THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers - IC2MP

UFR des sciences fondamentales et appliquées

(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École doctorale : Chimie Écologie Géosciences Agrosciences – Théodore Monod

Secteur de recherche : Structure et évolution de la Terre et autres planètes

Présentée par :

Thomas Dabat

Anisotropie d'orientation des particules des milieux poreux argileux et implication sur la diffusion de l'eau

Directeurs de Thèse :

Éric Ferrage, Fabien Hubert et Emmanuel Tertre

Soutenue le 26 septembre 2019

Membres du jury :

Rapporteur	**Laurent Michot**	Directeur de recherche CNRS, Phénix, Sorbonne Univ.
Rapporteur	**Michaël Descostes**	Ingénieur de Recherche HDR, ORANO Mines, Paris
Examinateur	**Erwan Paineau**	Chargé de Recherche CNRS, LPS, Univ. Paris-Sud
Examinateur	**Sébastien Savoye**	Ingénieur de Recherche HDR, CEA, Saclay
Examinateur	**Patricia Patrier**	Professeure des Universités, IC2MP, Univ. Poitiers
Membre	**Éric Ferrage**	Directeur de Recherche CNRS, IC2MP, Univ. Poitiers
Membre	**Fabien Hubert**	Maître de conférences, IC2MP, Univ. Poitiers
Membre	**Emmanuel Tertre**	Professeur des Universités, IC2MP, Univ. Poitiers

Résumé

Les minéraux argileux sont omniprésents à la surface de la Terre. Leur forme plaquettaire et leur taille le plus souvent (sub)micrométrique en font des composants influençant, entre autres, la perméabilité et la capacité d'échange ionique des sols et des roches. L'étude des milieux poreux argileux est ainsi d'importance notamment pour l'exploitation et la préservation de ressources naturelles, le suivi de polluants ou encore le stockage de CO_2. Si les propriétés physico-chimiques des surfaces argileuses contrôlent les processus d'adsorption-désorption de l'eau et des ions, la porosité et l'anisotropie du réseau poral gouvernent les processus de diffusion au sein des milieux poreux argileux. Dans ce contexte, le travail présenté dans ce mémoire de thèse se focalise sur la caractérisation de l'orientation des particules argileuses, et son influence sur l'anisotropie des propriétés de diffusion de l'eau dans le réseau poral.

Une première partie de ce manuscrit regroupe des analyses systématiques de l'organisation des particules argileuses dans des milieux poreux modèles et naturels variés. Tout d'abord, une étude de milieux poreux modèles simulés et expérimentaux composés de disques sédimentés, monodisperses en taille, a mis en évidence une relation simple entre l'anisotropie d'orientation des particules et l'anisotropie de la phase porale. Puis, une étude de l'orientation préférentielle des particules argileuses dans des milieux poreux expérimentaux composés de minéraux argileux purs a été réalisée pour des compositions minéralogiques et des modes de dépôt variés. Une généralisation de la description des fonctions de distribution d'orientation des particules argileuses a été proposée et appliquée avec succès à trois milieux poreux naturels. Ces résultats visent ainsi à faciliter la prise en compte de l'orientation préférentielle des particules argileuses dans la description géométrique des milieux poreux argileux.

La seconde partie de ce mémoire de thèse tente de faire le lien entre l'anisotropie de la phase solide, telle que décrite précédemment par l'orientation préférentielle des particules, et les prédictions de diffusion de l'eau dans ces milieux poreux argileux. Une première étude couplant des simulations numériques et des mesures expérimentales a été réalisée pour des milieux de kaolinite ayant des anisotropies contrastées, tout autre paramètre égal par ailleurs (porosité du milieu, taille et forme des particules). Les résultats montrent une évolution d'un facteur 2 du coefficient de diffusion de l'eau dans la direction longitudinale par rapport à l'axe de compaction et une évolution de l'anisotropie de diffusion d'une valeur de 1 (isotrope) à environ 5 (le plus anisotrope mesuré). Des mesures complémentaires ont ensuite permis d'établir une loi d'Archie modifiée prédisant le coefficient de diffusion de l'eau à partir du couple porosité/orientation des particules pour une gamme de porosité de 30 à 60%. Ces résultats visent à faciliter la prise en compte de l'orientation des particules argileuses dans les modèles de diffusion macroscopique de l'eau. En parallèle, l'influence d'un gradient de salinité et les rôles des porosités interfoliaire et interparticulaire sur la dynamique de l'eau et des ions Na^+ et Cl^- au sein de milieux de vermiculites (milieu chargé à double porosité) ont été analysés pour des organisations de particules connues.

Mots clés : milieux poreux argileux ; anisotropie ; orientation des particules ; diffusion de l'eau ; diffraction des rayons X ; simulation

Abstract

Clay minerals are ubiquitous at the surface of the Earth and can influence, among other properties, the permeability and the ionic exchange properties of soils and rocks due to their platy shape and their most often (sub)micrometric size. Thus, studying clay porous media is of prime importance for different research fields such as: the exploitation and conservation of natural resources, the tracking of pollutants or CO_2 storage. While the physicochemical properties of the surface of clay minerals control the adsorption-desorption mechanisms of water and ions, it is the porosity and the anisotropy of the poral network that govern diffusion phenomenon within clay porous media. In this respect, the work presented in the following doctoral thesis focuses on the characterization of clay particle orientation and its influence on anisotropic diffusion properties of water in the associated pores.

A first part of this manuscript gathers systematic structural analyses of various model and natural samples. One study presents the analysis of experimental and simulated stackings made from sedimented discs with a unique particle size. Results underlined a simple correlation between the particle orientation anisotropy and the poral network anisotropy. Then, another study was performed on experimental media made of pure clay minerals for various mineralogical compositions and various preparation methods. Based on this data, a reference function was proposed to describe the experimental orientation distribution functions and was successfully applied to three natural porous media. These results aim to facilitate and improve the description of the preferential orientation of clay particles as part of a geometrical characterization of clay porous media.

A second part of this manuscript try to describe the link between the anisotropy of the solid phase, previously characterize by the particle orientation, and the prediction of water diffusion coefficients in these clay porous media. A study using both simulated and experimental media was performed on kaolinite porous media presenting contrasted anisotropy and with all other parameters held equal (porosity of the medium, size and shape of particles). Results show a variation of water diffusion coefficients with a factor 2 in the longitudinal direction, compared to the compaction axis, and an anisotropic diffusive ratio varying from 1 (isotropic) to almost 5 (most anisotropic medium analyzed). Then, complementary measures allowed establishing a modified version of Archie's law that predicts water diffusion coefficients from the porosity/particle orientation couple for a range of porosity of 30-60%. These results aim to improve the description of the orientational anisotropy of clay particles in macroscopic diffusion models of water. Simultaneously, the influence of a salinity gradient and the roles of interparticular and interfoliar porosities are discussed for the diffusion of water, Na^+, and Cl^- within vermiculite media (charged media with double porosity) for known structural organizations.

Keywords: clay porous media; anisotropy; particle orientation; water diffusion; X-ray diffraction; simulation

Remerciements

Ce mémoire de thèse est le fruit d'une multitude de collaborations scientifiques et de rencontres humaines. C'est pourquoi je tiens à remercier ici toutes les personnes ayant permis l'aboutissement de ce projet et toutes celles qui m'ont soutenu dans cette aventure. Si je devais résumer ces trois dernières années, je pourrais les décrire comme étant un moment charnière de ma vie, autant sur le plan personnel que professionnel, et les qualifierais d'enrichissantes, mémorables et intenses.

Mes premiers remerciements vont bien sûr à Éric Ferrage, mon directeur de thèse, qui m'a non seulement donné l'opportunité de faire cette thèse, mais qui s'est ensuite systématiquement rendu disponible pour que je puisse découvrir le monde de la recherche dans les meilleures conditions. Merci notamment pour ta patience, ton écoute et pour toutes ces discussions qui ont sues me motiver et me rassurer au besoin. Merci également d'avoir fait l'effort, pas évident, de chercher à mettre en place le meilleur mode de fonctionnement possible entre nous deux. J'en profite pour remercier ensuite Fabien Hubert et Emmanuel Tertre, mes co-directeurs de thèse, pour leur disponibilité sans faille et pour leur grande implication dans ce projet. À vous trois, ce fut un plaisir d'apprendre de vos spécialités respectives et de travailler à l'interface de vos approches. Merci également d'avoir préparé un sujet de recherche solide et de m'avoir donné tous les moyens techniques pour l'explorer dès mon arrivée et pour le faire évoluer au mieux pendant ces trois années.

Je n'oublie pas mes deux maîtres de stage de M1 puis de M2, respectivement Fabien Hubert et Bruno Lanson, qui m'ont formé, m'ont fait découvrir l'univers passionnant des minéraux argileux (à moi qui baignais alors dans le béton) et qui m'ont donné l'envie de réaliser cette thèse. Merci à vous deux.

Ensuite, je tiens à remercier tous les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail de thèse et en particulier Laurent Michot et Michaël Descostes pour avoir accepté de relire l'intégralité du manuscrit en tant que rapporteurs.

Sur le plan scientifique, il me reste à saluer tous mes collaborateurs. Commençons par mon laboratoire d'accueil, IC2MP à Poitiers. Merci à Brian Grégoire et Baptiste Dazas pour vos relectures précieuses, merci à Arnaud Mazurier, Claude Laforest, Céline Boissard, Claude Veit, Natalie Dauger et Claude Fontaine pour m'avoir formé et guidé sur le plan technique et enfin un merci tout particulier à Alain Meunier pour ton enthousiasme indéfectible et pour toutes ces discussions informelles autour de multiples cafés. Mention spéciale pour mes co-auteurs : merci Arnaud pour ta contribution essentielle en microtomographie dans le cadre de mon premier article, merci à Claude Laforest pour m'avoir aidé à développer le protocole d'imprégnation et de découpe des milieux poreux argileux sur lequel s'appuie le cœur de la thèse et enfin merci à Brian et Baptiste pour votre implication dans le développement scientifique et l'écriture de plusieurs articles.

Je remercie également mes co-auteurs hors IC2MP : Erwan Paineau et Pascale Launois (LPS, Orsay) pour m'avoir permis d'effectuer des mesures d'orientation des particules argileuses, Alfred Delville et Patrice Porion (ICMN, Orléans) pour vos expériences de diffusion

par RMN-GCP au sein de mes milieux poreux (et pour votre patience pour expliquer simplement cette technique complexe) et Sébastien Savoye (L3MR, CEA-Saclay) pour nos expériences parallèles de diffusion à travers mes milieux poreux et pour la possibilité de mesurer la diffusion de HDO au L3MR. Je tiens à souligner le plaisir que j'ai eu à collaborer avec vous 5 tout au long de ma thèse et vous remercie pour votre passion, votre transmission du savoir et votre bonne humeur à tous.

Sur le plan personnel, merci à toute l'équipe qui m'a fait me sentir intégré dès la 1ère année de thèse. Le prix à payer était une addiction au café à force d'être attiré par les éclats de rire (certains plus reconnaissables que d'autres) en salle de repos. Un merci également à tous les chercheurs et doctorants que j'ai rencontré sur ma route, en laboratoire et en congrès (notamment au GFA dans une atmosphère bienveillante), et que je ne citerai pas de manière exhaustive. Une pensée toute particulière pour Marine Bonnet, Jérémie Aubineau et Grâce Guiyeligou, mes frères et sœurs d'armes, qui ont partagé ma vie au labo (et dans les bars) pendant ces trois années. De même, merci à ma promo du master argile et notamment à Héloïse Verron, Nicolas Tricot, Gaël Cherfallot, Suzanne Forestier et Maxime Comby. Mention spéciale à Fabien Baron, Jean-Cristophe Viennet et Valentin Robin pour m'avoir intégré au laboratoire dès mon stage de master 1, et à Armance Jouteau pour les séances de yoga. Ma thèse aurait été bien moins sympathique sans votre soutien à tous.

Enfin un gros merci à ma mère pour m'avoir toujours soutenu dans mes études tortueuses et plus globalement à ma famille et à ma belle-famille pour leurs encouragements répétés (malgré leur incrédulité quand je tentais d'expliquer mon sujet). Et le meilleur pour la fin comme on dit, merci à toi Paul pour m'avoir supporté au quotidien et m'avoir apporté la stabilité nécessaire pour que cette thèse se passe le plus sereinement possible.

Table des matières

Introduction générale 1

Chapitre I : Matériels et méthodes 5

I.1. Description des minéraux argileux 5

I.1.1. Structures et classification des minéraux argileux 5

I.1.2. Description multi-échelle des milieux poreux argileux 9

I.2. Réalisation de milieux poreux argileux expérimentaux 12

I.2.1. Origine et traitement des minéraux argileux 12

I.2.2. Réalisation de milieux poreux à anisotropies variées 14

I.2.3. Induration et découpe des milieux poreux 16

I.3. Analyse de l'orientation préférentielle des particules argileuses 19

I.3.1. Principe des fonctions de distribution d'orientation 19

I.3.2. Mesure de l'anisotropie d'orientation des particules argileuses par DRX-2D 21

I.3.3. Calculs des moments des distributions d'orientation : les paramètres d'ordre 25

I.4. Analyses de la diffusion de l'eau et d'ions au sein de milieux poreux argileux 26

I.4.1. Expériences de through-diffusion 28

I.4.2. Mesures par RMN à gradients de champ magnétique pulsés 33

Chapitre II : Anisotropie des milieux poreux argileux : rôle de l'orientation des particules 37

II.1. Milieux modèles simulés et expérimentaux composés de disques 40

Article I : Dabat, T., Mazurier, A., Hubert, F., Tertre, E., Grégoire, B., Dazas, B., Ferrage, E., 2018. Mesoscale Anisotropy in Porous Media Made of Clay Minerals. A Numerical Study Constrained by Experimental Data. Materials 11, 1972. 40

II.2. Milieux expérimentaux composés de minéraux argileux 59

Article II : Dabat, T., Hubert, F., Paineau, E., Launois, P., Laforest, C., Grégoire, B., Dazas, B., Tertre, E., Delville, A., Ferrage, E. A general orientation distribution function for clay-rich media. En révision. 59

Chapitre III : Effet de l'organisation des particules et d'un gradient de salinité sur la diffusion de traceurs dans les milieux poreux argileux 76

III.1. Diffusion de l'eau à travers des milieux poreux à anisotropie contrastée 80

Article III : Dabat, T., Porion, P., Hubert, F., Paineau, E., Dazas, B., Grégoire, B., Tertre, E., Delville, A., Ferrage, E. Influence of preferred orientation of clay particles on the diffusion of water in kaolinite porous media at constant porosity. Soumis. 80

III.2. Effet d'un gradient de salinité sur la diffusion d'eau et d'ions à travers des milieux argileux à double porosité 103

III.2.1 Contexte et état de l'art 104

III.2.2 Récapitulatif des milieux analysés 105

III.2.3 Diffusion des traceurs au sein de milieux poreux de kaolinite 108

III.2.4 Diffusion des traceurs au sein de milieux poreux de vermiculite 109

III.2.5 Bilan des expériences de through-diffusion 115

III.3. Extension de la loi d'Archie au couple porosité/anisotropie d'orientation des particules pour la prédiction de la diffusion de l'eau dans des milieux poreux argileux. 117

III.3.1 Contexte 117

III.3.2 Récapitulatif des mesures de coefficient de diffusion de l'eau 118

III.3.3 Calcul de la loi d'Archie modifiée prenant en compte la porosité interparticulaire et l'orientation des particules 119

III.3.4 Évaluation du rôle de la porosité interfoliaire 121

Conclusions générales et perspectives 124

Références 127

Annexe 1 : 143

Article IV : Tertre, E., Savoye, S., Hubert, F., Prêt, D., Dabat, T., Ferrage, E., 2018. Diffusion of Water through the Dual-Porosity Swelling Clay Mineral Vermiculite. Environ. Sci. Technol. 52, 1899–1907. 143

Annexe 2 : 144

Article V : Porion, P., Ferrage, E., Hubert, F., Tertre, E., Dabat, T., Faugère, A.M., Condé, F., Warmont, F., Delville, A., 2018. Water Mobility within Compacted Clay Samples: Multi-Scale Analysis Exploiting 1H NMR Pulsed Gradient Spin Echo and Magnetic Resonance Imaging of Water Density Profiles. ACS Omega 3, 7399–7406. 144

Introduction générale

Les minéraux argileux sont des constituants clés des milieux naturels à la surface de la Terre et sont systématiquement présents dans les roches sédimentaires et dans les sols (Ito and Wagai, 2017). La structure des minéraux argileux peut être décrite comme l'assemblage de 1 à 2 feuillets tétraédriques (composé principalement de Si et Al) et d'un feuillet octaédrique (composé principalement d'Al, Mg, Fe). Dans la majorité des cas, les particules argileuses sont de taille inférieure au micromètre sont, avec les matières organiques, les constituants des milieux naturels présentant la plus grande surface spécifique (Hassan et al., 2005; Gélinas and Vidal, 2010; Hubert et al., 2012; Marc X Reinholdt et al., 2013; Dias et al., 2013) et sont de ce fait parmi les plus réactifs. De plus, la faible taille des particules argileuses est généralement associée à une porosité de dimension nanométrique et confère aux matériaux riches en minéraux argileux (e.g., argilites) une faible perméabilité. Pour ces raisons, mieux comprendre les capacités d'adsorption et de rétention des éléments des milieux poreux argileux est crucial tant pour (i) l'exploitation et la préservation de ressources naturelles (eau, gaz, pétrole, minerais ; Day and Gilpin, 1909; Pandey et al., 1974; Van der Waarden et al., 1977; De Marsily et al., 2002; Parker et al., 2008; Jacops et al., 2013; Zhai et al., 2014), (ii) le suivi de polluants (e.g., déchets ménagers ou radioactifs ; Czurda and Wagner, 1991; Shackelford, 1991; Altmann et al., 2012; Gu et al., 2014; Dzene et al., 2017; Charlet et al., 2017) et (iii) la capture de CO_2 (Busch et al., 2008a; Kampman et al., 2016a). Par ailleurs, l'abondance et le faible coût des minéraux argileux rendent potentiellement cette ressource attractive pour le développement de nouvelles applications industrielles (matériaux isolants thermiquement, barrières imperméabilisantes, films transparents et flexibles pour les industries agroalimentaire et électronique, applications médicales ; Roehl and Czurda, 1998; Gusev and Lusti, 2001; Lee et al., 2005; Podsiadlo et al., 2007; Carretero and Pozo, 2009; Wang et al., 2010; Aulin et al., 2012; Mahato et al., 2015; Pan et al., 2018).

Quelles soient liées aux milieux naturels ou industriels, les nombreuses applications impliquant des milieux poreux argileux nécessitent une prise en compte de la nature multi-échelle de ces milieux, i.e., des propriétés des feuillets argileux de l'échelle moléculaire jusqu'à l'organisation des particules entre elles. Aux petites échelles, les techniques de diffraction et diffusion (rayons X et neutrons) permettent d'extraire les propriétés structurales des cristaux et de contraindre des modélisations moléculaires afin d'améliorer les connaissances sur la dynamique de l'eau et des ions au sein des feuillets argileux (Hendricks and Fry, 1930; Cebula et al., 1979; Skipper et al., 1989; Delville, 1991; Sposito et al., 1999; Cygan et al., 2009; Ferrage et al., 2010, 2011; Bourg and Sposito, 2011; Michot et al., 2012; Holmboe and Bourg, 2014; Greathouse et al., 2015, parmi d'autres). Pour décrire les milieux poreux argileux, il est nécessaire de considérer en plus (i) l'hétérogénéité de taille et de forme des particules argileuses, (ii) l'organisation de ces particules argileuses entre elles et (iii) la distribution spatiale des particules argileuses et des autres types de minéraux. Du fait de la forme plaquettaire des

particules argileuses, ces dernières peuvent s'orienter dans une direction préférentielle et rendre ainsi anisotropes les propriétés de transfert de l'eau et des ions dans le réseau poral. Ce phénomène, décrit dans ce travail de thèse par l'anisotropie d'orientation des particules argileuses, peut être associé dans la littérature à la notion de texture des matériaux argileux (Tchalenko, 1968; A Manceau et al., 1998; Kocks et al., 2000; Bunge, 2013, par exemple).

Dans le milieu naturel, l'orientation préférentielle des particules argileuses est généralement héritée des conditions géologiques de dépôt et peut être modifiée *a posteriori* par l'application de forces de compaction et/ou de cisaillement (Vasseur et al., 1995; Zhang et al., 1999; Aplin et al., 2006). Dans le cas de matériaux argileux artificiels, le mode de préparation (e.g., compaction, centrifugation, filtration, etc.) est à l'origine d'une grande variabilité dans l'orientation des particules argileuses (Vasseur et al., 1995; Perdigon-Aller et al., 2005; Anne F Runge et al., 2006; Lutterotti et al., 2010a; Carrier et al., 2013). Cette variabilité du degré d'anisotropie d'orientation des particules argileuses peut être décrite quantitativement par diffraction des rayons X (ou des neutrons) mais reste rarement étudiée du fait de la difficulté à obtenir des mesurables sur des matériaux naturels complexes et/ou polyphasiques (Perdigon-Aller et al., 2005; Marco Voltolini et al., 2008; Lutterotti et al., 2010a; Wenk et al., 2010a; Hubert et al., 2013a; H-R Wenk and Vasin, 2017). À ce titre, les simulations tridimensionnelles d'assemblage de particules sous diverses formes (disques, ellipses ou ellipsoïdes) représentent une alternative intéressante pour sonder l'organisation des milieux poreux et ainsi dépasser les limites expérimentales (Tyagi et al., 2013a; Ferrage et al., 2015; Bacle et al., 2016; Ebrahimi et al., 2016; Honorio et al., 2018). En parallèle à l'étude de la phase solide, les techniques d'imagerie (i.e., MET, MEB, tomographie) permettent de décrire la taille et la forme des pores des milieux poreux argileux (Houben and Sadan, 2011; Keller et al., 2014; Hemes et al., 2015; Leu et al., 2016; Gaboreau et al., 2016; Nils R Backeberg et al., 2017; Chen et al., 2018; Takahashi and Tachi, 2019). L'utilisation de ces techniques d'imagerie reste cependant complexe de par la difficulté de caractériser la porosité sur une large gamme d'échelles spatiales et notamment pour les pores de taille nanométrique. Malgré ces difficultés, certains travaux ont montré une corrélation entre l'anisotropie du réseau de pores et celle de l'orientation des particules (Leu et al., 2016; Nils R Backeberg et al., 2017).

Si l'amélioration de la description de l'orientation des particules argileuses est le premier objectif de cette thèse, l'influence de cette organisation des particules sur les propriétés de transfert de l'eau et des ions au sein des milieux poreux argileux sera aussi abordée. Étant donné la petite taille des particules argileuses, les mécanismes de diffusion prédominent généralement sur l'advection dans les milieux poreux riches en argiles (Choi and Oscarson, 1996; Madsen, 1998; Bourg et al., 2003; Charlet et al., 2017a). Ainsi la diffusion de l'eau et des ions (cations, anions) dans les milieux poreux argileux compactés est largement étudiée dans le cadre de pollutions de surface ou du stockage profond de déchets nucléaires (Van Loon et al., 2003; Van Loon and Jackob, 2005; Melkior et al., 2007; González Sánchez et al., 2008; Descostes et al., 2008; Melkior et al., 2009; Glaus et al., 2010; Savoye et al., 2012,

2017; Bestel et al., 2018; Tertre et al., 2018, parmi d'autres). Les modèles de transport macroscopiques de l'eau considérés reposent généralement sur la loi de Fick (Bear, 1972; Sposito et al., 1979; Zhang, 1996; Bourg et al., 2006). Dans ce cadre, de nombreux dispositifs expérimentaux sont disponibles pour la mesure de coefficients de diffusion de traceurs et permettent l'analyse de la quantité de traceurs diffusant sur une période donnée (de l'ordre de l'heure à l'ordre du mois) au sein d'un milieu poreux, parmi lesquels : la through-diffusion (diffusion à travers un milieu), l'in-diffusion (pénétration d'un traceur dans un milieu) et l'out-diffusion (relargage d'un traceur par un milieu). Ces dispositifs permettent d'extraire un coefficient de diffusion dit effectif *De* prenant en compte la globalité du milieu poreux sondé (pores et particules) et défini par la relation (Bourg et al., 2006; Tournassat and Steefel, 2015; Tinnacher et al., 2016) :

$$D_e = \frac{\varepsilon}{G} D_0 \quad (1)$$

Où ε représente la porosité du milieu poreux, D_0 le coefficient du traceur dans l'eau libre (à une température donnée), et G le facteur géométrique du milieu poreux. Ce paramètre G est le plus souvent associé aux propriétés géométriques du réseau de pores (autrement dit la tortuosité et la constrictivité du réseau poral). L'orientation des particules argileuses n'est donc pas prise en compte explicitement, ou bien seulement indirectement par le biais du paramètre G qui est ajusté à partir des données expérimentales. Des expérimentations de diffusion menées parallèlement et perpendiculairement au plan de sédimentation au sein de milieux poreux argileux naturels ont néanmoins permis de mettre en évidence l'anisotropie de diffusion des milieux (Lai and Mortland, 1968; Sato et Suzuki, 2003; Van Loon et al., 2004; García-Gutiérrez et al., 2006; Wenk et al., 2008; Robinet et al., 2012; Jacops et al., 2017).

Malgré le lien probable entre l'orientation préférentielle des particules argileuses et l'anisotropie de diffusion de traceurs, la majorité des études traitant des phénomènes de diffusion se sont principalement focalisées sur l'effet de la porosité en discutant, au mieux, de l'effet de la morphologie du réseau poral (distribution en taille, morphologie et orientation des pores ; Ullman and Aller, 1982; Iversen and Jørgensen, 1993; Boving and Grathwohl, 2001; Rosanne et al., 2003; Sammartino et al., 2003; Van Loon and Jackob, 2005; Leroy et al., 2006; Descostes et al., 2008; Molera and Eriksen, 2009; Van Loon and Mibus, 2015; Charlet et al., 2017; Tertre et al., 2018). Notons cependant les travaux de Wenk et al. (2008) qui ont qualitativement décrit le lien entre l'accentuation de l'orientation préférentielle des particules argileuses et l'augmentation de l'anisotropie de diffusion sur deux argilites. Les travaux de Tyagi et al. (2013) ont également permis de mettre en évidence par simulations numériques l'impact de deux organisations très contrastées en terme d'orientation des particules argileuses sur les propriétés de diffusion de l'eau. Dans ce contexte, le travail de thèse présenté dans ce mémoire vise à mieux appréhender l'influence du couplage porosité/anisotropie d'orientation des particules sur les coefficients de diffusion de l'eau à travers des milieux poreux argileux. Afin de hiérarchiser les différents facteurs contrôlant les propriétés de diffusion de traceurs dans les milieux

poreux argileux, ces deux paramètres organisationnels seront également mis en regard d'autres paramètres pouvant influer sur les propriétés diffusives de l'eau mais aussi des ions Na^+ et Cl^- tels que la présence (i) d'un gradient de salinité, (ii) d'une double porosité (i.e., interparticulaire et interfoliaire), ainsi que (iii) de la variation de la charge foliaire. Pour répondre à ces objectifs le mémoire est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre présente de manière non-exhaustive une description des minéraux argileux utilisés ainsi que les informations méthodologiques et expérimentales nécessaires pour comprendre la démarche suivie et les résultats obtenus au cours de ce travail de thèse.

- Le deuxième chapitre regroupe différents travaux concernant l'étude de l'orientation des particules dans les milieux poreux argileux. Dans une première partie, des milieux modèles simulés et expérimentaux composés de disques permettront d'aborder le lien entre anisotropie d'orientation des particules et anisotropie du réseau poral associé. Dans une seconde partie, cette anisotropie orientationelle des particules sera caractérisée expérimentalement pour une gamme variée de milieux modèles composés de minéraux argileux purs et de milieux argileux naturels. Ce travail tentera ainsi de mieux décrire les distributions d'orientation des particules argileuses au sein de différents environnements.

- Le troisième et dernier chapitre regroupe les travaux visant à faire le lien entre l'organisation des milieux poreux argileux modèles et les propriétés de diffusion de l'eau et des ions. Dans une première partie, l'influence de l'orientation des particules sur les coefficients de diffusion de l'eau pour une porosité constante sera étudiée sur la base d'un couplage entre expérimentations et simulations. Une deuxième section comparera alors l'influence du couple porosité/anisotropie d'orientation des particules sur la diffusion de l'eau et des ions Na^+ et Cl^- à d'autres facteurs (i.e., gradient de salinité au sein du milieu poreux, double porosité et charge foliaire des minéraux argileux). Enfin une dernière partie visera à proposer, sur la base de données simulées, une loi d'Archie permettant de prédire des coefficients de diffusion de l'eau à travers des milieux poreux argileux en fonction du couple porosité/orientation des particules.

Chapitre I : Matériels et méthodes

Ce chapitre rassemble les informations théoriques et pratiques nécessaires à la compréhension de la méthodologie entreprise au cours de cette thèse. Il ouvre sur un résumé des connaissances sur la description des feuillets, des particules et des agrégats de minéraux argileux. Sont abordées ensuite les techniques utilisées pour obtenir les différents milieux poreux argileux analysés dans les chapitres II et III. Puis sont présentées les conventions théoriques et les techniques utilisées au cours de cette thèse pour la mesure de l'orientation des particules argileuses au sein de milieux poreux. Enfin, sont décrites les techniques utilisées pour estimer les coefficients de diffusion de l'eau et d'ions dans les milieux poreux argileux.

I.1. Description des minéraux argileux

Cette section rappelle les éléments fondamentaux de la description des minéraux argileux sur lesquels s'appuie le reste du mémoire de thèse. Précisons que les « minéraux argileux » sont décrits ici au sens minéralogique du terme, c'est-à-dire les minéraux qui, de par leur structure cristalline, peuvent être classés parmi les phyllosilicates. Le terme « argile » au sens granulométrique du terme et décrivant la fraction < 2 µm d'un matériau ne sera pas utilisé. Cette distinction est rappelée dans le glossaire de "The Clay Minerals Society" (2018) (http://www.clays.org/Clay_Glossary.htm).

I.1.1. Structures et classification des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont des « minéraux silicatés en feuillet » appelés phyllosilicates : d'une part, le silicium est l'élément essentiel dans leurs structures cristallines et d'autre part, ils sont composés d'un empilement de feuillets, leur conférant une géométrie lamellaire. Chaque feuillet est composé de 1 à 2 couches tétraédriques et de 1 à 2 couches octaédriques. Les espaces interfoliaires de taille et de composition variables, peuvent accepter des cations et permettent de compenser la charge structurale généralement négative des feuillets. Cette section s'appuie sur l'ouvrage de référence de Brindley and Brown (1980) pour résumer les caractéristiques structurales des minéraux argileux.

Les couches tétraédriques sont composées de tétraèdres dans lesquels 1 cation central (majoritairement Si^{4+} puis Al^{3+}) est coordonné à 4 oxygènes aux extrémités. Pour former une couche ces tétraèdres partagent 1 oxygène basal avec chacun de leurs 3 voisins, faisant apparaitre un plan d'oxygènes à symétrie hexagonale. Au sommet de la couche, le 4^{e} oxygène de chaque tétraèdre reste libre et est appelé oxygène apical (Fig. I.1).

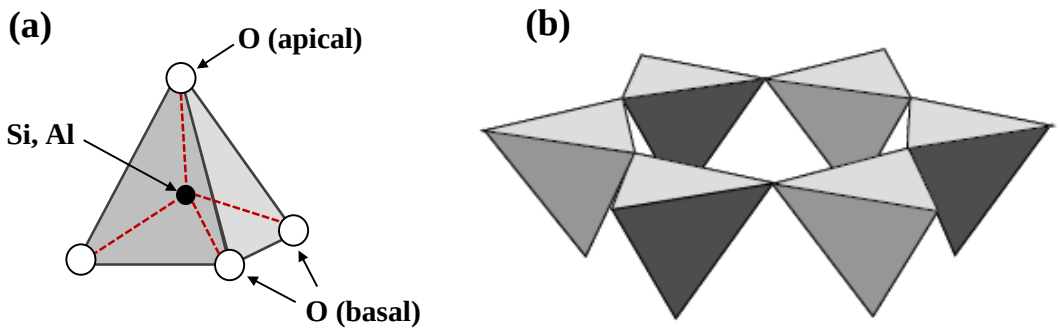


Fig. I.1 : **(a)** Structure d'un tétraèdre. **(b)** Agencement planaire des tétraèdres (Brigatti et al., 2013)

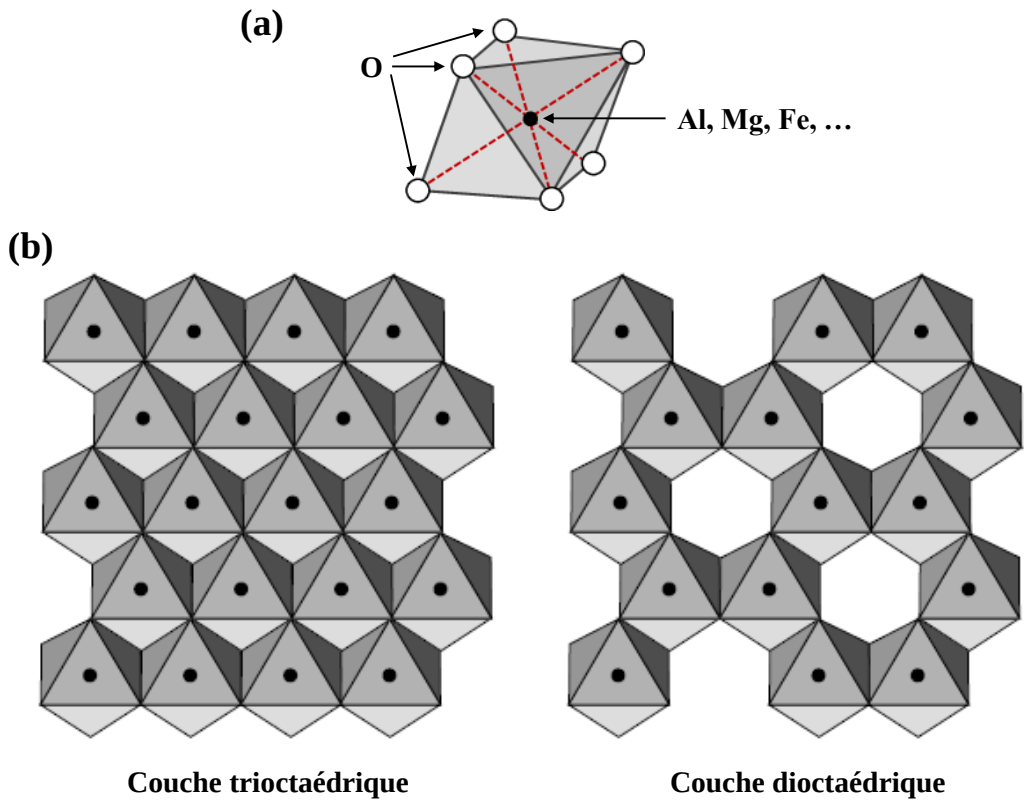


Fig. I.2 : **(a)** Structure d'un octaèdre. **(b)** Agencement planaire des octaèdres (Brigatti et al., 2013).

Les couches octaédriques sont composées d'octaèdres dans lesquels 1 cation central divalent ou trivalent (majoritairement Al^{3+} et Mg^{2+} voire Fe^{3+} et Fe^{2+}) est coordonné à 6 oxygènes aux extrémités. Dans les couches trioctaédriques, les sites de cations sont majoritairement occupés par des bivalents et chaque octaèdre a 6 voisins. Dans les couches dioctaédriques, les sites de cations sont majoritairement occupés par des trivalents et chaque octaèdre a en moyenne 3 voisins, c'est-à-dire que 1 site octaédrique sur 3 est lacunaire afin de se rapprocher de la neutralité du feuillet (Fig. I.2).

Les feuillets composés d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique caractérisent les minéraux argileux de type 1:1 ou TO. Les feuillets composés de deux couches tétraédriques de part et d'autre d'une couche octaédrique sont les minéraux argileux de type 2:1 ou TOT. L'intercalation de feuillets TOT et de couches octaédriques dans les interfoliaires caractérisent les minéraux argileux de type 2:1:1 ou TOT:O. La liaison entre les deux types de couches du feuillet TOT et TO est toujours assurée par les oxygènes apicaux des couches tétraédriques (Fig. I.3).

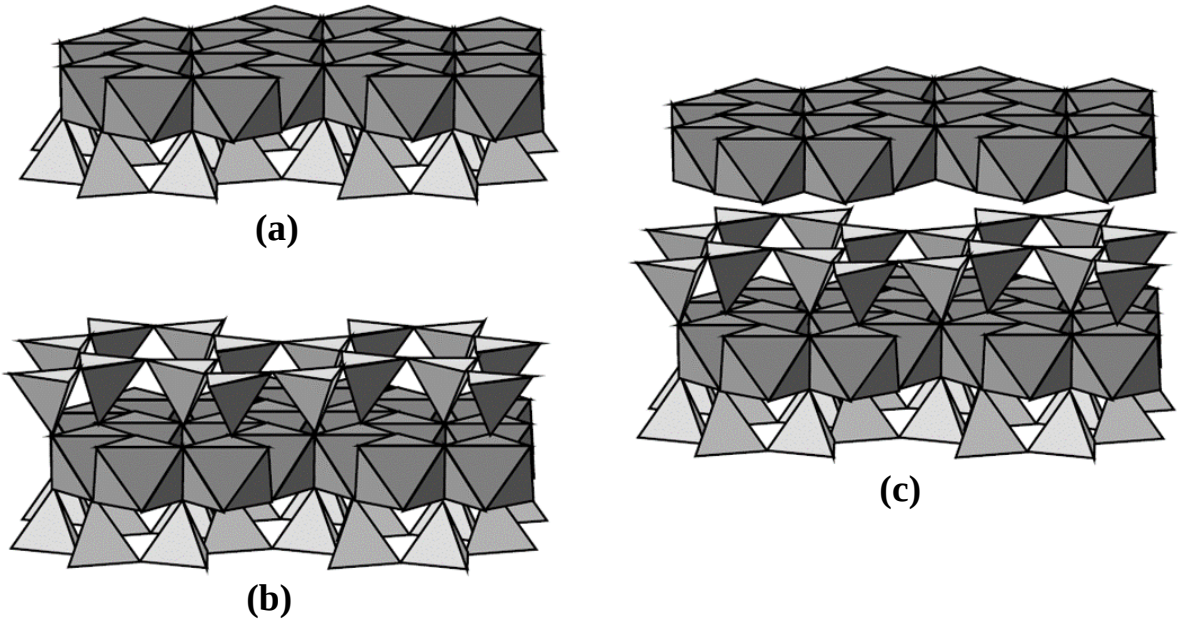


Fig. I.3 : Agencement des couches octaédriques et tétraédriques dans les phyllosilicates. **(a)** Feuillet de type 1:1 (e.g., kaolinite, serpentines), **(b)** feuillet de type 2:1 (e.g., pyrophyllite, talc, illite, vermiculite, smectite) et **(c)** feuillet de type 2:1:1 (e.g., chlorites).

La charge globale des minéraux argileux découle directement de sa composition chimique et de l'équilibre entre le réseau d'oxygène/hydroxyle chargé négativement et les sites cationiques chargés positivement. Par exemple, dans un feuillet TO dont tous les sites cationiques de la couche tétraédrique sont occupés par Si^{4+} et ceux de la couche octaédrique par des cations trivalents (par exemple Al^{3+}), la charge globale du feuillet est nulle (e.g., kaolinite). La substitution de Si^{4+} par un cation trivalent dans les couches tétraédriques et la substitution des cations trivalents par des cations bivalents dans les couches dioctaédriques entraînent un déficit de charge positive et donc une charge négative de la couche. À l'inverse, la substitution des cations bivalents par des cations trivalents dans les couches trioctaédriques entraîne une charge positive de la couche. Or, ces substitutions sont systématiquement compensées à l'échelle du feuillet dans l'espace interfoliaire afin de respecter l'électroneutralité du minéral. Dans le cas d'une structure type TOT chargée négativement, l'espace interfoliaire est suffisamment grand pour que la charge soit compensée par l'intercalation de feuillets trioctaédriques

chargés positivement (e.g., chlorites) ou par divers cations interfoliaires échangeables ou non-échangeables et potentiellement associés à des molécules d'eau (e.g., illites, vermiculites et smectites). Certains minéraux argileux TOT dits « gonflants » et décrits par des études historiques (Norrish, 1954; Brindley et Brown, 1980) voient leur distance interfoliaire varier en fonction des conditions de pression (Devineau et al., 2006a), de température (Tessier et al., 2016), du taux d'humidité (Carrier et al., 2013), de la charge structurale des feuillets (Michot et al., 2005) et de la composition chimique des espaces interfoliaires (Ferrage, 2016). Ce gonflement est qualifié de cristallin (vermiculites et smectites). Dans le cas particulier des smectites, qui ont une charge foliaire faible, la distance interfoliaire peut encore augmenter par gonflement osmotique : en condition saturée, l'eau (ou une autre molécule) migre vers l'interfoliaire sous l'effet de la différence de concentration entre la solution interfoliaire et l'environnement du cristal pour réduire le potentiel de charge de l'eau jusqu'à ce que le système soit à l'équilibre. L'intensité du gonflement osmotique se situe au-delà du gonflement cristallin et peut mener jusqu'à un possible phénomène d'exfoliation (Bergaya et Lagaly, 2013). De plus, les smectites dispersées dans l'eau forment un gel thixotropique (comportement solide-gel réversible) : cette propriété découle de l'agencement à longue distance des feuillets de smectite dans une direction préférentielle sous l'effet de forces répulsives issues de l'interaction des doubles couches diffuses (Hauser et Reed, 1937; Hauser, 1945; Norrish, 1954; Delville et Laszlo, 1990; Michot et al., 2008, 2016).

La variabilité des minéraux argileux résulte à la fois de la nature de leurs feuillets (TO, TOT ou TOT:O), de la nature des couches octaédriques (dioctaédriques ou trioctaédriques) et de la composition/charge des couches tétraédriques, octaédriques et de l'interfoliaire (résumés dans la formule structurale du minéral). Le tableau I.1 récapitule les différents groupes de minéraux argileux.

À cette description idéalisée de la classification des phyllosilicates, il est nécessaire de mentionner l'existence de défauts cristallins, nombreux pour ces minéraux, pouvant conduire au cours de ce mémoire de thèse à l'utilisation de termes spécifiques à l'échelle du cristal :

- Dans le cas où un cristal est composé d'au moins 2 types de feuillets différents (dimensions dans le plan voisines mais épaisseurs différentes), il est qualifié d'interstratifié. L'ordre d'insterstratification des feuillets peut varier. Pour un minéral composé de feuillets de type A et de type B, il existe un pôle de ségrégation parfaite (AABB) et un pôle d'ordre maximum (ABAB) avec tous les intermédiaires possibles.

- Dans un cristal, la succession d'un feuillet à l'autre peut se réaliser selon différents éléments de translations et/ou rotations. Les différentes organisations de ce même minéral sont appelées polytypes.

- Les minéraux argileux gonflants peuvent présenter un état d'hydratation hétérogène au niveau des espaces interfoliaires avec la coexistence au sein du même cristal de différents états d'hydratation (de zéro jusqu'à trois couches d'eau en cas de gonflement cristallin).

Type de Feuillet	Type de couche octaédrique	Charge structurale (par demi-maille)	Gonflement de l'interfoliaire	Minéraux types	Distance basale ou d_{001} (Å)
1:1 (TO)	dioctaédrique	≈ 0	-	Kaolinite	≈ 7.1 Å
	trioctaédrique	≈ 0	-	Serpentine	≈ 7.3 Å
2:1 (TOT)	dioctaédrique	≈ 0	-	Pyrophyllite	≈ 9.2 Å
	trioctaédrique	≈ 0	-	Talc	≈ 9.4 Å
	dioctaédrique	≈ 1.0	-	Muscovite, Illite	≈ 10.0 Å
	trioctaédrique	≈ 1.0	-	Biotite	≈ 10.0 Å
	di/trioctaédrique	≈ 0.6-0.9	gonflement cristallin	Vermiculite	≈ 10 à 15 Å
	di/trioctaédrique	≈ 0.2-0.6	gonflement cristallin gonflement osmotique	Smectite	≈ 10 à 20 Å > 20 Å
2:1:1 (TOT:O)	di/trioctaédrique	variable	-	Chlorite	≈ 14.2 Å

Tab. I 1 : Tableau récapitulatif des caractéristiques principales des grands groupes de minéraux argileux.

I.1.2. Description multi-échelle des milieux poreux argileux

La section précédente décrit comment des couches tétraédriques et octaédriques peuvent s'associer pour former des feuillets de minéraux argileux. Cette section vise quant à elle à décrire l'agencement de ces feuillets en objets de plus grandes dimensions (particules, agrégats, etc.). Cette description est commune aux sciences des matériaux et aux géosciences, bien que certains termes et certaines échelles diffèrent d'une communauté à une autre. Sans chercher à être exhaustif, le but est de définir ici les termes utilisés par la suite dans ce mémoire de thèse. Pour cela, nous nous appuierons sur la description proposée par Bergaya et Lagaly (2013) : un empilement de feuillets est appelé « particule » et un empilement de ces particules est appelé « agrégat ». L'existence de ces différentes échelles spatiales implique également une hiérarchisation de la porosité associée : interfoliaire et interparticulaire.

Une particule peut être décrite comme un ensemble de feuillets cohésifs, liés par des interactions fortes (Fig. I.4a). Notons qu'il existe des particules argileuses de tailles très variables, allant potentiellement de la dimension de feuillets isolés (≈1nm) jusqu'à des monocristaux centimétriques et au-delà (e.g., vermiculite de Santa Olalla). C'est pour cette raison que nous nous ramènerons toujours à

l'échelle de la particule, indépendamment de sa taille. Cette thèse se focalise sur l'analyse de particules de tailles allant de 0.1 µm à 20 µm. La morphologie des particules argileuses, issue de la structure lamellaire des feuillets, présente très généralement un faible rapport d'aspect (rapport entre l'épaisseur et le diamètre moyen de la particule). Ce rapport varie très généralement entre 0.001 pour des monofeuillets de smectite (Secor et Radke, 1985; Annabi-Bergaya, 2008) à environ 0.1, comme déterminé expérimentalement par Kim et al. (2005) pour des particules de smectites, par Reinholdt et al. (2013) pour des vermiculites ou par Hassan et al. (2006) pour des illites et des kaolinites.

Dans ce travail de thèse, nous nous intéressons particulièrement à l'échelle de l'arrangement mutuel des particules argileuses. Notons que ces particules peuvent former des agrégats plus ou moins larges, généralement par empilement face contre face (Fig. I.4b). Les milieux poreux argileux décrits dans ces travaux correspondent principalement à des milieux modèles monophasiques constitués uniquement de particules et d'agrégats argileux (Fig. I.4c).

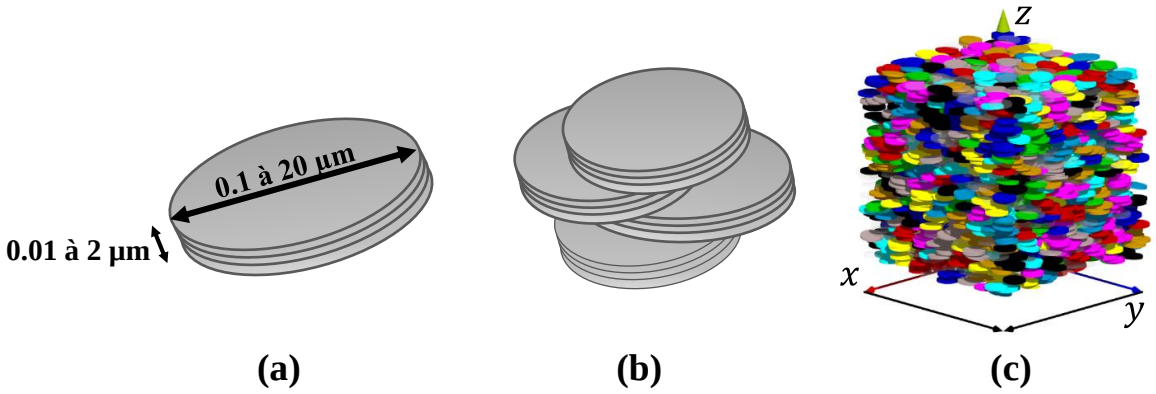


Fig. I.4 : Représentation des milieux poreux argileux. **(a)** Particule argileuse isolée composée de feuillets (représentation sous forme de disque). **(b)** Agrégats composé de particules argileuses. **(c)** Milieu poreux argileux.

L'échelle supérieure correspond à l'échelle du matériau, naturel ou artificiel, dans lequel les minéraux argileux peuvent soit représenter l'échantillon dans son ensemble soit côtoyer des minéraux non-argileux (quartz, carbonates, oxydes, etc.) et/ou de la matière organique. Dans ce second cas, le terme matrice argileuse peut alors être employé pour décrire cette structure dont la géométrie dépend avant tout des minéraux non-argileux du matériau (Sammartino et al., 2003, grains de quartz ou de carbonate comme dans le cas de l'argilite du Callovo-Oxfordien, Fig. I.5).

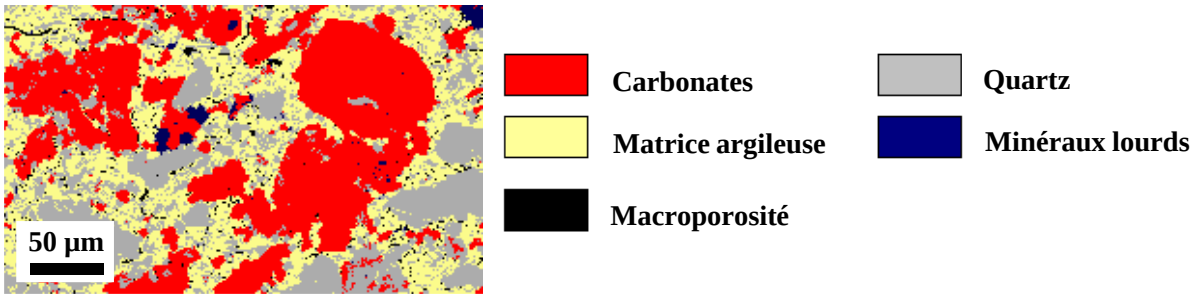


Fig. I.5 : Carte minéralogique d'une argilite du Callovo-Oxfordien (Bure, France) réalisée à partir d'une image MEB (Robinet, 2008).

Une des notions importantes pour la description multi-échelle des milieux poreux argileux est la notion du Volume Élémentaire Représentatif (VER). Un VER correspond au volume minimal à partir duquel la valeur d'une propriété ne varie plus en fonction du volume sondé : la propriété est alors considérée comme homogène à l'échelle correspondante (Bear et Bachmat, 1984; VandenBygaart et Protz, 1999; Kanit et al., 2003). Le VER dépend à la fois de la propriété analysée et de la morphologie des constituants du milieu (Kanit et al., 2003; Al-Raoush et Papadopoulos, 2010). Dans le cadre de cette thèse, les principales propriétés étudiées à l'échelle de l'empilement des particules sont la porosité, l'orientation des particules et le coefficient de diffusion de l'eau. Pour estimer le VER de ces propriétés, des milieux constitués de disques ont été simulés à la fois dans le cadre de la thèse (cf. section II.1) et dans les travaux de Ferrage et al. (2015). Une des façons d'estimer la taille d'un VER consiste à mesurer une propriété (e.g., porosité, Fig. I.6) dans un élément de volume (un cube en l'occurrence) en fonction de sa taille. Pour la porosité, le VER estimé varie en fonction de la taille et de l'orientation des particules, mais sa largeur correspond de façon générale à environ 5 à 10 fois la valeur du diamètre des particules sédimentées. Notons que la prise en compte du VER garantit que la mesure soit homogène dans le milieu analysé, mais n'implique pas forcément que le milieu soit représentatif de l'échelle supérieure : en effet, le matériau peut être composé de domaines homogènes distincts. Cependant, les travaux de Churakov et Gimmi (2011) ont mis en évidence que le calcul de coefficients de diffusion de l'eau à l'échelle du VER est suffisant pour simuler de manière représentative la dynamique de l'eau à l'échelle d'un matériau argileux monophasique centimétrique. Dans le cas d'un échantillon polyphasique naturel comprenant également des grains de quartz et de carbonate par exemple, l'organisation des minéraux est plus hétérogène et conduit à une plus grande taille du VER, de l'ordre du mm à la dizaine de cm (VandenBygaart et Protz, 1999; Vik et al., 2013; Fauchille, 2015).

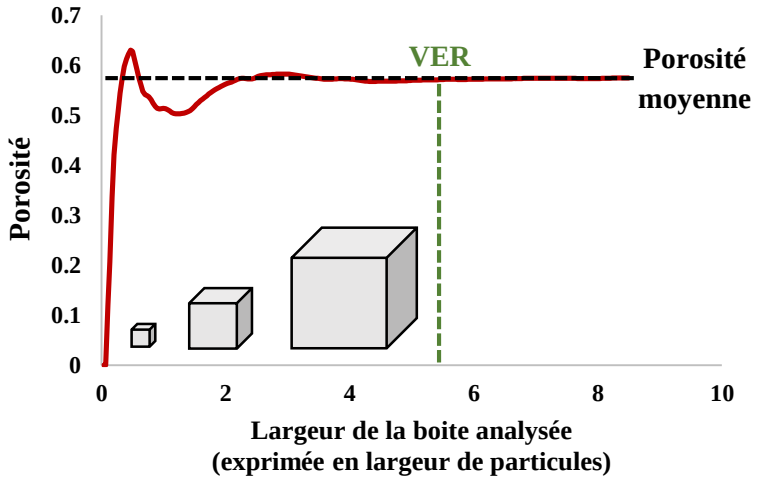


Fig. I.6 : Exemple d'estimation du VER de la porosité pour un milieu simulé composé de disques. Graphe issu de travaux non publiés réalisés à partir des milieux présentés dans la section II.1.

I.2. Réalisation de milieux poreux argileux expérimentaux

Cette section met à disposition toutes les informations nécessaires pour reproduire expérimentalement les milieux poreux argileux réalisés au cours de la thèse, de leur mise en forme à leur analyse. Tout d'abord seront détaillées les spécificités des minéraux argileux modèles, ainsi que trois milieux naturels, utilisés dans le cadre de cette thèse. Par la suite, trois techniques de préparation de milieux poreux argileux conduisant à une large gamme d'anisotropie d'orientation des particules argileuses seront présentées. Enfin, cette section présentera la technique d'enrésinement de ces milieux poreux argileux à partir desquels des lamelles sont obtenues pour réaliser l'analyse de l'orientation préférentielle des particules argileuses par diffraction des rayons X en transmission.

I.2.1. Origine et traitement des minéraux argileux

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse ont principalement porté sur des échantillons argileux dits « modèles », c'est-à-dire monominéraux (aux minéraux traces près). Des minéraux argileux à structures variées ont ainsi été choisis pour couvrir une grande partie du panel décrit dans la section I.1.1. ; à savoir de la kaolinite (1:1), muscovite (2:1), vermiculite (2:1 avec gonflement cristallin) et des smectites (2:1 avec gonflement cristallin et osmotique).

La kaolinite utilisée est la KGa-2, issue de la Clay Mineral Society, avec pour formule structurale : $[(Al_{3.80}Ti_{0.13}Fe3+_{0.07})\ (Si_{3.84}Al_{0.16})\ O_5(OH_4)]$ (Ahmet R Mermut et Cano, 2001). Le diamètre moyen des particules est de l'ordre de 0.5 µm (Hassan et al., 2005). La vermiculite est celle de Santa Olalla avec pour formule structurale $[(Mg_{4.92}Fe_{0.44}Al_{0.60}Ti_{0.04})\ (Si_{5.66}Al_{2.34})\ O_{20}(OH_4)]\ Na_{1.64}$ (Marcos et

al., 2003; Argüelles et al., 2010). Les monocristaux centimétriques de cette vermiculite ont été fractionnés (0.1-0.2, 1-2 et 10-20 µm) au cours d'une précédente étude (Marc X Reinholdt et al., 2013) par exposition prolongée aux ultrasons dans l'eau osmosée. Le fractionnement en différentes tailles a ensuite été obtenu par sédimentation/centrifugation. La muscovite est quant à elle issue de la collection de l'Université de Poitiers et a été fractionnée en suivant la même procédure de sonication/centrifugation pour obtenir des particules de taille < 1 µm et 0.1-0.2 µm. La smectite (montmorillonite) est issue d'une bentonite du Wyoming MX80, après purification (Devineau et al., 2006a) et présente une formule structurale $[(Al_{3.1}Mg_{0.56}Fe^{3+}_{0.18}Fe^{2+}_{0.16})\ (Si_{7.96}Al_{0.04})\ O_{20}(OH)_4]\ Na_{0.76}$. Les particules de cette montmorillonite sont extrêmement petites, avec une taille majoritairement < 0.2 µm (Madsen, 1998). En plus de cette smectite naturelle, deux smectites synthétiques (hectorites) ont été considérées dans ce travail. La première est une hectorite hydroxylée (OH) et la seconde représente le pôle fluoré (F), avec pour formule structurale $[(Mg_{5.2}Li_{0.8})(Si_{8.0})O_{20}(OH/F)_4]Na_{0.8}$ (Dazas et al., 2013a).

Tous les minéraux argileux cités ci-dessus sont saturés au sodium suivant une procédure telle que celle décrite par Bergaya et Lagaly (2013), exceptées les hectorites qui ont été synthétisées directement avec du sodium dans l'espace interfoliaire. Cette saturation consiste en 3 mises en contact successives des poudres dans une solution de 1M de NaCl pendant plusieurs heures (une nuit habituellement pour la dernière saturation). Les minéraux sont dispersés dans la solution de NaCl avec une canne à ultrasons et la solution de NaCl est remplacée entre chaque contact. Après les 3 cycles de saturation, l'excès de sodium est éliminé par dialyse jusqu'à ce que les chlorures associés ne soient plus détectables par un test au nitrate d'argent. Les minéraux sont ensuite séchés à l'étuve à 60°C et tamisés à 50 ou 150 µm afin de limiter la taille des agrégats. Les poudres obtenues, stockées à température ambiante, servent de base pour la préparation des milieux poreux argileux.

En complément des milieux modèles monophasiques, trois échantillons naturels ont également été sélectionnés afin de comparer l'orientation des particules argileuses dans des milieux naturels avec celle dans les milieux modèles (cf. section II.2). Le premier est un échantillon de surface du sol issu du « site des 42 parcelles » de Versailles (France), géré par l'INRA. Le site expérimental est un site de longue durée mis en place en 1928 pour évaluer l'impact de différents types d'amendements sur les propriétés physiques et chimiques d'un sol développé sur lœss (caractéristique du bassin parisien) sans végétation à sa surface. La parcelle choisie est celle amandée avec du chlorure de potassium (parcelle 23) et l'échantillon de sol présente une croûte de battance millimétrique à sa surface. Cette croûte résulte de la mise en suspension des minéraux argileux par les eaux pluviales et de leur dépôt en couches successives en surface, faisant baisser la perméabilité du sol. Le deuxième échantillon est une argilite du Callovo-Oxfordien de l'est du bassin parisien (France) issu du forage EST104 à 453 m de profondeur et décrite notamment par Claret et al. (2001; 2004). Cette roche contient 25 à 50 % de minéraux argileux en fonction de l'étage prélevé (en moyenne 40 à 45%). Ces minéraux sont variés, mais les principales espèces décrites sont des interstratifiés illite/smectite, illite, kaolinite et chlorite. Les sédiments qui la

composent datent de 150 à 160 millions d'années et ont été compactés au cours d'un processus d'enfouissement lent jusqu'à 420 à 550 m sous la surface. Cet étage sédimentaire représente la formation dans laquelle l'enfouissement des déchets radioactifs en formation géologique profonde est à l'étude en France. Le troisième échantillon naturel est un schiste prélevé aux Sables-d'Olonne (France). C'est une roche datant probablement du Cambrien ou du début de l'Ordovicien (≈ -500 millions d'années) (Pouclet et al., 2017). Cette roche métamorphique s'est formée en condition de haute pression/haute température dans un contexte régional de collision.

I.2.2. Réalisation de milieux poreux à anisotropies variées

La forme plaquettaire des particules argileuses conduit à leur orientation préférentielle, dans ce cas le milieu poreux correspondant est qualifié d'anisotrope. Cette orientation préférentielle peut être plus ou moins marquée menant à divers degrés d'anisotropie entre un milieu complètement isotrope (sans orientation préférentielle) et un milieu le plus anisotrope possible (toutes les particules sont orientées dans un seul plan). Trois techniques de préparation ont été utilisées dans le cadre de cette thèse pour réaliser des milieux poreux argileux de taille centimétrique : 1) la compaction de poudres sèches, 2) la sédimentation de particules argileuses en suspension par centrifugation et 3) la sédimentation et l'évaporation de suspensions de particules argileuses. Une grande partie du matériel de préparation de milieux poreux argileux a été développé et/ou réalisé sur-mesure en collaboration avec Claude Veit (IC2MP, Poitiers).

Pour la compaction de poudres sèches de minéraux argileux (préparation des poudres décrite en I.2.1.) les particules sont introduites dans des tubes de polytétrafluoroéthylène (PTFE) de 7.5 cm de hauteur et de 0.64 cm de diamètre intérieur (Fig. I.7a). L'échantillon est ensuite compacté sous presse à l'aide d'un piston (Fig. I.7b) pour obtenir un milieu de forme cylindrique (Fig. I.7c). La compaction a lieu dans une cellule métallique composée principalement d'une pièce centrale à creux cylindrique (pour insérer le tube de PTFE et maintenir sa largeur), d'un piston inférieur fixe (pour empêcher la poudre de tomber avant/pendant la compaction) et d'un piston supérieur mobile (pour presser la poudre jusqu'à une hauteur d'échantillon de 0.5 cm ou 1.0 cm) (Fig. I.7b). Comme la cellule permet de contrôler le volume total de l'échantillon dont nous connaissons la masse volumique des particules et la masse de particules utilisée, il est possible d'estimer la porosité globale de l'échantillon. Cette méthode permet de préparer des milieux à volume constant, mais à porosité variable en jouant sur la quantité de matière compactée. Ce format de tube permet par ailleurs l'analyse de la mobilité de l'eau dans les milieux poreux argileux par Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN) à gradient de champs pulsés (cf. section I.4.2). Le PTFE présente l'avantage d'être facilement déformable et non-cassant permettant d'utiliser un piston dont le diamètre est très proche du diamètre intérieur des tubes sans problème de surpression d'air, de blocage du piston ou de remontée de poudre entre le piston et le tube. Le PTFE permet également de ne pas impacter les mesures de diffusion de l'eau par RMN au sein des milieux préparés.

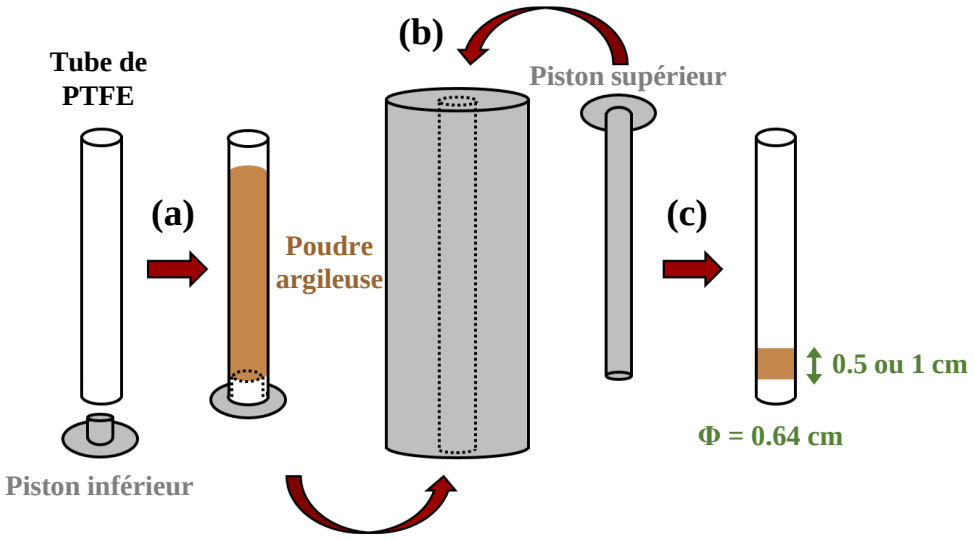


Fig. I.7: Illustration de la méthode de compaction : **(a)** Mise en place d'une masse précise de poudre argileuse dans le tube de PTFE. **(b)** Compaction sous presse jusqu'à un volume défini. **(c)** Extraction du tube contenant l'échantillon à porosité contrôlée.

Dans le cas d'une préparation de milieux poreux par centrifugation d'une suspension, les particules se déposent préférentiellement dans le plan de sédimentation, lit par lit. Pour ce faire le protocole consiste en 4 étapes :

- 1) Dispersion par ultrasons d'une poudre de minéraux argileux (préparation décrite en I.2.1.) dans de l'eau ultrapure.

- 2) Cycles successifs de centrifugation de la suspension dans les tubes de PTFE utilisées pour la compression (Fig. I.8a) et d'élimination du surnageant limpide entre chaque dépôt (Fig. I.8b).

- 3) Séchage de l'échantillon à l'étuve (environ 50°C).

- 4) Compaction légère du matériau poreux selon la même méthode que celle utilisée pour la préparation d'échantillon par compaction (Fig. I.7). Cette dernière étape permet de compenser le retrait latéral causé par l'évaporation et de consolider le milieu poreux.

Une centrifugeuse Avanti J 301 (Beckman Coulter) a été utilisée avec un rotor de type JS-24.38 portant jusqu'à 6 nacelles. Ces nacelles permettent la sédimentation des particules à l'horizontale, perpendiculairement aux parois du tube. Un adaptateur en PMMA a dû être usiné sur mesure pour ajuster les tubes de PTFE dans les nacelles. Les conditions de dépôt utilisées dans le cadre de ce travail dépendent à la fois de la vitesse de centrifugation (5 000 ou 10 000 rpm, soit respectivement 4508 ou 18032 g), du volume de suspension argileuse déposée par lit (1 à 2 mL) et de la concentration de la suspension argileuse (2.5 à 50 g/L). Ce procédé implique une plus grande hétérogénéité de l'échantillon du fait de sa stratification (phénomène de ségrégation en taille des particules au sein de l'échantillon

décrit par la loi de Stockes). Un des intérêts de cette technique est de permettre la réalisation de milieux poreux « étagés », constitués d'une alternance de différents types de minéraux argileux. Cela permet de tester jusqu'à 6 conditions de dépôt différentes sur le même échantillon de 1 à 2 cm (cf. section II.2).

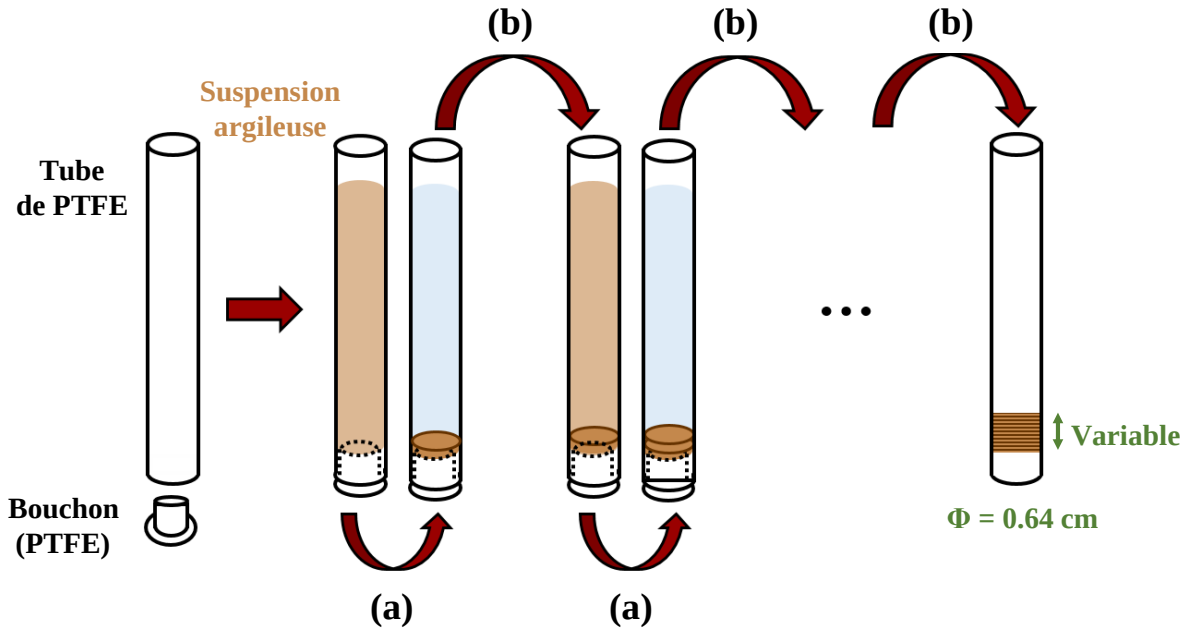


Fig. I.8 : Illustration de la méthode de centrifugation. **(a)** Mise en place d'une suspension de minéraux argileux, puis centrifugation à l'horizontale. **(b)** Prélèvement du surnageant sans perturber le lit de minéraux argileux. Les phases **(a)** et **(b)** sont répétées jusqu'à obtenir un milieu poreux centimétrique.

Enfin, des films d'épaisseur millimétrique ont été préparés à partir du séchage d'une suspension de smectite (montmorillonite, hectorite et fluorohectorite, décrites en I.2.1). Le protocole consiste à disperser des particules argileuses dans de l'eau par ultrasons, à déposer la suspension uniformément sur un support plan et enfin à laisser les particules sédimenter par gravité et la solution s'évaporer à température ambiante.

I.2.3. Induration et découpe des milieux poreux

Afin de permettre l'étude de l'orientation des particules argileuses par diffraction de rayons X en transmission (cf. section I.3.2), les milieux poreux réalisés ont dû être indurés à l'aide d'une résine pour permettre leur découpe en une fine lamelle. La majeure partie des échantillons à imprégner ont donc été préparés dans des tubes (cf. section I.2.2) ou des systèmes de maintien en PTFE. Certains échantillons naturels présentant une cohésion suffisante (argilite et schiste) ont pu être découpés en fines lamelles sans besoin de passer par une étape d'enrésinement.

Le choix de la résine d'imprégnation s'est porté sur le Méthacrylate de méthyle (MMA ; $C_5H_8O_2$) pour sa fluidité supérieure à l'eau permettant de remplir rapidement la porosité des échantillons, pour sa faible taille comparé aux autres molécules organiques (0.19 nm^3), et pour son moment dipolaire

proche de l'eau. Pour ces raisons, le choix du MMA permet de faire l'hypothèse pour les argiles gonflantes d'une dimension de l'espace interfoliaire proche de celui des échantillons hydratés en condition saturée. Le protocole suivi se base sur celui développé par Sammaljärvi et al. (2012) pour visualiser la porosité de milieux poreux avec une résine dopée avec un traceur radioactif et a été adapté à nos échantillons en collaboration avec Claude Laforest (IC2MP, Poitiers). Le protocole consiste en 5 étapes :

- 1) L'initiateur thermique de peroxyde de benzoyle (BPO) est ajouté au MMA (0.5% massique de BPO dans le MMA).

- 2) Le milieu poreux est mis sous vide primaire pendant 2 à 5 minutes dans une cellule dédiée. Tout contact avec de l'eau perturbant la polymérisation du MMA, cette étape est réalisée après séchage complet des échantillons (Fig. I.9a).

- 3) Le mélange MMA-BPO est versé en excès, sous vide, sur l'échantillon (Fig. I.9b). La mise sous vide limite la présence de vapeur d'eau et favorise la vaporisation du MMA, très volatile, lui permettant ainsi d'accéder aux pores les plus petits sous forme gazeuse.

- 4) Après 30 min sous vide permettant à la résine de commencer à remplir la porosité sous forme liquide et gazeuse, le milieu poreux est mis dans un contenant hermétique. (Fig. I.9b).

- 5) Après un 2^{e} temps de contact plus long (3 jours à 2 semaines en fonction de la perméabilité de l'échantillon), le milieu imprégné est placé dans un bain-marie à 55°C pendant au moins 24h pour initier la polymérisation du MMA en PMMA (Fig. I.9c).

Les échantillons imprégnés ont été découpés en deux, longitudinalement (Fig. I.10a) avec une petite scie circulaire. Chaque demi-échantillon a ensuite été réduit à 0.5 mm d'épaisseur par abrasion avec du papier de prépolissage (diamètre du grain = 5 µm) sur une table de polissage. L'épaisseur de 0.5 mm correspond à un compromis permettant d'une part la transmission des rayons X à travers la lamelle de milieu poreux et d'autre part de conserver une quantité suffisante de particules à sonder. De plus certaines lamelles transverses ont été réalisées dans le but de vérifier l'isotropie transverse des milieux poreux argileux analysés (Fig. I.10b).

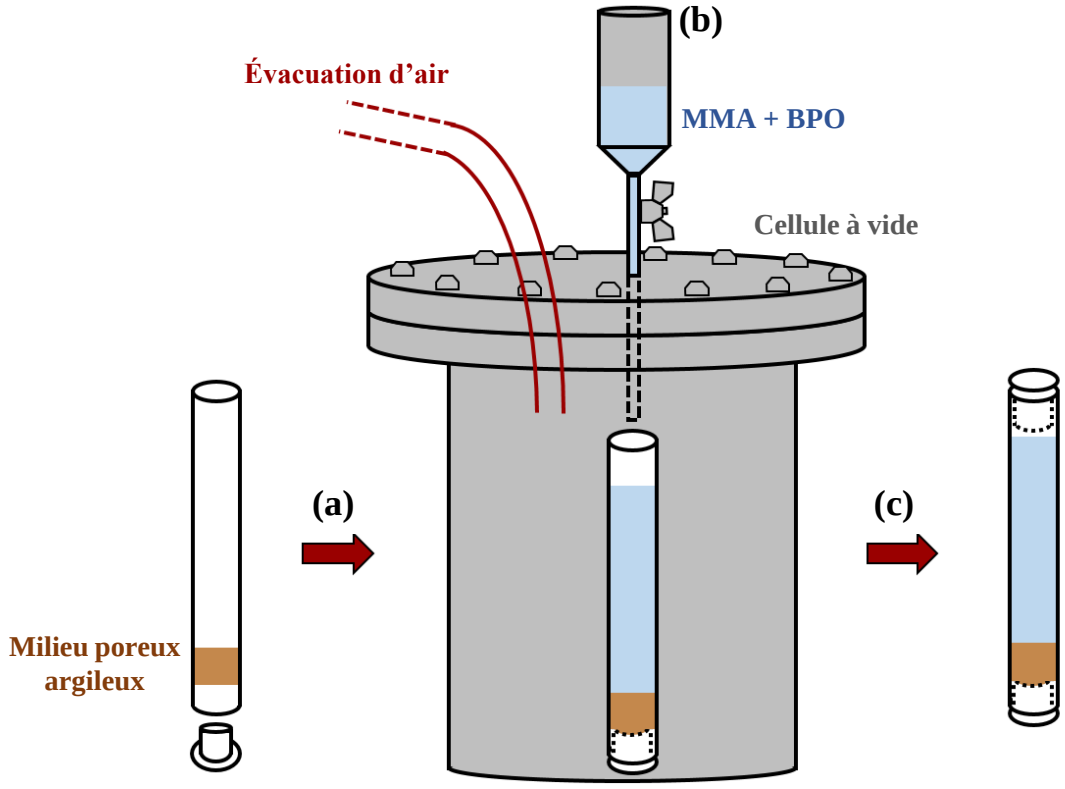


Fig. I.9 : Illustration de la méthode d'imprégnation : **(a)** Mise en place du milieu poreux sec dans la cellule et mise sous vide (2 à 5 min). **(b)** Remplissage du tube par un mélange de MMA et de BPO (contact sous vide : 30 min ; contact hors vide : 3 jours à 2 semaines). **(c)** Polymérisation du MMA dans un bain-marie à 55°C (24h).

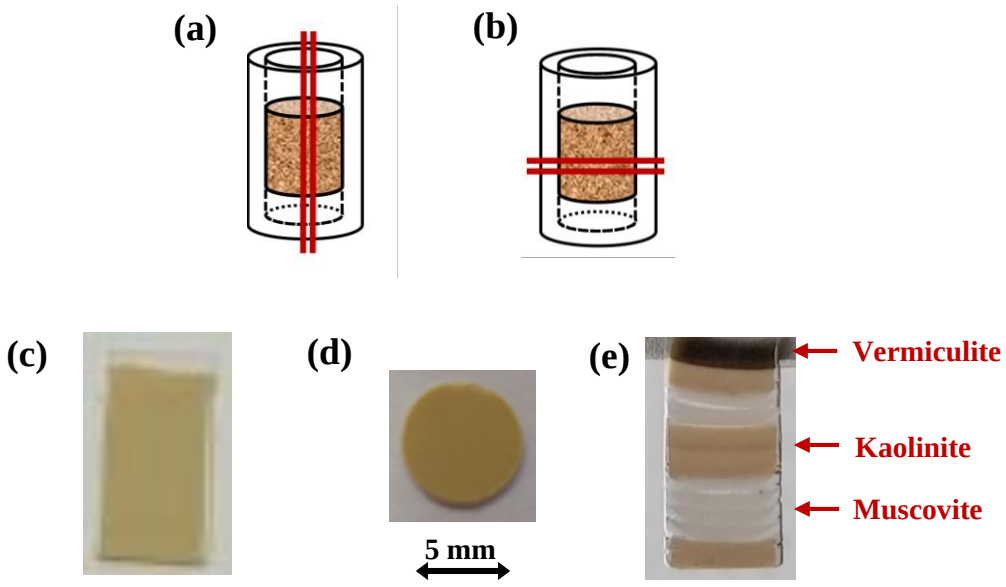


Fig. I.10 : Illustration de la méthode de découpe sur des échantillons cylindriques imprégnés. Schéma de découpe longitudinale **(a)** et transversale **(b)**. **(c)** Lamelle longitudinale d'une poudre compressée de kaolinite. **(d)** Lamelle transverse d'une poudre compressée de kaolinite. **(e)** Lamelle longitudinale issue de 6 suspensions d'argiles centrifugées en 12 lits.

I.3. Analyse de l'orientation préférentielle des particules argileuses

Cette section présente en premier lieu les bases mathématiques pour décrire les Fonctions de Distribution d'Orientation (FDO). La méthodologie d'acquisition et de traitement des FDO par diffraction des rayons X sur détecteur 2D (DRX-2D) est ensuite décrite. Enfin seront détaillés les calculs des paramètres d'ordre servant à caractériser l'orientation préférentielle des particules argileuses à partir des FDO.

I.3.1. Principe des fonctions de distribution d'orientation

L'orientation des particules peut être définie par les 3 angles d'Euler (φ, θ, ψ), permettant le passage entre le référentiel du laboratoire (x, y, z) et celui de la particule (x', y', z') (Fig. I.11). Ces 3 angles sont définis par φ la rotation de la particule autour de son axe z' ($0 < \varphi < 2\pi$), θ l'angle entre les axes z' et z ($0 < \theta < \pi$), et ψ la rotation autour de l'axe z ($0 < \psi < 2\pi$) (Fig. I.11).

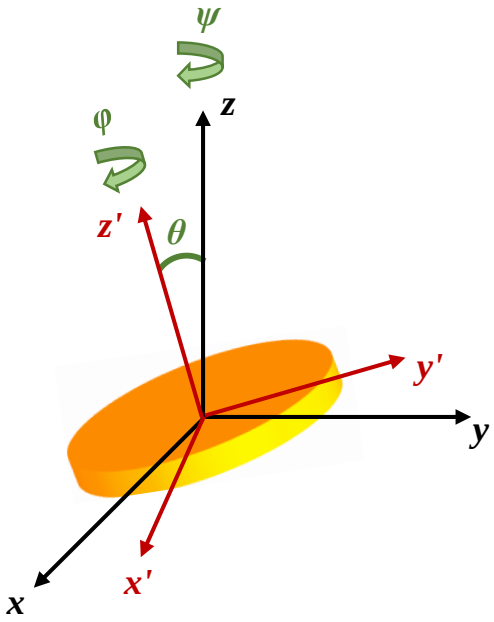


Fig. I.11 : Référentiel du laboratoire (**en noir**) et référentiel propre à la particule (**en rouge**). Les 3 angles d'Euler (φ, θ, ψ) caractérisent l'orientation d'une particule.

Les Fonctions de Distribution d'Orientation des particules (FDO), notées $f(\theta, \psi, \varphi)$, permettent de décrire la probabilité de trouver une particule avec un angle donné dans un échantillon et permettent le passage entre le référentiel du laboratoire et celui de la particule. En tant que distribution, une FDO doit respecter les contraintes suivantes :

$$\int f(\Omega) d\Omega = 1, \quad \text{(I.1)}$$

$$f(\Omega) \geq 0, \quad \text{(I.2)}$$

$$f(\Omega) = f(\pi - \Omega), \tag{I.3}$$

où Ω décrit les trois angles d'Euler (θ, ψ, φ) pour toutes les directions possibles de particules. L'intégration sur θ et ψ correspond à la surface d'une sphère, la surface élémentaire associée d^2S pouvant se simplifier en sin(θ) dθ dψ. L'équation (I.1) devient alors:

$$\int f(\Omega)d\Omega = \iiint f(\varphi,\theta,\psi)d^2S d\varphi = \int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} f(\theta,\Psi,\varphi)\sin\theta\, d\theta\, d\psi\, d\varphi = 1 \tag{I.4}$$

Afin de simplifier l'équation (I.4) la morphologie des particules argileuses est approximée par un disque avec l'axe *z'* correspondant au plus petit axe (Fig. I.11). De ce fait la FDO f(θ, ψ, φ) est indépendante de φ par symétrie axiale des particules cylindriques. De plus les milieux argileux sont généralement des milieux présentant une isotropie transverse (Wenk et al., 2010a) impliquant que f(θ, ψ, φ) est aussi indépendante de ψ. Ainsi les FDO peuvent être notées f (θ) et décrites par l'équation :

$$4\pi^2 \int_0^{\pi} f(\theta)\sin\theta\, d\theta = 1, \tag{I.5}$$

Dans ce travail de thèse, comme dans d'autres travaux de la littérature, la fonction f(θ) est normalisée et l'équation I.1 peut être simplifiée sous la forme :

$$\int_0^{\pi} f(\theta)\sin\theta\, d\theta = 1, \tag{I.6}$$

A noter que la fonction f(θ) correspond à la FDO alors que la fonction f(θ).sin(θ) correspond au nombre total de particules dans la poudre formant un angle θ avec l'axe z. Ainsi, pour la fonction f(θ), les orientations des particules sont décomptées via le prisme de l'angle d'observation, ou aussi nommé angle solide, comme dans le cas de données expérimentales recueillies par DRX-2D. La Figure I.12b permet de visualiser la différence entre la mesure expérimentale de f(θ) et la description de la distribution de l'orientation de l'ensemble des particules du milieu f(θ).sin(θ). Si un milieu est isotrope, la distribution de l'orientation des particules est visualisée par une sphère. Selon la bande rouge dessinée sur la sphère (Fig. I.12b), le nombre de particules sera « vu » comme constant quel que soit l'angle et la fonction f(θ) sera alors représentée par une valeur constante (Fig. I.12a). Cependant, pour décrire l'ensemble des particules d'une poudre, il faut considérer toute la surface de la sphère en bleu (Fig. I.12b) et ainsi rendre compte que le nombre total de particules à 90° est bien plus important qu'à 0°. La fonction f(θ).sin(θ) présente alors une forme de cloche comme présentée dans la Figure I.12a. Plus le milieu est anisotrope, plus l'ellipsoïde est allongé (Fig. I.12b). L'anisotropie d'orientation conduit alors à la présence de pics centrés sur θ=0 et θ=π sur la fonction f(θ), même si l'observation de la fonction f(θ).sin(θ) montre que le nombre de particules ayant cette orientation spécifique est en réalité très faible dans la poudre.

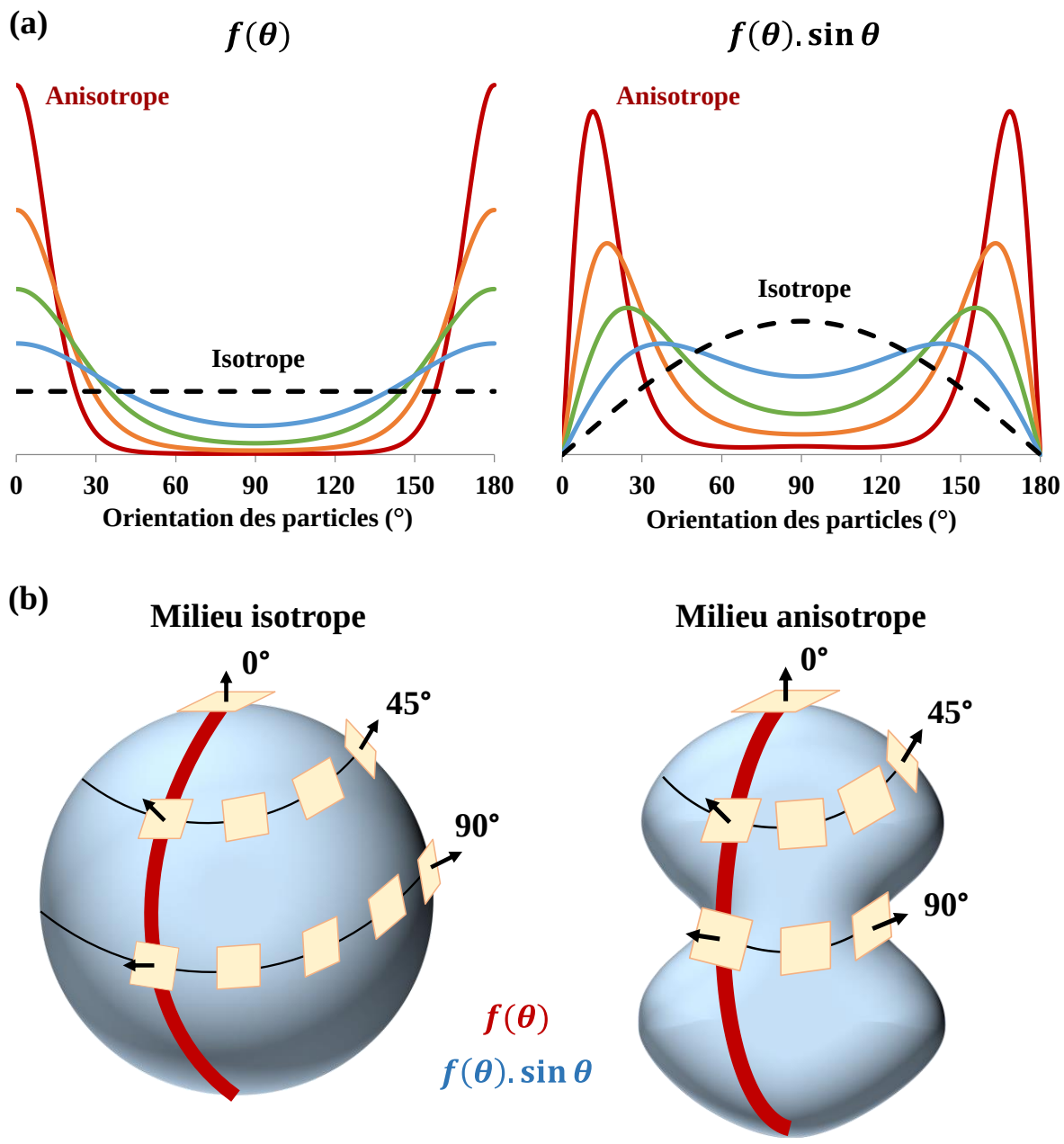


Fig. I. 12 : **(a)** Illustration des fonctions f(θ) et f(θ).sinθ pour des milieux théoriques à divers degrés d'anisotropie. **(b)** Projection de l'orientation des particules d'un milieu sur un ellipsoïde pour illustrer la différence entre les fonctions f(θ) et f(θ).sinθ.

I.3.2. Mesure de l'anisotropie d'orientation des particules argileuses par DRX-2D

La plupart des FDO expérimentales de cette thèse ont été obtenues par diffraction de rayons X en transmission et avec un détecteur 2D de type mar345 au laboratoire du LPS à Orsay en collaboration avec Erwan Paineau et Pascale Launois. Un faisceau de rayons X issu d'une anode tournante (cuivre)

est dirigé perpendiculairement à l'échantillon étudié, porté et ajusté sur une tête goniométrique. Le faisceau traverse l'échantillon tout en étant diffracté, formant un cône de diffraction. Le faisceau direct est bloqué par un « beam-stop » positionné entre l'échantillon et le détecteur 2D pour éviter de saturer le détecteur. Le reste du cône de diffraction est capté par le détecteur 2D (Fig. I.13). Plus le détecteur est éloigné et plus le cône de diffraction est étalé : les raies aux petits angles deviennent plus visibles mais les raies aux grands angles sortent du détecteur. Les mesures ont été faites à une tension de 40 kV et un courant de 40 mA pour une distance échantillon/détecteur de 250 mm afin de visualiser les raies hkl de diffraction comprises entre 2 et 28 Å.

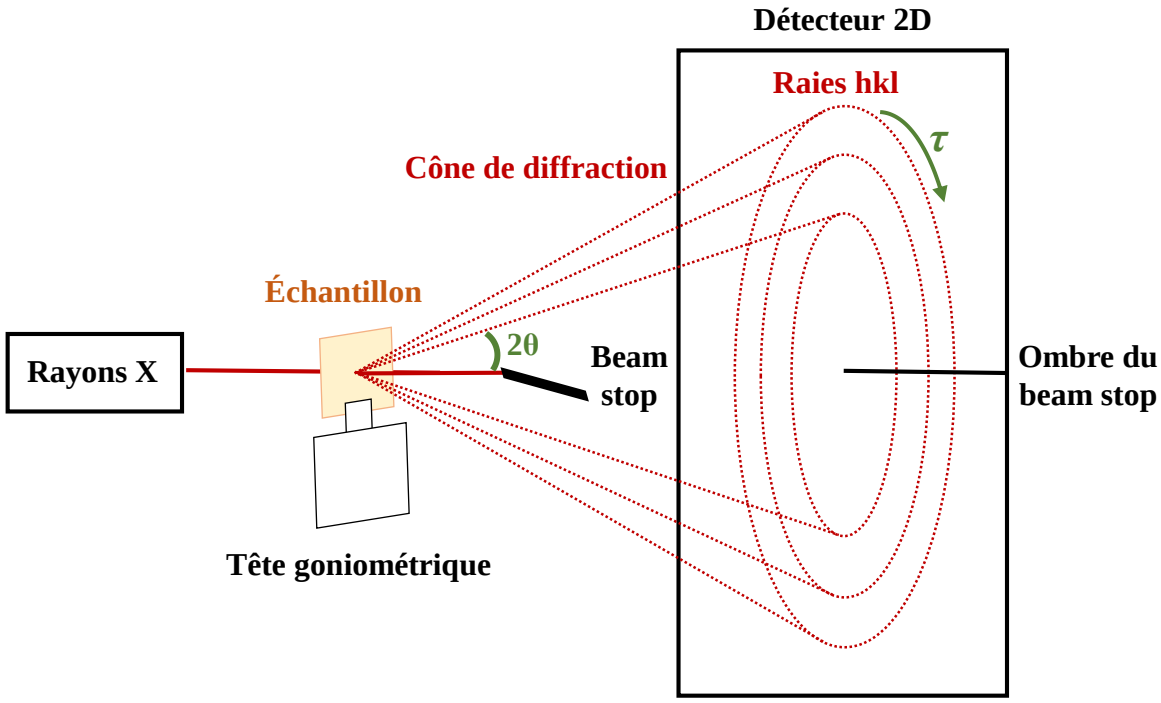


Fig. I.13 : Illustration du montage expérimental pour la mesure de l'orientation des particules argileuses par DRX-2D.

La majorité des échantillons analysés sont des lamelles longitudinales (perpendiculaires au plan de sédimentation) des milieux poreux argileux indurés (cf. section I.2) permettant de calculer les FDO expérimentales des milieux poreux argileux. Des lamelles transverses (parallèles au plan de sédimentation) ont également été découpées afin de vérifier l'isotropie transverse des milieux préparés. Le logiciel IMAGE développé au LPS a été utilisé pour traiter les diffractogrammes 2D obtenus. Comme la majeure partie des échantillons sont constitués de minéraux purs, les diffractogrammes obtenus sont uniquement constitués d'une série de raies hkl intense, ce qui facilite leur exploitation (Fig. I.14).

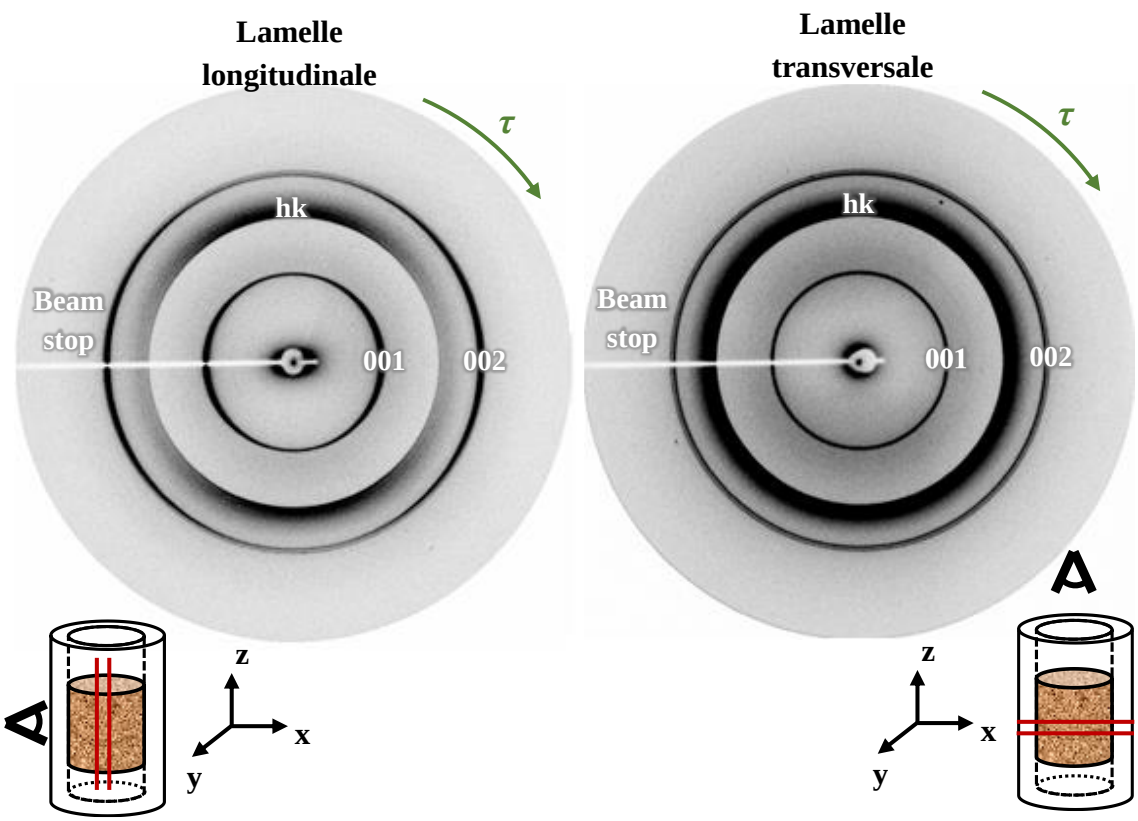


Fig. I.14 : Exemples de données brutes obtenues à partir d'une lamelle longitudinale et d'une lamelle transverse d'une poudre d'un milieu constitué de poudre de kaolinite compressée.

Le logiciel IMAGE utilisé pour traiter les données permet tout d'abord de faire une intégration totale du diffractogramme pour extraire un diffractogramme 1D et localiser précisément les transitions pied de pic/bruit de fond. Il est ensuite possible de réaliser un scan angulaire azimutal sur la largeur du pic voulu pour visualiser sa variation d'intensité en fonction de l'angle τ sur le détecteur et de tracer la FDO f(θ) correspondante en faisant l'approximation $\tau=\theta$ (cf. section II.2, Suplementary Information 1). Toutes les FDO du manuscrit sont issues du scan angulaire azimutal de la raie 001 (la plus intense) sur une gamme angulaire [0;2π] (Fig. I.15). Deux effets doivent être corrigés avant de pouvoir interpréter les FDO : une correction d'angle et la suppression du bruit de fond. La correction d'angle consiste à décaler les valeurs de l'axe des abscisses pour que les intensités maximales mesurées soit positionnées en 0° et 180°. Si la FDO n'est pas centrée à 0°, la fonction f(θ).sin(θ) correspondante est dissymétrique (précision à 0.05° près), ce qui en fait un bon critère pour ajuster la valeur de la correction d'angle (Fig. I.16). Le bruit de fond est estimé avec deux scans angulaires, de part et d'autre du pic de Bragg. Une moyenne des deux scans permet d'approcher la valeur du bruit du fond en fonction de l'angle θ. À l'exception des milieux les plus anisotropes, cela revient à supprimer un bruit de fond à valeur constante compte tenu de la forte intensité des pics analysés (Fig. I.16).

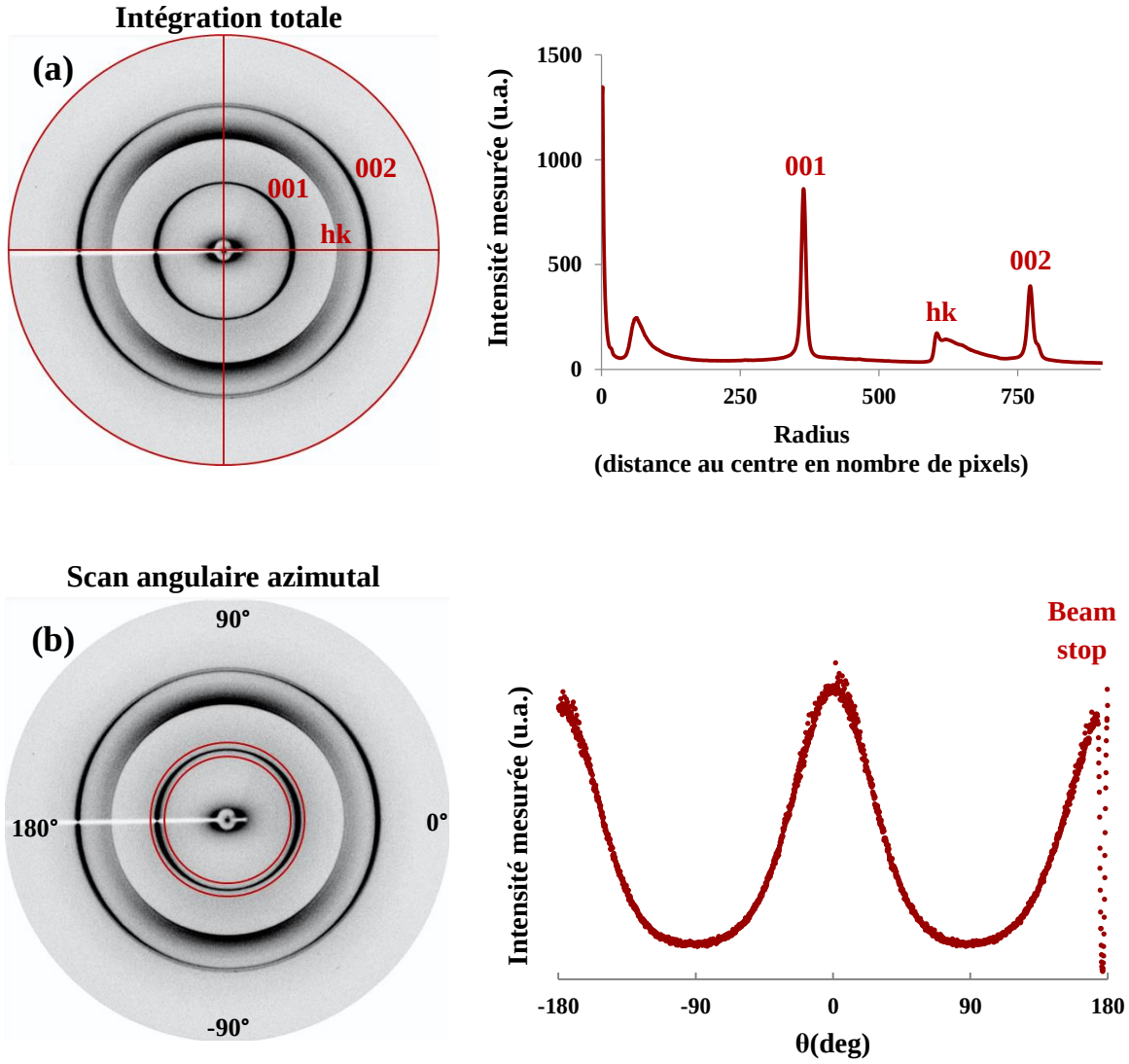


Fig. I.15 : Analyses réalisées sur les diffractogrammes 2D obtenus. **(a)** Intégration totale pour obtenir un diffractogramme 1D. **(b)** Scan angulaire azimutal sur la raie 001 pour obtenir une FDO.

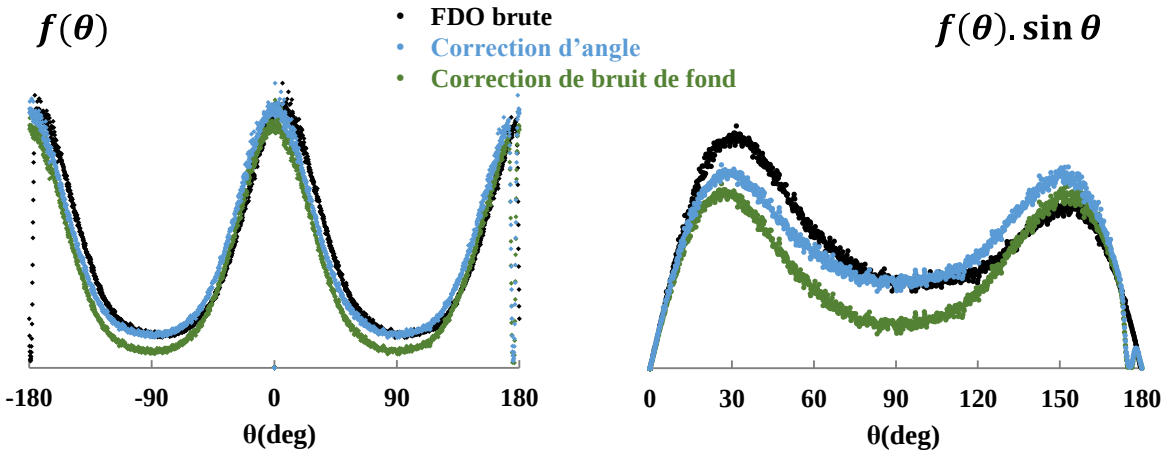


Fig. I.16 : Illustration des corrections d'angle et de bruit de fond effectuées sur les données brutes des fonctions f(θ) et f(θ).sin(θ) à partir d'un diffractogramme 2D enregistré pour une kaolinite compressée.

I.3.3. Calculs des moments des distributions d'orientation : les paramètres d'ordre

Le traitement des FDO pour caractériser l'orientation préférentielle des particules argileuses consiste à calculer les moments de ces distributions, également appelés paramètres d'ordre. Toute FDO peut être par une décrite par une série de polynôme de Legendre, $P_l(cos\theta)$ à l'ordre *l* :

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} \langle P_l(cos\theta) \rangle \, P_l(cos\theta) \tag{I.7}$$

Où chaque polynôme est pondéré par le paramètre d'ordre *l* correspondant, noté $\langle P_l(cos\theta) \rangle$. Les paramètres d'ordre impairs sont nuls du fait de l'équation I.3 définissant les FDO (cf. section I.3.1). Les premiers ordres pairs de la série de polynômes de Legendre sont rappelés ci-dessous :

$$P_0(cos\theta) = 1 \tag{I.8}$$

$$P_2(cos\theta) = \frac{1}{2}(3cos^2\theta - 1) \tag{I.9}$$

$$P_4(cos\theta) = \frac{1}{8}(35cos^4\theta - 30cos^2\theta + 3) \tag{I.10}$$

$$P_6(cos\theta) = \frac{1}{16}(231cos^6\theta - 315cos^4\theta + 105cos^2\theta - 5) \tag{I.11}$$

Les différents paramètres d'ordre sont calculés à partir de la formule suivante :

$$\langle P_l \rangle = \langle P_l(cos\theta) \rangle = \frac{\int_0^{\pi} P_l(cos\theta)\, f(\theta) \sin(\theta) d\theta}{\int_0^{\pi} f(\theta) \sin(\theta) d\theta} \tag{I.12}$$

Parmi ces différents paramètres d'ordre généralement notés $\langle P_2 \rangle$, $\langle P_4 \rangle$, $\langle P_6 \rangle$, etc., le plus utilisé pour décrire l'orientation préférentielle est celui du 2e ordre. Ce paramètre $\langle P_2 \rangle$, également appelé *H* en science des polymères (Hermans and Platzek, 1939) et *S* pour l'étude de cristaux liquides (Davidson et al., 1995) est un descripteur quantitatif simple permettant de caractériser le degré d'orientation préférentielle et variant entre la valeur 0 (isotrope) et 1 (particules orientées de la même manière).

En construisant une FDO à partir de l'équation I.7, il est possible de mettre en évidence le fait que chaque paramètre d'ordre (associé à un polynôme de Legendre) contribue principalement dans des plages angulaires différentes. A titre d'illustration, les polynômes à l'ordre 2, 4 et 6 sont tracés dans la Figure I.17. Notons que chaque polynôme de Legendre est responsable d'une forte intensité à 0 et 180° pour les FDO (i.e., $f(\theta)$) mais que cette intensité ne décrit que peu de particules du milieu poreux, visualisables avec $f(\theta).\sin(\theta)$ (Figs. I.12a et I.17).

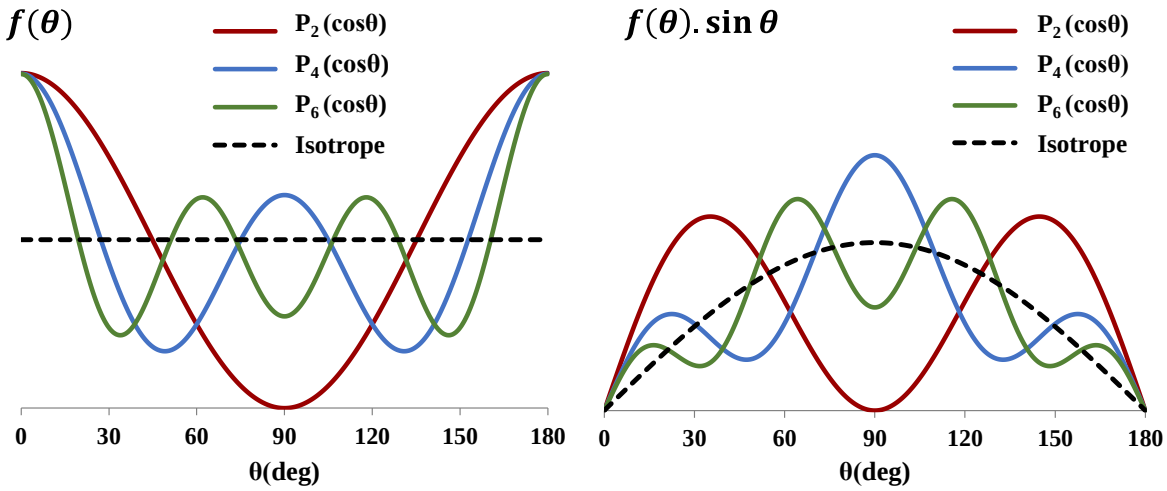


Fig. I.17 : Illustration de la contribution des polynômes de Legendre sur les fonctions $f(\theta)$ et $f(\theta).\sin(\theta)$. Les fonctions ont été normalisées pour obtenir des maxima identiques sur $f(\theta)$.

I.4. Analyses de la diffusion de l'eau et d'ions au sein de milieux poreux argileux

Dans le cadre de ce travail de thèse, les études réalisées se focalisent sur la diffusion macroscopique de l'eau et des ions, et principalement sur le lien entre diffusion de ces traceurs et l'anisotropie d'orientation des particules, assez peu documentée (Tyagi et al., 2013a; Churakov et al., 2014). Pour mettre en évidence l'anisotropie de diffusion d'un milieu, des coefficients de diffusion peuvent être mesurés parallèlement et perpendiculairement au plan de sédimentation. Deux types d'expériences de mesures de diffusion ont été réalisés dans ce travail :

- Des expériences en through-diffusion qui consistent à faire diffuser un traceur à travers un milieu poreux par le contact de celui-ci avec des réservoirs aqueux contenant le traceur d'intérêt (cf. section 1.4.1 ; Fig. I.18) (Van Loon et al., 2003, 2004; Glaus et al., 2007; González Sánchez et al., 2008; Melkior et al., 2009; Glaus et al., 2010; Savoye et al., 2011, 2012; Bestel et al., 2018; Tertre et al., 2018; Takahashi et Tachi, 2019). Pour mesurer le coefficient de diffusion du traceur dans le milieu poreux via des mesures de concentrations dans les réservoirs aqueux, la méthode analytique choisie dépend du traceur à doser. Par ailleurs, pour cette technique le milieu poreux est mécaniquement contraint, ce qui permet d'analyser des milieux à faible porosité. À l'inverse, un risque d'écoulement (perturbant la mesure de diffusion) existe lorsque la porosité augmente. De plus, cette sensibilité à l'écoulement dépend de la taille et de la nature des minéraux argileux présents dans le milieu. Dans le cadre de ces travaux, les coefficients de diffusion ont été mesurés dans la direction perpendiculaire au plan de sédimentation, car les milieux étaient constitués d'une poudre compressée directement dans la cellule de diffusion (Fig. I.18).

- Des mesures par résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton en présence de gradients de champ magnétique pulsés (RMN-GCP) qui consistent à sonder la mobilité de l'eau dans le réseau poral (cf. section I.4.2) (Cotts et al., 1989; Callaghan, 1991; Nakashima, 2001; Porion et al., 2001, 2003, 2004; Nakashima et Mitsumori, 2005; Takahashi et al., 2006; Porion et al., 2008; Martinez Casillas et al., 2018; Porion et al., 2018). Les données recueillies permettent d'établir un tenseur de diffusion dans les directions *x*, *y* et *z* (le plan *xy* correspondant au plan de sédimentation). Pour ces mesures, l'échantillon est saturé en eau mais aucun écoulement n'est possible quelle que soit la porosité. Notons que les analyses RMN peuvent être perturbées entre autres par la présence d'impuretés paramagnétiques (e.g., fer) contenues dans les minéraux sélectionnés.

Pour les mesures de diffusion, il faut distinguer le coefficient de diffusion effectif D_e, prenant en compte l'ensemble des paramètres organisationnels du milieu poreux (dont la porosité) et mesurable en through-diffusion (cf. section I.4.1), et le coefficient de diffusion dans les pores D_p, mesurable en RMN-GCP (cf. section I.4.2) :

$$D_e = \varepsilon \, . D_p = \frac{D_0}{G} \varepsilon \tag{I.13}$$

Où ε est la porosité du milieu poreux, D_0 est le coefficient de diffusion du traceur dans l'eau bulk (pour une température donnée) et G est le facteur géométrique décrivant la tortuosité et la constrictivité macroscopiques du milieu poreux. Néanmoins, ce facteur est difficile à relier à des mesurables physiques relevant de propriétés organisationnels du milieu, tels que les distributions et orientations des pores et particules. L'originalité de ces travaux est de mettre en regard les coefficients de diffusion mesurés avec l'orientation des particules argileuses. Pour ce faire, certains des milieux poreux argileux ont été préparés en double (cf. section I.2), permettant l'analyse en parallèle de (i) l'orientation des particules après induration (cf. section I.3) et (ii) la diffusion des traceurs (cf. section I.4). Par ailleurs le couplage des deux techniques de mesure des coefficients de diffusion permet de :

- tester la reproductibilité des mesures en utilisant deux techniques différentes sur des milieux poreux identiques, tout en sondant en plus des échelles temporelles de diffusion drastiquement différentes entre les deux techniques (quelques centaines de ms pour la RMN *vs.* quelques heures/jours pour la through-diffusion).
- mesurer les coefficients de diffusion de milieux poreux pour deux gammes de porosité différentes.
- obtenir des informations complémentaires dans le cadre des protocoles suivis. En effet, la through-diffusion a permis de mesurer la diffusion de 3 traceurs dans une direction unique (i.e., perpendiculaire au plan de sédimentation), tandis que la RMN 1H à gradient de champ pulsé a été utilisée pour mesurer un tenseur de diffusion de l'eau.

I.4.1. Expériences de through-diffusion

Pour les expériences de through-diffusion, on se place dans un cas simple de diffusion à travers un milieu poreux dans une seule direction z (perpendiculaire au plan de sédimentation) résultant d'un gradient de concentration du traceur de part et d'autre de l'échantillon. Le protocole et les cellules de diffusion utilisées ont été développés au cours de la thèse de Faurel (2012) sur la base de la méthodologie développée par Van Loon et al. (2003) :

- 1) Le milieu poreux d'épaisseur pluri-millimétrique est préparé directement dans une cellule PEEK à partir d'une poudre sèche compactée jusqu'à une épaisseur donnée correspondant à la porosité visée (Fig. I.18a).

2) Pour saturer en eau l'échantillon compacté, la cellule PEEK est placée à la verticale avec une circulation de solution d'eau ultrapure à sa base, et un vide partiel (utilisation d'une pompe) est appliqué par intermittence à son extrémité haute pour accélérer l'ascension capillaire. Puis, pour compléter la phase de saturation, la cellule est placée sur le dispositif de through-diffusion (Fig. I.18b), et une circulation d'eau ultrapure est assurée des deux côtés de l'échantillon pendant environ une semaine via l'utilisation d'une pompe péristaltique.

- 3) Un gradient de concentration de traceurs constant est imposé entre l'amont et l'aval (Fig. I.18b).

- 4) La concentration des traceurs ayant diffusé vers l'aval est mesurée au cours du temps puis exploité pour estimer un coefficient de diffusion du traceur à travers le milieu poreux dans la direction z.

Le milieu poreux est maintenu mécaniquement dans la cellule par des poreux métalliques ou frittés (diamètre de pore 10 µm, de MOTT Industrial Division) à ses deux extrémités. Deux filtres de cellulose VCWP (diamètre de pore < 1 µm, de Millipore) sont rajoutés entre les poreux métalliques et le milieu argileux pour éviter le passage de particules dans les systèmes de circulation. Enfin, deux grilles en PEEK (espace nominal de 280 et 450 µm et diamètre du fil de 120 et 200 µm, de Goodfellow©) sont rajoutées entre les pistons et les frittés afin d'homogénéiser l'arrivée de solution aux interfaces avec l'échantillon (Fig. I.18a). Une pompe péristaltique permet de faire circuler en permanence le fluide aux interfaces avec le milieu poreux pour que les conditions aux limites, reportées ci-dessous, soient stables au cours du temps :

$$C(z,t) = 0 \qquad \text{pour } t = 0 \tag{I.14}$$

$$C(z,t) = C_0 \qquad \text{à } z = 0 \text{ pour } t > 0 \tag{I.15}$$

$$C(z,t) = 0 \qquad \text{à } z = L \text{ pour } t > 0 \tag{I.16}$$

Avec C_0 la concentration du traceur dans le réservoir amont (mol/m^3) et L l'épaisseur de l'échantillon dans la direction z. Des expériences ont été menées en parallèle à Poitiers et au CEA de Saclay par Sébastien Savoye sur des milieux poreux argileux identiques. Les traceurs utilisés à Poitiers ont été HDO, Na^+ et Cl^-, et leurs diffusion ont été étudiées à l'échelle des majeurs, c'est-à-dire en utilisant un gradient de salinité entre les deux réservoirs aqueux (0.01 M à 1 M de NaCl, et 0.5 M de HDO, dans le réservoir amont ; eau MQ systématiquement dans le réservoir aval). Ces traceurs ont été analysés respectivement par analyse des isotopes de l'eau (LWIA DLT-100, Los Gatos Research), par spectroscopie d'absorption atomique (Varian AA240FS) et par chromatographie ionique en phase liquide (ICS 1000, Dionex). Le travail de Sébastien Savoye a consisté à faire diffuser des traceurs radioactifs équivalents (HTO, $^{22}Na^+$ et $^{36}Cl^-$) mais sans gradient de salinité (diffusion à l'échelle des traces ; salinité identique des réservoirs amont et aval). Dans ce cas, les analyses ont été effectuées par scintillation liquide β (Packard TRICARB 2700) pour HTO et $^{36}Cl^-$, et par compteur γ (Packard 1480, WIZARD) pour $^{22}Na^+$. Le Tableau I.2 résume l'ensemble des méthodes analytiques employées et les limites de détection associées.

Tab. I.2 : Tableau récapitulatif des techniques d'analyses des traceurs suivis et des limites de détection associées.

	Traceur dosé	**Méthode analytique**	**Limite de détection**
Avec gradient de salinité (Poitiers)	HDO	Analyse des isotopes de l'eau	4. 10^{-6} mol/L*
	Cl^-	Chromatographie ionique	6. 10^{-6} mol/L
	Na^+	Spectroscopie d'absorption atomique	5. 10^{-6} mol/L
Sans gradient de salinité (CEA-Saclay)	HTO	Scintillation liquide β	0.1 Bq
	$^{36}Cl^-$	Scintillation liquide β	
	$^{22}Na^+$	Compteur γ	

**limite de détection tenant compte de la concentration initiale de HDO dans l'eau MQ à Poitiers (1.66. 10^{-2} mol/L)*

La principale différence entre ces deux séries d'expériences, hormis la concentration des traceurs de diffusion, est qu'à l'échelle des majeurs un gradient de salinité est mis en place (eau MQ dans le réservoir aval) tandis qu'à l'échelle des traces, la salinité est constante des deux côtés du milieu poreux. Cette étude permettra ainsi d'étudier l'influence de la présence d'un gradient de salinité sur la diffusion de traceurs de l'eau et d'ions dans un milieu poreux argileux donné (cf. section III.2). Notons

par ailleurs que les réservoirs ont été renouvelés à chaque prélèvement à Poitiers pour avoir assez de solution pour doser les traceurs et pour garantir les conditions limites relevant des équations I.15 et I.16. De ce fait, les coefficients de diffusion estimés en présence d'un gradient de salinité se basent sur le flux de traceurs diffusés vers l'aval (et non la quantité cumulée de traceur) pour ne pas additionner les erreurs analytiques. Pour les mesures réalisées au CEA, les réservoirs n'ont pas été renouvelés car des micro-prélèvements, ne perturbant donc pas les conditions aux limites, ont été effectuées pour détecter l'activité des traceurs ayant diffusés. Dans ce cas (sans gradient de salinité), les coefficients de diffusion ont été estimés à partir de la quantité cumulée de traceurs dans l'aval au cours du temps. Les erreurs relatives de chaque mesure sont estimées à l'aide de tests de reproductibilité sur une partie des échantillons analysés (Tab. I.3).

Tab. I.3 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales utilisées et des erreurs relatives sur les grandeurs ajustées pour estimer les coefficients de diffusion D_e.

	Traceur dosé	**Salinité (NaCl)**	**Grandeur fittée pour estimer De**	**Concentration ou activité du traceur dans l'amont [e]**	**Concentration ou activité du traceur dans l'aval [e]**	**Erreur relative associée à la grandeur fittée**
Avec gradient de salinité	HDO	- 0.01 mol/L[a]	Flux de traceur	0.5 mol/L [c,d]	1.66. 10^{-2} mol/L	10%
	Cl^-	- 0.1 mol/L[a]		- 0.01mol/L [c]	- ≈ 0 mol/L	- 30%*
	Na^+	- 1 mol/L[a]		- 0.1[d] ou 1[c] mol/L	- ≈ 0 mol/L	- 10%
Sans gradient de salinité	HTO	- 0.01 mol/L[b]	Cumul de traceur	40 000 à 120 000 Bq	- ≈ 0 Bq/L	10%
	$^{36}Cl^-$	- 0.1 mol/L[b]		20 000 à 50 000 Bq		
	$^{22}Na^+$	- 1 mol/L[b]		≈ 30 000 Bq		

[a]. *Salinité du réservoir amont*
[b]. *Salinité des réservoirs amont et aval*
[c]. *Milieu poreux constitué de vermiculite sodique (cf. section I.2.1).*
[b]. *Milieu poreux constitué de kaolinite sodique (cf. section I.2.1).*
[e]. *Les quantités de traceurs dans les réservoirs varient de manière négligeable au cours des expériences de diffusion, permettant de considérer les conditions aux limites constantes (cf. Eq I.15 et I.16).*

**reproductibilité plus faible des analyses due au fait que les quantités de traceurs ayant diffusés sont proches des limites de quantification pour des temps de diffusion d'environ 3 jours.*

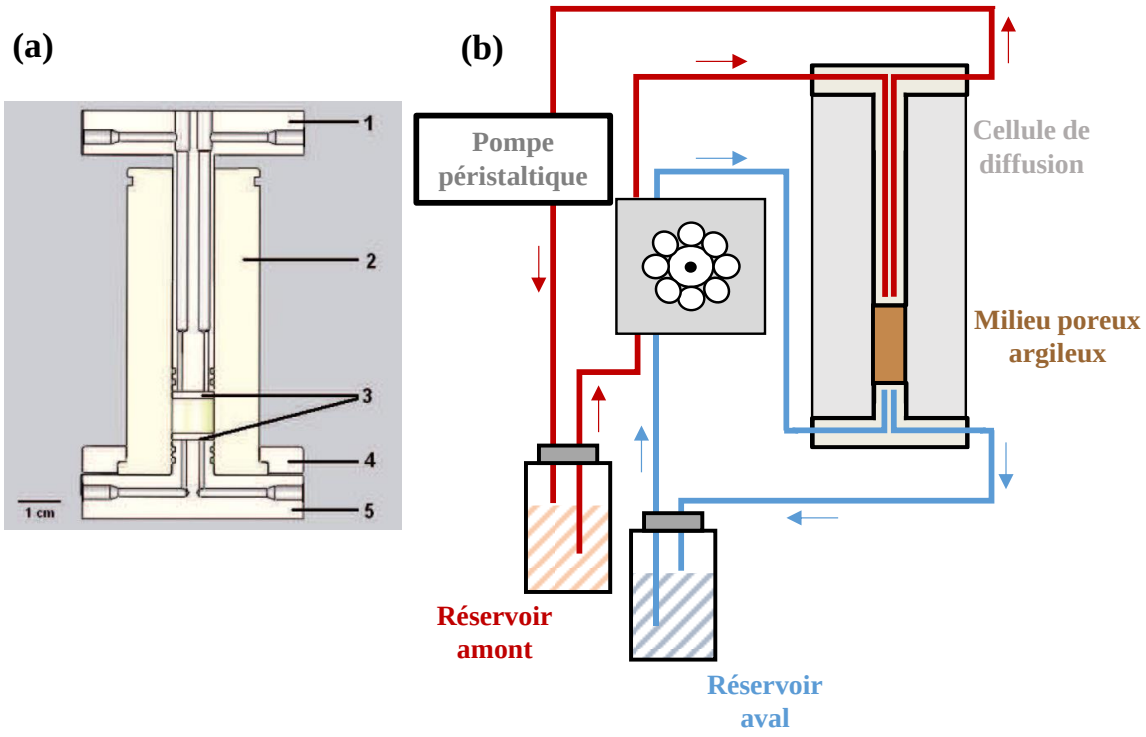


Fig. I.18 : **(a)** Vue en coupe de la cellule de diffusion : capot-piston en 1, cylindre PEEK creux en 2, fritté métallique, grilles PEEK et filtre VCWP en 3, bride en 4 et socle en 5 (issu de la thèse de Faurel 2012). **(b)** Schéma de principe des expériences de through-diffusion réalisées.

Les données expérimentales ont été analysées sur la base de la 2e loi de Fick pour un transport unidirectionnel :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_e \partial^2 C}{\alpha \partial z^2} = \frac{D_e \partial^2 C}{(\varepsilon + \rho_{app} R_d) \partial z^2} \qquad \text{(I.17)}$$

Avec C la concentration de l'espèce qui diffuse (mol/m^3), D_e le coefficient effectif de diffusion (m²/s), α le facteur de capacité du milieu, ρ_{app} la densité apparente sèche (kg/m^3) et R_d le ratio de distribution (m^3/kg). Dans le cas de la diffusion de l'eau, la valeur de α correspond à la porosité totale du milieu. Dans le cas de la diffusion d'anions, ceux-ci n'ont généralement pas accès à toute la porosité du milieu si celui-ci est constitué de particules chargées négativement ; c'est ce qu'on appelle l'exclusion anionique. La porosité non-accessible pour les anions est en général la porosité interfoliaire et une partie de la porosité de la double couche électrique (dépendant de la force ionique) entourant les surfaces externes des particules. R_d décrit l'adsorption de l'espèce à la surface des particules argileuses ralentissant sa diffusion. Le facteur de capacité α est alors supérieur à la porosité totale lorsqu'il y a un phénomène d'adsorption. À partir de l'équation (Éq. I.17) et des conditions aux limites (Éqs. I.14-I.16) il est possible de calculer le flux diffusif arrivant dans le réservoir aval, noté $J(z=L, t)$ et exprimé en mol/s, en utilisant la formule établie par Crank (1975):

$$J(z = L, t) = \frac{SC_0D_e}{L}\left[1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\, exp\left(\frac{-D_e n^2\pi^2 t}{\alpha L^2}\right)\right] \quad \text{(I.18)}$$

Où S correspond à l'aire de la section de l'échantillon perpendiculaire à la direction de diffusion (m²). Les autres paramètres sont décrits pour les équations I.14 à I.17. Il est également possible de calculer le flux diffusif total cumulé dans le réservoir aval, noté *n(z=L, t)* et exprimé en mol :

$$n(z = L, t) = SC_0L\left[\frac{D_e}{L^2}t - \frac{\alpha}{6} - \frac{2\alpha}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n^2}exp\left(\frac{-D_e n^2\pi^2 t}{L^2}\right)\right] \quad \text{(I.19)}$$

Les paramètres de diffusion caractéristiques (D_e et α) ont été obtenus en ajustant les données expérimentales de diffusion des traceurs arrivant dans le réservoir aval en fonction du temps par la méthode des moindres carrés. Pour ne pas sous-estimer le coefficient de diffusion mesuré, il a fallu également prendre en compte la diffusion des traceurs à travers les poreux métalliques (Glaus et al., 2007; González Sánchez et al., 2008). Pour cela, la formule suivante, basée sur les travaux de Melkior et al. (2009), a été utilisée :

$$D_e = \frac{L\,F_{SS}}{C_0 - 2F_{SS}\frac{f}{\phi_F\,\varepsilon\,D_0}} \quad \text{(I.20)}$$

Avec F_{SS} la valeur du flux stationnaire (mol/s.m²), f l'épaisseur des poreux métalliques (1.66 mm), ε la porosité des poreux métalliques (0.28) et ϕ_F le facteur de formation des poreux métalliques (0.4) en se basant sur l'hypothèse que les poreux métalliques ne sont pas colmatés par les particules de vermiculites (Glaus et al., 2008). Les D_0 des traceurs pris en compte dans cette formule tiennent compte des variations de températures et des différentes conditions de salinité (Mills and Lobo, 1989).

Enfin, étant donné que les expériences ont été menées à des températures comprises entre 19°C et 26°C entre Poitiers et le CEA (variation de +/-1°C pour une même expérience) et afin de comparer nos résultats aux données existantes dans la littérature, tous les coefficients de diffusion présentés sont données à 21°C ($D_e^{21°C}$). Pour effectuer ces corrections de température, la relation de Stokes-Einstein permettant de calculer le D_e à une température de 21°C (exprimé en K) en fonction du $D_e^{initial}$ obtenu à une température initiale (i.e., $T_{initial}$; exprimé en K) a été utilisée (Savoye et al., 2011) :

$$D_e^{21°C} = \frac{D_e^{initial}\eta_{initial}}{T_{initial}} . \frac{T_{21°C}}{\eta_{21°C}} \quad \text{(I.21)}$$

avec $\eta_{21°C}$ la viscosité de l'eau (Pa.s) à 21°C (i.e., $\eta_{21°C} = 9.78.\ 10^{-4}$ Pa.s ; cf. Viscosity of Water - Anton Paar ; https://wiki.anton-paar.com/en/water/), et $\eta_{initial}$ la viscosité de l'eau à la température initiale.

I.4.2. Mesures par RMN à gradients de champ magnétique pulsés

Le tenseur de diffusion de l'eau confinée a été déterminé par résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton en mesurant l'atténuation de l'écho de spin en présence de gradients de champ magnétique pulsés (RMN-GCP) (Callaghan, 1991). Ces mesures permettant de sonder la mobilité de l'eau dans le réseau poral de la kaolinite et ont été réalisées à l'ICMN (CNRS, Orléans) par Patrice Porion et Alfred Delville. L'article de Porion et al. (2018) (cf. Annexe 2) présente en détail la méthode suivie pour analyser la dynamique de l'eau dans des milieux poreux. Ces analyses par RMN-GCP ont été faites sur des poudres compressées et des suspensions centrifugées de kaolinite (cf. Section I.2.2 pour la préparation et section III.1 pour l'étude complète). La probable présence d'impuretés paramagnétiques (fer) a empêché toute extraction de coefficient de diffusion sur les milieux poreux préparés à partir de la vermiculite de Santa Olalla. Les mesures de RMN ont été réalisées avec un spectromètre Bruker DSX100 sur des milieux poreux saturés en eau et équilibrés pendant 2 à 3 jours.

Le principe de la mesure du tenseur de diffusion par RMN-GCP exploite l'évolution de l'aimantation des spins nucléaires induite par le champ magnétique statique noté B_0, orienté en l'occurrence longitudinalement par rapport à l'échantillon cylindrique (i.e., dans la direction *z* ; cf. section I.3.1). La mécanique quantique prévoit qu'un noyau de spin ½ , tel que le proton, présente dans un champ magnétique statique deux orientations possibles : parallèle et antiparallèle au champ B_0. Ces deux populations de spins correspondent à des énergies différentes dont l'écart est proportionnel à B_0 :

$$\Delta E = \frac{\gamma h B_0}{2\pi} \tag{I.22}$$

Avec ΔE la différence d'énergie entre les populations de spins parallèles et antiparallèles, γ le rapport gyromagnétique propre au proton et *h* la constante de Planck. Selon la loi de Boltzmann, il en résulte, à température ambiante, une faible différence de population entre ces deux états de spin, responsable de l'aimantation d'équilibre M_{0z} détectable par RMN. A chaque valeur du champ statique B_0 correspond une fréquence de résonnance dite de Larmor :

$$\nu_0 = \frac{\Delta E}{h} \tag{I.23}$$

Pour ces expériences, nous utilisons un champ magnétique statique B_0 de 2.35 T auquel correspond une fréquence de Larmor de 100 MHz pour le proton. L'application d'un gradient de champ magnétique selon une direction sélectionnée permet de faire varier linéairement la fréquence de Larmor dans cette direction. Ce principe de codage spatial est utilisé en imagerie par résonnance magnétique (IRM) afin de visualiser la densité de protons dans l'échantillon (Abragam, 1961; Kimmich, 2012).

Toute expérience de RMN débute par l'application d'une impulsion de champ magnétique (B_1) afin de basculer l'aimantation d'équilibre M_{0z} dans le plan perpendiculaire à B_0. L'agitation moléculaire provoque une fluctuation du couplage des spins avec leur environnement, engendrant le retour à

l'équilibre de l'aimantation. On distingue deux temps de relaxation caractérisant le retour à l'équilibre des composantes longitudinale et transverse de l'aimantation. On les quantifie respectivement par les temps de relaxation longitudinal (noté T_1) et transverse (noté T_2). La difficulté de la mesure du temps de relaxation transverse intrinsèque réside dans l'hétérogénéité du champ magnétique B_0 qui accélère artificiellement le retour à l'équilibre de l'aimantation transverse. La mesure de l'atténuation de l'écho de spins (Fig. I.19, écho de Hahn avec mesure de T_2) permet de s'affranchir de cet artefact. Dans cette séquence d'impulsions, l'aimantation longitudinale M_{0z} est d'abord basculée dans le plan transverse, puis l'aimantation évolue librement pendant un laps de temps $\tau/2$. Une seconde impulsion de durée double permet d'inverser de 180° l'aimantation transverse engendrant une refocalisation des spins après le même laps de temps $\tau/2$. La mesure de l'atténuation du signal d'écho en fonction du temps τ permet de déterminer le temps de relaxation transverse intrinsèque T_2. Dans le cas des liquides simples, T_1 est généralement égal à T_2. Par contre, dans le cas des fluides confinés, on observe généralement $T_1 >> T_2$ en raison de la réduction de la dimension de l'espace diffusionnel responsable d'une modulation plus lente des couplages entre les différents spins nucléaires (Kimmich, 2012; Korb, 2018).

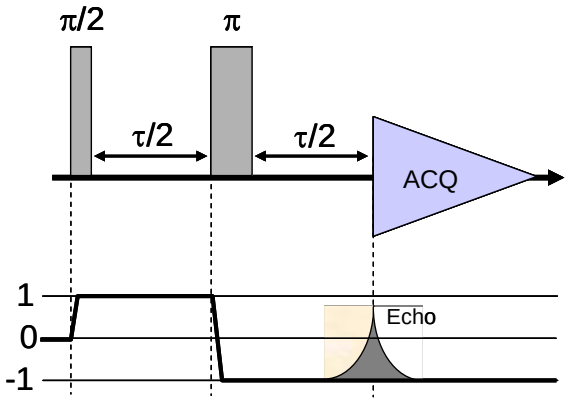


Fig. I.19 : Séquence d'écho de Hahn permettant de s'affranchir de l'hétérogénéité du champ magnétique B_0 (Hahn, 1950).

La RMN-GCP combine la mesure de l'atténuation de l'écho de Hahn avec un codage spatiale généré par des gradients de champ magnétique pulsés. Comme le montre la Figure I.20 (PGSE simple), on applique à l'aimantation transverse, créé par la première impulsion, un gradient de champ magnétique d'intensité G pendant un temps limité δ. Il en résulte un codage spatial de l'aimantation transverse dans la direction du gradient de champ magnétique. Comme dans la séquence d'écho de spins (Fig. I.19), une seconde impulsion est appliquée afin de créer l'écho. Toutefois, la refocalisation de l'aimantation transverse nécessite l'application d'un second gradient de champ magnétique exactement identique au premier. Le coefficient de diffusion est déterminé en mesurant l'atténuation de l'écho de spins en fonction de l'intensité du gradient de champ magnétique G. Avec cette séquence, la refocalisation de l'écho est totale dans le cas où les spins n'ont pas diffusés. Dans le cas contraire, l'écho est atténué et

l'on peut alors relier cette atténuation au coefficient de diffusion du fluide dans l'échantillon. L'atténuation de l'écho dépend du rapport gyromagnétique γ propre au traceur analysé, de l'intensité G et de la durée δ du gradient de codage appliqué, du temps de diffusion Δ et du coefficient de diffusion intrinsèque de l'eau dans les pores Dp (Nakashima, 2001; Porion et al., 2001; Takahashi et al., 2006; Martinez Casillas et al., 2018). Comme tous les paramètres sont connus à l'exception du coefficient de diffusion, il est possible de déduire ce dernier en mesurant l'atténuation de l'écho de spins. Les mesures sont répétées pour toute une série de gradients de champ magnétique d'intensité G variables et dans toutes les directions souhaitées pour calculer un tenseur de diffusion de l'eau dans le milieu poreux étudié.

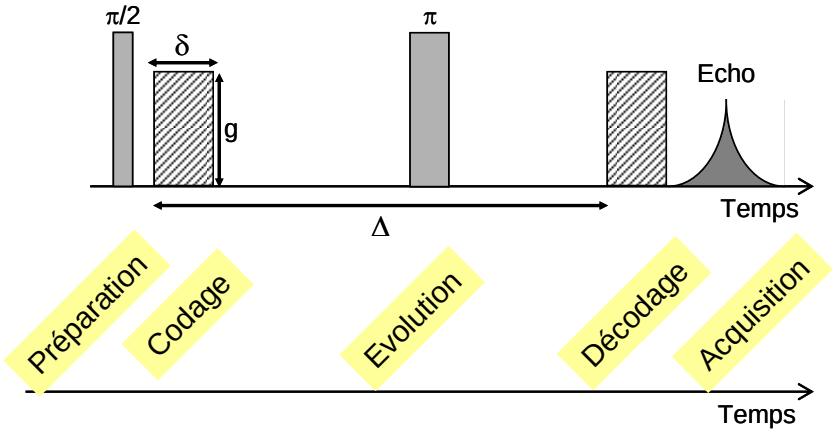


Fig. I.20 : Séquence d'écho de Hahn avec gradients de champ magnétique pulsés permettant de calculer un coefficient de diffusion de l'eau dans les pores du milieu sondé Dp (Callaghan, 1991)

Dans le cas de liquides simples, les temps de relaxation (T_1 et T_2) sont suffisamment grands pour permettre la mesure du coefficient de diffusion par cette méthode. Par contre, pour les liquides confinés, le temps de relaxation transverse (T_2) devient trop faible pour permettre un délai d'attente suffisamment élevé entre l'application des deux gradients de champ magnétique. À titre d'exemple, pour une poudre de kaolinite compressée à une porosité de 0.5, le temps de relaxation longitudinal T_1 (~53ms) est nettement supérieur au temps de relaxation transversal T_2 (~1.2ms) (Porion et al., 2018). La méthode de l'écho stimulé (Fig. I.21) permet alors de résoudre ce problème en stockant dans la direction longitudinale l'aimantation transverse précédemment codée par le premier gradient de champ magnétique. Une particularité de cette séquence est de s'affranchir des effets d'hétérogénéité du champ magnétique B_0 en utilisant des gradients de champ magnétique bipolaires.

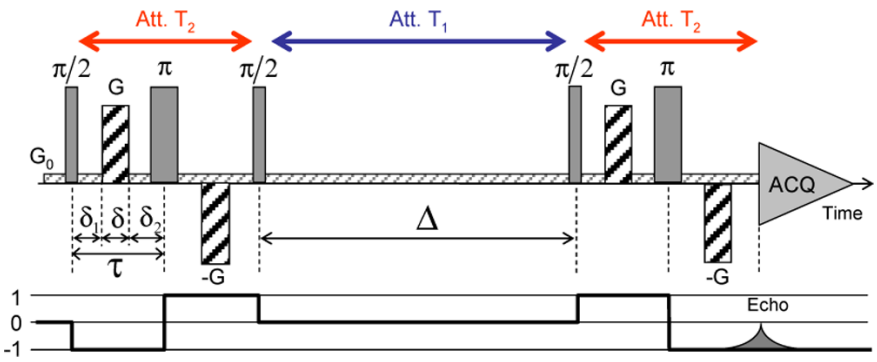


Fig. I.21 : Séquence d'écho de Hahn avec gradients de champ magnétique pulsés par écho stimulé, utilisée dans le cadre de la thèse, pour calculer un coefficient de diffusion *Dp* dans la direction longitudinale (Cotts et al., 1989). Le temps de relaxation transverse est trop court pour permettre un temps de diffusion Δ suffisant du fait de la nature confinée du fluide sondé.

Chapitre II : Anisotropie des milieux poreux argileux : rôle de l'orientation des particules

Ce chapitre présente la démarche et les résultats visant à répondre au premier objectif de la thèse. Il s'agit en effet de tenter de mieux décrire le phénomène d'orientation préférentielle des particules argileuses, les facteurs qui peuvent potentiellement l'influencer (e.g., nature des minéraux et méthode de préparation) et enfin de tester des outils numériques permettant la simulation tridimensionnelle des milieux poreux argileux à anisotropies contrastées. Les résultats ainsi obtenus permettront d'aborder dans le chapitre suivant l'influence que peut avoir cette anisotropie d'orientation des particules sur la diffusion des traceurs de l'eau au sein de milieux poreux argileux. Certains des milieux analysés dans ce chapitre ont notamment été reproduits à l'identique pour mener des expériences de diffusion (cf. Chapitre III). Dans ce cadre, la section II.1 se focalise tout d'abord sur l'étude de milieux modèles simulés et expérimentaux composés de disques monodisperses en taille. Il s'agit principalement de tester la validité de méthodes de simulation 3D de milieux granulaires argileux pour reproduire une large gamme d'anisotropie d'orientation des particules puis de faire le lien avec l'anisotropie du réseau poral associé. La section II.2 se focalise quant à elle plus spécifiquement sur la mesure quantitative de l'anisotropie d'orientation des particules dans des milieux argileux modèles ou naturels variés, et l'objectif est de rationaliser l'ensemble des données sur la base d'une description simple.

La section II.1 correspond à un article publié dans la revue *Materials* et s'appuie sur des expériences en laboratoire pour la validation d'un algorithme permettant de simuler l'organisation 3D de particules de forme plaquettaire. Les milieux étudiés sont composés de disques avec un rapport d'aspect (i.e., épaisseur/diamètre) de 0.1 sur la base d'études de la morphologie de particules argileuses de vermiculite (Reinholdt et al., 2013, rapports d'aspect compris entre 0.08 et 0.10), d'illite et de kaolinite (Hassan et al., 2005, rapports d'aspect mesurés compris entre 0.11 et 0.12 et de 0.07, respectivement). Les milieux expérimentaux sont composés de disques de PTFE déposés dans différents fluides à viscosité variable pour obtenir différentes organisations. Dans les milieux simulés et expérimentaux, les particules sont déposées une à une et seulement sous force gravitaire, mimant un processus de sédimentation simplifié. Les milieux expérimentaux obtenus, fortement anisotropes, ont ensuite été analysés en microtomographie de rayons X par Arnaud Mazurier (IC2MP, Poitiers, France). Les simulations sont issues du code développé par Ferrage et al. (2015) sur la base du travail de Coelho et al. (1997). Des milieux ont pu être simulés sur toute la gamme d'anisotropie en faisant varier les paramètres d'entrée du code. Pour décrire l'orientation des particules, des outils classiques sont utilisés : les fonctions de distribution d'orientation (FDO) des particules, qui rassemblent toute l'information relative à l'orientation des particules d'un milieu, et le paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ (également noté S) qui intègre une partie de l'information de la FDO en une seule valeur (cf. section I.3.1). Après analyse, les porosités ainsi que les FDO des milieux expérimentaux et simulés se sont montrées superposables pour

un même degré d'anisotropie, contribuant ainsi à la validation des simulations sur la plage d'anisotropie commune. Les résultats obtenus à partir des milieux simulés ont également confirmé l'existence d'une courbe maîtresse décrivant une relation porosité vs. *S* (similaire à celle présentée par Ferrage et al., 2015), propre à la morphologie choisie pour les disques et au dépôt par sédimentation (i.e., sans compaction). Une analyse géométrique plus poussée du réseau du solide au sein des milieux simulés a ensuite permis de mettre en évidence un changement de tendance dans la relation porosité vs. *S* pour des valeurs de $S > 0.9$, interprétée par l'augmentation de l'agrégation des particules et des contacts particule-particule au niveau de leurs surfaces basales. Enfin, l'analyse de l'anisotropie du réseau de pores a montré une corrélation simple entre l'anisotropie d'orientation des particules et l'anisotropie de la phase porale, en accord avec les travaux de Leu et al. (2016), Backeberg et al. (2017) et Jacops et al. (2017).

La courbe maîtresse porosité vs. *S* obtenue dans la section II.1 sur des simulations de milieux modèles de disques semble indiquer la possible existence d'un seul type d'organisation pour une valeur de *S* donnée et donc une forme commune de la FDO. Dans ce cadre et à l'issue du travail présenté en section II.1 plusieurs fonctions conventionnelles (e.g., Gaussienne, Lorentzienne, Maier-Saupe, Onsager, etc.) ont été testées sur les milieux simulés obtenus. Pour une même valeur de $\langle P_2 \rangle$, la fonction Maier-Saupe est apparue comme la plus efficace pour reproduire les FDO mesurées sauf pour des valeurs de $\langle P_2 \rangle$ comprises entre 0.6 et 0.8. Ces tests ont ainsi mis en évidence l'absence d'un modèle de distribution d'orientation pour le cas simple de disques monodisperses en taille. Plusieurs questions restaient donc en suspens à l'issue de ce test : est-ce que l'impossibilité de reproduire les FDO est propre aux milieux de disques de PTFE analysés ou bien est-ce aussi le cas pour des argiles naturelles ? Si oui, existe-t-il une fonction permettant de décrire simplement et quantitativement l'anisotropie d'orientation des particules argileuses compte-tenu de la grande variabilité de leurs conditions de formation ou de préparation ?

Pour répondre à ces questions des milieux poreux monophasiques composés de minéraux argileux purs ont été réalisés, analysés et font l'objet d'un article publié dans la revue *Nature Communications* et correspondant à la section II.2. Ces milieux ont été obtenus en faisant varier la nature des minéraux argileux (kaolinite, mica, vermiculite et montmorillonite) ainsi qu'en utilisant 3 protocoles de préparation (par compression, sédimentation et centrifugation) pour aboutir à des organisations très contrastées de particules (cf. section I.2.2). Ces milieux ont été analysés par DRX-2D en transmission au Laboratoire de Physique des Solides (Orsay, France) en collaboration avec Erwan Paineau et Pascale Launois (cf. sections I.2.3 et I.3.2). La DRX-2D permet de mesurer les FDO sur toute la gamme angulaire avec des temps d'exposition court (de 2 min à 30 min pour des échantillons monophasiques), offrant ainsi la possibilité d'analyser un grand nombre de milieux en plusieurs points (86 mesures réalisées au total). Les FDO et les paramètres d'ordre $\langle P_2 \rangle$, $\langle P_4 \rangle$, $\langle P_6 \rangle$ et $\langle P_8 \rangle$ ont été calculés systématiquement (cf. sections I.2.2. et I.2.3) pour caractériser l'anisotropie des milieux poreux argileux. Notons qu'une FDO ne peut être décrite entièrement qu'en utilisant une infinité de paramètres d'ordre,

ces derniers servent donc à extraire une partie de son information. L'analyse des paramètres d'ordre pour le jeu de données obtenu a permis de mettre en évidence les limites des fonctions conventionnelles tout en indiquant l'existence d'une tendance commune à tous les échantillons. Nous nous sommes donc appuyés sur la théorie de l'entropie maximale pour proposer une FDO modèle. Cette nouvelle fonction générique a été appliquée avec succès à un sol, une argilite et un schiste (cf. section I.2.1) indiquant une probable extension du modèle à des milieux naturels plus complexes.

II.1. Milieux modèles simulés et expérimentaux composés de disques

Article I : Dabat, T., Mazurier, A., Hubert, F., Tertre, E., Grégoire, B., Dazas, B., Ferrage, E., 2018. Mesoscale Anisotropy in Porous Media Made of Clay Minerals. A Numerical Study Constrained by Experimental Data. Materials 11, 1972.

doi:10.3390/ma11101972

materials

MDPI

Article

Mesoscale Anisotropy in Porous Media Made of Clay Minerals. A Numerical Study Constrained by Experimental Data

Thomas Dabat *, Arnaud Mazurier, Fabien Hubert, Emmanuel Tertre, Brian Grégoire, Baptiste Dazas and Eric Ferrage *

CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique), Université de Poitiers, UMR 7285 IC2MP-Hydrasa, 5 rue Albert Turpain, Bâtiment B8, TSA 51106, 86073 Poitiers CEDEX 9, France; arnaud.mazurier@univ-poitiers.fr (A.M.); fabien.hubert@univ-poitiers.fr (F.H.); emmanuel.tertre@univ-poitiers.fr (E.T.); brian.gregoire@univ-poitiers.fr (B.G.); baptiste.dazas@univ-poitiers.fr (B.D.)

* Correspondence: thomas.dabat@univ-poitiers.fr (T.D.); eric.ferrage@univ-poitiers.fr (E.F.); Tel.: +33-549-366-395 (T.D.)

Received: 21 September 2018; Accepted: 12 October 2018; Published: 13 October 2018



Abstract: The anisotropic properties of clay-rich porous media have significant impact on the directional dependence of fluids migration in environmental and engineering sciences. This anisotropy, linked to the preferential orientation of flat anisometric clay minerals particles, is studied here on the basis of the simulation of three-dimensional packings of non-interacting disks, using a sequential deposition algorithm under a gravitational field. Simulations show that the obtained porosities fall onto a single master curve when plotted against the anisotropy value. This finding is consistent with results from sedimentation experiments using polytetrafluoroethylene (PTFE) disks and subsequent extraction of particle anisotropy through X-ray microtomography. Further geometrical analyses of computed porous media highlight that both particle orientation and particle aggregation are responsible of the evolution of porosity as a function of anisotropy. Moreover, morphological analysis of the porous media using chord length measurements shows that the anisotropy of the pore and solid networks can be correlated with particle orientation. These results indicate that computed porous media, mimicking the organization of clay minerals, can be used to shed light on the anisotropic properties of fluid transfer in clay-based materials.

Keywords: clay minerals particles; orientational anisotropy; granular systems; disk packing; X-Ray microtomography; mesoscale simulation

1. Introduction

The understanding of textural properties of natural porous media composed of clay minerals is of prime importance, owing to the key role of these minerals in retention and mobility of various resources (water, gas) and pollutants in natural environments such as soils and rocks [1–4] as well as for industrial application such as clay liners in civil engineering [5–10]. Crystal structure of clay minerals comprises one or two tetrahedral sheets (with mainly Si, Al) and one octahedral sheet (with Al, Mg, Fe, Li, etc.). At the molecular scale, exchange capacities governing reactivity of clay minerals result from negative charges created by isomorphic substitutions either in the tetrahedral and/or octahedral sheets balanced by cations [11].

Owing to their low aspect ratio (particle thickness to length ratio) coupled with large surface areas [12–15], clay minerals organization can be conveniently modelled with flat ellipsoids, disks, or elliptic disk-shaped particles [16–19]. Textural properties and associated preferential orientation

of clay particles have substantial influence on the pore network morphology, such as pore size, tortuosity, and constrictivity impacting the directional dependence of fluid transfer [19–23]. In addition, the orientation of particles is inherited from initial geological conditions and may be further affected by compaction and shear forces [24–26].

Imaging techniques such as Transmission Electron Microscopy (TEM), Scanning Electron Microscopy (SEM) or tomography represent efficient methods to characterize the organization of clay minerals particles [4,20,27–30] especially for the in situ analysis of size and shape of pores. Given the multiscale nature of the clay-based materials, the spatial resolution needed to cover a wide range of porosities is still difficult to reach, especially for the smallest pore sizes. Three-dimensional (3D) particle packing simulation represents a powerful methodology for overcoming experimental limitations. As far as swelling clay minerals (i.e., smectite) are concerned, previous numerical works studied individual layers aggregation process by taking into account molecular interaction forces to derive particle formation mechanism [17,31–33]. For other types of platy-shaped clay minerals, thick particles are generally composed of a large number of firmly stacked individual layers. In such a case, the contribution from cohesive forces between particles is reduced and existing numerical works have mainly focused on the final organization of the porous medium and on the analysis of the mutual arrangements of grains in the packing [18,34,35]. In this latter case, and based on the sequential deposition algorithm from Coelho et al. [34], Ferrage et al. [18] recently showed that particle simulations considering non-interacting flat elliptic disks were able to reproduce different parameters measured on porous media composed of vermiculite particles, such as distribution of size, shape, and orientation of particle [36]. Moreover, this work also showed that both porosity and the degree of anisotropy in particle orientation have to be considered for anisometric particles.

In the present study, simulations of 3D disk packings with different anisotropy degrees are computed to better understand the geometrical properties of granular systems made of anisometric particles. While not attempting to reproduce the complexity of natural sedimentation processes, these simulations remain a good model for the analysis of preferential orientation of packed clay minerals particles. In the first section, the evolution of simulated porosity as a function of anisotropy is analyzed and validated against experimental data, provided by X-ray microtomography. Validation of simulations by experiments then allows, in the second section, the use of the computational results for a more detailed analysis of geometrical properties of these anisotropic granular systems.

2. Materials and Methods

2.1. Simulation of 3D Disk Packings

The simulated 3D disk packings were obtained using a sequential deposition algorithm of particles in a square simulation box of width w under a gravitational field [18,34]. As previously mentioned [18,34], such type of simulation does not reproduce the sedimentation process, but rather allows for generating grain packings with a wide range of anisotropic properties in particles orientations. According to this algorithm, the bottom of the simulation box (at $z = 0$) is considered rigid. Disks are introduced at the top of the box with a given initial angle. The particules then fall down until one or several contact points are detected with either the bottom of the box or the bed of settled particles. Once a contact is detected, the disk settles using the steepest descent method based on the altitude minimization of the barycenter. The disk is thus allowed to slide and swivel through a step-by-step process at a random amplitude between zero and a fixed maximum value. After each motion attempt, the position of the particle is rejected if overlapping is detected or if no gain in barycenter altitude is obtained. The present algorithm considers three cycles of 800 attempts for each particle to reach minimum altitude. Between each cycle the maximum amplitudes of translation and rotation are divided by 2 to limit the rejection of movement attempts when reaching the final settled position. Further simulation details are given in [18].

In this study, clay minerals particles are shown as flat rigid disks of diameter d = 2 µm and 0.2 µm in thickness, leading to an aspect ratio (i.e., diameter/thickness) of 0.1. This shape is in agreement with the aspect ratio of clay minerals particles experimentally measured by Reinholdt et al. [15] for vermiculite (from 0.08 to 0.10) and by Hassan et al. [37] for illite (from 0.11 to 0.12) and kaolinite (0.07). The width of the square simulation box was set at 8.5d to reach a representative elementary volume as demonstrated by Ferrage et al. [18]. Each simulation contains 5500 particles to obtain a disk packing large enough to extract a cubic sub-volume (8.5d in width). In order to obtain a wide range of organizations in the final packings, the different simulations were performed considering contrasted initial orientation of the particles (from 0 to 90°) and contrasted maximum amplitude in motion during settling (from $d/7$ to 5d and from 0 to 90° for slide and swivel movements, respectively).

The packings are analyzed in slices along the vertical z axis (thickness dz and volume w^2dz) allowing for displaying profiles of the porosity and of the orientation of particles. The porosity ε is determined by summing the disk volumes of particles whose barycenter altitude rz are found in the range $z \leq rz < z + dz$. The orientational anisotropy of particles with barycenter comprised of the slice is defined by the order parameter S [38–43]. A value of 0 describes isotropic systems whereas a value of S=1 corresponds to perfectly oriented particles. This order parameter is calculated based on the average of the second-order Legendre polynomial as follows:

$$S = \langle P_2 \rangle = \left\langle 3\cos^2\theta - 1 \right\rangle / 2, \quad (1)$$

where θ represents the angle between the normal unit vector of the particle and the z axis of the simulation box. As illustrated for the packing reported in Figure 1a, the ε and S parameters are extracted after defining z_{min} and z_{max} values corresponding to altitudes delimiting a packing with homogeneous ε and S profiles (Figure 1b). A denser and more oriented organization is systematically observed below z_{min} associated with the rigid bottom of the simulation box, leading to particles lying flat on the box surface. Furthermore, packings are more porous above z_{max} due to incomplete filling of the particle bed with no effect on the orientation of particles. Thus, all values of ε and S given hereafter were extracted in between carefully chosen z_{min} and z_{max} for each medium. An uncertainty of ±0.02 was attributed to both parameters in this study.

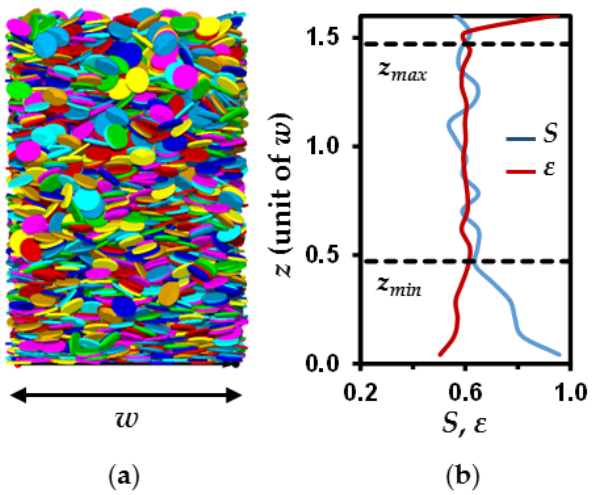


Figure 1. Analysis of porosity and anisotropy in simulated disk packings. (**a**) Three-dimensional packing and (**b**) associated porosity ε and order parameter S along the z direction. The overall porosity and S values for the packings are calculated from the nearly homogeneous part of the profiles between $z_{\min}$ and $z_{\max}$.

2.2. Experimental Disk Packings

2.2.1. Experimental Setup and Preparation of Disk Packings

Experiments were performed using Polytetrafluoroethylene (PTFE) disks of aspect ratio = 0.1 to allow a detailed comparison between simulated and experimental data. The disks were designed with a diameter of 1 cm (i.e., 1 mm thickness) as a good compromise between the machining precision on the dimension of the PTFE disks and the resolution on X-ray microtomography images used for ε and S measurements. About 10,000 disks were allowed to sediment in a poly(methyl methacrylate) (PMMA) cylindrical column of 12 cm diameter (Figure 2a). This sedimentation column is composed of two volumes separated by a drilled grill, both filled by the same fluid. While the top part contains the disks, the bottom part allows for gently evacuating the fluids through a discharge valve without perturbing the particle bed.

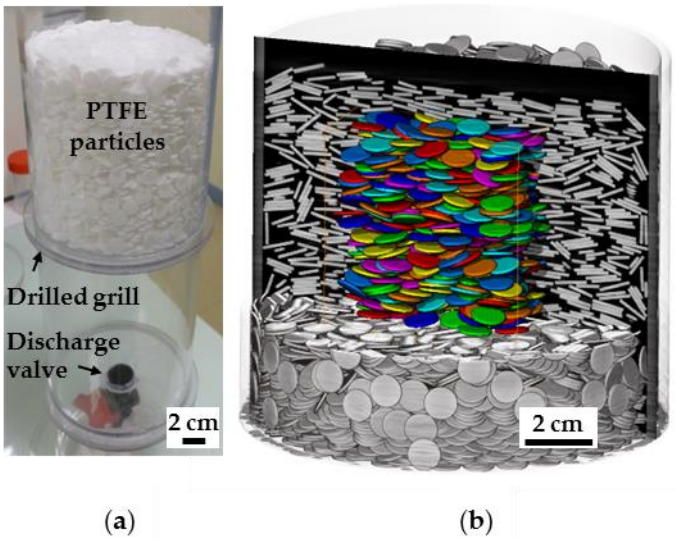


Figure 2. Experimental setup for packing of polytetrafluoroethylene (PTFE) disks. (**a**) Cylindrical column for sedimentation of 10,000 disks in different fluids. Disks are settled in the volume located above a flat drilled grill while evacuation of fluids is achieved through a discharge valve located at the bottom of the column; (**b**) X-ray microtomography analysis and extraction of individual particle orientation in a sub-volume of the experimental packing.

To obtain various overall packing organizations, different fluids with various density values were considered in order to adjust the settling rate of particles. A total of 5 experimental disk packings, hereafter referred to as DP1 to DP5, were obtained according to the setting parameters reported in Table 1. DP1 to DP4 differ by the density of the fluids considered from almost 0 (air) to 2.15 (Na-polytungstate) while DP5 has a different particles drop-off strategy. Na-polytungstate is highly soluble in water and thus allows for preparing a controlled density solution depending on its concentration [44,45]. A density of 2.15 for the Na-polytungstate solution represents the maximum value allowing sedimentation of PTFE disks (density of 2.16). Excepted for DP1 where particles were gently deposited on top of the existing bed, for all other DPs, the column was first filled with the selected fluid and the particles were let to settle from a high altitude (typically > 20 cm). From DP1 to DP4 all particles were dropped individually to mimic the one-by-one deposition algorithm with a high value for initial angle. DP5 was prepared as DP4 in a 2.15 density fluid but the particles were dropped all at once, in an attempt to obtain a less anisotropic organization (Table 1). After sedimentation of PTFE disks, liquids were eliminated through the discharge valve and DP3 to DP5 were rinsed 7 times using distilled water to remove Na-polytungstate. Finally, the DPs were dried at room conditions before X-ray microtomographic analysis.

2.2.2. X-Ray Microtomography Analyses

The X-ray microtomographic acquisitions were performed on an EasyTom XL Duo from RX-solutions (Chavanod, France). A sealed microfocus X-ray source L 12161-07 (Hamamatsu Photonics, Hamamatsu, Japan) was used, coupled to a Varian PaxScan 2520DX detector flat panel with amorphous silicon and a CsI conversion screen; 1920 × 1536 pixel matrix; pixel pitch of 127 µm; 16 bits of dynamic (Varian Medical Systems, Palo Alto, CA, USA). The entire samples were scanned with a spatial resolution of 73.36 µm in a helicoid mode (4320 projections in three turns) in order to reduce cone beam. Acquisition parameters were set at 150 kV for tube voltage and 420 µA for tube current. A setting of 12.5 frames per second was used with an averaging of 20 frames per projections. Filtration of the beam was performed using a 1 mm Al filter. The scanning was realized with the large focus mode (i.e., a nominal focal spot size of 50 µm) for a source-to-detector distance of 419 mm and a source-to-object distance of 242 mm. Data reconstruction was achieved using the XAct software v1.1 (RX-solutions, Chavanod, France) with a classical filtered back projection algorithm [46] to correct from beam hardening and ring artefacts. The segmentation of the solid vs. void, porosity, and orientation measurements, as well as visual rendering, were performed on a sub-volume (Figure 2b) using Avizo Software v.9.2 (FEI, Hillsboro, OR, USA) with an adapted image processing methodology mostly based on mathematical morphology tools [47,48]. This latter processing methodology is detailed in the Supplementary Material and accounts for a sequence of data treatments (Figure S1), from the raw image to the segmentation of individual disk particles (Figure 2b).

Table 1. Settling conditions (density of fluid and particle drop-off procedure chosen) for disk packing experiments and associated extraction of porosity ε and order parameter S (uncertainty of ± 0.02).

Sample	DP1	DP2	DP3	DP4	DP5
Fluid	Air	Water	Na-polytungstate	Na-polytungstate	Na polytungstate
Density	10^{-3}	1.00	2.10	2.15	2.15
Drop-off	Individual	Individual	Individual	Individual	All at once
ε	0.48	0.47	0.49	0.54	0.51
S	0.96	0.97	0.91	0.90	0.84

3. Results and Discussion

3.1. Evolution of Simulated and Experimental Porosity with Packing Anisotropy

About 135 disk packings were simulated to cover the whole range of anisotropy, i.e., from S~0 to S~1 (Figure 3a). This was achieved by tuning the degree of freedom in particle motions, based on the input values given to initial angles and maximum amplitudes in swivel or slide motions for particles (see Section 2.1 for the description of the algorithm or [18] for a systematic analysis on the influence of individual parameters on the final packing). As an illustration, low initial angles combined with high maximum amplitudes (i.e., high degree of freedom in particle motions) allow the particle to explore a large number of positions and orientational configurations to minimize its barycenter altitude. This leads to high S and low ε values whereas, on the contrary, more porous and isotropic packings are obtained when limiting motion amplitudes with high initial angles. As shown in Figure 3a and irrespective of the degrees of freedom given to the particles, all simulated data exhibit the same tendency of decreasing porosity coupled with an increase of the orientational anisotropy (Figure 3a). A change of trend for ε values at $S > 0.9$ is also noticed on this Figure 3a. Although marginal, the dispersion of ε values for a given anisotropy S typically results from the role played by individual input parameters on the final packing configurations. As an example, for low degree of freedom in particle motions, the disks can be trapped in local minima leading to the formation of arches structures and to large porosities [49–51]. The whole set of data points can be used to confirm the presence of a master curve correlating ε and S when using this sequential deposition algorithm [18]. This master curve is highlighted in Figure 3b when selecting, from the 135 samples, 15 packings with the lowest ε value for a given anisotropy S. Input parameters used to obtain these reference packings are reported in Table 2.

For experimental packings, the extracted ε and S values are reported in Table 1. The high degree of anisotropy obtained for all packings ($0.84 < S < 0.97$) can be assigned to two principal effects. First, despite the efforts to control the contrast in density between the fluid and the PTFE disks, settling particles were observed to exhibit a low angle value when entering in contact with the existing bed of disks at the bottom of the fluid column. Second, once in contact, the settling PTFE disks were noticed to easily slide on top of other particles, likely associated with the smooth surface of PTFE disks. As pointed out from the simulated packings (Table 2), low degrees of anisotropy (typically for $S < 0.80$) are strongly linked to the initial angle of deposition (typically above 80°) and to the limited extent of slide amplitude ($\leq d$). These unreachable conditions in our experiments likely explain the limited range obtained for S values (Table 1). Despite this limited extent of anisotropy variation, a negative evolution with ε is noticed when increasing S (Figure 3b). Furthermore, an overall good agreement is found when comparing experimental and simulated ε values for a given S. These relatively high ε values obtained for both experimental and simulated packings are also consistent with experimental data reported for platy-shaped or tubular clay minerals [43,52–55]. Note the tendency to have slightly lower experimental ε values for porous media prepared in Na-polytungstate fluids (DP3 to DP5) compared to simulations, however. The slightly denser packings obtained experimentally can be first assigned to the fact that PTFE disks were observed to form aggregates through face-to-face contact once immerged in the fluid (DP5) and/or when settling on the bed of particles (DP3 to DP5). As illustrated for DP5, the difference between the experimental ε value and that expected to lie on the master curve issued from packing simulations, is of ~0.05 (Figure 3b). This aggregation effect is similar to the sedimentation of disks with higher aspect ratios. As shown by Ferrage et al. [18], an increase of aspect ratio from 0.1 to 0.2 leads to a decrease of ~0.15 in ε value for S~0.8. Likewise, the work of Ebrahimi et al. [17], using a different algorithm clearly evidenced a significant decrease of porosity coupled with an increase of aggregation. Moreover, X-ray tomographic imagery is a blurry approximation of a true material configuration [56]. Indeed, the structures detectability in tomographic images mainly depends on the inherent resolution limitations of the system and on the partial volume effect (i.e., the value of a voxel covering multiple materials correspond to an average attenuation). Thereby, the smallest pores, such as those located near face-to-face contact of particles in very anisotropic media, are extremely difficult to segment. As a result, a marginal fraction of the smallest pores is omitted and thus slightly lowers the ε value. Despite the marginal differences between experimental and simulated ε values (Figure 3b), the very good agreement obtained for $S \geq 0.84$ tends to validate the sequential deposition algorithm used here.

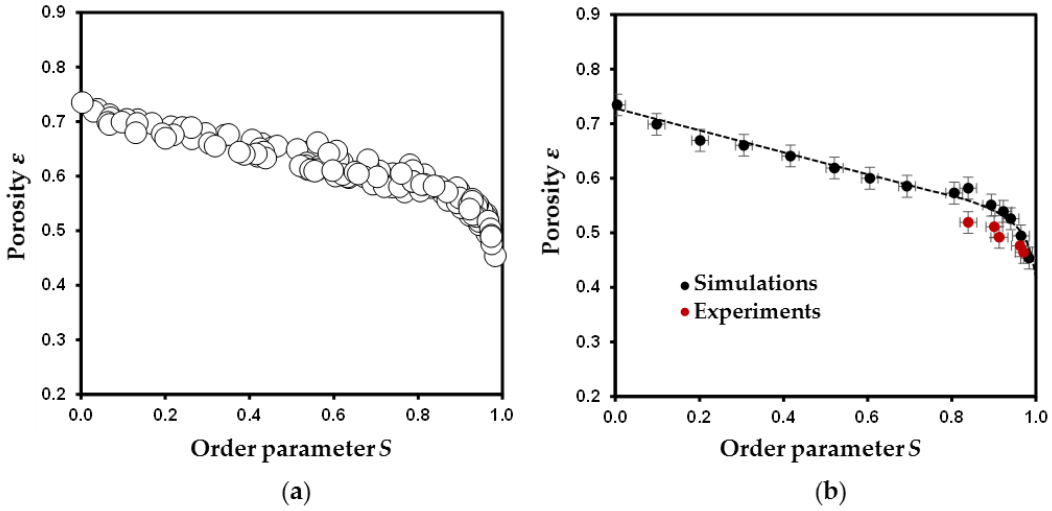


Figure 3. Evolution of porosity ε as a function of order parameter S for simulated disk packings. (**a**) The 135 disk packings obtained with different degree of freedom in particle motions. (**b**) Selection of 15 disk packings (solid circles) and comparison with experimental porous media (solid red circles). The doted curve highlighting the ε vs. S master curve is plotted as guideline.

3.2. Comparison between Simulated and Experimental Orientation Distribution Functions

The comparison between experimental and simulated data performed above is limited to ε and S values, which are bulk parameters of the porous media. For instance, different particle organizations can in principle lead to the same macroscopic S values. Accordingly, the orientation distribution function (ODF) of particles for experimental and simulated are analyzed and compared below. Because the frame of the simulation box merges with that of the orientation tensor [18], the ODF for disk-shaped particles can be defined here by the function $f(\theta, \phi)$, where θ is angle between the normal of the disk and the z axis of the simulation box and ϕ the polar azimuthal angle on the (xy) plane of the simulation box. For uniaxial systems (cylindrical symmetry) such as those investigated here the ODF is completely described by the function $f(\theta)$ defined as:

$$f(\theta) \geq 0 \tag{2}$$

and

$$\int_0^{\pi} f(\theta) \sin\theta d\theta = 1 \tag{3}$$

where $\sin\theta$ accounts for the integration over all azimuthal ϕ angles for the solid angle correction [43,57,58].

Table 2. Algorithm parameters used to generate the selected 15 simulated disk packings. For each medium, all particles are given an initial angle (in degree) and maximum amplitudes motions to swivel (in degree) and to slide (relative to particle diameter d) during the settling process. The parameters S and ε stand for the order parameter and the porosity, respectively (uncertainty of ± 0.02). $N_{part.}$ and $f_{part.}$ represent the mean number of particles and the fraction of particles in aggregates, respectively.

Initial Angle	Max. Swivel Amplitude (°)	Max. Slide Amplitude (μm)	S	ε	$N_{part.}$	$f_{part.}$
82	11	$d/6.4$	0.00	0.73	2.28	0.34
87	22	$d/7$	0.10	0.70	2.33	0.42
87	25	$d/2$	0.20	0.67	2.42	0.47
85	40	$d/7$	0.31	0.66	2.48	0.51
89	50	$d/7$	0.42	0.64	2.55	0.56
82	60	$d/2$	0.52	0.62	2.69	0.59
85	85	$d/3$	0.60	0.60	2.80	0.65
85	80	d	0.69	0.59	2.85	0.63
60	60	d	0.81	0.57	2.91	0.69
47	28	$d/3$	0.84	0.58	2.90	0.67
40	40	d	0.89	0.55	3.06	0.73
25	45	$d/2$	0.92	0.54	3.09	0.74
18	55	d	0.94	0.53	3.16	0.76
10	70	$4d$	0.96	0.49	3.63	0.83
0	80	$5d$	0.98	0.45	3.91	0.87

Figure 4 reports $f(\theta)sin\ \theta$ functions for different S values. For comparison with experimental systems (S = 0.84; 0.90, and 0.96), simulated porous media with similar S values are selected from Table 2 (S = 0.84; 0.89, and 0.96). For an isotropic packing (S = 0), $f(\theta)sin\ \theta$ follows a sine behavior. In the case where S tends to 1, $f(\theta)sin\ \theta$ function displays a Dirac-shaped distribution. For similar anisotropy value, it can be shown that the experimental and simulated data show very good agreement, despite the limited number of extracted particles from the experiments (between 671 and 920 particles for experimental media vs. between 3270 and 3955 for simulated packings). This agreement shows that the sequential deposition algorithm used here provides, not only a satisfying reproduction of bulk properties of the experimental porous media, but also, accounts for the details of local particle organization.

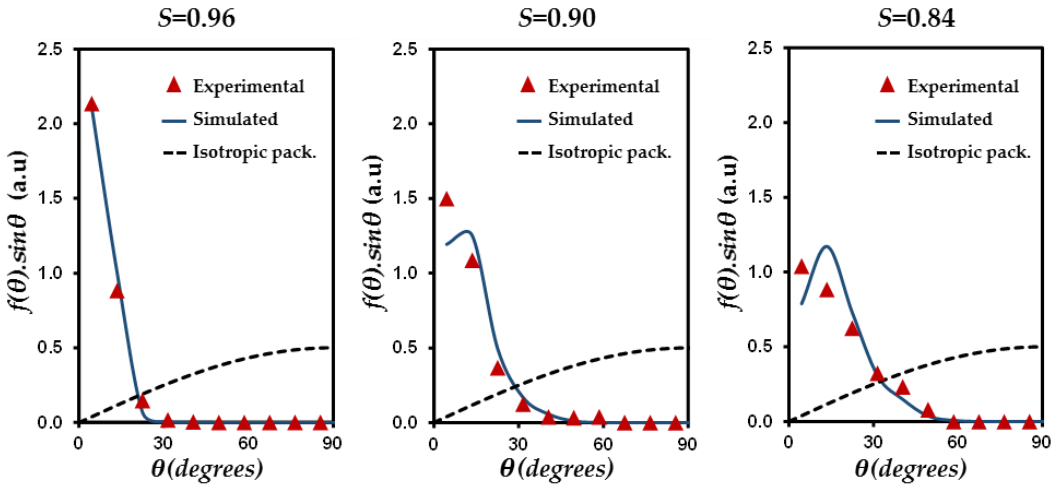


Figure 4. Comparison between simulated and experimental distributions of particle orientation $f(\theta)\sin\theta$ with θ the angle between the normal unit vector of the particle and the z axis of the simulation box. The selected experimental packings correspond to DP1, DP4, and DP5 (with S = 0.96, 0.90, and 0.84, respectively, Table 1), whereas simulated packings were chosen in Table 2 for their similar S values (with S = 0.96, 0.89, and 0.84).

3.3. Evolution of Geometrical Properties of Simulated Porous Media with Anisotropy

In the following, the 15 simulated porous media (Table 2) are used to get additional information on the evolution of the geometrical properties of the pore network and the solid phase with S parameter. This morphological analysis, based bellow on chord length distribution and particle aggregation, is expected to provide a comprehensive understanding of the underlying mechanism at the origin of the observed master curve of ε vs. S and in particular to the change of porosity trend above S~0.9 (Figure 3b). Note that all attempts to apply the same morphological analysis for experimental systems were unsuccessful. This was assigned to the difficulty to detect the smallest pores at the interface between two particles, thus leading to erroneous chord length distribution analyses.

A chord length analysis provides a morphological description of the solid-pore interface [18,59–62]. Chords are line segments at the pore-solid interface, for any direction r, lying entirely in the pore or solid phase. For the pore phase, the pore chord distribution $f_p(r)$ is defined such as $f_p(r)dr$ is the probability of finding a chord in the pore phase of a length between r and $r + dr$ and by:

$$\int_0^\infty f_p(r)dr = 1. \tag{4}$$

Based on both the pore chord distribution $f_p(r)$ and the solid chord distribution $f_s(r)$, the mean chord length for both pore and solid phases along r ($l_{p,\bar{r}}$ and $l_{s,\bar{r}}$, respectively) are determined from the first momentum of the distribution function as follows:

$$l_{p,\bar{r}} = \int_0^\infty r\, f_p(r)dr, \tag{5}$$

$$l_{s,\bar{r}} = \int_0^\infty r\, f_s(r)dr, \tag{6}$$

where $l_{p,\bar{r}}$ and $l_{s,\bar{r}}$ can be considered to account for the mean sizes of pores and the solid phase along the same direction, respectively. Calculations of pore and solid chord length distributions are performed using 3D voxelized image (512^3 resolution) for the 15 porous media reported in Table 2.

The mean chord lengths for the solid phase of the 15 simulated porous media (Table 2) is reported for the three main directions x, y, and z as a function of the order parameter S in Figure 5a. Mean chords lengths along the x and y directions ($l_{s,\bar{x}}$ and $l_{s,\bar{y}}$) are identical, thus confirming the transverse isotropy in simulated packings.

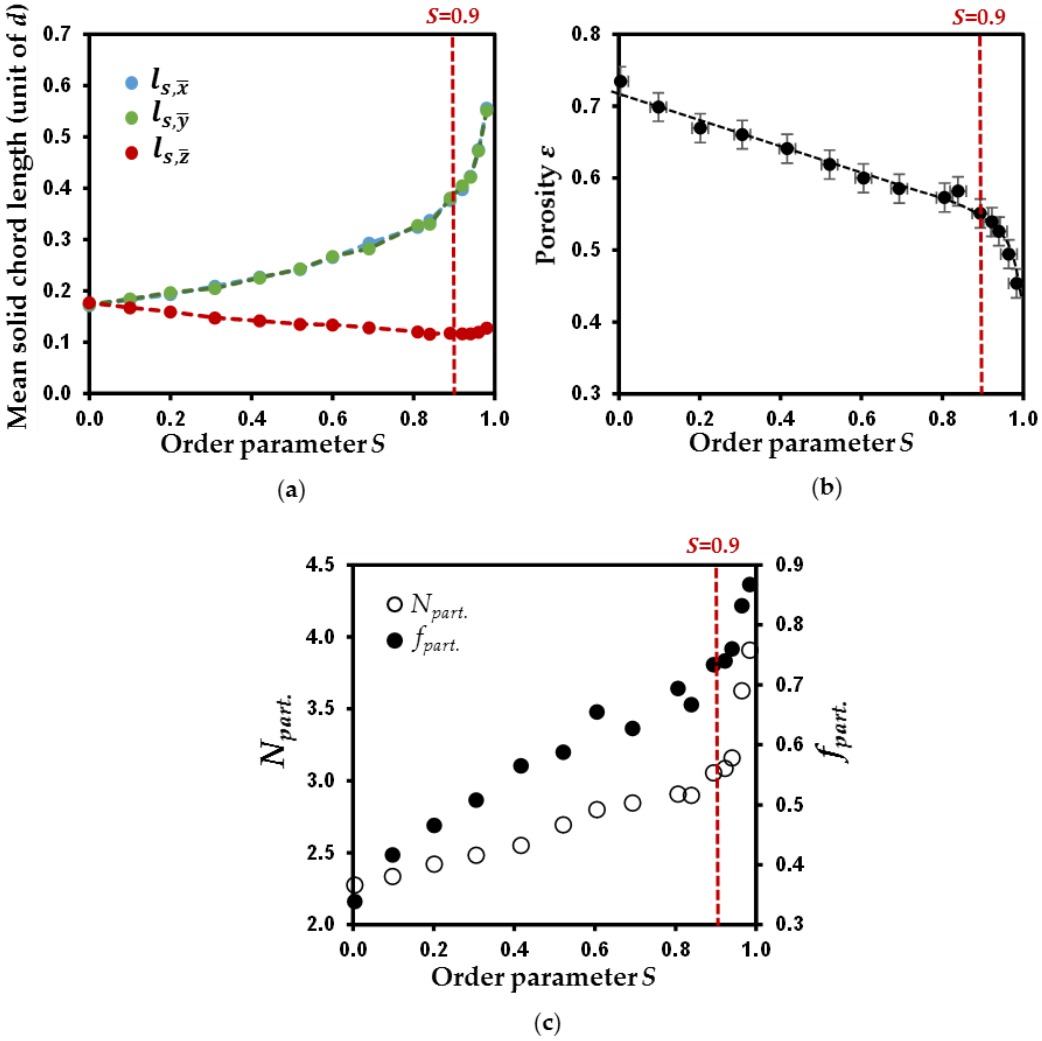


Figure 5. Evolution of geometrical parameters of the simulated porous media as a function of order parameter *S*. Mean chord length for the solid phase in the three main directions x, y, and z (i.e., $l_{s,\bar{x}}$, $l_{s,\bar{y}}$, and $l_{s,\bar{z}}$, respectively) (**a**), porosity ε (**b**), and mean number of particles $N_{part.}$ and fraction of particles $f_{part.}$ in aggregates (**c**). Vertical dotted line is a guideline for the change noticed at $S > 0.9$.

For $S = 0$, the isotropic organization of the packing is corroborated by the equal values for $l_{s,\bar{x}}$, $l_{s,\bar{y}}$ and $l_{s,\bar{z}}$. Figure 5a also reveals that the increase in particle anisotropy leads to a progressive decrease of $l_{s,\bar{z}}$ values and a gradual increase of $l_{s,\bar{x}}$ and $l_{s,\bar{y}}$ values. This evolution is fully consistent with the gradual alignment of particles axes and dimensions with that of the simulation box. Indeed $l_{s,\bar{z}}$ dimension decreases toward a value close to $d/10$ (with d the disk diameter), i.e., the thickness of individual disk. Similarly, both $l_{s,\bar{x}}$ and $l_{s,\bar{y}}$ dimensions increase to approach the theoretical mean transverse dimension of the disk at ~$0.63d$. Moreover, note that $l_{s,\bar{z}}$ values slightly increase with S when $S > 0.9$ (Figure 5a). This behavior seems to correlate with the abrupt decrease of porosity with S increasing for $S > 0.9$ (Figure 5b). Such concomitant increase in $l_{s,\bar{z}}$ dimensions and decrease in ε values for $S > 0.9$ could potentially be interpreted by aggregation of particles, defined here by an increased number of face-to-face contact between their flat surfaces leading to an increase of their apparent thickness. The analysis of particle aggregation is thus performed in order to assess its potential influence on the change of porosity for high S values. This analysis is performed in a similar fashion as done by Ebrahimi et al. [17,31,32] for the characterization of aggregation of individual nanometer-sized clay layers. The consideration that two particles belong to the same aggregate is based here on three criterions. The first criterion is that the scalar product between the normal vectors associated to the two particles should be larger than 0.95. This ensures the pseudo-parallelism of the two particles

surfaces. The second criterion is that the segment formed by the projection of the barycenter position of the first particle onto the surface of the second disk should be shorter than the thickness of the disk. Accordingly, the two particles should first neighbor, while allowing a certain degree of non-parallelism. The third and last criterion is that the distance segment between the two barycenter of the two particles, projected to the surface of one particle, should be shorter than the disk radius. This last criterion allows for a relative lateral displacement between two neighboring particles. While the first criterion is similar to Ebrahimi et al. [17,31,32], these latter authors considered only a second criterion related to the distance between the two particles barycenter. In the case of aggregation of individual clay layers, the consideration of these two criterions leads to the formation of cylindrically stacks of particles with limited lateral misfits, which is fully consistent with the involved cohesive forces [17,31,32]. In the case of aggregation of clay minerals particles constituted by large number of individual layers, contribution from cohesive forces between particles is lowered (or neglected in the present numerical approach), and the aggregates display larger degree of lateral displacements as repeatedly observed here in X-ray microtomographic images.

The evolution of particle aggregation with S parameter, calculated according to the aforementioned methodology for the 15 simulated porous media, is illustrated in Figure 5c. The mean number of particles in the stack, $N_{part.}$ is calculated from the histograms of stack sizes (Table 2). These histograms are found to systematically follow a lognormal-shaped thickness distribution, consistent with different numerical or experimental studies [15,31,32]. In addition, the relative fraction of particles involved in a stack, $f_{part.}$ is also indicated (Figure 5c; Table 2). As seen in Figure 5c and illustrated for selected porous media in Figure 6, both $N_{part.}$ and $f_{part.}$ parameters display a rather monotonic evolution for $S < 0.9$ and then a significant rise for very anisotropic media. This behavior fully supports the hypothesis that aggregation is of the origin of the abrupt decrease of porosity with an increase of S when $S > 0.9$ (Figure 5b).

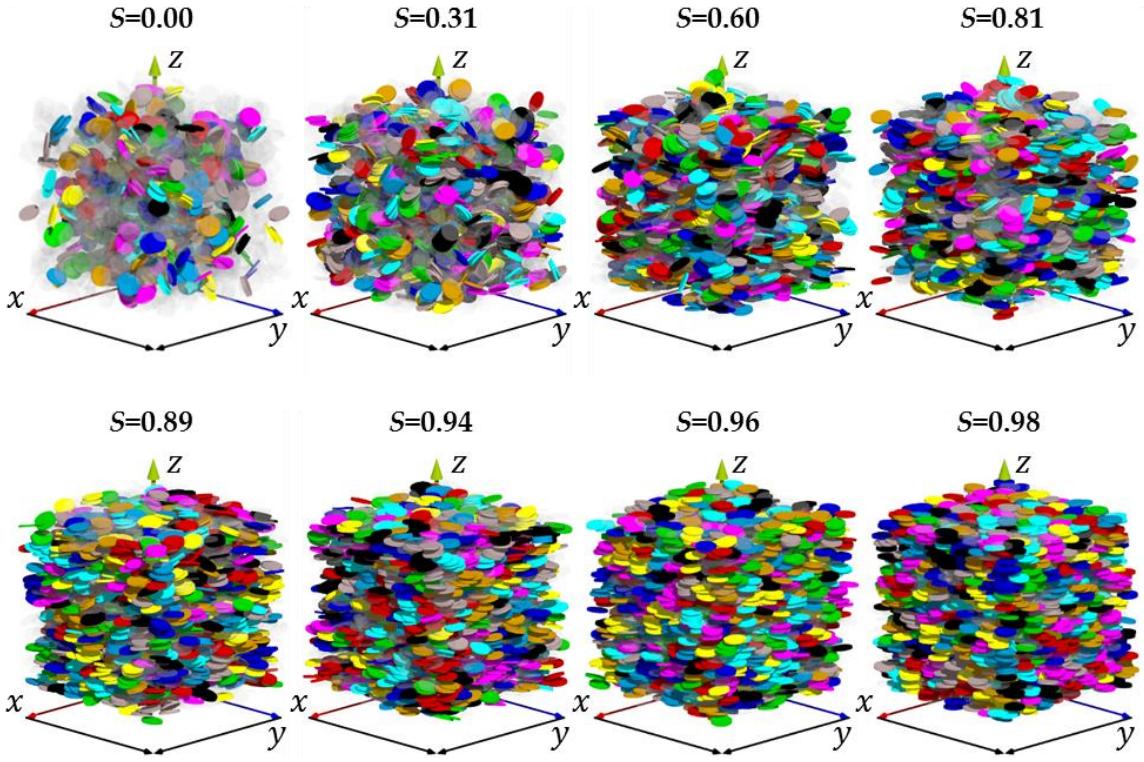


Figure 6. Illustration of particle aggregation for selected simulated packings. A given colour is assigned to all particles from the same aggregate. Translucent particles correspond to disks not involved in aggregates.

If particle orientation and aggregation can be used to interpret the evolution of ε with S, analysis of chord distribution can also be used to derive quantitative indicators of the anisotropy of the solid and pore phases. This can be done by calculating ratios between mean chord length along the z and xy directions as:

$$R_p = l_{p,\bar{z}}/l_{p,\overline{xy}}, \quad (7)$$

$$R_s = l_{s,\bar{z}}/l_{s,\overline{xy}}. \quad (8)$$

Evolution of R_p and R_s parameters with S parameter reported in Figure 7 evidences that anisotropy in the pore or solid phase are fairly similar. These anisotropy indicators range from nearly 1 when $S = 0$ to ~0.2 for the most anisotropic medium and show a surprising linear correlation with S (Figure 7). This finding suggests that extraction of S parameter, easily derived from experimental techniques such as diffraction methods [36,41,43,63–65], can potentially be used to extract information regarding anisotropy in the pore network, this latter being difficult to obtain experimentally.

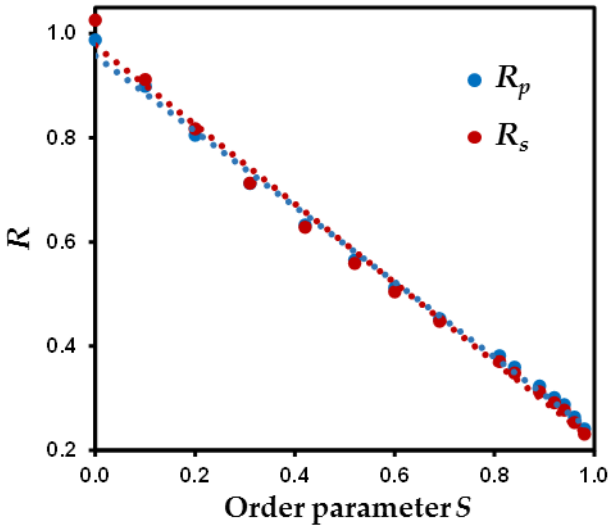


Figure 7. Evolution of ratios between mean chord length between the z and xy directions for both the solid and pore phases (R_s and R_p, respectively) as a function the order parameter S.

4. Conclusions

Simulation of 3D disk packings is an efficient approach to deepen our understanding of the role played by anisotropy in orientation of flat particles on the geometrical properties of the whole porous medium. This is particularly relevant in the case of compacted anisometric particles which can display a wide range of S values [18,41,43].

In this study, non-interacting disk packing simulations confirmed the close relationship between porosity and anisotropy through the ε vs. S master curve. Although limited to very anisotropic systems (for $S > 0.8$), experiments also validated the obtained correlation. Additional analyses of evolution of geometrical parameters with anisotropy of the porous media demonstrated that the significant decrease of porosity for $S > 0.9$ was associated to both particle orientation and particle aggregation. Interestingly this aggregation is noticed here even though no interaction forces are considered in between particles during the simulation of settling process.

Morphological analyses of the porous media through chord length measurements show that R_p and R_s parameters fall onto a linear correlation with the order parameter S. This relation is particularly relevant for correlating the orientational properties of particles easily accessible experimentally with anisotropy in the pore network. In this regard, the logical perspective of this work is to analyze the influence of S parameter on the anisotropy of diffusional properties of water in the porous medium.

Supplementary Materials: This Supplementary Material details the processing methodology used in this article to segment individual disk particles from raw X-ray microtomographic images. It is available online at http://www.mdpi.com/1996-1944/11/10/1972/s1, Figure S1: Processing methodology for porosity measurement and extraction of individual particle orientation (see text for details): (**a**) Non-local mean image (central vertical section in the sub-volume), (**b**) gradient image, (**c**) segmentation result of porosity vs. disks, (**d**) erosion of c, (**e**) distance map of d, (**f**) segmentation of e, (**g**) subtraction off from d, (**h**) erosion with a diskoid structuring element, (**i**) labelled markers, (**j**) watershed transformation of the gradient image b using the markers in i, (**k**) final result after manual correction of markers and quantitative filtration, (**l**) 3D rendering of the final result.

Author Contributions: Conceptualization, T.D., F.H., E.T. and E.F.; Data curation, T.D., A.M., F.H., B.G. and B.D.; Funding acquisition, E.F.; Methodology, A.M. and F.H.; Software, E.F.; Supervision, E.F.; Writing—original draft, T.D., A.M. and E.F.; Writing—review and editing, T.D., A.M., B.G., B.D. and E.F.

Funding: The results presented are part of the Ph.D. thesis of Thomas Dabat granted by "Région Nouvelle-Aquitaine", University of Poitiers, France. The authors are grateful to CNRS interdisciplinary "défi Needs", through its "MiPor" program (Project TRANSREAC) for providing financial support for this study. Additional financial support from the European Union (ERDF) and "Région Nouvelle Aquitaine" is also acknowledged.

Acknowledgments: Claude Veit (IC2MP, Poitiers, France) is thanked for the design and conception of the PMMA columns for sedimentation experiments. The manuscript was improved by the constructive comments of three anonymous reviewers.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Altmann, S.; Tournassat, C.; Goutelard, F.; Parneix, J.C.; Gimmi, T.; Maes, N. Diffusion-driven transport in clayrock formations. *Appl. Geochem.* **2012**, *27*, 463–478. [CrossRef]
2. Aristilde, L.; Galdi, S.M.; Kelch, S.E.; Aoki, T.G. Sugar-influenced water diffusion, interaction, and retention in clay interlayer nanopores probed by theoretical simulations and experimental spectroscopies. *Adv. Water Resour.* **2017**, *106*, 24–38. [CrossRef]
3. Gu, X.; Sun, J.; Evans, L.J. The development of a multi-surface soil speciation model for Cd (II) and Pb (II): Comparison of two approaches for metal adsorption to clay fractions. *Appl. Geochem.* **2014**, *47*, 99–108. [CrossRef]
4. Leu, L.; Georgiadis, A.; Blunt, M.; Busch, A.; Bertier, P.; Schweinar, K.; Liebi, M.; Menzel, A.; Ott, H. Multiscale description of shale pore systems by scanning SAXS and WAXS microscopy. *Energy Fuels* **2016**, *30*, 10282–10297.
5. Czurda, K.A.; Wagner, J.F. Cation transport and retardation processes in view of the toxic waste deposition problem in clay rocks and clay liner encapsulation. *Eng. Geol.* **1991**, *30*, 103–113.
6. Harvey, C.; Lagaly, G. Industrial applications. In *Developments in Clay Science*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2013; pp. 451–490, ISBN 978-0-08-099364-5.
7. Lee, J.M.; Shackelford, C.D.; Benson, C.H.; Jo, H.Y.; Edil, T.B. Correlating index properties and hydraulic conductivity of geosynthetic clay liners. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* **2005**, *131*, 1319–1329. [CrossRef]
8. Madsen, F. Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay Miner.* **1998**, *33*, 109–129.
9. Ortiz, L.; Volckaert, G.; Mallants, D. Gas generation and migration in Boom Clay, a potential host rock formation for nuclear waste storage. *Eng. Geol.* **2002**, *64*, 287–296. [CrossRef]
10. Roehl, K.E.; Czurda, K. Diffusion and solid speciation of Cd and Pb in clay liners. *Appl. Clay Sci.* **1998**, *12*, 387–402. [CrossRef]
11. Brigatti, M.; Galan, E.; Theng, B. Structure and mineralogy of clay minerals. In *Developments in Clay Science*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2013; pp. 21–81, ISBN 978-0-08-099364-5.
12. Dias, N.M.; Gonçalves, D.; Leite, W.C.; Brinatti, A.M.; Saab, S.C.; Pires, L.F. Morphological characterization of soil clay fraction in nanometric scale. *Powder Technol.* **2013**, *241*, 36–42. [CrossRef]
13. Gélinas, V.; Vidal, D. Determination of particle shape distribution of clay using an automated AFM image analysis method. *Powder Technol.* **2010**, *203*, 254–264. [CrossRef]
14. Hubert, F.; Caner, L.; Meunier, A.; Ferrage, E. Unraveling complex <2 μm clay mineralogy from soils using X-ray diffraction profile modeling on particle-size sub-fractions: Implications for soil pedogenesis and reactivity. *Am. Mineral.* **2012**, *97*, 384–398.

15. Reinholdt, M.X.; Hubert, F.; Faurel, M.; Tertre, E.; Razafitianamaharavo, A.; Francius, G.; Prêt, D.; Petit, S.; Béré, E.; Pelletier, M. Morphological properties of vermiculite particles in size-selected fractions obtained by sonication. *Appl. Clay Sci.* **2013**, *77*, 18–32. [CrossRef]
16. Bacle, P.; Dufrêche, J.F.; Rotenberg, B.; Bourg, I.C.; Marry, V. Modeling the transport of water and ionic tracers in a micrometric clay sample. *Appl. Clay Sci.* **2016**, *123*, 18–28. [CrossRef]
17. Ebrahimi, D.; Pellenq, R.J.M.; Whittle, A.J. Mesoscale simulation of clay aggregate formation and mechanical properties. *Granul. Matter* **2016**, *18*, 49. [CrossRef]
18. Ferrage, E.; Hubert, F.; Tertre, E.; Delville, A.; Michot, L.J.; Levitz, P. Modeling the arrangement of particles in natural swelling-clay porous media using three-dimensional packing of elliptic disks. *Phys. Rev. E* **2015**, *91*, 062210. [CrossRef] [PubMed]
19. Tyagi, M.; Gimmi, T.; Churakov, S.V. Multi-scale micro-structure generation strategy for up-scaling transport in clays. *Adv. Water Resour.* **2013**, *59*, 181–195. [CrossRef]
20. Backeberg, N.R.; Iacoviello, F.; Rittner, M.; Mitchell, T.M.; Jones, A.P.; Day, R.; Wheeler, J.; Shearing, P.R.; Vermeesch, P.; Striolo, A. Quantifying the anisotropy and tortuosity of permeable pathways in clay-rich mudstones using models based on X-ray tomography. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 14838. [CrossRef] [PubMed]
21. Greenkorn, R.; Johnson, C.; Shallenberger, L. Directional permeability of heterogeneous anisotropic porous media. *Soc. Pet. Eng. J.* **1964**, *4*, 124–132. [CrossRef]
22. Jacops, E.; Aertsens, M.; Maes, N.; Bruggeman, C.; Krooss, B.; Amann-Hildenbrand, A.; Swennen, R.; Littke, R. Interplay of molecular size and pore network geometry on the diffusion of dissolved gases and HTO in Boom Clay. *Appl. Geochem.* **2017**, *76*, 182–195. [CrossRef]
23. Van Loon, L.R.; Soler, J.M.; Müller, W.; Bradbury, M.H. Anisotropic diffusion in layered argillaceous rocks: A case study with Opalinus Clay. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 5721–5728. [CrossRef] [PubMed]
24. Aplin, A.C.; Matenaar, I.F.; McCarty, D.K.; van Der Pluijm, B.A. Influence of mechanical compaction and clay mineral diagenesis on the microfabric and pore-scale properties of deep-water Gulf of Mexico mudstones. *Clays Clay Miner.* **2006**, *54*, 500–514. [CrossRef]
25. Vasseur, G.; Djeran-Maigre, I.; Grunberger, D.; Rousset, G.; Tessier, D.; Velde, B. Evolution of structural and physical parameters of clays during experimental compaction. *Mar. Pet. Geol.* **1995**, *12*, 941–954. [CrossRef]
26. Zhang, S.; Tullis, T.E.; Scruggs, V.J. Permeability anisotropy and pressure dependency of permeability in experimentally sheared gouge materials. *J. Struct. Geol.* **1999**, *21*, 795–806. [CrossRef]
27. Chen, X.; Verma, R.; Nicolas Espinoza, D.; Prodanović, M. Pore-scale determination of gas relative permeability in hydrate-bearing sediments using X-ray computed micro-tomography and lattice boltzmann method. *Water Resour. Res.* **2018**, *54*, 600–608. [CrossRef]
28. Gaboreau, S.; Robinet, J.C.; Pret, D. Optimization of pore-network characterization of a compacted clay material by TEM and FIB/SEM imaging. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *224*, 116–128. [CrossRef]
29. Hemes, S.; Desbois, G.; Urai, J.L.; Schröppel, B.; Schwarz, J.O. Multi-scale characterization of porosity in Boom Clay (HADES-level, Mol, Belgium) using a combination of X-ray μ-CT, 2D BIB-SEM and FIB-SEM tomography. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *208*, 1–20. [CrossRef]
30. Houben, L.; Sadan, M.B. Refinement procedure for the image alignment in high-resolution electron tomography. *Ultramicroscopy* **2011**, *111*, 1512–1520. [CrossRef] [PubMed]
31. Ebrahimi, D.; Whittle, A.J.; Pellenq, R.J.M. Effect of polydispersity of clay platelets on the aggregation and mechanical properties of clay at the mesoscale. *Clays Clay Miner.* **2016**, *64*, 335–347. [CrossRef]
32. Ebrahimi, D.; Whittle, A.J.; Pellenq, R.J.M. Mesoscale properties of clay aggregates from potential of mean force representation of interactions between nanoplatelets. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 154309. [CrossRef]
33. Ho, T.A.; Greathouse, J.A.; Wang, Y.; Criscenti, L.J. Atomistic structure of mineral nano-aggregates from simulated compaction and dewatering. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 15286. [CrossRef] [PubMed]
34. Coelho, D.; Thovert, J.F.; Adler, P. Geometrical and transport properties of random packings of spheres and aspherical particles. *Phys. Rev. E* **1997**, *55*, 1959–1978. [CrossRef]
35. Jia, T.; Zhang, Y.; Chen, J. Simulation of granular packing of particles with different size distributions. *Comput. Mater. Sci.* **2012**, *51*, 172–180. [CrossRef]
36. Hubert, F.; Bihannic, I.; Prêt, D.; Tertre, E.; Nauleau, B.; Pelletier, M.; Demé, B.; Ferrage, E. Investigating the anisotropic features of particle orientation in synthetic swelling clay porous media. *Clays Clay Miner.* **2013**, *61*, 397–415. [CrossRef]

37. Hassan, M.S.; Villieras, F.; Gaboriaud, F.; Razafitianamaharavo, A. AFM and low-pressure argon adsorption analysis of geometrical properties of phyllosilicates. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *296*, 614–623. [CrossRef] [PubMed]
38. Chaikin, P.M.; Lubensky, T.C. *Principles of Condensed Matter Physics*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2000.
39. Eppenga, R.; Frenkel, D. Monte Carlo study of the isotropic and nematic phases of infinitely thin hard platelets. *Mol. Phys.* **1984**, *52*, 1303–1334. [CrossRef]
40. Hermans, P.H.; Platzek, P. Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose. *Kolloid Z.* **1939**, *88*, 73–78. (In German) [CrossRef]
41. Méheust, Y.; Knudsen, K.D.; Fossum, J.O. Inferring orientation distributions in anisotropic powders of nano-layered crystallites from a single two-dimensional WAXS image. *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 661–670. [CrossRef]
42. Meng, L.; Jiao, Y.; Li, S. Maximally dense random packings of spherocylinders. *Powder Technol.* **2016**, *292*, 176–185. [CrossRef]
43. Perdigon-Aller, A.C.; Aston, M.; Clarke, S.M. Preferred orientation in filtercakes of kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *290*, 155–165. [CrossRef] [PubMed]
44. Callahan, J. A nontoxic heavy liquid and inexpensive filters for separation of mineral grains. *J. Sediment. Res.* **1987**, *57*, 765–766. [CrossRef]
45. Gregory, M.R.; Johnston, K.A. A nontoxic substitute for hazardous heavy liquids—aqueous sodium polytungstate ($3Na_2WO_4 \cdot 9WO_3 \cdot H_2O$) solution (Note). *N. Z. J. Geol. Geophys.* **1987**, *30*, 317–320. [CrossRef]
46. Kak, A.; Slaney, M. *Principles of Computerized Tomographic Imaging*; SIAM: Philadelphia, PA, USA, 2001.
47. Russ, J.C. *The Image Processing. Handbook*, 6th ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2011.
48. Soille, P. *Morphological Image Analysis: Principles and Applications*; Springer: Berlin, Germany, 2004.
49. Cleary, P.W.; Sawley, M.L. DEM modelling of industrial granular flows: 3D case studies and the effect of particle shape on hopper discharge. *Appl. Math. Model.* **2002**, *26*, 89–111. [CrossRef]
50. Fraige, F.Y.; Langston, P.A.; Chen, G.Z. Distinct element modelling of cubic particle packing and flow. *Powder Technol.* **2008**, *186*, 224–240. [CrossRef]
51. Li, J.; Langston, P.A.; Webb, C.; Dyakowski, T. Flow of sphero-disc particles in rectangular hoppers—A DEM and experimental comparison in 3D. *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59*, 5917–5929. [CrossRef]
52. Kim, J.H.; Ochoa, J.A.; Whitaker, S. Diffusion in anisotropic porous media. *Transp. Porous Media* **1987**, *2*, 327–356. [CrossRef]
53. Mammar, N.; Rosanne, M.; Prunet-Foch, B.; Thovert, J.F.; Tevissen, E.; Adler, P. Transport properties of compact clays: I. Conductivity and permeability. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *240*, 498–508. [CrossRef] [PubMed]
54. Cavallaro, G.; Lazzara, G.; Milioto, S.; Palmisano, G.; Parisi, F. Halloysite nanotube with fluorinated lumen: Non-foaming nanocontainer for storage and controlled release of oxygen in aqueous media. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *417*, 66–71. [CrossRef] [PubMed]
55. Lisuzzo, L.; Cavallaro, G.; Parisi, F.; Milioto, S.; Lazzara, G. Colloidal stability of halloysite clay nanotubes. *Ceram. Int.* **2018**, in press. [CrossRef]
56. Ketcham, R.A.; Slottke, D.T.; Sharp, J.M., Jr. Three-dimensional measurement of fractures in heterogeneous materials using high-resolution X-ray computed tomography. *Geosphere* **2010**, *6*, 499–514. [CrossRef]
57. Bunge, H.J. *Texture Analysis in Materials Science: Mathematical Methods*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2013.
58. Labarthet, F.L.; Buffeteau, T.; Sourisseau, C. Orientation distribution functions in uniaxial systems centered perpendicularly to a constraint direction. *Appl. Spectrosc.* **2000**, *54*, 699–705. [CrossRef]
59. Cousin, I.; Levitz, P.; Bruand, A. Three-dimensional analysis of a loamy-clay soil using pore and solid chord distributions. *Eur. J. Soil Sci.* **1996**, *47*, 439–452. [CrossRef]
60. Levitz, P.; Tchoubar, D. Disordered porous solids: From chord distributions to small angle scattering. *J. Phys. I* **1992**, *2*, 771–790. [CrossRef]
61. Rozenbaum, O. 3-D characterization of weathered building limestones by high resolution synchrotron X-ray microtomography. *Sci. Total Environ.* **2011**, *409*, 1959–1966. [CrossRef] [PubMed]
62. Torquato, S.; Lu, B. Chord-length distribution function for two-phase random media. *Phys. Rev. E* **1993**, *47*, 2950. [CrossRef]
63. Davidson, P.; Petermann, D.; Levelut, A.M. The measurement of the nematic order parameter by X-ray scattering reconsidered. *J. Phys. II* **1995**, *5*, 113–131. [CrossRef]

64. Lemaire, B.; Panine, P.; Gabriel, J.; Davidson, P. The measurement by SAXS of the nematic order parameter of laponite gels. *EPL Europhys. Lett.* **2002**, *59*, 55. [CrossRef]
65. Sanchez-Castillo, A.; Osipov, M.A.; Giesselmann, F. Orientational order parameters in liquid crystals: A comparative study of X-ray diffraction and polarized Raman spectroscopy results. *Phys. Rev. E* **2010**, *81*, 021707. [CrossRef] [PubMed]



© 2018 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

materials

MDPI

Supplementary Material

Mesoscale Anisotropy in Porous Media made of Clay Minerals. A Numerical Study Constrained by Experimental Data

Thomas Dabat *, Arnaud Mazurier, Fabien Hubert, Emmanuel Tertre, Brian Grégoire, Baptiste Dazas and Eric Ferrage *.

Université de Poitiers, CNRS, UMR 7285 IC2MP, Equipe Hydrasa, 5 rue Albert Turpain, Bâtiment B8, TSA 51106, 86073 Poitiers Cedex 9, France.

* Correspondence: thomas.dabat@univ-poitiers.fr; eric.ferrage@univ-poitiers.fr; Tel.: +33-549-366-395.

This Supplementary Material details the processing methodology used in the corresponding article to segment individual disk particles from raw X-ray microtomographic images.

1. Porosity measurement

According to the grey levels variations across particles resulting from some artefacts (*e.g.* partial volume effect, and cone beam artefact) and the possible residual presence of water or Na polytungstate intercalate between the PTFE discs, a simple thresholding by boundary of the X ray microtomographic data would have provide erroneous discrimination of voxels. Therefore, the segmentation of reconstructed slices for porosity measurements have followed an image processing routine detailed below and apply under the software Avizo v.9.2 (FEI):

(1) Extraction of a cubic sub-volume of interest of 818x818 voxels (*i.e.* side length of ~60 mm) in the centre of each column in order to avoid edge effects along the PMMA container wall.
(2) Attenuation of high-frequency noise while preserving the edge of structures with a windowed non-local means filter (NLM; [1] (Figure S1a).
(3) Coarse thresholding by boundary to defined two sets of markers: one for the PTFE discs and one regrouping air, water and eventually Na-polytungstate residuals. The thresholding leave unlabelled regions which correspond to portions of different phases having same grey levels.
(4) 3D shrinking of the markers by three successive erosions of one voxel.
(5) Watershed segmentation [2] based on the markers and the NLM gradient image computed in 3D (Figure S1b). The unlabelled volumes are filled by flooding from the markers until the phase boundaries enhanced in the gradient image (i.e., the landscape gradient image controls the expansion of markers).
(6) Segmentation of the step-5 result through a black top-hat (i.e., the NLM image subtracted from its morphological closing) in order to remove voxels corresponding to small interstices between packed/agglutinated discs. Those elements represent small volumes, filled by air or solutions, subject to the partial volume effect and then have grey levels of intermediate value between PTFE and Air/Na-Polytungstate. The result is presented in Figure S1c.

The volumetric ratio between porosity and the discs is then computed to derive ⌾ values.

2. Assessment of individual particles orientation

In order to calculate the order parameter *S*, particles need to be individualized together with their own orientation frame. The difficulty of this procedure results from the fact that the discs, which have same grey levels, can exhibit numerous contacts, up to the superposition of several particles forming aggregates. The discrimination of individual particles is then obtained according to the following steps:

(7) 3D shrinking of discs segmented at the step-6 by four successive erosions of one voxel. This notably allows to disconnect the discs with weak contact by the edges or weak superposition (Figure S1d).
(8) Computation of a Euclidean distance map of the thinned discs: each voxel will be assigned a grey level value depending on the distance to the nearest object boundary (Figure S1e).
(9) Segmentation by boundary of the distance map: the voxel with high grey levels, which correspond to superposition part of the discs aggregate, are selected (Figure S1f) and subtracted from the results of step-7 (Figure S1g).
(10) Erosion with a structuring element matching with a disc in order to remove the connections remaining between the discs of the aggregates (Figure S1h).
(11) Labelling of each elements resulting from step-10 (Figure S1i).
(12) Flooding from the labelled markers defined in step-11 with the gradient map (Figure S1b) as landscape image (marked based watershed) (Figure S1j).
(13) Quantitative filtration: a group of measures is computed on each component resulting from step-11 in order to remove the elements which present a morphology far distinct from a PTFE disc, i.e., mostly those which are still agglutinated or on the edge of the volume. The computed parameters and their definition according to the software Avizo, as well as the followed selection, are as follow:
- *Length3d* : maximum of the Feret Diameters; elements superior to 11 mm have been removed;
- *Volume3d* : volume of the element; elements superior to 95mm^3 and elements inferior to 75mm^3 have been removed;
- *Anisotropy*: 1 minus the ratio of the smallest to the largest eigenvalue of the covariance matrix. Measures a region's deviation from a spherical shape. Flat objects have values close to 1; elements with Anisotropy inferior to 0.98 have been removed;
- *BorderVoxelCount*: some discs might be intersected by the border of the image volume. The computed value for each element corresponds to the voxels number that are touching the border. Objects with non-zero value are removed.

(14) Manual correction of labelled markers corresponding to the rejected elements.
(15) The step-12 is throwing again with corrected labelled markers.
(16) The step-13 is throwing again and elements which still do not meet the previous conditions (Figure S1k), mostly the ones touching the border, are rejected. At this step, the results is satisfying even if some segmented discs present a rough surface in 3D rendering (Figure S1l).

For each segmented disc, the coordinate of the eigenvector 3, normal to the surface of the disc, is computed and used to calculate the parameter *S*.

Reference

1. Buades, A.; Coll, B.; Morel, J.-M. A non-local algorithm for image denoising. In; IEEE, 2005; Vol. 2, pp. 60–65.
2. Roerdink, J. B.; Meijster, A. The watershed transform: Definitions, algorithms and parallelization strategies. *Fundam. Informaticae* **2000**, *41*, 187–228, doi:10.3233/FI-2000-411207.

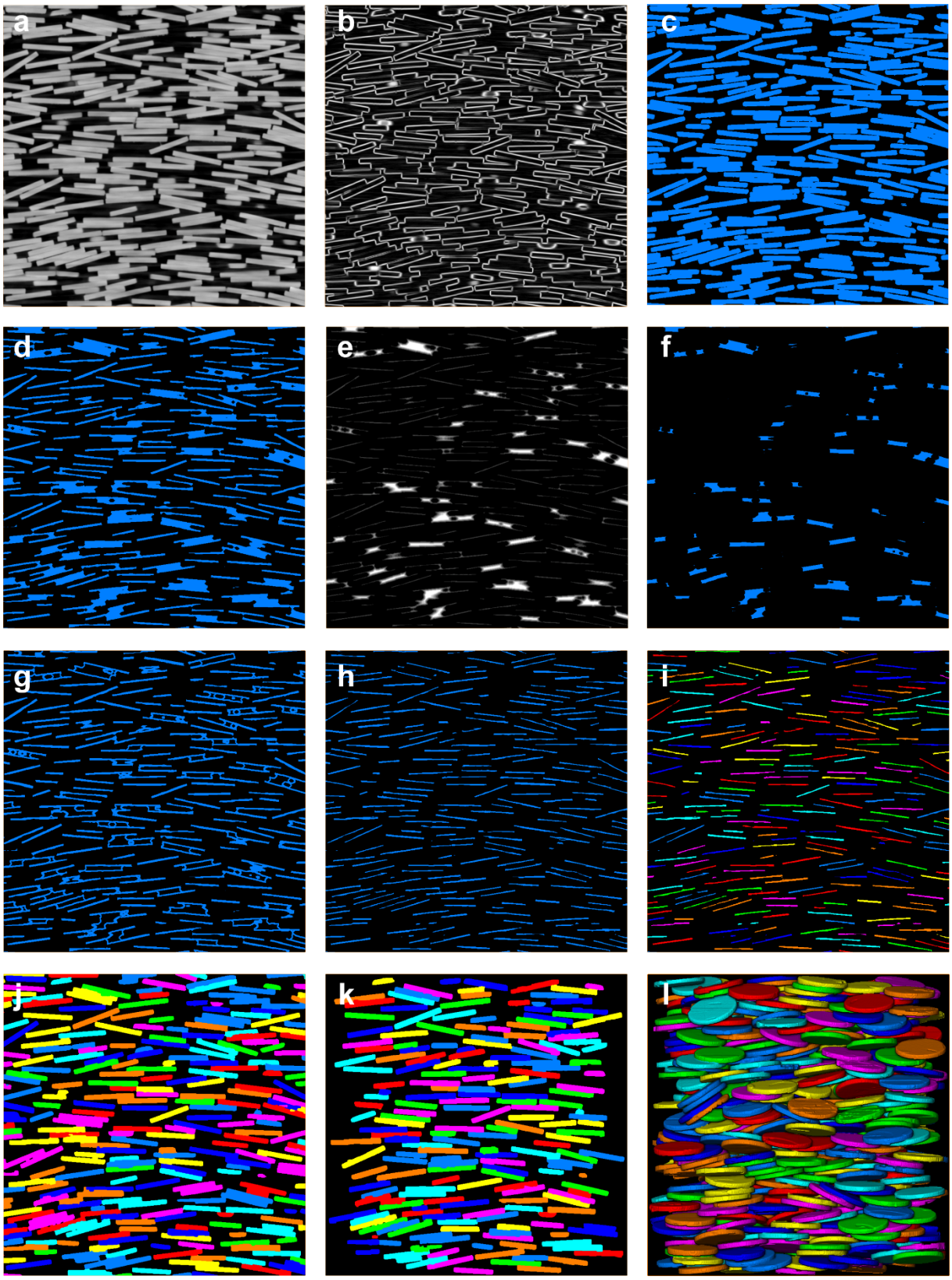


Figure S1. Processing methodology for porosity measurement and extraction of individual particle orientation (see text for details): (**a**) Non-local mean image (central vertical section in the sub-volume), (**b**) gradient image, (**c**) segmentation result of porosity vs. discs, (**d**) erosion of c, (**e**) distance map of d, (**f**) segmentation of e, (**g**) subtraction off from d, (**h**) erosion with a discoid structuring element, (**i**) labelled markers, (**j**) watershed transformation of the gradient image b using the markers in i, (**k**) final result after manual correction of markers and quantitative filtration, (**l**) 3D rendering of the final result.

II.2. Milieux expérimentaux composés de minéraux argileux

Article II : Dabat, T., Hubert, F., Paineau, E., Launois, P., Laforest, C., Grégoire, B., Dazas, B., Tertre, E., Delville, A., Ferrage, E. A general orientation distribution function for clay-rich media. Nat Commun 10, 1–9.

doi.org/10.1038/s41467-019-13401-0

nature COMMUNICATIONS

ARTICLE

https://doi.org/10.1038/s41467-019-13401-0 OPEN

A general orientation distribution function for clay-rich media

Thomas Dabat [1*], Fabien Hubert[1*], Erwan Paineau [2], Pascale Launois [2], Claude Laforest[1], Brian Grégoire [1], Baptiste Dazas[1], Emmanuel Tertre[1], Alfred Delville[3] & Eric Ferrage [1*]

The role of the preferential orientation of clay platelets on the properties of a wide range of natural and engineered clay-rich media is well established. However, a reference function for describing the orientation of clay platelets in these different materials is still lacking. Here, we conducted a systematic study on a large panel of laboratory-made samples, including different clay types or preparation methods. By analyzing the orientation distribution functions obtained by X-ray scattering, we identified a unique signature for the preferred orientation of clay platelets and determined an associated reference orientation function using the maximum-entropy method. This new orientation distribution function is validated for a large set of engineered clay materials and for representative natural clay-rich rocks. This reference function has many potential applications where consideration of preferred orientation is required, including better long-term prediction of water and solute transfer or improved designs for new generations of innovative materials.

[1] IC2MP-Hydrasa, UMR 7285 CNRS, Université de Poitiers, 86022 Poitiers, France. [2] Laboratoire de Physique des Solides, UMR 8502 CNRS, Université Paris Saclay, bât. 510, 91405 Orsay, France. [3] ICMN, UMR 7374 CNRS, Université d'Orléans, 45071 Orléans, France. *email: thomas.dabat@univ-poitiers.fr; fabien.hubert@univ-poitiers.fr; eric.ferrage@univ-poitiers.fr

Clay minerals are one of the fundamental constituents of numerous terrestrial and marine environments on Earth and are systematically present in soils and sedimentary rocks[1]. The sub-micrometric particle sizes of clay particles most often account for a major proportion of the specific surface area of the whole material, leading to strong interactions with organic macromolecules or dissolved cations and anions. Owing to their lamellar shape, the preferred orientation of clay platelets gives rise to anisotropy in the morphology of the pore network[2]. Both effects have considerable influence on retention and anisotropic transfer of water and solutes in clay-rich media, causing clay minerals to play a pivotal role in the exploration and management of critical resources for human beings.

In sedimentary rocks such as mudrocks or shales, clay minerals are common markers for paleoenvironmental reconstructions[3,4] and the preferred orientation of clay platelets associated with nanometer-sized pores provides low permeability values to the whole clay-rich material. This latter process has a major effect on the development of oil, gas, water reservoirs, and is at the origin of the consideration of these clay-rich media as a natural barrier for CO_2 capture and nuclear waste storage[5–7]. The omnipresence of clay minerals in soil environments is also involved in the development of thin crusts at the top surface. The significant preferred alignment of clay platelets in this environment[8] and the low permeability of the material exert a key effect on soil erosion and directional dependence of water and pollutant migration[9]. Clay minerals are also used in engineered materials given their low cost, abundance and the availability of natural deposits. Tuning the desirable fluid and gas barrier efficiency of these engineered materials through orientation control of clay platelets offers a variety of innovative sealing solutions ranging from rigid gaskets for high-temperature industrial applications[10] to flexible and transparent films for packaging applications in food and electronic industries[11–14].

Although anisotropic features in clay platelet alignment have demonstrated their importance in numerous natural or engineered materials, a general function predicting preferred orientation for clay platelets is still lacking. Preferred orientation is generally studied through the analysis of the orientation distribution (OD) of crystallites by diffraction methods[8,15–20]. The extent of anisotropy in clay platelet orientation is then most often illustrated by global descriptors of the experimental orientation distribution function (ODF; e.g., the width of the distribution or its maximum value expressed as a multiple of random distribution)[8,15–18,21,22] or by an adjustable spreading parameter of conventional distribution functions (Gaussian, Bingham, etc.[18,21,23,24]) fitted to the experimental data. Though providing a more complete description of the shape of the OD, these latter analyses remain targeted towards a limited number of clay minerals and preparation methods or are restricted to a narrow range of anisotropy degrees. To date, no conventional distribution function has been shown to be applicable for a large set of data. This lack of a reference function describing OD for clay minerals thus leads to significant uncertainties in the prediction of long-term transfers of critical resources in compacted clay-rich systems[5,25] or for driving the design of high-performance engineered materials[26].

Herein, our objective is to fill this crucial gap by providing a general reference function of clay platelet alignment in a large number of clay-rich engineered and natural materials. We first develop a large set of laboratory clay-based engineered materials covering the most characteristic clay types (kaolinite, mica, chlorite, vermiculite, and smectite) and a broad panel of preparation methods (compaction, sedimentation, and centrifugation). Experimental orientation distributions of clay mineral platelets are then determined by X-ray scattering (XRS) measurements. Through detailed analysis of the different momenta of the experimental data, we unravel, for the first time, the existence of a specific orientation signature independent of the type of clay platelet or preparation method. We also demonstrate that none of the conventional distribution models used so far allows for the reproduction of the overall set of measured ODFs. Based on the maximum-entropy method, we propose a new function that allows a complete description of the experimental OD for clay platelets throughout the whole range of anisotropy degrees. Finally, the efficiency of this new distribution function in modeling the preferred orientation of clay platelets is illustrated for a representative set of engineered samples, as well as for three natural systems, i.e., a shale, a soil crust, and a schist, representative of the main different clay-rich environments on Earth's surface or subsurface.

Results

Basics of the orientation distribution function and its determination from X-ray scattering experiments. The orientation of a clay platelet in an orthogonal framework $Oxyz$ is determined by the orientation of its normal Oz', which is defined by its spherical coordinates θ and φ (Fig. 1a). Clay systems are transverse isotropic media with the z-axis as the unique symmetry axis[15]. The orientation distribution function $f(\theta, \varphi)$ thus only depends on the angle θ where:

$$f(\theta) \geq 0 \qquad (1)$$

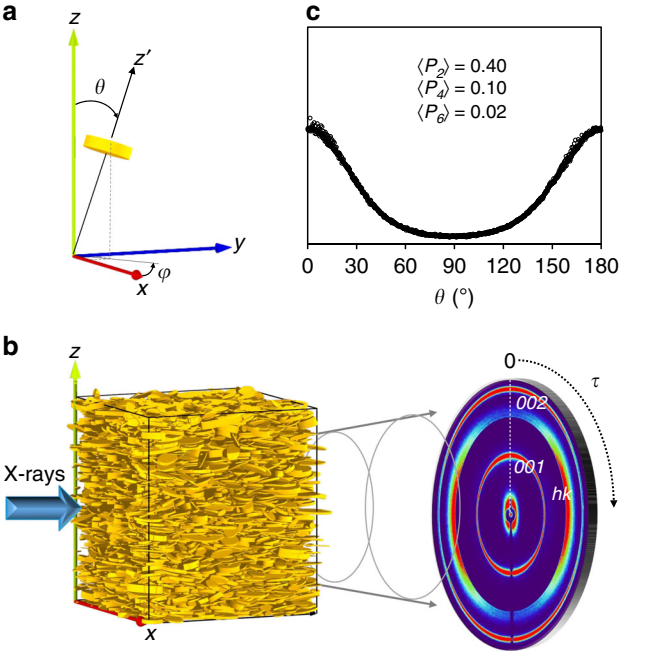


Fig. 1 Experimental measurement of the orientation distribution function. **a** Spherical coordinates (θ, φ) defining the orientation of an individual clay platelet (in yellow) with respect to the laboratory frame. **b** Schematic representation of an X-ray scattering experiment. The sample is studied in transmission, and scattered intensities are recorded on a planar detector where the color scale ranges from dark blue for the smallest intensity values to red for the largest values. The image here corresponds to a kaolinite sample. The rings corresponding to *00l* Bragg reflections and *hk* reflections (i.e., *02* and *11* reflections) have maximum intensities along the vertical z direction and the horizontal x direction, respectively. **c** A typical experimental ODF deduced from the angular scan of the *001* diffraction ring using Eq. (4), with the calculated $\langle P_2 \rangle$, $\langle P_4 \rangle$, and $\langle P_6 \rangle$ order parameter values from Eq. (10).

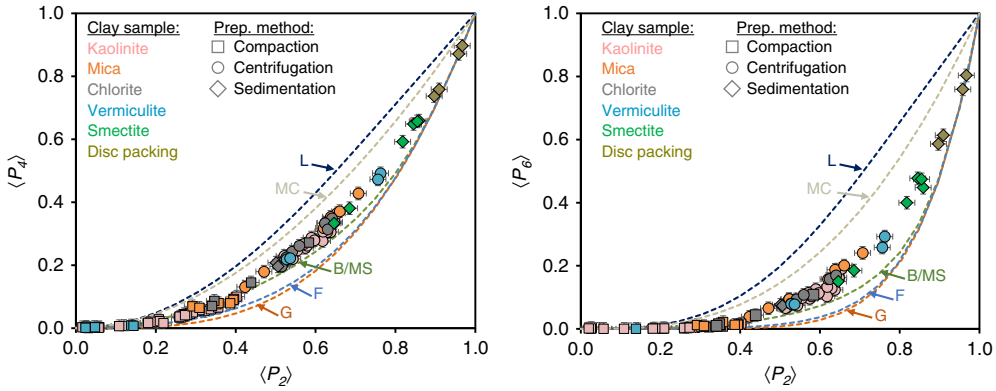


Fig. 2 Relationships between the experimental $\langle P_2\rangle$, $\langle P_4\rangle$, and $\langle P_6\rangle$ order parameters. Momenta of the experimental ODF for kaolinite, mica, chlorite, vermiculite, smectite, and artificial clay samples made of disc packings[34] are shown in pink, orange, grey, blue, green, and dark green, respectively. Sample preparation based on compaction, centrifugation, and sedimentation methods are depicted by squares, circles, and diamonds, respectively. Experimental order parameters are compared with calculated parameters, with conventional Gaussian (G), Lorentzian (L), Fisher (F), Bingham/Maier-Saupe (B/MS), and mechanical compaction (MC) distribution models shown as orange, dark blue, light blue, green, and gray dotted lines, respectively.

$$f(\theta) = f(\pi - \theta) \tag{2}$$

$$\int_0^{\pi} f(\theta)\sin(\theta)\mathrm{d}\theta = 1 \tag{3}$$

Any distribution function is positive and can be normalized to unity[27], which yields Eqs. (1) and (3), respectively. The platelet orientation is equivalently characterized by a unit vector parallel to Oz' and by its opposite, defined by the spherical coordinates (θ, φ) and $(\pi - \theta, \varphi + \pi)$ from Eq. (2). In the XRS experiments performed here, scattered intensities are recorded on a planar detector (Fig. 1b). Due to the preferred orientations of the platelets, the intensity of the *001* diffraction ring is modulated angularly[28]. Assuming that the angle τ on the detector is equal to the spherical coordinate θ (see Supplementary Note 1, Supplementary Figs. 1–3), the ODF $f(\theta)$ (Fig. 1c) can be fully determined from the angular modulation of intensity I along the *001* diffraction ring:

$$f(\theta) = \frac{I(\theta)}{\int_0^{\pi} I(\theta)\sin(\theta)\mathrm{d}\theta} \tag{4}$$

Momenta analysis of the experimentally determined orientation distribution functions for clay platelets. The ODF $f(\theta)$ can be developed as an infinite series of Legendre's polynomial functions $P_l(\cos\theta)$ as:

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2}\langle P_l(\cos\theta)\rangle P_l(\cos\theta) \tag{5}$$

The sum can be restricted to even values of l as Eq. (2) leads to null values of odd terms of the series. The first Legendre polynomials in the expansion are expressed as follows:

$$P_0(\cos\theta) = 1 \tag{6}$$

$$P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}\left(3\cos^2\theta - 1\right) \tag{7}$$

$$P_4(\cos\theta) = \frac{1}{8}\left(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3\right) \tag{8}$$

$$P_6(\cos\theta) = \frac{1}{16}\left(231\cos^6\theta - 315\cos^4\theta + 105\cos^2\theta - 5\right) \tag{9}$$

The different momenta of the distribution function, also defined as order parameters, are:

$$\langle P_l\rangle = \langle P_l(\cos\theta)\rangle = \int_0^{\pi} P_l(\cos\theta).f(\theta)\sin(\theta)\mathrm{d}\theta \tag{10}$$

Analysis of orientation anisotropy most often relies on the value of the second momentum $\langle P_2\rangle$. This parameter is known as H, the Hermans parameter in polymer and composites sciences[29], or S, the nematic order parameter in colloid science[30,31]. This parameter has a value of 0 for isotropic organization and 1 for perfectly aligned particles. However, $\langle P_2\rangle$ also has a null value when all particles are oriented at the magic angle $\theta = acos(1/\sqrt{3}) \simeq 54.7°$. This specificity illustrates the limit of using only the $\langle P_2\rangle$ order parameter to characterize the anisotropy. The actual fingerprint of the shape of the ODF and the whole set of momenta $\langle P_l\rangle$ are accessible from XRS analysis according to Eqs. (4) and (10). This contrasts with other vibrational techniques such as infrared or Raman spectroscopies, which provide only $\langle P_2\rangle$ or $\langle P_2\rangle$ and $\langle P_4\rangle$ momenta[32,33], respectively, thus limiting the number of Legendre polynomials to the fourth rank order in Eq. (5).

In an effort to obtain information that is as general as possible on the ODF for clay-rich media, a large set of different clay types (kaolinite, mica, chlorite, vermiculite, and smectite) and preparation methods (compaction, sedimentation, and centrifugation) are considered here. These different clay types represent the most ubiquitous clay minerals on the Earth's subsurface[1,3]. The three preparation protocols are considered here to be representative of the main different formation mechanisms of clay-rich natural or engineered materials. These protocols include the compaction process in dried conditions (i.e., compaction method), the settling of clay particles in suspension (i.e., sedimentation method), and a coupled sedimentation-compaction method in water saturated conditions mimicking the early diagenesis process of minerals (i.e., centrifugation method). A total of 100 XRS analyses, complemented by recent anisotropy measurements on four sedimented artificial clay samples[34], provide a large experimental dataset for the analysis of ODF and a wide range of anisotropy degrees (i.e., order parameter values). Among the whole set of $\langle P_l\rangle$ order parameters accessible by XRS analysis, Fig. 2 shows the first momenta $\langle P_4\rangle$ and $\langle P_6\rangle$ as a function of $\langle P_2\rangle$ for all samples

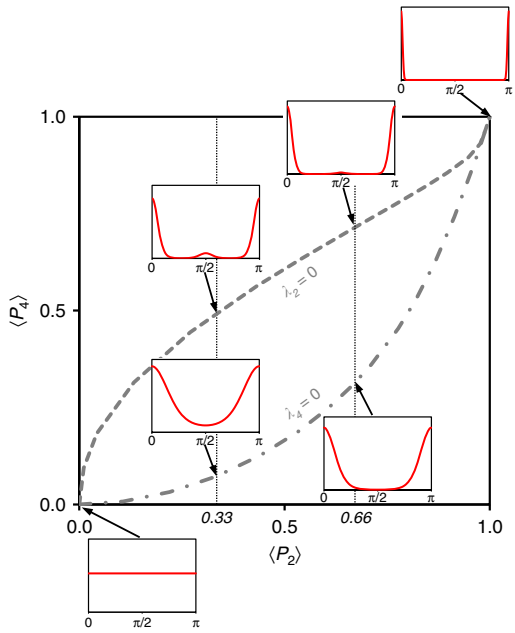


Fig. 3 The $\langle P_4\rangle$–$\langle P_2\rangle$ order parameters interrelations based on maximum-entropy theory. According to MEM theory, each pair (λ_2, λ_4) defines a full set of $\langle P_l\rangle$ momenta and thus a given shape of the ODF. Here, selected representative ODFs (calculated from Eq. (18)) are shown in inserts as red lines in the case of $\lambda_2 = 0$ or $\lambda_4 = 0$ for $\langle P_2\rangle$ values of 0.00, 0.33, 0.66, and ~1.

investigated (with ODF determined from Eq. (4) and order parameters from Eq. (10)) to assess a potential common signature of ODFs. Regardless of the nature of the clay mineral (i.e., kaolinite, mica, chlorite, vermiculite, and smectite) or the preparation method (i.e., compaction, sedimentation, or centrifugation), univocal relationships are evident for the three first momenta of the ODF, revealing a specific signature for the preferred orientation of clay platelets.

For simplicity, experimental OD profiles are commonly fitted in the literature with conventional distribution models. For clay minerals, the most commonly used distribution functions are the Gaussian[18,21,35,36] ($f_G(\theta)$), Lorentzian[37] ($f_L(\theta)$), Fisher[24,38] ($f_F(\theta)$), Bingham or Maier-Saupe[23,24,38] ($f_{B/MS}(\theta)$), and the mechanical compaction models[24,39] ($f_{MC}(\theta)$), taking the following form:

$$f_G(\theta) = k_G(m)\exp\left(-\frac{\theta^2}{m}\right) \quad (11)$$

$$f_L(\theta) = k_L(m)\frac{m}{\theta^2 + m} \quad (12)$$

$$f_F(\theta) = k_F(m)\exp(m\cos\theta) \quad (13)$$

$$f_{B/MS}(\theta) = k_{B/MS}(m)\exp(m\cos^2\theta) \quad (14)$$

$$f_{MC}(\theta) = k_{MC}(m)\frac{m}{(\cos^2\theta + m\sin^2\theta)^{3/2}} \quad (15)$$

Note that to satisfy the symmetry of the ODF stated in Eq. (2), the Gaussian, Lorentzian and Fisher functions $f_i(\theta)$ (with $i = G, L, F$) are summed up with $f_i(\pi - \theta)$[24]. The prefactor $k_i(m)$, with $i = G, L, F$, B/MS, or MC, is a normalization constant to satisfy Eq. (3), and m is the parameter governing the ODF spread.

For each function and by varying the parameter m, we calculated order parameters for $l = 2$, 4, and 6. The calculated $\langle P_4\rangle$–$\langle P_2\rangle$ and $\langle P_6\rangle$–$\langle P_2\rangle$ curves are reported in Fig. 2. It is clear that none of the standard models are able to correctly reproduce our experimental dataset. The Lorentzian and mechanical compaction distributions indeed clearly overestimate the $\langle P_4\rangle$ and $\langle P_6\rangle$ order parameters through the entire range of $\langle P_2\rangle$ values. The Gaussian and Fisher models provide good agreement with experimental data for small and large $\langle P_2\rangle$ values, i.e., below 0.2 and above 0.9, but they significantly underestimate the $\langle P_4\rangle$ and P_6 order parameter values in the intermediate range of $\langle P_2\rangle$ values. Finally, the Bingham or Maier-Saupe distribution model provides the closest agreement with our data but still fails to account for $\langle P_4\rangle$ and $\langle P_6\rangle$ contributions in the $0.4 < \langle P_2\rangle < 0.9$ region. The present results clearly demonstrate the limitations of conventional distribution models in reproducing the full signature of the clay mineral ODFs across the whole range of anisotropy degrees.

Determination of a general orientation distribution function based on the maximum-entropy method. To describe the entire ODF for clay-rich media, an alternative to the limitation of existing distribution models is to consider the maximum-entropy method (MEM) for reconstructing the full orientation function. The MEM relies on information theory (in statistics) and provides the most probable ODF that is consistent with a set of few known $\langle P_l\rangle$ values[27,32,40,41]. One estimates the equilibrium ODF and thus the entire range of $\langle P_l\rangle$ parameters by maximizing the information entropy defined as:

$$S(f(\theta)) = -\int_0^\pi f(\theta)\ln(f(\theta))\sin(\theta)d\theta \quad (16)$$

The ODF can then be written as:

$$f_{MEM}(\theta) = k_{MEM}\exp\left(\sum_{i=2}^{n}\lambda_i P_i(\cos\theta)\right) \quad (17)$$

where n is the index of the higher order parameter used as a constraint (the sum over i in Eq. (17) runs on even numbers between 2 and n), λ_i represents the Lagrange multipliers, and $k_{MEM}(\lambda_2, \ldots, \lambda_n)$ is the normalization constant that satisfies the relation in Eq. (3). The index 'MEM' refers to the maximum-entropy method. The MEM approach has been proven to be very efficient when only a few order parameters are known[40,41]. Indeed such a reduced knowledge yields Eq. (5) inoperable for high degree of anisotropy. The situation differs here as XRS analysis provides the full $f(\theta)$ ODF and thus the entire set of order parameters. The objective in the present work is to beneficiate from MEM theory to derive a reference distribution function based on a minimum number of parameters (i.e., λ_i coefficients) so that the whole set of $\langle P_l\rangle$ momenta would be automatically accounted for. By limiting the reconstruction of the $f_{MEM}(\theta)$ function to the two first λ_i parameters (i.e., $n = 4$), the ODF takes the following form:

$$f_{MEM}(\theta) = k_{MEM}(\lambda_2, \lambda_4)\exp(\lambda_2 P_2(\cos\theta) + \lambda_4 P_4(\cos\theta)) \quad (18)$$

with Lagrange multipliers λ_2 and λ_4 calculated to satisfy the experimental constraints:

$$\int_0^\pi P_2(\cos\theta).f_{MEM}(\theta)\sin(\theta)\mathrm{d}\theta = \langle P_2\rangle \quad (19)$$

$$\int_0^\pi P_4(\cos\theta).f_{MEM}(\theta)\sin(\theta)\mathrm{d}\theta = \langle P_4\rangle \quad (20)$$

According to MEM theory, each pair (λ_2, λ_4) defines a full set of $\langle P_l\rangle$ momenta. Figure 3 reports the interrelation between Lagrange multipliers and the first $\langle P_2\rangle$ or $\langle P_4\rangle$ momenta and illustrates the associated shapes of ODFs[41].

The isotropic configuration of particles is represented by a horizontal line associated with $\lambda_2 = \lambda_4 = 0$ and leads to $\langle P_2\rangle =$

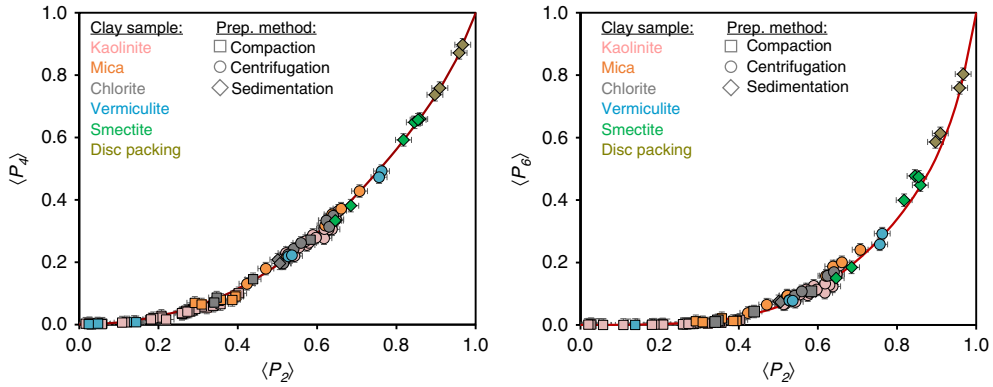


Fig. 4 Determination of the general orientation distribution function for clay minerals. Experimental momenta $\langle P_4\rangle - \langle P_2\rangle$ or $\langle P_6\rangle - \langle P_2\rangle$ relationships (same notations as Fig. 2) are compared to calculated momenta using the general ODF for clay minerals ($f_{CM}(\theta)$ using Eq. (21)) (red line) based on the maximum-entropy method.

$\langle P_4\rangle = 0$. The increase in λ_2 and λ_4 implies a sharpening of the $f_{MEM}(\theta)$ function. For $\lambda_4 = 0$, the ODF in Eq. (18) is identical to the Bingham/Maier-Saupe distribution in Eq. (14), which was successfully applied in liquid crystals to describe the condensation of the nematic phase within a mean-field theory[42]. Herein, the comparison between the $f_{B/MS}(\theta)$ (or Eq. (18) with $\lambda_4 = 0$) and the experimental dataset of order parameters in Fig. 2 calls for a positive contribution of λ_4, especially in the $0.4 < \langle P_2\rangle < 0.9$ region. In contrast, in the case of rod-like organic 4,4′-dimethoxyazoxybenzene compound, Humpries et al.[43] proposed an alternative model leading to an ODF similar to that in Eq. (18), with a negative contribution of λ_4. Moreover, these authors considered a fixed ratio between λ_2 and λ_4 in their model. For the clay minerals studied here, the correlation between λ_2 and λ_4 is achieved by first extracting the exact values of (λ_2–λ_4) pairs associated with each experimental $\langle P_2\rangle - \langle P_4\rangle$ pair and then by deriving the λ_4–λ_2 relationship (see Supplementary Note 2, Supplementary Fig. 4). A good fit is obtained for $\lambda_4 = 0.005(\lambda_2)^5$, and the general ODF for clay platelets becomes:

$$f_{CM}(\theta) = k_{CM}(\lambda_2)\exp[\lambda_2 P_2(\cos\theta) + 0.005(\lambda_2)^5 P_4(\cos\theta)] \quad (21)$$

where λ_2 is a single parameter controlling the spreading parameter of the ODF and $k_{CM}(\lambda_2)$ is the normalization constant that satisfies Eq. (3). The index 'CM' refers to clay minerals, whereas $P_2(\cos\theta)$ and $P_4(\cos\theta)$ are the first two orders of the Legendre polynomial series reported in Eqs. (7) and (8), respectively. We show in Fig. 4 that the $f_{CM}(\theta)$ ODF based on the MEM well reproduces the correlation between the $\langle P_2\rangle$ and $\langle P_4\rangle$ order parameters for our experimental OD dataset. Such an excellent agreement does not guarantee, however, that the entire set of other $\langle P_l\rangle$ momenta are correctly accounted for by this new function. The adequacy of our model for the prediction of the $\langle P_6\rangle$ order parameter (Fig. 4) provides, however, good indications that a cut-off of $n = 4$ in Eq. (17) is relevant and that λ_i parameters for $i \geq 6$ are null. A crucial test for the validation of the $f_{CM}(\theta)$ function through its capacity to reproduce the full set of $\langle P_l\rangle$ order parameters is performed below on the basis of a direct comparison between the experimental and predicted ODF curves.

Comparison between experimental and predicted orientation distribution functions. The full validation of the general $f_{CM}(\theta)$ function for reproducing the entire signature of the experimental OD profiles is shown in Fig. 5 for representative engineered clay samples. To do so, the parameter λ_2 in the $f_{CM}(\theta)$ function is chosen so that the calculated $\langle P_2\rangle$ value is equal to the experimental value. The experimental and calculated ODFs are then compared without further adjustments (Fig. 5). The improvement provided by the $f_{CM}(\theta)$ function compared to standard models is also highlighted. This comparison is limited to the Fisher ($f_F(\theta)$), Bingham/Maier-Saupe ($f_{B/MS}(\theta)$), and mechanical compaction ($f_{MC}(\theta)$) distribution models, which provided the closest $\langle P_4\rangle - \langle P_2\rangle$ relations with respect to our experimental order parameters (Fig. 2). Here again, calculations are performed by adjusting the variable m in Eqs. (12–14) to fit the experimental $\langle P_2\rangle$ value. As expected from Fig. 2, all these standard models reproduce rather satisfactorily the experimental OD profile for $\langle P_2\rangle = 0.2$ (Fig. 5a). For the Bingham/Maier-Saupe model at $\langle P_2\rangle = 0.4$ (Fig. 5b), the calculated $\langle P_4\rangle$ value is consistent with the measured value in Fig. 2. However, a systematic discrepancy is observed near $\theta = 0$ (or $\theta = \pi$) for higher degrees of anisotropy (Fig. 5c, d). Benefitting from the MEM theory, we attribute the excellent agreement between our experimental and predicted OD dataset to the consideration of the λ_4 contribution in the general $f_{CM}(\theta)$ ODF.

Extension to natural clay-rich systems. To go further, we investigate whether the proposed general ODF could be extended to the analysis of the anisotropy of clay platelet orientation in three complex natural systems, i.e., a shale, a soil crust, and a schist. These selected samples are representative of different clay-rich environments on Earth's surface or in the subsurface[1] where orientation of clay minerals is of particular interest. Preferred orientation of clay minerals in soils and shales plays indeed a key role on water and solutes migration[5–7,15,25] whereas anisotropy in clay particle orientation in schists is a marker of strains during metamorphism[44–46]. Compared to previous samples used to determine the shape of the general $f_{CM}(\theta)$ function, the organization of clay platelets in these three samples originates from extremely contrasted conditions in terms of depth, temperature, or pressure. Moreover, these samples display a complex assemblage of both clay and non-clay particles, as well as a wide range of particle sizes. Because of this complexity, the collected experimental XRS diagrams (Fig. 6) appear noisier than the monomineralic clay samples (Fig. 5). However, fitting the experimental ODFs (extracted from the *001* reflection of mica or illite clay minerals) with the general $f_{CM}(\theta)$ function leads to a very good agreement for the three natural samples investigated (Fig. 6). Such an agreement further confirms the ability of the new $f_{CM}(\theta)$ reference function to describe anisotropy in clay platelet orientation for complex natural media. The robustness of this function is evidenced for clay minerals formed under extremely different natural conditions and leading to a wide range of

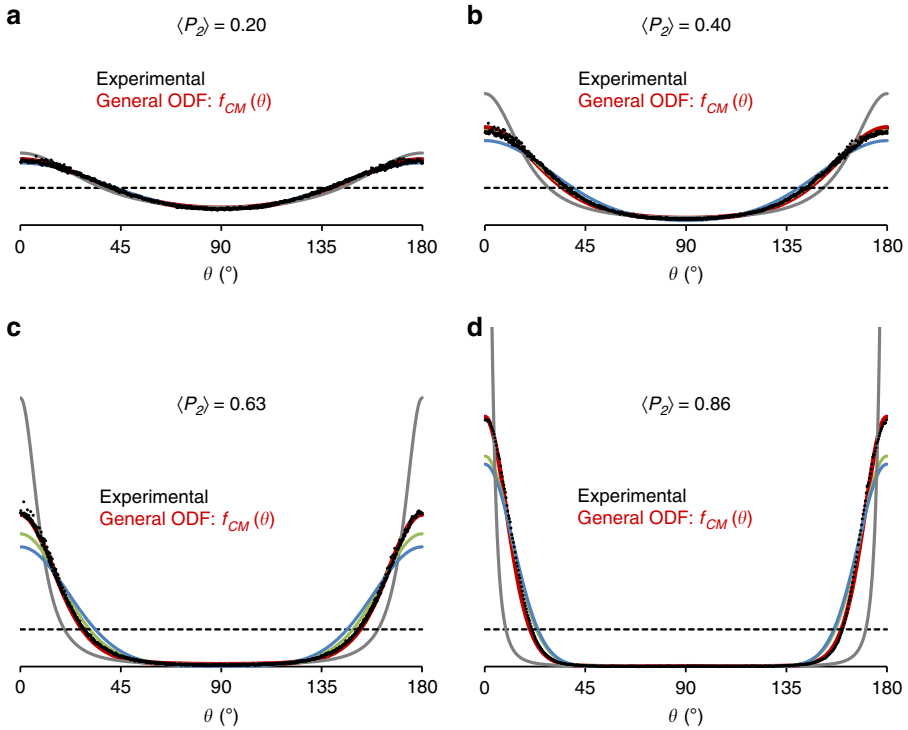


Fig. 5 Validation of the general orientation distribution function for clay minerals. Comparison between experimental ODFs (black circles) and predicted ODFs (red lines) using the general orientation distribution function for clay minerals ($f_{CM}(\theta)$ using Eq. (21)). The selected samples display a gradual increase in anisotropy value with **a** compacted kaolinite with $\langle P_2 \rangle = 0.20$, **b** compacted kaolinite with $\langle P_2 \rangle = 0.40$, **c** centrifuged kaolinite with $\langle P_2 \rangle = 0.63$, and **d** sedimented smectite (fluorohectorite) with $\langle P_2 \rangle = 0.86$. Isotropic organization is shown as a horizontal dotted line for reference. Conventional distribution models are shown in blue, green, and gray for the Fisher ($f_F(\theta)$), Bingham/Maier-Saupe ($f_{B/MS}(\theta)$), and mechanical compaction ($f_{MC}(\theta)$) models, respectively.

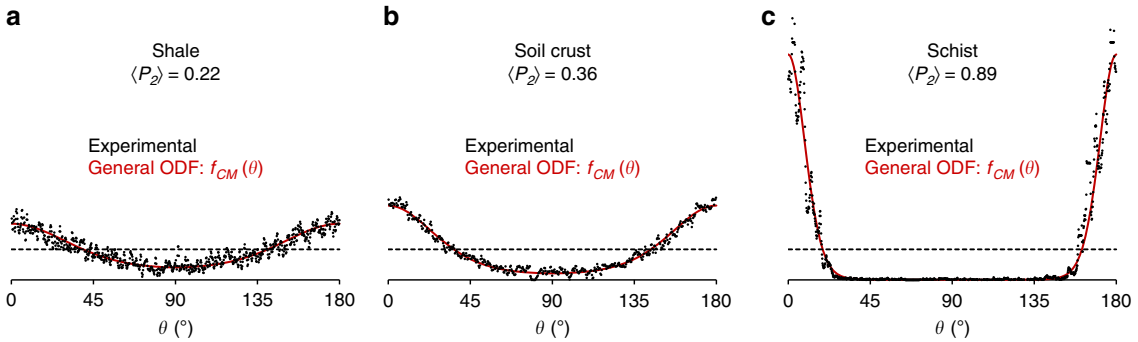


Fig. 6 Application of the general orientation distribution function for natural clay-rich media. Experimental and best-fitted ODFs using the general $f_{CM}(\theta)$ ODF for clay minerals ($f_{CM}(\theta)$ using Eq. (21)) are shown as circles and red lines, respectively. The anisotropy in particle orientation described by the $\langle P_2 \rangle$ order parameter is extracted from the calculated $f_{CM}(\theta)$ functions. The samples are displayed with a gradual increase in anisotropy value with **a** a shale from Paris Basin with $\langle P_2 \rangle = 0.22$, **b** a soil crust from the Versailles experimental site with $\langle P_2 \rangle = 0.36$, and **c** a schist from the Armorican Hercynian belt with $\langle P_2 \rangle = 0.89$. Isotropic organization is shown as a horizontal dotted line for reference.

anisotropy degrees (i.e., for $\langle P_2 \rangle$ values ranging from 0.22 to 0.89; Fig. 6).

Discussion

This work provides evidence for the existence of a reference function describing the ODF of clay platelets and is applicable for a large set of clay types, anisotropy ranges, and formation processes in both engineered and natural materials. Our methodology based on the MEM to derive this new numerical function contains, within experimental precision, all relevant information on the ODF (i.e., the full set of $\langle P_l \rangle$ order parameters) from the coupling between λ_2 and λ_4 parameters. By relating both entities, the unique general function $f_{CM}(\theta)$ in Eq. (21), with only one variable parameter, can be applied to describe the whole range of anisotropy degrees. Accordingly, this new function provides clear

improvements compared to conventional distribution models (Gaussian, Bingham/Maier-Saupe, etc.), which are limited to certain anisotropy domains. Furthermore, this general $f_{CM}(\theta)$ function paves the way for unifying the various global descriptors of the experimental OD profiles (e.g., maximum intensity or width of the distribution) used in the literature to interpret the preferred orientation of clay platelets.

One of the important aspects of this approach is that the $f_{CM}(\theta)$ function relies on the consideration of homogeneous samples. In the case of highly heterogeneous samples, the difference between experimental and predicted ODF should help in elucidating the coexistence of spatial regions (or particle populations) with contrasted anisotropic features[15,18]. Another important property of the $f_{CM}(\theta)$ function relies on its construction through the coupling between the λ_2 and λ_4 parameters. Here, a positive contribution of the λ_4 parameter is required to satisfy the $\langle P_4 \rangle - \langle P_2 \rangle$ relation for clay platelets, whereas a negative λ_4 contribution was considered in the case of rod-like organic compounds[43]. One may thus tentatively hypothesize that (λ_2, λ_4) coupling may be somehow linked to the shape of the particle. Future work could thus aim at assessing the extent of the general function for other lamellar materials (e.g., graphene, MXenes, MoS_2, and layered double hydroxides)[47], as well as for other types of grain morphologies (tubes, rods, and wires) in an effort to generalize the methodology developed here to improve the design of engineered materials for the electronics, energy, or catalysis fields (e.g., ZnO[48], Co_3O_4[49], carbon nanotubes[50,51], halloysite[51], or imogolite[52,53]). Beyond this fundamental knowledge, a better description of the preferential orientation of clay platelets, as proposed here on the basis of the $f_{CM}(\theta)$ function, represents a key parameter for driving the design of new generations of innovative engineered materials in the field of packaging or high-temperature industrial applications with improved mechanical resistance and drastic fluid and gas permeability reduction[10–13].

We demonstrated here that the $f_{CM}(\theta)$ function is not only valid for pure clay-based samples but also mimics well the OD of clay platelets in three natural media (i.e., soil, shale, and schist). This result provides evidence for the applicability of this reference function to clay minerals in the case where these minerals are not the major mineralogical components. Accordingly, one may thus consider that this generic function represents a good proxy for the quantitative description of preferred orientation in the main different superficial environments of the Earth where clay minerals are found. In that regard, the $f_{CM}(\theta)$ function in Eq. (21) could be incorporated into current predictive models of caprock transport properties for oil, gas, or water resources. As far as clay barriers for waste repositories are concerned, the obtained diffusion coefficient for water can vary by a factor of 3–4 when considering either purely isotropic or perfectly anisotropic orientation of clay platelets[25]. Correctly accounting for the actual preferred orientation using the numerical function determined can be expected to considerably improve the predictive power of these transport models.

Methods

Samples. Two types of sample series were considered in this study, i.e., monomineralic reference clay samples and clay-rich natural polymineralic samples. The selected reference clay minerals (i.e., kaolinite, mica, chlorite, vermiculite, and smectite) represent the most common different types of clay minerals in natural environments. Kaolinite KGa-2 with $[(Al_{7.60}Ti_{0.26}Fe^{3+}_{0.14})(Si_{7.68}Al_{0.32})O_{10}(OH_8)]$ as the structural formula[54] was obtained from the Source Clays Repository of the Clay Minerals Society. Large monocrystals of mica clay minerals (i.e., muscovite) from the University of Poitiers collection were first sonicated to reduce particle size, and the <1 and 0.1–0.2 µm fractions were then collected by conventional centrifugation[55]. Chlorite sample from the T300 sample series of the Trimouns deposit (sample T340C, French Pyrenées) with $(Al_{2.27}Mg_{8.37}Ca_{0.20}Na_{0.14}K_{0.01}Fe^{2+}_{0.57}Fe^{3+}_{0.02})(Si_{7.68}Al_{0.32})O_{20}(OH_{15.90}F_{0.10})]$ as structural formula[56] were first micro-milled and the <2 µm clay fraction was then collected by conventional centrifugation[55]. Vermiculite samples with $[(Mg_{4.92}Fe^{2+}_{0.43}Al_{0.59}Ti_{0.04})(Si_{5.66}Al_{2.34})O_{20}(OH_4)]Na_{1.64}$ as the structural formula[57] and in the form of 0.1–0.2, 1–2, and 10–20 µm size fractions were obtained from a previous study[55]. Three types of smectite clay minerals considered here were obtained from previous studies. The first is a natural Wyoming MX80 montmorillonite, with the structural formula[58] $[(Al_{3.10}Mg_{0.56}Fe^{3+}_{0.18}Fe^{2+}_{0.16})(Si_{7.96}Al_{0.04})O_{20}(OH)_4]Na_{0.76}$. The two other smectites correspond to hydrothermally synthetized hydroxylated and fluorinated hectorite[59] endmembers with a generic structural formula $[(Mg_{5.2}Li_{0.8})(Si_{8.0})O_{20}(OH,F)_4]Na_{0.8}$. The three natural clay-rich polymineralogic samples selected (i.e., soil crust, shale and schist) correspond to environments with contrasted formation conditions where clay minerals are commonly found. The first sample is a centimeter-sized soil crust from the long-term experimental site in Versailles, France[60], with ~15% of <2 µm clay fraction. This crust is formed at the surface of the soil by soft sedimentation of clay particles (mainly mica-type and kaolinite) after rainwater. The second sample is a shale from the eastern Paris basin, France, extracted from the EST104 borehole at 453 m depth and belonging to the Callovo-Oxfordian formation[61]. This claystone contains approximately 25–50% clay minerals (mainly mica-type and smectite) resulting from an original sedimentation event followed by a compaction process under soft lithostatic temperature and pressure conditions. The third sample is a schist from Les Sables-d'Olonne, France, located in the south Armorican Hercynian belt[46]. This sample was formed under Barrowian metamorphic conditions corresponding to a folding process at a temperature up to 300 °C and leading to crystallization of mica-type clay minerals.

Preparation of pure clay samples with different organizations. Different preparation methods (compaction, centrifugation, and sedimentation) were considered to maximize the range of anisotropy degree in particle orientation for monomineralic engineered clay samples investigated here. All powders were first dried at 60 °C overnight and then sieved through <50 µm to limit the size of particle aggregates. The compaction method involved uniaxial compression of a given amount of powder in poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) cylinders with a diameter of 0.64 cm. The centrifuged samples were obtained using the following procedure: dispersion of clay particles in water by sonication, successive centrifugation of the suspension directly in the PTFE cylinders under gravitational fields ranging from 4500 to 18,000 × g, and drying of the settled sample at 60 °C overnight. For the sedimentation procedure applied to the smectites that allowed thin, self-standing clay films to be obtained, the clay particles were first dispersed in water by sonication and then allowed to settle and dry at room temperature on a flat polymer substrate.

Resin induration and sample slice cutting. For resin impregnation, all self-standing samples were first dried overnight at 60 °C and placed in a cell under a primary vacuum to remove the water. Porosity was then filled with Methyl MethAcrylate (MMA) over a time span ranging from 3–14 days for monomineralic samples and up to 1 month for natural samples. The MMA resin was then polymerized in a 55 °C bath for at least 24 h using benzoyl peroxide (BPO) as a thermal initiator (BPO/MMA ratio of 0.5 wt.%[62]). The impregnated clay samples were then sawed perpendicularly to the main stratigraphic direction (i.e., longitudinally to the PTFE cylinders), and the thickness of the obtained lamellas was then reduced to ~500 µm by a successive polishing procedure before XRS analysis.

X-ray scattering measurements. The XRS experiments were carried out at the Laboratoire de Physique des Solides at Orsay, France. The X-ray beam is delivered by a copper rotating anode generator (RU H3R, Rigaku Corporation, Japan) and monochromatized ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.5418$ Å) by a multilayer W/Si mirror (Osmic), providing a monochromatic beam of 600 × 600 µm² at the sample position. Two-dimensional XRS patterns were collected on a MAR345 detector (marXperts GmbH, Germany), with a 150 µm pixel size, placed at a sample-to-detector distance D of 250 mm or 350 mm. The beam stop was placed 30 mm behind the sample. This setup allows us to reach a scattering vector modulus down to $Q_{min} = 0.2$ Å^{-1} ($Q = 4\pi/\lambda \sin(\theta_B)$, where λ is the incident wavelength and $2\theta_B$ is the scattering angle), i.e., d-spacing up to 31.5 Å ($d = 2\pi/Q$). The sample slices were mounted on a goniometer head so that the axis of the main stratigraphic direction was perpendicular to the incident X-ray beam. The assumption regarding the cutting of sample slices longitudinally to the main stratigraphic direction was verified on selected samples (see Supplementary Note 3, Supplementary Fig. 5). The ODFs were deduced from the angular modulation of intensity I along the *001* diffraction ring (Eq. (4)) after background subtraction.

Data availability

The data that support the findings of this study are available on request from the corresponding authors.

Received: 1 April 2019; Accepted: 7 November 2019;
Published online: 29 November 2019

References

1. Ito, A. & Wagai, R. Global distribution of clay-size minerals on land surface for biogeochemical and climatological studies. *Sci. Data* **4**, 170103 (2017).
2. Backeberg, N. R. et al. Quantifying the anisotropy and tortuosity of permeable pathways in clay-rich mudstones using models based on X-ray tomography. *Sci. Rep.* **7**, 14838 (2017).
3. Biscaye, P. E. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the atlantic ocean and adjacent seas and oceans. *GSA Bull.* **76**, 803–832 (1965).
4. Iacoviello, F., Giorgetti, G., Nieto, F. & Memmi, I. T. Evolution with depth from detrital to authigenic smectites in sediments from AND-2A drill core (McMurdo Sound, Antarctica). *Clay. Miner.* **47**, 481 (2016).
5. Kampman, N. et al. Observational evidence confirms modelling of the long-term integrity of CO2-reservoir caprocks. *Nat. Commun.* **7**, 12268 (2016).
6. Busch, A. et al. Carbon dioxide storage potential of shales. *Int. J. Greenh. Gas. Control* **2**, 297–308 (2008).
7. Charlet, L., Alt-Epping, P., Wersin, P. & Gilbert, B. Diffusive transport and reaction in clay rocks: A storage (nuclear waste, CO_2, H_2), energy (shale gas) and water quality issue. *Adv. Water Resour.* **106**, 39–59 (2017).
8. Wenk, H.-R. & Vasin, R. Preferred orientation patterns of phyllosilicates in surface clays. *Clays Clay. Miner.* **65**, 329–341 (2017).
9. Valentin, C. & Bresson, L.-M. Morphology, genesis and classification of surface crusts in loamy and sandy soils. *Geoderma* **55**, 225–245 (1992).
10. Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., Omar, S. & Balani, K. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: a review. *Prog. Mater. Sci.* **72**, 141–337 (2015).
11. Podsiadlo, P. et al. Ultrastrong and Stiff Layered Polymer Nanocomposites. *Science* **318**, 80 (2007).
12. Aulin, C., Salazar-Alvarez, G. & Lindström, T. High strength, flexible and transparent nanofibrillated cellulose–nanoclay biohybrid films with tunable oxygen and water vapor permeability. *Nanoscale* **4**, 6622–6628 (2012).
13. Pan, X.-F. et al. Transforming ground mica into high-performance biomimetic polymeric mica film. *Nat. Commun.* **9**, 2974 (2018).
14. Wang, Q. et al. High-water-content mouldable hydrogels by mixing clay and a dendritic molecular binder. *Nature* **463**, 339 (2010).
15. Wenk, H.-R., Kanitpanyacharoen, W. & Voltolini, M. Preferred orientation of phyllosilicates: comparison of fault gouge, shale and schist. *J. Struct. Geol.* **32**, 478–489 (2010).
16. Lutterotti, L., Wenk, H.-R., Voltolini, M., Bandyopadhyay, K. & Vanorio, T. Texture analysis of a turbostratically disordered Ca-montmorillonite. *Am. Mineral.* **95**, 98–103 (2010).
17. Voltolini, M., Wenk, H., Mondol, N., Bjørlykke, K. & Jahren, J. Anisotropy of experimentally compressed kaolinite-illite-quartz mixtures. *Geophysics* **74**, D13–D23 (2008).
18. Hubert, F. et al. Investigating the anisotropic features of particle orientation in synthetic swelling clay porous media. *Clays Clay. Miner.* **61**, 397–415 (2013).
19. Cebula, D. J., Thomas, R. K., Middleton, S., Ottewill, R. H. & White, J. W. Neutron diffraction from clay-water systems. *Clays Clay. Miner.* **27**, 39–52 (1979).
20. Hall, P. L., Harrison, R., Hayes, M. H. B., Tuck, J. J. & Ross, D. K. Particle orientation distributions and stacking arrangements in size-fractionated montmorillonite measured by neutron and X-ray diffraction. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **79**, 1687–1700 (1983).
21. Manceau, A., Chateigner, D. & Gates, W. P. Polarized EXAFS, distance-valence least-squares modeling (DVLS), and quantitative texture analysis approaches to the structural refinement of Garfield nontronite. *Phys. Chem. Miner.* **25**, 347–365 (1998).
22. Dohrmann, R., Rüping, K. B., Kleber, M., Ufer, K. & Jahn, R. Variation of preferred orientation in oriented clay mounts as a result of sample preparation and composition. *Clays Clay. Miner.* **57**, 686–694 (2009).
23. Méheust, Y., Knudsen, K. D. & Fossum, J. O. Inferring orientation distributions in anisotropic powders of nano-layered crystallites from a single two-dimensional WAXS image. *J. Appl. Crystallogr.* **39**, 661–670 (2006).
24. Arne Johansen, T., Ole Ruud, B. & Jakobsen, M. Effect of grain scale alignment on seismic anisotropy and reflectivity of shales. *Geophys. Prospect.* **52**, 133–149 (2004).
25. Tyagi, M., Gimmi, T. & Churakov, S. V. Multi-scale micro-structure generation strategy for up-scaling transport in clays. *Adv. Water Resour.* **59**, 181–195 (2013).
26. Gusev, A. A. & Lusti, H. R. Rational design of nanocomposites for barrier applications. *Adv. Mater.* **13**, 1641–1643 (2001).
27. Labarthet, F. L., Buffeteau, T. & Sourisseau, C. Orientation distribution functions in uniaxial systems centered perpendicularly to a constraint direction. *Appl. Spectrosc.* **54**, 699–705 (2000).
28. Sims, M. T., Abbott, L. C., Richardson, R. M., Goodby, J. W. & Moore, J. N. Considerations in the determination of orientational order parameters from X-ray scattering experiments. *Liq. Cryst.* **46**, 11–24 (2019).
29. Hermans, P. H. & Platzek, P. Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose. *Kolloid-Z.* **88**, 68–72 (1939).
30. Chaikin, P. M. & Lubensky, T. C. *Principles of Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, 1995).
31. Davidson, P., Petermann, D. & Levelut, A. The measurement of the nematic order-parameter by X-ray scattering reconsidered. *J. Phys. II* **5**, 113–131 (1995).
32. Bower, D. I. Orientation distribution functions for uniaxially oriented polymers. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **19**, 93–107 (1981).
33. Ikeda, R., Chase, B. & Everall, N. Basics of Orientation Measurements in Infrared and Raman Spectroscopy. In *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. https://doi.org/10.1002/0470027320.s0501m (American Cancer Society, 2006).
34. Dabat, T. et al. Mesoscale anisotropy in porous media made of clay minerals. A numerical study constrained by experimental data. *Materials* **11** 1972, (2018).
35. Cholach, P. Y. & Schmitt, D. R. Intrinsic elasticity of a textured transversely isotropic muscovite aggregate: Comparisons to the seismic anisotropy of schists and shales. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **111**, B9 (2006).
36. Carrier, B. et al. Effect of water on elastic and creep properties of self-standing clay films. *Langmuir* **32**, 1370–1379 (2016).
37. Qazi, S. J. S., Rennie, A. R., Wright, J. P. & Cockcroft, J. K. Alignment of plate-like particles in a colloidal dispersion under flow in a uniform pipe studied by high-energy X-ray diffraction. *Langmuir* **26**, 18701–18709 (2010).
38. Watson, G. S. The statistics of orientation data. *J. Geol.* **74**, 786–797 (1966).
39. Baker, D. W., Chawla, K. S. & Krizek, R. J. Compaction fabrics of pelites: experimental consolidation of kaolinite and implications for analysis of strain in slate. *J. Struct. Geol.* **15**, 1123–1137 (1993).
40. Runge, A. F., Saavedra, S. S. & Mendes, S. B. Combination of polarized TIRF and ATR spectroscopies for determination of the second and fourth order parameters of molecular orientation in thin films and construction of an orientation distribution based on the maximum entropy method. *J. Phys. Chem. B* **110**, 6721–6731 (2006).
41. Bos, M. A. & Kleijn, J. M. Determination of the orientation distribution of adsorbed fluorophores using TIRF. I. Theory. *Biophys. J.* **68**, 2566–2572 (1995).
42. Maier, W. & Saupe, A. Eine einfache molekulare Theorie des nematischen kristallinflüssigen Zustandes. *Z. Für. Naturforsch. A* **13**, 564 (1958).
43. Humphries, R. L., James, P. G. & Luckhurst, G. R. Molecular field treatment of nematic liquid crystals. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **68**, 1031–1044 (1972).
44. Sintubin, M. Phyllosilicate preferred orientation in relation to strain path determination in the lower Paleozoic Stavelot-Venn Massif (Ardennes, Belgium). *Tectonophysics* **237**, 215–231 (1994).
45. Haerinck, T., Wenk, H.-R., Debacker, T. N. & Sintubin, M. Preferred mineral orientation of a chloritoid-bearing slate in relation to its magnetic fabric. *J. Struct. Geol.* **71**, 125–135 (2015).
46. Ballèvre, M., Bosse, V., Ducassou, C. & Pitra, P. Palaeozoic history of the Armorican Massif: Models for the tectonic evolution of the suture zones. *Comptes Rendus Geosci.* **341**, 174–201 (2009).
47. Chia, X. & Pumera, M. Characteristics and performance of two-dimensional materials for electrocatalysis. *Nat. Catal.* **1**, 909–921 (2018).
48. Schmidt-Mende, L. & MacManus-Driscoll, J. L. ZnO–nanostructures, defects, and devices. *Mater. Today* **10**, 40–48 (2007).
49. Xie, X., Li, Y., Liu, Z.-Q., Haruta, M. & Shen, W. Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co3O4 nanorods. *Nature* **458**, 746 (2009).
50. De Volder, M. F. L., Tawfick, S. H., Baughman, R. H. & Hart, A. J. Carbon nanotubes: present and future commercial applications. *Science* **339**, 535 (2013).
51. Pichot, V. et al. Structural and mechanical properties of single-wall carbon nanotube fibers. *Phys. Rev. B* **74**, 245416 (2006).
52. Zhang, Y., He, X., Ouyang, J. & Yang, H. Palladium nanoparticles deposited on silanized halloysite nanotubes: synthesis, characterization and enhanced catalytic property. *Sci. Rep.* **3**, 2948 (2013).
53. Paineau, E. et al. A liquid-crystalline hexagonal columnar phase in highly-dilute suspensions of imogolite nanotubes. *Nat. Commun.* **7**, 10271 (2016)
54. Mermut, A. R. & Cano, A. F. Baseline studies of the clay minerals society source clays: chemical analyses of major elements. *Clays Clay. Miner.* **49**, 381–386 (2001).
55. Reinholdt, M. X. et al. Morphological properties of vermiculite particles in size-selected fractions obtained by sonication. *Appl. Clay Sci.* **77–78**, 18–32 (2013).
56. Ferrage, E. et al. Cation site distribution in clinochlores: a NIR approach. *Clay. Miner.* **38**, 329–338 (2003).
57. Marcos, C., Argüelles, A., Ruíz-Conde, A., Sánchez-Soto, P. J. & Blanco, J. A. Study of the dehydration process of vermiculites by applying a vacuum pressure: formation of interstratified phases. *Mineral. Mag.* **67**, 1253–1268 (2003).
58. Devineau, K. et al. In situ neutron diffraction analysis of the influence of geometric confinement on crystalline swelling of montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* **31**, 76–84 (2006).
59. Dazas, B. et al. Smectite fluorination and its impact on interlayer water content and structure: a way to fine tune the hydrophilicity of clay surfaces? *Microporous Mesoporous Mater.* **181**, 233–247 (2013).

60. Bresson, L.-M. & Boiffin, J. Morphological characterization of soil crust development stages on an experimental field. *Geoderma* **47**, 301–325 (1990).
61. Claret, F. et al. Clay minerals in the Meuse-Haute Marne underground laboratory (France): possible influence of organic matter on clay mineral evolution. *Clays Clay. Miner.* **52**, 515–532 (2004).
62. Sammaljärvi, J., Jokelainen, L., Ikonen, J. & Siitari-Kauppi, M. Free radical polymerisation of MMA with thermal initiator in brick and Grimsel granodiorite. *Eng. Geol.* **135–136**, 52–59 (2012).

Acknowledgements

The results presented are part of the Ph.D. thesis of T.D. granted by "Région Nouvelle-Aquitaine", University of Poitiers, France. Claude Veit (IC2MP, Poitiers, France) is thanked for the design and conception of the compaction cells for sample preparation. Dr. Folkert van Oort (ECOSYS, Versailles, France) and Prof. François Martin (GET, Toulouse, France) are thanked for providing the soil and chlorite samples, respectively. We acknowledge the CNRS interdisciplinary "défi Needs" through its "MiPor" program (Project TRANSREAC) and the European Union (ERDF) and "Région Nouvelle Aquitaine" for providing financial support for this study.

Author contributions

F.H. and E.F. conceived the project. T.D., F.H., C.L., B.G., B.D. and E.T. designed and prepared the samples. T.D. and E.P. performed the XRS experiments. T.D., P.L., E.P. F.H., A.D. and E.F. analyzed the data and interpreted the results. All authors contributed to the discussion and to the writing or review of the paper.

Competing interests

The authors declare no competing interests.

Additional information

Supplementary information is available for this paper at https://doi.org/10.1038/s41467-019-13401-0.

Correspondence and requests for materials should be addressed to T.D., F.H. or E.F.

Peer review information *Nature Communications* thanks Francesco Iacoviello, Francois Lagugne-Labarthet and the other, anonymous, reviewer(s) for their contribution to the peer review of this work. Peer reviewer reports are available.

Reprints and permission information is available at http://www.nature.com/reprints

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/.

© The Author(s) 2019

Supplementary Information for

A general orientation distribution function for clay-rich media

Dabat et al.

Table of Contents

Supplementary Note 1. Relation between the angle τ on the detector and the orientation angle θ of the normal to a clay platelet and implications on the extracted values of order parameters ……2

Supplementary Fig. 1. Geometric description of the X-ray scattering experiment …….....3

Supplementary Fig. 2. Assessment of the $\theta=\tau$ approximation …….....4

Supplementary Fig. 3. Influence of the $\theta=\tau$ approximation on the calculated order parameter values…….....4

Supplementary Note 2. Correlation between Lagrange multipliers λ_2 and λ_4 ……....5

Supplementary Fig. 4. Correlation between λ_2 and λ_4 Lagrange multipliers ……..5

Supplementary Note 3. Experimental assessment of sample slicing along the main stratigraphic direction….……...……5

Supplementary Fig. 5. Experimental assessment of sample slicing along the main stratigraphic direction……..……..6

Supplementary Note 1. Relation between the angle τ on the detector and the orientation angle θ of the normal to a clay platelet and implications on the extracted values of order parameters.

The geometrical description of the X-ray experiments we performed is summarized in Supplementary Fig. 1 within the framework of the Ewald sphere construction. Notations are detailed in Supplementary Fig. 1. In brief, the Ewald sphere construction is a geometric construction which allows one to visualize the occurrence of Bragg peaks. One draws a sphere of radius $2\pi/\lambda$ (the incident wave-vector modulus) around the sample. The origin of the reciprocal space is at the intersection of the transmitted X-ray beam and of this sphere. The conservation of wave-vectors implies that Bragg peaks are observable whenever a reciprocal lattice point lies exactly on the Ewald sphere.

The orientation of the normal $\vec{n}$ to a platelet with respect to the mean orientation axis *z* is given by an angle θ, as shown in Fig. 1a. The *001* Bragg reflections from all the platelets, whose orientations are given by the orientation distribution function $f(\theta)$, result in a ring on the planar detector. The position of a point *P* on this ring is given by the angle τ between *Cz* and $\overrightarrow{CP}$, and the intensity at point *P* is written $I(\tau)$. There is a one-to-one correspondence between point *P* and a wave-vector $\vec{Q}_{001} \equiv \overrightarrow{OM}$ on the front of the Ewald sphere. This wave-vector is parallel to the normal $\vec{n}$ of diffracting platelets; thus, one finds the following simple relation:

$$I(\tau) \propto f(\theta) \tag{1}$$

In the (O*xyz*) frame and using Supplementary Fig. 1, the relationship between the angles θ and τ is obtained as follows:

$$\vec{Q}_{001} \equiv \overrightarrow{OM} = \frac{2\pi}{\lambda}\left(\cos(2\theta_B), \sin(2\theta_B)\sin(\tau), \sin(2\theta_B)\cos(\tau)\right) \tag{2}$$

where θ_B is the Bragg angle verifying the well-known relation:

$$Q_{001} = \frac{4\pi}{\lambda}\sin(\theta_B) \tag{3}$$

Projection of $\vec{Q}_{001}$ on the Oz axis thus also leads to:

$$Q_{001,z} = \frac{4\pi}{\lambda}\sin(\theta_B)\cos(\theta) \tag{4}$$

Following Supplementary Eq. (2) and Supplementary Eq. (4), $\frac{2\pi}{\lambda}\sin(2\theta_B)\cos(\tau) = \frac{4\pi}{\lambda}\sin(\theta_B)\cos(\theta)$, wherefrom the general relation between the angles θ and τ is as follows:

$$\cos(\theta) = \cos(\tau)\cos(\theta_B) \tag{5}$$

For sufficiently small values of θ_B, its cosine can be approximated as 1 so that Supplementary Eq. (5) gives:

$$\theta = \tau \tag{6}$$

Taking into account the normalization of the ODF in Eq. (3), one thus obtains Eq. (4):

$$f(\theta) = \frac{I(\theta)}{\int_0^\pi I(\theta)\sin(\theta)d\theta}. \tag{7}$$

To validate the $\theta=\tau$ approximation in Supplementary Eq. (6), let us consider the Q_{001} values at 0.4, 0.42, 0.44, 0.63, and 0.88 Å^{-1} for smectite, vermiculite, chlorite, mica, and kaolinite, respectively. The worst scenario corresponds to the highest Q_{001} value (i.e., Q_{001}=0.88 Å^{-1} for kaolinite). When λ=1.5418 Å, $\theta_B \approx 6.2°$ and Supplementary Eq. (5) becomes:

$$\cos(\theta) = 0.994\cos(\tau) \tag{8}$$

Supplementary Fig. 2 reports $\theta = f(\tau)$ and shows that θ can only be considered equal to τ in the range from ~10 to ~170°. Moreover, the diffraction condition, which is the location of the wave-vector $\vec{Q}_{001}$ on the Ewald sphere in Supplementary Fig. 1, cannot be satisfied when $\theta < \theta_B$, which is also evidenced in Supplementary Fig. 2. Consequently, even if one takes into account the exact relation between θ and τ in Supplementary Eq. (5), our X-ray scattering experiments will only give access to the ODF in a limited range between θ_B and 180°-θ_B, i.e., between 6.3 and 173.7° in the present case.

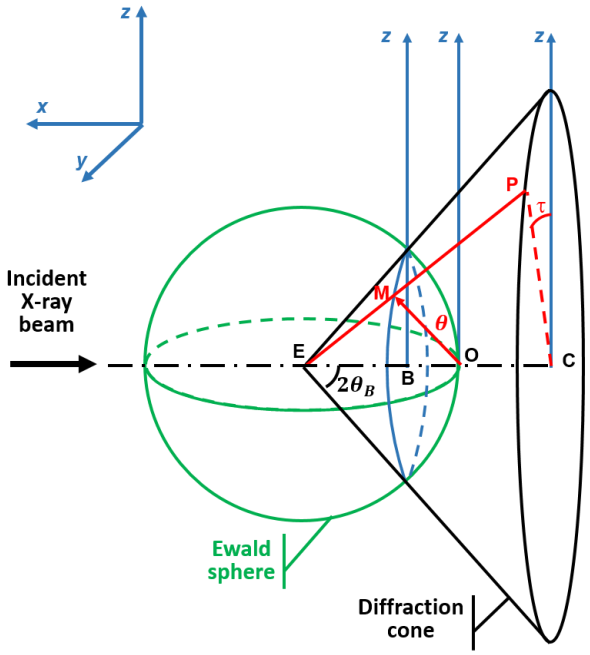
To evaluate the effect of the approximation we used in the article by taking θ=τ between 0 and 180°, let us consider the following general form for the intensity distribution:

$$I(\tau) \propto \exp(\lambda_2 P_2(\cos(\tau)) + 0.005(\lambda_2)^5 P_4(\cos(\tau))) \tag{9}$$

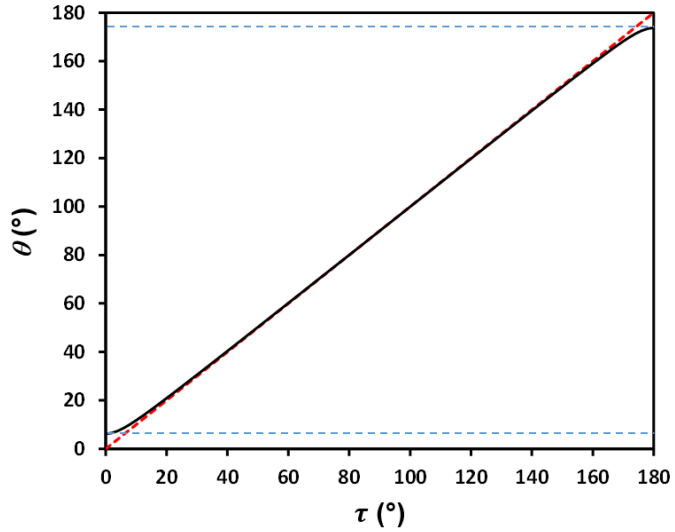
which is based on the general ODF we determined for clay platelets in Eq. (21) using the maximum-entropy method. Let us now consider the exact relation between θ and τ for $\theta \in [\theta_B, \pi - \theta_B]$, so that according to Supplementary Eq. (1) and Supplementary Eq. (5), the ODF is written as:

$$f(\theta) \propto \exp(\lambda_2 P_2(\cos(\theta)/\cos(\theta_B)) + 0.005\,\lambda_2^5 P_4(\cos(\theta)/\cos(\theta_B))) \tag{10}$$

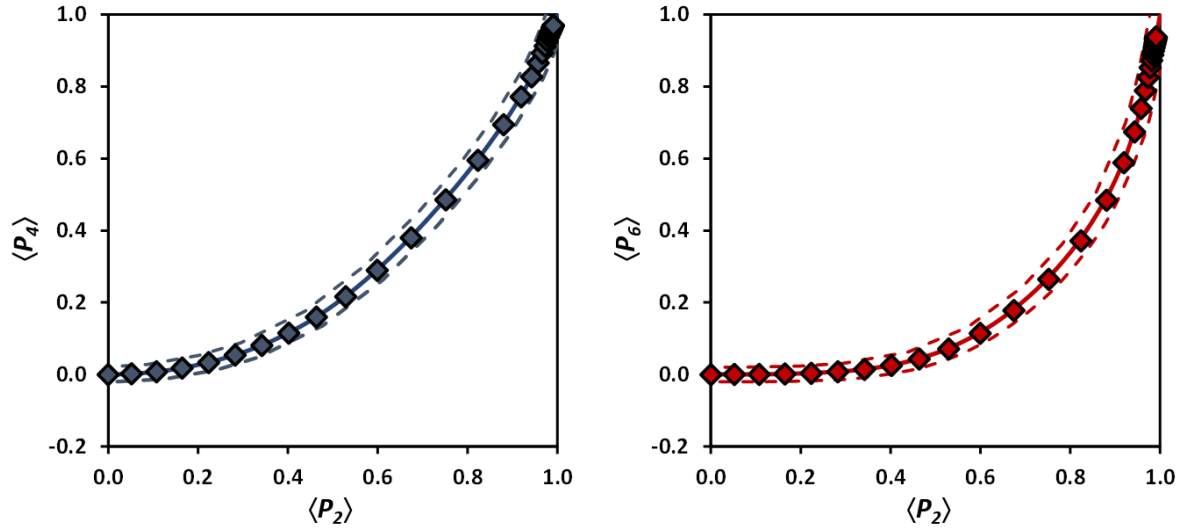
Let us also assume that $f(\theta) = f(\theta_B)$ for $\theta < \theta_B$ or $\theta > \pi - \theta_B$, which will lead to an underestimation of the calculated order parameters. The calculated order parameters $\langle P_2 \rangle$, $\langle P_4 \rangle$, and $\langle P_6 \rangle$ are compared for the worst scenario (i.e., for kaolinite) in Supplementary Fig. 3 to those calculated using the ODF in Eq. (21) with θ=τ between 0 and π. The very good agreement observed fully justified our approximation. A reason for such a good agreement is the presence of the sinus of the θ angle in the calculation of the order parameters (Eq. (10)), which minimizes the contributions close to 0 and π.



Supplementary Fig. 1. Geometric description of the X-ray scattering experiment. The laboratory frame is (*xyz*). An incident X-ray beam with wavelength λ is antiparallel to the x-axis. The sample is at centre E of the Ewald sphere, and the radius is $2\pi/\lambda$. The origin of the reciprocal space is O, and wave-vector $\vec{Q}_{001}$, which gives the position of the Bragg peak *001* associated with a clay particle with orientation θ with respect to the *z*-axis, intersects the Ewald sphere at point M ($\vec{Q}_{001} = \overrightarrow{OM}$). By varying the platelet orientation, point M describes a circle of centre B on the Ewald sphere. The (EM) line intersects the detector plane (Cyz) at point P; $\overrightarrow{CP}$ makes an angle τ with the C*z* axis.



Supplementary Fig. 2. **Assessment of the θ=τ approximation**. Black line: relationship between angles θ and τ from Supplementary Eq. (7). The dashed line in red corresponds to θ=τ. Horizontal blue dotted lines correspond to $\theta = \theta_B$ and to $\theta = 180° - \theta_B$.

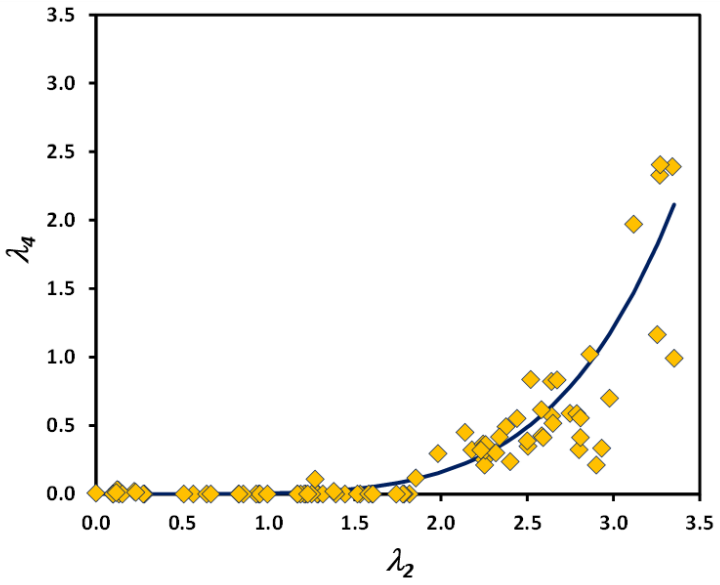


Supplementary Fig. 3. Influence of the θ=τ approximation on the calculated order parameter values. The curve corresponding to the θ=τ approximation is shown as a solid line. The dotted lines correspond to a confidence envelope of ±0.02 on $\langle P_2 \rangle$, $\langle P_4 \rangle$, and $\langle P_6 \rangle$ values for the θ=τ case. Diamonds correspond to the case where no approximation is considered. Left: $\langle P_4 \rangle = f(\langle P_2 \rangle)$ and right: $\langle P_6 \rangle = f(\langle P_2 \rangle)$.

Supplementary Note 2. Correlation between Lagrange multipliers λ_2 and λ_4.

Using Eqs. (19) and (20), we determined the values of the Lagrange multipliers λ_2 and λ_4 for pairs of experimental $<P_2>$ and $<P_4>$ values. The results are shown in Supplementary Fig. 4. The relation between λ_2 and λ_4 is well fitted with a power law of the form $\lambda_4=A(\lambda_2)^B$ with A=0.005±0.002 and B=5±0.4, and the general $f_{CM}(\theta)$ ODF for clay minerals (Eq. (21)) can be expressed as a function of a single parameter, λ_2.

As an example of the calculation of $f_{CM}(\theta)$ performed using Eq. (21), a λ_2 value of 1.00 leads to $\langle P_2\rangle$=0.22 and $\langle P_4\rangle$=0.03, whereas for λ_2=2.70, $\langle P_2\rangle$=0.65 and $\langle P_4\rangle$=0.35.

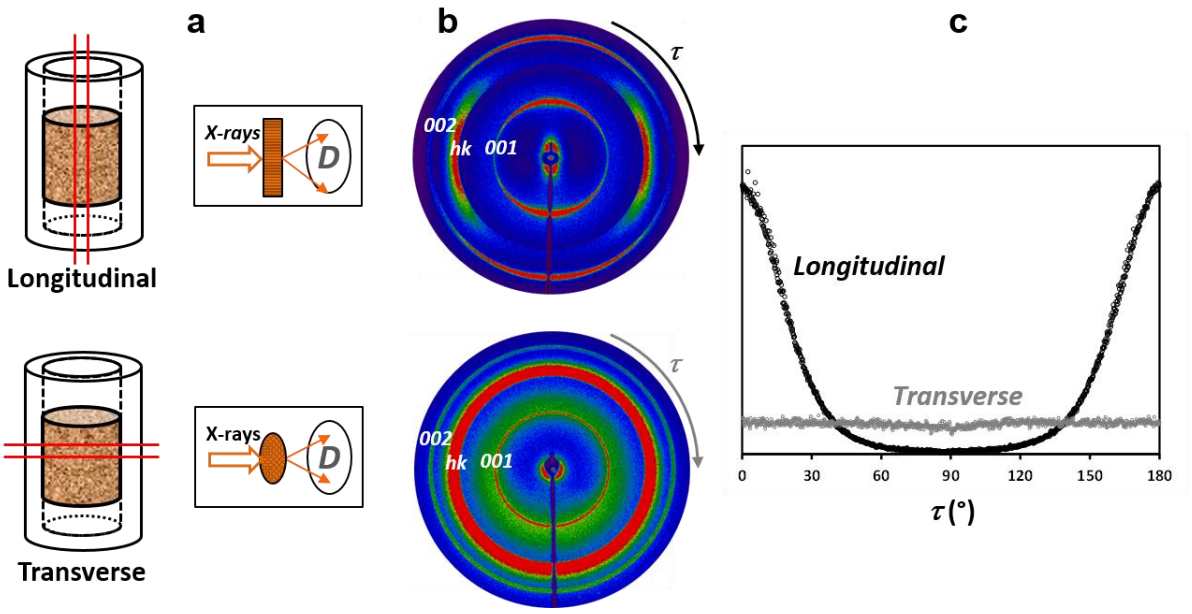


Supplementary Fig. 4. **Correlation between λ_2 and λ_4 Lagrange multipliers.** Experimental data points and the best fitted correlation of $\lambda_4=0.005(\lambda_2)^5$ used in Eq. (21) are shown as orange symbols and a solid curve, respectively.

Supplementary Note 3. Experimental assessment of sample slicing along the main stratigraphic direction.

A random selection of 8 samples with various degrees of anisotropy was used to validate the assumption that the X-ray scattering (XRS) measurements were performed with the preferred orientation axis perpendicular to the incident X-ray beam, as drawn in Fig. 1b and Supplementary Fig. 1. To do so, two slices were prepared in the longitudinal and transverse direction to the poly(tetrafluoroethylene) cylinders, assuming that the preferential orientation axis is the axis of the cylinder. The sample slices were mounted on a goniometer head. All samples were kept perpendicular to the incident X-ray beam (Supplementary Fig. 5a). The first slice provides the description of preferential orientation, whereas the second slice should, in principle, show isotropic features according to the transverse isotropy of clay media. Supplementary Fig. 5b and 5c show the corresponding scattering pictures on the detector as well as the angular dependence of the XRS intensities at $Q = 0.88\text{Å}^{-1}$ (Fig. 1) on the *001* diffraction ring of a centrifuged kaolinite. The intensity of the *001* diffraction ring is strongly modulated for the slice prepared in the longitudinal direction of the cylinder; the sample presents a relatively high anisotropy degree ($\langle P_2\rangle$~0.6). The intensity along the *001* diffraction ring is constant for the slice prepared in the transverse direction. This result shows that the sample preparation and cutting process allow retrieval of

the main symmetry axis of the clay-rich media, thus fully justifying the methodology used to investigate the preferred orientation of clay platelets.



Supplementary Fig. 5. **Experimental assessment of sample slicing along the main stratigraphic direction**. **a** Sample slices in the longitudinal (top) or transverse (bottom) directions for the XRS analysis (D: detector). **b** Experimental XRS patterns obtained for the two sample slices (same notation as that in Fig. 1c). **c** The experimental ODFs deduced from the angular scan of the *001* diffraction ring using Eq. (4).

Chapitre III : Effet de l'organisation des particules et d'un gradient de salinité sur la diffusion de traceurs dans les milieux poreux argileux

Les résultats présentés dans le chapitre précédent ont permis de confirmer le lien entre orientation des particules et anisotropie du réseau poral mais aussi de proposer un modèle générique d'orientation préférentielle des particules argileuses pour de nombreux matériaux. Pour certains des milieux poreux modèles préparés et analysés en section II.2, une valeur de porosité a également pu être mise en regard d'un paramètre d'ordre *S*. Ce jeu de données va permettre de mieux sonder dans ce chapitre III l'influence du couple porosité/orientation des particules sur les propriétés de diffusion de l'eau (et d'autres traceurs) dans des milieux poreux argileux et tenter de répondre ainsi au second objectif de ce travail de thèse. Dans ce cadre, la section III.1 présente, à partir de milieux poreux expérimentaux et simulés, une étude de l'influence du paramètre d'ordre *S* sur les valeurs de *Dp* de l'eau pour une porosité constante. Puis, la section III.2 consiste, quant à elle, en une série de mesures de *De* de l'eau et d'ions Na^+ et Cl^- dans des milieux poreux pour lesquels les paramètres de porosité et d'orientation des particules ont été mesurés. Il s'agit spécifiquement ici de tester d'autres facteurs influençant les propriétés de diffusion dans des milieux poreux argileux, et notamment la présence d'un gradient de salinité. Finalement, la section III.3 vise, sur la base de données expérimentales et simulées, à proposer une loi d'Archie pour prédire les valeurs de *De* de l'eau en fonction du couple ε / *S*.

La section III.1 correspond à une étude faisant l'objet d'un article actuellement soumis pour publication et portant sur la diffusion de l'eau dans des milieux poreux de kaolinite, à charge foliaire nulle et à simple porosité interparticulaire. Deux milieux poreux ont été préparés à une même porosité (ε = 0.5) par compaction et par centrifugation, menant à une organisation contrastée des particules (*S* = 0.21 et *S* = 0.59). Ces deux milieux expérimentaux ont ensuite été analysés par résonance magnétique nucléaire du proton en mesurant l'atténuation de l'écho de spin en présence de gradients de champ magnétique pulsés (RMN-GCP ; cf. section I.4.2). Les analyses RMN-GCP se basaient sur un travail préliminaire décrit dans l'article de Porion et al. (2018), reporté en Annexe 2, et portant également autour de l'analyse de la dynamique de l'eau dans des milieux poreux de kaolinite. Dans le cadre de cette étude préliminaire, mon travail avait consisté à la création et la mise en place du dispositif expérimental de compaction de milieux poreux de kaolinite, permettant d'exploiter la technique RMN-GCP sur des échantillons compactés pour l'analyse de la dynamique de l'eau. De plus, cette étude préliminaire avait permis de vérifier l'homogénéité (i.e., en termes de porosité) des échantillons obtenus par cette technique de compaction via l'analyse de profils de densité de l'eau par imagerie à résonnance magnétique. Dans le cadre de l'étude reportée ci-dessous en section III.1, les coefficients de diffusion de pore *Dp* ont été mesurés par RMN-GCP (ICMN, Orléans, collaboration Patrice Porion et Alfred

Delville) dans la direction *z* et dans le plan *xy* (respectivement dans les directions longitudinale et transverse à l'axe de compaction). En parallèle, des simulations de la diffusion des traceurs de l'eau par dynamique Brownienne ont été réalisées avec des milieux poreux argileux représentatifs. A la différence des simulations présentées en section II.1, celles présentées dans ce chapitre III ont été effectuées par Eric Ferrage. Pour la porosité considérée (i.e., $\varepsilon = 0.5$) les données expérimentales et simulées sont en bon accord. Les données simulées ont ensuite été analysées pour une gamme de valeurs de S variant de 0.04 à 0.92, ce qui a permis d'avoir une première analyse sur l'impact quantitatif de la valeur de S sur les coefficients de diffusion de l'eau. Les valeurs de Dp_z peuvent varier d'un facteur 2 et le rapport de Dp_z / Dp_{xy} peut varier de 1 (isotrope) à environ 5 (milieu le plus anisotrope testé).

La section III.2 présente une étude sur la diffusion de l'eau et des ions Na^+ et Cl^- à travers des milieux de kaolinite sodique (simple porosité, charge foliaire nulle) et de vermiculite sodique (double porosité, charge foliaire élevée) obtenus par compaction. Le but de l'étude était de tester différents paramètres pouvant influencer les mesures de coefficients de diffusion effectifs *De* pour des valeurs de ε et de *S* connues. Les paramètres qui ont été testés sont (i) la présence ou non d'un gradient de salinité, (ii) la présence d'une porosité simple ou double (i.e., interparticulaire et interfoliaire) et (iii) la variation de la charge foliaire des minéraux argileux. Les expériences de diffusion ont été réalisées par through-diffusion dans la direction *z* (i.e., longitudinal à l'axe de compaction). Ce travail faisait suite aux travaux de Tertre et al. (2018) pour lequel j'avais pu avoir une première expérience relative à la technique de through-diffusion, notamment via la participation aux prélèvements des solutions pour l'analyse de traceurs de l'eau. Cette étude, répertoriée en Annexe 1, a permis de valider le setup utilisé par la suite dans ce travail de thèse, et a émis l'hypothèse quant à la contribution prépondérante de la porosité interparticulaire par rapport à la porosité interfoliaire dans les mécanismes de diffusion de l'eau à travers des milieux poreux de vermiculites. Dans le cadre de l'étude reportée en section III.2, les expériences ont été menées en considérant la présence, ou non, d'un gradient de salinité de part et d'autre des milieux poreux. Ceci a nécessité de travailler entre autres à l'échelle de concentration des traces avec des isotopes radioactifs (expériences menées au CEA de Saclay par Sébastien Savoye). Les résultats ont montré notamment que la diffusion de l'eau dans les milieux poreux chargés à double porosité (vermiculite) n'était pas influencée par la présence d'un gradient de salinité, contrairement à ce qui est reporté dans la littérature pour des milieux de smectite, même plus poreux (comportement de membrane semi-perméable pour les smectites en présence d'un gradient de salinité; Kemper et Van Schaik, 1966; Malusis et Shackelford, 2002). Cette différence de comportement entre les vermiculites et les smectites a été attribuée à l'absence de gonflement osmotique pour les vermiculites sodiques. De plus, bien que la charge structurale de la vermiculite soit plus importante que celle des smectites (cf. section III.2.1 ; Christidis, 2008; Argüelles et al., 2010), induisant de ce fait un coefficient de self-diffusion pour l'eau dans la porosité interfoliaire de la vermiculite bien inférieur à celui des smectites, les coefficients de diffusion effectifs globaux mesurés pour des milieux poreux de vermiculite étaient systématiquement

supérieurs à ceux reportés dans la littérature pour des milieux poreux de smectite de même porosité. Ceci confirme donc les résultats de Tertre et al. (2018) qui ont émis l'hypothèse que la diffusion interparticulaire est prépondérante dans la diffusion effective globale des traceurs de l'eau au sein d'un milieu à double porosité par rapport à la diffusion interfoliaire. En parallèle, la dynamique des ions Cl^- et Na^+ a été étudiée avec et sans gradient de salinité au sein des milieux de kaolinite (milieu non chargé à simple porosité) et de vermiculite (milieu chargé à double porosité). Les résultats ont indiqué une augmentation des valeurs de De_{Na+} lorsque le gradient de salinité augmentait du fait de l'atténuation de l'adsorption cationique avec l'augmentation de la salinité, contrairement aux données obtenues en l'absence de gradient de salinité (en accord avec la littérature pour des données obtenues avec des smectites sans gradient de salinité, par exemple par Glaus et al., 2010). Trois observations nous ont amenés à conclure que les ions chlorures contrôlaient la dynamique du sel NaCl dans les milieux étudiés en présence d'un gradient de salinité : (i) les valeurs de De_{Cl-} et De_{Na+} étaient systématiquement identiques, confirmant la codiffusion de ces ions, (ii) les valeurs de De_{Cl-} augmentaient avec la salinité du milieu, par atténuation de l'exclusion anionique et (iii) les valeurs de De_{Cl-} n'étaient pas influencées par la présence ou non d'un gradient de salinité (pour une même salinité du réservoir amont). Ce contrôle de la dynamique de NaCl par les Cl^- avait déjà été montré qualitativement par Kemper et Van Schaik (1966) et par Lake et Rowe (2000) pour des milieux de smectite, sans pour autant que les données aient été obtenues avec le même milieu poreux en présence ou non d'un gradient de salinité. En parallèle, la porosité interparticulaire semble contrôler la diffusion effective globale de Cl^-, et ce de manière plus marquée que pour l'eau (par exclusion anionique dans l'interfoliaire ; baisse d'un facteur 50 entre ε = 0.49 et ε = 0.17), tandis que la porosité interfoliaire contrôle probablement la diffusion de Na^+ dans les milieux de vermiculite en l'absence de gradient de salinité (par adsorption cationique dans l'espace interfoliaire). À travers ces différentes expériences de diffusion de traceurs, les résultats de cette section III.2 ont apporté des données pour notamment mieux comprendre (1) l'effet de la présence de gradients de salinité sur la diffusion de l'eau et des ions (Na^+ et Cl^-) au sein de milieux argileux chargés pour lesquels le couple porosité/anisotropie d'orientation des particules est connu et (2) le rôle joué par les deux types de porosité (interparticulaire vs interfoliaire) sur la dynamique effective de l'eau et des ions dans ces milieux.

La section III.3 consiste en une étude regroupant les données expérimentales de diffusion des traceurs de l'eau du manuscrit pour les mettre en regard à de nouvelles simulations de dynamique Brownienne afin de prédire les valeurs de De_z de l'eau en fonction du couple ε/S. Cette démarche s'appuie sur celle décrite en section III.1 qui mettait en évidence, qu'au-delà de la porosité, une prise en compte dans les simulations numériques de l'orientation des particules et de leur distribution de forme permettait de correctement reproduire les données expérimentales obtenues pour la diffusion de l'eau. En d'autres termes, une description simple mais représentative de la phase solide des milieux poreux argileux semblait suffisante pour décrire les propriétés géométriques de la phase porale. Notons

également que la section III.2 a montré que parmi les paramètres testés, seule la distinction entre porosité interparticulaire et porosité interfoliaire semblait importante pour caractériser les propriétés de diffusion de l'eau au sein des milieux poreux argileux. Dans ce cadre, la gamme de porosité prise en compte dans les simulations a été étendue de ε = 0.3 à 0.6, et celle de S de ~0 à 0.96. Une fois les milieux poreux simulés, la dynamique de l'eau a été sondée par dynamique Brownienne en considérant dans un premier temps uniquement de la porosité interparticulaire $\varepsilon_{interp.}$. Sur la base des données issues du travail numérique et après validation des simulations par comparaison avec les données expérimentales, une loi d'Archie modifiée a été proposée pour relier les coefficients de diffusion De_{H2O} au couple $\varepsilon_{interp.}$ / S. Notons que la gamme de porosité peut, en principe, être étendue en dehors de la gamme de validation expérimentale (0.3-0.6) mais avec un risque de divergence aux faibles porosités. Enfin, les milieux simulés ont été analysés à nouveau en dynamique Brownienne en considérant cette fois 33% du volume du solide comme étant de la porosité interfoliaire (milieux de type vermiculite sodique saturée en eau). Ces résultats numériques ont ainsi confirmé que la diffusion de l'eau dans la porosité interfoliaire était négligeable au regard de la diffusion interparticulaire (dans la gamme de porosité étudiée), en accord avec les conclusions de la section III.2 et de Tertre et al. (2018).

III.1. Diffusion de l'eau à travers des milieux poreux à anisotropie contrastée

Article III : Dabat, T., Porion, P., Hubert, F., Paineau, E., Dazas, B., Grégoire, B., Tertre, E., Delville, A., Ferrage, E. Influence of preferred orientation of clay particles on the diffusion of water in kaolinite porous media at constant porosity. Applied Clay Science 105354.

doi.org/10.1016/j.clay.2019.105354

Influence of preferred orientation of clay particles on the diffusion of water in kaolinite porous media at constant porosity

Thomas Dabat[1]*, Patrice Porion[2], Fabien Hubert[1], Erwan Paineau[3], Baptiste Dazas[1], Brian Grégoire[1], Emmanuel Tertre[1], Alfred Delville[2], Eric Ferrage[1]*

[1] IC2MP-Hydrasa, UMR 7285 CNRS, Université de Poitiers, 86022 Poitiers, France

[2] ICMN, UMR 7374 CNRS, Université d'Orléans, 45071 Orléans, France

[3] Laboratoire de Physique des Solides, UMR 8502 CNRS, Université Paris-Sud, bât. 510, 91405 Orsay, France

Corresponding authors: thomas.dabat@univ-poitiers.fr; eric.ferrage@univ-poitiers.fr

Abstract

The diffusion of species in natural or artificial compacted clay porous media is receiving particular attention in the contexts of waste storage and the design of materials with tuneable physical properties. In that context, the porosity is commonly considered as a primary parameter controlling the diffusional properties of water in these systems. However, little attention has been given to the role played by anisotropy in the particle orientation. In this study, the influence of the preferred orientation of clay particles on the water diffusion anisotropy in two kaolinite porous media obtained by compaction and centrifugation methods (for a constant porosity value of ~0.5) was investigated by coupling experiments and simulations. An increase in the preferred orientation of clay particles, as quantified by X-ray scattering analysis, was found to be logically associated with an enhanced anisotropy in water diffusion obtained from pulsed gradient spin echo attenuation measurements by nuclear magnetic resonance of protons. Brownian dynamics simulations performed on three-dimensional virtual porous media, mimicking the shape and orientation of the particles in the samples, led to calculated water diffusion coefficients in agreement with experimental data. Once validated, the extension of this computational work to a wide range of degrees of the preferred orientation of clay particles revealed that the pore water diffusion coefficients can vary by a factor of 2. The directional diffusion anisotropy was also found to range between 1 and ~5 for the most isotropic and anisotropic organisations, respectively. This study hence provides quantitative insights into the impact of the preferred orientation for the prediction of water transfer in compacted clay media.

1. Introduction

The understanding of the diffusion of water and other solutes in compacted clay-based porous media has considerable importance in the fields of nuclear waste storage in deep geological formations (Altmann et al., 2012; Charlet et al., 2017a) and the design of innovative materials with fluid barrier efficiency (Aulin et al., 2012a). For these systems, macroscopic transport models based on the Fickian expression of the diffusion process of a non-sorbing tracer rely on its effective diffusion coefficient D_e, defined by (Bourg et al., 2006; Tournassat and Steefel, 2015; Tinnacher et al., 2016):

$$D_e = \frac{\varepsilon}{G} D_0 \quad (1)$$

where ε is the porosity of the porous medium, D_0 the self-diffusion coefficient of the tracer in bulk liquid water, and G the tortuosity factor related to the geometry of the pore network. The self-diffusion coefficient of the tracer D in the pores, related to this D_e entity by $D_e = \varepsilon . D$, is thus expressed as follows:

$$D = \frac{1}{G} D_0 \quad (2)$$

In Eq. (2), all information regarding the geometry of the pore network, including the distributions in the size, shape, orientation, and connectivity of the pores, is contained in the entity G. Although different experimental methods such as microscopy techniques can be used to access specific properties of the porous network (Keller et al., 2014; Gaboreau et al., 2016; Leu et al., 2016; Nils R Backeberg et al., 2017; Takahashi and Tachi, 2019), the quantitative prediction of the geometric factor G value for a given porous medium remains a challenging task in the field of macroscopic transport modelling.

Because of their lamellar shape, clay particles most often display a preferred orientation, leading to anisotropy in the morphology of the pore network and having a considerable impact on the transfer properties of water and other species. For instance, Van Loon et al. (2004) evidenced a significant variation in the measured water effective diffusion coefficients in the direction parallel or perpendicular to the bedding of different natural argillaceous rocks. These authors also demonstrated that the increase in the diffusion anisotropy was qualitatively linked to a more pronounced preferred orientation of clay particles in the different samples (Wenk et al., 2008). Although the quantitative correlation between the water diffusion and porosity parameter has been subjected to a large number of studies (Van Loon et Mibus, 2015; Charlet et al., 2017a and references therein), little is known regarding the quantitative impact of the degree of preferred orientation on the diffusional properties of water and solutes. To obtain a complete understanding of this specific contribution, additional work on samples of model clay porous media with controlled porosity and anisotropic properties in the particle orientation is required.

In that context, the present study focuses on the water diffusion properties in two model clay porous media samples prepared from KGa-2 kaolinite particles with similar porosity but different particle orientations. The quantitative measurement of preferred orientation of the particles in these samples will

be performed using X-ray scattering (XRS) analysis. An experimental analysis of the anisotropy in the water diffusion will be performed using pulsed gradient spin echo attenuation measurements by nuclear magnetic resonance (PGSE-NMR) of protons. Information regarding the particle size, shape and orientation will then be used to build 3D virtual porous media, for which Brownian dynamics simulations will be performed to analyse the water diffusional properties in the pore network. This computational methodology was recently shown to be efficient in connecting the different time scales of the diffusional process of water and solutes in compacted clay porous media (Tyagi et al., 2013a; Bacle et al., 2016). Once validated against experimental data, the computational methodology will be extended to a wide range of degrees in preferential orientation of clay particles. The obtained results will eventually help us to obtain quantitative insights into the role played by the preferential orientation in the variation of the diffusional properties in these systems.

2. Materials and methods

2.1. Starting material

The kaolinite KGa-2 from the Source Clay Repository of the Clay Mineral Society was used to prepare the different clay porous media. The average size of the clay particles is approximately 0.5 µm (Hassan et al., 2005) and their structural formula is $[(Al_{3.80}Ti_{0.13}Fe^{3+}_{0.07})\ (Si_{3.84}Al_{0.16})\ O_5(OH_4)]$ (Ahmet R Mermut and Cano, 2001). The original kaolinite powder was Na-saturated using three saturation cycles in a 1 mol/L NaCl solution to obtain homoionic samples. Dialysis in deionised water was then used to remove the excess salt until a silver nitrate test for Cl^- was negative. Finally, the kaolinite suspension was dried in an oven at 60°C and then sieved through a 50 µm mesh to remove coarse aggregates.

2.2. Preparation of porous media with contrasted anisotropy

Two porous media made of kaolinite powder were prepared in order to obtain a similar porosity value ε but contrasted anisotropy degrees in particle orientation. The first sample was obtained by uniaxial compaction of the initial powder in a poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) cylinder with a diameter of 0.64 cm and a height of 7.5 cm. The kaolinite powder was introduced in the tube, placed in a metallic cell with a bottom cap to prevent widening, and then compressed to end up with a compacted kaolinite sample of 1 cm in height. The second sample was obtained by a centrifugation process directly in the PTFE tube placed in a poly(methyl methacrylate) (PMMA) cell to avoid deformation. To do so, the initial kaolinite powder was first dispersed in water (50 g/L). A 1 mL aliquot of the obtained dispersion was then introduced in the PTFE tube and centrifuged horizontally at approximately 18 000 g (Centrifuge Avanti J 301 and rotor JS-24.38 from Beckman Coulter) for 10 min. After centrifugation, the excess of water was removed before the addition of a new dispersion aliquot. Ten steps were

sufficient to obtain a sufficient amount of kaolinite material. Finally, the sample was dried at 60°C and slightly compressed to a 1 cm height using the same protocol as for the first sample.

The final bulk porosity ε of 0.45±0.02 for both samples was determined based on the weight of the samples (488±1 mg in both cases), their height (measurement after compression: 1.0 to 1.1 cm), and the kaolinite grain density. This latter value was estimated at 2.62 $g.cm^{-3}$ based on the structural formula mentioned above and the crystal structure parameters defined by Sakharov et al. (2016) for KGa-2 kaolinite. Both samples were realised twice following exactly the same protocol. The first set of samples was used for quantifying the particle orientation using XRS measurements after sample induration (see Section 2.3). The second batch of sample was used for the PGSE-NMR attenuation measurements of protons to extract the self-diffusion tensor of the water probes (see Section 2.4).

2.3. Sample induration and X-ray scattering measurements

Both dried porous media were indurated and sliced to perform XRS measurements in transmission mode. For the induration, methyl methacrylate (MMA; $C_5H_8O_2$) resin was chosen because of its fluidity higher than that of water allowing it to quickly fill the porosity, its small molecular volume compared to other organic molecules (19 nm^3), and its dipole moment being similar to that of water. The protocol used was based on the work of Sammaljärvi et al. (2012). The first step consists of setting the sample under a primary vacuum in a hermetic cell for few minutes. This step is necessary to fully dehydrate the sample, as water molecules can disturb the polymerisation reaction of MMA. In the second step, MMA mixed with benzoyl peroxide (BPO; added in a BPO/MMA ratio of 0.5 wt.% as a thermal initiator of the polymerisation) is introduced in PTFE tubes under vacuum to facilitate the vaporisation of MMA into the smallest pores to fill all the porosity. For both preparation conditions (compacted and centrifuged samples), the saturation of porosity by the resin was achieved after 3 days. The third step, consisting of the polymerisation of the MMA into PMMA, was achieved by transferring the saturated sample contained in the waterproof PTFE tube into a water bath at 55°C for 24 h.

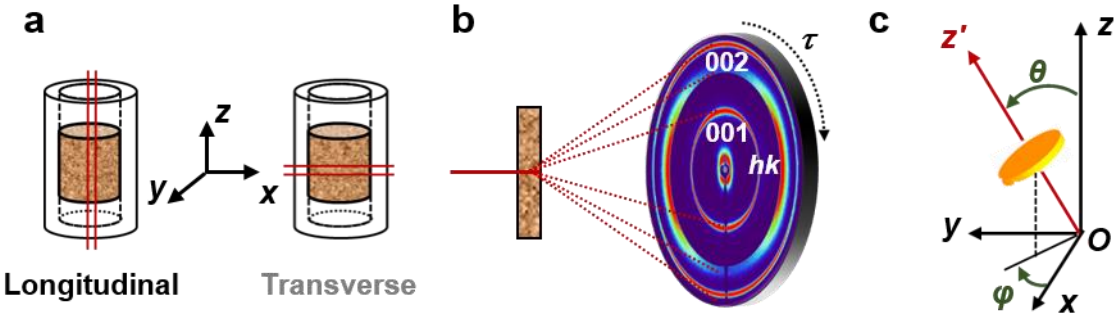


Fig. 1. Experimental measurement of particle orientation within kaolinite porous media using X-ray scattering technique with a 2D detector. (**a**) Sketches of the 500 µm-thick longitudinal and transverse

lamellas extracted from indurated samples to characterise the particle orientations along the parallel and perpendicular directions of the compaction/centrifugation axis. (**b**) Schematic representation of 2D-XRS measurements of lamellas in transmission mode. The modulation of the *hkl* Bragg reflection intensity rings along the detector angle τ is used to probe the particle orientation. (**c**) Spherical coordinates (θ, φ) defining the orientation of the normal (*Oz'*) of an individual particle with respect to the laboratory frame (*x*,*y*,*z*).

After induration, the cylindrical porous media were extracted from the PTFE tubes and sawed in both the longitudinal and transverse directions of the tube axis (Fig. 1a). These two directions were chosen to investigate the particle orientation in the two main directions relative to the compaction/centrifugation forces. The obtained slices were then polished into 500 µm thickness lamellas using grinding paper (with a grain diameter of 5 µm). The XRS measurements were performed at the Laboratoire de Physique des Solides (Orsay, France). A copper rotating anode generator (RU H3R, Rigaku Corporation, Japan) equipped with a multilayer W/Si mirror (Osmic) allows obtaining a monochromatic beam ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 1.5418 Å) of 600 x 600 µm² at the sample position. Two-dimensional (2D) X-ray scattering patterns were collected on a MAR345 2D-detector (marXperts GmbH, Germany, 150 μm pixel size). The sample-to-detector distance *D* was set to 250 mm with a sample-to-beam stop distance of 30 mm. This configuration allows us to obtain scattering vector moduli down to Q_{min} = 0.2 Å^{-1} ($Q = 4\pi/\lambda \sin(\theta_B)$, where λ is the incident wavelength and $2\theta_B$ is the scattering angle), i.e., *d*-spacings up to 31.5 Å ($d = 2\pi/Q$). Sample lamellas were mounted on a goniometer head and aligned perpendicularly to the incident X-ray beam with a typical exposure time of 300 to 900 s per sample position (Fig. 1b). For the XRS analyses, the limited thickness of the lamellas (i.e., 500 µm) is a compromise to optimise both the percentage of the transmitted beam and the quantity of particles analysed over a 600 x 600 µm² surface.

2.4. ^{1}H NMR Pulsed Gradient Spin Echo experiments

The PGSE-NMR analyses were performed at the ICMN laboratory (Orléans, France). The dried kaolinite samples in their PTFE tubes (see Section 2.2) were first water-saturated by adding successive small drops of deionised water followed by equilibration over 2-3 days. As the samples were hydrated in unconstrained conditions, a very limited decompaction occurred for both samples, leading to ε values increasing from 0.45±0.02 to 0.50±0.02, a final value confirmed by helium pycnometry (Porion et al., 2018).

The NMR measurements were performed using a Bruker DSX100 spectrometer with a static field of 2.35 T, equipped with a saddle detection coil and a micro-imaging probe (Micro5 Bruker) with gradient coils able to generate magnetic field gradients in three perpendicular directions. ^{1}H PGSE-NMR attenuation measurements (Stejskal and Tanner, 1965; Cotts et al., 1989; Callaghan, 1991) were used to determine the macroscopic water mobility along any pre-selected direction within the clay sample.

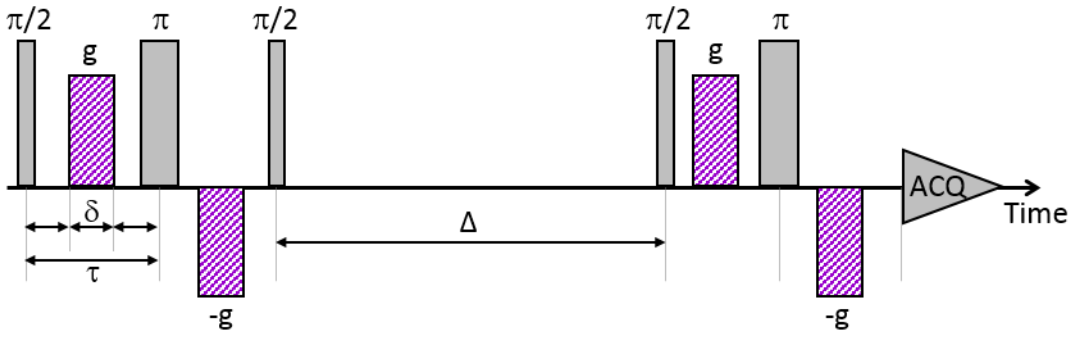


Fig. 2. Schematic view of the pulse sequence used to perform Pulse Gradient Spin Echo (PGSE-NMR) attenuation measurements. Details on the time delays, pulse durations and strengths of the magnetic field gradients are given in the text.

Fig. 2 illustrates the pulse sequence used to perform the PGSE-NMR attenuation measurements with which a wave vector q may be associated (Callaghan, 1991) according to the relationship $q = \gamma\, g\, \delta/\, \pi$, where g is the intensity of the applied field gradient (between 0 and 1.6 T/m), 2δ its effective duration (1 ms) and γ the proton gyromagnetic ratio (2.6752×10^8 rad/s for ^{1}H). With the fixed duration δ of the pulsed field gradient set equal to 500 µs, the maximum value of the probed wave vector reaches $6.8\ 10^4$ m^{-1}. As a consequence, our diffusion measurements are macroscopic and result from averages over sample sizes larger than 15 µm. Under such macroscopic conditions (Porion et al., 2003), the attenuation of the intensity of the NMR echo $I(q)/I(0)$ evolves according to a Gaussian relationship from which the components of the self-diffusion tensor are easily extracted (Cotts et al., 1989; Callaghan, 1991):

$$\frac{I(q)}{I(0)} = exp\left[-4\,\pi^2\, q^2\, \overrightarrow{e_g}^T\, \overleftrightarrow{D}\, \overrightarrow{e_g}\, (\Delta + 3\tau/2 - \delta/6)\right] \quad (3)$$

where $\overrightarrow{e_g}$ is the direction of the applied field gradient and $\overleftrightarrow{D}$ the self-diffusion tensor. This equation is usually simplified by replacing the tensorial contraction $\overrightarrow{e_g}^T \overleftrightarrow{D}\, \overrightarrow{e_g}$ by the value of the self-diffusion coefficient D_g along the selected $\overrightarrow{e_g}$ director. The diffusion time Δ (20 ms) and the delay τ (760 µs) are also displayed in Fig. 2. The PGSE-NMR attenuation measurements were performed at 292 K and the associated experimental bulk water self-diffusion coefficient D_0 was measured at $2.0\pm0.2.10^{-9}$ m^2/s in these conditions.

2.5. Generation of 3D virtual kaolinite porous media and Brownian dynamics

2.5.1. Simulated porous media of kaolinite with contrasted anisotropy and controlled porosity

The 3D virtual porous media (VPM) mimicking the organisation of kaolinite porous media for different degrees of anisotropy in particle orientation were obtained using a one-by-one particle

deposition algorithm (Ferrage et al., 2015, 2018). This type of simulation was recently shown to be able to reproduce the organisation and porosity of disc-shaped particle packings (Dabat et al., 2018b). According to this algorithm, each particle is introduced at the top of a square simulation box with periodic conditions along the *x* and *y* axes (z axis pointing upward; Fig. 3a) and settles to provide the steepest descent of the barycentre altitude. The settling process of the particle, either at the bottom of the box or onto an existing bed of particles with fixed positions, is thus obtained through the repetition of individual movements around one or several contact points with one (or several) particles. The movements allows the particle to slide, rotate or swivel in order to find its minimum altitude, whereas the overall degree of preferred orientation of the particles can be tuned in a trial-and-error fashion by adjusting the amplitudes of the motions (Ferrage et al., 2015). This degree of anisotropy is extracted by calculating the average of the second-order Legendre polynomial on the angular distribution of the particle orientations as follows:

$$\langle P_2 \rangle = \langle P_2(cos\theta) \rangle = \langle 3cos^2\theta - 1 \rangle / 2 \quad (4)$$

with θ the angle between the normal unit vector of the particle and the *z* axis of the simulation box (Figs. 1c and 3a). This $\langle P_2 \rangle$ order parameter ranges between 0 for an isotropic organisation and 1 when all particles are perfectly oriented in the bedding (all normal to particles aligned with the *z* axis of the simulation box). To cover a large range of anisotropy degrees, 12 particle packings with different $\langle P_2 \rangle$ values were generated. The dispersion in the geometric dimensions of the individual kaolinite particles introduced in the simulation box was based on the experimental morphological study of Reinholdt et al. (2013) obtained for the 0.1-0.2 µm size fraction of vermiculite from Santa Olalla, Spain. This vermiculite sample was used here as a proxy, because it displays particles having very similar average aspect ratios (i.e., ratio between thickness and diameter of particles) to that of KGa-2 kaolinite (0.08 and 0.07 for vermiculite and kaolinite, respectively; Hassan et al., 2005, Reinholdt et al., 2013).

To allow investigating the dynamic behaviour of water tracers in these different VPM, additional numerical treatments are necessary. The generation procedure of these VPM indeed leads to different porosity values as a function of the $\langle P_2 \rangle$ values (Ferrage et al., 2015; Dabat et al., 2018b) and does not allow obtaining periodic conditions in the *z* direction. These effects are negative drawbacks for both Brownian dynamics calculations and comparisons with experimental data on compacted/centrifuged kaolinite samples. To overcome these limitations, a specific methodology was employed for the most isotropic VPM constituted by approximately 10 000 particles, as illustrated in Fig. 3. Each individual particle, originally defined by a set of three parameters (thickness and major and minor axes), is first polygonised considering 12 in-plane vectors plus 2 vectors passing along the normal of the particle (Fig. 3b). A cubic sub-volume containing ~2000 particles is then extracted (Fig. 3c) before the application of periodic conditions along the directors $\overrightarrow{e_x}$, $\overrightarrow{e_y}$, and $\overrightarrow{e_z}$ of the simulation box (Fig. 3d). During this latter process, any overlapping between two particles is removed by reducing the length of the different vectors defining the geometry of the two overlapping particles. The two following numerical treatments

consist of reducing the porosity of the VPM in order to reach an ε value close to that of the water-saturated kaolinite samples analysed by PGSE-NMR, i.e., $\varepsilon = 0.50$ (see Section 2.4). First, each particle is allowed to growth along one of its 14 vectors, chosen randomly. The amplitude of the increase in the vector length is also chosen randomly between zero and a maximum value set at 10% of the initial vector length. In the case where the modification of the particle geometry induces an overlapping with another particle of the packing, the attempt is rejected. This first procedure allows increasing the volume of solid in the packing and thus decreasing the porosity until all particles become geometrically constrained by the other particles from the stack (Fig. 3e). Second, if the porosity obtained still remains higher than the target value, new solid volume is added by injecting a new particle into the stacking (with geometrical characteristics satisfying the distribution of the sample) on the surface of an existing one and letting the particle grow along its 14 vectors (Fig. 3f). Depending on the initial porosity of the original VPM, the procedure is stopped during either the first or the second treatment, i.e., when the VPM reaches the porosity of ε=0.50. Note that if the porosity is the same for all VPM, these two processes lead to a modification in the particle sizes and thus a change in the overall specific surface areas (SSAs). For instance, an increase in the volume of the individual particles leads to a decrease in the SSA values, whereas the injection of new particles, most often small in size, in order to fill the remaining porosity leads to an increase in the SSA values. Accordingly, the final step of the VPM generation procedure thus consists of applying a dilatation or contraction of the overall packing (and thus particle) dimensions (Fig. 3e). This leads to VPMs with cubic lengths of ~4 µm and SSA values of ~20 m^2/g (similar to the experimental SSA value for KGa-2 kaolinite; Hassan et al., 2005).

2.5.2. Brownian dynamics of water in virtual porous media

Brownian dynamics (BD) simulations represent a convenient way to investigate water diffusion at the representative time scale of the micrometre-sized porous media (typically several ms). In the framework of the general Langevin equation, the displacement of the molecular probes can be defined by (Gunsteren et al., 1981; Tertre et al., 2015; Porion et al., 2018):

$$m_i \frac{d\vec{v}_i(t)}{dt} = -m_i \gamma_i \vec{v}_i(t) + \vec{F}_i(x(t), t) + \vec{R}_i(t) \quad (5)$$

where $\vec{v}_i$, m_i and γ_i are the velocity, molecular mass and frictional coefficient of probe i, respectively, $\vec{F}_i(x(t), t)$ is a systematic force acting on the probes and depending on their positions and $\vec{R}_i(t)$ is a random force resulting from thermal collisions within the liquid. Different algorithms can be used to solve the set of Eq. (5), mainly depending on the ratio between the friction coefficient and the time step (δt) used in the simulation. In the case where the time step is much larger than the velocity correlation time (i.e., $\gamma_i \delta t \gg 1$) and considering the probe displacements to be completely independent, the solution of Eq. (5) becomes (Gunsteren et al., 1981):

$$\vec{x}_i(t + \delta t) = \vec{x}_i(t) + \vec{R}_i \quad (6)$$

with the random force $\vec{R}_i$ now satisfying a Gaussian distribution function with a zero mean and standard deviation given by the following:

$$\langle {R_i}^2 \rangle = 2D_i \delta t \tag{7}$$

where D_i is the molecular self-diffusion of the probe i. For diffusion within isotropic media, the modulus of the random 3D displacements is quantified by the self-diffusion propagator, i.e., the density of the probability of the displacement distribution law (Callaghan, 1991; Bacle et al., 2016):

$$P(\vec{r}, \Delta \mid \vec{r}_0, 0) = \{4\pi D\Delta\}^{-3/2} exp\left[-\frac{(\vec{r}-\vec{r}_0)^2}{4D\Delta}\right] \tag{8}$$

where Δ is the diffusion time (see Eq. (3)). The self-diffusion propagator quantifying the mobility along any single director is then defined by the following:

$$P_\alpha(\overrightarrow{r_\alpha}, \Delta \mid \overrightarrow{r_{\alpha_0}}, 0) = \{4\pi D_\alpha \Delta\}^{-1/2} exp\left[-\frac{\left(\overrightarrow{r_\alpha}-\overrightarrow{r_{\alpha_0}}\right)^2}{4D_\alpha \Delta}\right] \tag{9}$$

where D_α is the component of the self-diffusion tensor describing the mobility of the probe along the selected $\overrightarrow{e_\alpha}$ director (Callaghan, 1991). Its spatial Fourier transform is also Gaussian and describes the probe displacement in the reciprocal q-space:

$$E_\alpha(q, \Delta) = \exp\left[-2\,\pi^2\, q^2\, \langle\left(\overrightarrow{r_\alpha} - \overrightarrow{r_{\alpha_0}}\right)^2\rangle\right] = \exp[-4\,\pi^2\, q^2\, D_\alpha\, \Delta] \tag{10}$$

where Δ is the diffusion time and $\langle\left(\overrightarrow{r_\alpha} - \overrightarrow{r_{\alpha_0}}\right)^2\rangle$ the mean-squared displacement along the $\overrightarrow{e_\alpha}$ director (Callaghan, 1991; Porion et al., 2001, 2003). This Fourier transform of the self-diffusion propagator is directly probed by PGSE-NMR measurements (see Section 2.4) and corresponds exactly to the intermediate scattering function ($F_q(t)$) probed, on a much shorter time-scale, by quasi-elastic neutron-scattering measurements (Hansen and McDonald, 1990).

For the BD simulations performed here at 300 K, N = 2500 water probes with the molecular self-diffusion D_0 set at 2.3.10^{-9} m^2/s were first introduced randomly into the porosity of the VPMs. A time step δt = 5 ns was considered, and additional tests showed that smaller values did not provide any difference in the simulation results. An overall simulation time of 4 ms was used to extract the pore water diffusion coefficients D_α along a selected $\overrightarrow{e_\alpha}$ director based on the asymptotic slope of the radial mean squared displacement as follows:

$$D_\alpha = \lim_{\Delta \to \infty} \frac{\sum_{i=1}^{N} (x_{i,\alpha}(0) - x_{i,\alpha}(\Delta))^2}{2\mathrm{N}\Delta} \tag{11}$$

where α refers to the single direction $\overrightarrow{e_\alpha}$ on which the mobility is extracted (the uncertainty on the calculated D_α values is estimated at 10%). During the BD simulations, the collision with the surface of the kaolinite was treated as a Maxwell's A wall with the angular probability $f_A(\theta, \phi)$ of water probes rebounding from the surface given by:

$$f_A(\theta, \phi) d\Omega = \cos\theta\, d\Omega/\pi \tag{12}$$

where θ and ϕ are the usual polar and azimuthal angles (with respect to the normal of the surface of the particle) and $d\Omega$ is the element of the solid angle. This condition mimics the fate of a molecule,

which is supposed to reside for a sufficient time at the interface of the wall and eventually leave the wall to return to the fluid (Valleau et al., 1991).

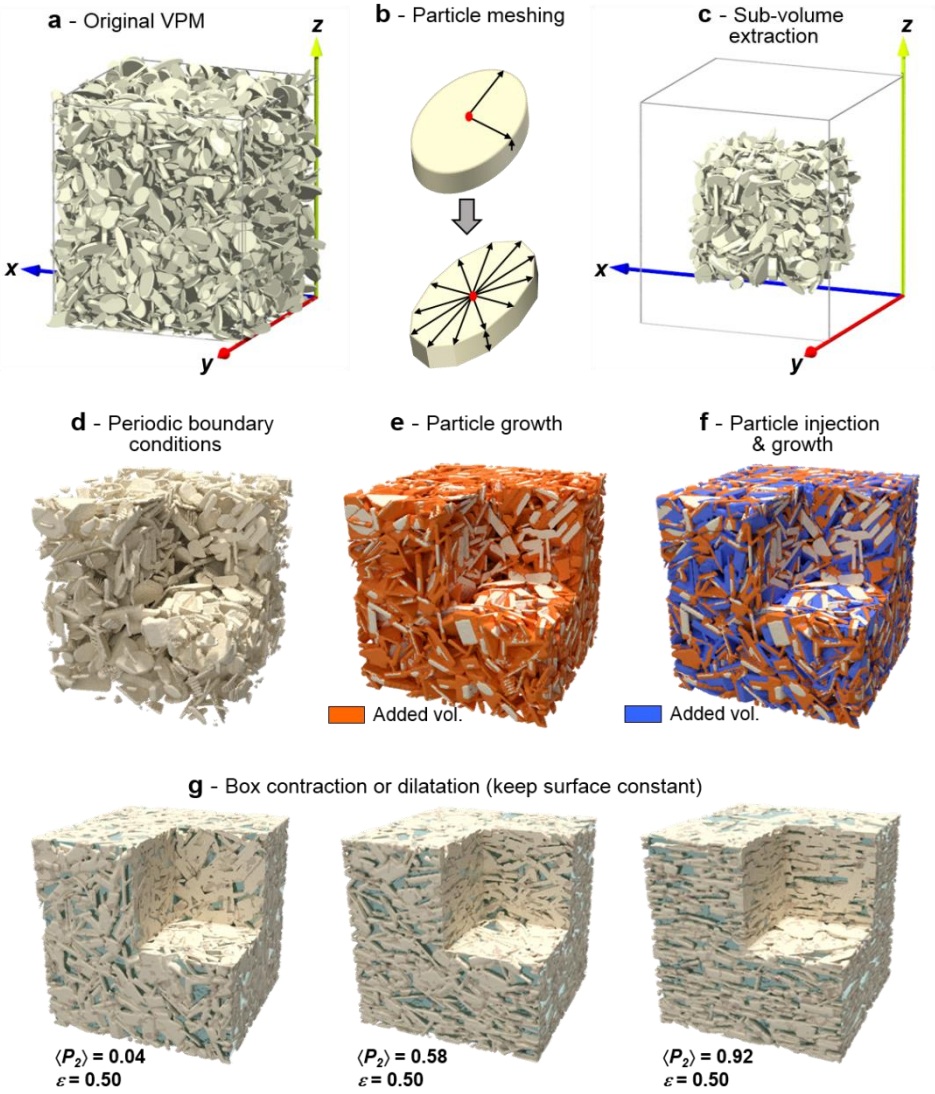


Fig. 3. Generation of virtual clay porous media with the same porosity but different anisotropy degrees. (**a**) Cubic 3D virtual porous media composed of ~10 000 particles with an almost isotropic organisation ($\langle P_2 \rangle$ = 0.04) and generated using a sequential deposition algorithm (Ferrage et al., 2015, 2018). (**b**) Meshing and polygonalisation of individual particles. (**c**) Extraction of a cubic sub-volume with ~2000 particles. (**d**) Application of periodic boundary conditions along $\overrightarrow{e_x}$, $\overrightarrow{e_y}$, and $\overrightarrow{e_z}$ directors of the simulation box and elimination of particle overlapping. (**e**) Decrease of porosity by particle growth along the 14 individual axes (12 and 2 axes on the basal surface and along the normal of the particle, respectively). (**f**) Decrease of porosity by injection of new particles and subsequent growth along their 14 individual axes. (**g**) Contraction or dilation of the overall 3D cubic porous media in order to keep the total specific surface area similar for all samples (VPM obtained for $\langle P_2 \rangle$ = 0.58 and 0.92 are also shown here for illustration).

3. Results and Discussion

3.1 Preferred orientation analysis of clay particles

Preferred orientation of the clay particles in both the compacted and centrifuged samples is based on the orientation distribution function (ODF) determined from 2D-XRS measurements (see Section 2.3). The orientation of a cylindrical clay particle can be described in an orthogonal laboratory framework by the direction of its normal *Oz'* through the spherical coordinates θ and φ (Fig. 1c). In addition, clay porous media are transverse isotropic systems with their *z*-axis as the unique symmetry axis (Cebula et al., 1979; Perdigon-Aller et al., 2005; Wenk et al., 2010a; Hubert et al., 2013a), leading to an equal probability of the particle orientation over the φ angles. Accordingly, the ODF only depends on the angle θ, with the following general constraints:

$$f(\theta) \geq 0 \tag{13}$$

$$f(\theta) = f(\pi - \theta) \tag{14}$$

$$\int_0^{\pi} f(\theta) \sin(\theta)\, d\theta = 1 \tag{15}$$

Eqs. (13) and (14) indicate that the ODF $f(\theta)$ is positive and has an equal probability of the particles pointing upward and downward, respectively. Eq. (15) allows normalising to unity the total number of particles in the system through the integration over all φ angles (Labarthet et al., 2000). The experimental ODFs can be extracted from the angular modulation of the scattered intensity of the 001 reflection of kaolinite along the detector angle τ of the 2D-XRS patterns (Fig. 1b). Given the low values for the Bragg angle for the 001 reflection of kaolinite, the $\tau = \theta$ approximation can indeed be considered, and the $f(\theta)$ ODF is thus directly extracted from the scattered intensity $I(\theta)$ evolution:

$$f(\theta) = \frac{I(\theta)}{\int_0^{\pi} I(\theta) \sin(\theta) d\theta} \tag{16}$$

The experimental 2D-XRS patterns for both the compacted and centrifuged samples extracted in the longitudinal and transverse directions with respect to the tube axis are reported in Fig. 4 with their corresponding ODFs. As seen for both samples, the $f(\theta)$ functions recorded in the longitudinal direction display symmetric profiles, indicating that the lamellas were sliced perpendicular to the preferred orientation and well aligned on the XRS setup. For lamellas corresponding to the transverse direction, the obtained ODF displays a constant intensity whatever the azimuthal angle, in agreement with the isotropic transverse nature of the sample and the correct methodology of the sample preparation and analysis. Based on the shape of the $f(\theta)$ functions obtained in the longitudinal direction, the degree of preferred orientation can be obtained for both samples by calculating the average value of the second-order Legendre polynomial on the angular distribution as:

$$\langle P_2 \rangle = \int_0^{\pi} P_2(cos\theta).f(\theta)\sin(\theta)\,d\theta \quad (17)$$

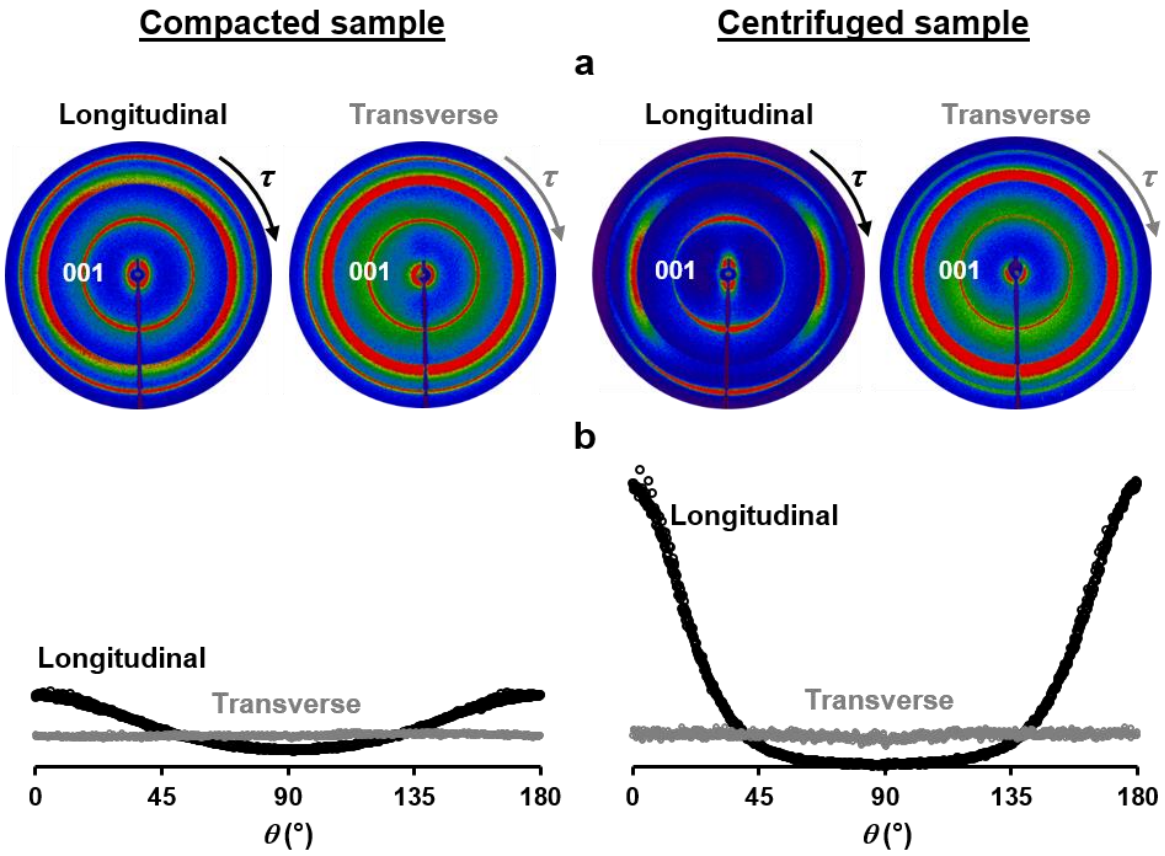


Fig. 4. Extraction of orientation distribution functions of clay particles from 2D X-ray scattering measurements. (a) Experimental 2D-XRS patterns recorded from the compacted and the centrifuged samples in both the longitudinal and transverse directions. The colour scale ranges from dark blue for the smallest intensity values to red for the largest ones. (b) Corresponding orientation distribution functions from the angular scan of the 001 reflection of kaolinite over 180° (normalised intensity).

As seen from the different shapes of the $f(\theta)$ functions obtained in the longitudinal directions (Fig. 4b), the two samples display very different order parameters, with $\langle P_2 \rangle$ values of 0.21±0.02 and 0.59±0.05 for the compacted and centrifuged samples, respectively (Table 1). It is worth noting that the obtained $\langle P_2 \rangle$ values are averages over several measurements for each sample. The statistical uncertainties are found to be slightly higher for the centrifuged compared to the compacted samples (Table 1). Although this uncertainty is approximately 10% for both samples, one cannot neglect the potential influence of the sample preparation leading the centrifuged sample to have a more heterogeneous organisation due to the successive centrifugation steps. The different organisations for the two samples can likely be attributed to the preparation method for two reasons. First, the compaction of the kaolinite powder involves the reorganisation of the original < 50 µm-sized particle aggregates. This protocol based on uniaxial compaction in air-dried conditions has been shown to provide rather

poor preferred orientations for montmorillonite particles (Lutterotti et al., 2010a; Suuronen et al., 2014). Second, it is well accepted that the dispersion of particle aggregates as individual clay platelets in water promotes the preferred orientation, and a wide range of $\langle P_2 \rangle$ values could be achieved, depending on the particle size, solid-solution ratio, and hydrostatic or shear forces applied on the sample ($0.10 \leq \langle P_2 \rangle \leq 0.85$; Perdigon-Aller et al., 2005; Méheust et al., 2006b; Perdigón et al., 2007; Hubert et al., 2013a; Ferrage et al., 2015; Carrier et al., 2016b, among others).

Table 1. Experimental measurements of the anisotropy degree of particle orientation (order parameter $\langle P_2 \rangle$) determined from XRS analyses and associated pore water diffusion coefficients D_α obtained from PGSE-NMR experiments on compacted and centrifuged samples (porosity ε=0.50±0.02). The director $\overrightarrow{e_z}$ is parallel whereas the directors $\overrightarrow{e_x}$ and $\overrightarrow{e_y}$ are perpendicular to the sample tube axis.

Sample	$\langle P_2 \rangle$ order parameter	D_z/D_0	D_x/D_0	D_y/D_0	$D_{\overline{x,y}}/D_z$
Compacted	0.21±0.02	0.43±0.04	0.51±0.05	0.50±0.05	1.2±0.2
Centrifuged	0.59±0.05	0.31±0.03	0.59±0.06	0.57±0.06	1.9±0.4

3.2 Experimental analysis of water diffusion in kaolinite porous media

The contrasted organisations in the clay particles (i.e., $\langle P_2 \rangle$ = 0.21±0.02 and 0.59±0.05 for the compacted and centrifuged samples, respectively) for a similar porosity (ε = 0.50±0.02 in wet conditions; see Section 2.4) indicate that the two samples are well adapted to investigate in detail the impact of the preferred orientation on the anisotropy of the water diffusion. For this purpose, ^{1}H PGSE-NMR attenuation measurements can be used to extract the water mobility along the directions parallel and perpendicular to the clay compaction axis (see Section 2.4), thus quantifying the anisotropy of the water mobility within the partially ordered clay sample. As illustrated in Fig. 5 for the centrifuged sample, the pulsed gradients are applied along six non-collinear directions (Basser et al., 1994; Skare et al., 2000) noted $\overrightarrow{e_1} = \overrightarrow{e_x} = (1,0,0)$, $\overrightarrow{e_2} = \overrightarrow{e_y} = (0,1,0)$, $\overrightarrow{e_3} = \overrightarrow{e_z} = (0,0,1)$, $\overrightarrow{e_4} = (1,1,0)$, $\overrightarrow{e_5} = (0,1,1)$ and $\overrightarrow{e_6} = (1,0,1)$, respectively, with the direction $\overrightarrow{e_3}$ being parallel to the compaction/centrifugation axis of the clay sample. From the six corresponding components of the water self-diffusion tensor, one can easily extract its three principal axes and the corresponding eigenvalues describing the water mobility in the longitudinal or transverse direction of the tube axis (Fig. 1a).

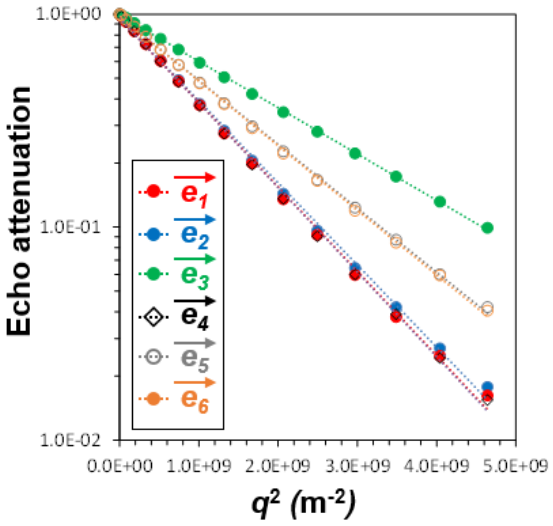


Fig. 5. Illustration of water self-diffusion propagators obtained for the centrifuged sample from PGSE-NMR experiments. More details on the selected diffusion directors $\overrightarrow{e_\alpha}$ are given in the text below, leading to the components D_α of the self-diffusion tensor: D_1=D_x=1.142×10^{-9} m^2/s, D_2=D_y=1.165×10^{-9} m^2/s, D_3=D_z=0.614×10^{-9} m^2/s, D_4=1.173×10^{-9} m^2/s, D_5=0.869×10^{-9} m^2/s and D_6=0.879×10^{-9} m^2/s.

As detailed in Table 1, the compacted sample exhibits a very reduced anisotropy of the water self-diffusion tensor, reaching the limit (10%) of the experimental uncertainty in the $D_{\overline{x,y}}/D_z$ ratio. Moreover, the pore water diffusion coefficient obtained for this sample along the *z* direction is consistent with a previous analysis from magnetic resonance imaging of the time evolution of the water concentration profiles during D_2O/H_2O exchange (Porion et al., 2018). In contrast, the sample obtained by the centrifugation method shows a noticeable rise in the anisotropy ratio $D_{\overline{x,y}}/D_z$ of the water diffusion tensor, in agreement with the increase of the $\langle P_2 \rangle$ order parameter value for this sample. The water self-diffusion tensor can be better illustrated for these two samples by plotting the variation of the water mobility within two orthogonal planes (i.e., either in the longitudinal or transverse directions). The gradual variation of the pore water diffusion coefficients between the two principal axes of the diffusion tensor (i.e., $\overrightarrow{e_\alpha}$ and $\overrightarrow{e_\beta}$) can indeed be described by (Porion et al., 2003):

$$D_{meas}(\gamma) = \overrightarrow{e_g}^T \overleftrightarrow{D} \overrightarrow{e_g} = D_\alpha \cos^2(\gamma) + D_\beta \sin^2(\gamma) \quad (18)$$

where γ is the angle between $\overrightarrow{e_\alpha}$ and $\overrightarrow{e_g}$. D_α and D_β are the two eigenvalues of the diffusion tensor along the principal directions $\overrightarrow{e_\alpha}$ and $\overrightarrow{e_\beta}$. The diffusion tensor is illustrated in Fig. 6 for both the compacted and centrifuged samples. Calculation are performed either in the longitudinal or transverse directions based on the (*x*,*z*) or (*x*,*y*) planes, respectively.

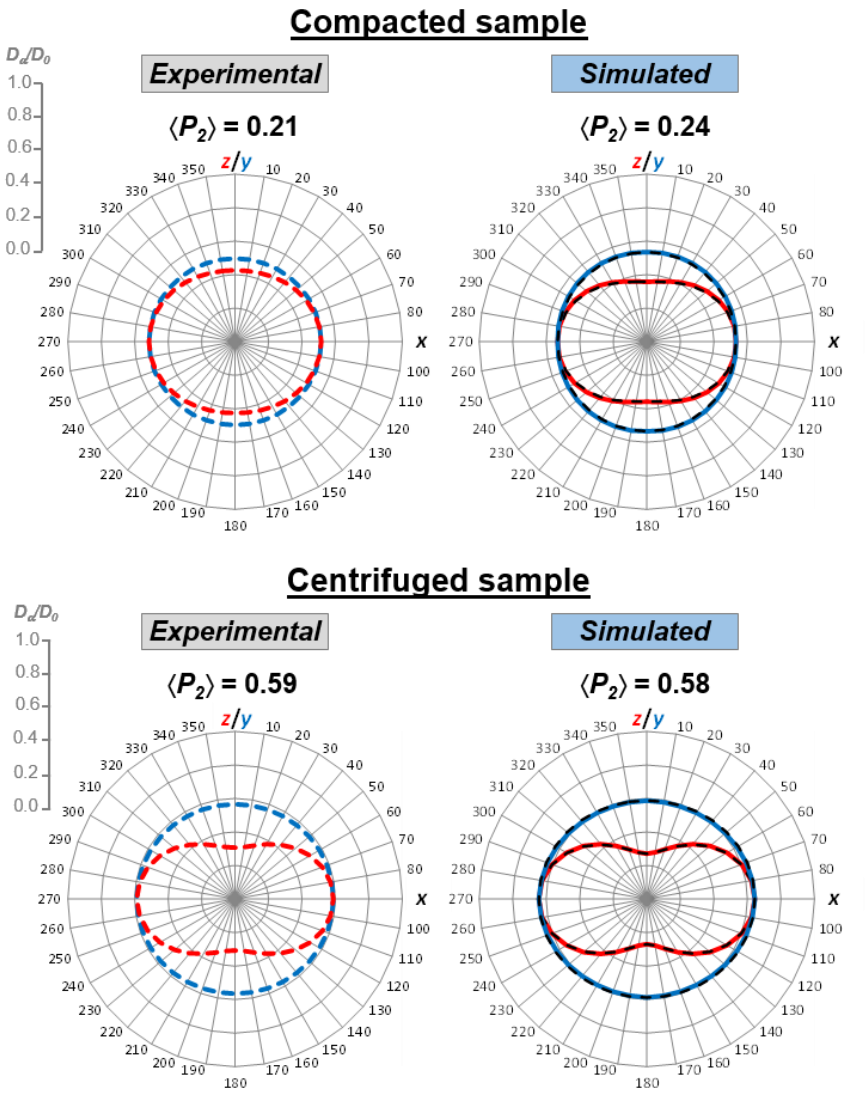


Fig. 6. Water diffusion tensors determined from PGSE-NMR experiments (left) and Brownian dynamics simulations (right). The variations of the water mobility D_α/D_0 in the (x,y) plane and (x,z) plane are shown in blue and red, respectively. For the experimental data, the diffusion tensor is calculated from its eigenvalues D_x, D_y, and D_z according to Eq. (18). For the simulated data, the solid lines correspond to the limiting time evolution of the mean square displacements (see Eq. (11)), whereas the dotted lines represent the calculation of the diffusion tensor from its eigenvalues using Eq. (18).

The enhanced experimental anisotropy in the water mobility on the (x,z) plane for the centrifuged sample compared to the compacted sample well illustrates the role played by the preferred orientation of the clay particles on the water mobility for a given ε value. In that regard, and compared to other diffusion experiment setups, the great advantage of the PGSE-NMR attenuation measurements is to provide a direct measurement of the water diffusion tensor in the sample. Such experimental data thus represent key constraints for assessing the representativeness of virtual clay porous media through

a detailed comparison between the experimental and simulated water mobility dependences on the particle orientation.

3.3 Brownian dynamics of water diffusion in 3D virtual porous media

The pore diffusion coefficients in the 12 virtual porous media (with $0.04 \leq \langle P_2 \rangle \leq 0.92$) are calculated along the 3 directors of the 3D virtual porous media reference framework (i.e., *x*, *y*, and *z*; Fig. 7) based on the mean square displacement (MSD) of the water probes according to Eq. (11). Additional calculations were performed every 10° in the (*x*,*y*) and (*x*,*z*) planes of the diffusion tensor.

As illustrated in Fig. 7 for the VPM obtained for $\langle P_2 \rangle = 0.92$, the asymptotic time evolution behaviour of the MSD is rapidly obtained. The different MSD curves extracted in the (*x*,*y*) plane of the diffusion tensor are very similar (Fig. 7a). This feature confirms the transverse isotropy of the VPM, in agreement with the experimental data (see Section 3.1). Moreover, this lack of angular dependence of the calculated D_α values likely evidence that the VPMs contain sufficient numbers of particles and thus can be considered as representative elementary volumes for the analysis of the dynamical behaviour of diffusive species. The situation differs when analysing the MSD curves in the (*x*,*z*) plane of the diffusion tensor (Fig. 7b). The D_α values indeed significantly decrease in the *z* direction of the VPM framework in relation to the increase in the anisotropy of particle orientation.

The pore water diffusion coefficients D_α derived from these different MSD curves are used to draw the water diffusion tensor in Fig. 6 for the two VPMs having the closest $\langle P_2 \rangle$ values to the experimental ones, i.e., $\langle P_2 \rangle = 0.24$ and 0.58. The overall D_α values are found to be in fair agreement when comparing the experimental and calculated water diffusion tensors. For the compacted sample, the simulated tensor displays a slightly more anisotropic pattern, likely due to the increased $\langle P_2 \rangle$ value ($\langle P_2 \rangle = 0.24$ and 0.21 for simulated and experimental media, respectively). In Fig. 6, the obtained simulated water diffusion tensor (solid line) is also compared to the tensor (black dotted line) only based on the extracted D_x, D_y, and D_z values from BD simulations and considering the angular dependence given by Eq. (18). The good consistency between the simulated and recalculated water diffusion tensors provides additional evidence of the good representativeness of the VPMs as well as the correct consideration of the simulated $\overrightarrow{e_x}$, $\overrightarrow{e_y}$, and $\overrightarrow{e_z}$ directors of the simulation box as eigenvalues of the diffusion tensor. The obtained VPMs coupled to BD simulations can be used to further assess the influence of the preferred orientation of clay particles on the diffusional properties of water. In Fig. 8a, the obtained simulated D_α/D_0 values extracted from the MSD curves are plotted in the 0.04-0.92 $\langle P_2 \rangle$ range, whereas the anisotropy ratio $D_{\overline{x,y}}/D_z$ of the water diffusion tensor is reported in Fig. 8b. Again, good agreement between the experimental and calculated diffusion coefficients is obtained for both samples. The $D_{\overline{x,y}}/D_0$ and D_z/D_0 values show steady increasing and decreasing behaviours, respectively, when increasing the degree of preferred orientation (Fig. 8a). For both directions, a factor

~2 is obtained for G values between the more isotropic to more anisotropic systems. This amplitude observed for ε=0.5±0.02 is in agreement with the computational results obtained by (Tyagi et al., 2013a) using random walk simulations on 2D microstructure maps. Such variation well illustrates the great importance of the preferred orientation on the diffusional properties of water. In the case of transport modelling, according to Eq. (1), the modification of the D_α/D_0 values through the investigated $\langle P_2 \rangle$ range has indeed the same impact on the D_e value as a change in the porosity value by a factor of 2.

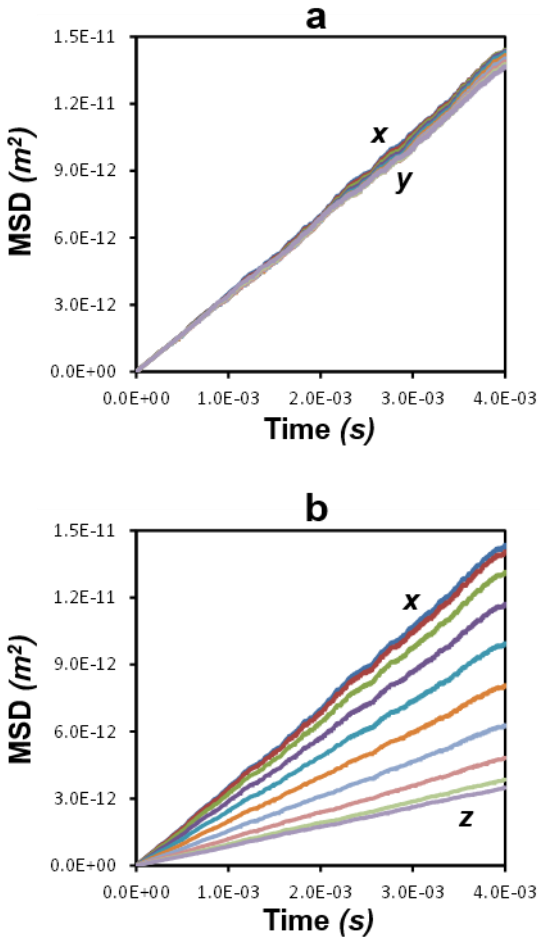


Fig. 7. Illustration of the time evolution of the mean square displacements (MSD) of the water probe obtained by Brownian dynamics simulations for the virtual porous media with $\langle P_2 \rangle$ = 0.92. Displacements are extracted along the 3 directors of the 3D virtual porous media reference framework (i.e., *x*, *y*, and *z*) as well as every 10° in the (a) (*x*,*y*) plane and (b) (*x*,*z*) plane.

The evolution of the anisotropy ratio $D_{\overline{x,y}}/D_z$ of the water diffusion tensor displays an exponential-shaped evolution with the $\langle P_2 \rangle$ value (Fig. 8b). The observed variation of the $D_{\overline{x,y}}/D_z$ values between 1 and 5 is consistent with the reported experimental diffusivity anisotropies for water tracers in compacted clay-rich porous media, for pure clay-based materials (e.g., bentonite; Sato and

Suzuki, 2003; Suzuki et al., 2004) and for more complex polymineralic argillaceous rocks (García-Gutiérrez et al., 2006; Van Loon et al., 2004; Wenk et al., 2008). For these latter, the presence of elongated non-clay grains can provide additional contribution to the overall anisotropy in the water diffusion tensor (Robinet et al., 2012).

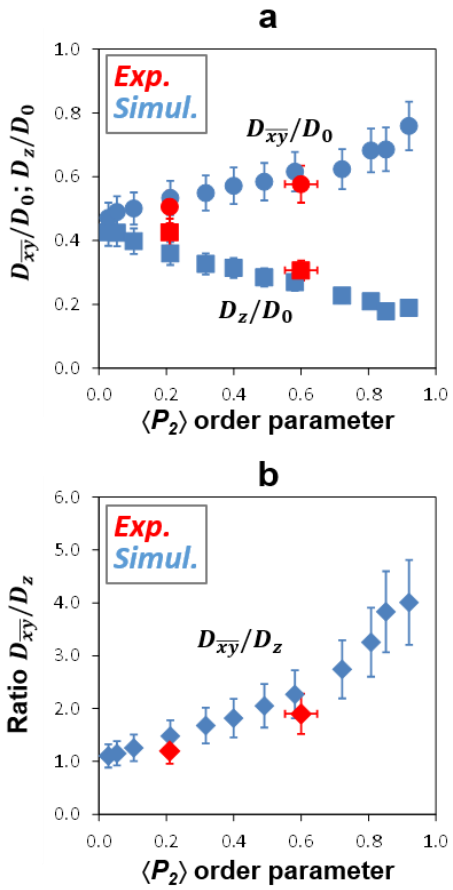


Fig. 8. Influence of particle preferred orientation on the water diffusion properties. (a) Evolution as a function of the order parameter $\langle P_2 \rangle$ of the mean water diffusion coefficients in the (x,y) plane (circles) $D_{\overline{x,y}}$ or along the z direction (squares) D_z calculated from Brownian dynamics simulations (blue) or obtained experimentally by PGSE-NMR attenuation measurements (red). (b) Evolution of experimental (red) and calculated (blue) $D_{\overline{x,y}}/D_z$ ratios with preferred orientation of clay platelets.

4. Summary and conclusions

The results described in the present study further confirm the significant role played by the preferred orientation of the particles on the diffusional properties of water in compacted clay porous media. The originality of this work is provided by a close connection between experiments and simulations on representative virtual porous media, allowing quantitative agreement between the measured and calculated D_α/D_0 values. It is worth pointing out that such an agreement conceals significant differences

in the probed spatial and dynamical domains between the experiments (~5 mm; 20 ms) and simulations (~4 µm; 4 ms). Accordingly, the spatial heterogeneity in the porosity and anisotropy within the samples at higher length scales are not accounted for in the computed VPMs used here. Moreover, the flexibility of the clay particles (Honorio et al., 2018) and the interfacial molecular forces on the dynamics of the water molecules are not considered in the present study in these mesoscopic simulations. Despite these limitations and in line with previous computational studies (Tyagi et al., 2013a; Bacle et al., 2016), the simulated VPMs can be considered good toy models for estimating the underlying parameters of the pore network controlling the geometric parameter G (i.e., distribution in size, shape, orientation, and connectivity of pores). This estimation is achieved in the present study based on the computation of the shape and the mean orientation of the clay particles, two parameters that are easily obtained experimentally. The validation of the computational methodology provides quantitative information on the role played by the preferred orientation of the clay particles on the G values, as a decrease by a factor ~2 of D_α/D_0 for ε=0.5±0.02 is observed when increasing the anisotropy in the particle orientation. Because the order parameter $\langle P_2 \rangle$ values can significantly vary in natural or engineered compacted clay-based materials (Perdigon-Aller et al., 2005; Méheust et al., 2006b; Perdigón et al., 2007; Lutterotti et al., 2010a; Carrier et al., 2016b), this parameter undoubtedly deserves, as a porosity parameter, particular attention in the scope of predicting the macroscopic transport properties in compacted clay media. A logical continuation of this work could be, then, to expand the analysis of the influence of the preferred orientation on the water diffusion for different ε values. Using the same strategy combining experiments and simulations, another perspective could be to extend the analysis to other types of clay minerals, in particular to swelling clay, leading to the presence of different type of porosities, and evaluating the overall diffusional properties of water.

Acknowledgements

The results presented are part of the Ph.D. thesis of T.D. granted by "Région Nouvelle-Aquitaine", University of Poitiers, France. Claude Veit (IC2MP, Poitiers, France) is thanked for the design and conception of the compaction and centrifugation cells for the sample preparation. Claude Laforest (IC2MP, Poitiers, France) and Stephan Rouzière (LPS, Saclay, France) are also acknowledged for their technical assistance in the induration and polishing steps of the sample preparation and in the XRS measurements, respectively. Dr. Pascale Launois (LPS, Saclay, France) is thanked for constructive discussions about XRS measurements. The authors are grateful to the CNRS interdisciplinary "défi Needs" through its "MiPor" program (Project TRANSREAC) and the European Union (ERDF) and "Région Nouvelle Aquitaine" for providing financial support for this study. Additional support from Région Centre (France) is thanked for the funding of the DSX100 Bruker spectrometer used in this study.

References

Altmann, S., Tournassat, C., Goutelard, F., Parneix, J.-C., Gimmi, T., Maes, N., 2012. Diffusion-driven transport in clayrock formations. Appl. Geochem. 27, 463–478. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.09.015

Aulin, C., Salazar-Alvarez, G., Lindström, T., 2012. High strength, flexible and transparent nanofibrillated cellulose–nanoclay biohybrid films with tunable oxygen and water vapor permeability. Nanoscale 4, 6622–6628. https://doi.org/10.1039/C2NR31726E

Backeberg, N.R., Iacoviello, F., Rittner, M., Mitchell, T.M., Jones, A.P., Day, R., Wheeler, J., Shearing, P.R., Vermeesch, P., Striolo, A., 2017. Quantifying the anisotropy and tortuosity of permeable pathways in clay-rich mudstones using models based on X-ray tomography. Sci. Rep. 7, 14838. https://doi.org/10.1038/s41598-017-14810-1

Bacle, P., Dufrêche, J.-F., Rotenberg, B., Bourg, I.C., Marry, V., 2016. Modeling the transport of water and ionic tracers in a micrometric clay sample. Appl. Clay Sci. 123, 18–28. https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.014

Basser, P.J., Mattiello, J., Lebihan, D., 1994. Estimation of the Effective Self-Diffusion Tensor from the NMR Spin Echo. J. Magn. Reson. B 103, 247–254. https://doi.org/10.1006/jmrb.1994.1037

Bourg, I.C., Sposito, G., Bourg, A., 2006. Tracer diffusion in compacted, water-saturated bentonite. Clays Clay Miner. 54, 363–374.

Callaghan, P.T., 1991. Principles of nuclear magnetic resonance microscopy. Clarendon Press, Oxford.

Carrier, B., Vandamme, M., Pellenq, R.J.-M., Bornert, M., Ferrage, E., Hubert, F., Van Damme, H., 2016. Effect of water on elastic and creep properties of self-standing clay films. Langmuir 32, 1370–1379.

Cebula, D., Thomas, R., Middleton, S., Ottewill, R., White, J., 1979. Neutron diffraction from clay-water systems. Clays Clay Min. 27, 39.

Charlet, L., Alt-Epping, P., Wersin, P., Gilbert, B., 2017. Diffusive transport and reaction in clay rocks: A storage (nuclear waste, CO2, H2), energy (shale gas) and water quality issue. Adv. Water Resour., Tribute to Professor Garrison Sposito: An Exceptional Hydrologist and Geochemist 106, 39–59. https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2017.03.019

Cotts, R.M., Hoch, M.J.R., Sun, T., Markert, J.T., 1989. Pulsed field gradient stimulated echo methods for improved NMR diffusion measurements in heterogeneous systems. J. Magn. Reson. 1969 83, 252–266. https://doi.org/10.1016/0022-2364(89)90189-3

Dabat, T., Mazurier, A., Hubert, F., Tertre, E., Grégoire, B., Dazas, B., Ferrage, E., 2018. Mesoscale Anisotropy in Porous Media Made of Clay Minerals. A Numerical Study Constrained by Experimental Data. Materials 11, 1972.

Ferrage, E., Hubert, F., Baronnet, A., Grauby, O., Tertre, E., Delville, A., Bihannic, I., Prêt, D., Michot, L.J., Levitz, P., 2018. Influence of crystal structure defects on the small-angle neutron scattering/diffraction patterns of clay-rich porous media. J. Appl. Crystallogr. 51.

Ferrage, E., Hubert, F., Tertre, E., Delville, A., Michot, L.J., Levitz, P., 2015. Modeling the arrangement of particles in natural swelling-clay porous media using three-dimensional packing of elliptic disks. Phys. Rev. E 91, 062210. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.91.062210

Gaboreau, S., Robinet, J.-C., Pret, D., 2016. Optimization of pore-network characterization of a compacted clay material by TEM and FIB/SEM imaging. Microporous Mesoporous Mater. 224, 116–128. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.035

García-Gutiérrez, M., Cormenzana, J.L., Missana, T., Mingarro, M., Martín, P.L., 2006. Large-scale laboratory diffusion experiments in clay rocks. Phys. Chem. Earth Parts ABC, MIGRATION 2005, The 10th international conference on the chemistry and migration of actinides and fission products in the geosphere 31, 523–530. https://doi.org/10.1016/j.pce.2006.04.004

Gunsteren, W.F. van, Berendsen, H.J.C., Rullmann, J.A.C., 1981. Stochastic dynamics for molecules with constraints. Mol. Phys. 44, 69–95. https://doi.org/10.1080/00268978100102291

Hansen, J.-P., McDonald, I.R., 1990. Theory of Simple Liquids. Elsevier.

Hassan, M.S., Villieras, F., Gaboriaud, F., Razafitianamaharavo, A., 2005. AFM and low-pressure argon adsorption analysis of geometrical properties of phyllosilicates. J. Colloid Interface Sci. 296, 614–623. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.09.028

Honorio, T., Brochard, L., Vandamme, M., Lebée, A., 2018. Flexibility of nanolayers and stacks: implications in the nanostructuration of clays. Soft Matter 14, 7354–7367. https://doi.org/10.1039/C8SM01359D

Hubert, F., Bihannic, I., Prêt, D., Tertre, E., Nauleau, B., Pelletier, M., Demé, B., Ferrage, E., 2013. Investigating the anisotropic features of particle orientation in synthetic swelling clay porous media. Clays Clay Miner. 61, 397–415. https://doi.org/10.1346/CCMN.2013.0610501

Keller, L.M., Seiphoori, A., Gasser, P., Lucas, F., Holzer, L., Ferrari, A., 2014. The Pore Structure of Compacted and Partly Saturated MX-80 Bentonite at Different Dry Densities. Clays Clay Miner. 62, 174–187. https://doi.org/10.1346/CCMN.2014.0620302

Labarthet, F.L., Buffeteau, T., Sourisseau, C., 2000. Orientation Distribution Functions in Uniaxial Systems Centered Perpendicularly to a Constraint Direction. Appl. Spectrosc. 54, 699–705. https://doi.org/10.1366/0003702001949951

Leu, L., Georgiadis, A., Blunt, M., Busch, A., Bertier, P., Schweinar, K., Liebi, M., Menzel, A., Ott, H., 2016. Multiscale description of shale pore systems by scanning SAXS and WAXS microscopy. Energy Fuels 30, 10282–10297. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02256

Lutterotti, L., Voltolini, M., Wenk, H.-R., Bandyopadhyay, K., Vanorio, T., 2010. Texture analysis of a turbostratically disordered Ca-montmorillonite. Am. Mineral. 95, 98–103.

Méheust, Y., Knudsen, K.D., Fossum, J.O., 2006. Inferring orientation distributions in anisotropic powders of nano-layered crystallites from a single two-dimensional WAXS image. J. Appl. Crystallogr. 39, 661–670. https://doi.org/10.1107/S002188980602766X

Mermut, A.R., Cano, A.F., 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: chemical analyses of major elements. Clays Clay Miner. 49, 381–386.

Perdigón, A.C., Clarke, S.M., Aston, M., 2007. Neutron diffraction study of the orientational order in filter cakes made of kaolinite under laminar and turbulent cross-flow. J. Membr. Sci. 298, 80–91. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.04.002

Perdigon-Aller, A.C., Aston, M., Clarke, S.M., 2005. Preferred orientation in filtercakes of kaolinite. J. Colloid Interface Sci. 290, 155–165. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.04.038

Porion, P., Ferrage, E., Hubert, F., Tertre, E., Dabat, T., Faugère, A.M., Condé, F., Warmont, F., Delville, A., 2018. Water Mobility within Compacted Clay Samples: Multi-Scale Analysis Exploiting 1H NMR Pulsed Gradient Spin Echo and Magnetic Resonance Imaging of Water Density Profiles. ACS Omega 3, 7399–7406.

Porion, P., Mukhtar, M.A., Faugère, A.M., Pellenq, R.J.M., Meyer, S., Delville, A., 2003. Water Self-Diffusion within Nematic Dispersions of Nanocomposites: A Multiscale Analysis of 1H Pulsed Gradient Spin−Echo NMR Measurements. J. Phys. Chem. B 107, 4012–4023. https://doi.org/10.1021/jp022161q

Porion, P., Rodts, S., Al-Mukhtar, M., Faugère, A.-M., Delville, A., 2001. Anisotropy of the solvent self-diffusion tensor as a probe of nematic ordering within dispersions of nanocomposites. Phys. Rev. Lett. 87, 208302.

Reinholdt, M.X., Hubert, F., Faurel, M., Tertre, E., Razafitianamaharavo, A., Francius, G., Prêt, D., Petit, S., Béré, E., Pelletier, M., 2013. Morphological properties of vermiculite particles in size-selected fractions obtained by sonication. Appl. Clay Sci. 77, 18–32. https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.03.013

Robinet, J., Sardini, P., Coelho, D., Parneix, J., Prêt, D., Sammartino, S., Boller, E., Altmann, S., 2012. Effects of mineral distribution at mesoscopic scale on solute diffusion in a clay-rich rock: Example of the Callovo-Oxfordian mudstone (Bure, France). Water Resour. Res. 48.

Sakharov, B., Drits, V., McCarty, D., Walker, G., 2016. Modeling Powder X-Ray Diffraction Patterns of the Clay Minerals Society Kaolinite Standards: Kga-1, Kga-1b, and Kga-2. Clays Clay Miner. 64, 314–333.

Sammaljärvi, J., Jokelainen, L., Ikonen, J., Siitari-Kauppi, M., 2012. Free radical polymerisation of MMA with thermal initiator in brick and Grimsel granodiorite. Eng. Geol. 135, 52–59.

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.

Skare, S., Hedehus, M., Moseley, M.E., Li, T.-Q., 2000. Condition Number as a Measure of Noise Performance of Diffusion Tensor Data Acquisition Schemes with MRI. J. Magn. Reson. 147, 340–352. https://doi.org/10.1006/jmre.2000.2209

Stejskal, E.O., Tanner, J.E., 1965. Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient. J. Chem. Phys. 42, 288–292. https://doi.org/10.1063/1.1695690

Suuronen, J.-P., Matusewicz, M., Olin, M., Serimaa, R., 2014. X-ray studies on the nano- and microscale anisotropy in compacted clays: Comparison of bentonite and purified calcium montmorillonite. Appl. Clay Sci. 101, 401–408. https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.08.015

Suzuki, S., Sato, H., Ishidera, T., Fujii, N., 2004. Study on anisotropy of effective diffusion coefficient and activation energy for deuterated water in compacted sodium bentonite. J. Contam. Hydrol. 68, 23–37. https://doi.org/10.1016/S0169-7722(03)00139-6

Takahashi, H., Tachi, Y., 2019. 3D-microstructure analysis of compacted Na-and Cs-montmorillonites with nanofocus X-ray computed tomography and correlation with macroscopic transport properties. Appl. Clay Sci. 168, 211–222.

Tertre, E., Delville, A., Prêt, D., Hubert, F., Ferrage, E., 2015. Cation diffusion in the interlayer space of swelling clay minerals–A combined macroscopic and microscopic study. Geochim. Cosmochim. Acta 149, 251–267.

Tinnacher, R.M., Holmboe, M., Tournassat, C., Bourg, I.C., Davis, J.A., 2016. Ion adsorption and diffusion in smectite: Molecular, pore, and continuum scale views. Geochim. Cosmochim. Acta 177, 130–149. https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.12.010

Tournassat, C., Steefel, C.I., 2015. Ionic Transport in Nano-Porous Clays with Consideration of Electrostatic Effects. Rev. Mineral. Geochem. 80, 287–329. https://doi.org/10.2138/rmg.2015.80.09

Tyagi, M., Gimmi, T., Churakov, S.V., 2013. Multi-scale micro-structure generation strategy for up-scaling transport in clays. Adv. Water Resour. 59, 181–195. https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2013.06.002

Valleau, J., Diestler, D., Cushman, J., Schoen, M., Hertzner, A., Riley, M., 1991. Comment on: Adsorption and diffusion at rough surfaces. A comparison of statistical mechanics, molecular dynamics, and kinetic theory. J. Chem. Phys. 95, 6194–6195.

Van Loon, L.R., Mibus, J., 2015. A modified version of Archie's law to estimate effective diffusion coefficients of radionuclides in argillaceous rocks and its application in safety analysis studies. Appl. Geochem. 59, 85–94. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.04.002

Van Loon, L.R., Soler, J.M., Müller, W., Bradbury, M.H., 2004. Anisotropic diffusion in layered argillaceous rocks: a case study with Opalinus Clay. Environ. Sci. Technol. 38, 5721–5728. https://doi.org/10.1021/es049937g

Wenk, H.-R., Kanitpanyacharoen, W., Voltolini, M., 2010. Preferred orientation of phyllosilicates: Comparison of fault gouge, shale and schist. J. Struct. Geol. 32, 478–489.

Wenk, H.-R., Voltolini, M., Mazurek, M., Van Loon, L.R., Vinsot, A., 2008. Preferred orientations and anisotropy in shales: Callovo-Oxfordian shale (France) and opalinus clay (Switzerland). Clays Clay Miner. 56, 285–306. https://doi.org/10.1346/CCMN.2008.0560301

III.2. Effet d'un gradient de salinité sur la diffusion d'eau et d'ions à travers des milieux argileux à double porosité

Cette section porte principalement sur l'étude de l'influence d'un gradient de salinité sur la diffusion de différents traceurs (eau, cations et anions) dans des milieux poreux de kaolinite et vermiculite. Toutes les mesures des valeurs de coefficient de diffusion effectif (*De*) sont effectuées à l'aide de la technique de through-diffusion (cf. section I.4.1) selon la direction *z* (De_z), direction perpendiculaire au plan de compaction. Les milieux poreux analysés ont été obtenus par compaction de poudres sèches (cf. section I.2.2) et pour chaque milieu, des valeurs du paramètre d'ordre *S* ont été estimées sur la base des mesures réalisées précédemment (cf. section II.2).

Trois objectifs complémentaires motivent les expériences menées :

1- Le premier objectif est d'analyser l'effet d'un gradient de salinité sur la diffusion d'eau et des ions Na^+ et Cl^- en fonction de la charge foliaire des milieux poreux argileux. Pour cela, des expériences ont été réalisées sur des milieux de kaolinite à charge foliaire nulle et sur des milieux de vermiculite à charge foliaire élevée.

2- Le deuxième objectif est d'étudier la diffusion d'eau et d'ions (Na^+ et Cl^-) au sein de milieux de vermiculites (à double porosité) pour tenter de découpler le rôle des porosités interfoliaires ($\varepsilon_{interf.}$) et interparticulaires ($\varepsilon_{interp.}$). Pour cela des expériences ont été réalisées sur un milieu de vermiculite comprenant autant de porosité interparticulaire et interfoliaire (pour une porosité totale $\varepsilon = \varepsilon_{interp.} + \varepsilon_{interf.} = 0.49$ dont $\varepsilon_{interp} = 0.24$) et pour un milieu très compacté ne comprenant théoriquement que de la porosité interfoliaire (i.e., $\varepsilon \approx \varepsilon_{interf.} = 0.17$; $\varepsilon_{interp.} \approx 0$).

3- Enfin, cette section permet également d'apporter des données supplémentaires concernant la dynamique de l'eau (HDO/HTO) dans des milieux poreux de kaolinite. En effet, la technique de through-diffusion est utilisée ici pour des porosités plus faibles que celles sondées dans la section III.1 en RMN (pour des organisations de particules connues). Ceci permettra d'alimenter la section III.3 en données expérimentales pour valider la modélisation réalisée en dynamique Brownienne de la diffusion interparticulaire de l'eau dans des milieux poreux argileux en fonction de la porosité et de l'anisotropie d'orientation des particules.

La section suivante III.2.1 propose un bref état de l'art sur la diffusion des ions dans des milieux de vermiculite et de smectites, en présence ou non d'un gradient de salinité. La section III.2.2 fait quant à elle la synthèse des différents milieux préparés et de leur intérêt respectif, les méthodes employées étant décrites dans le chapitre I. Puis seront présentés les résultats obtenus concernant l'influence d'un gradient de salinité sur la diffusion d'eau (HDO ou HTO) et d'ions (Na^+ et Cl^-) dans des milieux de

kaolinite (cf. section III.2.3) et de vermiculite (cf. section III.2.4). Enfin la section III.2.5 proposera un bilan des résultats acquis.

III.2.1 Contexte et état de l'art

De nombreuses études par through-diffusion dans la littérature décrivent, sans gradient de salinité, la mobilité de nombreux ions (e.g., Na^+, Cl^-, K^+, I^-, Cs^+, Rb^+) à travers des milieux poreux argileux variés (kaolinite, illite, vermiculite, smectites et milieux naturels complexes) et pour différentes salinités (généralement variant entre 10^{-3} mol/L et 1 mol/L) (Van Loon et al., 2003; Van Loon et Jackob, 2005; Melkior et al., 2007; González Sánchez et al., 2008; Descostes et al., 2008; Melkior et al., 2009; Glaus et al., 2010, 2010; Savoye et al., 2012; Tertre et al., 2015; Savoye et al., 2017; Tertre et al., 2018; Bestel et al., 2018). Notons que sans gradient de salinité, les études cités ci-dessus présentent des analyses à l'échelle de concentration des traces pour l'eau (HTO) et pour les ions (isotopes radioactifs) et des analyses à l'échelle des majeurs pour l'eau (HDO). Avec cette méthodologie (diffusion indépendante des traceurs), il est possible de mettre en évidence des phénomènes d'adsorption des cations et d'exclusion des anions pour des minéraux argileux à charge foliaire non-nulle (e.g., illites, vermiculites et smectites). Ces deux phénomènes sont atténués à de fortes salinités (i.e., diminution des valeurs de *De* des cations et augmentation des valeurs de *De* des anions avec l'augmentation de la salinité ; cf. Molera et al., 2003; Molera et Eriksen, 2009). Par ailleurs, plusieurs auteurs ont montré que la diffusion des traceurs de l'eau était relativement insensible à la salinité du milieu, quel que soit le milieu poreux investigué (Glaus et al., 2007; González Sánchez et al., 2008; Melkior et al., 2009; Glaus et al., 2010; Bestel et al., 2018). En parallèle, des études se sont concentrées sur la diffusion d'ions à travers des bentonites (montmorillonite) en présence d'un gradient de salinité, notamment pour tester les capacités imperméabilisantes de revêtements d'argiles géosynthétiques (Van Schaik and Kemper, 1966; Kemper and Van Schaik, 1966; Muurinen et al., 1989; Lake and Rowe, 2000; Malusis and Shackelford, 2002; Heister et al., 2005). Cette approche a mis en évidence la co-diffusion d'anions et de cations et « l'effet de membrane » des barrières de smectites de faible porosité. Cet effet de membrane se caractérise par une perméabilité faible ou nulle aux solutés mais élevée à l'eau, créant une pression osmotique (et potentiellement un flux advectif d'eau) du réservoir ayant la plus faible salinité vers le réservoir ayant la plus forte salinité.

À notre connaissance, aucune donnée de diffusion d'ions à travers des milieux poreux de vermiculites n'existe actuellement dans la littérature. Or, les différences entre les milieux de smectites et de vermiculites sont significatives. En effet la charge foliaire des vermiculites est plus importante que celle des smectites : la charge foliaire de la vermiculite de Santa Olalla (utilisée dans cette étude) est de 1.64 par maille d'après Argüelles et al. (2010), tandis que celle de la famille des smectites est de l'ordre de 0.4 à 1.2 par maille d'après Christidis (2008). De ce fait, les vermiculites sodiques ne présentent généralement pas de gonflement osmotique ni de phase de gel en condition saturée en eau (De La Calle et al., 1978, 1985; Bergaya et Lagaly, 2013), contrairement aux smectites sodiques (Hauser et Reed,

1937; Norrish, 1954; Delville et Laszlo, 1990; Michot et al., 2016). Ainsi, la diffusion dans des milieux de vermiculites rend plus aisée la distinction du rôle des différentes types de porosité (interfoliaire et interparticulaire) sur la diffusion des traceurs dans des milieux argileux gonflants (Tertre et al., 2018). De plus, compte tenu de l'absence de données dans la littérature, il est impossible à ce jour de prédire si un effet de membrane est possible pour un milieu de vermiculite, et si tel était le cas, à quel couple de porosité/salinité cet effet de membrane se déclencherait. Notons aussi qu'il n'est pas possible de prédire en présence d'un gradient de salinité quel phénomène, parmi l'adsorption de cation ou l'exclusion anionique, contrôlerait la vitesse de diffusion du sel à travers des milieux poreux de vermiculites. Or, des gradients de salinité sont présents dans de nombreux milieux naturels d'intérêts riches en minéraux argileux. C'est le cas par exemple pour le site de Bure (France), actuellement à l'étude pour l'enfouissement des déchets radioactifs, avec des salinités de part et d'autre de la zone envisagée d'enfouissement (Callovo-Oxfordien) de 1 g/L (Lusitanien) et de 5 g/L (Dogger) (Gonçalvès et al., 2004; Gueutin et al., 2007). De même, les zones de contact glacier/océan, les côtes ou encore les estuaires constituent autant d'environnements permettant la mise en place de gradients de salinité à grande échelle, et pour lesquels l'influence de ce paramètre sur la diffusion des ions doit être mieux comprise.

III.2.2 Récapitulatif des milieux analysés

L'utilisation de milieux poreux préparés à partir de la fraction 0.1-0.2 µm de vermiculite Santa Olalla sodique, constitués de particules ayant une charge foliaire élevée et présentant une double porosité (interfoliaire et interparticulaire), vise à apporter des informations sur le rôle des différents types de porosité sur la dynamique des ions dans les milieux argileux gonflants. Cette vermiculite présente en effet un gonflement limité à deux couches d'eau en conditions saturées en eau et une couche en conditions ambiantes (De La Calle et al., 1978; Faurel, 2012; Tertre et al., 2015). Des milieux de kaolinite, à charge foliaire nulle et présentant uniquement de la porosité interparticulaire, ont aussi été étudiés en parallèle. La diffusion d'ions dans la kaolinite est moins sensible aux variations de salinités (Glaus et al., 2010), compte tenu de la très faible charge de surface de ce minéral (charge de bord uniquement), et nous sert donc ici d'échantillon témoin. Le tableau III.1 résume l'ensemble des milieux poreux analysés.

Un premier milieu poreux de vermiculite (fraction 0.1-0.2 µm sodique) a été préparé en considérant une porosité totale $\varepsilon = \varepsilon_{interp.}+\varepsilon_{interf.} = 0.49$ (soit une porosité interfoliaire $\varepsilon_{interf.} = 0.24$) pour étudier un cas comprenant des volumes équivalents de porosité interfoliaire et interparticulaire (Tab. III.1). La préparation des échantillons et le calcul des différents types de porosité sont réalisés sur la base de la formule structurale de la vermiculite de Santa Olalla (cf. section I.2.1 ; Argüelles et al., 2010) et en considérant la densité de l'état sec (d_{0W}=2.74, distance feuillet-feuillet=10.00 Å), celle aux conditions ambiantes (état mono-hydraté, d_{1W}=2.48, distance feuillet-feuillet=11.97 Å, $nH_2O=4.1/O_{20}(0H)_4$) ou celle de l'état saturé en eau (état bi-hydraté, d_{2W}=2.23, distance feuillet-feuillet=14.86 Å, $nH_2O=9.9/O_{20}(0H)_4$) d'après Faurel, 2012. La porosité interparticulaire de

l'échantillon est alors estimée à partir du volume de la cellule de diffusion, de la masse de vermiculite mono-hydratée introduite augmentée d'un facteur 10% pour prendre en compte l'hydratation en condition saturée et de la densité de la vermiculite bi-hydratée. La porosité interfoliaire est déduite du rapport entre le volume de l'interfoliaire et de celui du feuillet (i.e., 0.33). Le paramètre d'ordre S n'ayant pas été mesuré spécifiquement pour cet échantillon, celui-ci a été estimé à $S = 0.07$ (Tab. III.1) sur la base de mesures d'orientation des particules réalisées pour des échantillons présentant une porosité supérieure ($\varepsilon = 0.53$; $S = 0.03$; cf. section II.2) et inférieure ($\varepsilon = 0.43$; $S = 0.14$; cf. section II.2) et en appliquant une interpolation linéaire. Un deuxième milieu de vermiculite compacté à une porosité totale $\varepsilon = 0.17$ (soit $\varepsilon_{interp.} \approx 0$ selon le calcul de porosité présenté précédemment) a également été préparé pour analyser la diffusion de traceurs dans un milieu contenant majoritairement de la porosité interfoliaire. Pour cet échantillon, le paramètre d'ordre ne pouvant pas être borné, nous pouvons seulement indiquer qu'il est supérieur à celui mesuré pour un milieu de poreux de vermiculite avec une plus grande porosité ($\varepsilon = 0.43$; $S = 0.14$; cf. section II.2). Enfin, les milieux de kaolinite étudiés présentent uniquement de la porosité interparticulaire avec $\varepsilon \approx 0.37$ (Tab. III.1). Cette porosité est suffisamment basse pour s'affranchir des flux advectifs qui auraient pu se mettre en place à plus forte valeur de ε et qui auraient perturbés les mesures de diffusion. Les données de dynamique obtenues seront comparées à celles existantes dans la littérature, et l'évolution des dynamiques des traceurs avec la porosité des milieux sera notamment discutée. Pour ces milieux de kaolinite, les paramètres d'ordres reportés dans le tableau III.1 ont été de nouveau estimés sur la base de mesures réalisées pour des échantillons présentant des porosités supérieures ($\varepsilon = 0.35$; $S = 0.26$; cf. section II.2) et inférieures ($\varepsilon = 0.42$; $S = 0.21$; cf. section II.2).

Les méthodologies de préparation des échantillons, de mise en place des expériences de through-diffusion, d'analyses des traceurs dans les réservoirs aqueux et de calcul des coefficients de diffusion effectif De_z sont détaillées dans le chapitre I. De plus, les valeurs de coefficient de diffusion effectif des traceurs, données à 21°C, sont obtenues à partir des données expérimentales de flux pour les expériences menées avec gradient de salinité (réservoirs renouvelés à chaque prélèvement à Poitiers), et à partir des activités cumulées pour les expériences menées sans gradient de salinité (réservoir unique par expérience, au CEA de Saclay ; expériences réalisées par Sébastien Savoye) (cf. section I.4.1). Pour tous les graphiques représentant la diffusion de traceurs au cours du temps, les symboles représentent les données expérimentales tandis que les lignes correspondent aux « fits » associés, obtenus par simulation du flux de diffusion (méthode présentée en section I.4.1). Les valeurs des facteurs de capacité α utilisées dans les modèles ont systématiquement été fixées aux valeurs de porosité totale ε car les données n'offraient pas la sensibilité nécessaire pour faire une interprétation plus poussée de l'état transitoire de diffusion (généralement un seul point mesuré dans l'état transitoire).

Tab. III.1 : Tableau récapitulatif des expériences menées en through-diffusion comprenant les paramètres structuraux des milieux poreux (i.e., la porosité totale ε, la porosité interparticulaire $\varepsilon_{interp.}$ et le paramètre d'ordre S), les conditions physicochimiques associées (salinité et présence ou non d'un gradient de salinité ; méthodes d'analyses des traceurs décrites dans les tableaux I.2 et I.3) et les coefficients de diffusion De_z mesurés.

	Porosité totale ε *(+/- 0.025)*	Porosité interparticulaire ε_{interp} *(+/- 0.025)*	Paramètre d'ordre S [b]	Gradient de salinité [c]	Salinité (NaCl) [d]	$De_{z\ HDO/HTO}$ ($\times 10^{-10}$ m²/s)	$De_{z\ Cl^-}$ ($\times 10^{-10}$ m²/s)	$De_{z\ Na^+}$ ($\times 10^{-10}$ m²/s)
Kaolinite KGa-2 sodique	0.38	0.38	0.24	**Oui**	0.1 mol/L	2.3 (1.6-3.1)	3.3 (2.5-4.4)	5.0 (3.2-8.1)
	0.36	0.36	0.25	**Non**	0.1 mol/L	2.6 (2.2-2.9)	2.3 (2.0-2.6)	-
Fraction 0.1-0.2 µm de Vermiculite Santa Olalla sodique	0.49 [a]	0.25 [a]	0.07	**Oui**	1 mol/L	1.8 (-1.6-2.1)	1.9 (1.6-2.2)	2.2 (1.9-2.6)
				Oui	0.01 mol/L	1.8 (1.5-2.2)	0.18 (0.13-0.24)	0.34 (0.26-0.48)
				Non	0.01 mol/L	1.9 (1.6-2.1)	0.15 (0.14-0.16)	Deux régimes distincts. Voir texte en section III.2-4
	0.17	≈ 0	> 0.14[d]	**Non**	0.01 mol/L	0.42 (0.38-0.46)	Non traversant	-

[a] *Les trois séries d'expériences ont été effectuées sur le même milieu poreux.*

[b] *Estimé à partir des mesures de S effectuées en section II.2 (voir texte pour détails).*

[c] *Pour les expériences menées avec un gradient de salinité le réservoir aval est rempli d'eau MQ (correspondant à un réservoir de salinité proche de 10^{-5} mol/L ; salinité due à l'équilibre de la phase aqueuse avec une pression partielle de $CO_{2(g)}$ de l'ordre de $10^{-3.5}$ atm. environ).*

[d] *Force ionique du réservoir amont lorsqu'un gradient de salinité est mis en place – Force ionique des deux réservoirs en l'absence de gradient de salinité.*

III.2.3 Diffusion des traceurs au sein de milieux poreux de kaolinite

Les figures III.1 et III.2 présentent les données obtenues respectivement pour la diffusion de traceurs de l'eau et d'ions à travers des milieux de poudre compactées de kaolinite. Les expériences sont menées en parallèle avec et sans gradient de salinité.

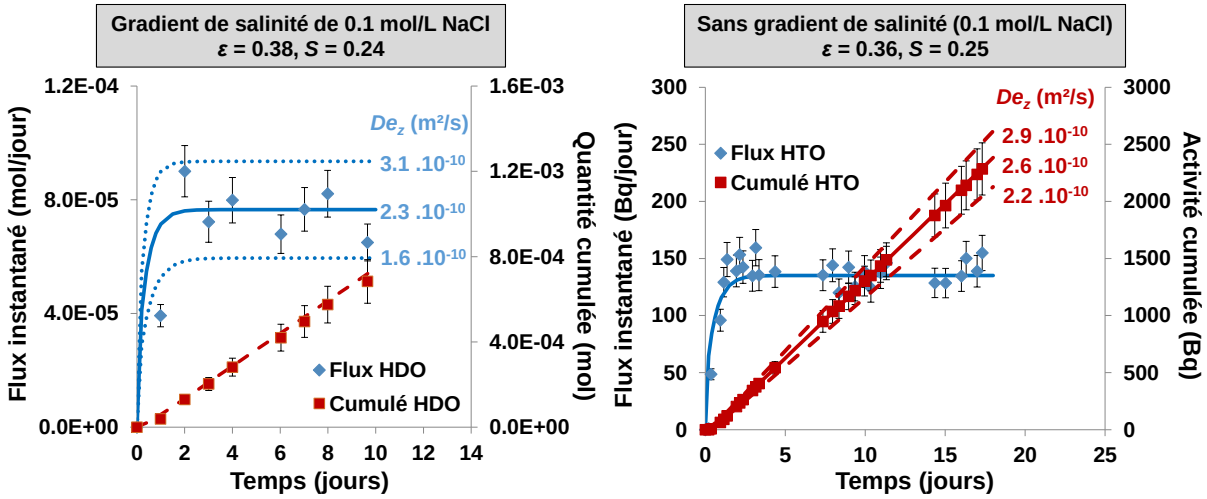


Fig. III.1 : Flux instantanés et quantité/activité totales cumulées de traceurs de l'eau (HDO/HTO) ayant diffusés à travers des milieux poreux de kaolinite compactés à une porosité ε = 0.37 (+/- 0.01) avec (gauche) et sans (droite) gradient de salinité.

La figure III.1 permet de montrer que l'influence d'un gradient de salinité sur les coefficients de diffusion de l'eau à travers de la kaolinite n'est pas significative pour ε = 0.37 (De_z = 2.3. 10^{-10} m²/s avec un gradient vs. De_z = 2.6. 10^{-10} m²/s sans gradient ; Fig. III.1, Tab. III.1). De plus, ces valeurs de De_z sont à la fois cohérentes et significativement supérieures aux valeurs publiées par González Sánchez et al. (2008), Glaus et al. (2010) et Tertre et al. (2018) qui ont étudié des milieux de kaolinite moins poreux (i.e., ε = 0.26, 0.27 et 0.26 respectivement) et sans gradient de salinité (salinités identiques des deux réservoirs aqueux avec une valeur variable entre 0 et 1 mol/L, une valeur de 0.01 mol/L et une valeur de 1 mol/L respectivement). Les résultats présentés dans la figure III.2 indiquent qu'un gradient de salinité n'influence pas significativement non plus la diffusion de l'ion Cl^- à travers des milieux de kaolinite (De_z = 3.3. 10^{-10} m²/s avec un gradient de salinité vs. De_z = 2.3. 10^{-10} m²/s sans gradient de salinité ; Fig. III.2, Tab. III.1). Notons que les valeurs de coefficient de diffusion effectif de $^{36}Cl^-$ publiées par Glaus et al. (2010) ne considérant pas de gradient de salinité sont également significativement inférieures aux nôtres, en accord avec la plus faible porosité des milieux poreux considérée par ces auteurs. Enfin, avec un gradient de salinité, les ions Cl^- et Na^+ semblent co-diffuser à une vitesse comparable compte tenu des barres d'erreurs. Ces données sont cohérentes avec les valeurs de coefficient de diffusion effectif obtenues par Glaus et al. (2010) pour $^{36}Cl^-$ et $^{22}Na^+$ sans gradient de salinité et pour une salinité de 0,1 mol/L dans les deux réservoirs. A l'issue de ce premier jeu d'expériences concernant la diffusion de l'eau dans des milieux poreux de kaolinite, les premiers résultats obtenus permettent (i) de valider le set-up expérimental utilisé, et (ii) de conclure qu'il n'y a

pas d'effet notable d'un gradient de salinité sur la dynamique des traceurs de l'eau (HDO et HTO) et des ions (Na^+ et Cl^-) dans un milieu poreux argileux non chargé (aux surfaces latérales près), pour des milieux de porosité interparticulaire proche de 30/40 %.

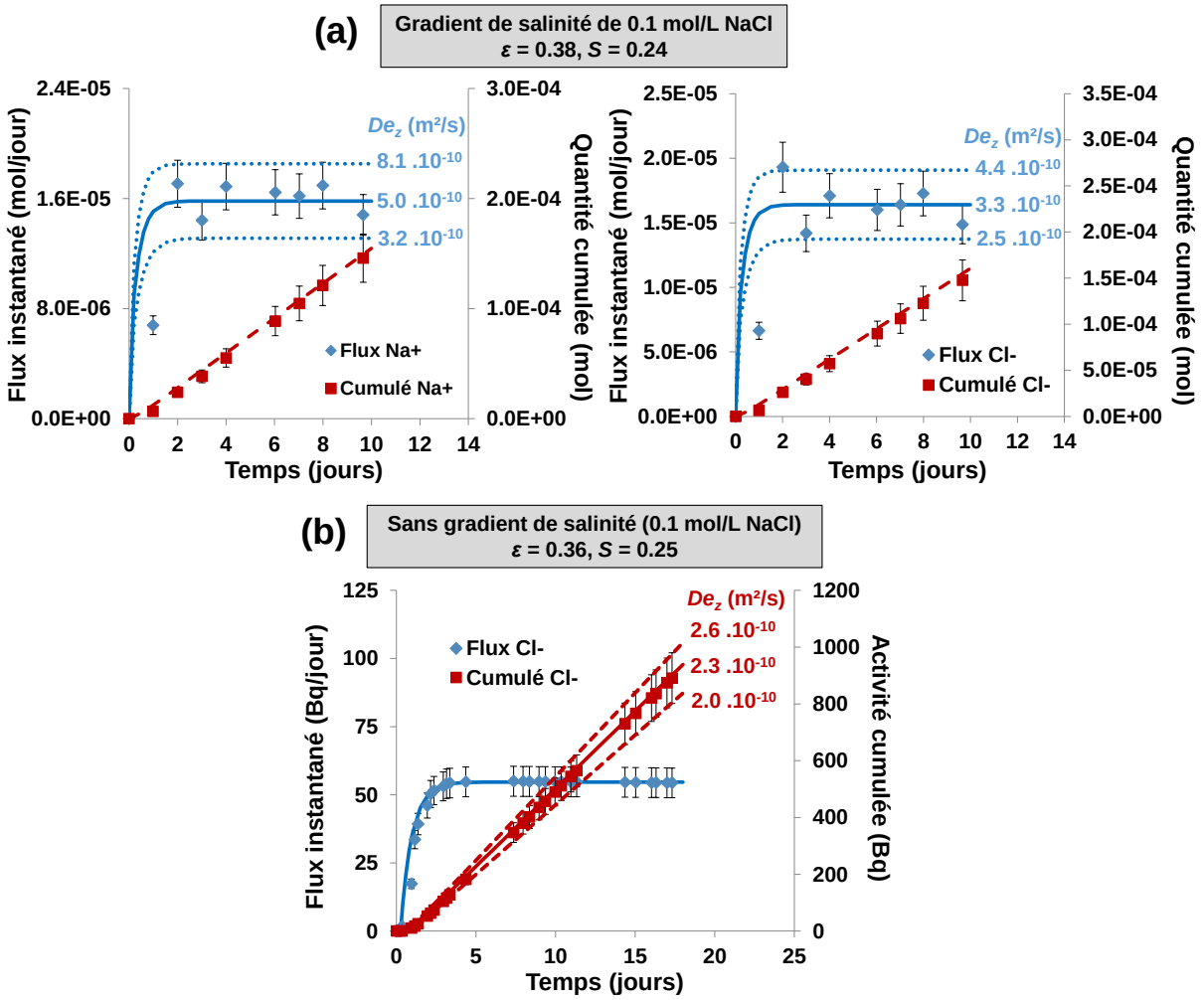


Fig. III.2 : **(a)** Flux instantanés et quantité/activité totales cumulées d'ions (Na^+ et Cl^-) ayant diffusés à travers des milieux poreux de kaolinite compactés à une porosité ε = 0.38 avec un gradient de salinité. **(b)** Données obtenues pour Cl^- avec un milieu à porosité similaire (ε = 0.36) sans gradient de salinité (salinité égale à 0.1 mol/L).

III.2.4 Diffusion des traceurs au sein de milieux poreux de vermiculite

Les figures III.3, III.4 et III.5 présentent les données obtenues respectivement pour la diffusion de traceurs de l'eau, des anions Cl^- et des cations Na^+ à travers des milieux poreux compactés de vermiculite sodiques (Tab. III.1). De nouveau, les expériences ont été menées avec et sans gradient de salinité.

En ce qui concerne la diffusion de l'eau, la figure III.3 montre que l'influence d'un gradient de salinité sur les coefficients de diffusion De_z à travers de la vermiculite n'est pas significative pour ε = 0.49 (i.e., $\varepsilon_{interp.}$ = 0.24), en considérant une salinité de 0.01 mol/L de NaCl pour le réservoir amont (De_z

= 1.8. 10^{-10} m²/s avec un gradient vs. De_z = 1.9. 10^{-10} m²/s sans gradient ; Tab. III.1). De même, augmenter la salinité à 1 mol/L n'impacte pas les valeurs de coefficient de diffusion mesurées pour HDO. En revanche, une réduction de la porosité totale à ε = 0.17 (soit $\varepsilon_{interp.} \approx 0$ en théorie) permet de ralentir très significativement la diffusion de l'eau d'un facteur ~5 par rapport aux données obtenues pour ε = 0.49 (Tab. III.1). Les différentes valeurs de De_z de l'eau obtenues ici sont cohérentes avec celles reportées par Tertre et al. (2018) pour des milieux à porosité totale variant de 0.50 à 0.31 et aussi constitués de différentes fractions de la même vermiculite sodique de Santa Olalla. Il est intéressant de comparer également ces données à celles publiées par Glaus et al. (2013) pour des montmorillonites sodiques (smectites) compactées à environ 0.44 et 0.54 de porosité totale et considérant une salinité de 1 mol/L de part et d'autre du milieu poreux. À 21°C et pour une porosité totale similaire, le coefficient de diffusion des traceurs de l'eau est de 2.5 à 5 fois plus grand dans des milieux de vermiculites sodiques par rapport à des milieux de smectites sodiques. Or, le coefficient de diffusion de l'eau dans les espaces interfoliaires de la vermiculite bi-hydratée est environ 2.3 fois plus faible que celui de l'eau dans les interfoliaires d'une smectite bi-hydratée (Michot et al., 2012; Tertre et al., 2015). Cette différence dans les propriétés dynamiques de l'eau résulte très probablement du gonflement osmotique des feuillets de montmorillonites sodiques rendant difficile la préservation en conditions hydratées des compartiments interfoliaires et interparticulaires. Dans le cas des vermiculites, l'absence de gonflement osmotique des espaces interfoliaires conduit à la présence d'un réseau poral interparticulaire bien défini. La porosité interparticulaire semble ainsi avoir une contribution prépondérante au sein de la porosité totale sur les mécanismes de diffusion des traceurs de l'eau dans les milieux argileux chargés à double porosité (Tertre et al. (2018). Cette hypothèse se confirme aussi par les valeurs similaires de coefficients de diffusion pour la vermiculite avec une porosité interparticulaire $\varepsilon_{interp.}$ = 0.24 (De_z = 2.0. 10^{-10} m²/s, Tab. III.1) ou pour une kaolinite de porosité similaire $\varepsilon = \varepsilon_{interp.}$ = 0.26 (De_z = 1.8. 10^{-10} m²/s, Tertre et al., 2018).

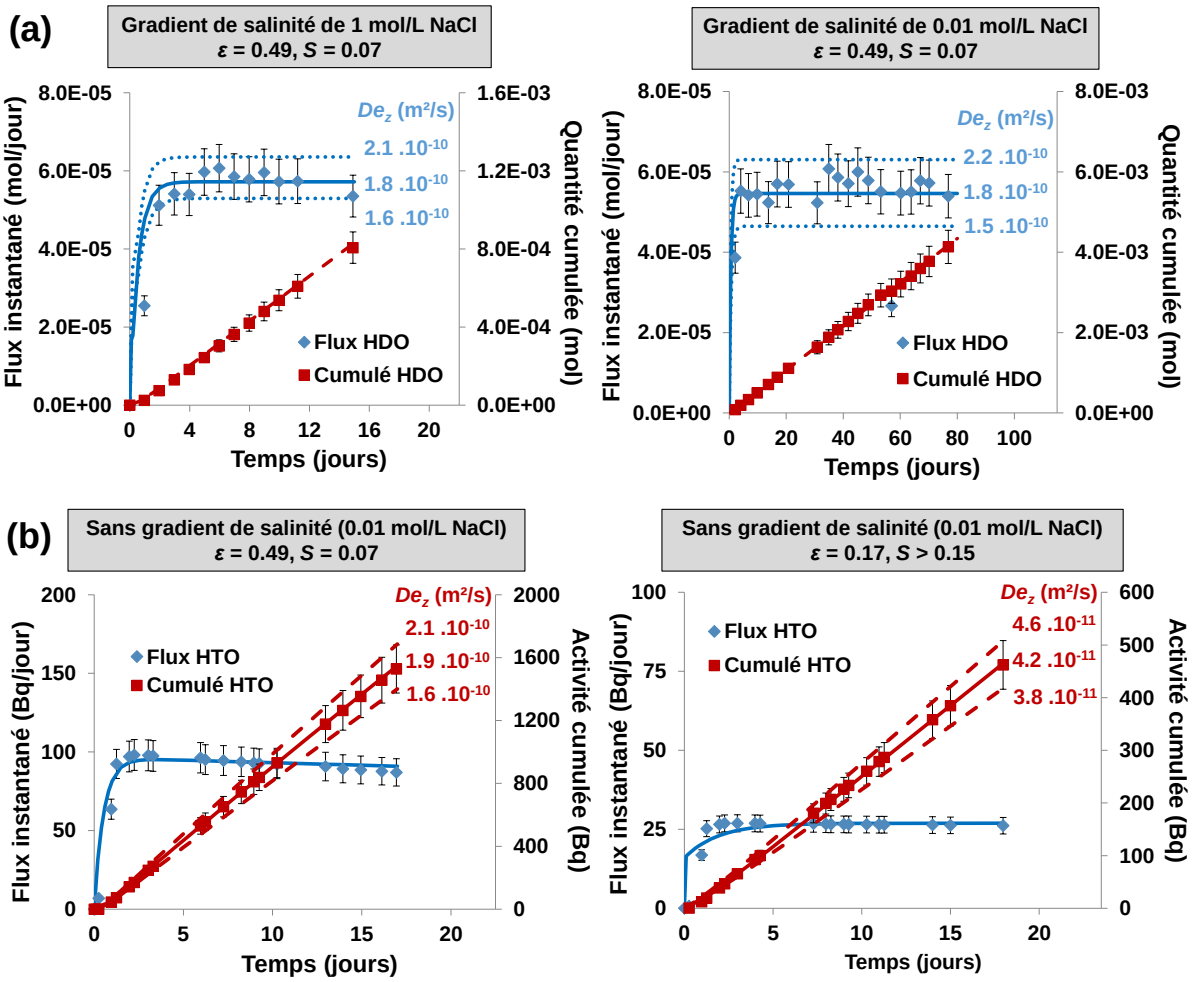


Fig. III.3 : **(a)** Flux instantanés et quantité/activité totales cumulées de traceurs de l'eau (HDO/HTO) ayant diffusés en considérant deux types de gradients de salinité de part et d'autre d'un même milieu poreux de vermiculite compacté à une porosité totale ε = 0.49 (i.e., une porosité interparticulaire $\varepsilon_{interp.}$ = 0.24). **(b)** Données obtenues sans gradient de salinité sur le même milieu à une porosité totale ε = 0.49 et sur un milieu poreux complémentaire à ε = 0.17 (i.e., $\varepsilon_{interp.} \approx 0$).

Les résultats concernant la diffusion des chlorures, reportés dans la figure III.4, montrent qu'un gradient de salinité de 0.01 mol/L de NaCl n'affecte pas significativement le coefficient de diffusion des chlorures par rapport aux conditions expérimentales réalisées sans gradient de salinité (De_z = 1.8. 10^{-11} m²/s avec un gradient vs. De_z = 1.5. 10^{-11} m²/s sans gradient ; Fig. III.4, Tab. III.1). Cependant, les ions Cl^- diffusent ~11 fois plus rapidement en considérant un gradient de salinité de 1 mol/L comparé à un gradient de salinité de 0.01 mol/L. Ces résultats sont cohérents avec une forte exclusion anionique au sein des milieux de vermiculites notamment à faible salinité (gradient de 0.01 mol/L). À titre de comparaison, en ne considérant pas de gradient de salinité et pour des milieux poreux de smectite compactés à une porosité totale ε = 0.33, Glaus et al. (2010) reportent une augmentation des valeurs de De_z pour le $^{36}Cl^-$ d'un facteur 7 entre une salinité de 0.1 et 1 mol/L (Fig. III.5). De même, en présence de gradients de salinité, Lake and Rowe (2000) ont mis en évidence la même tendance avec des bentonites (comprenant 90% de smectites) compactées à $\varepsilon \approx 0.66$. Enfin, avec les données obtenues dans

cette étude pour l'échantillon de vermiculite ne présentant théoriquement pas de porosité interparticulaire (i.e., ε = 0.17), une salinité de 0.01 mol/L et pas de gradient de salinité, l'exclusion anionique mesurée est très forte et aucune diffusion des chlorures n'est mesurable. Ce résultat est globalement cohérent avec l'hypothèse de non-pénétration des chlorures dans l'interfoliaire bi-hydratés des minéraux argileux, comme suggéré par Rotenberg et al. (2014) et Tournassat et al. (2016) sur la base de modélisations moléculaires.

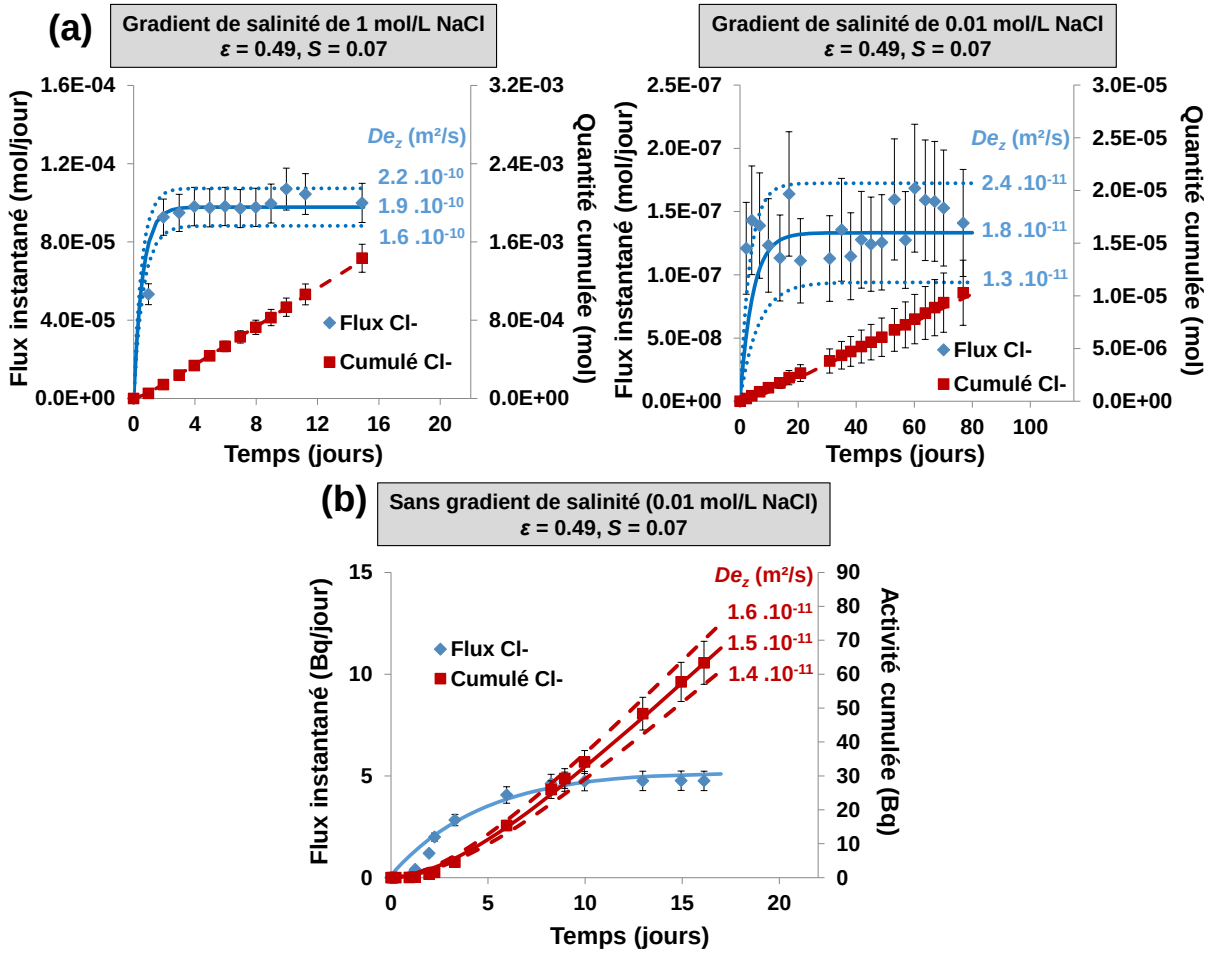


Fig. III.4 : **(a)** Flux instantanés et quantité/activité totales cumulées d'ions Cl^- ayant diffusés en considérant deux types de gradients de salinité de part et d'autre d'un même milieu poreux de vermiculite compacté à une porosité totale ε = 0.49 (i.e., une porosité interparticulaire $\varepsilon_{interp.}$ = 0.24). **(b)** Données obtenues sans gradient de salinité (salinité de 0.01 mol/L) sur le même milieu avec ε = 0.49 (gauche) et sur un milieu à une porosité totale ε = 0.17 de porosité totale (i.e., $\varepsilon_{interp.} \approx 0$; droite).

En ce qui concerne la diffusion des cations Na^+ dans des milieux poreux de vermiculite, notons que pour l'expérience menée avec un gradient de salinité de 0.01 mol/L (Fig. III.6a) une variation du pH a été mesurée entre l'amont et l'aval au cours de l'expérience (pH=6.0 environ dans l'amont en fin d'expérience vs. pH=7.5 environ dans l'aval en fin d'expérience). Cette légère différence de concentration de protons dans les réservoirs a été attribuée à un flux d'ions OH^- co-diffusant avec les ions Na^+, et a été estimé à environ 13% du flux de sodium mesuré. Le flux de Na^+ présenté dans la figure

III.6a pour un gradient de salinité de 0.01 mol/L a donc été corrigé de ces 13%. En revanche, les mesures de pH effectuées quand un gradient de salinité de 1 mol/L était présent entre les deux réservoirs se sont révélées identiques entre l'amont et l'aval (pH=6) ; aucune correction sur le flux de Na^+ mesuré n'a donc été nécessaire dans ce cas. De plus, pour l'expérience réalisée sans gradient de salinité à 0.01 mol/L (Fig. III.6b), l'atteinte de l'équilibre $^{22}Na^+/^{23}Na^+$ au sein du milieu de vermiculite provoque une baisse notable de l'activité en $^{22}Na^+$ du réservoir amont (i.e., C_0) au cours de l'expérience (environ 1% de perte d'activité par jour sur 60 jours). Dans ce cas, les calculs des valeurs de coefficients de diffusion effectifs ont été obtenus en considérant la variation de C_0 au cours de l'expérience (contrairement aux autres expériences où cette variation était négligeable).

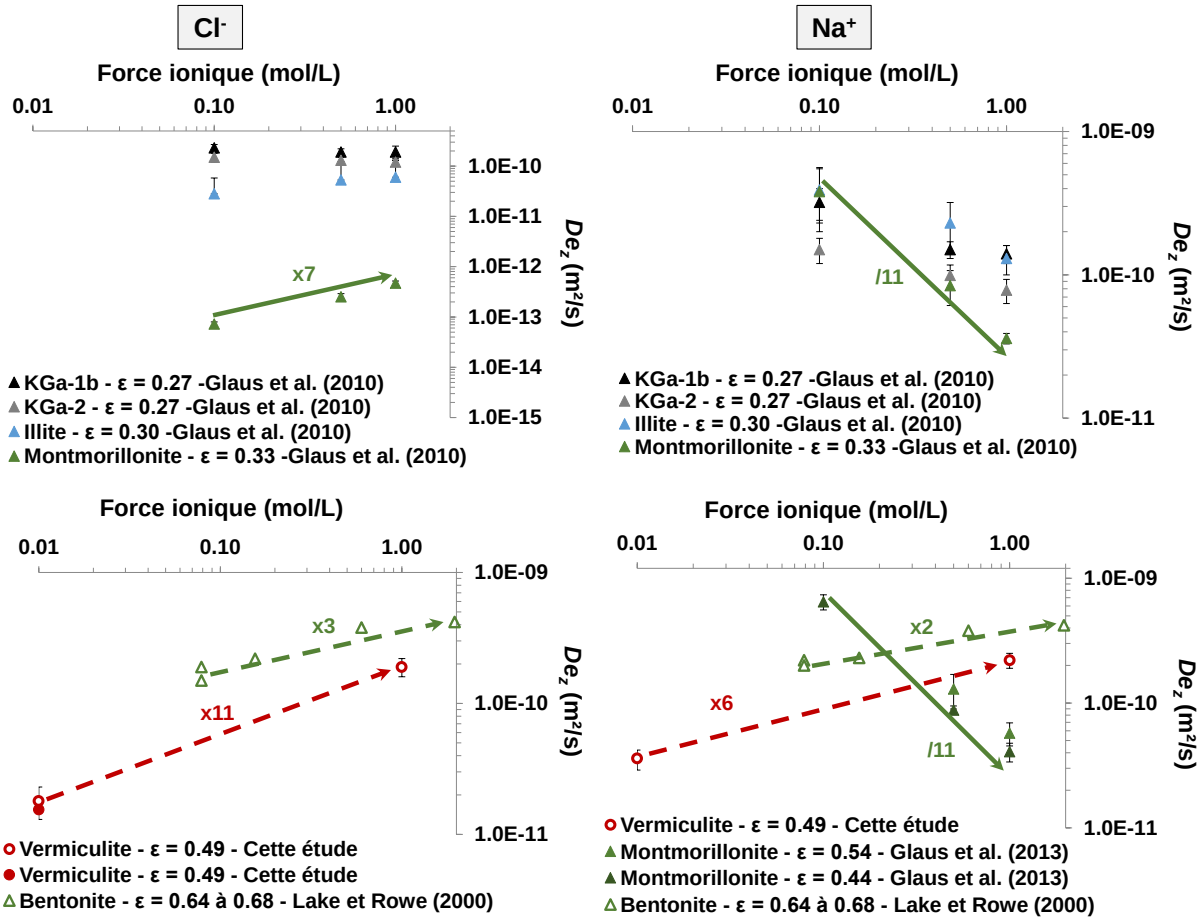


Fig. III.5 : Évolution des coefficients de diffusion des ions Cl^- et Na^+ en fonction de la force ionique du milieu. Les ronds correspondent aux données mesurées dans cette étude tandis que les triangles renvoient aux données de la littérature. Les symboles vides signifient qu'un gradient de salinité a été mis en place lors de la mesure ; à l'inverse les symboles pleins indiquent une salinité identique dans les deux réservoirs aqueux.

Les résultats reportés dans la figure III.5 et dans la figure III.6a mettent en évidence que les ions sodium diffusent environ 6 fois plus rapidement à travers le milieu poreux de vermiculite avec un gradient de salinité de 1 mol/L qu'avec un gradient de 0.01 mol/L, en accord avec les travaux de Lake and Rowe (2000) sur des milieux de smectites avec des gradients de salinité. Or les études de Glaus et al. (2010, 2013) menées sans gradient de salinité sur des minéraux argileux chargés (i.e., illite et

smectite) ont montré une tendance inverse (i.e., une réduction des coefficients de diffusion des ions $^{22}Na^{+}$ avec une augmentation de la salinité ; Fig. III.5). Ce comportement, mis en évidence dans la littérature en absence de gradient de salinité, est interprété par l'atténuation des effets d'adsorption cationiques à la surface des particules argileuses pour de fortes salinités. Cet effet conduit alors à une compétition entre les différents isotopes de Na^{+} ($^{23}Na^{+}$ et $^{22}Na^{+}$) pour l'adsorption à la surface des minéraux. Concernant notre étude, la diffusion des ions Cl^{-} ne semble pas être significativement impactée par la présence d'un gradient de salinité (cf. paragraphe précédent). Il semblerait donc que, dans les conditions utilisées dans cette étude, la vitesse de diffusion des chlorures contrôle totalement celle des ions sodium (ce qui n'est jamais le cas lorsque la diffusion est étudiée à l'échelle des traces, c'est-à-dire sans gradient de salinité). Dans cette étude, la diffusion du sodium sans gradient de salinité n'a été mesurée pour l'instant que pour un milieu de vermiculite (à 0.01 mol/L et pour ε=0.49 ; Fig. III.6b) et ne permet donc pas de décrire l'évolution de la diffusion de ce cation en fonction de la salinité. Notons cependant que pour cette expérience (Fig. III.6b), deux régimes de diffusion sont observables : De_z = 9.0. 10^{-12} m²/s les 40 premiers jours et De_z = 1.6. 10^{-10} m²/s pour les 20 derniers jours. Le premier régime pourrait être attribué au seul flux interparticulaire couplé à une phase d'équilibrage isotopique $^{23}Na^{+}/^{22}Na^{+}$ dans l'interfoliaire. Le deuxième régime pourrait alors correspondre à la diffusion dans les deux types de porosité (interfoliaire et interparticulaire) une fois l'équilibre isotopique atteint au sein du milieu poreux. Finalement, sans gradient de salinité, la diffusion du sodium semble être principalement contrôlée par l'interfoliaire du fait de la forte adsorption cationique (à l'inverse des chlorures, cf. paragraphe précédent). Cette observation est rendue possible par l'absence de gonflement osmotique des milieux de vermiculite sodique utilisés, permettant de découpler ainsi le rôle des deux types de porosités (interfoliaire et interparticulaire).

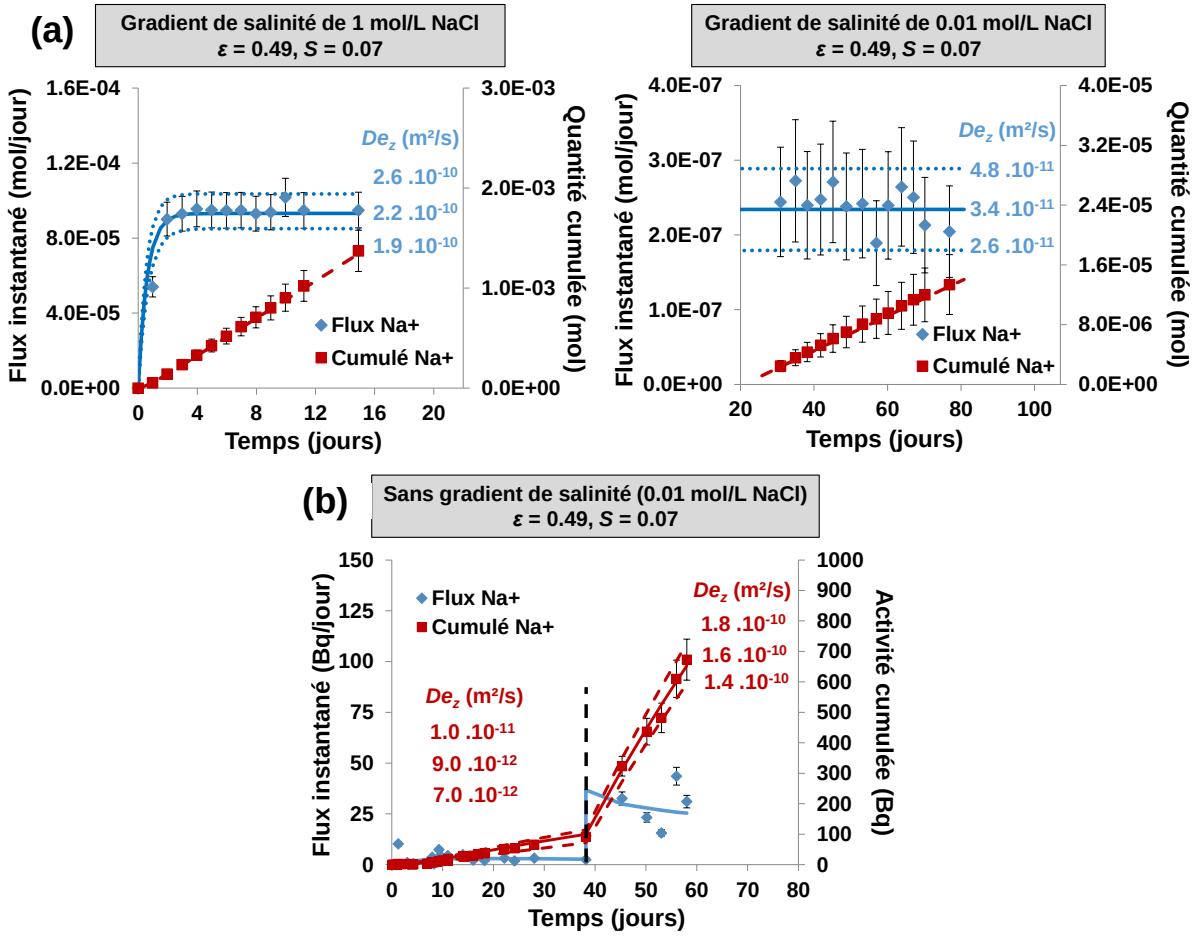


Fig. III.6 : **(a)** Flux instantanés et quantité/activité totales cumulées d'ions Na^+ ayant diffusés en considérant deux types de gradients de salinité à travers un même milieu poreux de vermiculite compacté à une porosité totale ε = 0.49 (i.e., une porosité interparticulaire $\varepsilon_{interp.}$ = 0.24). **(b)** Données obtenues sans gradient de salinité (salinité égale à 0.01 mol/L) sur le même milieu avec ε = 0.49.

III.2.5 Bilan des expériences de through-diffusion

Nous reportons ci-dessous les principaux résultats obtenus dans cette section III.2, et répondant ainsi aux trois objectifs reportés en introduction de cette section :

1- L'étude portant sur l'influence des gradients de salinité sur la diffusion de l'eau et des ions Na^+ et Cl^- à travers des milieux poreux argileux à charge foliaire variée permet de conclure que la présence de ce gradient :

- n'affecte pas les valeurs de coefficients de diffusion qui sont mesurées pour des milieux de kaolinite à charge foliaire nulle, que ce soit pour les isotopes de l'eau et les ions (Na^+ et Cl^-). La littérature avait déjà mis en évidence que les coefficients de diffusion des traceurs de l'eau et des ions Na^+ et Cl^- dans de tels milieux n'étaient pas significativement dépendants de la salinité lorsque les expériences étaient menées sans gradient de salinité (González Sánchez et al., 2008; Glaus et al., 2010).

- n'impacte pas non plus la diffusion de l'eau à travers des milieux de vermiculites (charge foliaire élevée) en l'absence de flux osmotique. Notons qu'aucun flux osmotique n'a été mesuré pour des vermiculites avec une porosité totale à 0.49 contrairement aux observations reportées dans la littérature pour des milieux de smectites (bentonite) plus poreux ($\varepsilon \approx 0.80$) et avec un même gradient de salinité de 0.01mol/L (Kemper et Van Schaik, 1966; Malusis et Shackelford, 2002). Or, la charge foliaire des vermiculites est supérieure à celle des smectites (Christidis, 2008; Argüelles et al., 2010), ce qui devrait faciliter la mise en place d'un effet de membrane. L'hypothèse avancée pour expliquer ces résultats est que les milieux poreux composés de smectites sodiques, contrairement aux milieux de vermiculites sodiques, présenteraient une redistribution des tailles des pores en conditions hydratées liée au gonflement osmotique.

- peut modifier la dynamique de diffusion du sel NaCl à travers des milieux poreux de vermiculites à charge foliaire élevée. Cet effet peut s'interpréter ici par le fait que des phénomènes d'adsorption cationique et d'exclusion anionique puissent entrer en compétition à l'échelle des majeurs, contrairement à ce qui peut s'opérer à l'échelle des traces (i.e., sans gradient de salinité ; diffusion indépendante des traceurs anioniques et cationiques). Plus précisément, la dynamique des ions Cl^- est impactée par la salinité du milieu (due à l'exclusion anionique), mais n'est pas impactée par la présence d'un gradient de salinité de part et d'autre du milieu poreux (i.e., pas d'influence de la concentration de Na^+ associée). En revanche, la présence d'un gradient de salinité impacte la dynamique des cations Na^+. En effet, l'augmentation du gradient de salinité à 1 mol/L provoque une hausse d'un facteur 6 du coefficient de diffusion de Na^+ par rapport à la valeur obtenue pour un gradient de 0.01 mol/L. Ceci est en accord avec les données reportées dans la littérature pour la diffusion du sel NaCl dans des milieux poreux de smectite. Notons que la littérature traitant de la diffusion de Na^+ dans des milieux poreux chargés (smectite et illite) reporte la tendance inverse en l'absence de gradient de salinité, du fait de l'atténuation de l'adsorption des cations avec une augmentation de la salinité du milieu (Fig. III.5). Par conséquent, en présence d'un gradient de salinité, la diffusion des cations Na^+ semble être contrôlée par celle des ions chlorures. Pour confirmer cette tendance avec les mêmes milieux poreux de vermiculite que ceux utilisés dans ce travail, il serait intéressant de mener une expérience supplémentaire de diffusion de Na^+ sans gradient de salinité, à une force ionique plus élevée que celle déjà utilisée (1 mol/L vs. 0.01 mol/L).

2- Les rôles des porosités interfoliaire et interparticulaire ont été éclaircis par une étude menée en parallèle avec deux milieux de vermiculites : en effet, en divisant environ la porosité totale par ~3 et en fermant théoriquement toute la porosité interparticulaire, les coefficients de diffusion de l'eau et des ions Cl^- ont été divisés respectivement par 5 et par 50. Il a ainsi été possible de corroborer expérimentalement les interprétations avancées par Tertre et al. (2018) sur la prépondérance de la porosité interparticulaire sur la porosité interfoliaire pour la dynamique de l'eau, et d'étendre ainsi cette interprétation pour les anions (Cl^-). Ces observations ont été rendues possibles par l'utilisation de

vermiculite comme échantillon modèle. Rappelons que la présence ou non d'un gradient de salinité ne semble pas affecter ces conclusions. À l'inverse, la diffusion des ions Na^+ est impactée par la présence ou non d'un gradient de salinité. D'une part, en l'absence de gradient de salinité, la diffusion des ions Na^+ semble être contrôlée par la porosité interfoliaire du fait de la forte adsorption cationique associée (Fig. III.6b) (diffusion découplée de celle des ions Cl^-). D'autre part, en présence d'un gradient de salinité, la diffusion des ions Na^+ est contrôlée par celle des ions Cl^-, et donc par la porosité interparticulaire.

3- Les coefficients de diffusion de l'eau obtenus en through-diffusion pour des milieux de kaolinite dans la direction perpendiculaire au plan de sédimentation sont en bon accord avec ceux obtenus par RMN-GCP dans la section III-1 compte tenu des variations de porosité des échantillons : De_z = 2.5 10^{-10} m²/s pour ε = 0.37 (through) vs. De_z = 4.3 10^{-10} m²/s pour ε = 0.50 (RMN-GCP). Ces données expérimentales seront comparées à des données simulées par dynamique Brownienne dans la section III-3.

En conclusion, les gradients de salinité et la différenciation des porosités interparticulaire et interfoliaire sont deux paramètres d'intérêt qui devraient être pris en compte dans les modèles de changement d'échelle pour mieux comprendre et prédire la diffusion d'espèces chargées dans des milieux poreux argileux naturels à double porosité.

III.3. Extension de la loi d'Archie au couple porosité/anisotropie d'orientation des particules pour la prédiction de la diffusion de l'eau dans des milieux poreux argileux

Cette section rassemble une partie des données expérimentales de la thèse concernant la diffusion de l'eau dans les milieux poreux argileux et les met en regard avec des données simulées par dynamique Brownienne (simulations réalisées par Éric Ferrage). Dans la continuité de l'approche expérimentation-simulation telle que développée dans la Section III.1, il s'agit ici de mieux cerner l'influence du couple porosité/anisotropie d'orientation des particules argileuses sur les processus de diffusion des traceurs de l'eau.

III.3.1 Contexte

Jusqu'à présent, les études présentes dans la littérature se sont principalement focalisées sur les valeurs de porosité pour prédire des coefficients de diffusion de différents traceurs (Iversen et Jørgensen, 1993; Boving et Grathwohl, 2001; Rosanne et al., 2003; Leroy et al., 2006; Descostes et al., 2008;

Jacquier et al., 2013; Van Loon et Mibus, 2015; Chagneau et al., 2015). Cette prédiction s'est le plus souvent appuyée sur la loi d'Archie (Archie, 1942), loi empirique utilisée à l'origine pour relier la conductivité électrique d'un milieu poreux non chargé à sa porosité. Elle a ensuite été largement appliquée à l'étude de coefficients de diffusion en fonction de la porosité au sein de milieux poreux argileux (Boving et Grathwohl, 2001; Van Loon et al., 2003; Descostes et al., 2008; Jacquier et al., 2013) sous la forme :

$$\frac{De}{D_0} = A.\varepsilon^m \quad \text{(III.1)}$$

avec *De* le coefficient de diffusion effectif d'un traceur à travers un milieu poreux (m²/s), D_0 son coefficient de diffusion dans l'eau (m²/s ; variable en fonction de la température de l'eau), ε la porosité du milieu poreux et *A* et *m* deux coefficients empiriques. Diverses modifications de la loi d'Archie ont été proposées dans la littérature, valables pour des matériaux spécifiques et dans des gammes de porosité définies (Weissberg, 1963; Ullman et Aller, 1982; Iversen et Jørgensen, 1993; Boudreau, 1996; Rosanne et al., 2003). Les travaux de Van Loon et Mibus (2015), dans le cadre de l'enfouissement de déchets radioactifs dans des milieux poreux argileux, ont notamment réussi à reproduire des valeurs expérimentales de *De* de différents traceurs par une loi d'Archie modifiée. Cependant, au-delà de la simple considération du paramètre porosité, les résultats de cette thèse mettent en évidence qu'une variation de l'orientation des particules peut faire évoluer d'un facteur 2 les valeurs de *De* interparticulaire pour des milieux poreux de kaolinite de même porosité (i.e., ε = 0.5 ; cf. Section III.1). Compte-tenu de la notable importance de l'orientation préférentielle des particules sur les valeurs de *De* obtenues, l'objectif de cette section est de tenter de prendre en compte le couple porosité/orientation des particules pour mieux prédire les coefficients de diffusion à travers des milieux poreux argileux. Pour ce faire, il s'agira de s'appuyer sur une forme modifiée de la loi d'Archie paramétrée à l'aide de données obtenues par simulation, après validation de ces dernières par comparaison avec des mesures expérimentales.

III.3.2 Récapitulatif des mesures de coefficient de diffusion de l'eau

L'ensemble des coefficients de diffusion pour les traceurs de l'eau obtenus dans le cadre de cette thèse, soit par RMN-GCP (cf. Section III.1) soit par through-diffusion (cf. Section III-2), sont regroupés et présentés dans le Tableau III.2. Une expérience supplémentaire réalisée en RMN-GCP, à l'ICMN d'Orléans (collaboration Patrice Porion et Alfred Delville), est également reportée dans ce tableau. Il s'agit d'une mesure de coefficient de diffusion de l'eau dans un milieu poreux de kaolinite à faible porosité ($\varepsilon = \varepsilon_{interp.} = 0.26$) et pour un degré d'orientation préférentielle des particules estimé à S = 0.33 (cf. section II.2).

Tab. III.2 : Récapitulatif des expériences de diffusion du traceur de l'eau à travers des milieux poreux argileux de kaolinite et vermiculite. La porosité interparticulaire $\varepsilon_{interp.}$, le paramètre d'ordre *S* et la technique expérimentale de diffusion employée (i.e., through-diffusion ou RMN-GCP, détails en sections I.4, III.1 et III.2) sont indiqués pour chaque échantillon. Les données dynamiques de l'eau sont reportées comme coefficient de diffusion de pore *Dp* et coefficient de diffusion effectifs *De*, normalisés par rapport au coefficient de diffusion dans l'eau libre D_0, ce dernier prenant en compte les variations de températures considérées pour les différentes expériences. Pour les mesures réalisées en RMN-GCP, les coefficients de diffusion ont été obtenus soit dans la direction *z* (perpendiculaire au plan de sédimentation), soit dans le plan *xy* (parallèle au plan de sédimentation).

	$\varepsilon_{interp.}$ (+/- 0.02)	S [d] (+/- 0.02)	Technique utilisée	Dp_z/D_0	Dp_{xy}/D_0	De_z/D_0
Kaolinite KGa-2 sodique	0.26 [a]	0.35	through-diffusion	0.311	-	0.081
	0.26	0.35	RMN-GCP	0.289	0.356	0.075
	0.36	0.25	through-diffusion	0.344	-	0.124
	0.38	0.24	through-diffusion	0.292	-	0.110
	0.50	0.21	RMN-GCP	0.426	0.506	0.213
	0.50	0.59	RMN-GCP	0.307	0.586	0.153
Fraction 0.1-0.2 µm de vermiculite de Santa Olalla sodique	0.24 [b]	0.07	through-diffusion	0.357	-	0.086
	0.24 [b]	0.07	through-diffusion	0.377	-	0.090
	0.00 [c]	> 0.15	through-diffusion	-	-	0.020

[a] *Échantillon de Tertre et al. (2018) préparé de manière similaire et analysé avec le même dispositif expérimental.*

[b] *Cet échantillon possède une porosité interfoliaire $\varepsilon_{interf.}$=0.25 soit une porosité totale ε=0.49.*

[c] *Porosité interparticulaire théorique nulle et porosité totale ε=0.17. (détails en section III.2.2).*

[d] *Estimé par interpolation linéaire à partir des mesures de S effectuées en section II.2 (détails en section III.2.2).*

III.3.3 Calcul de la loi d'Archie modifiée prenant en compte la porosité interparticulaire et l'orientation des particules

La Figure III.7 présente une comparaison entre les coefficients de diffusion interparticulaire de l'eau simulés et les données expérimentales obtenues sur des milieux poreux de kaolinite. Pour cette comparaison, la porosité calculée la plus proche de la porosité expérimentale est utilisée. Tout comme pour $\varepsilon_{interp.}$ = 0.5 (cf. Section III.1), un accord satisfaisant est obtenu entre ces nouvelles données expérimentales. Ce bon accord valide l'utilisation de milieux poreux simulés afin de tenter de construire

une loi d'Archie pour la diffusion interparticulaire de l'eau sur la base du couple porosité/anisotropie d'orientation des particules argileuses.

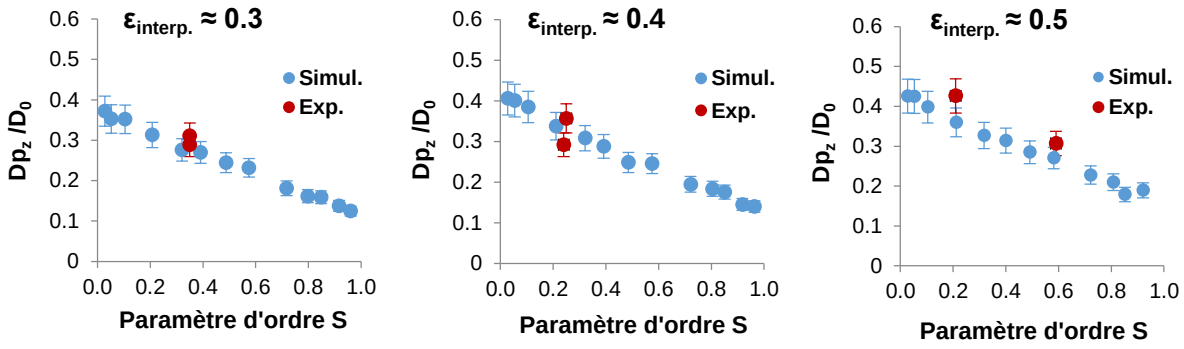


Fig. III.7 : Comparaison entre données simulées par dynamique Brownienne (bleu) et données expérimentales (rouge) du ratio Dp_z /D_0 (i.e., coefficient de diffusion dans les pores, perpendiculairement au plan de sédimentation, divisé par le coefficient de diffusion dans l'eau libre) de l'eau en fonction du paramètre d'ordre S pour des porosités interparticulaires $\varepsilon_{interp.}$ de 0.3, 0.4 et 0.5.

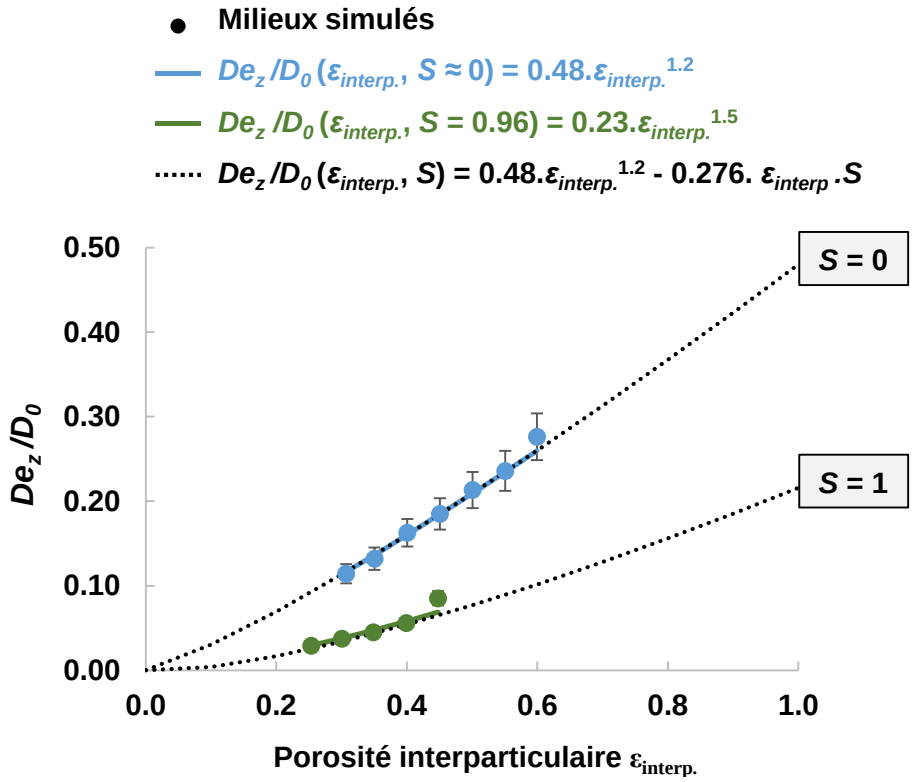


Fig. III.8 : Évaluation par dynamique Brownienne des coefficients de diffusion interparticulaire De_z /D_0 en fonction de la porosité interparticulaire ε_{interp} pour deux séries de milieux poreux simulés avec des organisations de particules extrêmes ($S \approx 0$, ronds bleus et $S = 0.96$, ronds verts). Deux lois d'Archie classiques sont définies pour lier les paramètres De_z /D_0 et $\varepsilon_{interp.}$ pour chacune de ces deux séries de milieux poreux (lignes pleines ; Eq. III.1) . Projection des valeurs de De_z /D_0 sur la base de la relation loi d'Archie étendue au couple $\varepsilon_{interp.}/S$ (lignes pointillées ; Eq. III.2 , voir détails dans le texte).

Dans un premier temps et afin de borner l'influence du paramètre d'ordre *S*, deux séries de coefficients de diffusion interparticulaire De_z/D_0 simulés pour des organisations de particules extrêmes (i.e., pour $S \approx 0$ et pour $S = 0.96$) et pour une gamme de porosité interparticulaire la plus large possible sont reportées dans la Figure III.8). Deux loi d'Archie classiques permettent de modéliser les données obtenues selon l'équation (III.1) avec les couples de paramètres $A = 0.48$ et $m = 1.2$ pour à $S \approx 0$ et $A = 0.23$ et $m = 1.5$ pour $S = 0.96$. Il est intéressant de noter que ces relations sont en accord avec une étude théorique sur la base de milieux argileux 2D (Tyagi et al., 2013a).

Pour prendre en compte l'évolution des coefficients de diffusion en fonction du paramètre *S* dans la loi d'Archie, la Figure III.9a présente l'évolution des valeurs de De_z/D_0 simulées en fonction de *S* pour des porosités $\varepsilon_{interp.} = 0.5$, 0.4 et 0.3. Cette figure met en évidence (i) une claire évolution linéaire des valeurs de De_z/D_0 en fonction du paramètre d'ordre et (ii) une diminution de la pente avec la diminution de la porosité. Ainsi, il est possible de considérer la loi d'Archie telle que décrite par l'équation (III.1) pour le cas $S \approx 0$ et d'y ajouter un terme négatif évoluant linéairement en fonction de *S* et dépendant aussi de la porosité ε_{interp}. Pour la construction de cette relation, les coefficients directeurs des droites présentées sur la Figure III.9a sont exprimés en Figure III.9b en fonction de $\varepsilon_{interp.}$. Une relation linéaire se dégage alors sur la gamme de porosité [0.3 ; 0.5] (Fig. III.9b). La loi d'Archie étendue au couple porosité/anisotropie d'orientation des particules pour prédire la diffusion interparticulaire de l'eau peut alors s'exprimer par :

$$\frac{De_z}{D_0} = 0.48.\varepsilon_{interp.}^{1.2} - 0.276.S.\varepsilon_{interp.} \qquad \text{(III.2)}$$

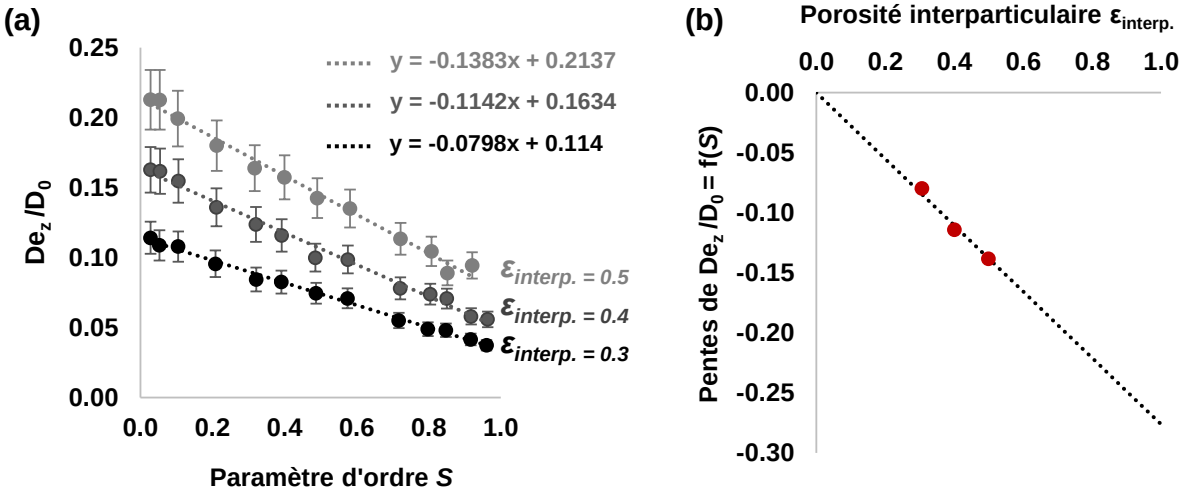


Fig. III.9 : Influence de l'anisotropie d'orientation des particules sur la diffusion interparticulaire de l'eau dans des milieux poreux argileux à porosité constante. **(a)** Evolution linéaire de De_z/D_0 en fonction de *S* pour une valeur fixe de $\varepsilon_{interp.}$ de 0.3, 0.4 et 0.5. (**b)** Evolution de la pente de ces régressions linéaires en fonctions de $\varepsilon_{interp.}$.

Pour évaluer la validité de l'équation III.2 il est aussi possible de comparer les prédictions de cette loi pour $S = 0.96$ (Fig. III.8) aux résultats de simulation obtenus pour ce cas extrême d'organisation.

L'excellent accord obtenu montre la pertinence de cette loi d'Archie étendue au couple $\varepsilon_{interp.}/S$ pour correctement prendre en compte l'influence de l'orientation préférentielle sur la diffusion interparticulaire de l'eau dans des milieux poreux argileux. Cette loi d'Archie généralisée obtenue par simulation est de plus validée expérimentalement sur des milieux modèles de kaolinite dans la gamme de porosité $0.26 \leq \varepsilon_{interp.} \leq 0.5$ (Fig. III.7).

III.3.4 Évaluation du rôle de la porosité interfoliaire

L'approche par simulation considérée ici peut également être utilisée afin de tenter de mieux cerner le rôle de la porosité interfoliaire par rapport à la porosité interparticulaire dans le processus global de diffusion de l'eau dans des milieux poreux argileux gonflants à double porosité. Pour cela un autre jeu de simulations en dynamique Brownienne a été réalisé sur les mêmes milieux simulés en considérant cette fois-ci un espace interfoliaire dans lequel les traceurs de l'eau peuvent également diffuser. Afin de s'approcher du mécanisme de diffusion dans des milieux poreux de vermiculites, ce volume poral interfoliaire additionnel correspond à 33% du volume des particules argileuses (i.e., considérant un gonflement à deux couches d'eau dans les conditions saturées en eau). Une diffusion interfoliaire 2D est dans ce cas autorisée pour l'eau, avec un coefficient de self-diffusion fixé à $D_0/10$ (Tertre et al., 2015). La probabilité de passage d'un traceur de l'eau entre les deux types de porosité est alors contrôlée pour prendre en compte les différences de diffusivités et de concentrations entre les deux porosités, comme proposé par Bacle et al. (2016). Les résultats des simulations de dynamique Brownienne en considérant une diffusion interparticulaire et interfoliaire sont comparés dans la Figure III.10 aux résultats obtenus dans le cas d'une diffusion interparticulaire seule sur les trois séries de milieux précédemment étudiés (S compris entre ~0 et 0.96, $\varepsilon_{interp.}$ = 0.3, 0.4 et 0.5).

Malgré la grande différence de porosité totale, les résultats obtenus montrent que les coefficients de diffusion effectifs n'augmentent que de façon marginale. Ainsi, pour un milieu de vermiculite à ε = 0.49 (i.e., $\varepsilon_{interp.}$ = 0.24 et $\varepsilon_{interf.}$ = 0.25) et S = 0.07, les mesures expérimentales de diffusion de l'eau (i.e., $De_z/D_{0\ moyen}$ = 0.090 ; Tab. III.2) sont cohérentes avec les valeurs estimées par la loi d'Archie généralisée pour cet échantillon en considérant uniquement sa porosité interparticulaire (i.e., De_z/D_0 = 0.082 soit 9% de différence relative ; Éq. III.2). Les interprétations émises par Tertre et al. (2018) quant à la faible contribution de l'espace interfoliaire dans le processus de diffusion de l'eau pour des milieux de vermiculite sont donc confortées par les données expérimentales de la section III.2 et par les simulations présentées dans la section III.3. Ces observations sont possibles car les vermiculites utilisées présentent un milieu à double porosité mais sans gonflement osmotique, contrairement aux smectites qui sont plus fréquemment étudiées. Notons que ce modèle de loi d'Archie peut être étendu sur une relativement large gamme de valeurs de $\varepsilon_{interp.}$ mais que celui-ci pourrait diverger par rapport aux données expérimentales en dehors de la gamme de porosité interparticulaire 0.26-0.5. À ce titre, il est intéressant de souligner par exemple que la mesure de De_z/D_0 réalisée sur un milieu de vermiculites à ε=0.17 (i.e., $\varepsilon_{interp.} \approx 0$) est supérieure à la valeur estimée par la loi d'Archie établie

précédemment (De_z/D_0 = 0.019 expérimentalement tandis que le modèle d'Archie négligeant la contribution interfoliaire prédirait un flux diffusif nul ; Tab. III.2, Éq. III.2). Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la différence observée pour ce cas précis :

- Le point expérimental est hors gamme et la loi d'Archie proposée doit être affinée dans le cas d'une diffusion interparticulaire et interfoliaire, pour de faibles valeurs de porosité. Par exemple, la contribution, même marginale, de l'interfoliaire pourrait en toute logique devenir, à faible porosité, le mode de diffusion prépondérant. Il serait donc nécessaire d'introduire une contribution spécifique de l'interfoliaire dans la loi d'Archie comme proposé par Tyagi et al. (2013) ou Van Loon and Mibus (2015), pour interpréter des données simulées et expérimentales. De nouvelles expériences ainsi que des simulations à faibles porosités (pour l'instant impossible à obtenir) seraient alors nécessaires pour confirmer cette hypothèse.
- La porosité interparticulaire ne serait pas complètement nulle pour cet échantillon. En effet, dans le cas d'un milieu granulaire, la possibilité d'annihiler totalement la porosité inter-grain, jusqu'à conduire à des particules totalement jointives reste délicate à imaginer. En faisant l'hypothèse que le milieu de vermiculite, avec une porosité totale ε = 0.17, contient encore 5% de porosité interparticulaire, le modèle et les données expérimentales convergent. L'utilisation des techniques d'imagerie sur des milieux poreux de vermiculite à porosité interparticulaire théoriquement nulle serait adaptée pour tester cette hypothèse.

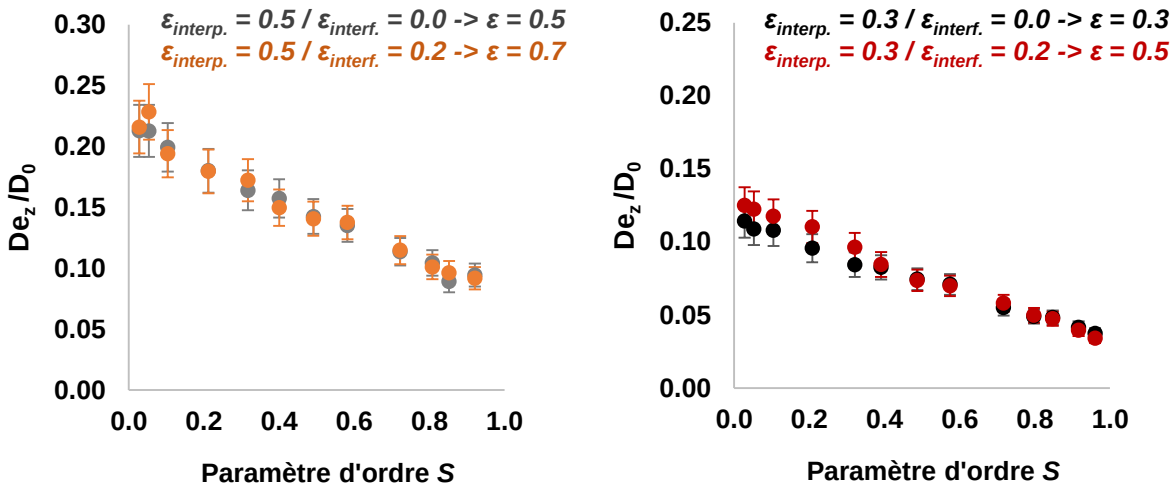


Fig. III.10 : Contribution de la diffusion interfoliaire sur la diffusion de l'eau globale dans des milieux poreux argileux en fonction de l'anisotropie d'orientation des particules pour une porosité interparticulaire de $\varepsilon_{interp.}$ = 0.5 (gauche) et 0.3 (droite). Les points gris/noirs représentent l'évolution des valeurs De_z/D_0 en fonction de S dans le cas d'une diffusion interparticulaire seule (cf. Fig. III.9a). Les points oranges/rouges correspondent aux résultats de dynamique Brownienne dans le cas d'une diffusion interparticulaire et interfoliaire de l'eau.

Conclusions générales et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était de mieux appréhender l'effet de l'anisotropie des milieux poreux argileux sur la dynamique de l'eau. La première étape a consisté à collecter des données géométriques sur des milieux poreux modèles monophasiques (composés de disques ou de minéraux argileux purs) et sur des milieux naturels polyphasiques afin de tenter de mieux décrire l'orientation des particules ainsi que le lien entre l'anisotropie des phases solide et porale. Les données recueillies sur l'organisation de la phase solide des milieux poreux argileux couplées à des mesures de diffusion de l'eau ont, dans un deuxième temps, permis de caractériser l'influence de l'orientation des particules argileuses sur la dynamique de l'eau. Pour répondre aux objectifs de la thèse, plusieurs études présentées dans ce mémoire s'appuient sur un couplage entre expérimentations et simulations : les expériences servent à valider les simulations et ces dernières permettent à leur tour d'extraire des informations inaccessibles ou difficilement accessibles expérimentalement. De plus, notons qu'une approche transversale entre les techniques d'analyses (i) d'orientation des particules et (ii) de diffusion de l'eau a été choisie pour mettre en regard des informations fréquemment extraites séparément, mais rarement comparées pour un même milieu. Les travaux de Wenk et al. (2008) avaient en ce sens permis une description qualitative du lien entre orientation des particules et coefficient de diffusion de l'eau au sein de milieux argileux naturels. L'apport de cette thèse est ainsi de proposer une description quantitative de ce lien entre propriétés de la phase solide et propriétés dynamiques de traceurs dans le réseau poral associé.

Le paramètre d'ordre S (ou $\langle P_2 \rangle$), calculé à partir des fonctions d'orientation des particules, a été choisi comme descripteur quantitatif de la phase solide et il est utilisé pour décrire l'anisotropie des milieux poreux argileux. Une première étude réalisée sur des milieux simulés et expérimentaux composés de disques a mis en évidence une relation simple entre porosité et orientation préférentielle des particules. Cette relation a suggéré, pour ce type de milieu poreux modèle, la possible existence d'un seul type d'organisation de particules pour une porosité et une forme des particules données. De plus, cette étude a confirmé le lien entre l'anisotropie de la phase solide et celle du réseau poral associé et donc indirectement le lien entre l'orientation des particules et l'anisotropie de diffusion au sein des milieux poreux argileux. Comme perspective, il serait intéressant de poursuivre ce travail de comparaison entre milieux modèles et simulations afin de permettre notamment : (i) une extension de la gamme d'anisotropie sondée, notamment en utilisant des disques de même forme mais constitués de différents matériaux à rugosité élevée afin de permettre des organisations moins anisotropes ; (ii) une étude spécifique de l'impact de la variation du rapport d'aspect (i.e., épaisseur/diamètre) et de la polydispersité en taille sur l'orientation préférentielle des particules. Ce travail permettrait d'apporter des informations importantes quant aux paramètres jouant sur la relation porosité-anisotropie.

Une deuxième étude réalisée dans le cadre de cette thèse a consisté à étendre l'approche expérimentale à des milieux argileux monophasiques sur une gamme variée de minéraux utilisés et d'organisations obtenues. Cette étape nécessitait de lever un verrou méthodologique pour permettre cette réalisation, notamment la préparation, l'imprégnation et l'analyse de milieux poreux à orientations préférentielles variées. Les résultats ont, à nouveau, mis en évidence une seule distribution d'orientation des particules probable par degré d'anisotropie (valeur de $\langle P_2 \rangle$ fixée). Ces données permettent de poser un nouveau regard sur la phase solide des milieux poreux argileux car un seul paramètre peut décrire leur organisation. Un modèle générique a alors été proposé en se basant sur le couple de paramètres d'ordre $\langle P_2 \rangle / \langle P_4 \rangle$ pour reproduire la distribution d'orientation des particules argileuses (de facteurs de forme similaires) en fonction du degré d'anisotropie d'orientation des particules. Pour poursuivre cette étude, il serait intéressant de caractériser l'orientation des particules sur une gamme de milieux biphasiques composés de minéraux argileux et non-argileux (e.g., kaolinite/quartz) afin d'augmenter l'hétérogénéité des milieux analysés et d'observer ou non une déviation par rapport au modèle proposé. De même, il serait utile d'analyser une plus large gamme de milieux naturels pour tester la validité de la distribution proposée. Enfin, cette démarche peut être appliquée à d'autres morphologies de particules (e.g., tubulaire ou de rapport d'aspect différents). Enfin, la suite logique de ce travail pourrait consister à intégrer le paramètre d'ordre *S* dans les modèles macroscopiques de diffusion.

La caractérisation de la phase solide de milieux poreux argileux variés et la généralisation de sa description a permis la mise en place de la deuxième étape de la thèse : établir un lien quantitatif entre orientation des particules et dynamique de l'eau. Une première étude visait à déterminer si la variation d'orientation préférentielle des particules au sein de milieux de kaolinite pure pouvait avoir un effet sur les valeurs du coefficient de diffusion de l'eau mesurées lorsque tous les autres paramètres étaient constants (i.e., porosité, nature et forme des minéraux). Les simulations ont tout d'abord été validées par comparaison avec des mesures des coefficients de diffusion de l'eau dans les pores par RMN-GCP. Les simulations ont mis en évidence un facteur 2 pour les valeurs de coefficients de diffusion de pore dans la direction perpendiculaire au plan de sédimentation entre le milieu le plus anisotrope et celui le moins anisotrope (i.e., entre $S \approx 0$ et $S = 0.96$). De même, le rapport entre les valeurs des coefficients de diffusion mesurés parallèlement et perpendiculairement au plan de sédimentation varie de 1 à ~ 5. La bonne corrélation observée entre les résultats obtenus expérimentalement avec des échantillons centimétriques et ceux obtenus par simulation indique que les milieux poreux virtuels de quelques micromètres de longueurs sont d'une taille suffisante pour reproduire la dynamique de l'eau mesurée à l'échelle centimétrique, sous réserve de correctement reproduire une distribution de forme et d'orientation des particules « moyenne » de l'échantillon. Le jeu de données expérimentales et simulées a permis ensuite de proposer une loi d'Archie découplant les contributions respectives de la porosité interparticulaire et de l'orientation des particules pour prédire le coefficient de diffusion de l'eau au sein des milieux poreux argileux. La contribution de la porosité interfoliaire a été observée comme étant

marginale dans les mécanismes globaux de la diffusion de l'eau (en accord avec les conclusions de Tertre et al., 2018) à la fois expérimentalement et par simulation. Ainsi la présence de porosité interparticulaire connectée dans les milieux poreux de vermiculite les plus compactés qui ont été utilisés mériterait d'être analysée plus finement, notamment via l'utilisation de techniques d'imagerie. De même, une perspective possible serait d'analyser la diffusion de l'eau dans des milieux poreux polyphasiques naturels pour y tester la validité de la loi d'Archie proposée.

Dans le cadre des expériences de diffusion de solutés, des mesures complémentaires ont été faites en parallèle lors des expériences de through-diffusion pour décrire la diffusion des ions Na^+ et Cl^- dans ces mêmes milieux poreux argileux. En cohérence avec la littérature, la dynamique de ces ions est très sensible à la salinité des milieux poreux argileux (avec ou sans gradient de salinité), jouant sur l'adsorption cationique et l'exclusion anionique. Or, l'organisation des particules argileuses peut également exacerber ou atténuer ces phénomènes en modifiant la taille des pores associés. Par exemple, la réduction de porosité d'un milieu de vermiculite de $\varepsilon = 0.49$ à $\varepsilon = 0.17$ divise le coefficient de diffusion de l'eau par 5 tandis que celui des chlorures chute d'un facteur 50. Notons également qu'en présence d'un gradient de salinité, la diffusion des ions sodium est totalement contrôlée par celle des ions chlorures, masquant ainsi les phénomènes d'adsorption cationique. Ces paramètres sont donc importants pour la modélisation de la diffusion des ions dans les milieux poreux argileux. Cependant, des mesures complémentaires de diffusion d'ions et des simulations associées seront nécessaires pour pouvoir, par exemple, adapter la loi d'Archie proposée pour l'eau aux ions Na^+ et Cl^-, notamment dans les milieux chargés à double porosité. À ce titre, la thèse d'Ali Asaad réalisée au sein du laboratoire IC2MP tentera, entre autres, d'explorer plus en détail l'influence de l'orientation des particules sur la dynamique des ions au sein de milieux poreux argileux de vermiculite : le protocole envisagé est de mesurer les coefficients de diffusion des ions Na^+ et Cl^- en through-diffusion à travers deux milieux de vermiculite de même porosité, pour un gradient de salinité identique, mais en considérant une anisotropie contrastée d'organisation de la phase solide en jouant sur la méthode de préparation (i.e., compaction et centrifugation).

Références

Abragam, A., 1961. The Principles of Nuclear Magnetism. Oxford University Press, Oxford.

Al-Raoush, R., Papadopoulos, A., 2010. Representative elementary volume analysis of porous media using X-ray computed tomography. Powder Technol. 200, 69–77. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.02.011

Altmann, S., Tournassat, C., Goutelard, F., Parneix, J.-C., Gimmi, T., Maes, N., 2012. Diffusion-driven transport in clayrock formations. Appl. Geochem. 27, 463–478. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.09.015

Annabi-Bergaya, F., 2008. Layered clay minerals. Basic research and innovative composite applications. Microporous Mesoporous Mater., Workshop on Innovative Applications of Layered Materials: From Catalysis to Nanotechnology 107, 141–148. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.05.064

Aplin, A.C., Matenaar, I.F., McCarty, D.K., van Der Pluijm, B.A., 2006. Influence of mechanical compaction and clay mineral diagenesis on the microfabric and pore-scale properties of deep-water Gulf of Mexico mudstones. Clays Clay Miner. 54, 500–514. https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540411

Archie, G.E., 1942. The Electrical Resistivity Log as an Aid in Determining Some Reservoir Characteristics. Trans. AIME 146, 54–62. https://doi.org/10.2118/942054-G

Argüelles, A., Leoni, M., Blanco, J.A., Marcos, C., 2010. Semi-ordered crystalline structure of the Santa Olalla vermiculite inferred from X-ray powder diffraction. Am. Mineral. 95, 126–134.

Arne Johansen, T., Ole Ruud, B., Jakobsen, M., 2004. Effect of grain scale alignment on seismic anisotropy and reflectivity of shales. Geophys. Prospect. 52, 133–149. https://doi.org/10.1046/j.1365-2478.2003.00405.x

Aulin, C., Salazar-Alvarez, G., Lindström, T., 2012a. High strength, flexible and transparent nanofibrillated cellulose–nanoclay biohybrid films with tunable oxygen and water vapor permeability. Nanoscale 4, 6622–6628. https://doi.org/10.1039/C2NR31726E

Backeberg, Nils R, Iacoviello, F., Rittner, M., Mitchell, T.M., Jones, A.P., Day, R., Wheeler, J., Shearing, P.R., Vermeesch, P., Striolo, A., 2017. Quantifying the anisotropy and tortuosity of permeable pathways in clay-rich mudstones using models based on X-ray tomography. Sci. Rep. 7, 14838. https://doi.org/10.1038/s41598-017-14810-1

Bacle, P., Dufrêche, J.-F., Rotenberg, B., Bourg, I.C., Marry, V., 2016. Modeling the transport of water and ionic tracers in a micrometric clay sample. Appl. Clay Sci. 123, 18–28. https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.014

Baker, D.W., Chawla, K.S., Krizek, R.J., 1993. Compaction fabrics of pelites: experimental consolidation of kaolinite and implications for analysis of strain in slate. J. Struct. Geol. 15, 1123–1137. https://doi.org/10.1016/0191-8141(93)90159-8

Ballèvre, M., Bosse, V., Ducassou, C., Pitra, P., 2009. Palaeozoic history of the Armorican Massif: Models for the tectonic evolution of the suture zones. Comptes Rendus Geosci. 341, 174–201. https://doi.org/10.1016/j.crte.2008.11.009

Basser, P.J., Mattiello, J., Lebihan, D., 1994. Estimation of the Effective Self-Diffusion Tensor from the NMR Spin Echo. J. Magn. Reson. B 103, 247–254. https://doi.org/10.1006/jmrb.1994.1037

Bear, J., 1972. Dynamics of Fluids in Porous Media. Elsevier, New York.

Bear, J., Bachmat, Y., 1984. Transport Phenomena in Porous Media — Basic Equations, in: Bear, J., Corapcioglu, M.Y. (Eds.), Fundamentals of Transport Phenomena in Porous Media, NATO ASI Series. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 3–61. https://doi.org/10.1007/978-94-009-6175-3_1

Bergaya, F., Lagaly, G., 2013. Handbook of Clay Science. Elsevier, Amsterdam.

Bestel, M., Glaus, M.A., Frick, S., Gimmi, T., Juranyi, F., Van Loon, L.R., Diamond, L.W., 2018. Combined tracer through-diffusion of HTO and 22Na through Na-montmorillonite with different bulk dry densities. Appl. Geochem. 93, 158–166.

Bos, M.A., Kleijn, J.M., 1995. Determination of the orientation distribution of adsorbed fluorophores using TIRF. I. Theory. Biophys. J. 68, 2566–2572. https://doi.org/10.1016/S0006-3495(95)80439-X

Boudreau, B.P., 1996. The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 3139–3142. https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00158-5

Bourg, I.C., Bourg, A., Sposito, G., 2003. Modeling diffusion and adsorption in compacted bentonite: a critical review. J. Contam. Hydrol., 8th Internation Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere - Migration 01 61, 293–302. https://doi.org/10.1016/S0169-7722(02)00128-6

Bourg, I.C., Sposito, G., Bourg, A., 2006. Tracer diffusion in compacted, water-saturated bentonite. Clays Clay Miner. 54, 363–374.

Bourg, I.C., Sposito, G., 2011. Molecular dynamics simulations of the electrical double layer on smectite surfaces contacting concentrated mixed electrolyte (NaCl–CaCl2) solutions. J. Colloid Interface Sci. 360, 701–715. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.04.063

Boving, T.B., Grathwohl, P., 2001. Tracer diffusion coefficients in sedimentary rocks: correlation to porosity and hydraulic conductivity. J. Contam. Hydrol. 53, 85–100. https://doi.org/10.1016/S0169-7722(01)00138-3

Bower, D.I., 1981. Orientation distribution functions for uniaxially oriented polymers. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 19, 93–107. https://doi.org/10.1002/pol.1981.180190108

Bresson, L.-M., Boiffin, J., 1990. Morphological characterization of soil crust development stages on an experimental field. Geoderma 47, 301–325. https://doi.org/10.1016/0016-7061(90)90035-8

Brigatti, M.F., Galan, E., Theng, B.K.G., 2013. Structure and mineralogy of clay minerals, in: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), Developments in Clay Science, Handbook of Clay Science. Elsevier, Amsterdam, pp. 21–81.

Brindley, G.W., Brown, G., 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. The Mineralogical Society, London.

Bunge, H.-J., 2013. Texture analysis in materials science: mathematical methods. Elsevier, London.

Busch, A., Alles, S., Gensterblum, Y., Prinz, D., Dewhurst, D.N., Raven, M.D., Stanjek, H., Krooss, B.M., 2008a. Carbon dioxide storage potential of shales. Int. J. Greenh. Gas

Control, EGU General Assembly 2007: Advances in CO2 Storage in Geological Systems 2, 297–308. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2008.03.003

Busch, A., Alles, S., Gensterblum, Y., Prinz, D., Dewhurst, D.N., Raven, M.D., Stanjek, H., Krooss, B.M., 2008b. Carbon dioxide storage potential of shales. Int. J. Greenh. Gas Control 2, 297–308. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2008.03.003

Callaghan, P.T., 1991. Principles of nuclear magnetic resonance microscopy. Clarendon Press, Oxford.

Carretero, M.I., Pozo, M., 2009. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry: Part I. Excipients and medical applications. Appl. Clay Sci. 46, 73–80. https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.07.017

Carrier, B., Wang, L., Vandamme, M., Pellenq, R.J.-M., Bornert, M., Tanguy, A., Van Damme, H., 2013. ESEM study of the humidity-induced swelling of clay film. Langmuir 29, 12823–12833.

Carrier, B., Vandamme, M., Pellenq, R.J.-M., Bornert, M., Ferrage, E., Hubert, F., Van Damme, H., 2016. Effect of Water on Elastic and Creep Properties of Self-Standing Clay Films. Langmuir 32, 1370–1379. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03431

Cebula, D., Thomas, R., Middleton, S., Ottewill, R., White, J., 1979. Neutron diffraction from clay-water systems. Clays Clay Min. 27, 39.

Chagneau, A., Claret, F., Enzmann, F., Kersten, M., Heck, S., Madé, B., Schäfer, T., 2015. Mineral precipitation-induced porosity reduction and its effect on transport parameters in diffusion-controlled porous media. Geochem. Trans. 16, 13.

Chaikin, P.M., Lubensky, T.C., 1995. Principles of Condensed Matter Physics. Cambridge University Press, Cambridge. https://doi.org/10.1017/CBO9780511813467

Charlet, L., Alt-Epping, P., Wersin, P., Gilbert, B., 2017b. Diffusive transport and reaction in clay rocks: A storage (nuclear waste, CO2, H2), energy (shale gas) and water quality issue. Adv. Water Resour. 106, 39–59. https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2017.03.019

Chen, X., Verma, R., Nicolas Espinoza, D., Prodanović, M., 2018. Pore-Scale Determination of Gas Relative Permeability in Hydrate-Bearing Sediments Using X-Ray Computed Micro-Tomography and Lattice Boltzmann Method. Water Resour. Res. https://doi.org/10.1002/2017WR021851

Chia, X., Pumera, M., 2018. Characteristics and performance of two-dimensional materials for electrocatalysis. Nat. Catal. 1, 909–921. https://doi.org/10.1038/s41929-018-0181-7

Choi, J.-W., Oscarson, D.W., 1996. Diffusive transport through compacted Na- and Ca-bentonite. J. Contam. Hydrol. 22, 189–202. https://doi.org/10.1016/0169-7722(95)00081-X

Cholach, P.Y., Schmitt, D.R., 2006. Intrinsic elasticity of a textured transversely isotropic muscovite aggregate: Comparisons to the seismic anisotropy of schists and shales. J. Geophys. Res. Solid Earth 111. https://doi.org/10.1029/2005JB004158

Christidis, G.E., 2008. Validity of the structural formula method for layer charge determination of smectites: A re-evaluation of published data. Appl. Clay Sci. 42, 1–7. https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.02.002

Churakov, S.V., Gimmi, T., 2011. Up-Scaling of Molecular Diffusion Coefficients in Clays: A Two-Step Approach. J. Phys. Chem. C 115, 6703–6714. https://doi.org/10.1021/jp112325n

Churakov, S.V., Gimmi, T., Unruh, T., Van Loon, L.R., Juranyi, F., 2014. Resolving diffusion in clay minerals at different time scales: Combination of experimental and modeling approaches. Appl. Clay Sci., Clay Science & Technology (XV International Clay Conference) 96, 36–44. https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.04.030

Claret, F., 2001. Caractérisation structurale des transitions minéralogiques dans les formations argileuses: Contrôles et implications géochimiques des processus d'illitisation. Cas particulier d'une perturbation alcaline dans le Callovo-Oxfordien-Laboratoire souterrain Meuse-Haute Marne.

Claret, F., Sakharov, B.A., Drits, V.A., Velde, B., Meunier, A., Griffault, L., Lanson, B., 2004. Clay minerals in the Meuse-Haute Marne underground laboratory (France): Possible influence of organic matter on clay mineral evolution. Clays Clay Miner. 52, 515–532.

Coelho, D., Thovert, J.-F., Adler, P., 1997. Geometrical and transport properties of random packings of spheres and aspherical particles. Phys. Rev. E 55, 1959–1978. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.55.1959

Cotts, R.M., Hoch, M.J.R., Sun, T., Markert, J.T., 1989. Pulsed field gradient stimulated echo methods for improved NMR diffusion measurements in heterogeneous systems. J. Magn. Reson. 1969 83, 252–266. https://doi.org/10.1016/0022-2364(89)90189-3

Crank, J., 1975. The mathematics of diffusion 2nd Edition. Oxf. Sci. Publ. 32.

Cygan, R., Greathouse, J., Heinz, H., Kalinichev, A., 2009. Molecular models and simulations of layered materials. J. Mater. Chem. 19, 2470–2481. https://doi.org/10.1039/B819076C

Czurda, K.A., Wagner, J.-F., 1991. Cation transport and retardation processes in view of the toxic waste deposition problem in clay rocks and clay liner encapsulation. Eng. Geol. 30, 103–113. https://doi.org/10.1016/0013-7952(91)90037-L

Dabat, T., Mazurier, A., Hubert, F., Tertre, E., Grégoire, B., Dazas, B., Ferrage, E., 2018. Mesoscale Anisotropy in Porous Media Made of Clay Minerals. A Numerical Study Constrained by Experimental Data. Materials 11. https://doi.org/10.3390/ma11101972

Davidson, P., Petermann, D., Levelut, A., 1995. The measurement of the nematic order-parameter by X-ray scattering reconsidered. J. Phys. II 5, 113–131.

Day, D.T., Gilpin, J.E., 1909. The Changes in Crude Petroleum Effected by Diffusion through Clay. Ind. Eng. Chem. 1, 449–455.

Dazas, B., Lanson, B., Breu, J., Robert, J.-L., Pelletier, M., Ferrage, E., 2013. Smectite fluorination and its impact on interlayer water content and structure: A way to fine tune the hydrophilicity of clay surfaces? Microporous Mesoporous Mater. 181, 233–247.

De La Calle, C., Suquet, H., Dubernat, J., Pezerat, H., 1978. Mode d'empilement des feuillets dans les vermiculites hydratées à 'deux couches.' Clay Miner. 13, 275–297. https://doi.org/10.1180/claymin.1978.013.3.04

De La Calle, C., Suquet, H., Pezerat, H., 1985. Vermiculites hydratées à une couche. Clay Miner. 20, 221–230.

De Volder, M.F.L., Tawfick, S.H., Baughman, R.H., Hart, A.J., 2013. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. Science 339, 535. https://doi.org/10.1126/science.1222453

Delville, A., Laszlo, P., 1990. The origin of the swelling of clays by water. Langmuir 6, 1289–1294. https://doi.org/10.1021/la00097a017

Delville, Alfred., 1991. Modeling the clay-water interface. Langmuir 7, 547–555. https://doi.org/10.1021/la00051a022

De Marsily, G., Gonçalvès, J., Violette, S., Castro, M.-C., 2002. Migration mechanisms of radionuclides from a clay repository toward adjacent aquifers and the surface. Comptes Rendus Phys. 3, 945–959. https://doi.org/10.1016/S1631-0705(02)01385-3

Descostes, M., Blin, V., Bazer-Bachi, F., Meier, P., Grenut, B., Radwan, J., Schlegel, M.L., Buschaert, S., Coelho, D., Tevissen, E., 2008. Diffusion of anionic species in Callovo-Oxfordian argillites and Oxfordian limestones (Meuse/Haute–Marne, France). Appl. Geochem. 23, 655–677. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.11.003

Devineau, K., Bihannic, I., Michot, L., Villiéras, F., Masrouri, F., Cuisinier, O., Fragneto, G., Michau, N., 2006. In situ neutron diffraction analysis of the influence of geometric confinement on crystalline swelling of montmorillonite. Appl. Clay Sci. 31, 76–84.

Dias, N.M., Gonçalves, D., Leite, W.C., Brinatti, A.M., Saab, S.C., Pires, L.F., 2013. Morphological characterization of soil clay fraction in nanometric scale. Powder Technol. 241, 36–42. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.03.006

Dzene, L., Ferrage, E., Viennet, J.-C., Tertre, E., Hubert, F., 2017. Crystal structure control of aluminized clay minerals on the mobility of caesium in contaminated soil environments. Sci. Rep. 7, 43187.

Ebrahimi, D., Pellenq, R.J.-M., Whittle, A.J., 2016. Mesoscale simulation of clay aggregate formation and mechanical properties. Granul. Matter 18, 49. https://doi.org/10.1007/s10035-016-0655-8

Fauchille, A., 2015. Déterminismes microstructuraux et minéralogiques de la fissuration hydrique dans les argilites de Tournemire : apports couples de la pétrographie quantitative et de la corrélation d'images numériques.

Faurel, M., 2012. Conception et mise en place d'expériences de diffusion de l'eau et de solutés dans des milieux poreux modèles d'argiles gonflantes.

Ferrage, E., Lanson, B., Michot, L.J., Robert, J.-L., 2010. Hydration Properties and Interlayer Organization of Water and Ions in Synthetic Na-Smectite with Tetrahedral Layer Charge. Part 1. Results from X-ray Diffraction Profile Modeling. J. Phys. Chem. C 114, 4515–4526. https://doi.org/10.1021/jp909860p

Ferrage, E., Vidal, O., Mosser-Ruck, R., Cathelineau, M., Cuadros, J., 2011. A reinvestigation of smectite illitization in experimental hydrothermal conditions: Results from X-ray diffraction and transmission electron microscopy. Am. Mineral. 96, 207–223. https://doi.org/10.2138/am.2011.3587

Ferrage, E., Hubert, F., Tertre, E., Delville, A., Michot, L.J., Levitz, P., 2015. Modeling the arrangement of particles in natural swelling-clay porous media using three-dimensional packing of elliptic disks. Phys. Rev. E 91, 062210. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.91.062210

Ferrage, E., 2016. Investigation of the interlayer organization of water and ions in smectite from the combined use of diffraction experiments and molecular simulations. A review of methodology, applications, and perspectives. Clays Clay Miner. 64, 348–373.

Ferrage, E., Hubert, F., Baronnet, A., Grauby, O., Tertre, E., Delville, A., Bihannic, I., Prêt, D., Michot, L.J., Levitz, P., 2018. Influence of crystal structure defects on the small-angle neutron scattering/diffraction patterns of clay-rich porous media. J. Appl. Crystallogr. 51.

Gaboreau, S., Robinet, J.-C., Pret, D., 2016. Optimization of pore-network characterization of a compacted clay material by TEM and FIB/SEM imaging. Microporous Mesoporous Mater. 224, 116–128. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.035

García-Gutiérrez, M., Cormenzana, J.L., Missana, T., Mingarro, M., Martín, P.L., 2006. Large-scale laboratory diffusion experiments in clay rocks. Phys. Chem. Earth Parts ABC, MIGRATION 2005, The 10th international conference on the chemistry and migration of actinides and fission products in the geosphere 31, 523–530. https://doi.org/10.1016/j.pce.2006.04.004

Gélinas, V., Vidal, D., 2010. Determination of particle shape distribution of clay using an automated AFM image analysis method. Powder Technol. 203, 254–264. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.05.016

Glaus, M.A., Baeyens, B., Bradbury, M.H., Jakob, A., Van Loon, L.R., Yaroshchuk, A., 2007. Diffusion of 22Na and 85Sr in montmorillonite: Evidence of interlayer diffusion being the dominant pathway at high compaction. Environ. Sci. Technol. 41, 478–485.

Glaus, M.A., Rossé, R., Van Loon, L.R., Yaroshchuk, A.E., 2008. Tracer diffusion in sintered stainless steel filters: measurement of effective diffusion coefficients and implications for diffusion studies with compacted clays. Clays Clay Miner. 56, 677–685.

Glaus, M.A., Frick, S., Rossé, R., Van Loon, L.R., 2010. Comparative study of tracer diffusion of HTO, 22Na+ and 36Cl− in compacted kaolinite, illite and montmorillonite. Geochim. Cosmochim. Acta 74, 1999–2010.

Glaus, M.A., Birgersson, M., Karnland, O., Van Loon, L.R., 2013. Seeming Steady-State Uphill Diffusion of 22Na+ in Compacted Montmorillonite. Environ. Sci. Technol. 47, 11522–11527. https://doi.org/10.1021/es401968c

Gonçalvès, J., Violette, S., Wendling, J., 2004. Analytical and numerical solutions for alternative overpressuring processes: Application to the Callovo-Oxfordian sedimentary sequence in the Paris basin, France. J. Geophys. Res. Solid Earth 109.

González Sánchez, F., Van Loon, L.R., Gimmi, T., Jakob, A., Glaus, M.A., Diamond, L.W., 2008. Self-diffusion of water and its dependence on temperature and ionic strength in highly compacted montmorillonite, illite and kaolinite. Appl. Geochem. 23, 3840–3851.

Greathouse, J.A., Hart, D.B., Bowers, G.M., Kirkpatrick, R.J., Cygan, R.T., 2015. Molecular Simulation of Structure and Diffusion at Smectite–Water Interfaces: Using Expanded Clay Interlayers as Model Nanopores. J. Phys. Chem. C 119, 17126–17136. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03314

Gu, X., Sun, J., Evans, L.J., 2014. The development of a multi-surface soil speciation model for Cd (II) and Pb (II): Comparison of two approaches for metal adsorption to clay fractions. Appl. Geochem. 47, 99–108. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.05.014

Gueutin, P., Altmann, S., Gonçalvès, J., Cosenza, P., Violette, S., 2007. Osmotic interpretation of overpressures from monovalent based triple layer model, in the Callovo-Oxfordian at the Bure site. Phys. Chem. Earth Parts ABC, Clay in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement - Part 1 32, 434–440. https://doi.org/10.1016/j.pce.2005.12.002

Gunsteren, W.F. van, Berendsen, H.J.C., Rullmann, J.A.C., 1981. Stochastic dynamics for molecules with constraints. Mol. Phys. 44, 69–95. https://doi.org/10.1080/00268978100102291

Gusev, A.A., Lusti, H.R., 2001. Rational Design of Nanocomposites for Barrier Applications. Adv. Mater. 13, 1641–1643. https://doi.org/10.1002/1521-4095(200111)13:21<1641::AID-ADMA1641>3.0.CO;2-P

Hahn, E.L., 1950. Spin Echoes. Phys. Rev. 80, 580–594. https://doi.org/10.1103/PhysRev.80.580

Hansen, J.-P., McDonald, I.R., 1990. Theory of Simple Liquids. Elsevier.

Hassan, M.S., Villieras, F., Gaboriaud, F., Razafitianamaharavo, A., 2005. AFM and low-pressure argon adsorption analysis of geometrical properties of phyllosilicates. J. Colloid Interface Sci. 296, 614–623. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.09.028

Hauser, E.A., Reed, C.E., 1937. Studies in Thixotropy. II. The Thixotropic Behavior Structure of Bentonite. J. Phys. Chem. 41, 911–934. https://doi.org/10.1021/j150385a002

Hauser, E.A., 1945. Colloid Chemistry of Clays. Chem. Rev. 37, 287–321. https://doi.org/10.1021/cr60117a004

Heister, K., Kleingeld, P.J., Gustav Loch, J.P., 2005. Quantifying the effect of membrane potential in chemical osmosis across bentonite membranes by virtual short-circuiting. J. Colloid Interface Sci. 286, 294–302. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.044

Hemes, S., Desbois, G., Urai, J.L., Schröppel, B., Schwarz, J.-O., 2015. Multi-scale characterization of porosity in Boom Clay (HADES-level, Mol, Belgium) using a combination of X-ray μ-CT, 2D BIB-SEM and FIB-SEM tomography. Microporous Mesoporous Mater. 208, 1–20. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.01.022

Hendricks, S.B., Fry, W.H., 1930. The results of X-ray and microscopical examinations of soil colloids. Soil Sci. 29, 457.

Hermans, P.H., Platzek, P., 1939. Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose. Kolloid-Z. 88, 68–72. https://doi.org/10.1007/BF01518890

Holmboe, M., Bourg, I.C., 2014. Molecular Dynamics Simulations of Water and Sodium Diffusion in Smectite Interlayer Nanopores as a Function of Pore Size and Temperature. J. Phys. Chem. C 118, 1001–1013. https://doi.org/10.1021/jp408884g

Honorio, T., Brochard, L., Vandamme, M., Lebée, A., 2018. Flexibility of nanolayers and stacks: implications in the nanostructuration of clays. Soft Matter 14, 7354–7367. https://doi.org/10.1039/C8SM01359D

Houben, L., Sadan, M.B., 2011. Refinement procedure for the image alignment in high-resolution electron tomography. Ultramicroscopy 111, 1512–1520. https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2011.06.001

Hubert, F., Caner, L., Meunier, A., Ferrage, E., 2012. Unraveling complex< 2 μm clay mineralogy from soils using X-ray diffraction profile modeling on particle-size sub-fractions: Implications for soil pedogenesis and reactivity. Am. Mineral. 97, 384–398. https://doi.org/10.2138/am.2012.3900

Hubert, F., Bihannic, I., Prêt, D., Tertre, E., Nauleau, B., Pelletier, M., Demé, B., Ferrage, E., 2013. Investigating the anisotropic features of particle orientation in synthetic swelling clay porous media. Clays Clay Miner. 61, 397–415. https://doi.org/10.1346/CCMN.2013.0610501

Humphries, R.L., James, P.G., Luckhurst, G.R., 1972. Molecular field treatment of nematic liquid crystals. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys. 68, 1031–1044. https://doi.org/10.1039/F29726801031

Ito, A., Wagai, R., 2017. Global distribution of clay-size minerals on land surface for biogeochemical and climatological studies. Sci. Data 4, 170103.

Iversen, N., Jørgensen, B.B., 1993. Diffusion coefficients of sulfate and methane in marine sediments: Influence of porosity. Geochim. Cosmochim. Acta 57, 571–578. https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90368-7

Jacops, E., Volckaert, G., Maes, N., Weetjens, E., Govaerts, J., 2013. Determination of gas diffusion coefficients in saturated porous media: He and CH4 diffusion in Boom Clay. Appl. Clay Sci. 83–84, 217–223. https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.047

Jacops, E., Aertsens, M., Maes, N., Bruggeman, C., Krooss, B., Amann-Hildenbrand, A., Swennen, R., Littke, R., 2017a. Interplay of molecular size and pore network geometry on the diffusion of dissolved gases and HTO in Boom Clay. Appl. Geochem. 76, 182–195. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.11.022

Jacops, E., Aertsens, M., Maes, N., Bruggeman, C., Swennen, R., Krooss, B., Amann-Hildenbrand, A., Littke, R., 2017b. The Dependency of Diffusion Coefficients and Geometric Factor on the Size of the Diffusing Molecule: Observations for Different Clay-Based Materials. Geofluids 2017.

Jacquier, P., Hainos, D., Robinet, J.C., Herbette, M., Grenut, B., Bouchet, A., Ferry, C., 2013. The influence of mineral variability of Callovo-Oxfordian clay rocks on radionuclide transfer properties. Appl. Clay Sci. 83–84, 129–136. https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.07.010

Kampman, N., Busch, A., Bertier, P., Snippe, J., Hangx, S., Pipich, V., Di, Z., Rother, G., Harrington, J.F., Evans, J.P., Maskell, A., Chapman, H.J., Bickle, M.J., 2016. Observational evidence confirms modelling of the long-term integrity of CO_2-reservoir caprocks. Nat. Commun. 7, 12268. https://doi.org/10.1038/ncomms12268

Kanit, T., Forest, S., Galliet, I., Mounoury, V., Jeulin, D., 2003. Determination of the size of the representative volume element for random composites: statistical and numerical approach. Int. J. Solids Struct. 40, 3647–3679. https://doi.org/10.1016/S0020-7683(03)00143-4

Keller, L.M., Seiphoori, A., Gasser, P., Lucas, F., Holzer, L., Ferrari, A., 2014. The Pore Structure of Compacted and Partly Saturated MX-80 Bentonite at Different Dry Densities. Clays Clay Miner. 62, 174–187. https://doi.org/10.1346/CCMN.2014.0620302

Kemper, W.D., Van Schaik, J.C., 1966. Diffusion of Salts in Clay-Water Systems 1. Soil Sci. Soc. Am. J. 30, 534–540. https://doi.org/10.2136/sssaj1966.03615995003000050006x

Kim, J., Furukawa, Y., Dong, H., Newell, S.W., 2005. The effect of microbial Fe (III) reduction on smectite flocculation. Clays Clay Miner. 53, 572–579.

Kimmich, R., 2012. NMR: Tomography, Diffusometry, Relaxometry. Springer Science & Business Media.

Kocks, U.F., Tomé, C.N., Wenk, H.-R., Beaudoin, A.J., 2000. Texture and anisotropy: preferred orientations in polycrystals and their effect on materials properties. Cambridge university press.

Korb, J.-P., 2018. Multiscale nuclear magnetic relaxation dispersion of complex liquids in bulk and confinement. Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 104, 12–55. https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2017.11.001

Labarthet, F.L., Buffeteau, T., Sourisseau, C., 2000. Orientation Distribution Functions in Uniaxial Systems Centered Perpendicularly to a Constraint Direction. Appl. Spectrosc. 54, 699–705. https://doi.org/10.1366/0003702001949951

Lai, T.M., Mortland, M.M., 1968. Cationic Diffusion in Clay Minerals: II. Orientation Effects. Clays Clay Miner. 16, 129–136. https://doi.org/10.1346/CCMN.1968.0160203

Lake, C.B., Rowe, R.K., 2000. Diffusion of sodium and chloride through geosynthetic clay liners. Geotext. Geomembr. 18, 103–131. https://doi.org/10.1016/S0266-1144(99)00023-0

Lee, J.-M., Shackelford, C.D., Benson, C.H., Jo, H.-Y., Edil, T.B., 2005. Correlating index properties and hydraulic conductivity of geosynthetic clay liners. J. Geotech. Geoenvironmental Eng. 131, 1319–1329. https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2005)131:11(1319)

Leroy, P., Revil, A., Coelho, D., 2006. Diffusion of ionic species in bentonite. J. Colloid Interface Sci. 296, 248–255. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.08.034

Leu, L., Georgiadis, A., Blunt, M., Busch, A., Bertier, P., Schweinar, K., Liebi, M., Menzel, A., Ott, H., 2016. Multiscale description of shale pore systems by scanning SAXS and WAXS microscopy. Energy Fuels 30, 10282–10297. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02256

Lutterotti, L., Voltolini, M., Wenk, H.-R., Bandyopadhyay, K., Vanorio, T., 2010. Texture analysis of a turbostratically disordered Ca-montmorillonite. Am. Mineral. 95, 98–103.

Madsen, F., 1998. Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. Clay Miner. 33, 109–129.

Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., Omar, S., Balani, K., 2015. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. Prog. Mater. Sci. 72, 141–337. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001

Maier W., Saupe A., 1958. Eine einfache molekulare Theorie des nematischen kristallinflüssigen Zustandes. Z. Für Naturforschung A 13, 564. https://doi.org/10.1515/zna-1958-0716

Malusis, M.A., Shackelford, C.D., 2002. Coupling Effects during Steady-State Solute Diffusion through a Semipermeable Clay Membrane. Environ. Sci. Technol. 36, 1312–1319. https://doi.org/10.1021/es011130q

Manceau, A., Chateigner, D., Gates, W.P., 1998. Polarized EXAFS, distance-valence least-squares modeling (DVLS), and quantitative texture analysis approaches to the structural refinement of Garfield nontronite. Phys. Chem. Miner. 25, 347–365. https://doi.org/10.1007/s002690050125

Marcos, C., Arguelles, A., Ruíz-Conde, A., Sánchez-Soto, P.J., Blanco, J., 2003. Study of the dehydration process of vermiculites by applying a vacuum pressure: formation of interstratified phases. Mineral. Mag. 67, 1253–1268.

Martinez Casillas, D.C., Longinotti, M.P., Bruno, M.M., Vaca Chávez, F., Acosta, R.H., Corti, H.R., 2018. Diffusion of Water and Electrolytes in Mesoporous Silica with a Wide Range of Pore Sizes. J. Phys. Chem. C 122, 3638–3647.

Méheust, Y., Knudsen, K.D., Fossum, J.O., 2006. Inferring orientation distributions in anisotropic powders of nano-layered crystallites from a single two-dimensional WAXS image. J. Appl. Crystallogr. 39, 661–670. https://doi.org/10.1107/S002188980602766X

Melkior, T., Yahiaoui, S., Thoby, D., Motellier, S., Barthès, V., 2007. Diffusion coefficients of alkaline cations in Bure mudrock. Phys. Chem. Earth Parts ABC, Clay in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement - Part 1 32, 453–462. https://doi.org/10.1016/j.pce.2006.04.035

Melkior, T., Gaucher, E.C., Brouard, C., Yahiaoui, S., Thoby, D., Clinard, C., Ferrage, E., Guyonnet, D., Tournassat, C., Coelho, D., 2009. Na+ and HTO diffusion in compacted bentonite: Effect of surface chemistry and related texture. J. Hydrol. 370, 9–20.

Mermut, Ahmet R, Cano, A.F., 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: chemical analyses of major elements. Clays Clay Miner. 49, 381–386.

Michot, L.J., Bihannic, I., Pelletier, M., Rinnert, E., Robert, J.-L., 2005. Hydration and swelling of synthetic Na-saponites: Influence of layer charge. Am. Mineral. 90, 166–172. https://doi.org/10.2138/am.2005.1600

Michot, L.J., Bihannic, I., Maddi, S., Baravian, C., Levitz, P., Davidson, P., 2008. Sol/Gel and Isotropic/Nematic Transitions in Aqueous Suspensions of Natural Nontronite Clay. Influence of Particle Anisotropy. 1. Features of the I/N Transition. Langmuir 24, 3127–3139. https://doi.org/10.1021/la703506z

Michot, L.J., Ferrage, E., Jiménez-Ruiz, M., Boehm, M., Delville, A., 2012. Anisotropic Features of Water and Ion Dynamics in Synthetic Na- and Ca-Smectites with Tetrahedral Layer Charge. A Combined Quasi-elastic Neutron-Scattering and Molecular Dynamics Simulations Study. J. Phys. Chem. C 116, 16619–16633. https://doi.org/10.1021/jp304715m

Michot, L.J., Paineau, E., Bihannic, I., Maddi, S., Duval, J.F.L., Baravian, C., Davidson, P., Levitz, P., 2016. Isotropic/nematic and sol/gel transitions in aqueous suspensions of size selected nontronite NAu 1. Clay Miner. 48, 663–685. https://doi.org/10.1180/claymin.2013.048.5.01

Mills, R., Lobo, V.M.M., 1989. Self-diffusion in Electrolyte Solutions: A Critical Examination of Data Compiled from the Literature. Elsevier.

Molera, M., Eriksen, T., Jansson, M., 2003. Anion diffusion pathways in bentonite clay compacted to different dry densities. Appl. Clay Sci., Clay Microstructure. Proceedings of a Workshop held in Lund, Sweden, 15-17 October 2002 23, 69–76. https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00088-7

Molera, M., Eriksen, T., 2009. Diffusion of 22Na+, 85Sr2+, 134Cs+ and 57Co2+ in bentonite clay compacted to different densities: experiments and modeling. Radiochim. Acta 90, 753–760. https://doi.org/10.1524/ract.2002.90.9-11_2002.753

Muurinen, A., Olin, M., Uusheimo, K., 1989. Diffusion of Sodium and Copper in Compacted Sodium Bentonite at Room Temperature. MRS Online Proc. Libr. Arch. 176. https://doi.org/10.1557/PROC-176-641

Nakashima, Y., 2001. Pulsed field gradient proton NMR study of the self-diffusion of H2O in montmorillonite gel: Effects of temperature and water fraction. Am. Mineral. 86, 132–138. https://doi.org/10.2138/am-2001-0114

Nakashima, Y., Mitsumori, F., 2005. H2O self-diffusion restricted by clay platelets with immobilized bound H2O layers: PGSE NMR study of water-rich saponite gels. Appl. Clay Sci., EUROCLAY 2003 28, 209–221. https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.01.017

Norrish, K., 1954. The swelling of montmorillonite. Discuss. Faraday Soc. 18, 120–134. https://doi.org/10.1039/DF9541800120

Paineau, E., Krapf, M.-E.M., Amara, M.-S., Matskova, N.V., Dozov, I., Rouzière, S., Thill, A., Launois, P., Davidson, P., 2016. A liquid-crystalline hexagonal columnar phase in highly-dilute suspensions of imogolite nanotubes. Nat. Commun. 7, 10271.

Pan, X.-F., Gao, H.-L., Lu, Y., Wu, C.-Y., Wu, Y.-D., Wang, X.-Y., Pan, Z.-Q., Dong, L., Song, Y.-H., Cong, H.-P., Yu, S.-H., 2018. Transforming ground mica into high-performance biomimetic polymeric mica film. Nat. Commun. 9, 2974. https://doi.org/10.1038/s41467-018-05355-6

Pandey, G.N., Tek, M.R., Katz, D.L., 1974. Diffusion of Fluids Through Porous Media with Implications in Petroleum Geology. AAPG Bull. 58, 291–303.

Parker, B.L., Chapman, S.W., Guilbeault, M.A., 2008. Plume persistence caused by back diffusion from thin clay layers in a sand aquifer following TCE source-zone hydraulic isolation. J. Contam. Hydrol., Partial Source Zone Removal 102, 86–104. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2008.07.003

Perdigón, A.C., Clarke, S.M., Aston, M., 2007. Neutron diffraction study of the orientational order in filter cakes made of kaolinite under laminar and turbulent cross-flow. J. Membr. Sci. 298, 80–91. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.04.002

Perdigon-Aller, A.C., Aston, M., Clarke, S.M., 2005. Preferred orientation in filtercakes of kaolinite. J. Colloid Interface Sci. 290, 155–165. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.04.038

Pichot, V., Badaire, S., Albouy, P.A., Zakri, C., Poulin, P., Launois, P., 2006. Structural and mechanical properties of single-wall carbon nanotube fibers. Phys. Rev. B 74, 245416. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.245416

Podsiadlo, P., Kaushik, A.K., Arruda, E.M., Waas, A.M., Shim, B.S., Xu, J., Nandivada, H., Pumplin, B.G., Lahann, J., Ramamoorthy, A., Kotov, N.A., 2007. Ultrastrong and Stiff Layered Polymer Nanocomposites. Science 318, 80–83. https://doi.org/10.1126/science.1143176

Porion, P., Rodts, S., Al-Mukhtar, M., Faugère, A.-M., Delville, A., 2001. Anisotropy of the solvent self-diffusion tensor as a probe of nematic ordering within dispersions of nanocomposites. Phys. Rev. Lett. 87, 208302.

Porion, P., Mukhtar, M.A., Faugère, A.M., Pellenq, R.J.M., Meyer, S., Delville, A., 2003. Water Self-Diffusion within Nematic Dispersions of Nanocomposites: A Multiscale Analysis of 1H Pulsed Gradient Spin−Echo NMR Measurements. J. Phys. Chem. B 107, 4012–4023. https://doi.org/10.1021/jp022161q

Porion, P., Al-Mukhtar, M., Faugère, A.M., Delville, A., 2004. 23Na Nuclear Magnetic Resonance and 1H Pulsed Gradient Spin−Echo Detection of the Critical Concentration Corresponding to the Isotrope/Nematic Transition within Aqueous Dispersions of Charged Anisotropic Nanoparticles. J. Phys. Chem. B 108, 10825–10831. https://doi.org/10.1021/jp049617j

Porion, P., Faugère, A.M., Delville, A., 2008. 1H and 7Li NMR Pulsed Gradient Spin Echo Measurements and Multiscale Modeling of the Water and Ionic Mobility within

Aqueous Dispersions of Charged Anisotropic Nanoparticles. J. Phys. Chem. C 112, 11893–11900. https://doi.org/10.1021/jp802928n

Porion, P., Ferrage, E., Hubert, F., Tertre, E., Dabat, T., Faugère, A.M., Condé, F., Warmont, F., Delville, A., 2018. Water Mobility within Compacted Clay Samples: Multi-Scale Analysis Exploiting 1H NMR Pulsed Gradient Spin Echo and Magnetic Resonance Imaging of Water Density Profiles. ACS Omega 3, 7399–7406.

Pouclet, A., Álvaro, J.J., Bardintzeff, J.-M., Imaz, A.G., Monceret, E., Vizcaïno, D., 2017. Cambrian–early Ordovician volcanism across the South Armorican and Occitan domains of the Variscan Belt in France: Continental break-up and rifting of the northern Gondwana margin. Geosci. Front. 8, 25–64.

Qazi, S.J.S., Rennie, A.R., Wright, J.P., Cockcroft, J.K., 2010. Alignment of Plate-Like Particles in a Colloidal Dispersion under Flow in a Uniform Pipe Studied by High-Energy X-ray Diffraction. Langmuir 26, 18701–18709. https://doi.org/10.1021/la103537y

Reinholdt, Marc X, Hubert, F., Faurel, M., Tertre, E., Razafitianamaharavo, A., Francius, G., Prêt, D., Petit, S., Béré, E., Pelletier, M., 2013. Morphological properties of vermiculite particles in size-selected fractions obtained by sonication. Appl. Clay Sci. 77, 18–32. https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.03.013

Robinet, J.-C., 2008. Minéralogie, porosité et diffusion des solutés dans l'argilite du Callovo-Oxfordien de Bure (Meuse, Haute-Marne, France) de l'échelle centimétrique à micrométrique.

Robinet, J., Sardini, P., Coelho, D., Parneix, J., Prêt, D., Sammartino, S., Boller, E., Altmann, S., 2012. Effects of mineral distribution at mesoscopic scale on solute diffusion in a clay-rich rock: Example of the Callovo-Oxfordian mudstone (Bure, France). Water Resour. Res. 48.

Roehl, K.E., Czurda, K., 1998. Diffusion and solid speciation of Cd and Pb in clay liners. Appl. Clay Sci. 12, 387–402. https://doi.org/10.1016/S0169-1317(97)00022-7

Rosanne, M., Mammar, N., Koudina, N., Prunet-Foch, B., Thovert, J.-F., Tevissen, E., Adler, P.M., 2003. Transport properties of compact clays: II. Diffusion. J. Colloid Interface Sci. 260, 195–203. https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00240-0

Rotenberg, B., Marry, V., Salanne, M., Jardat, M., Turq, P., 2014. Multiscale modelling of transport in clays from the molecular to the sample scale. Comptes Rendus Geosci. 346, 298–306.

Runge, Anne F, Saavedra, S.S., Mendes, S.B., 2006. Combination of polarized TIRF and ATR spectroscopies for determination of the second and fourth order parameters of molecular orientation in thin films and construction of an orientation distribution based on the maximum entropy method. J. Phys. Chem. B 110, 6721–6731.

Sakharov, B., Drits, V., McCarty, D., Walker, G., 2016. Modeling Powder X-Ray Diffraction Patterns of the Clay Minerals Society Kaolinite Standards: Kga-1, Kga-1b, and Kga-2. Clays Clay Miner. 64, 314–333.

Sammaljärvi, J., Jokelainen, L., Ikonen, J., Siitari-Kauppi, M., 2012. Free radical polymerisation of MMA with thermal initiator in brick and Grimsel granodiorite. Eng. Geol. 135, 52–59.

Sammartino, S., Bouchet, A., Prêt, D., Parneix, J.-C., Tevissen, E., 2003. Spatial distribution of porosity and minerals in clay rocks from the Callovo-Oxfordian formation

(Meuse/Haute-Marne, Eastern France)—implications on ionic species diffusion and rock sorption capability. Appl. Clay Sci., Clay Microstructure. Proceedings of a Workshop held in Lund, Sweden, 15-17 October 2002 23, 157–166. https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00098-X

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.

Savoye, S., Goutelard, F., Beaucaire, C., Charles, Y., Fayette, A., Herbette, M., Larabi, Y., Coelho, D., 2011. Effect of temperature on the containment properties of argillaceous rocks: The case study of Callovo–Oxfordian claystones. J. Contam. Hydrol. 125, 102–112.

Savoye, S., Frasca, B., Grenut, B., Fayette, A., 2012. How mobile is iodide in the Callovo–Oxfordian claystones under experimental conditions close to the in situ ones? J. Contam. Hydrol. 142, 82–92.

Savoye, S., Lefevre, S., Fayette, A., Robinet, J.-C., 2017. Effect of Water Saturation on the Diffusion/Adsorption of 22Na and Cesium onto the Callovo-Oxfordian Claystones. Geofluids 2017.

Schmidt-Mende, L., MacManus-Driscoll, J.L., 2007. ZnO – nanostructures, defects, and devices. Mater. Today 10, 40–48. https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70078-0

Secor, R.B., Radke, C.J., 1985. Spillover of the diffuse double layer on montmorillonite particles. J. Colloid Interface Sci. 103, 237–244. https://doi.org/10.1016/0021-9797(85)90096-7

Shackelford, C.D., 1991. Laboratory diffusion testing for waste disposal — A review. J. Contam. Hydrol. 7, 177–217. https://doi.org/10.1016/0169-7722(91)90028-Y

Sims, M.T., Abbott, L.C., Richardson, R.M., Goodby, J.W., Moore, J.N., 2019. Considerations in the determination of orientational order parameters from X-ray scattering experiments. Liq. Cryst. 46, 11–24. https://doi.org/10.1080/02678292.2018.1455227

Skare, S., Hedehus, M., Moseley, M.E., Li, T.-Q., 2000. Condition Number as a Measure of Noise Performance of Diffusion Tensor Data Acquisition Schemes with MRI. J. Magn. Reson. 147, 340–352. https://doi.org/10.1006/jmre.2000.2209

Skipper, N.T., Refson, K., McConnell, J.D.C., 1989. Computer calculation of water-clay interactions using atomic pair potentials. Clay Miner. 24, 411–425. https://doi.org/10.1180/claymin.1989.024.2.16

Sposito, G., Gupta, V.K., Bhattacharya, R.N., 1979. Foundation theories of solute transport in porous media: a critical review. Adv. Water Resour. 2, 59–68. https://doi.org/10.1016/0309-1708(79)90012-5

Sposito, G., Skipper, N.T., Sutton, R., Park, S., Soper, A.K., Greathouse, J.A., 1999. Surface geochemistry of the clay minerals. Proc. Natl. Acad. Sci. 96, 3358–3364. https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3358

Stejskal, E.O., Tanner, J.E., 1965. Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient. J. Chem. Phys. 42, 288–292. https://doi.org/10.1063/1.1695690

Suuronen, J.-P., Matusewicz, M., Olin, M., Serimaa, R., 2014. X-ray studies on the nano- and microscale anisotropy in compacted clays: Comparison of bentonite and purified

calcium montmorillonite. Appl. Clay Sci. 101, 401–408. https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.08.015

Suzuki, S., Sato, H., Ishidera, T., Fujii, N., 2004. Study on anisotropy of effective diffusion coefficient and activation energy for deuterated water in compacted sodium bentonite. J. Contam. Hydrol. 68, 23–37. https://doi.org/10.1016/S0169-7722(03)00139-6

Takahashi, T., Ohkubo, T., Ikeda, Y., 2006. Montmorillonite alignment induced by magnetic field: Evidence based on the diffusion anisotropy of water molecules. J. Colloid Interface Sci. 299, 198–203. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.01.049

Takahashi, H., Tachi, Y., 2019. 3D-microstructure analysis of compacted Na-and Cs-montmorillonites with nanofocus X-ray computed tomography and correlation with macroscopic transport properties. Appl. Clay Sci. 168, 211–222.

Tchalenko, J., 1968. The evolution of kink-bands and the development of compression textures in sheared clays. Tectonophysics 6, 159–174.

Tertre, E., Delville, A., Prêt, D., Hubert, F., Ferrage, E., 2015. Cation diffusion in the interlayer space of swelling clay minerals–A combined macroscopic and microscopic study. Geochim. Cosmochim. Acta 149, 251–267.

Tertre, E., Savoye, S., Hubert, F., Prêt, D., Dabat, T., Ferrage, E., 2018. Diffusion of Water through the Dual-Porosity Swelling Clay Mineral Vermiculite. Environ. Sci. Technol. 52, 1899–1907.

Tessier, D., Dardaine, M., Beaumont, A., Jaunet, A.M., 2016. Swelling pressure and microstructure of an activated swelling clay with temperature. Clay Miner. 33, 255–267. https://doi.org/10.1180/000985598545615

The Clay Minerals Society [WWW Document], 2018. URL http://www.clays.org/ (accessed 2.18.19).

Tinnacher, R.M., Holmboe, M., Tournassat, C., Bourg, I.C., Davis, J.A., 2016. Ion adsorption and diffusion in smectite: Molecular, pore, and continuum scale views. Geochim. Cosmochim. Acta 177, 130–149. https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.12.010

Tournassat, C., Steefel, C.I., 2015. Ionic Transport in Nano-Porous Clays with Consideration of Electrostatic Effects. Rev. Mineral. Geochem. 80, 287–329. https://doi.org/10.2138/rmg.2015.80.09

Tournassat, C., Bourg, I.C., Holmboe, M., Sposito, G., Steefel, C.I., 2016. Molecular dynamics simulations of anion exclusion in clay interlayer nanopores. Clays Clay Miner. 64, 374–388.

Tyagi, M., Gimmi, T., Churakov, S.V., 2013. Multi-scale micro-structure generation strategy for up-scaling transport in clays. Adv. Water Resour. 59, 181–195. https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2013.06.002

Ullman, W.J., Aller, R.C., 1982. Diffusion coefficients in nearshore marine sediments1. Limnol. Oceanogr. 27, 552–556. https://doi.org/10.4319/lo.1982.27.3.0552

Valentin, C., Bresson, L.-M., 1992. Morphology, genesis and classification of surface crusts in loamy and sandy soils. Geoderma 55, 225–245. https://doi.org/10.1016/0016-7061(92)90085-L

Valleau, J., Diestler, D., Cushman, J., Schoen, M., Hertzner, A., Riley, M., 1991. Comment on: Adsorption and diffusion at rough surfaces. A comparison of statistical mechanics, molecular dynamics, and kinetic theory. J. Chem. Phys. 95, 6194–6195.

Van der Waarden, M., Groenewoud, W.M., Bridié, A.L.A.M., 1977. Transport of mineral oil components to groundwater—II influence of lime, clay and organic soil components on the rate of transport. Water Res. 11, 359–365. https://doi.org/10.1016/0043-1354(77)90023-9

Van Loon, L.R., Soler, J.M., Jakob, A., Bradbury, M.H., 2003. Effect of confining pressure on the diffusion of HTO, 36Cl− and 125I− in a layered argillaceous rock (Opalinus Clay): diffusion perpendicular to the fabric. Appl. Geochem. 18, 1653–1662. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00047-7

Van Loon, L.R., Soler, J.M., Müller, W., Bradbury, M.H., 2004. Anisotropic diffusion in layered argillaceous rocks: a case study with Opalinus Clay. Environ. Sci. Technol. 38, 5721–5728. https://doi.org/10.1021/es049937g

Van Loon, L., Jackob, A., 2005. Evidence for a Second Transport Porosity for the Diffusion of Tritiated Water (HTO) in a Sedimentary Rock (Opalinus Clay - OPA): Application of Through- and Out-Diffusion Techniques. Transp. Porous Media 61, 193–214. https://doi.org/10.1007/s11242-004-7464-y

Van Loon, L.R., Mibus, J., 2015. A modified version of Archie's law to estimate effective diffusion coefficients of radionuclides in argillaceous rocks and its application in safety analysis studies. Appl. Geochem. 59, 85–94. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.04.002

Van Schaik, J.C., Kemper, W.D., 1966. Chloride Diffusion in Clay-Water Systems 1. Soil Sci. Soc. Am. J. 30, 22–25. https://doi.org/10.2136/sssaj1966.03615995003000010014x

VandenBygaart, A.J., Protz, R., 1999. The representative elementary area (REA) in studies of quantitative soil micromorphology. Geoderma 89, 333–346. https://doi.org/10.1016/S0016-7061(98)00089-5

Vasseur, G., Djeran-Maigre, I., Grunberger, D., Rousset, G., Tessier, D., Velde, B., 1995. Evolution of structural and physical parameters of clays during experimental compaction. Mar. Pet. Geol. 12, 941–954. https://doi.org/10.1016/0264-8172(95)98857-2

Vik, B., Bastesen, E., Skauge, A., 2013. Evaluation of representative elementary volume for a vuggy carbonate rock—Part: Porosity, permeability, and dispersivity. J. Pet. Sci. Eng. 112, 36–47. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.03.029

Viscosity of Water – Anton Paar Wiki [WWW Document], n.d. . Anton Paar. URL https://wiki.anton-paar.com/en/water/ (accessed 5.14.19).

Voltolini, M., Wenk, H., Mondol, N., Bjørlykke, K., Jahren, J., 2008. Anisotropy of experimentally compressed kaolinite-illite-quartz mixtures. GEOPHYSICS 74, D13–D23. https://doi.org/10.1190/1.3002557

Wang, Q., Mynar, J.L., Yoshida, M., Lee, E., Lee, M., Okuro, K., Kinbara, K., Aida, T., 2010. High-water-content mouldable hydrogels by mixing clay and a dendritic molecular binder. Nature 463, 339–343. https://doi.org/10.1038/nature08693

Watson, G.S., 1966. The Statistics of Orientation Data. J. Geol. 74, 786–797. https://doi.org/10.1086/627211

Weissberg, H.L., 1963. Effective Diffusion Coefficient in Porous Media. J. Appl. Phys. 34, 2636–2639. https://doi.org/10.1063/1.1729783

Wenk, H.-R., Voltolini, M., Mazurek, M., Van Loon, L.R., Vinsot, A., 2008. Preferred orientations and anisotropy in shales: Callovo-Oxfordian shale (France) and opalinus clay (Switzerland). Clays Clay Miner. 56, 285–306. https://doi.org/10.1346/CCMN.2008.0560301

Wenk, H.-R., Kanitpanyacharoen, W., Voltolini, M., 2010. Preferred orientation of phyllosilicates: Comparison of fault gouge, shale and schist. J. Struct. Geol. 32, 478–489.

Wenk, H-R, Vasin, R., 2017. Preferred orientation patterns of phyllosilicates in surface clays. Clays Clay Miner. 65, 329–341.

Xie, X., Li, Y., Liu, Z.-Q., Haruta, M., Shen, W., 2009. Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co3O4 nanorods. Nature 458, 746.

Zhai, Z., Wang, X., Jin, X., Sun, L., Li, J., Cao, D., 2014. Adsorption and Diffusion of Shale Gas Reservoirs in Modeled Clay Minerals at Different Geological Depths. Energy Fuels 28, 7467–7473. https://doi.org/10.1021/ef5023434

Zhang, R., 1996. Applied Contaminant Transport Modeling: Theory and Practice. J. Environ. Qual. 25, 927–927. https://doi.org/10.2134/jeq1996.00472425002500040045x

Zhang, S., Tullis, T.E., Scruggs, V.J., 1999. Permeability anisotropy and pressure dependency of permeability in experimentally sheared gouge materials. J. Struct. Geol. 21, 795–806. https://doi.org/10.1016/S0191-8141(99)00080-2

Zhang, Y., He, X., Ouyang, J., Yang, H., 2013. Palladium nanoparticles deposited on silanized halloysite nanotubes: synthesis, characterization and enhanced catalytic property. Sci. Rep. 3, 2948.

Annexe 1 :

Article IV : Tertre, E., Savoye, S., Hubert, F., Prêt, D., Dabat, T., Ferrage, E., 2018. Diffusion of Water through the Dual-Porosity Swelling Clay Mineral Vermiculite. Environ. Sci. Technol. 52, 1899–1907.

DOI: 10.1021/acs.est.7b05343

Annexe 2 :

Article V : Porion, P., Ferrage, E., Hubert, F., Tertre, E., Dabat, T., Faugère, A.M., Condé, F., Warmont, F., Delville, A., 2018. Water Mobility within Compacted Clay Samples: Multi-Scale Analysis Exploiting 1H NMR Pulsed Gradient Spin Echo and Magnetic Resonance Imaging of Water Density Profiles. ACS Omega 3, 7399–7406.

DOI: 10.1021/acsomega.8b01083

This is an open access article published under an ACS AuthorChoice License, which permits copying and redistribution of the article or any adaptations for non-commercial purposes.

ACS OMEGA

Article

Cite This: ACS Omega 2018, 3, 7399−7406

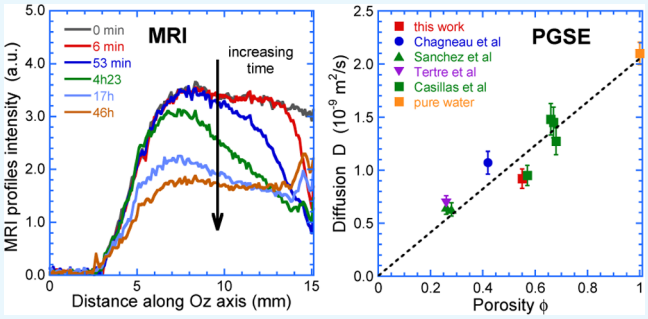
Water Mobility within Compacted Clay Samples: Multi-Scale Analysis Exploiting ^{1}H NMR Pulsed Gradient Spin Echo and Magnetic Resonance Imaging of Water Density Profiles

Patrice Porion,*[,†] Eric Ferrage,[‡] Fabien Hubert,[‡] Emmanuel Tertre,[‡] Thomas Dabat,[‡] Anne Marie Faugère,[†] Fatou Condé,[†] Fabienne Warmont,[†] and Alfred Delville*[,†]

[†]Interfaces, Confinement, Materiaux et Nanostructures, ICMN, UMR 7374, CNRS-Université d'Orléans, 45071 Orléans Cedex 02, France

[‡]IC2MP, Equipe HydrASA, UMR 7285, CNRS-Université de Poitiers, 5 rue A. Turpain, TSA-51106, 86073 Poitiers Cedex 9, France

ABSTRACT: ^{1}H NMR pulsed gradient spin echo attenuation and water density profile analysis by magnetic resonance imaging are both used to determine the mobility of water molecules confined within a porous network of compacted kaolinite clay sample (total porosity of ∼50%). These two complementary experimental procedures efficiently probe molecular diffusion within time scales varying between milliseconds and few hours, filling the gap between the time scale of diffusion dynamics measured by traditional quasi elastic neutron scattering and through-diffusion methods. Furthermore, magnetic resonance imaging is a nondestructive investigation tool that is able to assess the effect of the local structure on the macroscopic mobility of the diffusing probe.



I. INTRODUCTION

Clay minerals are ubiquitous at the surface of the earth and play important roles in a large variety of environmental applications, including pollutant retention[1−5] and nuclear waste storing,[6,7] by exploiting their physicochemical properties (low hydraulic conductivity,[6] large anisotropy,[8] high specific surface[9] and adsorbing power,[1,2,4,10] ionic exchange capacity[9]). In this context, numerous studies have been performed to determine the mobility of water molecules[9,11−22] and ions[16,22−29] confined within the complex porous network of dense clay samples. For this purpose, quasi elastic neutron scattering[13,18,19] (QENS) and through-diffusion[17,21,28,30,31] measurements are the two complementary approaches generally used to quantify the mobility of water molecules confined within the clay porous network. While QENS is an ideal probe of local water motions performed during a limited diffusion period (less than 1 ns), through-diffusion experiment probes macroscopic displacements of confined fluids at a time scale larger than a few minutes. Because of the multi-scale organization of clay aggregates within the dense samples, it appears useful to investigate fluid mobility at intermediate time scales. Such investigations are necessary to efficiently relate the apparent macroscopic mobility of the confined fluid to the organization of the clay sample. For this purpose, we investigate the potentialities of the two applications of NMR, i.e., measurement of the water self-diffusion tensor by using pulsed gradient spin echo (PGSE) attenuation[11,12,16,24,32−37] and analysis of time evolution of water density profiles by exploiting magnetic resonance imaging[33,38] (MRI). This approach contributes significantly to characterize the multi-scale mobility of confined water molecules because PGSE-NMR adequately probes diffusion times larger than 1 ms, whereas diffusion times larger than a few seconds are easily investigated by MRI, thus filling the above-mentioned gap between the time scales investigated by QENS and through-diffusion experiments. Previous studies have demonstrated the applicability of PGSE-NMR[11,12] and MRI[39,40] to investigate the mobility of water molecules within aqueous dispersions and dense pastes of synthetic minerals. The application of the same NMR experiments for dense clay samples is never obvious because of the presence of iron within natural clay particles, strongly enhancing the NMR relaxation[14] of the nuclear magnetization pertaining to the protons of the confined water molecules. To settle this question, we selected natural clay (kaolinite) whose composition[17] (0.039 iron per unit cell) and size distribution[8] were already characterized. Furthermore, by contrast with other natural clays (like montmorillonite), kaolinite (like illite) is a nonswelling clay mineral, thus avoiding the occurrence of some interlayer porosity after saturation of the clay sample by water molecules. As a consequence, the porous network accessible to water molecules is limited to interparticle porosity.

Received: May 24, 2018
Accepted: June 20, 2018
Published: July 6, 2018

Downloaded via 195.220.223.244 on September 27, 2018 at 09:39:04 (UTC).
See https://pubs.acs.org/sharingguidelines for options on how to legitimately share published articles.

© 2018 American Chemical Society

DOI: 10.1021/acsomega.8b01083
ACS Omega 2018, 3, 7399−7406

In this study, ^{1}H PGSE-NMR attenuation measurement is first used to determine the components of the tensor describing the water self-diffusion within the water-saturated sample of kaolinite. MRI is then used to determine the water concentration profiles after the addition of a controlled amount of heavy water on the top of the water-saturated clay sample. The exchange between the added heavy water and initially confined water molecules is quantified by integrating the water concentration profiles whose asymptotic limit may be used to determine the porosity of the clay sample. Numerical modeling performed by Brownian dynamics (BD)[41] is finally used to interpret the observed exchange kinetics on the basis of the clay sample porosity and the longitudinal component of the water self-diffusion tensor previously measured by PGSE-NMR, thus demonstrating the agreement between both experimental procedures.

II. MATERIALS AND METHODS

II.1. Sample Preparation. The kaolinite clay sample (i.e., KGa-2 kaolinite reference from the Source Clay Repository of The Clay Minerals Society) was used to prepare a cylindrical compacted clay sample (diameter 6.5 mm, height 12.3 mm) for NMR measurements. For this purpose, the original kaolinite sample was Na saturated using three saturation cycles in a 1 mol/L NaCl solution, washed in distilled water, and dried at room conditions. The obtained powder was then placed within a poly(tetrafluoroethylene) (Teflon) cylinder fitting the size of the NMR detection coil and underwent a uniaxial compression to reach a porosity ϕ value close to ∼0.5. Information on the chemical composition and properties of the kaolinite sample are available in the literature.[8] Transmission electron microscopy (TEM) images (see Figure 1a,b) are recorded after the dispersion of the sample into ethanol to illustrate the size distribution of the stacks composed of individual clay platelets. The porosity of the dry clay sample (ϕ = 0.52) is determined by helium pycnometry, corresponding to an average grain density of 2.75 g/cm^3. The PGSE-NMR experiments are first performed with the water-saturated clay sample. The kinetics of the water/heavy water exchange is determined by ^{1}H MRI profile analysis after the addition of 0.23 mL of D_2O on the top of the hydrated clay sample. The compactness of the clay sample was obtained by uniaxial compression to reach the same porosity ($\phi \sim 0.5$). The clay sediment is carefully saturated by water and equilibrated during 2−3 days before performing PGSE measurements. However, no boundary condition is applied to the sediment after compression. As a consequence, the porosity of the clay sample must be determined independently by helium pycnometry for the dry sample and after hydration by MRI. Some difference is expected to occur because no boundary is applied to restrict the swelling of the clay sample.

II.2. ^{1}H NMR Measurements. NMR measurements were performed using a Bruker DSX100 Bruker spectrometer with a static field of 2.35 T and equipped with a saddle detection coil. A typical pulse duration of 5 μs is required for transferring the equilibrium longitudinal magnetization into the detection plane perpendicular to the static magnetic field B_0 (also called $\pi/2$ pulse). Figure 2 illustrates the pulse sequence used to perform the PGSE-NMR attenuation measurements.[32,33] The encoding of transverse magnetization is performed by a pulse sequence composed of an initial $\pi/2$ pulse used to create transverse magnetization, a set of bipolar field gradients (duration δ, strength G) applied along any desired direction,

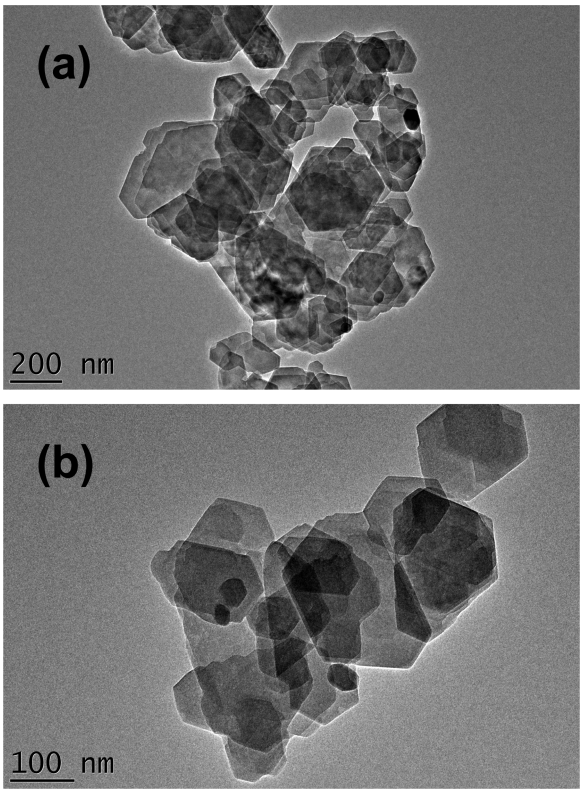


Figure 1. (a, b) TEM images of the dispersed kaolinite sample at two different magnifications.

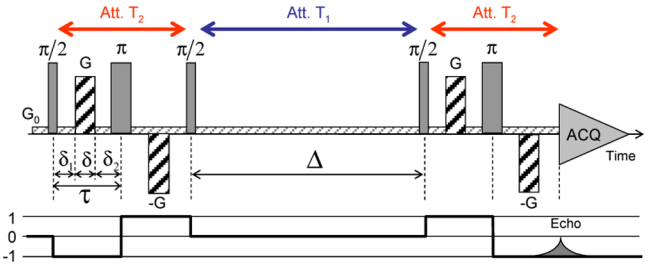


Figure 2. Schematic view of the pulse sequence used to perform pulsed gradient spin echo (PGSE-NMR) attenuation measurements. Details on the time delays, pulse durations, and strength of the magnetic field gradients are given in the text (see Section II.2).

and a final $\pi/2$ pulse to transfer back magnetization in the longitudinal direction. After the evolution period (Δ), transverse magnetization is refocused by using a pulse sequence similar to the encoding one, but with opposite field gradients. NMR relaxation times are critical parameters limiting the feasibility of this PGSE-NMR experiment. Because of the paramagnetic impurities[17] (iron) present in the atomic network of kaolinite, the NMR relaxation time of the longitudinal magnetization of the confined water molecules (T_1 = 0.053 s) is fifty times smaller[14] than that of bulk water ($T_1 = T_2 \approx 3$ s). Furthermore, the transverse relaxation time of the same confined water molecules ($T_2 = 1.2 \times 10^{-3}$ s) is again reduced by more than 1 order of magnitude because confinement[42−45] is responsible for large differences between the NMR relaxation rates of liquids ($T_2 < T_1$). The purpose of the stimulated echo[32,33] used in our PGSE-NMR experiment is to transfer the transverse magnetization encoded by the first set of pulsed gradient into the longitudinal direction parallel to

DOI: 10.1021/acsomega.8b01083
ACS Omega 2018, 3, 7399−7406

the static magnetic field B_0. As illustrated in Figure 2, the stimulated echo allows them to probe the mobility of the confined water molecules during roughly 150 ms since the longitudinal magnetization becomes negligible after the diffusion time $\Delta_{max} \sim 3T_1$. Another limitation arises from the time required to build the field gradients (typically 60 μs). As a consequence, the duration (4τ = 3.04 ms) of the coding and refocusing pulse sequences (see Figure 2) reaches milliseconds (i.e., the order of magnitude of the transverse relaxation rate T_2), leading to important attenuation of the NMR magnetization according to the exponential law $\exp(-4\tau/T_2) = 0.08$. Finally, the intensity of the NMR signal varies according to the relationship[32,33]

$$E(\vec{G}, \Delta) = C^{te} \exp\left[-4\pi^2 q^2 \vec{e}_G^{\,T} \mathbf{D} \vec{e}_G \left(\Delta + \frac{3}{2}\tau - \frac{\delta}{6}\right) - \frac{4\tau}{T_2} - \frac{\Delta}{T_1}\right] \quad (1)$$

where, $q = \gamma\delta G/\pi$, γ is the gyromagnetic ratio (2.6752×10^8 rad/s for ^{1}H), G is the strength of the field gradient (see Figure 2) and $\vec{e}_G$ its director, $\mathbf{D}$ is the self-diffusion tensor, and δ, Δ, and τ are time delays illustrated in Figure 2. Since our PGSE-NMR echo attenuations are recorded for a unique set of time delays (δ = 500 μs, Δ = 20 ms, and τ = 760 μs), the components of the self-diffusion tensor are obtained by fitting the attenuation of the NMR signal measured for a set of strengths of the field gradient G according to a Gaussian propagator[33]

$$E(\vec{G}, \Delta) = E(0, \Delta) \exp\left[-4\pi^2 q^2 \vec{e}_G^{\,T} \mathbf{D} \vec{e}_G \left(\Delta + \frac{3}{2}\tau - \frac{\delta}{6}\right)\right] \quad (2)$$

This Gaussian propagator of self-diffusion[33] is equivalent to the intermediate scattering function[46] probed by neutron scattering experiments (QENS). The maximum resolution of spatial domains probed by these PGSE-NMR measurements is given by the maximum strength of the magnetic field gradient[33] (G_{max} = 1.6 T/m)

$$\text{resolution}_{max} = \frac{1}{q_{max}} = \frac{\pi}{\gamma\delta G_{max}} \approx 15\ \mu\text{m} \quad (3)$$

where, q is equivalent to the wave vectors probed by QENS.

^{1}H magnetic resonance imaging is also used to study the exchange between the initially confined water molecules and excess bulk heavy water added to the saturated clay samples. Figure 3 illustrates the pulse sequence used for these MRI experiments.[33] After an initial $\pi/2$ excitation pulse, a magnetic field gradient (noted G_Z) is applied during the time period $\delta/2$ along the vertical direction (O_z) corresponding to the cylindrical axis of the clay sample. Inversion pulse (noted π) is then applied and the same field gradient G_Z is applied during the evolution time δ = 2.56 ms with a simultaneous acquisition of the NMR signal. This sequence is selected to generate an echo of the NMR signal after the evolution period $\delta/2$, leading again to a noticeable attenuation ($\exp(-\delta/(2T_2)) \approx 0.34$) of the NMR signal pertaining to the confined water molecules without significantly altering the NMR intensity of free water (see T_2 values reported above). Our MRI measurements were performed for an evolution period δ composed of 256 elementary time steps of 10 μs. As the time domain is used to sample the NMR signal, the corresponding frequency domain obtained by Fourier transform is also composed of 256 elementary frequency steps. As a consequence, the resulting longitudinal MRI profiles are digitalized into 256 superposed sheets. To easily investigate the water molecules located in the hydrated clay sample (length L_1 = 12.3 mm) and the amount of added heavy water (length L_2 = 7 mm), we want to probe a total sample length of 25 mm, leading to a spatial resolution of 97.7 μm (since resolution = 25/256 mm). This spatial resolution corresponds to a wave vector q of 1.024×10^4 m^{-1} obtained by applying a magnetic field gradient of 0.094 T/m (see eq 3).

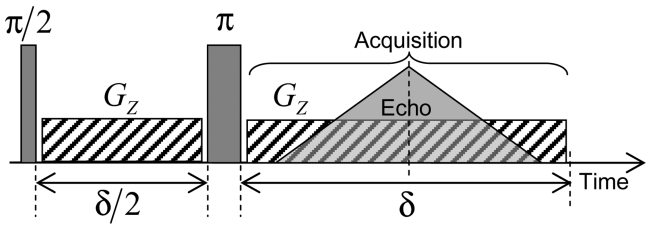


Figure 3. Schematic view of the pulse sequence used to perform magnetic resonance imaging (MRI) of the water concentration profiles inside the compacted kaolinite clay sample (see text Section II.2).

II.3. Numerical Simulations. Numerical simulations of Brownian dynamics[41] (BD) are used to analyze the macroscopic exchange between the water molecules initially confined within the clay sample and the added heavy water as investigated by profile analysis obtained by ^{1}H MRI. To our knowledge, determination of water diffusivity by direct analysis of the time evolution of the water concentration profiles is not possible. For this reason, we proceeded to numerical simulations of BD to perform a quantitative comparison between the experimental and numerical data, thus extending to hours the time-scale initially probed by PGSE-NMR spectroscopy (typically a few milliseconds). For this purpose, N_1 H_2O molecular probes (N_1 = 386 571) are uniformly distributed within an ideal parallelepiped (longitudinal length L_1 = 12.3 mm, section S_1 = 13.75 mm^2) in contact through its upper surface with another parallelepiped (longitudinal length L_2 = 7 mm, section S_1 = 25 mm^2) containing N_2 D_2O molecular probes (N_2 = 400 000). These dimensions and water contents have been selected to reproduce the volumetric ratios between the diffusing spaces inside the clay sample (labeled 1) and the added bulk water (labeled 2). The self-diffusion coefficients of both water and heavy water molecules are set equal to the value determined by ^{1}H PGSE-NMR attenuation measurements, whereas their values in bulk water are set equal to 2.1×10^{-9} m^2/s, in agreement with the available experimental data. Simple reflecting conditions are applied when a molecular probe hits any wall of the simulation cell except for the surface connecting the two independent sub-volumes: when a probe, initially diffusing in the cell corresponding to the clay sample (labeled 1), hits the separating surface, its transfer to the cell labeled 2 is always considered. By contrast, a molecular probe initially diffusing in the cell corresponding to bulk water (labeled 2) and hitting the separating surface will be considered to potentially transfer to the clay sample with a probability equal to the porosity of the clay sample. Adequately formulating the condition for accepting these potential transfers between the two sub-cells is the only difficulty for modeling such water exchange between

DOI: 10.1021/acsomega.8b01083
ACS Omega 2018, 3, 7399−7406

the two sub-cells with different sizes, water concentrations, and mobilities. An interesting suggestion was the use of detailed balance conditions.[47] Unfortunately, such a procedure is valid only for describing stationary states.[47] By contrast, our problem is typically a transient dynamical process for which detailed balance condition becomes inadequate. For this purpose, we selected to use a systematic control, at each step of the BD iteration, of the water flux across the separating interface between the two sub-cells. We simply impose that the total number of H_2O and D_2O molecules leaving a given sub-cell must be perfectly compensated by the same number of H_2O and D_2O molecules leaving the other sub-cell. Such condition corresponds to some extension, at the microscopic scale, of the macroscopic incompressibility of liquid water. An equivalent procedure was already used to describe by Brownian dynamics the ionic exchange[28] between ions confined within clay interlayers and freely diffusing in aqueous solution.

The displacement of the molecular probes (labeled i) is described by the Langevin equation[41]

$$m_i \frac{d\vec{v}_i(t)}{dt} = -m_i \xi_i \vec{v}_i(t) + \vec{R}_i(t) \quad (4)$$

where, m_i and ξ_i are respectively the molecular mass and friction coefficient, and $\vec{R}_i(t)$ is a random force resulting from thermal collisions within the liquid. This random force must satisfy statistical requirements: it must be Markovian and time independent (see eq 5a), with zero mean (eq 5b), without correlation with the velocities (eq 5c), and distributed along a Gaussian law (eq 5d)

$$\langle \vec{R}_i(0) \times \vec{R}_j(t) \rangle = 2 m_i \xi_i k T \delta_{ij} \delta(t) \quad (5a)$$

$$\langle \vec{R}_i(0) \rangle = 0 \quad (5b)$$

$$\langle \vec{v}_i(0) \times \vec{R}_j(t) \rangle = 0 \quad (5c)$$

$$P(|\vec{R}_i|) = \frac{1}{2\pi\sqrt{\langle R_i^2 \rangle}} \exp\left(\frac{-R_i^2}{2\langle R_i^2 \rangle}\right) \quad (5d)$$

where, $P(|\vec{R}_i|)$ is the distribution law of the modulus of the random displacements, k is the Boltzmann constant, and T is the temperature. Equation 5a results from the fluctuation−dissipation theorem ensuring the balance between the increase of the velocities induced by the random force and its decrease resulting from the intermolecular friction. Various algorithms have been proposed to solve the set of eqs 4 and 5a−5d, depending on the ratio between the friction coefficient (ξ_i) and the time step (Δt) selected to simulate the molecular trajectories. If the time step is much larger than the velocity correlation time (i.e., $\xi_i \Delta t \gg 1$), the solution of eqs 4 and 5a−5d becomes[41]

$$\vec{x}_i(t + \Delta t) = \vec{x}_i(t) + \vec{R}_i \quad (6a)$$

the new random force $\vec{R}_i$ also satisfies Gaussian distribution law with zero mean and standard deviation given by

$$\langle R_i^2 \rangle = \frac{2kT\Delta t}{m_i \xi_i} = 2D_i \Delta t \quad (6b)$$

where, D_i is the local self-diffusion coefficient of the molecular probes. We can use this simplified equation since the time step (Δt) used to integrate eq 6a is equal to 1 s, while the friction coefficients (ξ_i) are equal to 15×10^{13} and 6.55×10^{13} s^{-1} for confined and bulk water, respectively. The average molecular displacements (see eq 6b) of the confined water molecules reach 45 μm, i.e., are compatible with the spatial resolution probed by our MRI analysis of the water density profiles.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 4 illustrates the results obtained by the measurements of the PGSE-NMR attenuation of the ^1H NMR signal for the water saturated sample of kaolinite. As detailed in eq 2, the decrease in the relative intensity of the NMR signal as a function of the strength of the magnetic field gradient G_i is perfectly described by a Gaussian relationship,[33] leading to the apparent water self-diffusion coefficient along any direction Ox_i of the applied gradient G_i. This field gradient is constructed along six non-collinear directors[48−51] noted $\vec{e}_1 = (1,0,0)$, $\vec{e}_2 = (0,1,0)$, $\vec{e}_3 = (0,0,1)$, $\vec{e}_4 = (1,1,0)$, $\vec{e}_5 = (1,0,1)$, and $\vec{e}_6 = (1,1,0)$, where the longitudinal director $\vec{e}_3$ is parallel to the cylindrical axis of the clay sample (i.e., O_z). The six corresponding components of the water self-diffusion tensor are easily determined (see Figure 4) and the principal axes describing the water mobility are identified by tensor diagonalization.[48] A small difference is then detected between the water self-diffusion coefficient in the direction parallel $\{D_{long} = 0.92 \pm 0.02 \times 10^{-9}$ $m^2/s\}$ and perpendicular $\{D_{trans} = 1.05 \pm 0.02 \times 10^{-9}$ $m^2/s\}$ to the cylinder axis which coincides with the compression axis of the dense clay sample (see Section II.2). By dividing the self-diffusion coefficient of bulk water ($D_0 = 2.1 \times 10^{-9}$ m^2/s) by its value measured within the dense sample, we obtain an evaluation of the tortuosity[52,53] of the clay, noted θ, i.e., $\theta = 2.28 \pm 0.05$ in the longitudinal direction and $\theta = 2.00 \pm 0.05$ in the direction perpendicular to the cylinder axis.

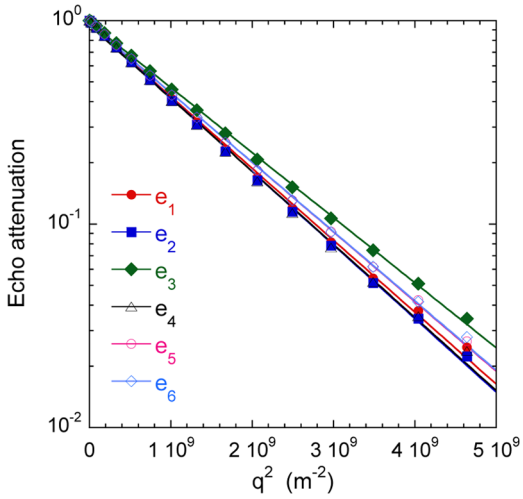


Figure 4. Water self-diffusion propagators measured within the saturated clay sample. More details on the selected diffusion directors $\vec{e}_i$ are given in Section III, leading to the components of the self-diffusion tensor $D_1 = 1.041 \times 10^{-9}$ m^2/s, $D_2 = 1.062 \times 10^{-9}$ m^2/s, $D_3 = 0.918 \times 10^{-9}$ m^2/s, $D_4 = 1.067 \times 10^{-9}$ m^2/s, $D_5 = 0.991 \times 10^{-9}$ m^2/s, and $D_6 = 0.992 \times 10^{-9}$ m^2/s.

It should be interesting to perform diffusion measurements at various time delay Δ to probe the structural properties of the porous network.[33] As displayed in Figure 5, the measured self-diffusion coefficient is independent of the time delay Δ in the range of accessible values (i.e., between 2 and 150 ms). As a consequence, the water self-diffusion coefficient measured by

DOI: 10.1021/acsomega.8b01083
ACS Omega 2018, 3, 7399−7406

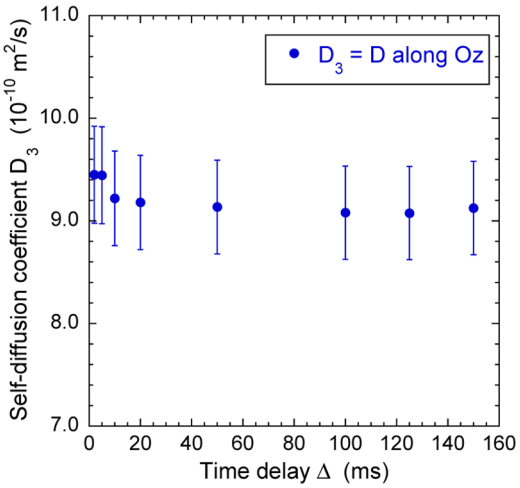


Figure 5. Variations of the water self-diffusion coefficient D_3 (diffusion along the direction O_z) measured within the saturated clay sample as a function of the time delay Δ (see the text).

PGSE-NMR describes the macroscopic mobility of the water molecules diffusing within the porous network of the dense clay sediment.

The water concentration profiles are measured by ^{1}H MRI after the addition of bulk heavy water on the top of the water saturated clay sample (see Section II.2). Typical time evolution of the water profiles is illustrated in Figure 6a. As for PGSE-NMR spectroscopy, the intensity of the NMR signals is attenuated by the longitudinal and transverse relaxation times of the NMR probes. Firstly, as explained in Section II.2, because of the large difference between their transverse relaxation times, the concentration profiles of bulk (T_2 = T_1 = 3 s) and confined (T_2 = 1.2 × 10^{-3} s) water molecules cannot be directly compared. Secondly, the MRI signal results from the averaging of 16 scans with a recycling delay of 0.5 s to efficiently probe the kinetics of the water exchange between the two media. Since the longitudinal relaxation time of the confined water molecule is short enough (T_1 = 0.053 s), each scan records 100% of magnetization pertaining to the protons from the confined water molecules. This condition is not fulfilled by the protons from the bulk water (T_1 = 3 s) whose magnetization is then saturated by this short recycling delay. As a consequence, quantitative analysis must focus on the relative intensity of the water concentration profiles within the clay sample. Next problem occurs because the total size of the sample slightly exceeds the spatial domain of complete excitation and detection probed by the NMR coil. For this purpose, we must discard magnetization pertaining to water molecules located at distances smaller than 8 mm from the bottom of the detection window whose magnetization is not fully detected. Finally, artifacts also occur at the boundary between the two media, further excluding from the profile analysis the contribution from water molecules located at distances smaller than 2 mm from the interface between the clay sample and the bulk liquid. We are not totally sure about the physical origin of the reported artifact, already detected within dilute clay dispersions.[39] We expect that water molecules located in the bulk phase near the upper surface of the clay sediment exhibit some increase in their longitudinal NMR relaxation rate because of the proximity of the paramagnetic impurities (iron) of kaolinite. As a consequence, saturation of their magnetization is reduced with reference to

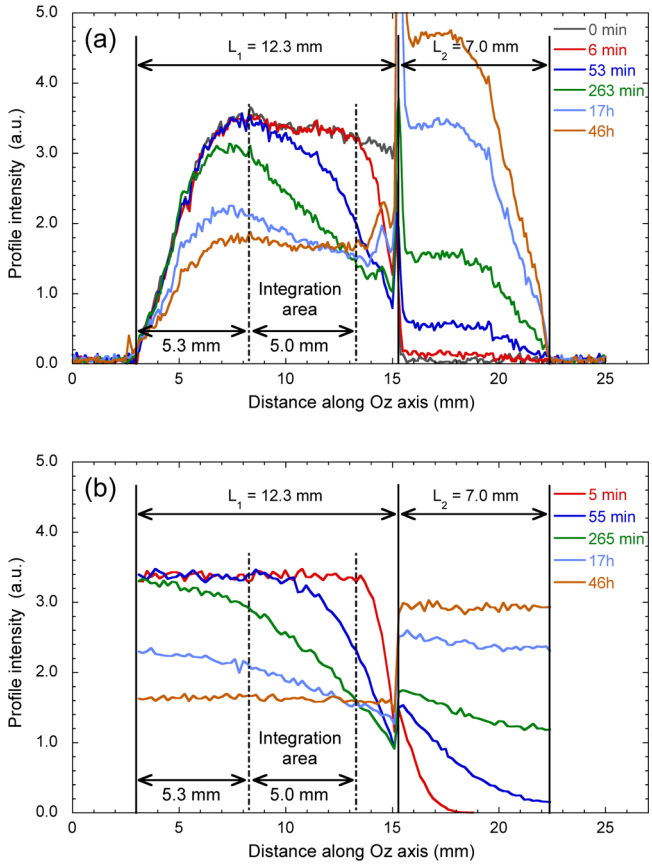


Figure 6. Time evolution of the water concentration profiles: (a) measured by magnetic resonance imaging after the addition of bulk heavy water on the top of the water saturated sample and (b) obtained by numerical simulations of Brownian dynamics (see the text).

that of "free" bulk water. Another explanation could be the contrast of the magnetic susceptibility between bulk water and the hydrated clay sediment. Obviously, all these artifacts affecting the experimental data are totally excluded from the numerical data, restricting the sample area used for a direct comparison between the data obtained by MRI NMR measurements and BD numerical simulations.

Figure 7 illustrates the evolution of the fraction of confined water molecules obtained by integrating the water concentration profiles between 8.3 and 13.3 mm from the bottom of the detection window. As displayed in Figure 7, the experimental data are fitted by an empirical biexponential law, giving two characteristic times {(7800 ± 200) and (39000 ± 2000) s} quantifying the time evolution of the integrated water concentration profiles (see Figure 7). These two time scales have no physical meaning since the biexponential fit is simply used for allowing quantitative comparison between the experimental and numerical data. Figure 7 also displays a long-time asymptotic limit (0.49 ± 0.01) which may be used to evaluate the porosity (noted ϕ) of the clay sample since it must satisfy the relationship

$$\text{asymptote} = \frac{\text{total } H_2O}{\text{total } H_2O + D_2O} = \frac{L_1\phi}{L_1\phi + L_2} = 0.49 \quad (7)$$

where, L_1 (12.3 mm) and L_2 (7 mm) are the lengths occupied within the poly(tetrafluoroethylene) (Teflon) cylinder (see

DOI: 10.1021/acsomega.8b01083
ACS Omega 2018, 3, 7399−7406

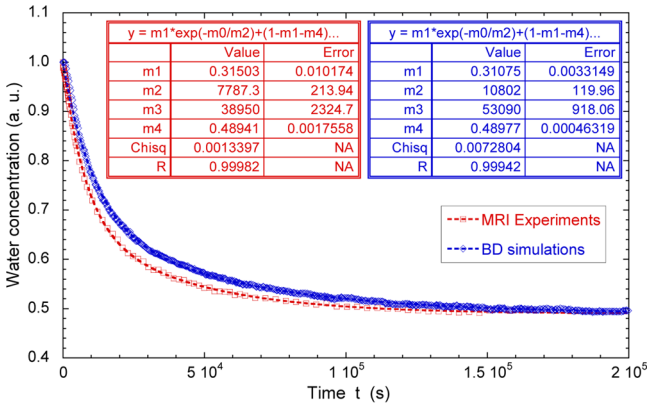


Figure 7. Direct comparison of the time evolutions of the measured and simulated numbers of confined water molecules. Experimental and numerical data are fitted by a biexponential law: $f(t) = m_1 \exp(-t/m_2) + (1 - m_1 - m_4) \exp(-t/m_3) + m_4$.

Section II.3 and Figure 6a) by the clay sample and the added heavy water. The corresponding porosity ($\phi = 0.55 \pm 0.01$) is compatible with the value measured by helium pycnometry on the dry clay ($\phi = 0.52$). This limited increase in the sample porosity results from the swelling of the dry clay sediment since hydration is performed without applying any boundary condition (see Section II.1).

The initial water concentration profile displayed in Figure 6a clearly exhibits a gradual decrease in the signal intensity in the range of complete detection of the ^{1}H magnetization by the NMR probe, i.e., at positions above 8.3 mm from the bottom of the detection window. Such behavior results from a gradient of clay concentration within the compacted sample, leading to some heterogeneity of its porosity. This heterogeneity is the fingerprint of the sample preparation performed by uniaxial compression of the clay powder (see Section II.1). To probe its impact on the water exchange process, we performed numerical simulations of Brownian dynamics to describe the exchange between bulk heavy water and the water molecules confined within the perfectly homogeneous sample (see Section II.3). The corresponding concentration profiles are plotted in Figure 6b, in good agreement with the experimental data (see Figure 6a). More quantitative comparison is given by the concentration profiles integrated over the same spatial range than the experimental data. As displayed in Figure 7, experimental and simulated data exhibit fair agreement without using any fitted parameters. Brownian dynamics simulations slightly underestimate the kinetics of water exchange between the clay sample and the excess heavy water, indicating a limited effect of the sample heterogeneity on the water exchange process. That agreement also illustrates the compatibility between ^{1}H PGSE-NMR attenuation and MRI concentration profile analysis to probe water mobility within dense samples of natural clays. This agreement a posteriori validates our experimental procedure: by carefully selecting the integration domain of the water concentration profiles (see above), the clay sample does not necessarily need to fit the spatial domain of complete excitation of the NMR detection coil.

Although this study concerns only experimental NMR measurements performed for a single clay sample, we feel justified to compare the water mobility measured by ^{1}H PGSE-NMR within kaolinite clay and that evaluated by HDO through diffusion[17,21,31] and PGSE-NMR[37] within porous networks of various granular materials. While PGSE-NMR experiments directly quantify the intrinsic self-diffusion coefficient[33] D of the fluid confined within various porous networks,[12,16,24,37,39,40,54,55] through-diffusion measurements are sensitive to the fluid permeability of the macroscopic porous media, leading to an effective diffusion coefficient[17,21,31] D_e. The corresponding intrinsic mobility of the fluid inside the porous network may be evaluated by the simple relationship

$$D = \frac{D_e}{\phi} \tag{8}$$

where, ϕ is the porosity of the porous network. This approximation neglects the topological and morphological properties of the porous media.[52,53] As a consequence, its validity is restricted to homogeneous and isotropic porous network. Figure 8 nevertheless exhibits clear equivalence

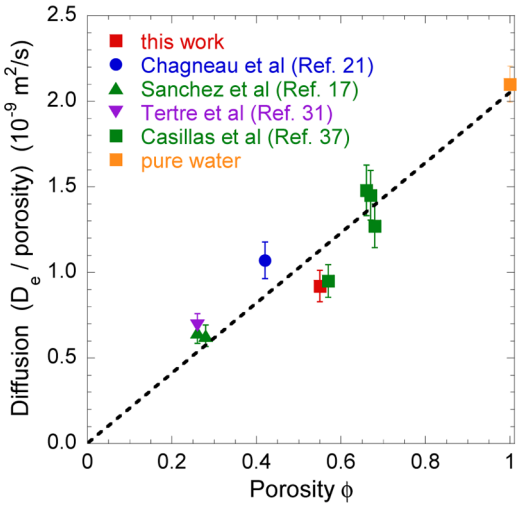


Figure 8. Variation of the apparent water self-diffusion D within samples made of granular materials as a function of the sample porosity ϕ.

between the intrinsic mobility measured by both experimental procedures, validating the use of ^{1}H PGSE-NMR to directly determine the intrinsic self-diffusion tensor of confined fluids. Finally, as displayed in Figure 8, a simple straight line roughly reproduces the variation of the intrinsic mobility of the fluid as a function of the porosity of the confining network. The scaling curve displayed in Figure 8 totally validates the use of ^{1}H PGSE-NMR to directly measure the water self-diffusion within such porous materials saturated by water molecules.

^{1}H pulsed gradient spin echo attenuation and magnetic resonance imaging of water density profiles were shown to adequately probe the water mobility within natural compacted clay samples. These experimental procedures give additional information on the water mobility within porous networks. On one hand, PGSE-NMR is able to directly measure the various components of the tensor describing the macroscopic equilibrium self-diffusion of water molecules within the hydrated clay sample, by the direct determination of the corresponding self-diffusion propagators. On the other hand, the time evolution of water concentration profiles detected by MRI allows to investigate the kinetics of water exchange between the water saturated clay and added heavy water. In addition, MRI is a powerful tool to determine the impact of sample heterogeneity on the mobility of the confined water molecules. However, in contrast with PGSE-NMR attenuation

DOI: 10.1021/acsomega.8b01083
ACS Omega 2018, 3, 7399−7406

measurements, the extraction of quantitative data on the water self-diffusion requires a modeling of the H_2O/D_2O exchange in relation to the time evolution of the water concentration profiles within the clay samples. Since these two complementary NMR measurements are able to investigate dynamical processes over a broad time scale (typically between milliseconds and hours), they lead to additional information on dynamical process investigated by QENS or through-diffusion experiments. Although this study concerns only water and kaolinite clay, it could be easily extended to other molecular and ionic NMR probes diffusing within a large variety of porous networks. Kaolinite, a nonswelling clay, was selected in this study to probe its feasibility because the water molecules are then localized between the clay aggregates and are easily detected by NMR spectroscopy. The same behavior is expected to occur for other nonswelling clays like illite. By contrast, in the case of swelling clays like montmorillonite, the water molecules localized within the interlamellar space between the individual clay platelets cannot be detected by PGSE or MRI NMR spectroscopy. A strong confinement within such interlamellar space[42,45] is indeed expected to enhance the transverse NMR relaxation rate of the water molecules,[9,43] prohibiting their detection by PGSE and MRI. By contrast, we are quite sure to easily measure, by the same NMR procedure, the mobility of the water molecules located between the aggregates of montmorillonite platelets. In the near future we plan to measure, by the same NMR procedure, the mobility of water molecules and added ions (cations and anions) diffusing within the porous network of dense sediments resulting from the compression of such swelling clays.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: porion@cnrs-orleans.fr (P.P.).
*E-mail: delville@cnrs-orleans.fr (A.D.).

ORCID

Patrice Porion: 0000-0003-4380-5995
Emmanuel Tertre: 0000-0002-2144-719X

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The DSX100 spectrometer Bruker used for the PGSE-NMR and MRI studies was purchased, thanks to the funding allocated by the Région Centre (France). The CNRS interdisciplinary "Défi NEEDS" through its "MiPor" program (Project TransReac) is acknowledged for providing financial support for this study.

REFERENCES

(1) Haderlein, S. B.; Weissmahr, K. W.; Schwarzenbach, R. P. Specific adsorption of nitroaromatic explosives and pesticides to clay minerals. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 612−622.

(2) Li, H.; Teppen, B. J.; Johnston, C. T.; Boyd, S. A. Thermodynamics of nitroaromatic compound adsorption from water by smectite clay. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 5433−5442.

(3) Li, H.; Teppen, B. J.; Laird, D. A.; Johnston, C. T.; Boyd, S. A. Geochemical modulation of pesticide sorption on smectite clay. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 5393−5399.

(4) Gao, J.; Pedersen, J. A. Adsorption of sulfonamide antimicrobial agents to clay minerals. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 9509−9516.

(5) Polubesova, T.; Nir, S.; Zadaka, D.; Rabinovitz, O.; Serban, C.; Groisman, L.; Rubin, B. Water purification from organic pollutants by optimized micelle-clay systems. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *38*, 2343−2348.

(6) Pusch, R. Highly compacted sodium Bentonite for isolating rock-deposited radioactive waste products. *Nucl. Technol.* **1979**, *45*, 153−157.

(7) Charlet, L.; Alt-Epping, P.; Wersin, P.; Gilbert, B. Diffusive transport and reaction in clay rocks: A storage (nuclear waste, CO_2, H_2), energy (shale gas) and water quality issue. *Adv. Water Resour.* **2017**, *106*, 39−59.

(8) Hassan, M. S.; Villieras, F.; Gaboriaud, F.; Razafitianamaharavo, A. AFM and low-pressure argon adsorption analysis of geometrical properties of phyllosilicates. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *296*, 614−623.

(9) Fripiat, J.; Cases, J.; François, M.; Letellier, M. Thermodynamic and microdynamic behavior of water in clay suspensions and gels. *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, *89*, 378−400.

(10) Ferrage, E.; Sakharov, B. A.; Michot, L. J.; Delville, A.; Bauer, A.; Lanson, B.; Grangeon, S.; Frapper, G.; Jiménez-Ruiz, M.; Cuello, G. J. Hydration properties and interlayer organization of water and ions in synthetic Na-smectite with tetrahedral layer charge. Part 2. Toward a precise coupling between molecular simulations and diffraction data. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 1867−1881.

(11) Porion, P.; Rodts, S.; Al-Mukhtar, M.; Faugère, A. M.; Delville, A. Anisotropy of the solvent self-diffusion tensor as a probe of nematic ordering within dispersion of nano-composite. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, No. 208302.

(12) Porion, P.; Al-Mukhtar, M.; Faugère, A. M.; Pellenq, R. J. M.; Meyer, S.; Delville, A. Water self-diffusion within nematic dispersion of nanocomposites: a multiscale analysis of ^1H pulsed gradient spin-echo NMR measurements. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4012−4023.

(13) Michot, L. J.; Delville, A.; Humbert, B.; Plazanet, M.; Levitz, P. Diffusion of water in a synthetic clay with tetrahedral charges by combined neutron time-of-flight measurements and molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 9818−9831.

(14) Porion, P.; Michot, L. J.; Faugère, A. M.; Delville, A. Structural and dynamical properties of the water molecules confined in dense clay sediments: a study combining ^2H NMR spectroscopy and multiscale numerical modeling. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5441−5453.

(15) Porion, P.; Michot, L. J.; Faugère, A. M.; Delville, A. Influence of confinement on the long-range mobility of water molecules within clay aggregates: a ^2H NMR analysis using spin-locking relaxation rates. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13117−13128.

(16) Porion, P.; Faugère, A. M.; Delville, A. ^1H and ^7Li NMR pulsed gradient spin echo measurements and multiscale modeling of the water and ionic mobility within aqueous dispersions of charged anisotropic nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11893−11900.

(17) Sánchez, F. G.; Van Loon, L. R.; Gimmi, T.; Jakob, A.; Glaus, M. A.; Diamond, L. W. Self-diffusion of water and its dependence on temperature and ionic strength in highly compacted montmorillonite, illite and kaolinite. *Appl. Geochem.* **2008**, *23*, 3840−3851.

(18) Marry, V.; Dubois, E.; Malikova, N.; Durand-Vidal, S.; Longeville, S.; Breu, J. Water dynamics in Hectorite clays: influence of temperature studied by coupling neutron spin echo and molecular dynamics. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 2850−2855.

(19) Michot, L. J.; Ferrage, E.; Jiménez-Ruiz, M.; Boehm, M.; Delville, A. Anisotropic features of water and ion dynamics in synthetic Na- and Ca-smectites with tetrahedral layer charge. A combined Quasi-Elastic Neutron-Scattering and Molecular Dynamics simulations study. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 16619−16633.

(20) Porion, P.; Faugère, A. M.; Delville, A. Multiscale water dynamics within dense clay sediments probed by ^2H multiquanta NMR relaxometry and two-time stimulated echo NMR spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 26119−26134.

(21) Chagneau, A.; Claret, F.; Enzmann, F.; Kersten, M.; Heck, S.; Madé, B.; Schäfer, T. Mineral precipitation-induced porosity

DOI: 10.1021/acsomega.8b01083
ACS Omega 2018, 3, 7399−7406

reduction and its effect on transport parameters in diffusion-controlled porous media. *Geochem. Trans.* **2015**, *16*, No. 13.
(22) Porion, P.; Delville, A. Multi-Quanta spin-locking Nuclear Magnetic Resonance relaxation measurements: An analysis of the long-time dynamical properties of ions and water molecules confined within dense clay sediments. *Magnetochemistry* **2017**, *3*, No. 35.
(23) Bostick, B. C.; Vairavamurthy, M. A.; Karthikeyan, K. G.; Chorover, J. Cesium adsorption on clay minerals: An EXAFS spectroscopic investigation. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 2670−2676.
(24) Porion, P.; Al-Mukhtar, M.; Faugère, A. M.; Delville, A. ^{23}Na Nuclear Magnetic Resonance and ^{1}H Pulsed Gradient Spin-Echo detection of the critical concentration corresponding to the Isotrope/Nematic transition within aqueous dispersions of charged anisotropic nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10825−10831.
(25) Liu, C. An ion diffusion model in semi-permeable clay materials. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 5403−5409.
(26) Porion, P.; Faugère, A. M.; Delville, A. Long-time scale ionic dynamics in dense clay sediments measured by the frequency variation of the ^{7}Li multiple-quantum NMR relaxation rates in relation with a multiscale modeling. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10580−10597.
(27) Porion, P.; Warmont, F.; Faugère, A. M.; Rollet, A.-L.; Dubois, E.; Marry, V.; Michot, L. J.; Delville, A. ^{133}Cs Nuclear Magnetic Resonance relaxometry as a probe of the mobility of cesium cations confined within dense clay sediments. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 15360−15372.
(28) Tertre, E.; Delville, A.; Prêt, D.; Hubert, F.; Ferrage, E. Cation diffusion in the interlayer space of swelling clay minerals—A combined macroscopic and microscopic study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2015**, *149*, 251−267.
(29) Wigger, C.; Van Loon, L. R. Importance of interlayer equivalent pores for anion diffusion in clay-rich sedimentary rocks. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51*, 1998−2006.
(30) Chagneau, A.; Tournassat, C.; Steefel, C. I.; Bourg, I. C.; Gaboreau, S.; Esteve, I.; Kupcik, T.; Claret, F.; Schäfer, T. Complete restriction of $^{36}Cl^{-}$ diffusion by celestite precipitation in densely compacted illite. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2015**, *2*, 139−143.
(31) Tertre, E.; Savoye, S.; Hubert, F.; Prêt, D.; Dabat, T.; Ferrage, E. Diffusion of water through the dual-porosity swelling clay mineral vermiculite. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 1899−1907.
(32) Cotts, R. M.; Hoch, M. J. R.; Sun, T.; Markert, J. T. Pulsed field gradient stimulated echo methods for improved NMR diffusion measurements in heterogeneous systems. *J. Magn. Reson.* **1989**, *83*, 252−266.
(33) Callaghan, P. T. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*; Clarendon Press: Oxford, 1991.
(34) Nakashima, Y. Pulsed field gradient proton NMR study of the self-diffusion of H_2O in montmorillonite gel: Effects of temperature and water fraction. *Am. Mineral.* **2001**, *86*, 132−138.
(35) Nakashima, Y.; Mitsumori, F. H_2O self-diffusion restricted by clay platelets with immobilized bound H_2O layers: PGSE NMR study of water-rich saponite gels. *Appl. Clay Sci.* **2005**, *28*, 209−221.
(36) Takahashi, T.; Ohkubo, T.; Ikeda, Y. Montmorillonite alignment induced by magnetic field: evidence based on the diffusion anisotropy of water molecules. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *299*, 198−203.
(37) Martinez Casillas, D. C.; Longinotti, M. P.; Bruno, M. M.; Chavez, F. V.; Acosta, R. H.; Corti, H. R. Diffusion of water and electrolytes in mesoporous silica with a wide range of pore sizes. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 3638−3647.
(38) Kimmich, R. *NMR: Tomography, Diffusometry, Relaxometry*; Springer Verlag: Berlin, 1997.
(39) Duval, F. P.; Porion, P.; Van Damme, H. Microscale and macroscale diffusion of water in colloidal gels. A pulsed field gradient and NMR imaging investigation. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5730−5735.
(40) Patural, L.; Porion, P.; Van Damme, H.; Govin, A.; Grosseau, P.; Ruot, B.; Devès, O. A pulsed field gradient and NMR imaging investigations of the water retention mechanism by cellulose ethers in mortars. *Cem. Concr. Res.* **2010**, *40*, 1378−1385.
(41) van Gunsteren, W. F.; Berendsen, H. J. C.; Rullmann, J. A. C. Stochastic dynamics for molecules with constraints Brownian dynamics of n-alkanes. *Mol. Phys.* **1981**, *44*, 69−95.
(42) Korb, J. P.; Delville, A.; Xu, S.; Demeulenaere, G.; Costa, P.; Jonas, J. Relative role of surface interactions and topological effects in nuclear magnetic resonance of confined liquids. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 7074−7081.
(43) Delville, A.; Letellier, M. Structure and dynamics of simple liquids in heterogeneous condition: An NMR study of the clay-water interface. *Langmuir* **1995**, *11*, 1361−1367.
(44) Porion, P.; Delville, A. Multinuclear NMR study of the structure and micro-dynamics of counterions and water molecules within clay colloids. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2009**, *14*, 216−222.
(45) Korb, J.-P. Multiscale nuclear magnetic relaxation dispersion of complex liquids in bulk and confinement. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2018**, *104*, 12−55.
(46) Hansen, J. P.; McDonald, I. R. *Theory of Simple Liquids*; Academic Press: London, 1986.
(47) Bacle, P.; Dufrêche, J.-F.; Rotenberg, B.; Bourg, I. C.; Marry, V. Modeling the transport of water and ionic tracers in a micrometric clay sample. *Appl. Clay Sci.* **2016**, *123*, 18−28.
(48) Basser, P. J.; Mattiello, J.; LeBihan, D. Estimation of the effective self-diffusion tensor from the NMR spin-echo. *J. Magn. Reson., Ser. B* **1994**, *103*, 247−254.
(49) Li, T. Q.; Häggkvist, M.; Ödberg, L. Porous structure of cellulose fibers studied by Q-space NMR imaging. *Langmuir* **1997**, *13*, 3570−3574.
(50) Li, T.-Q.; Häggkvist, M.; Ödberg, L. The porous structure of paper coatings studied by water diffusion measurements. *Colloids Surf., A* **1999**, *159*, 57−63.
(51) Skare, S.; Hedehus, M.; Moseley, M. E.; Li, T. Q. Condition number as a measure of noise performance of diffusion tensor data acquisition schemes with MRI. *J. Magn. Reson.* **2000**, *147*, 340−352.
(52) Latour, L. L.; Mitra, P. P.; Kleinberg, R. L.; Sotak, C. H. Time-dependent diffusion coefficient of fluids in porous media as a probe of surface-to-volume ratio. *J. Magn. Reson., Ser. A* **1993**, *101*, 342−346.
(53) Latour, L. L.; Kleinberg, R. L.; Mitra, P. P.; Sotak, C. H. Pore-size distributions and tortuosity in heterogeneous porous media. *J. Magn. Reson., Ser. A* **1995**, *112*, 83−91.
(54) Duval, F. P.; Porion, P.; Faugère, A. M.; Van Damme, H. An NMR investigation of water self-diffusion and relaxation rates in controlled ionic strength Laponite sols and gels. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *242*, 319−326.
(55) Busignies, V.; Porion, P.; Leclerc, B.; Evesque, P.; Tchoreloff, P. Application of PGSTE-NMR technique to characterize the porous structure of pharmaceutical tablets. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2008**, *69*, 1160−1170.

DOI: 10.1021/acsomega.8b01083
ACS Omega 2018, 3, 7399−7406