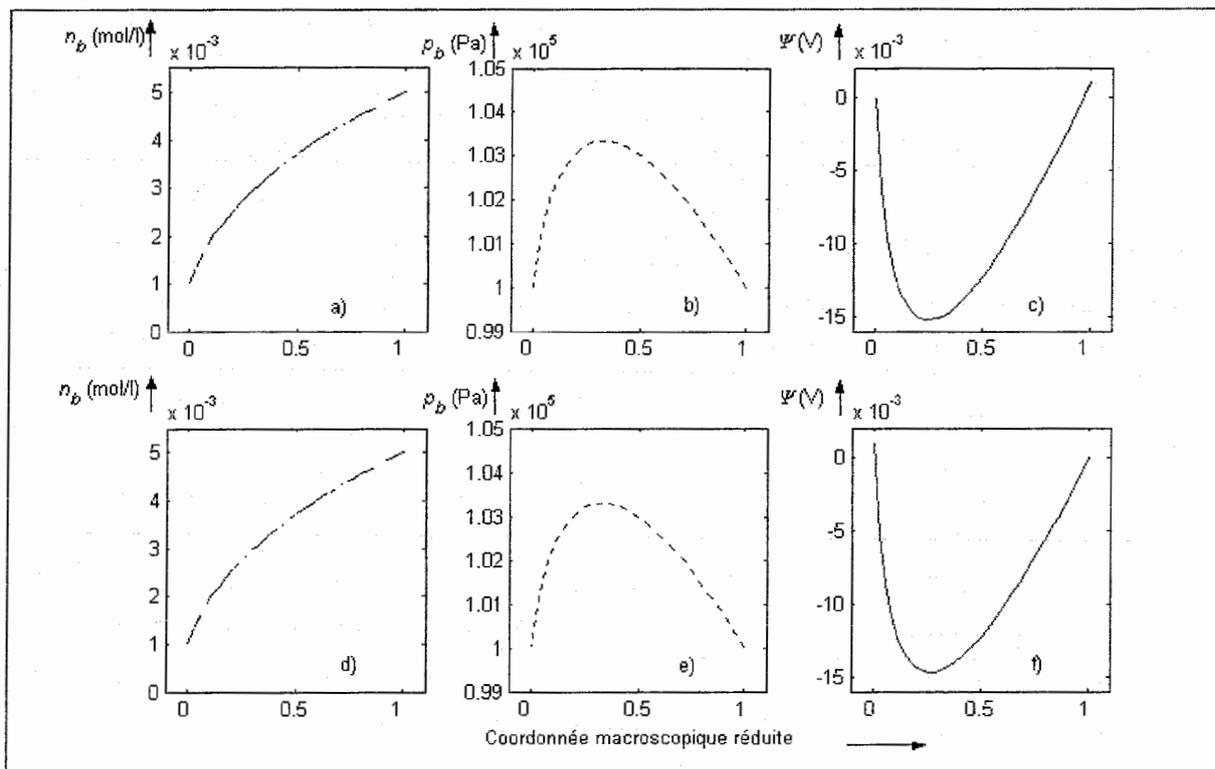


Fig. 4.22 : Etude du couplage électro-chimique pour une f.e.m. de l'ordre du millivolt et une concentration du bulk virtuel de l'ordre de la millimole par litre :

- a) Profil de la concentration du bulk virtuel, polarisation positive
- b) Profil de la pression du bulk virtuel, polarisation positive
- c) Profil du potentiel électrique macroscopique, polarisation positive
- d) Profil de la concentration du bulk virtuel, polarisation négative
- e) Profil de la pression du bulk virtuel, polarisation négative
- f) Profil du potentiel électrique macroscopique, polarisation négative

Les résultats fournis par cette figure confirment donc qu'il est légitime de négliger les fluctuations du potentiel électrique macroscopique dès lors que la force électromotrice appliquée est supérieure à  $10^{-1}$  V. Les gradients électriques usuellement utilisés lors d'essai d'électro-osmose (cf. paragraphe IV.2) satisfont à cette condition (la plupart des études se font avec des gradients de l'ordre du volt par centimètre, voir Casagrande [1949] ou Yeung [1994] par exemple).

### IV.3.4 Etude du phénomène électro-osmotique

Nous avons constaté que la description des phénomènes en condition de court-circuit est déjà très ardue. En imposant une force électromotrice suffisante pour que son effet ne soit pas négligeable, aux couplages dus aux gradients chimiques vont s'ajouter ceux dus à l'électricité.

Nous avons ainsi imposé :

$$|f.e.m.| = \left| \psi_b(\bar{x}=1) - \psi_b(\bar{x}=0) \right| = 1 \text{ V} \quad (4.041).$$

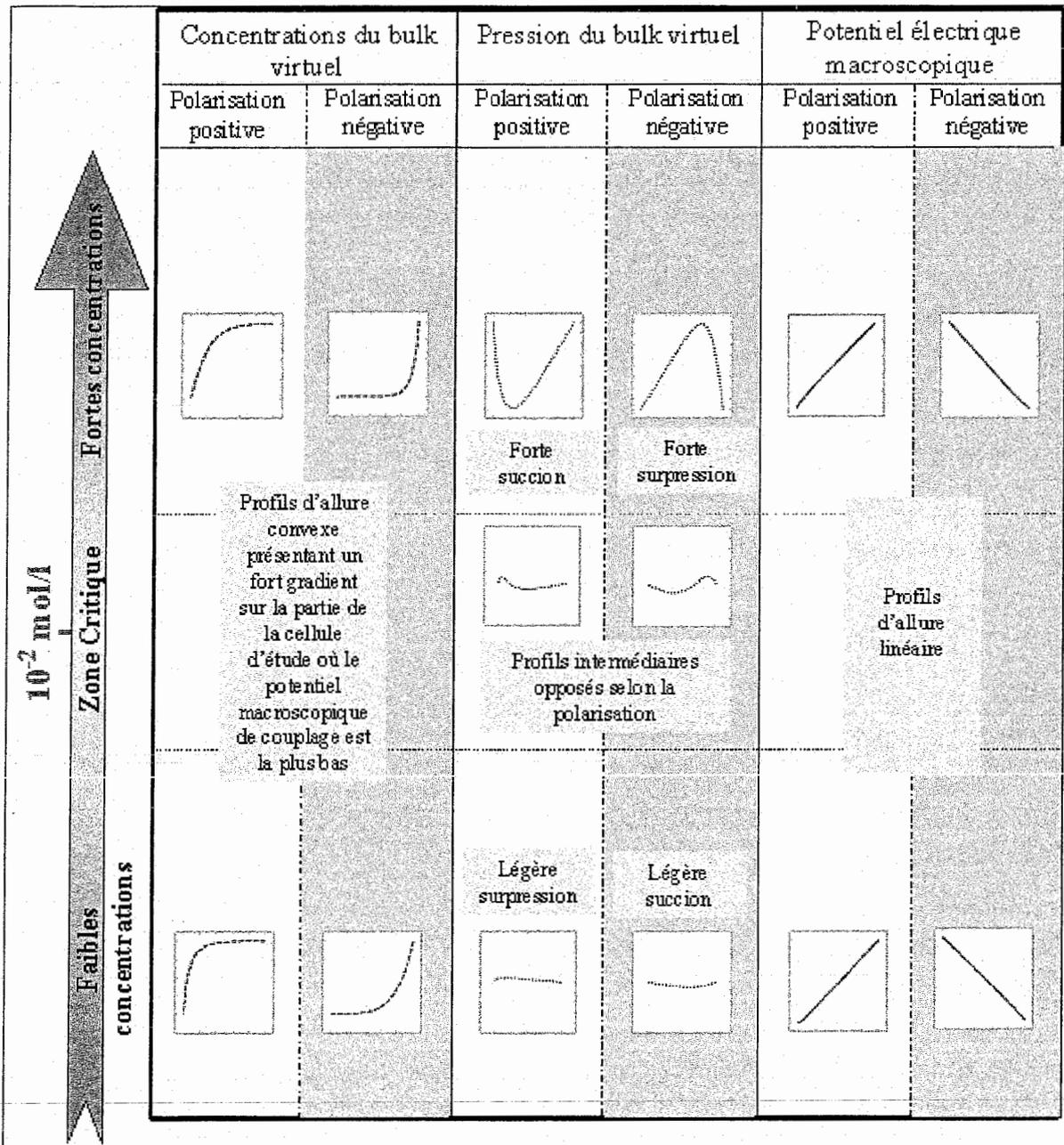


Fig. 4.23 : Evolution du système sous électro-osmose

Pour ne pas noyer le lecteur dans des descriptions de courbes, nous avons choisi de présenter la globalité des résultats sous la forme d'un tableau analogue à celui de la figure 4.21. Un ensemble de simulations numériques a donc permis de tracer le tableau de la figure 4.23. Ces simulations sont fournies dans l'Annexe D.

### *Couplage électro-osmotique*

Suite à l'application d'une force électromotrice d'un ordre supérieur au volt, le profil de la concentration du bulk virtuel est caractérisé par des fortes variations du côté de la cellule d'étude où le potentiel est le plus bas (cathode). En effet, à de tels niveaux de potentiel électrique, la contribution électro-osmotique est l'élément principal de l'écoulement qui s'effectue de l'anode vers la cathode (cf. Casagrande [1949]). Le fort gradient chimique va par conséquent être du côté de la cathode.

Nous pouvons dans ce cas proposer une approximation semi-analytique du profil de la concentration du bulk virtuel. En considérant que la contribution électro-osmotique est prépondérante dans le transport, nous avons :

$$\langle u \rangle^f = \langle u_E \rangle^f = -K_E^* \frac{d\psi_b}{dx} \quad (4.042).$$

Au regard des informations présentées dans le tableau de la figure 3.11, cette égalité est vraie lorsque le gradient du potentiel macroscopique de courant est de l'ordre du volt par mètre. La relation (4.042) n'est donc a priori pas trop abusive. Par ailleurs, nous savons que le potentiel électrique macroscopique, lorsqu'il est grand devant le décivolt, n'est pas affecté par le couplage avec la chimie. Les variations du coefficient de couplage électro-osmotique  $K_E^*$  semblent alors négligeables sur les plages de concentration du bulk virtuel considérées. Par suite la vitesse  $\langle u_E \rangle^f$  est quasiment constante et l'égalité (4.042) traduit simplement le comportement linéaire du potentiel électrique macroscopique (cf. figure 4.23 et profils correspondants en Annexe D).

Effectuons à présent un petit retour en arrière et calculons le profil de la concentration du bulk virtuel à l'aide de l'équation qui traduit la conservation de la charge (3.105) prise sous sa forme originelle (3.095) en régime stationnaire :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ n_b \langle \sinh(\bar{\varphi}) u \rangle^f \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[ \Delta \frac{\partial n_b}{\partial x} + D n_b \frac{F}{RT} \frac{\partial \psi_b}{\partial x} \right] = 0 \quad (4.043).$$

Une intégration spatiale permet d'obtenir une équation différentielle vérifiée par la concentration du bulk virtuel  $n_b$ . Si nous considérons que le gradient  $\frac{\partial \psi_b}{\partial x}$  et le terme où

intervient la vitesse  $\langle \sinh(\bar{\varphi})u \rangle^f$  sont des constantes par rapport à la coordonnées spatiale, c'est à dire

$$\langle \sinh(\bar{\varphi})u \rangle^f = CST01 \quad (4.044),$$

$$\frac{\partial \psi_b}{\partial x} = CST02 \quad (4.045),$$

cette équation différentielle est linéaire et s'écrit :

$$\frac{dn_b}{dx} + \left( \frac{CST01}{\Delta} + \frac{D}{\Delta RT} CST02 \right) n_b = CST03 \quad (4.046),$$

$CST03$  étant la constante qui apparaît lors de la première intégration. A cette équation sont associées les conditions limites suivantes :

$$\begin{cases} n_b(\bar{x}=0) = n_b^0 \\ n_b(\bar{x}=1) = n_b^1 \end{cases} \quad (4.047).$$

En notant

$$\tau = \frac{CST01}{\Delta} + \frac{D}{\Delta RT} CST02 \quad (4.048),$$

nous pouvons ainsi donner une approximation semi-analytique de la valeur de la concentration du bulk  $n_b^a$  en tout point  $\bar{x} \in [0 ; 1]$  :

$$n_b^a(\bar{x}) = n_b^0 \frac{\exp(-\tau\bar{x}) - \exp(-\tau)}{1 - \exp(-\tau)} + n_b^1 \frac{1 - \exp(-\tau\bar{x})}{1 - \exp(-\tau)} \quad (4.049).$$

Remarquons qu'une évaluation des termes intervenant dans la définition de  $\tau$  via la relation (4.048) est nécessaire, conférant à cette approximation son caractère semi-analytique.  $\tau$  est évalué en utilisant comme valeur de concentration du bulk virtuel de référence celle du côté de l'anode (conformément à l'écoulement qui a lieu de l'anode vers la cathode).

Nous allons vérifier la robustesse de cette approximation analytique en la superposant à des profils de concentration du bulk simulés pour les fortes valeurs de concentration (cf. Annexe D, figures D.01a et D.01d) et pour les faibles (cf. annexe D, figures D.03a et D.03d). Les figures 4.24 et 4.25 montrent ces confrontations entre profils simulés et la solution approchante semi-analytique, et ce pour les deux polarisation possible de la force électromotrice.

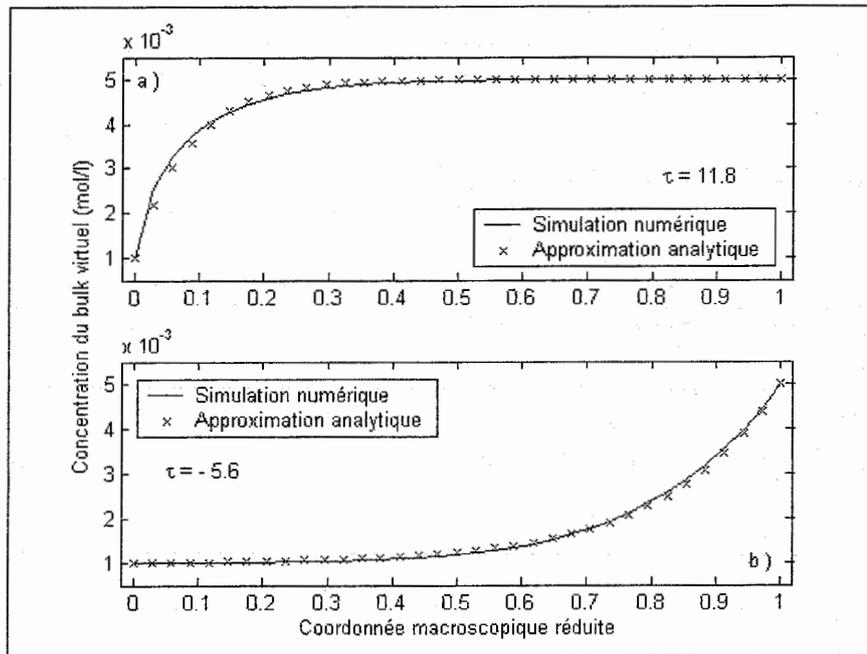


Fig. 4.24 : Confrontation entre les profils de concentration du bulk avec la solution analytique approchant pour une concentration de l'ordre de la millimole par litre :  
 a) Polarisation positive      b) Polarisation négative

Intéressons nous tout d'abord au cas où la concentration du bulk est plutôt faible (figure 4.24). Nous constatons que la superposition entre les deux courbes est satisfaisante quelle que soit la polarisation. L'influence forte du couplage électro-osmotique se voit de façon flagrante sur l'allure du profil, la polarité de la force électromotrice en étant le critère déterminant. Le couplage électro-osmotique se traduit par l'apparition d'une zone du côté de la cathode où les gradients chimiques sont forts. Le changement du signe du coefficient  $\tau$  avec la polarisation, du fait du changement des signes de la vitesse et du gradient électrique, indique ces deux allures possibles des profils. La polarité de la force électromotrice est ainsi le paramètre pertinent vis-à-vis de l'application recherché. Si le but est de dépolluer un sol contaminé, il faut utiliser une polarisation négative, de manière à localiser le sel du côté de la cathode (à la manière de la figure 4.24b). Si le but est d'enrichir un échantillon de sol en ions, la polarisation positive permettra d'obtenir une concentration importante sur une grande portion de ce dernier (à la manière de la figure 4.24a).

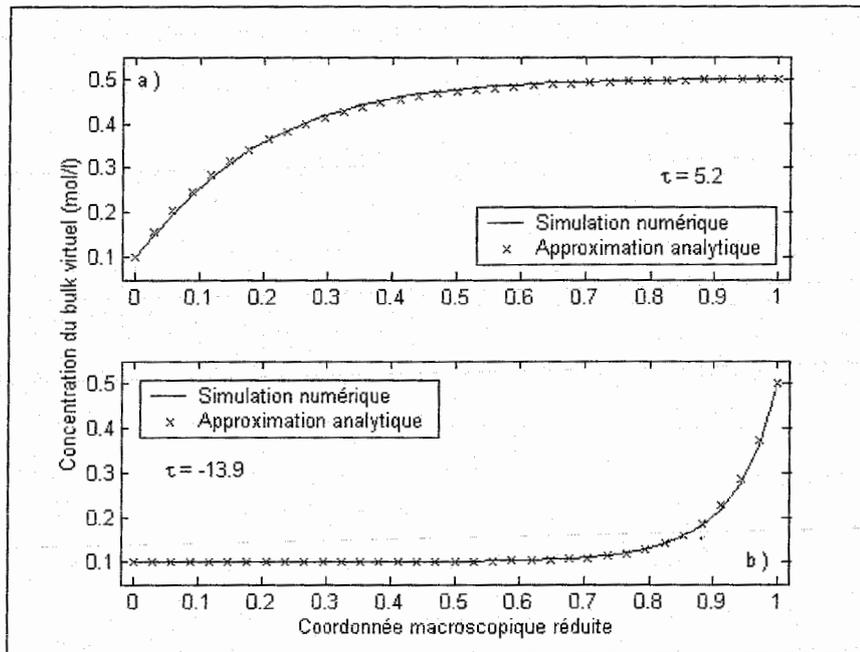


Fig. 4.25 : Confrontation entre les profils de concentration du bulk avec la solution analytique approchante pour une concentration de l'ordre de la décimole par litre :  
 a) Polarisation positive      b) Polarisation négative

Pour des valeurs de la concentration du bulk virtuel plus grandes, la superposition des profils simulés et approchés reste satisfaisante quelle que soit la polarité de la force électromotrice appliquée (figure 4.25).

Nous pouvons en outre noter la dépendance de la croissance des profils vis-à-vis de la valeur de la concentration par le biais du coefficient  $\tau$ . Cette dépendance s'exprime différemment selon que nous nous situons à de fortes ou de faibles concentrations (petites ou grandes devant la valeur intermédiaire de  $10^{-2}$  mol/l). En effet, si aux fortes concentrations le profil chimique a tendance à être plus raide pour une polarisation négative, aux faibles concentrations le constat est inverse.

Cette partie nous a permis de comprendre le couplage électro-osmotique. Conformément au classique mouvement du fluide vers la cathode, nous avons vérifié le rôle clef de la polarisation en vue d'applications humaines.

### *Notions sur le couplage électro-hydraulique*

Les implications du couplage électro-hydraulique sont visibles sur les profils de la pression du bulk virtuel (cf. figure 4.23 et profils correspondants en Annexe D).

Semblablement à l'étude en court-circuit (cf. figure 4.21), les phénomènes hydrauliques diffèrent selon que nous nous situons aux valeurs de la concentration du bulk virtuel faibles, fortes, ou intermédiaires (de l'ordre  $10^{-2}$  mol/l).

Toutefois, comme cela sera montré à la fin du chapitre cinquième, le comportement de la pression du bulk virtuel est très sensible aux modifications de la densité de charge du feuillet suite aux réactions d'échanges décrites dans le premier chapitre. Un crédit aveugle envers ces profils de pression du bulk serait hasardeux, et s'ils sont la preuve de la complexité des phénomènes de couplages dans les milieux argileux, ils ne permettent pas d'interpréter des résultats réels comme ceux fournis par les études sur la réhabilitation électrocinétique de sols pollués (cf. paragraphe V.4). Nous fournissons tout de même en Annexe D une analyse de ces profils de la pression du bulk virtuel en rappelant qu'il sera montré par la suite que la prise en compte de divers paramètres (pH, force ionique) est nécessaire pour être fidèle à la réalité des phénomènes. Nous renvoyons le lecteur à la conclusion finale où seront discutés les intérêts des modélisations présentes et des modèles sophistiqués du prochains chapitre.

#### **IV.4 Péroration du quatrième chapitre**

Ce chapitre nous a permis d'illustrer la modélisation du chapitre précédent à l'aide de simulations numériques. Nous avons pu montrer que le jeu des couplages peut modifier grandement le temps de réponse de notre structure d'étude à un échelon de concentration. Nous avons aussi identifié par des essais numériques d'électro-osmose les différents modes d'expression de ces couplages. Si nos résultats en terme de profils chimiques, caractérisés par un fort gradient du côté de la cathode, sont conformes aux résultats bibliographiques sur l'électro-osmose, (cf. Yeung [1994]), il n'en est pas de même pour nos profils hydrauliques. En effet notre modèle est encore trop grossier pour rendre compte de certaines subtilités des couplages dues aux interactions physico-chimiques entre la solution saline et le feuillet par exemple. En particulier, nous n'avons pas tenu compte des éventuels problèmes résultants des variations du pH.

##### ***Problèmes liés à l'électrolyse de l'eau***

Cette simulation de l'électro-osmose est calquée sur un dispositif expérimental classique du type de celui schématisé sur la figure 4.15. Ces essais numériques reposent sur l'hypothèse que la distance entre l'électrode et l'argile n'influe pas sur les phénomènes. Ce n'est pas cette hypothèse qui, de notre point de vue, est la plus abusive pour la description des phénomènes.

En effet, si le courant dans l'argile est dû au mouvement des ions, il est nécessaire d'avoir des électrons pour assurer la circulation du courant dans les fils électriques. Cette production ou consommation d'électrons est pourvue par l'électrolyse de l'eau au niveau des électrodes. A la cathode la réduction de la molécule d'eau produit des ions hydroxyles et du dihydrogène gazeux selon la réaction :



A l'anode, l'oxydation de la molécule d'eau génère l'apparition de protons et de dioxygène gazeux :



Ces deux équations indiquent donc que si électro-osmose il y a, le pH de la solution ionique varie. Or nous avons vu dans le premier chapitre le rôle crucial joué par le pH sur les propriétés électriques de l'argile. Nous comprenons qu'il est nécessaire d'intégrer les effets du pH dans notre modélisation. Nous modifierons donc dans le prochain chapitre les équations de notre modèle et constaterons par le biais d'exemples numériques que le comportement de la cellule d'étude est toute autre.



## Chapitre cinquième

### De l'influence du pH et des réactions surfaciques sur les phénomènes électro-osmotiques

*Car il croyait que la connaissance du plus petit détail (...) était suffisante pour comprendre tout. (Kafka et Kuper [2004]).*

A ce niveau de notre étude, nous constatons qu'il est nécessaire d'élargir notre vision des milieux argileux. En effet, la modélisation mise en place au chapitre troisième aide à comprendre les phénomènes électro-cinétiques essentiels qui régissent le comportement de l'argile comme l'origine microscopique du gonflement ou les différentes contributions aux transferts. Nous avons dans le chapitre quatrième utilisé ce modèle pour analyser les différents couplages. Cependant la dernière remarque sur les variations du pH au niveau des électrodes nous incite, compte tenu des discussions du chapitre premier relatives au rôle crucial du pH sur les propriétés physico-chimiques des argiles, à reconsidérer de nombreuses choses. En effet, nous avons discuté et illustré la forte dépendance de la valeur de la densité surfacique de charge vis-à-vis du pH (cf. figures 1.15 et 1.17 ou encore Dangla et al. [2004]). Sachant que cette densité surfacique de charge est un élément clef dans la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann, il est légitime de se demander si ces variations ne modifient pas totalement les phénomènes électro-osmotiques. Plus directement, nous pouvons imaginer que l'arrivée de deux nouvelles espèces ioniques du fait de l'électrolyse de l'eau au niveau des électrodes peut modifier de façon significative les phénomènes de transport. L'objet de ce chapitre est de fournir quelques éléments de réponse à ces interrogations.

#### V.1 Rôle clef de la densité surfacique de charge

Ce paragraphe va nous permettre de montrer qu'il est nécessaire de tenir compte des possibles variations de la densité surfacique de charge.

V.1.1 Etude à différentes valeurs de distributions uniformes de densité de charge

La première approche mise en place consiste à travailler avec des distributions uniformes de densité surfacique de charge, mais en faisant varier la valeur de celle-ci. Nous avons donc effectué des essais d'électro-osmose semblables à ceux du chapitre quatrième pour différentes valeurs de la densité surfacique de charge. La figure 5.01 présente les résultats de cette entreprise en terme de profil de la concentration du bulk virtuel (figure 5.01a), de profil de la pression du bulk virtuel (figure 5.01b) et de profil du potentiel électrique macroscopique (figure 5.01c). Nous nous sommes placés dans le cas des fortes valeurs de la concentration du bulk virtuel ( $n_b = 10^{-1}$  mol/l) en conditions isobares et de court-circuit (les trois profils de la figure 5.01 sont ainsi à rapprocher des profils 4.16a, 4.16b et 4.16c).

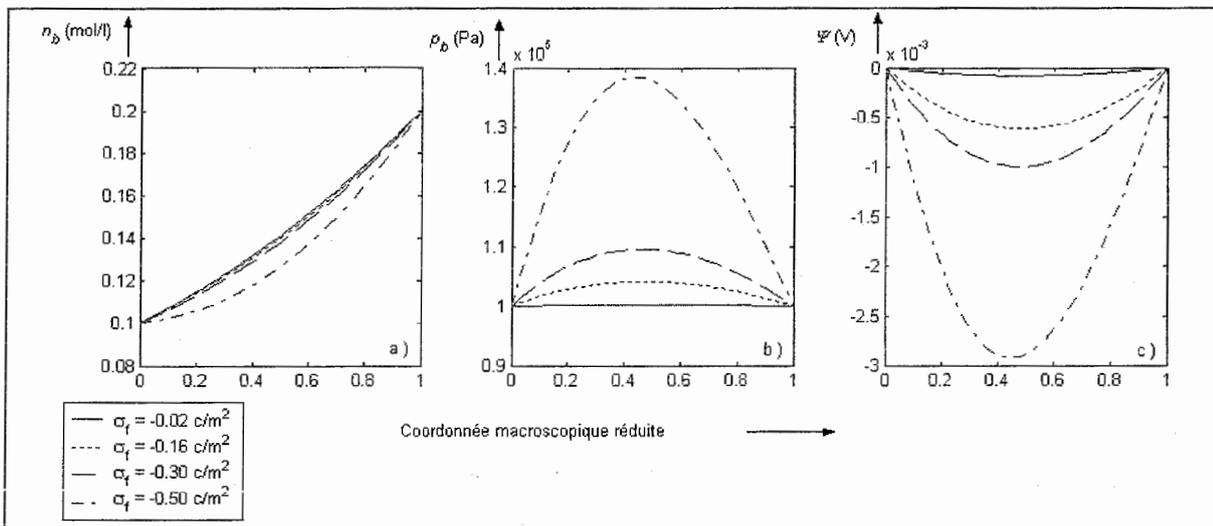


Fig. 5.01 : Mise en évidence de l'influence de la densité surfacique de charge, essai à différentes valeurs de la distribution uniforme de charge

- a) Profil de la concentration du bulk virtuel
- b) Profil de la pression du bulk virtuel
- c) Profil des fluctuations du potentiel électrique macroscopique

Lorsque la valeur absolue de la densité surfacique de charge augmente, le système a tendance à être de plus en plus perturbé. En effet, le profil de la concentration du bulk virtuel

s'éloigne de plus en plus de l'allure linéaire et les fluctuations de la pression du bulk virtuel et du potentiel électrique macroscopique augmentent. Cette tendance est une conséquence directe de l'influence de la charge sur la détermination du potentiel microscopique de double couche  $\phi$ . Pour étayer ce propos, nous avons tracé sur la figure 5.02 les évolutions des potentiels microscopiques de double couche à la paroi  $\phi(\bar{y}=1)$  (figure 5.02a) et moyennés sur le demi-espace interfoliaire  $\langle\phi\rangle^f$  (figure 5.02b). Les valeurs sont données pour une demi-hauteur interfoliaire fixée à 5 nm et une concentration du bulk virtuel valant 0.1 mol/l.

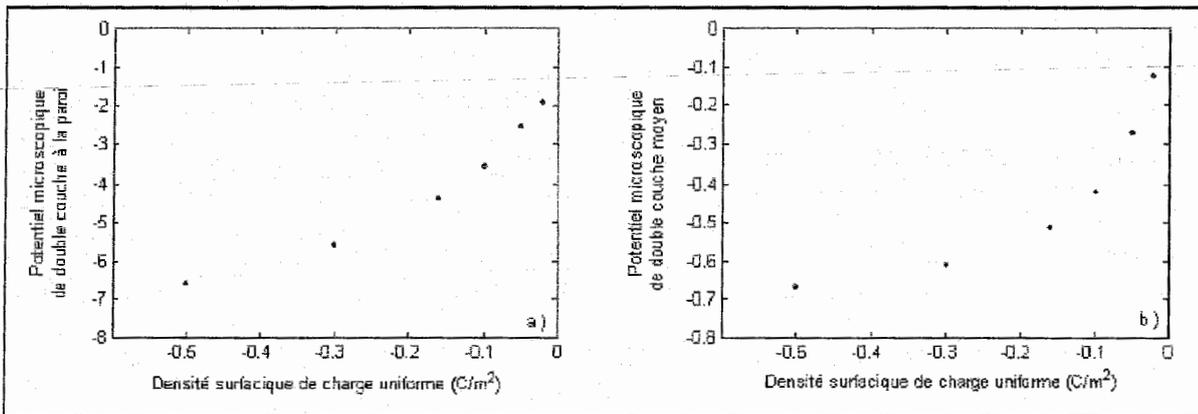


Fig. 5.02 : Evolution du potentiel microscopique de double couche réduit avec la densité surfacique uniforme de charge du feuillet  
 a) Potentiel microscopique de double couche à la paroi  
 b) Potentiel microscopique de double couche moyen

Nous constatons que les deux valeurs du potentiel microscopique de double couche sont d'autant plus fortement négatives que la densité surfacique uniforme de charge uniforme l'est. Un exemple des conséquences de ces évolutions est que le coefficient de couplage électrocinétique  $K_E$  défini par la relation (3.086) a tendance à augmenter lorsque la densité surfacique uniforme de charge augmente en valeur absolue. Dans de telles conditions, l'effet électro-osmotique est accru, ce qui accentue la tendance des profils de la figure 5.01 à s'éloigner de la linéarité.

Nous avons par cette première approche mis en évidence le rôle de la valeur de la densité surfacique de charge en faisant varier la valeur d'une distribution uniforme de cette dernière. Nous pouvons nous interroger sur ce qu'il advient lorsque cette distribution n'est plus uniforme. Le paragraphe suivant va nous permettre de montrer que cette question n'est pas sans intérêt.

### V.1.2 Simulation d'un essai d'électro-osmose à densité surfacique de charge variable

Nous avons vu au chapitre premier l'importance des échanges ioniques sur la valeur de la densité surfacique de charge. Nous avons alors signalé l'existence de plusieurs types de sites réactionnels. Ainsi les réactions sises au niveau des cavités hexagonales sur les surfaces basales des feuillets sont distinguées des réactions aillant lieu en bordure de ces derniers (cf. paragraphe I.3.3). Dans la présente approche, nous n'allons pas chercher à spécifier la nature et l'endroit des réactions chimiques entre la surface du feuillet d'argile et les espèces ioniques en solution. Nous allons simplement considérer une répartition spatiale non uniforme de la densité surfacique de charge et constater les conséquences de celle-ci sur la distribution des ions le long du système.

Nous avons donc imaginé une cellule d'étude identique à celle de la figure 4.15 à la différence près que les plaques solides présentent une densité surfacique de charge variable. Nous pouvons par exemple prendre en considération des réactions de protonation aux bords de la cellule d'étude et faire varier la valeur de la densité surfacique de surface entre une valeur faible en bordure ( $-0.02 \text{ C/m}^2$ ) et une valeur constante plus forte ( $-0.18 \text{ C/m}^2$ ) sur les deux tiers centraux de la cellule d'étude (cf. figure 5.03a). Le raccord entre ces deux valeurs limites est effectué à l'aide d'une branche parabolique telle que la dérivée au point de raccord soit nulle. La valeur moyenne de la densité surfacique de charge est ainsi d'environ  $-0.16 \text{ C/m}^2$ .

Cette distribution spatiale de la charge n'est probablement pas réaliste, mais notre objectif à ce niveau n'est que de visualiser les éventuelles perturbations en terme de distribution ionique qu'elle génère.

Nous avons donc simulé un essai d'électro-osmose dans les mêmes conditions que dans le chapitre quatrième (résolution par méthode des volumes finis de l'équation (4.024)) avec une densité surfacique de charge variable.

La figure 5.03 présente donc, outre la distribution le long de la cellule d'étude de la densité surfacique de charge (figure 5.03a), celle des ions (figure 5.03b), de la pression du bulk virtuel (figure 5.03c) et du potentiel électrique macroscopique (figure 5.03d). Pour faciliter l'interprétation des courbes, nous avons tracé en trait plein le résultat correspondant au cas où la distribution de la densité surfacique de charge est uniforme et vaut la valeur moyenne ( $-0.16 \text{ C/m}^2$ ).

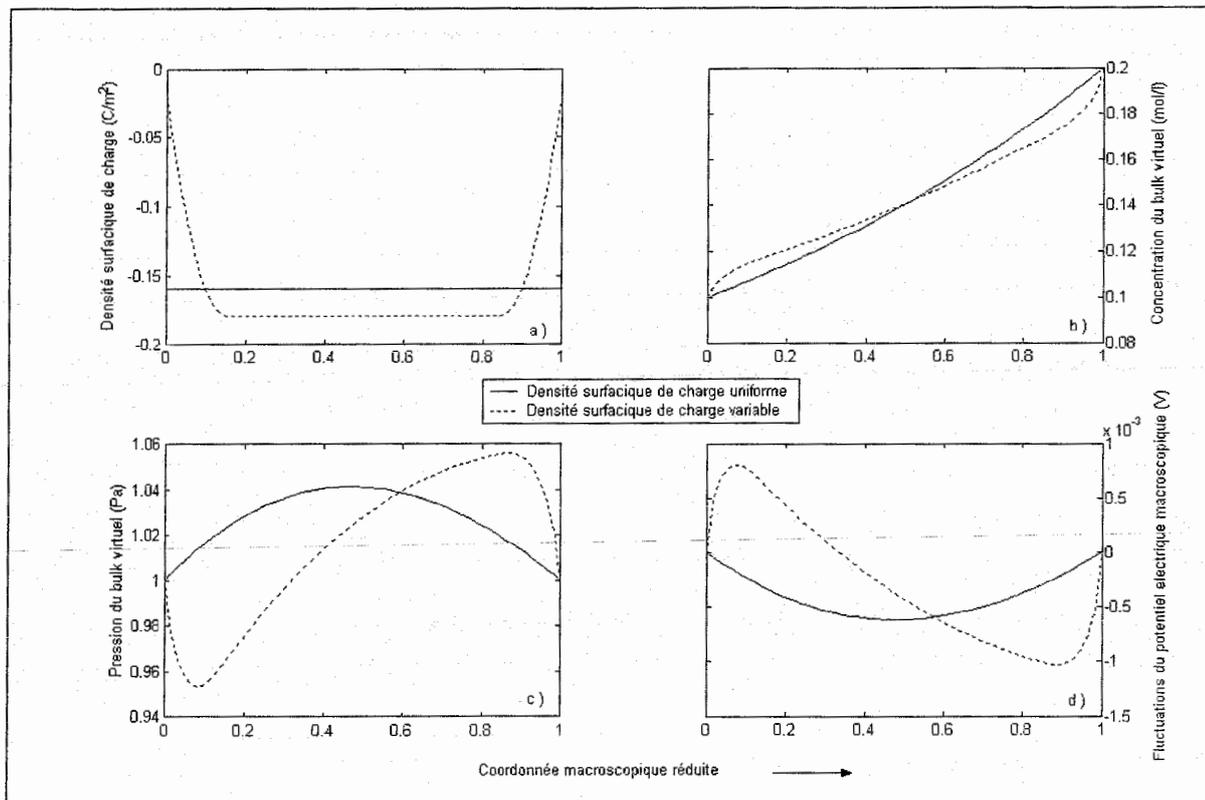


Fig. 5.03 : Mise en évidence de la forte influence de la densité surfacique de charge

- a) Distribution de la densité surfacique de charge
- b) Profil de la concentration du bulk virtuel
- c) Profil de la pression du bulk virtuel
- d) Profil des fluctuations du potentiel électrique macroscopique

Notre but étant d'illustrer le rôle clef de la densité surfacique de charge, nous n'allons pas chercher à expliquer formellement les différentes variations de ces profils. Cependant il est indéniable que la non-uniformité de la densité surfacique de charge du feuillet a des conséquences importantes sur les profils des trois grandeurs du bulk virtuel. En effet, si nous avons vu au paragraphe précédent que faire varier la valeur d'une densité uniforme de charge affectait moins l'allure des courbes que l'amplitude des fluctuations, ici ce sont les formes des profils qui sont changées.

Nous avons mis en évidence le rôle clef joué par la densité surfacique de charge dans les phénomènes électro-osmotiques. A présent, nous allons incorporer le pH dans la modélisation mise en place au chapitre troisième. Nous regarderons ensuite les conséquences de l'ajout des deux nouvelles espèces ioniques provenant de l'électrolyse de l'eau dans des simulations de l'électro-osmose avec une distribution de charge uniforme, et enfin nous

terminerons par des essais intégrant les réactions surfaciques, et donc les variations de la densité surfacique de charge.

## V.2 Intégration du pH dans le modèle précédent

Dans ce paragraphe est proposée une nouvelle version du modèle écrit dans le chapitre troisième intégrant les effets du pH. Le milieu  $\Omega$  est toujours formé de deux domaines  $\Omega_s$  et  $\Omega_f$  occupés respectivement par les phases solide et fluide, et séparés par l'interface  $\Gamma$ . Cette interface est caractérisée par une densité surfacique de charge  $\sigma$ . Cette fois-ci, la phase fluide supposée newtonienne est composée du solvant (eau) et d'un électrolyte comprenant quatre espèces ioniques  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$ , vues comme des charges ponctuelles. Notons que nous effectuerons un abus de notation en notant les ions hydronium  $\text{H}^+$ .

### V.2.1 Passage aux bulks équivalents

De façon analogue à ce qui a été fait dans le chapitre troisième, nous allons effectuer un changement de variable en passant par les bulks équivalents. En chaque point  $\xi$  du domaine  $\Omega$  caractérisé par les potentiels électrochimiques  $\mu^{\text{Na}^+}$ ,  $\mu^{\text{Cl}^-}$ ,  $\mu^{\text{H}^+}$  et  $\mu^{\text{OH}^-}$ , nous allons travailler avec un bulk virtuel  $\Omega_b$  à l'équilibre thermodynamique. Ainsi les potentiels électrochimiques  $\mu^{\text{Na}^+}$ ,  $\mu^{\text{Cl}^-}$ ,  $\mu^{\text{H}^+}$  et  $\mu^{\text{OH}^-}$  écrits au point  $\xi$ , peuvent être égalés aux potentiels électrochimiques  $\mu_b^{\text{Na}^+}$ ,  $\mu_b^{\text{Cl}^-}$ ,  $\mu_b^{\text{H}^+}$  et  $\mu_b^{\text{OH}^-}$  écrits avec les variables du bulk virtuel correspondant  $\Omega_b$  :

$$\mu^{\text{Na}^+} = +F\phi + RT \ln[\text{Na}^+] = \mu_b^{\text{Na}^+} = +F\psi_b + RT \ln[\text{Na}_b^+] \quad (5.001),$$

$$\mu^{\text{Cl}^-} = -F\phi + RT \ln[\text{Cl}^-] = \mu_b^{\text{Cl}^-} = -F\psi_b + RT \ln[\text{Cl}_b^-] \quad (5.002),$$

$$\mu^{\text{H}^+} = +F\phi + RT \ln[\text{H}^+] = \mu_b^{\text{H}^+} = +F\psi_b + RT \ln[\text{H}_b^+] \quad (5.003),$$

$$\mu^{\text{OH}^-} = -F\phi + RT \ln[\text{OH}^-] = \mu_b^{\text{OH}^-} = -F\psi_b + RT \ln[\text{OH}_b^-] \quad (5.004),$$

$\phi$  étant le potentiel électrique,  $[i]$  la concentration de l'espèce  $i$ ,  $\psi_b$  le potentiel électrique dans le bulk virtuel et  $[i_b]$  la concentration de l'espèce  $i$  dans le bulk virtuel  $\Omega_b$ . En appliquant une décomposition du potentiel électrique analogue à celle faite dans le chapitre troisième (cf. équation (3.023)), nous obtenons les distributions des quatre espèces ioniques :

$$[\text{Na}^+] = [\text{Na}_b^+] \exp(-\bar{\phi}) \quad (5.005),$$

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Cl}_b^-] \exp(+\bar{\phi}) \quad (5.006),$$

$$\left[ H^+ \right] = \left[ H_b^+ \right] \exp(-\bar{\varphi}) \quad (5.007),$$

$$\left[ OH^- \right] = \left[ OH_b^- \right] \exp(+\bar{\varphi}) \quad (5.008),$$

où  $\bar{\varphi} = \frac{F\varphi}{RT}$  est le potentiel microscopique de double couche réduit.

### V.2.2 Conservation de la charge

Par sa construction, le bulk virtuel au point  $\xi$  doit vérifier l'équation de conservation de la charge. Ainsi nous avons pour tout bulk virtuel  $\Omega_b$  l'égalité entre le nombre de cations et le nombre d'anions :

$$\left[ Na_b^+ \right] + \left[ H_b^+ \right] = \left[ Cl_b^- \right] + \left[ OH_b^- \right] = n_b \quad (5.009).$$

Nous désignons par  $n_b$  la somme des concentrations en cations ou en anions du bulk virtuel. L'utilisation de cette équation de conservation de la charge (5.009) et des distributions des espèces ioniques (5.005), (5.006), (5.007) et (5.008) va permettre de simplifier l'expression de la densité volumique locale de charge  $q$  définie par la relation (3.002) :

$$q = zF \left( \left[ Na^+ \right] + \left[ H^+ \right] - \left[ Cl^- \right] - \left[ OH^- \right] \right) = -2Fn_b \sinh(\bar{\varphi}) \quad (5.010).$$

Ce résultat est exactement de la même forme que celui obtenu dans le chapitre troisième (cf. équation (3.025)).

### V.2.3 Préservation de l'équation de Poisson-Boltzmann et du problème de Stokes

Lors des écritures des bilans électrostatique (cf. paragraphe III.1.1) et de quantité de mouvement (cf. paragraphe III.1.2), la densité volumique locale de charge  $q$  est la seule quantité descriptive où peuvent intervenir d'éventuelles modifications dues à l'introduction des ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$ . Or nous venons de voir que l'expression de cette densité locale volumique de charge  $q$  faisant apparaître le potentiel microscopique de double couche  $\varphi$  et la concentration du sel du bulk virtuel  $n_b$  est conservée. En conséquence, les démarches appliquées au chapitre troisième, parmi lesquelles les propriétés résultant de la séparation des échelles spatiales, aboutissent exactement à la même forme de l'équation de Poisson-Boltzmann et du problème de Stokes.

L'équation de Poisson-Boltzmann est donc identique à celle obtenue précédemment (relation (3.052) valable dans la géométrie des plaques en vis-à-vis) :

$$\frac{d^2 \bar{\varphi}}{d\bar{y}^2} = \sinh(\bar{\varphi}) \quad (5.011).$$

Remarquons que la coordonnée microscopique  $y$  est ici réduite à l'aide de la longueur de Debye  $L_D$  calculée avec la concentration en sel du bulk virtuel  $n_b$  (définie de façon analogue à la relation (3.034)). A cette équation est associée une condition limite de continuité à l'interface  $\Gamma$  identique à la condition (3.053a) :

$$\frac{d\bar{\varphi}}{dy}\left(y = \pm \frac{H}{L_D}\right) = \pm \bar{\sigma} = \pm \frac{\sigma}{\sqrt{2\epsilon\epsilon_0 RT n_b}} \quad (5.012).$$

Dans le cadre d'une étude sur la cellule élémentaire de la figure 3.02 intégrant les effets des ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$ , la méthode de résolution numérique de l'équation de Poisson-Boltzmann présentée au paragraphe III.4.3 est préservée.

Il en est de même pour ce qui est du problème de Stokes qui aboutit à l'écriture d'une équation identique à la relation (3.055), et donc à une loi de Darcy modifiée semblable à la loi (3.091) :

$$\langle u \rangle^f = -K_P \frac{dp_b}{dx} - K_C \frac{dn_b}{dx} - K_E \frac{d\bar{\psi}_b}{dx} \quad (5.013),$$

où  $\langle u \rangle^f$  est la vitesse moyenne dans l'espace interfoliaire.

#### V.2.4 Nouvelles équations du transport des ions

En faisant intervenir les distributions des concentrations (5.005), (5.006), (5.007) et (5.008), les équations de Nernst-Planck du type de l'équation (3.015) traduisant le transport pour les quatre espèces ioniques peuvent être mises sous la forme de l'équation (3.056).

Nous avons ainsi dans le cadre général pour  $Na^+$  et  $Cl^-$  :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[ [Na_b^+] \exp(-\bar{\varphi}) \right] + \nabla \cdot \left( [Na_b^+] \exp(-\bar{\varphi}) \mathbf{v} \right) = \\ \nabla \cdot \left[ \mathcal{D}_{Na^+} \left( \exp(-\bar{\varphi}) \left( \nabla [Na_b^+] + [Na_b^+] \nabla(\bar{\psi}_b) \right) \right) \right] + \chi \left( [Na_b^+] \right) \end{aligned} \quad (5.014),$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[ [Cl_b^-] \exp(+\bar{\varphi}) \right] + \nabla \cdot \left( [Cl_b^-] \exp(+\bar{\varphi}) \mathbf{v} \right) = \\ \nabla \cdot \left[ \mathcal{D}_{Cl^-} \left( \exp(+\bar{\varphi}) \left( \nabla [Cl_b^-] - [Cl_b^-] \nabla(\bar{\psi}_b) \right) \right) \right] + \chi \left( [Cl_b^-] \right) \end{aligned} \quad (5.015),$$

et pour  $H_3O^+$  et  $OH^-$  :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[ [H_b^+] \exp(-\bar{\varphi}) \right] + \nabla \cdot \left( [H_b^+] \exp(-\bar{\varphi}) \mathbf{v} \right) = \\ \nabla \cdot \left[ \mathcal{D}_{H^+} \left( \exp(-\bar{\varphi}) \left( \nabla [H_b^+] + [H_b^+] \nabla(\bar{\psi}_b) \right) \right) \right] + m + \chi \left( [H_b^+] \right) \end{aligned} \quad (5.016),$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[ [OH_b^-] \exp(+\bar{\varphi}) \right] + \nabla \cdot \left( [OH_b^-] \exp(+\bar{\varphi}) \mathbf{v} \right) = \\ \nabla \cdot \left[ \mathcal{D}_{OH^-} \left( \exp(+\bar{\varphi}) \left( \nabla [OH_b^-] - [OH_b^-] \nabla(\bar{\psi}_b) \right) \right) \right] + m + \chi \left( [OH_b^-] \right) \end{aligned} \quad (5.017),$$

$\mathcal{D}_i$  étant le coefficient de diffusion binaire de l'espèce  $i$  dans l'eau,  $v$  la vitesse du fluide,  $\chi([i])$  un terme source dû aux possibles réactions d'échange surfacique pour l'espèce  $i$  et  $m$  un terme source correspondant à la production d'ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  suite aux réactions de décomposition de l'eau. En effet, la décomposition d'une mole d'eau fournit bien une mole de  $H_3O^+$  et une mole de  $OH^-$ . Par ailleurs, les termes sources disparaissent lorsque nous sommes à l'équilibre.

Par rapport à ce qui a été fait au chapitre troisième, la volonté d'introduire les effets du pH nous a amenés à introduire trois inconnues supplémentaires en terme de variables du bulk virtuel : les concentrations du bulk virtuel en ions hydronium  $[H_b^+]$  et hydroxyle  $[OH_b^-]$  ainsi que le terme source  $m$  lié à leur apparition au voisinage des électrodes. Cependant seulement deux équations de transport des ions (5.016) et (5.017) s'ajoutent aux deux équations de transport (5.014) et (5.015) utilisées précédemment. Il nous est encore nécessaire de donner une équation pour fermer le système. Cette dernière équation correspond au produit ionique de l'eau qui relie en tout point du domaine fluide  $\Omega_f$  les concentrations en ions hydronium  $[H^+]$  et hydroxyles  $[OH^-]$  :

$$[H^+][OH^-] = K_w = 10^{-14} \text{ (mol/l)}^2 \quad (5.018).$$

L'utilisation des deux distributions (5.007) et (5.008) permet de relier les concentrations du bulk virtuel correspondantes :

$$[H_b^+][OH_b^-] = K_w \quad (5.019).$$

### V.2.5 Mise en forme en vue de simulations numériques

Nous venons de voir que l'introduction des deux nouvelles espèces ioniques résultant de l'électrolyse de l'eau ne modifie pas la forme de l'équation de Poisson-Boltzmann (5.011) et permet d'aboutir à une loi de Darcy modifiée (5.013) décrivant le transport du fluide sur la cellule d'étude. Cette loi fait apparaître les trois contributions à la vitesse moyenne du fluide, à savoir les termes de Poiseuille, osmotique et électro-osmotique, étant entendu que la concentration du bulk virtuel  $n_b$  correspond à la concentration de la totalité des ions de même charge. Lors de l'étude de simulations de l'électro-osmose au chapitre quatrième, les trois paramètres descriptifs utilisés étaient la concentration en sel du bulk virtuel  $n_b$ , la pression du bulk virtuel  $p_b$  et le potentiel électrique macroscopique  $\psi_b$ . A présent, il va nous falloir ajouter le pH, c'est-à-dire la concentration  $[H_b^+]$ . Le lien avec les autres concentrations s'effectue en manipulant les relations (5.009) et (5.019). Ainsi  $n_b$  et  $[H_b^+]$  étant connu, nous avons :

$$[Na_b^+] = n_b - [H_b^+] \quad (5.020),$$

$$[OH_b^-] = \frac{K_w}{[H_b^+]} \quad (5.021),$$

$$[Cl_b^-] = n_b - \frac{K_w}{[H_b^+]} \quad (5.022).$$

Dans un souci d'allègement de l'écriture nous préférons par la suite la notation  $h_b$  à la notation  $[H_b^+]$ . Nous pouvons donc donner une version des quatre équations de transport (5.014), (5.015), (5.016) et (5.017) ne faisant intervenir que les concentrations virtuelles  $n_b$  et  $h_b$ . En transformant la vitesse à l'aide de l'équation de Darcy généralisée (5.013), nous proposons donc une version des quatre équations de transport moyennées sur le demi-espace interfoliaire où n'interviennent que les concentrations virtuelles  $n_b$  et  $h_b$ , la pression du bulk virtuel  $p_b$  et le potentiel électrique macroscopique réduit  $\bar{\psi}_b$ .

Ainsi l'équation (5.014) du transport des ions sodium  $Na^+$  devient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left[ (n_b k_C \gamma_C - h_b k_C \gamma_C + D_{Na^+}) \frac{\partial n_b}{\partial x} \right. \\ \left. + (-D_{Na^+}) \frac{\partial h_b}{\partial x} \right. \\ \left. + (n_b k_P \gamma_P - h_b k_P \gamma_P) \frac{\partial p_b}{\partial x} \right. \\ \left. + (n_b (k_E \gamma_E + D_{Na^+}) - h_b (k_E \gamma_E + D_{Na^+})) \frac{\partial \bar{\psi}_b}{\partial x} \right] = \frac{\partial}{\partial t} \left[ [Na_b^+] \exp(-\bar{\varphi}) \right] \end{aligned} \quad (5.023),$$

où interviennent les coefficients de couplage osmotique  $K_C$ , de Poiseuille  $K_P$  et électro-osmotique  $K_E$ , le coefficient de diffusion apparent des ions sodium  $Na^+$  dans l'eau  $D_{Na^+}$  donné par

$$D_{Na^+} = \mathcal{D}_{Na^+} \left\langle \exp(-\bar{\varphi}) \right\rangle^f \quad (5.024),$$

et les  $\gamma_i$  définis par

$$\begin{cases} \gamma_P = \langle \exp(-\bar{\varphi}) u_P \rangle^f \\ \gamma_C = \langle \exp(-\bar{\varphi}) u_C \rangle^f \\ \gamma_E = \langle \exp(-\bar{\varphi}) u_E \rangle^f \end{cases} \quad (5.025).$$

L'équation (5.015) du transport des ions chlorure  $Cl^-$  est transformée pour sa part en :

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial x} \left[ \left( n_b k_C \delta_C - \frac{K_w}{h_b} k_C \delta_C + D_{Cl^-} \right) \frac{\partial n_b}{\partial x} \right. \\
 & \quad + \left( D_{Cl^-} \frac{K_w}{h_b^2} \right) \frac{\partial h_b}{\partial x} \\
 & \quad + \left( n_b k_P \delta_P - \frac{K_w}{h_b} k_P \delta_P \right) \frac{\partial p_b}{\partial x} \\
 & \quad \left. + \left( n_b (k_E \delta_E - D_{Cl^-}) - \frac{K_w}{h_b} (k_E \delta_E - D_{Cl^-}) \right) \frac{\partial \bar{\psi}_b}{\partial x} \right] = \frac{\partial}{\partial t} \left[ [Cl_b^-] \exp(+\bar{\varphi}) \right]
 \end{aligned} \tag{5.026},$$

$D_{Cl^-}$  étant le coefficient de diffusion apparente des ions chlorure  $Cl^-$  dans l'eau donné par

$$D_{Cl^-} = \mathcal{D}_{Cl^-} \langle \exp(+\bar{\varphi}) \rangle^f \tag{5.027}$$

et les  $\delta_i$  étant définis par

$$\begin{cases}
 \delta_P = \langle \exp(+\bar{\varphi}) \bar{u}_P \rangle^f \\
 \delta_C = \langle \exp(+\bar{\varphi}) \bar{u}_C \rangle^f \\
 \delta_E = \langle \exp(+\bar{\varphi}) \bar{u}_E \rangle^f
 \end{cases} \tag{5.028}.$$

Remarquons que ces coefficients  $\gamma_i$  et  $\delta_i$  sont reliés aux coefficients  $\alpha_i$  et  $\beta_i$  définis aux relations (3.104) et (3.100) par deux égalités très simples :

$$\alpha_i = \frac{\delta_i + \gamma_i}{2} \tag{5.029},$$

$$\beta_i = \frac{\gamma_i - \delta_i}{2} \tag{5.030}.$$

L'équation (5.016) du transport des ions hydronium  $H_3O^+$  devient quant à elle :

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial x} \left[ (h_b k_C \gamma_C) \frac{\partial n_b}{\partial x} \right. \\
 & \quad + (D_{H^+}) \frac{\partial h_b}{\partial x} \\
 & \quad + (h_b k_P \gamma_P) \frac{\partial p_b}{\partial x} \\
 & \quad \left. + \left( h_b (k_E \gamma_E + D_{H^+}) \right) \frac{\partial \bar{\psi}_b}{\partial x} \right] + \langle m \rangle^f = \frac{\partial}{\partial t} \left[ [H_b^+] \exp(-\bar{\varphi}) \right]
 \end{aligned} \tag{5.031},$$

$\langle m \rangle^f$  étant la valeur moyennée du terme source  $m$  et  $D_{H^+}$  le coefficient de diffusion apparent des ions hydronium  $H^+$  dans l'eau donné par

$$D_{H^+} = \mathcal{D}_{H^+} \langle \exp(-\bar{\varphi}) \rangle^f \tag{5.032}.$$

Enfin, l'équation de transport (5.017) pour les ions hydroxydes  $OH^-$  a comme nouvelle forme :

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial x} \left[ \left( \frac{K_w}{h_b} k_C \delta_C \right) \frac{\partial n_b}{\partial x} \right. \\
 & \quad + \left( -D_{OH^-} \frac{K_w}{h_b^2} \right) \frac{\partial h_b}{\partial x} \\
 & \quad + \left( \frac{K_w}{h_b} k_P \delta_P \right) \frac{\partial p_b}{\partial x} \\
 & \quad \left. + \left( \frac{K_w}{h_b} (k_E \delta_E - D_{OH^-}) \right) \frac{\partial \bar{\psi}_b}{\partial x} \right] + \langle m \rangle^f = \frac{\partial}{\partial t} \left[ [OH_b^-] \exp(+\bar{\varphi}) \right]
 \end{aligned} \tag{5.033},$$

$D_{OH^-}$  étant le coefficient de diffusion apparent des ions hydroxyles  $OH^-$  dans l'eau donné par

$$D_{OH^-} = \mathcal{D}_{OH^-} \langle \exp(+\bar{\varphi}) \rangle^f \tag{5.034}.$$

Comme précédemment, nous allons nous placer dans le cas d'un essai d'électro-osmose en régime stationnaire entre deux plaques fixes ( $H = 5 \cdot 10^{-9}$  m), mettant de côté le problème de la déformation du solide (cf. figure 4.14). Les quatre équations du système vont être obtenues en ajoutant à l'équation de conservation de la masse trois combinaisons linéaires des équations (5.023), (5.026), (5.031) et (5.033) faisant disparaître le terme source. Le problème s'écrira donc sous sa forme matricielle :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ \begin{matrix} [EOpH_{ij}] \\ \left( \begin{matrix} \frac{\partial n_b}{\partial x} \\ \frac{\partial h_b}{\partial x} \\ \frac{\partial p_b}{\partial x} \\ \frac{\partial \bar{\psi}_b}{\partial x} \end{matrix} \right) \end{matrix} \right] = 0 \tag{5.035},$$

où  $[EOpH_{ij}]$  est une matrice carrée de dimension 4 dont les lignes correspondent aux quatre équations susdites. La première ligne de cette matrice est obtenue en utilisant la loi de Darcy modifiée (5.013) dans l'équation (3.108) :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( EOpH_{11} \frac{\partial n_b}{\partial x} + EOpH_{12} \frac{\partial h_b}{\partial x} + EOpH_{13} \frac{\partial p_b}{\partial x} + EOpH_{14} \frac{\partial \bar{\psi}_b}{\partial x} \right) = 0 \tag{5.036},$$

où les coefficients sont explicités par

$$EOpH_{11} = K_C \tag{5.037},$$

$$EOpH_{12} = 0 \tag{5.038},$$

$$EOpH_{13} = K_P \tag{5.039},$$

$$EOpH_{14} = K_E \tag{5.040}.$$

La deuxième ligne de la matrice  $[EOpH_{ij}]$  est obtenue en sommant les équations (5.023) et (5.026) correspondant au transport des ions sodium  $Na^+$  et chlorure  $Cl^-$  :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( EOpH_{21} \frac{\partial n_b}{\partial x} + EOpH_{22} \frac{\partial h_b}{\partial x} + EOpH_{23} \frac{\partial P_b}{\partial x} + EOpH_{24} \frac{\partial \overline{\psi}_b}{\partial x} \right) = 0 \quad (5.041),$$

les coefficients valant

$$EOpH_{21} = D_{Na^+} + D_{Cl^-} + 2n_b k_C \alpha_C - h_b k_C \gamma_C - \frac{K_w}{h_b} k_C \delta_C \quad (5.042),$$

$$EOpH_{22} = +D_{Cl^-} \frac{K_w}{h_b^2} - D_{Na^+} \quad (5.043),$$

$$EOpH_{23} = 2n_b k_P \alpha_P - h_b k_P \gamma_P - \frac{K_w}{h_b} k_P \delta_P \quad (5.044),$$

$$EOpH_{24} = n_b \left( D_{Na^+} - D_{Cl^-} + 2k_E \alpha_E \right) - h_b \left( k_E \gamma_E + D_{Na^+} \right) - \frac{K_w}{h_b} \left( k_E \delta_E - D_{Cl^-} \right) \quad (5.045).$$

La troisième ligne de la matrice  $[EOpH_{ij}]$  est obtenue en effectuant la différence entre l'équation (5.031) traduisant le transport des ions hydronium  $H_3O^+$  et l'équation (5.033) relative au transport des ions hydroxyle  $OH^-$  :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( EOpH_{31} \frac{\partial n_b}{\partial x} + EOpH_{32} \frac{\partial h_b}{\partial x} + EOpH_{33} \frac{\partial P_b}{\partial x} + EOpH_{34} \frac{\partial \overline{\psi}_b}{\partial x} \right) = 0 \quad (5.046),$$

où les coefficients sont

$$EOpH_{31} = h_b k_C \gamma_C - \frac{K_w}{h_b} k_C \delta_C \quad (5.047),$$

$$EOpH_{32} = D_{H^+} + \frac{K_w}{h_b^2} D_{OH^-} \quad (5.048),$$

$$EOpH_{33} = h_b k_P \gamma_P - \frac{K_w}{h_b} k_P \delta_P \quad (5.049),$$

$$EOpH_{34} = h_b \left( k_E \gamma_E + D_{H^+} \right) - \frac{K_w}{h_b} \left( k_E \delta_E - D_{OH^-} \right) \quad (5.050).$$

La quatrième ligne de la matrice  $[EOpH_{ij}]$  résulte de la différence entre les équations de transport d'espèces cationiques (5.023) et (5.031) et les équations de transport d'espèces anioniques (5.026) et (5.033) :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( EOpH_{41} \frac{\partial n_b}{\partial x} + EOpH_{42} \frac{\partial h_b}{\partial x} + EOpH_{43} \frac{\partial P_b}{\partial x} + EOpH_{44} \frac{\partial \overline{\psi}_b}{\partial x} \right) = 0 \quad (5.051).$$

Les coefficients de cette dernière équation sont :

$$EOpH_{41} = 2n_b k_C \beta_C + D_{Na^+} - D_{Cl^-} \quad (5.052),$$

$$EOpH_{42} = -D_{Na^+} + D_{H^+} + \frac{K_w}{h_b^2} \left( -D_{Cl^-} + D_{OH^-} \right) \quad (5.053),$$

$$EOpH_{43} = 2n_b k_P \beta_P \quad (5.054),$$

$$EOpH_{44} = n_b \left( D_{Na^+} + D_{Cl^-} + 2k_E \beta_E \right) + h_b \left( -D_{Na^+} + D_{H^+} \right) + \frac{K_w}{h_b} \left( -D_{Cl^-} + D_{OH^-} \right) \quad (5.055).$$

Nous allons ainsi, dans un premier temps, mettre en évidence les conséquences de l'introduction des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  dans des essais d'électro-osmose pour la structure élémentaire d'étude de la figure 4.15 en résolvant numériquement (volumes finis) le problème (5.035).

### V.3 Electro-osmose à quatre espèces ioniques

Les équations qui viennent d'être établies reviennent simplement à considérer un milieu présentant outre les deux espèces  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , deux nouvelles espèces résultant de l'électrolyse de l'eau aux électrodes  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$ . Nous avons discuté dans le premier chapitre des interactions possibles entre ces ions et les sites réactionnels sur les surfaces des feuillets argileux. Nous intégrerons un peu plus tard ces éventuels échanges surfaciques et nous contenterons de travailler pour l'instant en considérant que la densité surfacique de charge du feuillet  $\sigma_f$  reste constante et égale à  $\sigma_0$  la densité surfacique de charge structurale de la bentonite MX80. Nous fixons donc pour les simulations de ce paragraphe

$$\sigma_f = -0.133 \text{ C/m}^2 \quad (5.056).$$

#### V.3.1 Etude à fortes concentrations

Dans cette première illustration, nous avons choisi d'étudier un cas d'électro-osmose pour des fortes valeurs de la concentration en sel du bulk virtuel.

##### *Conditions limites choisies*

Nous avons choisi de présenter deux résultats de simulation correspondant à des essais avec application d'une force électromotrice de 1V (cf. condition (4.045)) en polarisation positive (figure 5.04) et en polarisation négative (figure 5.05). Comme précédemment, nous travaillons en conditions isobares, la pression du bulk virtuel étant fixée à  $10^5$  Pa de chaque côté de la cellule d'étude (cf. condition (4.035)). La cathode, lieu de la réduction de la molécule d'eau, correspond à l'électrode imposant le potentiel électrique macroscopique le plus bas. Réciproquement l'anode, lieu de l'oxydation de l'eau, correspond à l'électrode imposant le potentiel électrique macroscopique le plus haut. Les conditions limites relatives à la concentration du bulk virtuel en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  satisfont de ce fait à la présence d'un milieu plutôt basique du côté de la cathode et plutôt acide du côté de l'anode. Ces notions d'acidité et

de basicité du bulk virtuel sont écrites en terme de pH du bulk virtuel  $pH_b$ , défini à partir de la concentration du bulk virtuel en ions hydronium  $h_b$  :

$$pH_b = -\log(h_b) \quad (5.057).$$

Dans cette illustration des phénomènes aux fortes valeurs de la concentration en sel du bulk virtuel, les conditions de chaque côté de la cellule d'étude sont de type Dirichlet. Les deux figures 5.04 et 5.05 se distinguent par leur polarisation inverse (et de ce fait nécessairement par l'inversion des conditions en terme de pH). Nous avons de la sorte comme conditions en concentration en sel du bulk virtuel

$$\begin{cases} n_b(\bar{x}=0) = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l} \\ n_b(\bar{x}=1) = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l} \end{cases} \quad (5.058).$$

En ce qui concerne les valeurs limites du pH que nous imposons, elles respectent l'exigence d'avoir un électrolyte plutôt basique du côté de la cathode et plutôt acide du côté de l'anode. Toutefois les valeurs choisies ne sont qu'indicatives et ne résultent d'aucun calcul utilisant la quantité de courant électrique pour connaître le nombre d'ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  formés aux électrodes. Nous pouvons de toute manière considérer que ces essais se rapportent à un cas concret de manipulation avec régulation du pH, de sorte à ce que celui-ci soit maintenu constant. Un tel dispositif de régulation du pH se révélerait indispensable dans un essai expérimental, puisque nous avons indiqué au chapitre premier que pour des valeurs de pH trop acides, le réseau cristallin formant le feuillet pouvait se désagréger (cf. paragraphe I.4.2). Nous n'imposerons donc jamais de pH inférieur à 5. Finalement nous imposons les conditions de pH du bulk virtuel suivantes

$$\begin{cases} pH_b(\text{cathode}) = 9 \\ pH_b(\text{anode}) = 5 \end{cases} \quad (5.059).$$

### ***Présentation des courbes***

Plutôt que de montrer les profils des concentrations du bulk virtuel  $n_b$  et des ions  $H_3O^+$ , nous avons choisi de présenter les évolutions des concentrations du bulk virtuel  $[Na_b^+]$  et  $[Cl_b^-]$  (figures 5.04a et 5.05a) et du pH du bulk virtuel (figures 5.04b et 5.05b). Nous rappelons au lecteur que les équations (5.019), (5.020), (5.021), (5.022) et (5.057) permettent de relier ces concentrations entre elles. Sur ces deux figures apparaissent aussi les profils de la pression du bulk virtuel  $p_b$  (figures 5.04c et 5.05c) et du potentiel électrique macroscopique  $\psi_b$  (figures 5.04d et 5.05d).

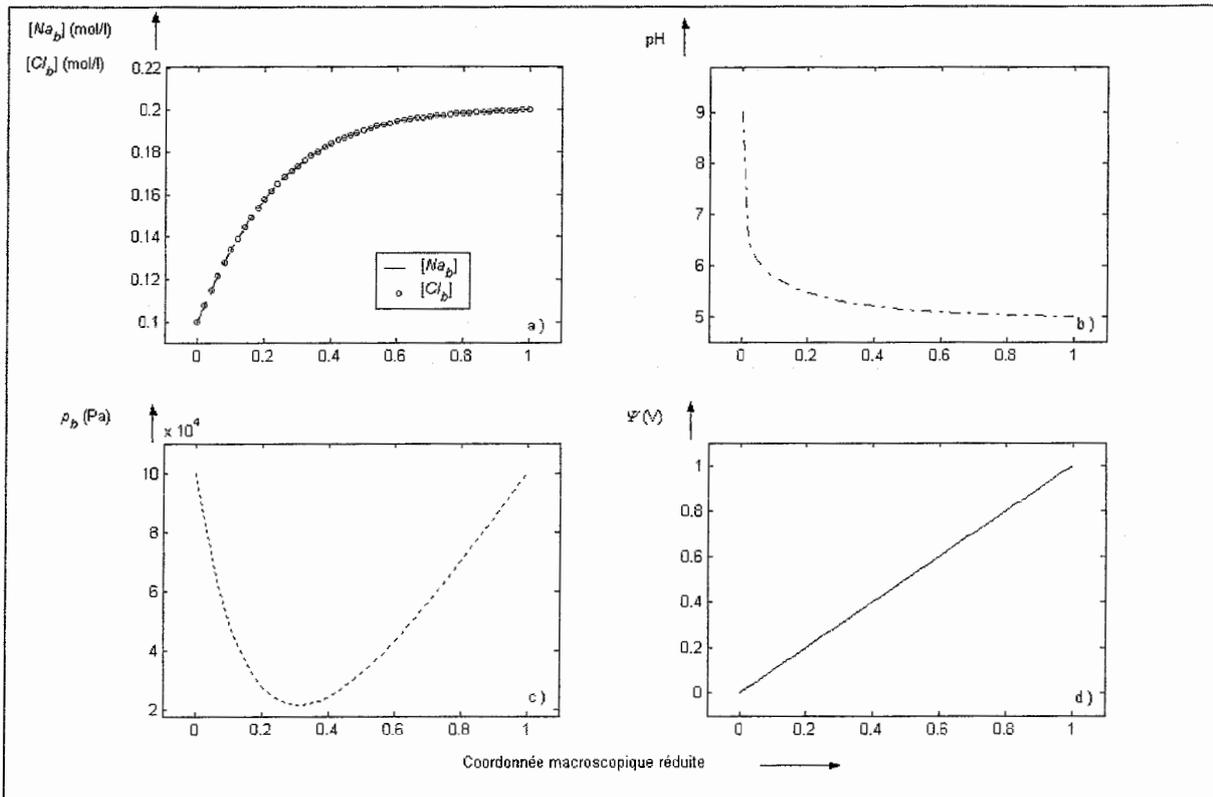


Fig. 5.04 : Essai d'électro-osmose à quatre espèces chimiques, cas des fortes concentrations avec une force électromotrice de 1 V en polarisation positive

- a) Profils de la concentration du bulk virtuel en ions sodium  $Na^+$  et en ions chlore  $Cl^-$
- b) Profil du pH
- c) Profil de la pression du bulk virtuel
- d) Profil du potentiel électrique macroscopique

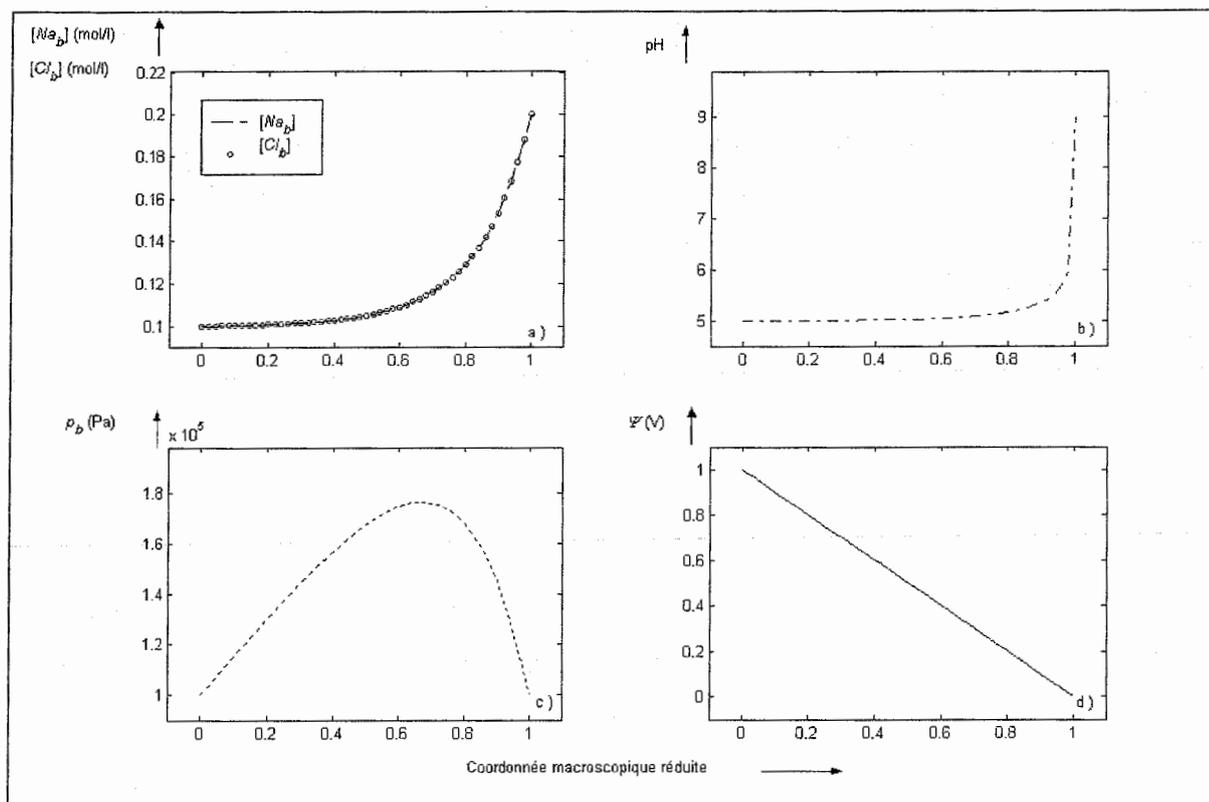


Fig. 5.05 : Essai d'électro-osmose à quatre espèces chimiques, cas des fortes concentrations avec une force électromotrice de 1 V en polarisation négative

- a) Profils de la concentration du bulk virtuel en ions sodium  $Na^+$  et en ions chlore  $Cl^-$
- b) Profil du pH
- c) Profil de la pression du bulk virtuel
- d) Profil du potentiel électrique macroscopique

**Commentaires sur les profils des concentrations des espèces ioniques dominantes**

Si nous nous penchons dans un premier temps sur les profils des concentrations du bulk virtuel  $[Na_b^+]$  et  $[Cl_b^-]$  (cf. figures 5.04a et 5.05a), nous constatons qu'ils sont deux à deux superposables. En effet, les valeurs des concentrations du bulk virtuel en ions  $H^+$  et  $OH^-$  restant négligeables par rapport à une concentration décimolaire par litre de la solution saline, l'égalité (5.009) traduisant la conservation de la charge devient donc dans une première approximation :

$$[Na_b^+] \approx [Cl_b^-] \approx n_b \tag{5.060}$$

Cette simplification nous ramène donc à obtenir la même équation de conservation de la charge dans le bulk virtuel que dans le chapitre III (cf. équation (3.020)), expliquant la

superposition des profils correspondant aux distributions des cations et anions majoritaires  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .

Nous constatons aussi que ces quatre profils ont une allure en accord avec ce qui est prévu par l'étude de l'électro-osmose du chapitre troisième (cf. figure 4.23), les forts gradients chimiques étant situés du côté de la cathode du fait du transport prédominant des cations par électro-osmose.

### *Apparition d'un saut de pH vers la cathode*

Les allures des profils du pH (figures 5.04b et 5.05b) mettent en évidence un phénomène classique dans le domaine de la réhabilitation électrocinétique de sols pollués, à savoir l'apparition d'un saut de pH à proximité de la cathode (cf. Esrig [1968], Acar et Alshawabkeh [1993], Eykholt et Daniel [1994], Yeung [1994], Lee et Yang [2000], Narasimhan et Sri Ranjan [2000], Saichek et Reddy [2003]). En effet, les ions résultant des réactions d'électrolyse de l'eau ont tendance d'une part à migrer par diffusion fickienne et par diffusion forcée (sous l'action du champ électrique) : les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ici majoritairement introduits à l'anode, auront tendance à migrer de l'anode vers la cathode ; les ions  $\text{OH}^-$  majoritairement introduits à la cathode, de la cathode vers l'anode. D'autre part, il faut ajouter à ces processus diffusionnels le transport par advection électro-osmotique toujours dirigé de l'anode vers la cathode qui apparaît dominant. C'est ce qui explique le saut de pH observé à la cathode.

Nous montrons sur la figure 5.06 deux résultats issus des travaux cités ci-dessus. A gauche, nous présentons un résultat expérimental de Eykholt [1997] correspondant à un travail sur une kaolinite saturée par une solution de citrate de cuivre à environ 0.01 mol/l (figure 5.06a) et à droite un résultat numérique de Narasimhan et Sri Ranjan [2000] (figure 5.06b) calibré sur les données expérimentales de Yeung et Mitchell [1993] obtenues sur un limon saturé par une solution de chlorure de sodium dont la concentration est voisine de 0.01 mol/l. Dans les deux cas, le pH est libre d'évoluer (pas de régulation).

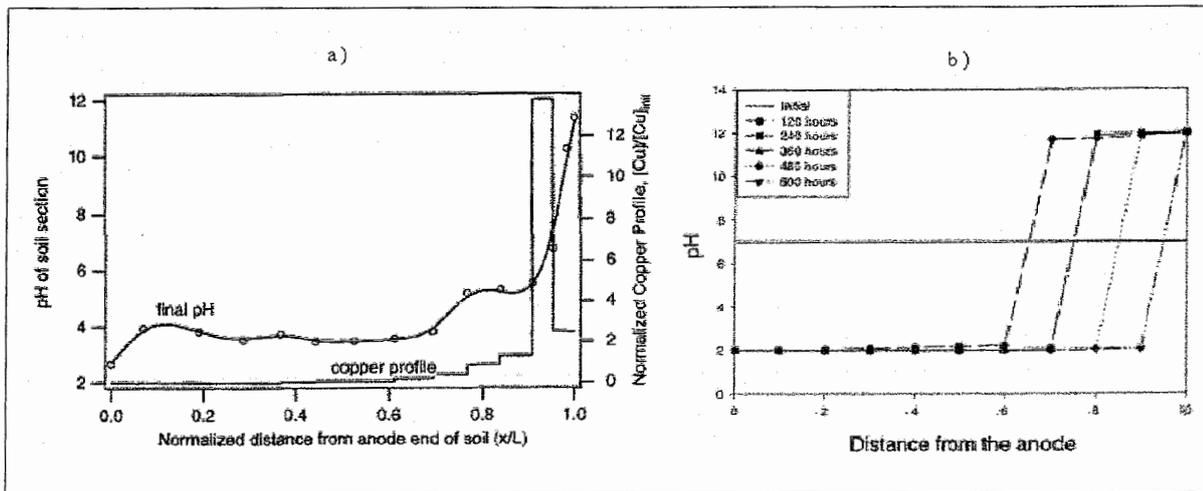


Fig. 5.06 : Illustration du saut de pH par deux exemples bibliographiques :

a) Profil expérimental d'après Eykholt<sup>1</sup>

b) Profil numérique d'après Narasimhan et Sri Ranjan<sup>2</sup>

Ces résultats sont qualitativement en accord avec les nôtres. Si rien n'indique que les profils tracés correspondent à des temps suffisamment longs pour considérer un état stationnaire, la tendance des deux profils est la bonne. En effet, que ce soit sur le profil expérimental d'Eykholt 5.06a ou sur le profil 5.06b simulé aux temps longs de Narasimhan et Sri Ranjan, ce saut de pH au niveau de la cathode est visible. Ces derniers profils simulés indiquent qu'aux temps longs le saut est dans un voisinage immédiat de la cathode, résultat que notre simulation donne.

Signalons au passage l'efficacité de la décontamination électrocinétique qui fait que la quasi-totalité des ions cuivre est localisée dans le voisinage de la cathode. Notre simulation aboutit à de tels résultats en terme de concentration des ions sodium (cf. figure 5.06a).

#### *Peu de changements au niveau des profils de la pression du bulk virtuel*

Les profils de la pression du bulk virtuel 5.04c et 5.05c se comportent conformément à ce qui a été explicité dans l'Annexe D. En effet, à ce niveau de concentrations, le profil présente une succion (cf. figure 5.04c), respectivement compression (cf. figure 5.05c), lorsque la polarité de la force électromotrice est positive, respectivement négative.

Enfin, comme cela est visible sur les figures 5.04d et 5.05d, le potentiel électrique macroscopique présente toujours une évolution très proche de la linéarité.

<sup>1</sup> Source iconographique : Eykholt [1997].

<sup>2</sup> Source iconographique : Narasimhan et Sri Ranjan [2000].

Ces deux exemples numériques montrent que l'introduction des deux espèces ioniques résultant de l'électrolyse de l'eau ne modifient pas le comportement du système d'étude lorsque les concentrations de celles-ci restent petites devant les concentrations de la solution saline préexistante.

### V.3.2 Exemple à plus faibles concentrations

Nous proposons un exemple pour montrer que pour des valeurs plus faibles de la concentration en sel du bulk virtuel  $n_b$ , les phénomènes sont logiquement perturbés en comparaison de ce qui a été exposé dans le paragraphe précédent. Nous choisissons ainsi de présenter une simulation de l'électro-osmose correspondant aux exemples classiques de la réhabilitation électrocinétique (polarisation négative), dans le cas où l'ordre de grandeur des concentrations du bulk virtuel en ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  est comparable avec celui des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$ . Ainsi nous imposons comme conditions limites pour la concentration en sel du bulk virtuel

$$\begin{cases} n_b(\bar{x}=0) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \\ n_b(\bar{x}=1) = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \end{cases} \quad (5.061).$$

A ces conditions sont juxtaposées des conditions sur le pH du bulk virtuel (5.059). L'utilisation des relations (5.020) et (5.022) nous renseigne sur les conditions limites des concentrations du bulk virtuel en ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  :

$$\begin{cases} \left[ \text{Na}_b^+ \right] (\bar{x}=0) = 0.9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \\ \left[ \text{Na}_b^+ \right] (\bar{x}=1) \approx 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \end{cases} \quad (5.062),$$

$$\begin{cases} \left[ \text{Cl}_b^- \right] (\bar{x}=0) \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \\ \left[ \text{Cl}_b^- \right] (\bar{x}=1) = 2.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \end{cases} \quad (5.063).$$

Les conditions limites en terme de pression du bulk virtuel et du potentiel restent inchangées, l'essai étant isobare et la force électromotrice valant 1V. La figure 5.07 présente les résultats de ces simulations.

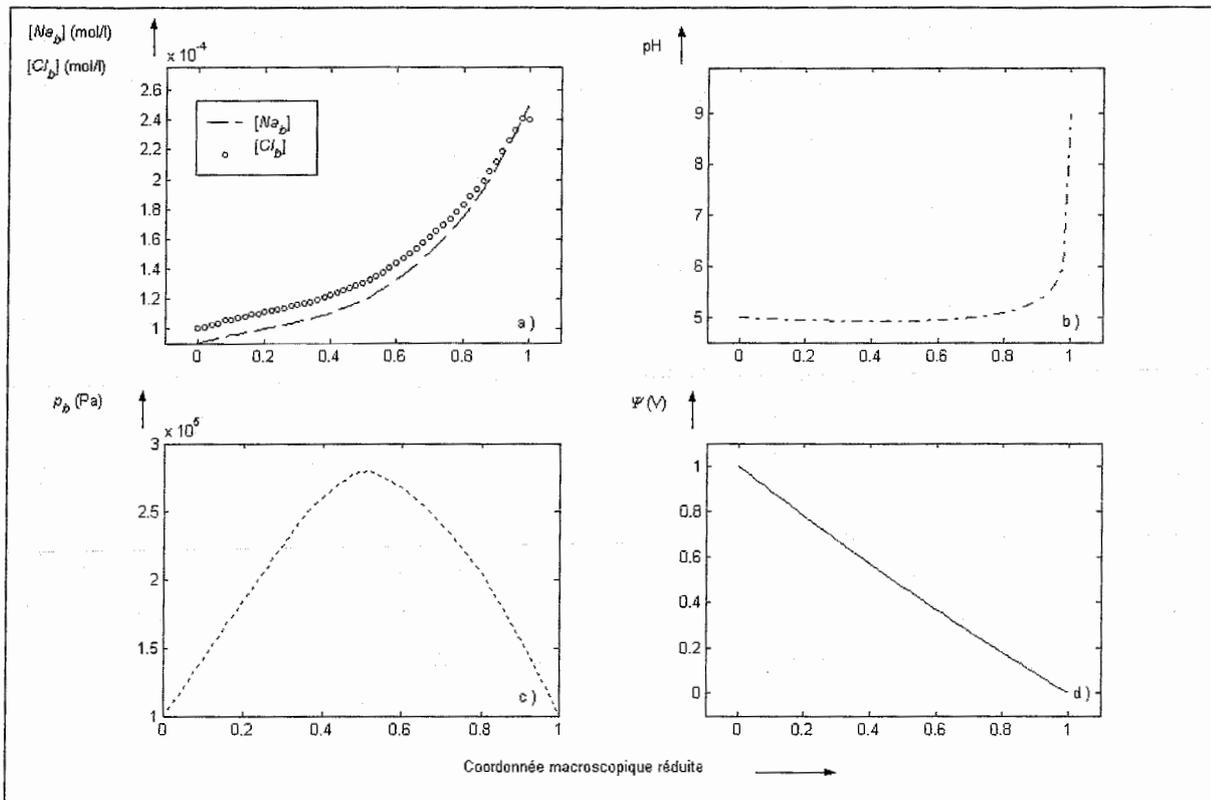


Fig. 5.07 : Essai d'électro-osmose à quatre espèces chimiques, cas des faibles concentrations avec une force électromotrice de 1 V en polarisation négative

- a) Profils de la concentration du bulk virtuel en ions sodium  $Na^+$  et en ions chlore  $Cl^-$
- b) Profil du pH
- c) Profil de la pression du bulk virtuel
- d) Profil du potentiel électrique macroscopique

Les concentrations du bulk en ions  $Na^+$  et  $Cl^-$  (figure 5.07a) ne pouvant satisfaire à l'approximation (5.060), leurs profils ne se superposent pas. Sur la partie acide de la cellule d'étude, c'est-à-dire partout sauf dans un proche voisinage de la cathode, la concentration des anions  $Cl^-$  est plus importante que celle des cations  $Na^+$  de manière à préserver l'égalité (5.009) traduisant la conservation de la charge. A contrario, c'est la concentration en ions  $Na^+$  qui est la plus importante au-delà du saut de pH au voisinage de la cathode (figures 5.07a et 5.07b).

En revanche, le profil de pression du bulk virtuel n'est pas en accord avec les attentes du chapitre quatrième, puisque dans de telles conditions de concentration et de polarisation du système d'étude, nous aurions dû visualiser un léger phénomène de succion (cf. figure 4.23). Le profil 5.07c présente au contraire une surpression très forte, du même ordre de grandeur que la surpression de la figure 5.05c. Ceci nous incite à penser que dans le cas de ces simulations de l'électro-osmose avec quatre espèces d'ions, le profil de la pression

du bulk dépend moins de la concentration du bulk virtuel en sel  $n_b$  que de ses variations de pH et bien sûr de la polarisation. Enfin le profil du potentiel électrique macroscopique 5.07d est à nouveau quasi-linéaire.

Dans ce paragraphe, nous avons obtenu des résultats du point de vue des profils de concentration en sel  $n_b$  du bulk virtuel en concordance avec l'étude numérique de l'électro-osmose du chapitre quatrième. Nous avons mis en évidence un résultat classique dans le domaine de la réhabilitation électrocinétique, à savoir, l'apparition d'un saut de pH à proximité de la cathode. Enfin, les concentrations du bulk virtuel des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  ne sont sensibles à ce saut de pH que lorsque celles-ci sont faibles (de sorte à ce que les concentrations en ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  ne soient plus négligeables). Il est raisonnable de penser que ce saut va avoir une influence certaine sur les phénomènes, ne serait-ce que par les réactions de protonation plus fortes en milieu acide. La prochaine partie va consister en l'étude du phénomène électro-osmotique en y intégrant les échanges surfaciques.

## **V.4 Intégration des échanges surfaciques dans le modèle**

Nous allons à présent intégrer les éventuels échanges surfaciques au niveau du feuillet d'argile en utilisant la modélisation établie au paragraphe I.4.2.

### **V.4.1 Remise en situation**

Ce paragraphe va nous servir à rafraîchir la mémoire du lecteur en récapitulant les ingrédients de ce modèle servant à tenir compte des échanges surfaciques.

#### ***Hypothèses du modèle***

Comme le rappelle le tableau de la figure 5.08, les seules réactions chimiques prises en compte sont l'adsorption du sodium (équation (1.015)) et de protonation du feuillet (équation (1.016)). Les possibles échanges anioniques ne sont pas pris en compte. Ces réactions sont supposées avoir lieu uniquement dans l'espace interfoliaire (les éventuels échanges aux bords du feuillet étant mis de côté) et au niveau de sites réactionnels  $X$  correspondant aux cavités hexagonales des plans siloxanes.

**Retour aux constantes d'équilibre intrinsèques**

Les constantes caractérisant ces réactions sont définies par les relations (1.017) et (1.018). Ecrites en terme de concentrations du bulk virtuel, ces constantes transformées à l'aide des distributions de Boltzmann (5.005) et (5.007) font apparaître les constantes d'équilibre intrinsèques  $K_{Na^+}^{(i)}$  et  $K_{H^+}^{(i)}$ , constantes introduites dans le premier chapitre par la relation (1.027) :

$$K_{Na_b^+} = \frac{x_{XNa^+}}{x_X [Na_b^+]} = K_{Na^+} \exp\left(-\frac{F\phi_s}{RT}\right) = K_{Na^+} \exp\left(-\frac{F\varphi(\bar{y}=1)}{RT}\right) = K_{Na^+}^{(i)} \quad (5.064),$$

$$K_{H_b^+} = \frac{x_{XH^+}}{x_X [H_b^+]} = K_{H^+} \exp\left(-\frac{F\phi_s}{RT}\right) = K_{H^+} \exp\left(-\frac{F\varphi(\bar{y}=1)}{RT}\right) = K_{H^+}^{(i)} \quad (5.065).$$

L'écriture du problème en terme de constantes du bulk virtuel revient donc simplement à utiliser la constante d'équilibre intrinsèque  $K_\alpha^{(i)}$  plutôt que la constante d'équilibre  $K_\alpha$ , ce qui permet de se dispenser d'une hypothèse souvent abusive du type de celle faite au premier chapitre pour tracer les figures 1.15, 1.16 et 1.17 via l'approximation (1.028). Sposito [1984] accepte que la constante d'équilibre intrinsèque est indépendante de la composition du solide (feuillelet) en conditions standard. Nous ferons de même.

En utilisant une démarche analogue à celle exposée au chapitre premier et en considérant les concentrations en terme de variables du bulk virtuel, nous pouvons exprimer la valeur de la densité surfacique de charge du feuillelet  $\sigma_f$  en fonction des concentrations du bulk virtuel

$$\sigma_f = \sigma_0 + \sigma_{\max} \frac{K_{Na^+}^{(i)} [Na_b^+] + K_{H^+}^{(i)} [H_b^+]}{1 + K_{Na^+}^{(i)} [Na_b^+] + K_{H^+}^{(i)} [H_b^+]} \quad (5.066),$$

$\sigma_{\max}$  étant la densité surfacique de charge échangeable maximale et  $\sigma_0$  la densité surfacique de charge structurale données respectivement par les relations (1.021) et (1.013).

A la fin du chapitre premier, nous avons montré que la faiblesse d'une modélisation de ce type réside dans la détermination expérimentale des constantes d'équilibre intrinsèques. Les simulations de l'évolution de la densité surfacique de charge du feuillelet effectuées à partir de données bibliographiques différentes amènent en effet à des résultats différents (cf. figures 1.15 et 1.17. Les constantes intrinsèques d'équilibre que nous avons alors utilisées provenaient de deux sources bibliographiques. Pour la présente étude, nous avons choisi de garder les valeurs donnant les résultats les plus marqués en terme de dépendance vis-à-vis du pH, valeurs rappelées dans le tableau de la figure 5.08.

$X_{(s)} + Na^+_{(aq)} \rightleftharpoons XNa^+_{(s)}$	$X_{(s)} + H^+_{(aq)} \rightleftharpoons XH^+_{(s)}$
<p><u>Constante intrinsèque d'équilibre</u> <math>K_{Na^+}^{(i)}</math> :</p> <p>- d'après Avena et De Pauli [1998] :</p> <p style="text-align: center;"><math>K_{Na^+}^{(i)} = 10^{-0.77}</math> l/mol</p>	<p><u>Constante intrinsèque d'équilibre</u> <math>K_{H^+}^{(i)}</math> :</p> <p>- modifiée avec Wanner et al. [1994] :</p> <p style="text-align: center;"><math>K_{H^+}^{(i)} = 10^{+3.83}</math> l/mol</p>

Fig. 5.08 : Récapitulatif des deux réactions chimiques et des constantes d'équilibre intrinsèques prises en compte dans le modèle traduisant les interactions à la surface

Dans la prochaine étude, nous choisissons d'étudier un cas correspondant à la situation d'essais électro-osmotiques en vue d'une réhabilitation de sols pollués. Ainsi travaillerons-nous avec des concentrations assez fortes, avec un générateur fournissant une force électromotrice de l'ordre du volt en polarité négative.

#### V.4.2 Exemple de simulation de l'électro-osmose intégrant les échanges surfaciques

Comme nous l'avons signalé à la fin du chapitre premier, la différence entre les constantes intrinsèques d'équilibre de la réaction de protonation  $K_{H^+}^{(i)}$  fait que l'effet des réactions de protonation sur la densité surfacique de charge est le plus marqué lorsque la constante choisie est celle obtenue à partir de Wanner et al. [1994] (comparer les figures 1.15 et 1.17). Nous utilisons ainsi cette valeur de  $K_{H^+}^{(i)}$  pour notre exemple. Par ailleurs, nous gardons comme conditions limites celles utilisées pour tracer la figure 5.05. Les résultats de cet exemple de simulation de l'électro-osmose intégrant les échanges surfaciques sont présentés sur la figure 5.09. Nous y faisons apparaître, outre les profils des variables du bulk virtuel, celui de la densité surfacique de charge du feuillet  $\sigma_f$ . Commençons d'ailleurs par analyser les évolutions de cette dernière.

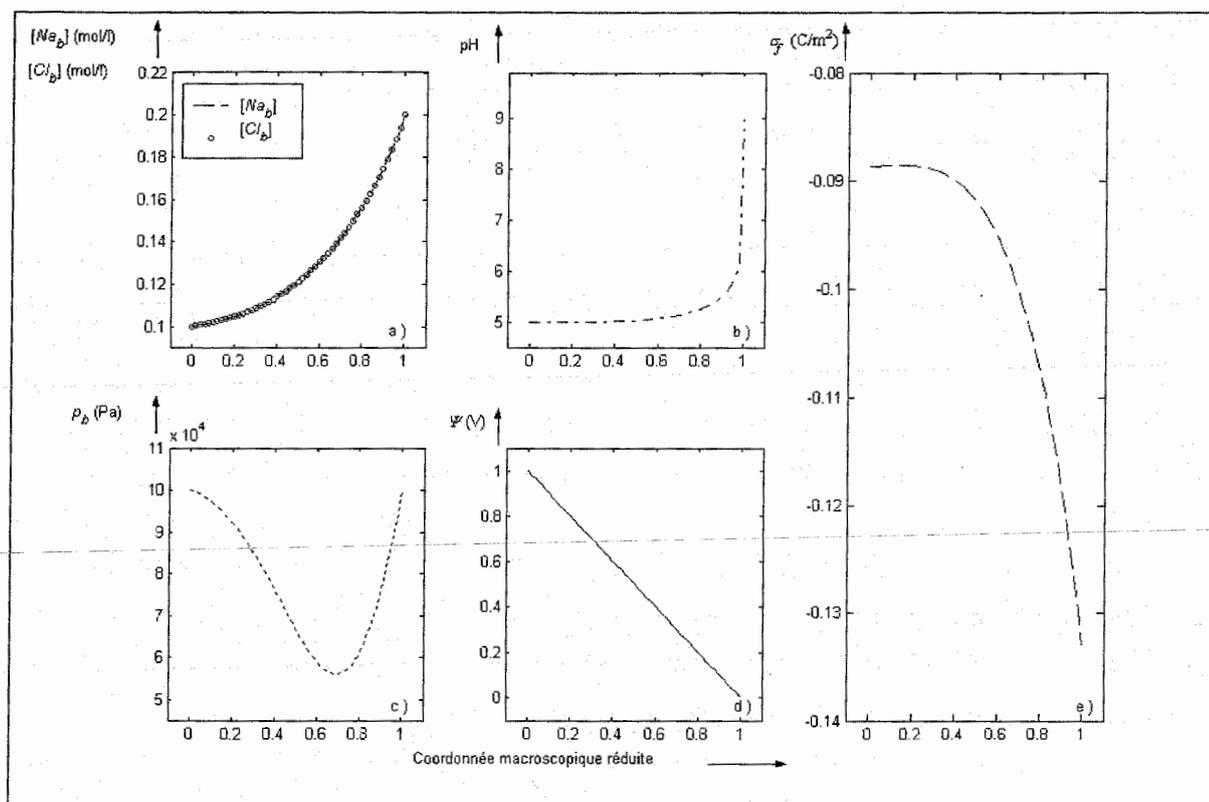


Fig. 5.09 : Essai d'électro-osmose à quatre espèces chimiques, cas des fortes concentrations avec une force électromotrice de 1 V en polarisation négative

- a) Profils de la concentration du bulk virtuel en ions sodium  $\text{Na}^+$  et en ions chlore  $\text{Cl}^-$
- b) Profil du pH
- c) Profil de la pression du bulk virtuel
- d) Profil du potentiel électrique macroscopique
- e) Profil de la densité surfacique de charge du feuillet

#### Variations de la densité surfacique de charge du feuillet

Si nous nous souvenons des principaux résultats de l'étude du chapitre premier, nous avons vu qu'une augmentation de la concentration en ions  $\text{Na}^+$  et de la concentration en ions  $\text{H}^+$  du bulk avait, comme le suggère la forme de la relation (5.066), tendance à faire diminuer la densité surfacique de charge du feuillet. La comparaison des ordres de grandeur des constantes d'équilibre intrinsèques correspondant aux réactions d'adsorption du sodium et de protonation (cf. figure 5.08) montre que l'influence des réactions de protonation est la plus importante. C'est donc le profil 5.09b du pH du bulk virtuel qui sert à expliquer l'évolution du profil 5.09e de la densité surfacique de charge du feuillet. En effet, dans le voisinage de la cathode, le milieu étant basique, l'effet des réactions de protonation est faible et la densité surfacique est proche de sa valeur de structure  $\sigma_0$ . Puis, dès que nous nous éloignons de la

cathode, l'acidité du milieu augmentant brutalement, la densité surfacique de charge du feuillet diminue elle-aussi rapidement. Enfin sur la moitié de la cellule d'étude du côté de l'anode où le pH est quasi constant, la densité surfacique du feuillet se stabilise autour de  $-0.086 \text{ C/m}^2$ .

### ***Conséquence sur les profils chimiques***

Comme le profil du pH du bulk virtuel présente dans tous les cas un saut à proximité de la cathode, nous constatons que les variations de la densité surfacique de charge du feuillet ont une influence sur les profils chimiques 5.09a. En effet, si la concentration du bulk virtuel en ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  est assez forte pour que les fluctuations dues aux variations de pH ne soient pas significatives, ces concentrations étant alors égales, une comparaison entre les profils 5.09a et 5.05a montre cependant une diminution des gradients de concentration en réponse à la nouvelle distribution de charge des feuillets.

Pour une telle valeur de la force électromotrice appliquée au système, l'électro-osmose est la contribution prépondérante dans le transport du fluide. Or nous avons expliqué que la charge diminuant, le potentiel électrique à la surface du feuillet diminue aussi (cf. figure 5.02), et donc que l'efficacité de l'électro-osmose est amoindrie (se souvenir de la définition (3.086) du coefficient rendant compte du couplage électro-osmotique  $K_E$ ). Le transport des ions par advection est ainsi moins performant.

### ***La pression du bulk virtuel : compréhension à l'aide d'exemples bibliographiques***

Nous constatons que la variation de la densité surfacique de charge a totalement inversé le comportement de la pression du bulk virtuel, puisque de la forte surpression visualisée sur la figure 5.05c cède sa place à un faible phénomène de succion (cf. figure 5.09c). En nous appuyant sur certains des travaux traitant de la réhabilitation électrocinétique de sols pollués dont nous avons déjà parlé (Casagrande [1949], Esrig [1968], Alshawabkeh et Acar [1992, 1996], Shapiro et Probstein [1993], Eykholt et Daniel [1994], Eykholt [1997], Narasimhan et Sri Ranjan [2000], Alshawabkeh et al. [2004]) ces différents comportements au niveau de la pression du bulk virtuel vont être, si ce n'est totalement élucidés, du moins considérablement éclaircis.

Dans les travaux fondateurs de Casagrande [1949] puis plus tard d'Esrig [1968] sur la consolidation électro-osmotique, une pression des pores négatives (succion) se développe en réponse à l'application d'un gradient électrique. Comme la contrainte totale est inchangée, la

contrainte effective augmente d'une quantité correspondant au niveau de cette succion, ce qui se traduit par un phénomène de consolidation du sol (cf. Mitchell [1991]). Les analyses classiques du phénomène électro-osmotique reposent alors sur l'hypothèse d'un profil du potentiel électrique macroscopique linéaire caractérisé par une perméabilité électrocinétique constante. Esrig [1968] propose alors une description du développement de la pression des pores dans un champ électrique uniforme selon que les conditions limites de la cellule d'étude soient drainées ou non. Au début des années 90, de nombreux auteurs se rendant à l'évidence de l'insuffisance de cette description au regard de résultats d'extraction d'éléments contaminants fournissant des mesures de surpression ou de succion selon le contexte, tentèrent d'intégrer le jeu des couplages dans la modélisation de l'électro-osmose. Deux principales approches existaient alors : modifier l'uniformité du gradient électrique, souvent par le biais du potentiel zéta (cf. Shapiro et Probst [1993], Eykholt et Daniel [1994]) ou intégrer des relations générales couplées entre les flux correspondant aux gradients chimiques, électriques et hydrauliques (cf. Alshawabkeh et Acar [1992]). Ces deux approches ont à nos yeux comme principale faiblesse de s'appuyer sur des mesures expérimentales des différents coefficients décrivant le système et de contourner leurs carences par divers ajustements plus ou moins bien justifiés. Pour notre part, seules les constantes d'équilibre intrinsèques font appel à une détermination par l'expérimentateur, l'ensemble des autres paramètres descriptifs du système résultant de la modélisation exposée au chapitre troisième.

Expérimentalement, au niveau des profils en terme de pression apparaît un phénomène de succion lorsque les conditions de travail sont telles que la variation du pH n'est due qu'aux réactions d'électrolyse de l'eau aux électrodes. A titre d'exemple, nous présentons sur la figure 5.10 les profils expérimentaux obtenus par Eykholt [1997] (profil 5.10a) et par Alshawabkeh et Acar [1996] (profil 5.10b) sur des kaolinites initialement saturées respectivement par une solution de citrate de cuivre à environ 0.01 mol/l et une solution de nitrate de plomb (concentration des ions plomb de 0.0825 mol/l).

Notre profil simulé 5.09c présente un résultat en terme de pression du bulk virtuel  $p_b$  alors que les résultats expérimentaux de la figure 5.10 correspondent à la pression hydraulique  $p$ . La relation qui lie ces deux grandeurs est l'égalité (3.030) traduisant que la pression hydraulique se décompose sous la forme d'une pression de bulk virtuel et d'une pression osmotique. Pour les valeurs de concentrations qui interviennent dans notre simulation (de l'ordre de 0.1 mol/l) la pression osmotique est négligeable devant le millier de pascals et l'égalité (3.030) se simplifie en :

$$p \approx p_b \quad (5.067).$$

Nous pouvons donc en première approximation confondre les notions de pressions hydraulique et de bulk virtuel. Encore une fois, ces courbes expérimentales ne présentent peut

être pas un état d'équilibre et font référence à des espèces ioniques différentes, mais la tendance de ces courbes est qualitativement en accord avec notre profil simulé 5.09c. En effet, les succions mesurées sont de l'ordre du millier de pascals, et leurs profils sont décalés du côté de la cathode, conformément à ce qui a été avancé au chapitre quatrième sur les différentes formes du couplage électro-hydraulique.

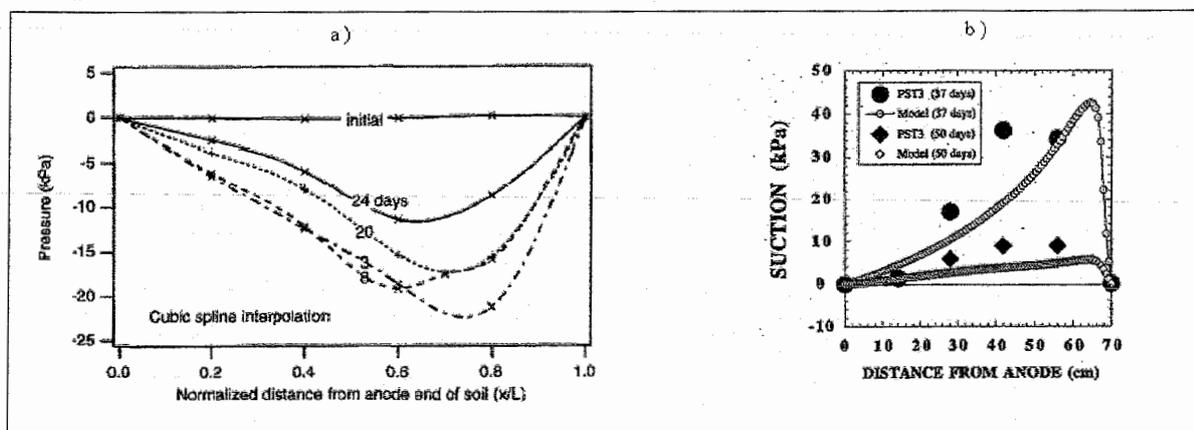


Fig. 5.10 : Illustration du phénomène de succion par deux exemples bibliographiques :

- a) Profils expérimentaux d'après Eykholt<sup>3</sup>
- b) Profils expérimentaux d'après Alshawabkeh et Acar<sup>4</sup>

Il est important de signaler que les mesures du potentiel électrique macroscopique effectuées par ces auteurs font apparaître une non-linéarité de ce dernier, chose que nous n'obtenons pas sur notre profil simulé 5.09d.

Cependant selon Alshawabkeh et al. [2004], cette non-linéarité est la conséquence directe des réactions de précipitation d'hydroxydes métalliques du côté de la cathode du fait des fortes valeurs du pH à cet endroit. Une conséquence de ces réactions de précipitation est la diminution de la conductivité électrique ionique du sol. Ce phénomène, qui n'est pas pris en compte dans notre modélisation, génère différents effets sur les propriétés physico-chimiques du milieu, et donc sur le transport.

La figure 5.11 présente les interprétations des phénomènes faites par Alshawabkeh et al. [2004] dans le cas d'un essai de réhabilitation électrocinétique sans contrôle de pH.

<sup>3</sup> Source iconographique : Eykholt [1997].

<sup>4</sup> Source iconographique : Alshawabkeh et Acar [1996].

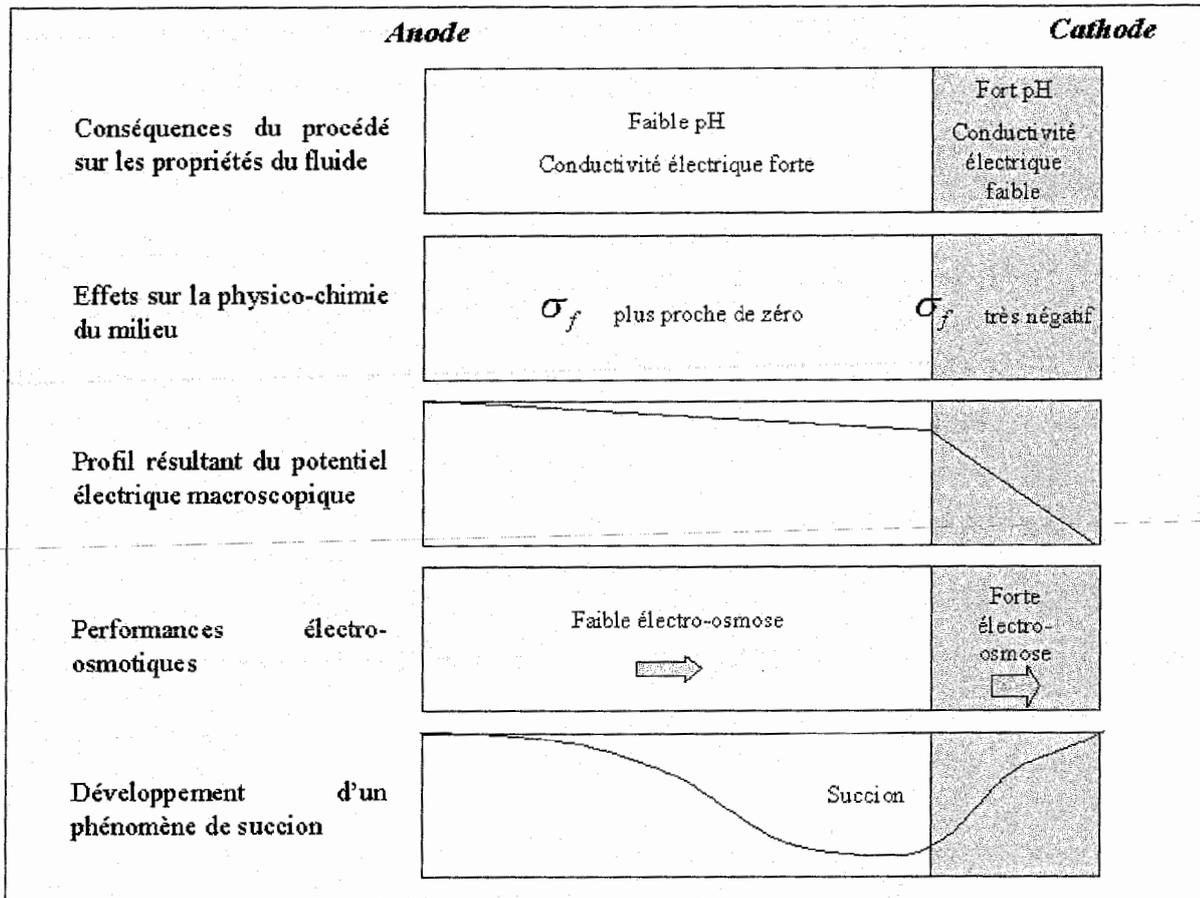


Fig. 5.11 : Description schématique des effets à l'origine de la consolidation du milieu lors d'un essai de réhabilitation électrocinétique<sup>5</sup>

Les variations de la conductivité électrique du fait des précipitations ont pour conséquence principale l'apparition d'une non-linéarité du potentiel électrique macroscopique, la plus forte résistance du milieu du côté de la cathode générant une chute marquée du potentiel électrique. Les gradients électriques étant accentués du côté de la cathode, l'électro-osmose est plus importante de ce côté. Comme par ailleurs la perméabilité hydraulique traduisant l'efficacité de l'effet de Poiseuille reste très petite, la section du côté de l'anode va agir comme une barrière plus imperméable et faire obstacle au transfert, ce qui favorise le développement d'une succion et donc provoque la consolidation du milieu. Notre modèle ne fournit pas ce caractère non-linéaire du potentiel, mais les interactions au niveau du feuillet ont des conséquences sur le phénomène électro-osmotique qui vont dans le même sens que l'effet constaté par Alshawabkeh et al. [2004]. Globalement, le transport par électro-osmose est plus efficace du côté où cette densité de charge est la plus forte négativement (cf. discussion à propos de la figure 5.02), c'est à dire du côté de la cathode.

<sup>5</sup> Source iconographique : d'après Alshawabkeh et al. [2004].

Dans la réalité, les deux effets chimiques, précipitations et échanges surfaciques, doivent se conjuguer et le phénomène de succion en est une conséquence directe.

Alshawabkeh et al. [2004] précisent aussi que le traitement acide au niveau de la cathode proposé afin de contrôler les phénomènes de précipitation d'hydroxydes métalliques a comme conséquence une inversion du comportement du milieu, vérifiant expérimentalement qu'une telle régulation du pH provoquait une inversion des phénomènes au niveau de la pression et des effets de gonflements dus au développement d'une surpression dans le milieu. Ces auteurs n'ont cependant pas cherché à modéliser ce phénomène.

Nous proposons de vérifier ce résultat expérimental à l'aide de notre modèle. Pour cela, nous allons simplement mettre une condition limite acide de chaque côté de la cellule d'étude, gardant par ailleurs celles utilisées pour tracer les figures 5.05 et 5.09. Ainsi, les conditions isobares (4.035), la force électromotrice de 1V en polarisation négative et la condition chimique (5.058) sont préservée tandis que la condition en pH (5.059) devient :

$$pH_b(\text{cathode}) = pH_b(\text{anode}) = 5 \quad (5.068).$$

La figure 5.12 présente les résultats de cette simulation.

Si les profils des concentrations du bulk virtuel des espèces chimiques majoritaires 5.12a et le profil du potentiel électrique macroscopique 5.12d ne sont guère affectés par le traitement acide du côté de la cathode (le lecteur se souviendra des profils 5.09a et 5.09d), il n'en est pas de même pour les trois autres. En effet, si le profil 5.12b du pH du bulk virtuel est quasi constant, laissant la valeur de la densité surfacique de charge du feuillet comprise entre -0.08 et -0.09 C/m<sup>2</sup> (cf. profil 5.12e), le comportement de la pression est inverse. En effet, le profil 5.12c laisse apparaître un phénomène de surpression, conformément aux mesures d'Alshawabkeh et al. [2004].

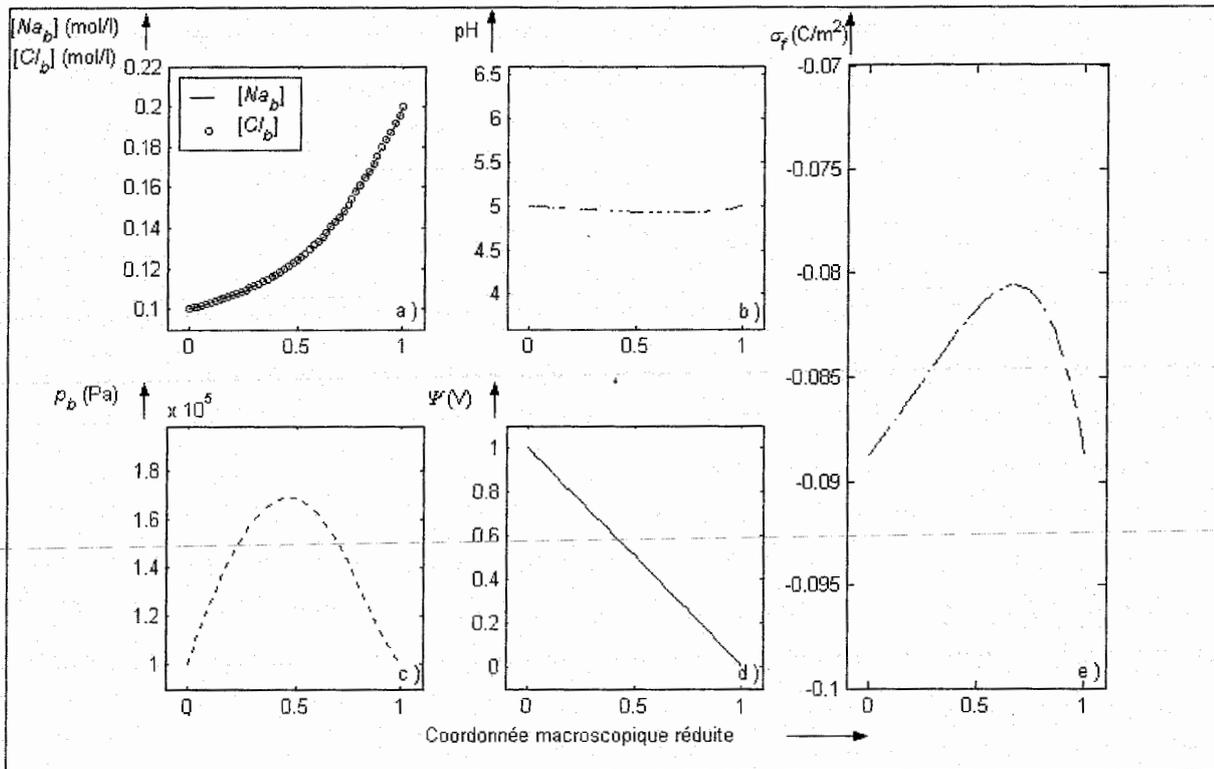


Fig. 5.12 : Essai d'électro-osmose à quatre espèces chimiques, cas des fortes concentrations avec une force électromotrice de 1 V en polarisation négative et un traitement acide du côté de la cathode

- a) Profils de la concentration du bulk virtuel en ions sodium  $Na^+$  et en ions chlore  $Cl^-$
- b) Profil du pH
- c) Profil de la pression du bulk virtuel
- d) Profil du potentiel électrique macroscopique
- e) Profil de la densité surfacique du feuillet

## V.5 Péroration du cinquième chapitre

Nous avons mis en évidence à l'aide de notre modèle intégrant les échanges entre le feuillet et la solution saturant le milieu que, du fait des réactions de protonation, la densité surfacique du feuillet a tendance à être d'autant plus négative que les valeurs de pH sont fortes. Signalons que d'éventuelles réactions d'échange anionique, réactions possibles au niveau des sites amphotères en bordure des feuillets, sont susceptibles d'accentuer cette tendance.

En comparaison des modèles proposés dans la littérature pour décrire la dépollution des sols, notre approche présente l'avantage de ne pas introduire un nombre excessif de

« calages de paramètres » du modèle sur l'expérience. En effet, pour ces différents modèles semi-empiriques, les ingrédients découlant d'approches thermodynamiques (TPI notamment) sont souvent les mêmes, et expriment les flux générés par les différents gradients moteurs. Les coefficients utilisés pour relier ces flux et gradients sont fournis par des apports bibliographiques. A ce raisonnement classique, du reste fort légitime, se superpose le plus souvent un apport parallèle qui sert à intégrer des effets dus à la physico-chimie. Cet apport peut être bibliographique, comme par exemple l'utilisation de la courbe de variation du potentiel zêta avec le pH donnée par Lorenz [1969] pour les kaolinites (Eykholt [1997], Beddiar [2001]), ou d'un autre ordre (prise en compte des phénomènes de précipitation par Alshawabkeh et Acar [1996] par exemple).

Notre modèle, basé sur le changement d'échelle, calcule les paramètres du problème à partir des propriétés intrinsèques de l'argile, et les seuls paramètres supplémentaires dont nous avons besoin sont les constantes d'équilibre des réactions d'échange. La détermination de ces dernières est un point délicat et nécessite de passer par des essais de caractérisation. Notre approche a donc l'avantage de pouvoir décrire l'électro-osmose quelles que soient les conditions limites en terme de pH et de concentration du sel.

En revanche, notre modèle n'inclue pas les effets dus aux précipitations et n'est donc pas apte à retranscrire les effets de non-linéarité du potentiel. Toutefois, les principales applications de l'électro-osmose s'intéressent plutôt aux profils chimiques (réhabilitation électrocinétique) et aux profils hydrauliques (consolidation électrocinétique) pour lesquels notre modèle offre de bonnes interprétations.

Son utilisation sous sa forme simplifiée (cf. chapitre quatrième) est insuffisante pour prédire le comportement hydraulique mais peut prévoir le comportement en terme de profils de concentrations. L'approximation semi-analytique donnée par la formule (4.049) permet notamment une estimation grossière des profils chimiques. Pour un meilleur résultat, l'utilisation de la version intégrant les effets de pH reste nécessaire.





# Conclusion

Cette conclusion est à la fois une synthèse des informations présentées au fil de ce document et une fenêtre ouverte sur les perspectives de ce travail. Rassemblant les réflexions et résultats des différentes parties, nous élargirons le champ de la discussion vers d'éventuelles applications et prolongements de notre travail.

## *Importance de l'analyse multi-échelle*

Ce document a été conçu comme certains sols : strate à strate. En effet, le chapitre initial avait comme objectif de permettre au lecteur d'acquérir une vue globale des milieux argileux (et des domaines connexes), tout en focalisant progressivement son attention vers les smectites. Ces matériaux ont été approchés par le biais de leur structure particulière à la plus petite échelle faite d'empilements de feuillets solides et de couches de fluide. Nous avons alors introduit la notion essentielle de densité surfacique de charge et montré comment elle pouvait être affectée par des interactions physico-chimiques entre la surface des feuillets et les ions en solution.

Pour ne pas frustrer le lecteur par une telle approche assez livresque, une tentative de description des phénomènes de transport dans une bentonite via le regard macroscopique de l'essai en laboratoire a fait l'objet du deuxième chapitre. Cette démarche empirique a permis de constater une mauvaise adaptation de l'outil expérimental pour atteindre une donnée intrinsèque du matériau.

Il nous est donc apparu nécessaire de reprendre l'étude des milieux poreux déformables à partir de l'échelle microscopique puisque le gonflement des smectites trouve son origine dans des interactions à l'échelle des pores les plus petits. Mais notre ambition va devoir être limitée : ces interactions peuvent être de différentes natures et nous avons restreint notre étude au cas du gonflement osmotique dû aux seuls effets électrostatiques .

Voilà la principale difficulté, et donc l'un des intérêts majeurs, à laquelle est confronté celui qui étudie les milieux argileux : comprendre des phénomènes couplés macroscopiques dont l'origine est liée à la structure microscopique. En nous appuyant sur la culture de notre

Laboratoire, une modélisation avec changement d'échelle a été proposée dans le chapitre troisième. La notion de bulk virtuel a été introduite à cette occasion. L'intérêt de ce concept est qu'il permet de faire émerger des grandeurs lentes (dont les variations spatiales correspondent à la longueur macroscopique). En introduisant une structure d'étude basée sur les considérations géométriques du premier chapitre, la résolution des diverses équations du modèle a été faite, et les paramètres descriptifs usuels de la science des sols explicités. En particulier, trois contributions au transport du fluide sont dégagées : l'effet de Poiseuille qui correspond au flux hydraulique classique, l'effet osmotique en réponse au gradient chimique, et l'effet électro-osmotique dû aux variations du potentiel électrique macroscopique. Les ordres de grandeurs de ces trois contributions ont été évalués et leurs actions dans les phénomènes de couplage mis en évidence à l'aide de simulations numériques (chapitre quatrième). Cependant, une comparaison de la réponse hydraulique de notre système élémentaire d'étude avec des résultats bibliographiques a mis en évidence le besoin de perfectionner notre modèle. En effet, la production d'ions hydronium et hydroxyles suite à l'électrolyse de l'eau va générer des réactions d'échanges ioniques au niveau des surfaces du feuillet, affectant la valeur de la densité surfacique de charge de celui-ci. A nouveau, l'action d'un dispositif macroscopique (la force électromotrice appliquée pour générer le phénomène électro-osmotique) va entraîner des modifications chimiques à l'échelle du feuillet, modifications qui à leur tour changeront le comportement macroscopique, comme le prouvent les études du début du dernier chapitre.

Ces constants allers retours entre phénomènes macroscopiques et microscopiques ont tissé le fil conducteur de notre travail et ont permis de souligner le rôle clef de la physico-chimie sur les caractéristiques de gonflement et de transport de fluides dans les milieux argileux.

### ***Résultats principaux de l'étude du phénomène électro-osmotique***

L'angle d'approche adopté pour analyser les phénomènes de couplage a été l'électro-osmose. Celle-ci connaît de nombreuses applications en géotechnique (cf. chapitre quatrième) sans pour autant être parfaitement maîtrisée selon certaines sources bibliographiques (cf. chapitre cinquième). Nous avons de ce fait pu nous appuyer sur des illustrations expérimentales et essayer d'aplanir certaines des difficultés rencontrées par ceux qui cherchent à modéliser ce procédé.

Le chapitre quatrième nous a permis de prouver que l'effet électro-osmotique est le couplage dominant dès lors que les gradients électriques imposés sont de l'ordre du volt ramené à la longueur du système étudié. Cette condition est typiquement celle des essais

d'électro-osmose in situ où ces gradients valent environ 1 V/cm. A l'aide de nos simulations numériques, nous avons pu identifier les conséquences des couplages.

En effet, si les allures des profils chimiques très influencées par le transport global du fluide de l'anode vers la cathode ont pu être prévues à l'aide d'une approximation semi-analytique dans le chapitre quatrième, nos résultats en terme de pression (cf. Annexe D) n'étaient pas en accord avec les cas réels. Il a donc été nécessaire d'améliorer notre modèle en y incorporant les éventuels effets dus aux échanges entre les espèces ioniques en solution et les surfaces des feuillets.

Le cinquième chapitre retranscrit ce travail. Diverses preuves du rôle essentiel de la densité surfacique de charge ont été avancées et la modélisation exposée au chapitre troisième a été transformée afin de tenir compte du pH. L'utilisation de cette nouvelle version du modèle associée à la prise en compte des réaction d'échange a permis d'obtenir des résultats satisfaisants en adéquation avec les données expérimentales bibliographiques fournies par les dépollueurs de sols.

### *Perspectives*

L'intérêt de ce travail pour la modélisation de l'électro-osmose a été mis en évidence à la fin du dernier chapitre. Ce modèle, basé sur un changement d'échelle, ne nécessite pour décrire les phénomènes que de connaître la structure du matériau et les constantes d'équilibre intrinsèques des réactions d'échanges ioniques. Nous avons indiqué qu'une sophistication des phénomènes d'échanges était possible (prendre en compte les échanges anioniques, localiser proprement le lieu de chaque réaction).

Un prolongement de cette étude par un essai expérimental d'électro-osmose permettrait d'estimer quelles sont les nécessaires ajustements physico-chimiques à effectuer. Cet essai nécessiterait un contrôle du pH, afin de ne pas détruire le matériau argileux.

Par ailleurs les concepts développés dans ce travail peuvent dépasser le cadre des argiles et être appliqués à d'autres disciplines. Ainsi les phénomènes électro-osmotiques sont-ils suspectés de jouer un rôle essentiel dans les écoulements de fluide non seulement dans les cartilages mais aussi dans les os.

## Conclusion

Ce travail est plus un travail d'analyse des phénomènes couplés que de modélisation dans son acception classique ; cette analyse s'appuie sur l'élaboration d'un modèle multi-échelle qui, dans la forme actuelle est un outil de compréhension plus que de connaissance.

Bien que non occultée, la complexité de la réalité nous a contraints à des hypothèses simplificatrices. Celles-ci, lorsqu'elles ont été trop grossières, ont dû être adaptées. C'est ce jeu de balancier entre le rôle simplificateur ou réducteur du modèle et la recherche d'une description non simpliste de la réalité qui a été le moteur de notre travail.

Dans sa version proposée au dernier chapitre, notre modèle a permis de rendre compte de phénomènes mal compris. L'intégration de nouveaux paramètres tels le pH et les échanges ioniques a été nécessaire pour avancer dans la compréhension des couplages : le couplage chimique intervient autant par les gradients chimiques qui se développent que par les modifications physiques dues à ces réactions d'échange.

Ainsi constatons-nous que l'étude de systèmes aussi complexes que les argiles ne peut se faire sans confronter des modes de raisonnement de divers horizons, sans partager des aptitudes différentes mais complémentaires.

C'est cette interdisciplinarité qui peut faire avancer les choses, et le champ d'étude couvert par ce travail sur les argiles trouvera, nous l'espérons, des échos dans divers domaines.





# Annexe A : Classification des minéraux argileux

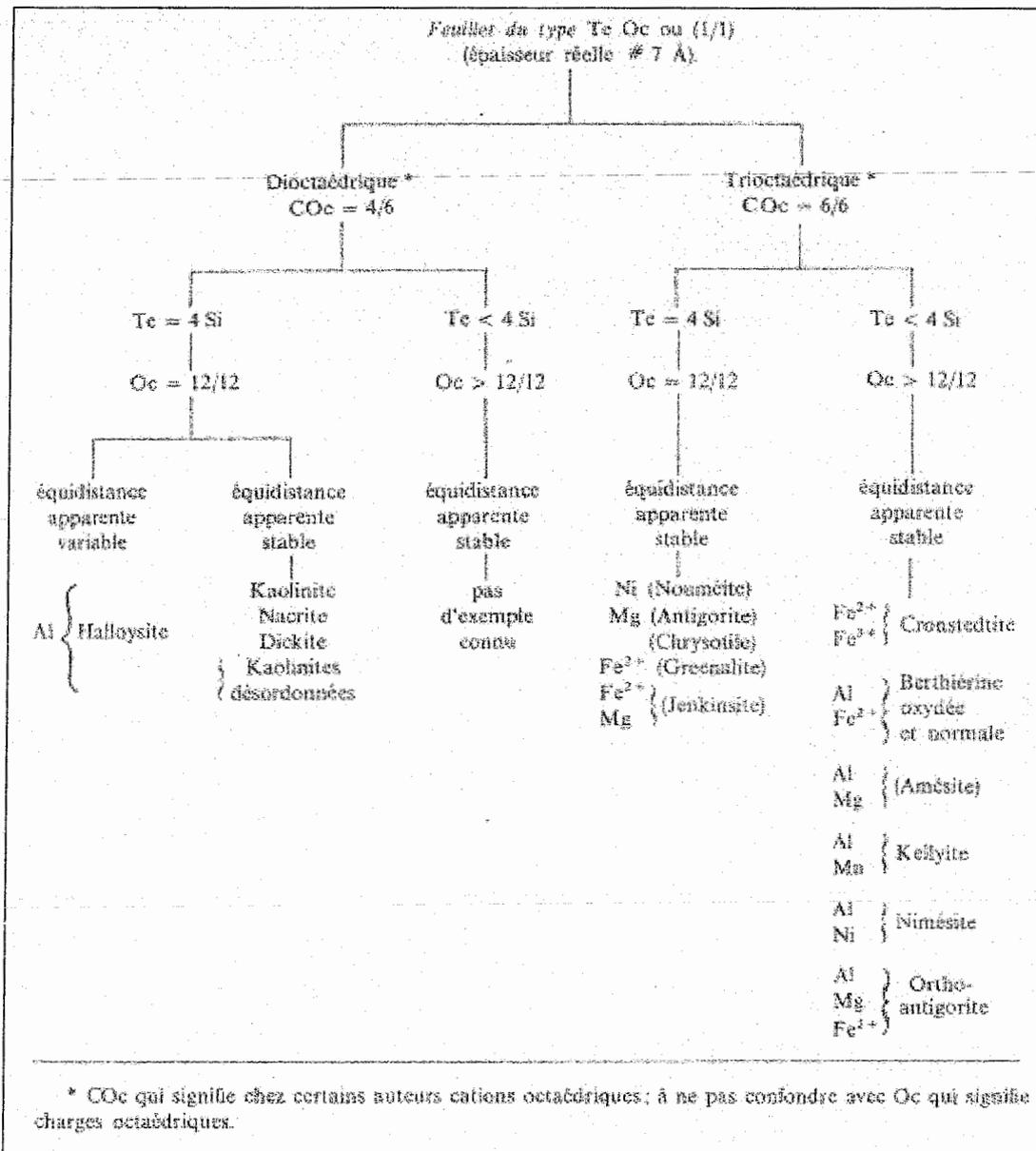


Fig. A01 : Classification des minéraux argileux : feuillets de type 1 : 1<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Source iconographique : Caillère et al. [1982b].



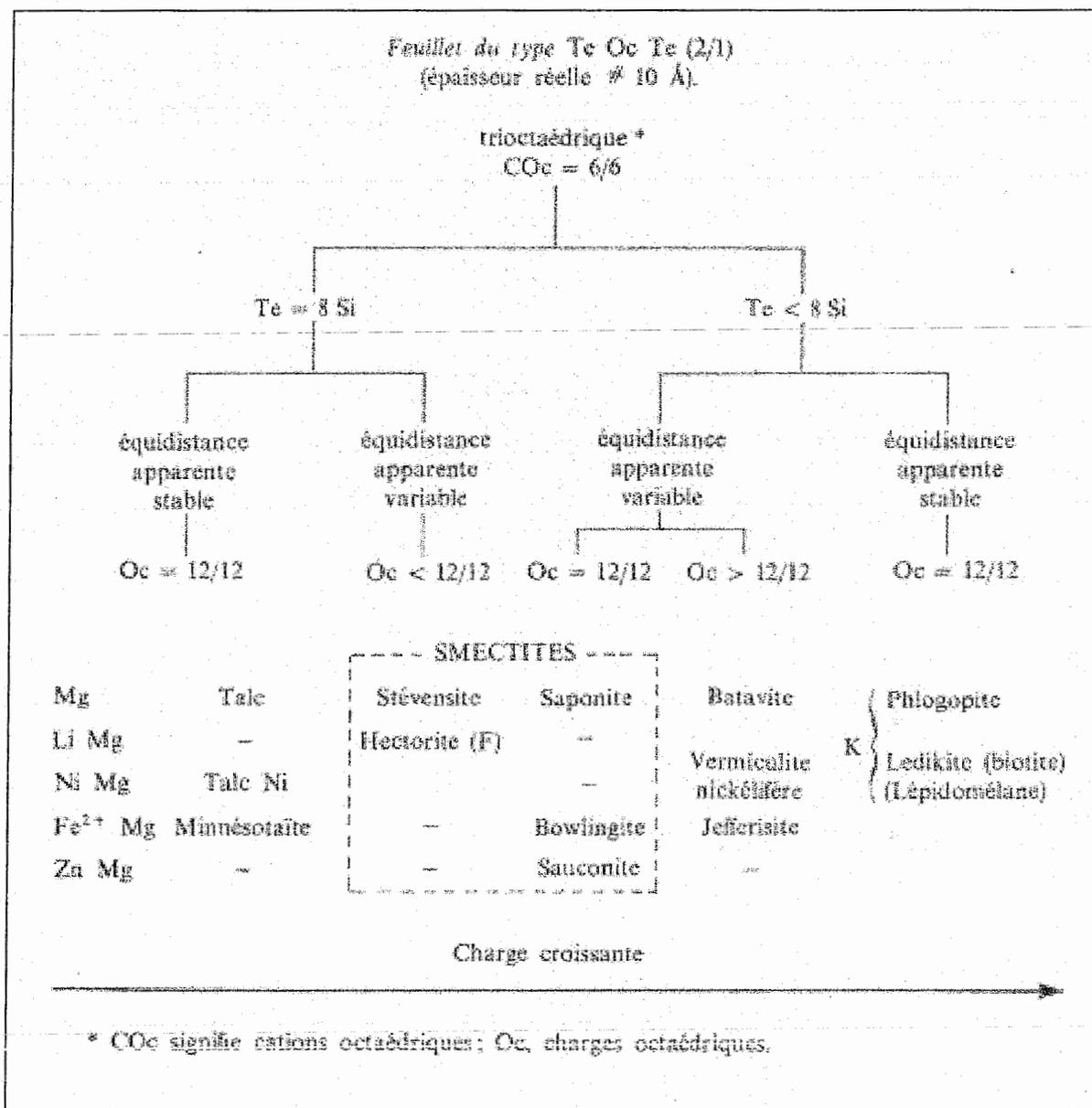


Fig. A02 : Classification des minéraux argileux : feuillets de type 2 : 1 trioctaédrique <sup>3</sup>

<sup>3</sup> Source iconographique : Caillère et al. [1982b].



## Annexe B : Résultats d'interpolations dans l'identification de la diffusivité matérielle

Cette annexe fournit les résultats de l'interpolation de la courbe de Boltzmann 2.11 par le modèle à fonction erreur et ceux du modèle exponentiel de la diffusivité (2.023).

### *Interpolation de la courbe de Boltzmann par le modèle à fonction erreur*

Interpolation de la courbe de Boltzmann avec le modèle à fonction erreur :		
$w = w_{int} + \sum_{k=1}^n c_k \operatorname{erfc}\left(\lambda_k \frac{x}{\delta_{int}}\right)$		
A l'ordre $n=3$		
$k$	$c_k$	$\lambda_k$ ( $j^{1/2}/\text{mm}$ )
1	1.86936e-001	1.26523e-001
2	1.58701e-001	2.10308e+000
3	7.07231e-001	5.58044e-001
A l'ordre $n=4$		
$k$	$c_k$	$\lambda_k$ ( $j^{1/2}/\text{mm}$ )
1	2.63835e-003	-2.27785e+000
2	1.88839e-001	1.35994e-001
3	7.03281e-001	5.63489e-001
4	1.58460e-001	2.13488e+000
A l'ordre $n=5$		
$k$	$c_k$	$\lambda_k$ ( $j^{1/2}/\text{mm}$ )
1	1.67866e-002	3.41901e-002
2	2.06395e-001	1.52843e-001
3	7.05859e-001	5.64180e-001
4	-3.06411e-002	2.38800e-001
5	1.55070e-001	2.14512e+000

Fig. B.01 : Valeurs des paramètres d'interpolation par le modèle à fonction erreur

Dans le tableau B.01 sont fournis les coefficients d'interpolations  $c_k$  et  $\lambda_k$  (cf. équation (2.020)). La figure B.02, quant à elle, nous montre le résultat de cette interpolation à l'ordre 3. Le tracé des interpolations aux ordres 4 et 5 donnent des résultats visuellement semblables.

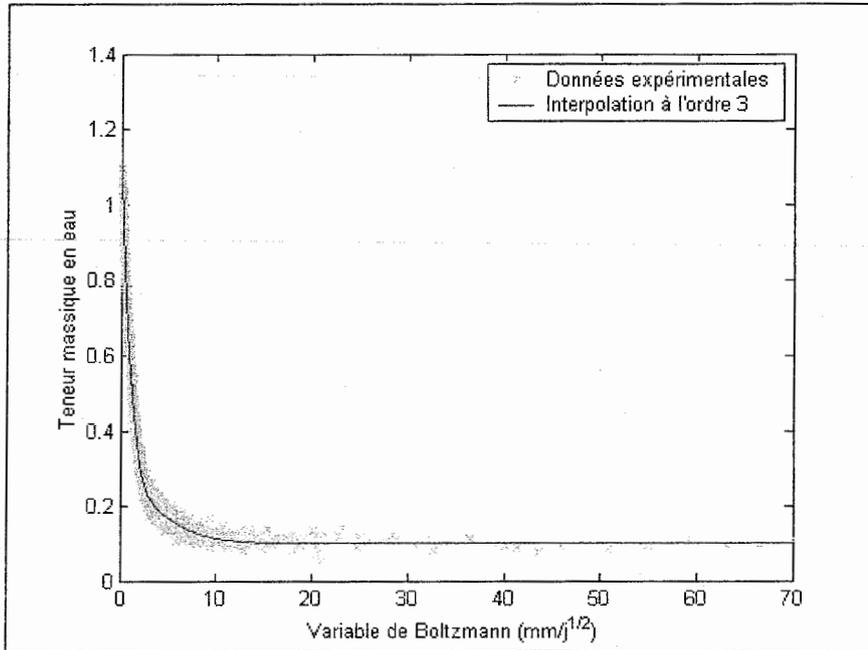


Fig. B.02 : Interpolation de la courbe de Boltzmann expérimentale par le modèle à fonction erreur à l'ordre 3

Nous pouvons remarquer qu'à partir d'une valeur de la variable de Boltzmann de l'ordre de  $20 \text{ mm/j}^{1/2}$ , la courbe atteint sa valeur asymptotique correspondant à la teneur massique en eau initiale. Cette portion de courbe correspond aux grandes valeurs de la variable de Boltzmann, c'est-à-dire à des temps proches du début de l'imbibition, et de ce fait à des faibles teneurs en eau.

### Modèle exponentiel de Smiles

Le tableau de la figure B.03 présente les coefficients d'interpolation  $a_i$  et  $b_i$  du modèle exponentiel (2.023) de la diffusivité proposé par Smiles [1976]. Ils ont été calculés selon la méthode inverse de Barataud [1997] pour trois points caractéristiques de la carotte : le point le plus bas ( $z = 3 \text{ mm}$ ), un point au milieu ( $z = 33 \text{ mm}$ ) et un point en haut ( $z = 48 \text{ mm}$ ).

Cote du point $i$ (mm)	Paramètre $a_i$ ( $\text{mm}^2/\text{j}$ )	Paramètre $b_i$
3	9.8461	-0.7833
33	47.7486	-3.6690
48	141.8651	-6.6400

Fig. B.03 : Valeurs calculées des paramètres intervenant dans le modèle de diffusivité pour trois points à 3 mm, 33 mm et 48 mm



## Annexe C : Détails de calculs lors de la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann

Dans cette annexe sont fournis les développements de certains calculs du chapitre troisième.

### *Rappel du changement de variables*

Les deux inconnues que sont le potentiel microscopique de double couche réduit  $\bar{\varphi}$  et sa valeur  $\bar{\varphi}_0$  au milieu de l'espace interfoliaire sont exprimées à l'aide de deux nouvelles variables  $\theta$  et  $\alpha$  selon les relations (3.060) et (3.061) retranscrites ici :

$$\cosh\left(\frac{\bar{\varphi}_0}{2}\right) = \frac{1}{\sin(\alpha)} \quad (\text{C.001}),$$

$$\frac{\sinh\left(\frac{\bar{\varphi}_0}{2}\right)}{\sinh\left(\frac{\bar{\varphi}}{2}\right)} = \cos(\theta) \quad (\text{C.002}).$$

### *Calculs intermédiaires pour obtenir l'équation (3.062)*

Notre but est de reformuler le terme  $\cosh(\bar{\varphi}) - \cosh(\bar{\varphi}_0)$  de l'équation (3.058). Pour ceci, rappelons que pour un angle  $\alpha$  donné nous avons

$$\cosh(\alpha) = 2\cosh^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) - 1 \quad (\text{C.003}),$$

$$\cosh(a) = 2\sinh^2\left(\frac{a}{2}\right) + 1 \quad (\text{C.004}),$$

$$\cosh^2(a) - \sinh^2(a) = 1 \quad (\text{C.005}).$$

L'utilisation de la deuxième de ces formules de trigonométrie hyperbolique nous donne

$$\cosh(\bar{\varphi}) - \cosh(\bar{\varphi}_0) = 2\left(\sinh^2\left(\frac{\bar{\varphi}}{2}\right) - \sinh^2\left(\frac{\bar{\varphi}_0}{2}\right)\right) \quad (\text{C.006}).$$

En utilisant par ailleurs la relation (C.002), il vient

$$\cosh(\bar{\varphi}) - \cosh(\bar{\varphi}_0) = 2\sinh^2\left(\frac{\bar{\varphi}_0}{2}\right)\left(\frac{\sin^2(\theta)}{\cos^2(\theta)}\right) \quad (\text{C.007}).$$

Finalement nous faisons appel aux conditions (C.005) et (C.001) pour faire disparaître le terme en sinus hyperbolique :

$$\cosh(\bar{\varphi}) - \cosh(\bar{\varphi}_0) = 2\frac{\cos^2(\alpha)\sin^2(\theta)}{\sin^2(\alpha)\cos^2(\theta)} = 2\frac{\tan^2(\theta)}{\tan^2(\alpha)} \quad (\text{C.008}).$$

L'équation (C.008) correspond à l'équation (3.062).

#### **Calculs intermédiaires pour obtenir l'équation (3.064)**

Par dérivation terme à terme des seconds membres des égalités (C.006) et (C.007), nous avons via la relation (C.002)

$$\frac{1}{2}\cosh\left(\frac{\bar{\varphi}}{2}\right)d\bar{\varphi} = \sinh\left(\frac{\bar{\varphi}_0}{2}\right)\left(\frac{\sin(\theta)}{\cos^2(\theta)}\right)d\theta \quad (\text{C.009}).$$

Or la relation (3.059) relie  $d\bar{\varphi}$  et  $d\bar{y}$ . Cette relation est ici rappelée

$$d\bar{y} = \frac{d\bar{\varphi}}{\sqrt{2(\cosh(\bar{\varphi}) - \cosh(\bar{\varphi}_0))}} \quad (\text{C.010}).$$

La racine carrée du dénominateur est transformée via l'expression (C.007) tandis que le terme  $d\bar{\varphi}$  est modifié à l'aide de l'égalité (C.009). Il vient ainsi

$$d\bar{y} = \frac{d\theta}{\cosh\left(\frac{\bar{\varphi}}{2}\right)\cos\theta} \quad (\text{C.011}).$$

Le terme  $\cosh\left(\frac{\bar{\varphi}}{2}\right)$  peut être modifié en utilisant les relations (C.003) et (C.002) :

$$\cosh\left(\frac{\bar{\varphi}}{2}\right) = \left(1 + \sinh^2\left(\frac{\bar{\varphi}}{2}\right)\right)^{1/2} = \left(1 + \frac{\sinh^2\left(\frac{\bar{\varphi}_0}{2}\right)}{\cos^2\theta}\right)^{1/2} \quad (\text{C.012}).$$

L'injection de la relation (C.001) dans ce dernier résultat nous donne finalement

$$\cosh\left(\frac{\bar{\varphi}}{2}\right) = \left(1 + \frac{\cos^2 \alpha}{\sin^2 \alpha \cos^2 \theta}\right)^{1/2} \quad (\text{C.013}).$$

Combinons à présent les équations (C.011) et (C.013) :

$$d\bar{y} = \frac{d\theta}{\cos \theta \left(1 + \frac{\cos^2 \alpha}{\sin^2 \alpha \cos^2 \theta}\right)^{1/2}} = \frac{d\theta}{\left(\cos^2 \theta + \frac{\cos^2 \alpha}{\sin^2 \alpha}\right)^{1/2}} \quad (\text{C.014}).$$

Un petit réarrangement des termes nous permet d'écrire

$$d\bar{y} = \frac{\sin \alpha \, d\theta}{\left(1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \theta\right)^{1/2}} \quad (\text{C.015}).$$

Il ne reste alors qu'à intégrer ce résultat pour trouver  $\bar{y}$ , ce que traduit l'équation (3.064).

### ***Expression de la pression de gonflement***

La relation (3.065) définit la pression de gonflement par

$$\pi_G = \pi(\bar{y}=0) = 2RTn_b \left(\cosh(\bar{\varphi}_0) - 1\right) \quad (\text{C.016}).$$

L'utilisation de l'expression (C.004) transforme celle-ci en

$$\pi_G = 4RTn_b \sinh^2\left(\frac{\bar{\varphi}_0}{2}\right) \quad (\text{C.017}).$$

La relation (C.005) nous permet de transformer le sinus hyperbolique en cosinus hyperbolique défini par l'égalité (C.001). La pression de gonflement est ainsi exprimée par

$$\pi_G = 4RTn_b \left(\frac{1}{\sin^2 \alpha} - 1\right) = 4n_b RT \cotan^2 \alpha \quad (\text{C.018}),$$

c'est-à-dire l'expression (3.066).



## Annexe D : Ensemble de simulations illustrant le phénomène électro-osmotique

L'ensemble des figures présentées dans cette annexe nous ont permis de tracer la figure synthétique 4.23. Les conditions en terme de pression du bulk virtuel sont toujours isobares. La force électromotrice imposée vaut 1 V .

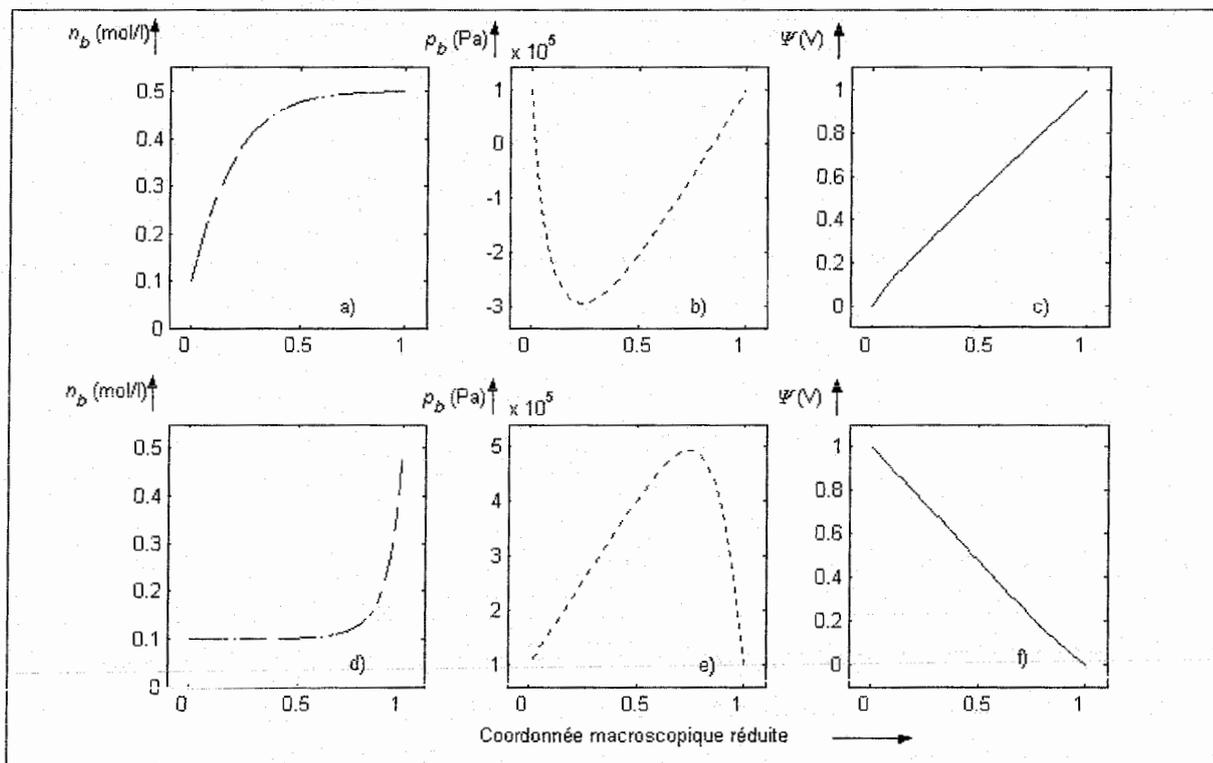


Fig. D.01 : Etude du couplage électro-chimique pour une f.e.m. de l'ordre du volt et une concentration du bulk virtuel de l'ordre de la décimole par litre :

- a) Profil de la concentration du bulk virtuel, polarisation positive
- b) Profil de la pression du bulk virtuel, polarisation positive
- c) Profil potentiel électrique macroscopique, polarisation positive
- d) Profil de la concentration du bulk virtuel, polarisation négative
- e) Profil de la pression du bulk virtuel, polarisation négative
- f) Profil du potentiel électrique macroscopique, polarisation négative

Chaque figure présente sur la ligne du haut, respectivement du bas, les profils des trois grandeurs du bulk virtuel en polarisation positive, respectivement négative.

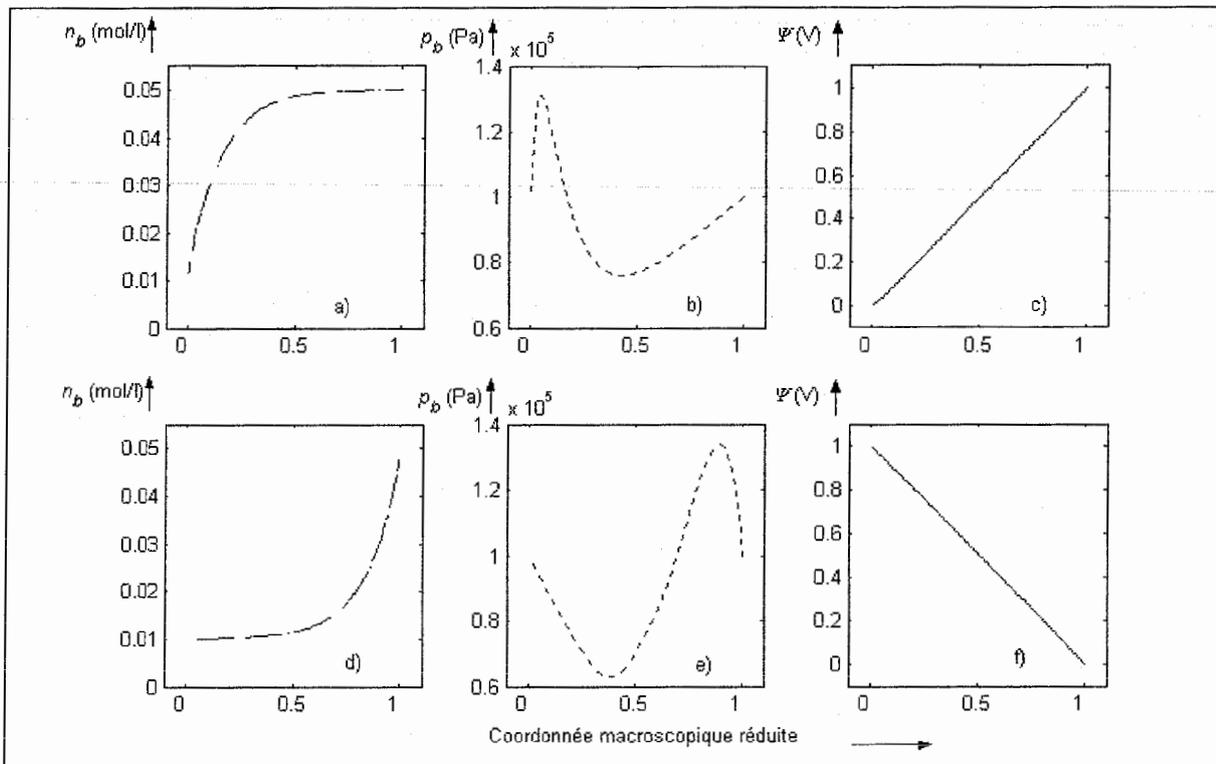


Fig. D.02 : Etude du couplage électro-chimique pour une f.e.m. de l'ordre du volt et une concentration du bulk virtuel de l'ordre de la centimole par litre :

- a) Profil de la concentration du bulk virtuel, polarisation positive
- b) Profil de la pression du bulk virtuel, polarisation positive
- c) Profil potentiel électrique macroscopique, polarisation positive
- d) Profil de la concentration du bulk virtuel, polarisation négative
- e) Profil de la pression du bulk virtuel, polarisation négative
- f) Profil du potentiel électrique macroscopique, polarisation négative

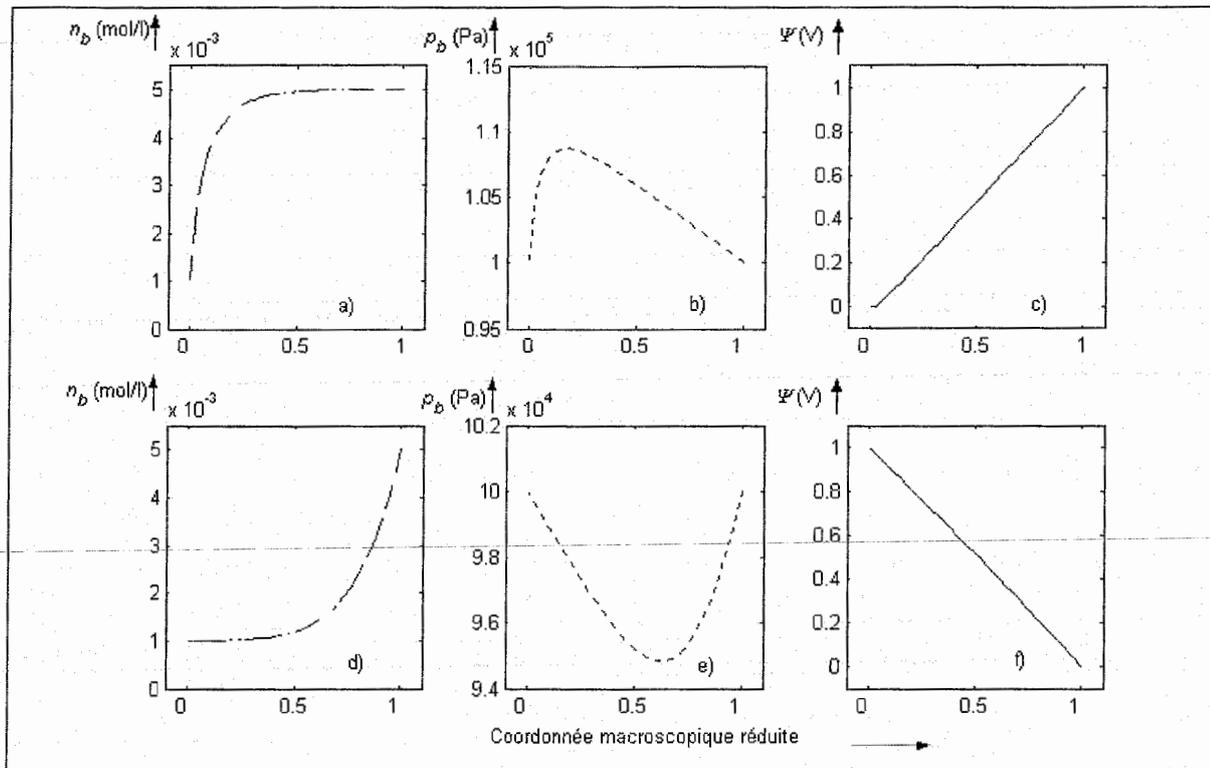


Fig. D.03 : *Etude du couplage électro-chimique pour une f.e.m. de l'ordre du volt et une concentration du bulk virtuel de l'ordre de la millimole par litre :*

- a) *Profil de la concentration du bulk virtuel, polarisation positive*
- b) *Profil de la pression du bulk virtuel, polarisation positive*
- c) *Profil potentiel électrique macroscopique, polarisation positive*
- d) *Profil de la concentration du bulk virtuel, polarisation négative*
- e) *Profil de la pression du bulk virtuel, polarisation négative*
- f) *Profil du potentiel électrique macroscopique, polarisation négative*

#### ***Quelques commentaires sur les courbes de pression du bulk virtuel***

Les profils des concentrations et potentiel électrique du bulk virtuel ont été commentés au paragraphe IV.3.4. Pour ce qui est du potentiel électrique macroscopique, la relation (4.042) devient, lorsque la force électromotrice appliquée est de l'ordre du volt, en première approximation l'équation (4.045) qui explique l'allure linéaire des profils correspondants (cf. profils D.01c, D.01f, D.02c, D.02f, D.03c et D.03 f). Il a en outre été montré que les profils chimiques pouvaient être approchés par la formule semi-analytique (4.049).

Considérons le comportement de la pression du bulk virtuel lorsqu'une force électromotrice de l'ordre du volt est imposée au système. Nous avons indiqué dans le chapitre quatrième, et mis en évidence dans le dernier chapitre, que les phénomènes hydrauliques observés lors d'essais réels d'électro-osmose dépendaient grandement des changements

physico-chimiques au niveau du matériau argileux. Les résultats fournis par les trois figures précédentes ne doivent donc en aucun cas être considérés comme réalistes. Ils mettent toutefois en évidence la complexité des phénomènes de couplages, puisque les comportements hydrauliques peuvent être totalement inversés lorsque les conditions électriques ou chimiques sont changées.

Pour discuter des différents effets, nous rappelons que l'effet hydraulique est très faible devant l'effet osmotique qui est d'autant plus faible devant l'effet électro-osmotique que la force ionique est élevée (cf. figure 3.11).

Aux fortes concentrations, l'effet osmotique est plutôt faible et c'est la pression du bulk qui compense les fluctuations de la vitesse dues aux petites variations du potentiel électrique. La perméabilité hydraulique étant petite devant la perméabilité électro-osmotique (conformément à la figure 3.07), les variations de la pression est alors importante (plusieurs centaines de milliers de pascals, voir profils D.01b et D.01e) Inversement, l'effet osmotique étant plus fort aux faibles concentrations, c'est lui qui assure la compensation des fluctuations de la vitesse dues aux petites variations du potentiel électrique. Par suite, les variations de la pression du bulk sont amoindries (cf. profils D.03b et D.03e).

L'amplitude de la réponse hydraulique est donc tributaire du niveau de concentration du bulk. Ce dernier semble aussi prépondérant vis-à-vis la nature du phénomène hydraulique qui peut se traduire par une succion ou une surpression, c'est-à-dire des phénomènes de consolidation électrocinétique ou de gonflement.

Pour une valeur de concentration du bulk virtuel donnée, le comportement de la pression du bulk virtuel s'inverse lorsque la polarité du générateur est changée. Ainsi un renversement des profils D.01b, D.02b et D.03b aboutit à l'allure des profils D.01e, D.02e et D.03e. Les commentaires proposés pour une polarisation donnée doivent ainsi être inversés pour traiter le cas de la polarisation inverse. Nous nous contentons de ce fait d'étudier le cas de la polarisation négative (disposition correspondant aux essais de dépollution électrocinétiques).

Aux fortes concentrations, une forte surpression est visible (cf. figure D.01e) tandis qu'aux faibles concentrations, c'est une faible succion qui apparaît (cf. figure D.03e). Sur une plage intermédiaire de concentrations (autour de  $10^{-2}$  mol/l), nous observons ces deux types de comportement à la fois (cf. figure D.02e).

Encore une fois, nous insistons sur le fait que notre modèle est ici trop grossier et qu'il ne permet pas de retranscrire la réalité de divers essais expérimentaux (ainsi nous attendrions plutôt un phénomène de consolidation électrocinétique aux fortes concentrations, conformément aux courbes expérimentales de la figure 5.10 par exemple).

C'est ce constat qui nous a poussé à chercher à sophistiquer notre modèle, et qui nous a amené à intégrer les effets de pH dans le dernier chapitre.





## Références bibliographiques

**Acar, Y.B., Alshawabkeh, A.N., 1993.** *Principles of Electrokinetic Remediation.* Environ. Sci. Technol., 27, 2638-2647.

**Acar, Y.B., Gale, R.J., Alshawabkeh, A.N., Marks, R.E., Puppala, S., Bricka, M., Parker, R., 1995.** *Electrokinetic remediation : Basics and technology status.* J. Hazard. Mater., 40, 117-137.

**Alshawabkeh, A.N., Acar, Y.B., 1992.** *Removal of contaminants from soils by electrokinetics : a theoretical treatise.* J. Envir. Sci. Health, A, 27, 1835-1861.

**Alshawabkeh, A.N., Acar, Y.B., 1996.** *Electrokinetics remediation. II. Theoretical Model.* J. Geotech. Eng., 122, 186-196.

**Alshawabkeh, A.N., Sheahan, T.C., Wu X., 2004.** *Coupling of electrochemical and mechanical processes in soils under DC fields.* Mech. Mater., 36, 453-465.

**Anandarajah, A., 1997.** *Influence of Particle Orientation on One-Dimensional Compression of Montmorillonite.* J. Colloid Interf. Sci., 194, 44-52.

**Anandarajah, A., Chen, J., 1994.** *Double-Layer Repulsive Force between Two Inclined Platy Particles According to the Gouy-Chapman Theory.* J. Colloid Interf. Sci., 168, 111-117.

**Andra, 2001.** *Stockage géologique profond : des éléments pour comprendre.* Résumé du « Dossier 2001 Argile », Collection Les Références, édité par l'Andra.

**Angulo, R., 1989.** *Caractérisation hydrodynamique de sols déformables partiellement saturés : étude expérimentale à l'aide de la spectroscopie gamma double-source.* Thèse de l'INPG.

**Angulo, R., Gaudet, J.-P., Thony, J.-L., Vauclin, M., 1990.** *Conductivité hydraulique d'un milieu poreux partiellement saturé, déformable. II. Résultats expérimentaux.* C. R. Acad. Sci. Paris, 310, 341-345.

**Angulo, R., Gaudet, J.-P., Thony, J.-L., Vauclin, M., 1993.** *Détermination expérimentale des caractéristiques hydrodynamiques d'un sol gonflant non saturé pour la modélisation des écoulements.* Rev. Franç. Géotech., 62, 49-57.

- Auriault, J.L., 1991.** *Heterogeneous medium. Is an equivalent macroscopic description possible ?* Int. J. Eng. Sci., 29, 785-795.
- Auriault, J.L., Adler, P.M., 1995.** *Taylor dispersion in porous media : Analysis by multiple scale expansions.* Adv. Water Resour., 18, 217-226.
- Avena, M.J., De Pauli, C.P., 1996.** *Modeling the interfacial properties of an amorphous aluminosilicate dispersed in aqueous NaCl solutions.* Colloid Surf. A, 118, 75-87.
- Avena, M.J., De Pauli, C.P., 1998.** *Proton Adsorption and Electrokinetics of an Argentinean Montmorillonite.* J. Colloid Interf. Sci., 202, 195-204.
- Ayorinde, O.A., 1983.** *Application of dual-energy gamma-ray technique for non-destructive soil moisture and density measurements during freezing.* J. Energ. Resour. Techn., 105, 38-42.
- Bailey, S.W., 1980.** *Summary of recommendations of AIEPEA nomenclature committee.* Clay Miner., 15, 85-93.
- Bailey, S.W., Brindley, G.W., Johns, W.D., Martin, R.T., Ross, M., 1971a.** *Summary of national and international recommendations on clay mineral nomenclature 1969-70 CMS Nomenclature Committee. Clay Mineral Society Report of nomenclature committee 1969-70.* Clays Clay Miner., 19, 129-132.
- Bailey, S.W., Brindley, G.W., Johns, W.D., Martin, R.T., Ross, M., 1971b.** *Clay Mineral Society Report of nomenclature committee 1969-70.* Clays Clay Miner., 19, 132-133.
- Baker, J.C., Grabowska-Olszewska, B., Uwins, P.J.R., 1995.** *ESEM study of osmotic swelling of bentonite from Radziokow (Poland).* Appl. Clay Sci., 9, 465-469.
- Barataud, F., 1997.** *Analyse physique des transferts hydriques dans un sol forestier à plusieurs échelles spatiales.* Thèse de L'INPL.
- Barataud, F., Stemmlen, D., Moyne, C., 1996.** *Identification of the hydraulic diffusivity of a soil by inverse method with dual-energy gamma ray attenuation measurements.* In Parameters Identification and Inverse Problems in Hydrology, Geology and Ecology, Gottlieb and DuChateau eds., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 123-132.
- Barataud, F., Stemmlen, D., Moyne, C., 1999.** *Measurement of soil water diffusivity of an undisturbed forest soil using dual-energy gamma radiation technique.* Soil Sci., 164, 493-502.
- Barbour, S.L., Fredlung, D.G., 1989.** *Mechanisms of osmotic flow and volume change in clay soils.* Can. Geotech. J., 26, 551-562.
- Beall, G.W., 2003.** *The use of organo-clays in water treatment.* Appl. Clay Sci., 24, 11-20.
- Beckett, S., 1951.** *Molloy.* Ed. de Minuit, Paris.
- Beddiar, K., 2001.** *Sur certains aspects des couplages dans les milieux poreux électrisés. Application à l'électro-osmose dans les argiles.* Thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Beddiar, K., Berthaud, Y., Dupas, A., 2002.** *Vérification expérimentale de la relation de réciprocité d'Onsager pour l'électro-osmose et l'électro-filtration dans une argile naturelle.* C.R. Mécanique, 330, 893-898.
- Bennethum, L.S., Cushman, J.H., 1996a.** *Multiscale, Hybrid mixture theory for swelling systems – I : Balance laws.* Int. J. Eng. Sci., 34, 125-145.

- Bennethum, L.S., Cushman, J.H., 1996b.** *Multiscale, Hybrid mixture theory for swelling systems – II : Constitutive theory.* Int. J. Eng. Sci., 34, 147-169.
- Bennethum, L.S., Cushman, J.H., 2002a.** *Multicomponent, Multiphase Thermodynamics of Swelling Porous Media with Electroquasistatics : I. Macroscale Field Equations.* Transport Porous Med., 47, 309-336.
- Bennethum, L.S., Cushman, J.H., 2002b.** *Multicomponent, Multiphase Thermodynamics of Swelling Porous Media with Electroquasistatics : II. Constitutive Theory.* Transport Porous Med., 47, 337-362.
- Bennethum, L.S., Cushman, J.H., Murad, M.A., 1996.** *Clarifying mixture theory and the macroscale chemical potential for porous media.* Int. J. Eng. Sci., 34, 1611-1621.
- Bennethum, L.S., Murad, M.A., Cushman, J.H., 1997.** *Modified Darcy's Law, Terzaghi's Effective Stress Principle and Fick's Law for Swelling Clay Soils.* Comput. Geotech., 20, 245-266.
- Bennethum, L.S., Murad, M.A., Cushman, J.H., 2000.** *Macroscale Thermodynamics and the Chemical Potential for Swelling Porous Media.* Transport Porous Med., 39, 187-225.
- Biot, M.A., 1941.** *General Theory of Three-Dimensional Consolidation.* J. Appl. Phys., 12, 155-164.
- Biot, M.A., 1955.** *Theory of Elasticity and Consolidation for a Porous Anisotropic Solid.* J. Appl. Phys., 26, 182-185.
- Biot, M.A., 1977.** *Variational Lagrangian-thermodynamics of noniothermal finite strain mechanics of porous solids and thermomolecular diffusion.* Int. J. Solids Struct., 13, 579-597.
- Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., 1960.** *Transport Phenomena.* Wiley and Sons, New York.
- Bishop, A.W., 1959.** *The Principle of Effective Stress.* Teknisk Ukeblad, 39, 859-863.
- Börgesson, L., Chijimatsu, M., Fujita, T., Nguyen, T.S., Rutvist, L., Jing, L., 2001.** *Thermo-hydro-mechanical characterization of a bentonite-based buffer material by laboratory tests and numerical back analyses.* Int. J. Rock Mech. Min. Sci., 38, 95-104.
- Bors, J., Dultz, S., Riebe, B., 2000.** *Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides I. Adsorption of ionic fission products.* Appl. Clay Sci., 16, 1-13.
- Brandt, F., Bosbach, D., Krawczyk-Bärsch, E., Arnold, T., Bernhard, G., 2003.** *Chlorite dissolution in the acid pH-range : A combined microscopic and macroscopic approach.* Geochim. Cosmochim. Ac., 67, 1451-1461.
- Braudeau, E., 1988.** *Equation généralisée des courbes de retrait d'échantillons de sols structurés.* C. R. Acad. Sci., 307, 1731-1734.
- Brindley, G.W., Pedro, G., 1973.** *Rapport du comité international de nomenclature (A.I.P.E.A.) Madrid-1972.* Bull. Groupe Franç. Argiles, 25, 37-41.
- Brooks, R.H.; Corey, A.T, 1964.** *Hydraulic properties of porous media.* Hydrolog. Pap., Colorado State University, Fort Collins, Colorado, 3, 22-27.
- Caillère, S., Hénin, S., Rautureau, M., 1982a.** *Minéralogie des argiles 1. structure et propriétés physico-chimiques.* INRA et Masson, Paris.
- Caillère, S., Hénin, S., Rautureau, M., 1982b.** *Minéralogie des argiles 2. classification et nomenclature.* INRA et Masson, Paris.

- Calvet, R., 1973.** *Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs.* Ann. agron., 24, 77-133.
- Casagrande, L., 1949.** *Electro-osmosis in soils.* Géotechnique, 1, 159-177.
- CEA, 2002.** *Les recherches pour la gestion des déchets nucléaires, les résultats d'aujourd'hui, les solutions de demain...* Clefs CEA, édité par le Commissariat à l'Énergie Atomique, 46.
- Chemoul, L., Belaribi, N., Perrin, B., Pons, G., 1997.** *Mesure de l'humidité et de la densité des milieux poreux par gammamétrie.* Rev. Franç. Génie Civ., 1, 699-711.
- Chew, S.H., Karunaratne, G.P., Kuma, V.M., Lim, L.H., Toh, M.L., Hee, A.M., 2004.** *A field trial for soft clay consolidation using electric vertical drains.* Geotextiles and Geomembranes, 22, 17-35.
- Coussy, O., 1991.** *Mécanique des milieux poreux.* éd. Technip, Paris.
- Coussy, O., 2004.** *Poromechanics.* éd. Wiley.
- Coussy, O., Dormieux, L., Detournay, E., 1998.** *From mixture theory to Biot's approach for porous media.* Int. J. Solids Struct., 35, 4619-4635.
- Cushman, J.H., 1997.** *The Physics of Fluids in Hierarchical Porous Media : Angstroms to Miles.* Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.
- Cushman, J.H., Bennethum, L.S., Hu, B.X., 2002.** *A primer on upscaling tools for porous media.* Adv. Water Resour., 25, 1043-1067.
- Dangla, P., Fen-Chong, T., Gaulard, F., 2004.** *Modelling of pH-dependent electro-osmotic flows.* C.R. Mécanique, 332, 915-920.
- Decarreau, A., 1990.** *Matériaux argileux : Structure, propriétés et applications.* Société française de Minéralogie et de Cristallographie, Paris.
- Derjaguin, B.V., Churaev, N., Muller, V., 1987.** *Surface Forces.* Plenum Press, New York.
- Derriche, Z., Iguechtal, L., Tas, M., 1999.** *Comportement des ouvrages dans les argiles expansives d'In-Aménas.* Rev. Franç. Géotech., 89, 55-65.
- Djéran-Maigre I., Tessier D., Grunberger D., Velde B., Vasseur G., 1998.** *Evolution of microstructures and of macroscopic properties of some clays during experimental compaction.* Mar. Petrol. Geol., 15, 109-128.
- Donnan, F.G., 1924.** *The theory of membrane equilibrium.* Chem. Rev., 1, 73-90.
- Dormieux, L., Barboux, P., Coussy, O., Dangla, P., 1995.** *A macroscopic model of the swelling phenomenon of a saturated clay.* Eur. J. Mech. A-Solids, 14, 981-1004.
- Dormieux, L., Lemarchand, E., Coussy, O., 2003.** *Macroscopic and Micromechanical Approaches to the Modelling of the Osmotic Swelling in Clays.* Transport Porous Med., 50, 75-91.
- Drever, J.I., Stillings, L.L., 1997.** *The role of organic acids in mineral weathering.* Colloid Surf. A, 120, 167-181.
- Duchaufour, P., 1995.** *Pédologie sol, végétation, environnement.* Masson, Paris.
- Esrig, M.I., 1968.** *Pore pressures, consolidation, and electrokinetics.* J. Soil Mech. and Found., ASCE, 94, 899-921.

- Eykholt, G.R., 1997.** *Development of pore pressures by nonuniform electroosmosis in clays.* J. Hazrd. Mater., 55, 171-186.
- Eykholt, G.R., Daniel, D.E., 1994.** *Impact of system chemistry on electroosmosis in contaminated soil.* J. Geotech. Eng., 120, 797-815.
- Fair, J.C., Osterlé, J.F., 1971.** *Reverse Electrodialyse in Charged Capillary Membranes.* J. Chem. Phys., 54, 3307-3316.
- Gardner, W.R., Campbell, G.S., Callissendorff, C., 1972.** *Systematic and random errors in dual gamma energy soil bulk density and water content measurements.* Proc. Soil Sci. Soc. Am., 36, 393-398.
- Gardner, W.R., Mayhugh, M.S., 1958.** *Some steady state solutions of the unsaturated moisture flow equation with application to evaporation from a water table.* Soil Sci., 85, 228-232.
- Garnier, P., Angulo Jaramillo, R., Dicarlo, D., Bauters, T.W.J., Darnault, C.J.G., Steenhuis, T.S., Parlange, J.Y., Baveye, P., 1998.** *Dual-energy synchrotron X ray measurements of rapid soil density and water content changes in swelling soils during infiltration.* Water resour. res., 34, 2837-2842.
- Gens, A., Alonso, E.E., 1992.** *A framework for the behaviour of unsaturated expansive clays.* Can. Geotech. J., 29, 1013-1032.
- Gérard, F., Ranger, J., Ménétrier, C., Bonnaud, P., 2003.** *Silicate weathering mechanisms determined using soil solutions held at high matric potential.* Chem. Geol., 202, 443-460.
- Giraud, A., 1993.** *Couplages thermo-hydro-mécaniques dans les milieux poreux peu perméables – Application aux argiles profondes.* Thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Gray, D.H., Mitchell, J.K., 1967.** *Fundamentals aspects of electro-osmosis in soils.* J. Soil Mech. Found. Div., A.S.C.E., 93, 209-236.
- Grim, R.E., 1953.** *Clay mineralogy.* Mc Graw-Hill Book Company, New York.
- Gross, R.J., Osterlé, J.F., 1968.** *Membrane Transport Characteristics of Ultrafine Capillaries.* J. Chem. Phys., 49, 228-234.
- Grundl, T., Michalski, P., 1996.** *Electro-osmotically driven water flow in sediments.* Water Ressour., 30, 811-818.
- Gu, W.Y., Lai, W.M., Mow, V.C., 1997.** *A triphasic analysis of negative osmotic flows through charged hydrated soft tissues.* J. Biomech., 30, 71-78.
- Gu, W.Y., Lai, W.M., Mow, V.C., 1998.** *A mixture theory for charged-hydrated soft tissues containing multi-electrolytes : Passive transport and swelling behaviors.* J. Biomech. Eng., 120, 169-180.
- Güven, N., 1988.** *Smectites.* Reviews in Mineralogy, 19, 497-559.
- Hassanizadeh, S.M., Gray, W.G., 1979a.** *General conservation equations for multiphase systems. 1. Averaging procedure.* Adv. Water Ressour., 2, 131-144.
- Hassanizadeh, S.M., Gray, W.G., 1979b.** *General conservation equations for multiphase systems. 2. Mass, momenta, energy, and entropy equations.* Adv. Water Ressour., 2, 191-208.
- Hassanizadeh, S.M., Gray, W.G., 1980.** *General conservation equations for multiphase systems. 3. Constitutive theory for porous media.* Adv. Water Ressour., 3, 25-40.

- Heidug, W.K., Wong, S.W., 1996.** *Hydration Swelling of Water-Absorbing Rocks: a Constitutive Model.* Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech., 20, 403-430.
- Hofmann, U., Endell, K., Wilm, D., 1933.** *Kristalstruktur und Quellung von Montmorillonit.* Z. Kristallogr., 86, 340-348.
- Hornung, U., 1997.** *Homogenization and Porous Media.* Springer-Verlag, New York.
- Hunter, R.J., 1981.** *Zeta Potential in Colloid Science : Principles and Applications.* Academic Press, New York.
- Hunter, R.J., 2001.** *Foundations of Colloid Science.* Oxford University Press, New York.
- Huyghe, J.M., Janssen, J.D., 1997.** *Quadriphasic mechanics of swelling incompressible porous media.* Int. J. Engng. Sci., 35, 793-802.
- Israelachvili, J., 1991.** *Intermolecular and Surface Forces.* Academic Press, New York.
- Jozefaciuk, G., Muranyi, A., Alekseeva, T., 2002.** *Effect of extreme acid and alkali treatment on soil variable charge.* Geoderma, 109, 225-243.
- Kafka, F., Kuper, P., 2004.** *La métamorphose et autres récits.* Ed. Rackham, Montreuil.
- Kim, D.J., Angulo Jaramillo R., Vauclin M., Feyen J., Choi S.I., 1999.** *Modeling of soil deformation and water flow in a swelling soil.* Geoderma, 92, 217-238.
- Kim, D.J., Diels, J., Feyen, J., 1992.** *Water movement associated with overburden potential in a shrinking marine clay soil.* J. Hydrol., 133, 179-200.
- Knight, J.H., Philip, J.R., 1974.** *Exact solutions in nonlinear diffusion.* J. Eng. Math., 8, 219-227.
- Kraepiel, A.N., Keller, K., Morel, F.M., 1998.** *On the Acid-Base Chemistry of Permanently Charged Minerals.* Environ. Sci. Technol., 32, 2829-2838.
- Kramer, S.N., 1957.** *L'Histoire commence à Sumer.* Arthaud, Paris.
- Lagaly, G., Ziesmer, S., 2003.** *Colloid chemistry of clay minerals : the coagulation of montmorillonite dispersions.* Adv. Colloid Interf. Sci., 100-102, 105-128.
- Lai, W.M., Gu, W.Y., Mow, V.C., 1998.** *On the conditional equivalence of chemical loading and mechanical loading on articular cartilage.* J. Biomech., 31, 1181-1185.
- Lai, W.M., Hou, J., Mow, V.C., 1991.** *A triphasic theory for the swelling and deformation behaviors of articular cartilage.* J. Biomech. Eng., 113, 245-258.
- Landau, L.D., Lifchitz, E.M., 1969.** *Physique Théorique, tome VIII, Electrodynamique des milieux continus.* Ed. Mir, Moscou.
- Langmuir, I., 1938.** *The role of attractive and repulsive forces in the formation of tactoids, thixotropic gels, protein crystals, and coacervates.* J. Chem. Phys., 6, 873-896.
- Lassabatère, T., 1994.** *Couplages hydromécaniques en milieux poreux non saturés avec changement de phase : application au retrait de dessiccation.* Thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Lee, H.-H., Yang, J.W., 2000.** *A new method to control electrolytes pH by circulation system in electrokinetic soil remediation.* J. Hazard. Mater., 77, 227-240.
- Lemaire, T., Moyne, C., Stemmelen, D., 2002a.** *Essai d'imbibition dans une poudre de bentonite.* Bull. G.F.H.N., 48, 135-140.

- Lemaire, T., Moyne, C., Stemmelen, D., 2002b.** *Infiltration experiment in a MX-80 bentonite in oedometric conditions.* In proceedings of the international meeting on "Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement", Andra, Reims, France, 123-124.
- Lemaire, T., Moyne, C., Stemmelen, D., 2003.** *Comportement micromécanique des argiles gonflantes. Partie 2 : Simulation.* Rencontres des GdR MoMas et PARIS, Lyon, présentation en ligne à l'adresse <https://mcs.univ-lyon1.fr/MOMAS/JourneesGdrISTIL/Lemaire.ppt>.
- Lemaire, T., Moyne, C., Stemmelen, D., 2004.** *Imbibition test in a clay powder (MX-80 bentonite).* Appl. Clay Sci., 25, 235-248.
- Lemaire, T., Moyne, C., Stemmelen, D., Murad, M.A., 2002c.** *Electro-chemo-mechanical couplings in swelling clays derived by homogenization : electroviscous effects and Onsager's relations.* Poromechanics II, proceedings of the second Biot conference on poromechanics, Grenoble, France, Auriault et al. eds., Balkema Publishers, Lisse, 489-500.
- Leroy, P., Revil, A., 2004.** *A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals.* J. Colloid Interf. Sci., 27, 371-380.
- Levenston, M.E., Eisenberg, S.R., Grodzinsky, A.J., 1998.** *A variational formulation for coupled physicochemical flows during finite deformations of charged porous media.* Int. J. Solids Struct., 35, 4999-5019.
- Lévy, P., 1987.** *Le paradigme du calcul.* In « D'une science à l'autre », Ed. du Seuil, Paris.
- Lorenz, P.B., 1969.** *Surface conductance and electrokinetic properties of kaolinite beds.* Clays Clay Miner., 40, 644-649.
- Loret, B., Simões, F.M.F., 2004.** *Articular cartilage with intra- and extrafibrillar waters : a chemo-mechanical model.* Mech. Mater., 36, 515-541.
- Low, P.F., 1987.** *Structural Component of the Swelling Pressure of Clays.* Langmuir, 3, 18-25.
- Low, P.F., 1994.** *The clay/water interface and its role in the environment.* Prog. Colloid Polym. Sci., 95, 98-107.
- Luckman, P.F., Rossi, S., 1999.** *The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions.* Adv. Colloid Interf. Sci., 82, 43-92.
- Lyklema, J., 1995.** *Fundamentals of Interface and Colloid Science.* Academic Press, London, 3 vol..
- Lyklema, J., 2003.** *Electrokinetics after Smoluchowski.* Colloid Surf. A, 222, 5-14.
- Mac Garry, D., Malafant, K.W., 1987.** *The analysis of volume change in unconfined units of soil.* Soil Sci. Soc. Am. J., 51, 290-297.
- Madejová, J., Janek, M., Komadel, P., Herbert, H.-J., Moog, H.C., 2002.** *FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems.* Appl. Clay Sci., 20, 255-271.
- Madsen, F.T., 1998.** *Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal.* Clay Miner., 33, 109-129.
- Malusis, M.A., Shackelford, C.D., 2004.** *Explicit and implicit coupling during solute transport through clay membrane barriers.* J. Contam. Hydrol., 72, 259-285.

**Malusis, M.A., Shackelford, C.D., Olsen, H.W., 2003.** *Flow and transport through clay membrane barriers.* Eng. Geol., 70, 235-248.

**Manning, D.A., 1995.** *Introduction to industrial minerals.* Chapman and Hall, Cambridge University Press.

**Mansour, A., Amahmid, A., Hasnaoui, M., Bourich, M., 2004.** *Soret effect on double-diffusive multiple solutions in a square porous cavity subject to cross gradients of temperature and concentration.* Int. Comm. Heat Mass Transfer., 31, 431-440.

**Matano, C., 1933.** *On the Relation between the Diffusion-Coefficients and Concentrations of Solids Metals (The Nickel-Copper System).* Jap. J. Phys., 8, 109-113.

**Meyer, S., Delville, A., 2001.** *(N, V, T) Monte Carlo Study of the Electrostatic Forces between Charged Lamellae : Influence of Surface Charge Localization.* Langmuir, 17, 7433-7438.

**Miller, S.E., Low, P.F., 1990.** *Characterization of the Electrical Double Layer of Montmorillonite.* Langmuir, 6, 572-578.

**Mitchell, J.K., 1991.** *Conduction phenomena : from theory to geotechnical practice.* Géotechnique, 41, 299-340.

**Mitchell, J.K., 1993.** *Fundamental of Soil Behavior.* Wiley & Sons, New York.

**Montes-H, G., Duplay, J., Martinez, L., Mendoza, C., 2003a.** *Swelling–shrinkage kinetics of MX80 bentonite.* Appl. Clay Sci., 22, 279-293.

**Montes-H, G., Duplay, J., Martinez, L., Geraud, Y., Rousset-Tournier, B., 2003b.** *Influence of interlayer cations on the water sorption and swelling-shrinkage of MX80 bentonite.* Appl. Clay Sci., 23, 309-321.

**Motellier, S., Ly, J., Gorgeon, L., Charles, Y., Hainos, D., Meier, P., Page, J., 2003.** *Modelling of the ion-exchange properties and indirect determination of the interstitial water composition of an argillaceous rock. Application to the Callovo-Oxfordian low-water-content formation.* Appl. Geochem., 18, 1517-1530.

**Mow, V.C., Ateshian G.A., Lai, W.M., Gu, W.Y., 1998.** *Effects of fixed charges on the stress-relaxation behavior of hydrated soft tissues in a confined compression problem.* Int. J. Solids Struct., 35, 4945-4962.

**Moyne, C., Basilico, C., Batsale, J.C., Degiovanni, A., 1991.** *Physical mechanisms during the drying of a porous medium.* In “Theory and applications of transport in porous media”, Ed. Kluwer, Vol. 5, Ch.5, 311-342.

**Moyne, C., Lemaire, T., Stemmelen, D., Murad, M.A., 2002.** *A multiscale approach for the homogenization of clay materials.* In proceedings of the international meeting on “Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement”, Andra, Reims, France, 177-178.

**Moyne, C., Lemaire, T., Stemmelen, D., Murad, M.A., 2003.** *Comportement micromécanique des argiles gonflantes. Partie 1 : Modélisation.* . Rencontre des GdR Momas et PARIS, Lyon, présentation en ligne à l'adresse <https://mcs.univ-lyon1.fr/MOMAS/JourneesGdriSTIL/Moyne.ppt>

**Moyne, C., Murad, M.A., 2001.** *Theoretical and Numerical Methods in homogenization.* IUTAM Symposium on “Theoretical and Numerical Methods in Continuum Mechanics of Porous Materials”, Kluwer Academic Publishers, Stuttgart, Germany, 1999, 329-334.

- Moyne, C., Murad, M.A., 2002a.** *Electro-chemo-mechanical couplings in swelling clays derived from a micro/macro-homogenization procedure.* Int. J. Solids Struct., 39, 6159-6190.
- Moyne, C., Murad, M.A., 2002b.** *Macroscopic Behavior of Swelling Porous Media Derived from Micromechanical Analysis.* Transport Porous Med., 50, 127-151.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., 2001.** *Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil : a review.* Eng. Geol., 60, 371-380.
- Murad, M.A., 1999.** *Thermomechanical model of hydration swelling in smectitic clays : I two-scale mixture-theory approach.* Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech., 23, 673-696.
- Murad, M.A., Bennethum, L.S., Cushman, J.H., 1995.** *A Multi-Scale Theory of Swelling Porous Media : I. Application to One-Dimensional Consolidation.* Transport Porous Med., 19, 93-122.
- Murad, M.A., Cushman, J.H., 1996.** *Multiscale flow and deformation in hydrophilic swelling porous media.* Int. J. Engrg. Sci., 34, 313-338.
- Murad, M.A., Cushman, J.H., 1997.** *A Multiscale Theory of Swelling Porous Media : II. Dual Porosity Models for Consolidation of Clays Incorporating Physicochemical Effects.* Transport Porous Med., 28, 69-108.
- Murad, M.A., Cushman, J.H., 2000.** *Thermomechanical theories for swelling porous media with microstructure.* Int. J. Engrg. Sci., 38, 517-564.
- Murad, M.A., Moyne, C., 2002.** *Micromechanical modeling of expansive porous media.* C.R. Mécanique, 330, 865-870.
- Murray, H.H., 2000.** *Traditional and new applications for kaolin, smectite and palygorskite : a general overview.* Appl. Clay Sci., 17, 207-221.
- Nachod, F.C., Schubert, J., 1956.** *Ion exchange technology.* Academic Press, New York.
- Nakano M., Amemiya Y., Fujii K., 1986.** *Saturated and insaturated hydraulic conductivity of swelling clays,* Soil Sci., 141, 1-6.
- Narasimhan, B., Sri Ranjan R., 2000.** *Electrokinetic barrier to prevent subsurface contaminant migration: theoretical model development and validation.* J. Contam. Hydrol., 42,1-17.
- Norrish, K., 1954.** *The swelling of montmorillonite.* Disc. Faraday Soc., 18, 120-134.
- Patankar, S.V., 1980.** *Numerical heat transfer und fluid flow.* Hemisphere Publishing Corporation, New York.
- Perrier, E., Garnier, P., Leclerc, C., 2002.** *ECOUL: an interactive computer tool to study hydraulic behavior of swelling and rigid soils.* Comput. Geosci., 28, 1107-1118.
- Philip, J.R., 1968.** *Kinetics of Sorption and Volume Change in Clay-Colloid Pastes.* Aust. J. Soil Res., 6, 249-267.
- Philip, J.R., 1969a.** *Moisture Equilibrium in the Vertical in Swelling Soils I. Basic Theory.* Aust. J. Soil Res., 7, 99-120.
- Philip, J.R., 1969b.** *Moisture Equilibrium in the Vertical in Swelling Soils II. Applications.* Aust. J. Soil Res., 7, 121-141.
- Philip, J.R., 1969c.** *Early Stages of Infiltration in two- and three-Dimensional Systems.* Aust. J. Soil Res., 7, 213-221.

- Philip, J.R., 1969d.** *Hydrostatics and Hydrodynamics in Swelling Soils*. Water Resour. Res., 143, 1070-1077.
- Philip, J.R., Smiles, D.E., 1969.** *Kinetics of Sorption and Volume Change in three-Component Systems*. Aust. J. Soil Res., 7, 1-19.
- Philipponnat, G., 1991.** *Retrait-gonflement des argiles, proposition de méthodologie*. Rev. Franç. Géotech., 57, 5-22.
- Platten, J.K., Dutrieux, J.F., Chavepeyer G., 2001.** *Evaluation du coefficient Soret par couplage convectif*, XVème Congrès Français de Mécanique, 560-565.
- Push, R., 1987.** *Identification of Na-smectite hydration by use of "humid cell" high voltage microscopy*. Appl. Clay Sci., 2, 343-352.
- Push, R., 1999.** *Microstructural evolution of buffers*. Eng. Geol., 54, 33-41.
- Push, R., Weston, R., 2003.** *Microstructural stability controls the hydraulic conductivity of smectitic buffer clay*. Appl. Clay Sci., 23, 35-41.
- Quirk, J.P., Marcelja, S., 1997.** *Application of Double-Layer Theories to the extensive Crystalline Swelling of Li-Montmorillonite*. Langmuir, 13, 6241-6248.
- Raats, P.A.C., 2001.** *Developments in soil-water physics since the mid 1960s*. Geoderma, 100, 355-387.
- Rolland, S., 2002.** *Transfert hydrique dans des sols argileux gonflants : influence du confinement*. Thèse de l'INPL.
- Rolland, S., Stemmelen, D., Moyne, C., Masrouri, F., 2003.** *Transfert hydrique dans un sol argileux gonflant non saturé : influence du confinement*. Rev. Franç. Géotech., 104, 21-35.
- Rutqvist, J., Börgesson, L., Chijimatsu, M., Kobayashi, A., Jing, L., Nguyen, T.S., Noorishad, J., Tsang, C.-F., 2001.** *Thermohydromechanics of partially saturated geological media: governing equations and formulation of four finite element models*. Int. J. Rock Mech. Min. Sci., 38, 105-127.
- Saichek, R.E., Reddy, K.R., 2003.** *Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from koalin soil*. Chemosphere, 51, 273-287.
- Samson, E., Marchand, J., Robert, J.-L., Bournazel, J.-P., 1999.** *Modelling ion diffusion mechanisms in porous media*. Int. J. Numer. Meth. Eng., 46, 2043-2060.
- Sanchez-Palencia, E., 1980.** *Non -Homogeneous Media and Vibration Theory*. Lectures Notes in Physics, 127, Springer Verlag.
- Sasidhar, V., Ruckenstein, E., 1981.** *Electrolyte Osmosis Through Capillaries*. J. Colloid Interf. Sci., 82, 439-457.
- Sato T., Sakuragi N., Kuwayama T., 1995.** *Characterisation of pore size distribution affected by laboratory consolidation*. Compression and Consolidation of Clayey Soils, Yoshikuni & Kusakabe eds, Balkema Publishers, Rotterdam, 161-164.
- Sato, H., Suzuki, S., 2003.** *Fundamental study on the effect of an orientation of clay particles on diffusion pathway in compacted bentonite*. Appl. Clay Sci., 23, 51-60.
- Sauzéat, E., Guillaume, D., Neaman, A., Dubessy, J., François, M., Pfeiffert, C., Pelletier, M., Ruck, R., Barres, O., Yvon, J., Villieras, F., Cathelineau, M., 2001.** *Caractérisation minéralogique, cristallochimique et texturale de l'argile MX-80*. Rapport ANDRA (ref : C RP OLEM 01-001).

- Schmid, G., 1998.** *Electrochemistry of capillary systems with narrow pores. II. Electroosmosis.* J. Membrane Sci. 150, 159-170.
- Shang, J.Q., 1998.** *Electroosmosis-enhanced preloading consolidation via vertical drains.* Can. Geotech. J., 35, 491-499.
- Shang, J.Q., Lo, K.Y., 1997.** *Electrokinetic dewatering of a phosphate clay.* J. Hazard. Mater., 55, 117-133.
- Shapiro, A.P., Probstein, R.F., 1993.** *Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis.* Envir. Sci. Technol., 27, 283-291.
- Sherwood, J.D., 1994.** *A Model for the Flow of Water and Ions into Swelling Shale.* Langmuir, 10, 2480-2486.
- Sigg, L., Stumm, W., Behra, P., 1992.** *Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement.* Masson, Paris.
- Smiles, D.E., 1974.** *Infiltration into a Swelling Material.* Soil Sci., 117, 140-147.
- Smiles, D.E., 1976.** *On the validity of the theory of flow in saturated swelling materials.* Aust. J. Soil Res., 14, 389-395.
- Smiles, D.E., 1978.** *Transient-and Steady-flow Experiments Testing Theory of Water Flow in Saturated Bentonite.* Soil Sci. Soc. Am. J., 42, 11-14.
- Smiles, D.E., 2000a.** *Material coordinates and solute movement in consolidating clay.* Chem. Eng. Sci., 55, 773-781.
- Smiles, D.E., 2000b.** *Use of material coordinates in porous media solute and water flow.* Chem. Eng. J., 80, 215-220.
- Smiles, D.E., Harvey, A.G., 1973.** *Measurement of Moisture Diffusivity of Wet Swelling Systems.* Soil Sci., 116, 391-399.
- Smiles, D.E., Rosenthal M.J., 1968.** *The Movement of Water in Swelling Materials.* Aust. J. Soil Res., 6, 237-248.
- Smith, D.W., Peters, G.P., 2001.** *Thermodynamics and chemical transport through a deforming porous medium Exploration. Geodynamics Lecture.* In proceedings of "The Chapman Conference on Exploration Geodynamics", Dunsborough, Australia.
- Soler, J.M., 1999.** *Coupled Transport Phenomena in the Opalinus Clay : Implications for Radionuclide Transport.* PSI Bericht 99-07.
- Spiegler, K.S., 1958.** *Transport processes in ionic membranes.* Trans. Faraday Soc., 54, 1408-1428.
- Sposito, G., 1984.** *The surface chemistry of soils.* Oxford University Press, New York.
- Sposito, G., 1998.** *On Points of Zero Charge.* Envir. Sci. Technol., 32, 2815-2819.
- Stumm, W., 1992.** *Chemistry of the solid-water interface : processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems.* Wiley and Sons, New York.
- Swartzen-Allen, S.L., Matijevic, E., 1974.** *Surface and Colloid Chemistry of Clays.* Chem. Rev., 74, 385-400.
- Tabani, P., 1999.** *Transfert hydrique dans des sols déformables.* Thèse de l'INPL.
- Tabani, P., Masrouri, F., Rolland, S., Stemmelen, D., 2001.** *Hydromechanical behavior of a compacted bentonite-silt mixture.* Clay Science for Engineering, Proceedings of the

## Bibliographie

international symposium on suction, swelling, permeability and structure of clays, Shizuoka, Japan, 245-250.

**Taubaso, C., Dos Santos Afonso, M., Torres Sanchez, R.M., 2004.** *Modeling soil surface charge density using mineral composition.* Geoderma, 121, 123-133.

**Temuujin, J., Jadambaa, T., Burmaa, G., Erdenechimeg, S., Amarsanaa, J., MacKenzie, K.J.D., 2004.** *Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia).* Ceram. Int., 30, 251-255.

**Terzaghi, K., Peck, R.B., Mesri, G., 1996.** *Soil Mechanics in Engineering Practice.* John Wiley & Sons, New York.

**Tessier, D., 1984.** Etude expérimentale de l'organisation des matériaux. Thèse de l'Université de Paris VII.

**Thomas, H.R., Cleall, P.J., 1999.** *Inclusion of expansive clay behaviour in coupled thermo hydraulic mechanical models.* Eng. Geol., 54, 93-108.

**Udell, K.S., 1985.** Heat transfer in porous media considering phase change and capillarity-the heat pipe effect. Int. J. Heat Mass Transfer, 26, 485-495.

**Ulm, F.J., Coussy, O., 1998.** *Couplings in early-age concrete : from material modeling to structural design.* Int. J. Solids Struct., 35, 4295-4311.

**van Meerveld, J., Molenaar, M.M., Huyghe, J.M., Baaijens, F.P.T., 2003.** *Analytical Solution of Compression, Free Swelling and Electrical Loading of Saturated Charged Porous Media.* Transport Porous Med., 50, 111-126.

**van Olphen, H., 1977.** *An introduction to Clay Colloid Chemistry.* Wiley Interscience, New York.

**van Olphen, H., 1991.** *Clay Colloid For Clay Technologists, Geologists, and Soil Scientists.* Krieger Publishing Company Krieger Drive, Malabar.

**van Oort, E., 2003.** *On the physical and chemical stability of shales.* J. Petrol. Sci. Eng., 38, 213-235.

**Vandangeon, P., 1992.** *Exemples de sinistres en region parisienne.* Rev. Franç. Géotech., 58, 7-14.

**Vasseur G., Djéran-Maigre I., Grunberger D., Rousset G., Tessier D., Velde B., 1995.** *Evolution of structural and physical parameters of clays during experimental compaction.* Mar. Petrol. Geol., 12, 941-954.

**Wanner, H., Albinsson, Y., Karnland, O., Wieland, E., Wersin, P., Charlet, L., 1994.** *The Acid/Base Chemistry of Montmorillonite.* Radiochim. Acta, 66/67, 157-162.

**Weaver, C.E., 1989.** *Clays, Muds, and Shales.* Developments in Sedimentology 44, Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam.

**Weaver, C.E., Pollard, L.D., 1973.** *The chemistry of clay minerals.* Developments in Sedimentology 15, Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam.

**Whitaker, S., 1977.** *Simultaneous heat, mass and momentum transfer in porous media : a theory of drying.* Adv. Heat Transfer, 13, 119-203.

**Wilde, O., 1892.** *L'Eventail de lady Wintermere.* Ed. Gallimard (année 2000), Paris.

**Wu, W., Li, X., Charlier, R., Collin, F., 2004.** *A thermo-hydro-mechanical constitutive model and its numerical modelling for unsaturated soils.* Comput. Geotech., 31, 155-167.

**Yang, C., Li, D., 1998.** *Analysis of elektrokinetic effects on the liquid flow in rectangular microchannels.* Colloid Surf. A, 143, 339-353.

**Yang, C., Li, D., Masliyah, J.H., 1998.** *Modeling forced liquid convection in rectangular microchannels with elektrokinetic effects.* Int. J. Heat Mass Transfer, 41, 4229-4249.

**Yeung, A.T., 1994.** *Elektrokinetic flow processes in porous media and their applications.* Adv. Porous Med., 2, 309-395.

**Yeung, A.T., Mitchell, J.K., 1993.** *Coupled fluid, electrical and chemical flows in soil.* Géotechnique, 43, 131-134.

**Yong, R.N., Mohamed, A.M.O., 1992.** *A study of particle interaction energies in wetting of unsaturated expansive clay.* Can. Geotech. J., 29, 1060-1070.

**Zhou, Y., Rajapakse, R.K.N.D., Graham, J., 1998.** *A coupled thermoporoelastic model with thermo-osmosis and thermal-filtration.* Int. J. Solids Struct., 35, 4659-4683.

**Zhou, Y., Rajapakse, R.K.N.D., Graham, J., 1999.** *Coupled fields in a deformable unsaturated medium.* Int. J. Solids Struct., 36, 4841-4868.



AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Patrick DANGLA, Chercheur, Laboratoire des Matériaux et Structures du Génie Civil, Ch.  
sur Marne

Monsieur Alfred DELVILLE, Directeur de Recherche, Centre de Recherche sur la Matière Divisée, C

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur LEMAIRE Thibault

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

"Couplages électro-chimio-hydro-mécaniques dans les milieux argileux"

NANCY BF  
2, AVENUE  
FORET-DE  
BOITE POS  
F - 54  
VANCEUVRE

• en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Mécanique et énergétique »

Fait à Vandoeuvre, le 01 décembre 2004

Le Président de l'I.N.P.L.,

L. SCHUFFENECKER



**Mots-clés :** *phénomènes couplés, argiles, analyse multi-échelle, imbibition, gonflement, modélisation, électro-osmose.*

**Résumé :**

L'objet de cette étude est de comprendre les *phénomènes couplés* dont peuvent être le siège les milieux poreux-gonflants comme les *argiles*. Les contributions prises en compte pour analyser les transferts dans de tels minéraux sont de nature électrique, chimique, hydraulique et mécanique.

Dans une première partie nous introduisons des considérations minéralogiques et physico-chimiques des milieux argileux. Un objectif important de ce chapitre est de montrer le rôle crucial de leur microstructure.

Dans une deuxième partie, un essai d'*imbibition* dans une poudre de bentonite MX80 est présenté. La décroissance avec la teneur en eau de la diffusivité hydraulique identifiée est expliquée au moyen d'un modèle à double porosité qui met en évidence la disparition progressive des mésopores en réponse aux effets de *gonflement* à la plus petite échelle. Ainsi une *analyse multi-échelle* est-elle nécessaire pour proprement décrire le comportement des milieux argileux.

Le troisième chapitre expose une telle *modélisation* multi-échelle (basée sur l'homogénéisation périodique). Reposant sur la théorie de la double-couche, elle introduit un concept novateur de solution d'électrolyte virtuelle. Nous fournissons quelques résultats numériques pour une géométrie simple (plaques en vis-à-vis).

Dans la partie suivante, nous exposons des simulations numériques de deux types : la réponse du système à un échelon de concentration et une simulation de l'*électro-osmose*. La fin de ce chapitre met en exergue la nécessité d'intégrer au modèle les effets du pH.

Dans la dernière partie, les échanges surfaciques sont incorporés au modèle afin d'appréhender les rôles du pH et de la force ionique dans le processus électro-osmotique.

**Key-words :** *coupled phenomena, clays, multi-scale analysis, imbibition, swelling, modelling, electro-osmosis.*

**Abstract :**

The aim of this study is to understand *coupled phenomena* that occur in swelling porous materials like *clays*. Electro-chemo-hydro-mechanical contributions are taken into account to analyze transfers in such minerals.

In a first part, an general discussion is proposed to introduce mineralogical and physico-chemical considerations of clayey media. An important objective of this chapter is to show the crucial role of the microstructure.

In a second part is presented an *imbibition* test in a MX80 bentonite powder. The hydraulic diffusivity versus water content curve's decrease is explained thanks to a double porosity model that shows the progressive collapse of mesopores due to *swelling* effects at the microscale. Thus a *multi-scale analysis* is necessary to well describe clayey media behaviour.

The third chapter exposes such a multi-scale *modelling* (periodic homogenization). It is based on the double-layer theory and introduces an innovative concept of virtual electrolyte solution. First numerical results are given in a simple geometry (parallel platelets).

In the next part are proposed numerical simulations of two kinds : response of the system to a chemical gradient and simulation of *electro-osmosis*. The end of this chapter puts into relief the necessity to integrate pH effects in the model.

In the last part, chemical surface exchanges are incorporated in the modelling to understand pH and ionic force roles in electro-osmotic process.