

RELATIONS ENTRE LA MICROSTRUCTURE ET LES PROPRIETES DE RETENTION D'EAU DE L'ARGILITE DU CALLOVO-OXFORDIEN

RELATIONS BETWEEN MICROSTRUCTURE AND WATER RETENTION PROPERTIES OF THE CALLOVO-OXFORDIAN CLAYSTONE

Hamza Menaceur^{1,2}, Pierre Delage¹, Anh-Minh Tang¹, Jean Talandier³

¹*Ecole des Ponts ParisTech, Navier/CERMES, France*

²*Actuellement à l'Université de Lorraine, Laboratoire Lemta, France*

³*Andra, Chatenay-Malabry, France*

RÉSUMÉ – L'effet des variations de succion sur la microstructure de l'argilite du Callovo-Oxfordien le long de chemins de séchage et de remouillage a été étudié à l'aide d'essais de porosimétrie au mercure sur des éprouvettes soumises à différentes succions. En se basant sur le modèle de briques, les changements de l'épaisseur moyenne des plaquettes d'argile (interstratifiés illite-smectite) qui constituent la matrice argileuse (50% de l'ensemble) sont interprétés comme la conséquence de l'adsorption successive des couches de molécules d'eau le long des surfaces des smectites, comme démontré depuis un certain temps dans les smectites pures. Cette interprétation montre le rôle prépondérant joué par la fraction de smectite dans le comportement de l'argilite du Callovo-Oxfordien lorsqu'elle est soumise à des changements de succion à conditions libres.

ABSTRACT–The effect of changes in suction on the microstructure of the Callovo-Oxfordian claystone along wetting and drying paths was investigated by using mercury intrusion porosimetry. Based on a simplified brick model, the changes of the average thickness of the platelets that constitute the clay matrix (50%) are interpreted as the consequence of the successive adsorption of ordered layers of water molecules along the smectite surfaces, as demonstrated in pure smectites for a long time. This shows the predominant role played by the smectite phase in the overall response of the Callovo-Oxfordian claystone when submitted to suction changes under no stress.

1. Introduction

L'argilite du Callovo-Oxfordien (COx) est la roche hôte constituant la couche géologique dans laquelle devrait être implanté le stockage souterrain de déchets radioactifs en France. Afin d'étudier ses propriétés hydromécaniques, l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra) a mis en place un large programme de recherche incluant des expérimentations en laboratoire sur échantillons et d'autres in-situ dans le laboratoire souterrain de Bure (Est du bassin parisien).

Lors de la construction et de l'exploitation du stockage, l'argilite du COx va subir une désaturation dans le champ proche autour des galeries principalement induite par les effets de la ventilation. Après fermeture du stockage, l'argilite autour des galeries et les différents ouvrages vont se resaturer progressivement par infiltration d'eau provenant de la zone saturée.

Les argilites sont connues pour leur grande sensibilité vis-à-vis de l'eau. Plusieurs auteurs ont montré l'augmentation de ses propriétés mécaniques (résistance au pic et modules élastiques) avec la diminution de la teneur en eau et du degré de saturation (e.g.

Montes-Hernandez et al., 2004 ; Pham et al., 2007). Les propriétés de rétention d'eau de l'argilite du COx ont été étudiées en détail par Wan et al., (2013) avec une description complète des changements de volume, teneur en eau et degré de saturation le long de chemins de séchage et remouillage. Cette étude a également mis en évidence certains mécanismes régissant les changements de volume et le gonflement.

Dans ce travail, l'étude des propriétés de rétention d'eau de l'argilite du COx est complétée par une investigation microstructurale conduite par l'utilisation de la porosimétrie au mercure sur des échantillons lyophilisés à l'état initial et à différentes suctions imposées. Une attention particulière a été accordée au rôle joué par la fraction de smectite dans la matrice argileuse. La teneur en argile dans la zone du COx d'où proviennent les échantillons de cette étude est de l'ordre de 50% en masse de l'argilite du COx.

2. L'argilite du Callovo-Oxfordien

L'argilite du COx est une roche sédimentaire déposée depuis 155 millions d'années entre deux couches de plusieurs centaines de mètres d'épaisseur de Dogger calcaire et d'Oxfordien calcaire. L'argilite est principalement composée d'une matrice argileuse contenant des grains détritiques, en majorité de carbonates et quartz. Les proportions des minéraux changent en fonction de la profondeur. Au niveau du laboratoire souterrain de Bure (490 m), la composition minéralogique moyenne d'après Gaucher et al., (2004) est de 45-50% de minéraux argileux, 28% de carbonates et 23% de quartz. L'argilite du COx contient également 4% d'autres minéraux dits lourds, essentiellement de la pyrite (0,5-1%) et la sidérite (0,5-3%).

Les éprouvettes d'argilite testées proviennent d'une carotte de 80 mm de diamètre et 300 mm de longueur, forée parallèle au plan de litage (EST44584) et extraite au niveau de laboratoire souterrain (490m). La porosité et le degré de saturation ont été calculés à partir de la teneur en eau - obtenue après séchage à l'étuve à 105°C pendant 48h - et du volume de l'échantillon - obtenu par pesée hydrostatique. La succion initiale totale a été déterminée en utilisant un hygromètre à point de rosée (WP4, Decagon). Les échantillons EST44584 ne sont pas complètement saturés à l'état initial avec un degré de saturation de 77,6% correspondant à une succion de 34 MPa pour une porosité de 17,0%. Les masses volumiques sèche et de grain sont 2,16 et 2,6 Mg/m³, respectivement.

3. Méthodes expérimentales

3.1. Courbe de rétention d'eau

La détermination des propriétés de rétention d'eau a été réalisée en contrôlant la succion par phase vapeur. Cette technique consiste à placer des éprouvettes (disques de 38 mm de diamètre et 10 mm d'épaisseur) à l'intérieur de dessiccateurs contenant des solutions salines saturées (Tableau 1).

Tableau 1. Solutions salines utilisées et suctions correspondantes à 20°C.

Solution	Humidité relative (%)	Suction (MPa)
KOH	9	331
MgCl ₂	33	150
KNO ₃	93.7	9
Eau pure	100	0

Les éprouvettes ont été laissées dans les dessiccateurs jusqu'à atteindre la stabilisation de masse (vérifiée par pesées périodiques). Une fois l'équilibre atteint, une mesure de succion a été effectuée en utilisant le WP4 pour confirmer la valeur de succion désirée. Ensuite, les éprouvettes ont été pesées et immédiatement paraffinées afin de déterminer leur volume par pesée hydrostatique (voir Wan et al., 2013 pour plus de détails). Finalement, elles ont été coupées en petits morceaux pour mesurer leur teneur en eau et leur degré de saturation.

3.2. Etude microstructurale

L'évolution de la microstructure a été étudiée par la réalisation d'essais porosimétriques à différentes succions le long de chemins de séchage et remouillage. Afin de préserver la microstructure, une déshydratation a été faite par lyophilisation de petits morceaux d'argilite (1-3 g en masse) qui ont été préalablement congelés par immersion dans l'azote liquide à son point de congélation à -210°C (voir Delage et al., 2006). Les essais ont été effectués dans un porosimètre au mercure (Micromeritics AutoPore-IV 9500) permettant d'appliquer une pression initiale de 3,4 kPa jusqu'à 227,5 MPa, ce qui correspond à des diamètres d'accès aux pores de 363,6 μm et 5,5 nm respectivement.

La porosité au mercure (n_{Hg}) est définie comme étant le rapport du volume d'intrusion de mercure V_{Hg} au volume total de l'échantillon V :

$$n_{Hg} = \frac{V_{Hg}}{V} \quad (1)$$

Le diamètre d'accès aux pores (D) a été déterminé à partir de la pression d'intrusion de mercure P_{Hg} en supposant une forme cylindrique des pores selon l'équation Laplace-Young:

$$D = \frac{4\sigma \cos \theta}{P_{Hg}} \quad (2)$$

où σ est la tension interfaciale mercure/solide et θ l'angle de contact mercure/solide ($\sigma = 0,484$ N/m et $\theta = 141,3^\circ$ d'après Diamond 1970).

3.3. Programme expérimental

Une première série d'éprouvettes a été soumise à un chemin de séchage-remouillage à partir de la teneur en eau initiale (6,12% avec 34 MPa de succion et un $S_r = 77,6\%$). Deux éprouvettes ont été simultanément amenées à 150 et 331 MPa pour vérifier la répétabilité de la méthode. Les éprouvettes A1 et B1 ont été utilisées pour définir les caractéristiques physiques et caractériser la microstructure à 150 et 331 MPa respectivement. Les éprouvettes A2 et B2, préalablement séchées jusqu'à 331 MPa, ont été remouillées à 9 et 0 MPa afin de déterminer le chemin principal de remouillage. Le long de ce chemin, ces deux éprouvettes ont été périodiquement retirées du dessiccateur pour déterminer leur teneur en eau et mesurer leur succion par le tensiomètre à point de rosée WP4.

La deuxième série d'éprouvettes a été destinée au chemin de remouillage-séchage. A partir de la teneur en eau initiale (6,12%), trois autres éprouvettes (C, D1 et D2) ont été d'abord humidifiées à une faible succion (9 MPa pour l'éprouvette C et succion nulle pour les éprouvettes D1, D2). Les éprouvettes C et D1 ont été utilisées pour caractériser la microstructure à 9 et 0 MPa respectivement. L'éprouvette D2 a été séchée pour déterminer le chemin principal de séchage jusqu'à 331 MPa de succion.

4. Propriétés de rétention d'eau

La courbe de rétention d'eau exprimée en termes de changements de teneur en eau par rapport à la succion est présentée dans la Figure 1 (succion nulle arbitrairement tracée à 0,01 MPa). Les points obtenus à partir de mesures de succions et de teneurs en eau le long du chemin principal de remouillage (B2) et du chemin de remouillage 331-0 MPa (A2) sont en bonne correspondance, fournissant une certaine confiance quant à la qualité des données obtenues.

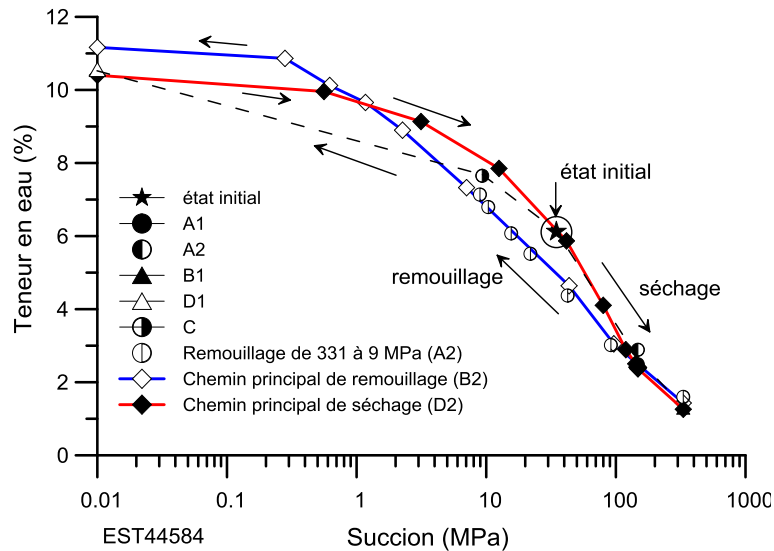


Figure 1. Courbe de rétention d'eau.

Les chemins principaux de séchage et de remouillage confirment que les propriétés de rétention d'eau de l'argilite du COx sont caractérisées par un effet d'hystérésis. Les résultats montrent également que l'état initial résultant de la désaturation de l'état in-situ saturé est situé, comme prévu, sur le chemin principal de séchage.

Le chemin de remouillage à partir de l'état initial montre que le point à 9 MPa (éprouvette C) est situé en dessous du chemin principal de séchage, ce qui est typique dans les courbes de balayage (il n'y a malheureusement pas d'autre point entre 9 et 0 MPa de succion sur ce chemin). Le point à 0 MPa obtenu à partir du chemin principal de remouillage (éprouvette B2) a une teneur en eau (11,2%) supérieure à celle obtenue après un remouillage à partir de l'état initial (10,4%, éprouvette D1). Cela est dû à une durée d'attente différente (90 jours pour B2 comparés à 40 jours pour D1 et D2).

Les changements de degré de saturation et de volume par rapport à la succion sont présentés dans la Figure 2. Les résultats de Wan et *al.*, 2013 et Pham et *al.*, 2007, obtenus à partir des essais similaires, sont également présentés dans la Figure 2a, avec une bonne correspondance entre les résultats obtenus dans ce travail. L'éprouvette remouillée à partir de l'état initial (C) est proche de la saturation à 9 MPa ($S_r = 96\%$, $w = 7,65\%$). La courbe principale de remouillage, obtenue une fois l'éprouvette séchée jusqu'à 331 MPa, est en dessous des courbes de séchage-remouillage à partir de l'état initial.

Les changements de volume en fonction de la succion (Figure 2b) montrent que le séchage à partir de l'état initial engendre un retrait de 2,0% tandis que le remouillage à une succion nulle induit un gonflement de 6,1%. La Figure 2b montre également que la diminution de succion le long du chemin de remouillage à partir de l'état initial engendre très peu de gonflement (0,3%) entre 34 et 9 MPa, suivi par un gonflement significatif en dessous de 9 MPa (6,1% à succion nulle). L'éprouvette préalablement séchée jusqu'à 331 MPa avant l'humidification à 0 MPa (chemin principal de remouillage) ne coïncide pas

avec celui de l'éprouvette soumise à un chemin de remouillage à partir de l'état initial, avec un certain gonflement irréversible (1,6%) et un volume plus élevé à succion nulle. Cependant, la courbe principale de remouillage est proche de la courbe de séchage à partir de l'état initial pour des succions supérieures à 40 MPa, montrant une certaine réversibilité dans le changement de volume à des succions très élevées sous conditions libres.

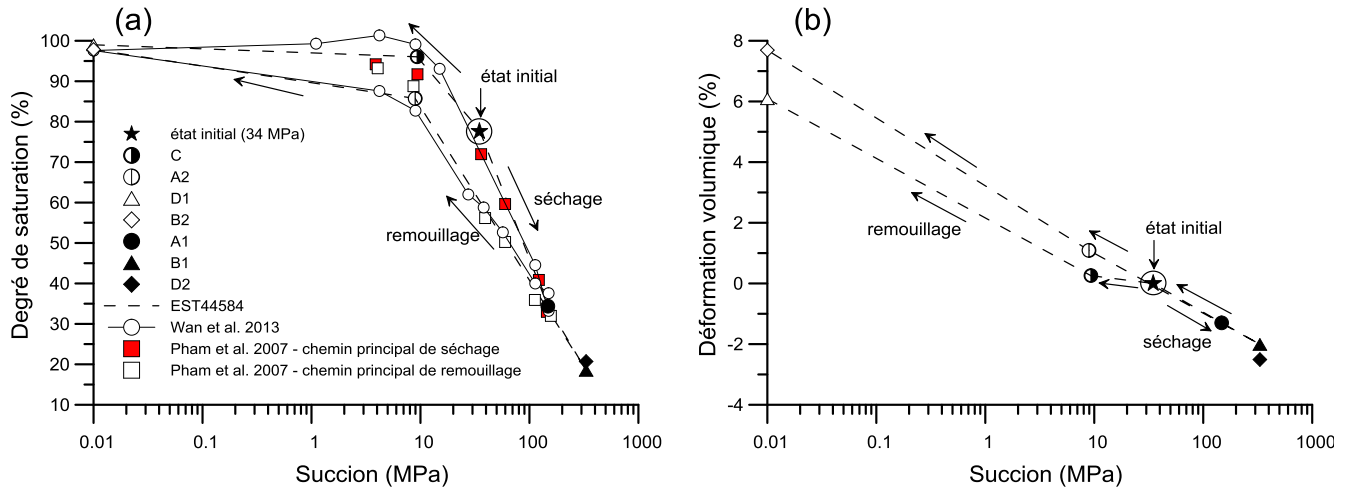


Figure 2. (a) : changement de degré de saturation par rapport la succion, (b) : changement de volume en fonction de la succion.

5. Porosimétrie au mercure

Les résultats de l'essai porosimétrique obtenus à l'état initial ($S_r = 77,6\%$, porosité $n = 17\%$) sont présentés en Figure 3a sous forme de courbe cumulée et en Figure 3b sous forme de distribution de taille de pores. La porosité totale n de l'éprouvette est également présentée dans la courbe cumulée, montrant que la porosité pénétrée n_{Hg} est inférieure avec une infra-porosité $n - n_{Hg}$ de 4%. Les pores de diamètre inférieurs à 5,5 nm, correspondant à la pression maximale de mercure appliquée (227,5 MPa), ne peuvent être détectés par la porosimétrie au mercure.

La distribution de taille de pores (Figure 3b) met en évidence une seule population de pores bien identifiée par un point d'inflexion à 32 nm définissant le diamètre d'entrée moyen dans la matrice argileuse.

La Figure 4 présente un agrandissement entre 0,001 et 0,1 μm des courbes porosimétriques des échantillons A1 et B1 (séchés respectivement jusqu'à 150 et 331 MPa à partir de l'état initial), et des courbes obtenues à l'état initial et après séchage à l'étuve (105°C) durant 48h. Les porosités totales, également présentées, sont comme précédemment supérieures aux porosités pénétrées par le mercure. Les infra-porosités des échantillons séchés sont inférieures à celle obtenue à l'état initial ($n - n_{Hg} = 3\%$ pour les échantillons séchés jusqu'à 150 et 331 MPa, comparée à 4% à l'état initial). Cependant, la porosité pénétrée par le mercure de l'échantillon séché dans l'étuve (12%) est assez proche de la porosité totale (13%), avec une infra-porosité $n - n_{Hg} = 1\%$, significativement inférieure à celle obtenue à 150 et 331 MPa de succion (3%).

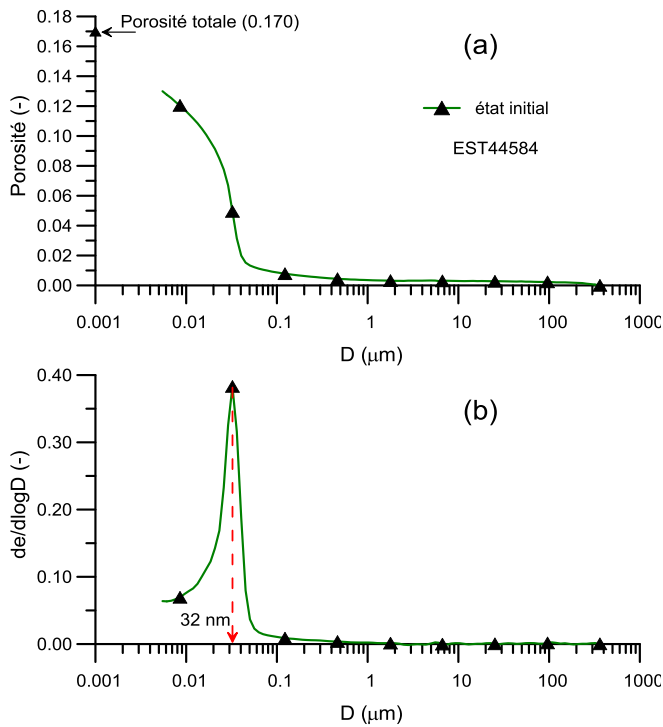


Figure 3. Courbes porosimétriques à l'état initial, (a) : courbe cumulée, (b) : courbe de distribution.

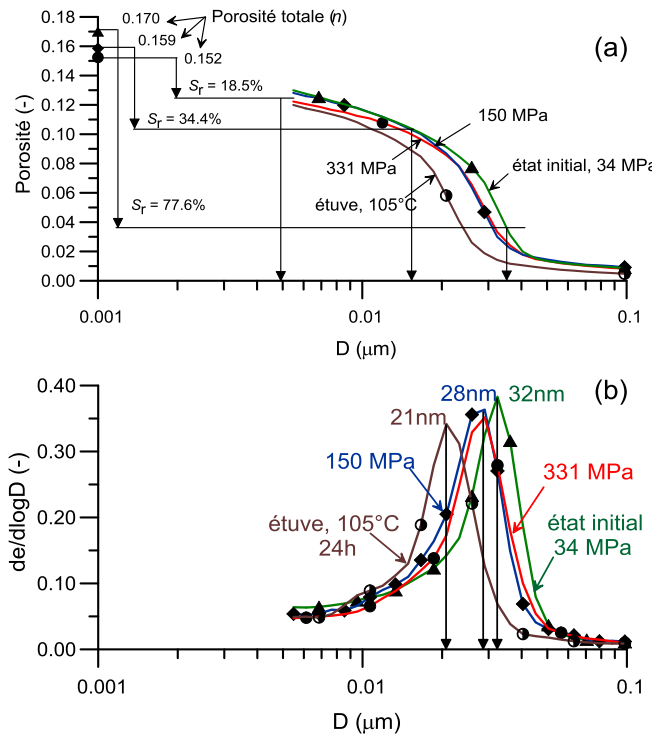


Figure 4. Courbes porosimétriques à l'état séché, (a) : courbe cumulée, (b) : courbe de distribution.

Le degré de saturation de chaque échantillon est également présenté dans la Figure 4a en supposant que les petits pores restent saturés en raison de la nature des interactions physico-chimiques de l'eau dans l'argile et des effets capillaires. Les flèches indiquent le diamètre maximum saturé par l'eau. On peut observer que l'unique population de pores détectée est presque saturée (jusqu'à un diamètre de 33nm) à l'état initial (34 MPa de succion, $S_r = 77,6\%$, diamètre d'entrée moyen = 32 nm) alors que cette population devient complètement désaturée à 150 MPa de succion ($S_r = 34,4 \%$) avec une réduction de diamètre d'entrée moyen à 28 nm et le diamètre du plus grand pore saturé à 13 nm. A 331 MPa ($S_r = 18,5 \%$), le diamètre du plus grand pore saturé est autour de 4,9 nm sans changement au niveau du diamètre d'entrée moyen (28 nm). Ainsi, la désaturation des pores entre 13 et 4,9 nm n'a pas affecté la microstructure au niveau de diamètre d'entrée moyen et de l'infra-porosité qui reste constante (3%). Par ailleurs, le séchage à l'étuve a un effet plus significatif sur la microstructure par rapport au séchage à 150 et 331 MPa succion, avec une réduction du diamètre d'entrée moyen des pores à 21 nm et une diminution de l'infra-porosité à 1%. Il existe un décalage entre la succion maximale imposée par phase vapeur (331 MPa) et le séchage à l'étuve qui correspond à l'élimination totale de l'eau. La valeur de 21 nm du diamètre d'entrée moyen des pores obtenu sur l'échantillon séché à l'étuve est comparable aux valeurs obtenues par Sammartino *et al.*, 2003 et Boulon *et al.*, 2008 sur des échantillons similaires.

Les courbes porosimétriques de deux échantillons remouillés à partir de l'état initial à des succions inférieures (9 et 0 MPa) sont présentées dans la Figure 5 et comparées avec la courbe de l'échantillon à l'état initial (34 MPa de succion et $S_r = 77,6\%$). Les courbes porosimétriques, cumulée et de distribution de pores, obtenues à 9 MPa ($S_r = 96\%$) et à l'état initial sont assez similaires avec seulement une légère augmentation de la porosité totale (0,2%), ce qui montre que l'infra-porosité est également identique. Cela est compatible avec le faible changement de volume observé en Figure 2b. La saturation de l'éprouvette ($S_r = 77,6\%$ à 96%) se produit donc par le remplissage complet de la population de pores avec très peu de modifications de la microstructure au niveaux de la porosité pénétrée et non pénétrée par le mercure.

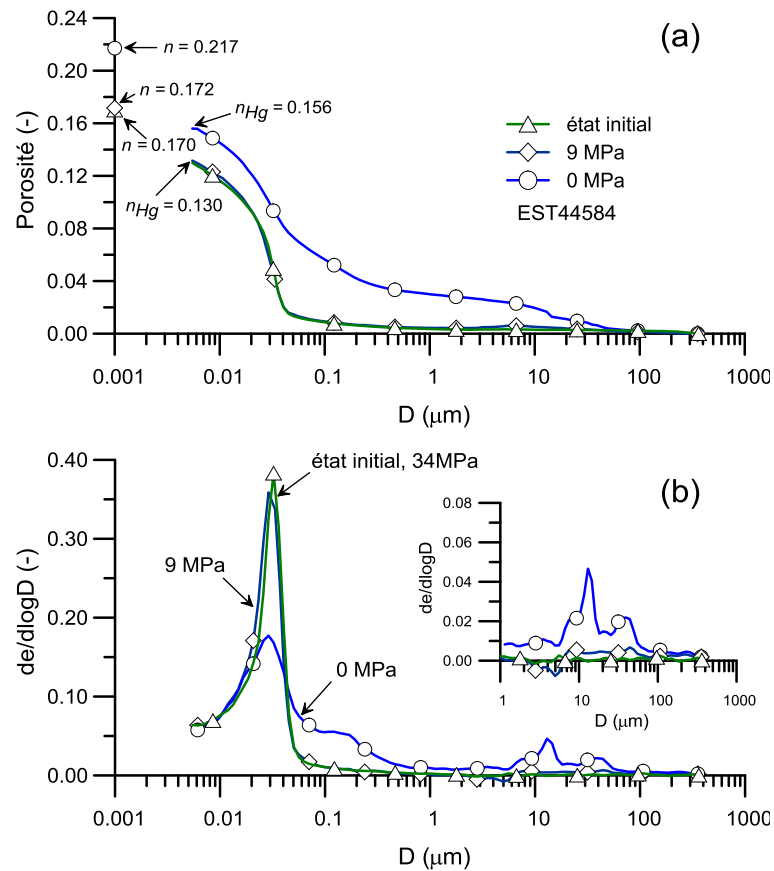


Figure 5. Courbes porosimétriques à l'état humide, (a) : courbe cumulée, (b) : courbe de distribution.

La réduction de succion de 9 à 0 MPa se produit en condition quasi-saturée (voir Figure 2a) avec un gonflement final très significatif (6,1%). Des changements microstructuraux significatifs ont été également observés, avec l'apparition d'une nouvelle classe de pores de grande dimension à 0 MPa. Les changements affectent trois niveaux de porosité :

- i) L'infra-porosité $n - n_{Hg}$ augmente de 4% à 6,1% lors de la réduction de la succion de 9 à 0 MPa avec une porosité non pénétrée de 15,6% et une porosité totale de 21,7% à 0 MPa ;
- ii) La porosité de plus grande dimension avec l'apparition d'une nouvelle population de pores correspondant à une proportion de 10,5% de la porosité totale dans la gamme de diamètres compris entre 7 et 100 μm avec un diamètre moyen autour de 12 μm ;
- iii) Un élargissement de la population de pores initiale qui se déplace de l'intervalle de diamètre compris entre 12 et 50 nm à une gamme plus large de 12 à 500 nm de diamètre avec un nouveau plateau entre 60 et 200 nm.

On notera cependant qu'aucun changement n'a été observé dans les courbes de distribution (Figure 5b) entre 5 et 20 nm.

6. Discussion

Les changements de la microstructure sous l'effet des variations de succion sont interprétés en se basant sur le modèle conceptuel de l'argilite du COx proposé par Yven et *al.* (2007) et présenté en Figure 6. Le modèle montre schématiquement comment les inclusions de calcite et de quartz sont noyées dans la matrice argileuse qui représente 45-50% des constituants de l'argilite à 490 m de profondeur. La Figure 3b montre une famille

de pores très bien classé autour d'un diamètre moyen de 32 nm. Cette bonne organisation du réseau poreux permet d'adopter le modèle dit de briques, qui consiste à considérer que la principale famille de pores est située entre les plaquettes représentées en Figure 6 qui sont assimilées à des briques. En d'autres termes, on estime que le diamètre moyen de 32 nm est représentatif de l'épaisseur moyenne des plaquettes dans la matrice argileuse.

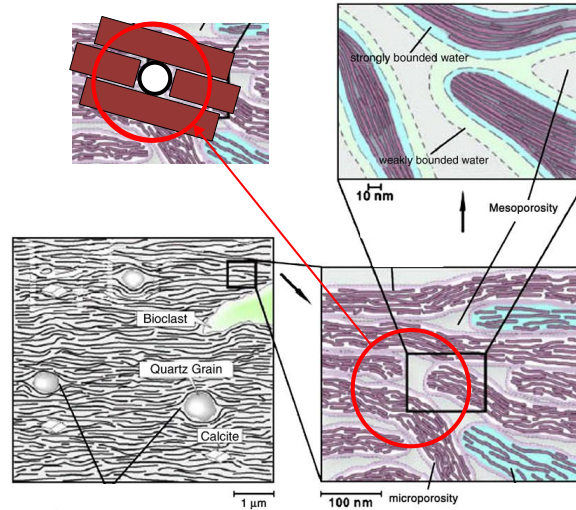


Figure 6. modèle microstructural proposé pour l'argilite du COx (Yven et al., 2007).

Le changement dans les courbes de distribution est interprété en se basant sur les mécanismes d'hydratation des smectites par le placement successif de couches de molécules d'eau en fonction de la succion, connu depuis un certain temps (par exemple, Mooney et al., 1952). Typiquement, la première couche de molécules d'eau est observée à des succions élevées de quelques centaines de MPa, tandis que la seconde est observée à quelques dizaines de MPa et la troisième en-dessous de 7 MPa (voir Saiyouri et al., 2004). L'analyse par diffraction des rayons X a également montré que, à partir d'une distance inter-feuillets de 9,6 Å dans le cas de l'illite et de la smectite, des espacements inter-feuillets de 12,5, 15,5 et 18,5 Å correspondent aux états hydratés de smectite avec respectivement une, deux et trois couches de molécules d'eau adsorbées. Cette adsorption se produit au niveau intra-plaquette, dans les plaquettes d'argile représentées dans le schéma de la Figure 6. Elle affecte donc l'épaisseur moyenne des plaquettes que nous détectons ici en mesurant le diamètre d'entrée moyen des pores dans la matrice argileuse à partir des courbes porosimétriques de distribution de pores.

L'observation des courbes porosimétriques de la Figure 4b indique que le séchage est caractérisé par une réduction du diamètre moyen de l'unique population de pores de 32 nm (état initial) à 28 nm pour 150-331 MPa et 21 nm pour l'échantillon séché à l'étuve. Selon le modèle de brique, cette variation correspond à une réduction de l'épaisseur des briques, c.-à-d. des plaquettes. Cette réduction est due à des changements dans l'espacement inter-feuillets au niveau des smectites, étant donné que les couches d'illite ne sont pas sensibles aux variations de teneur en eau. La réduction de diamètre moyen de 32 nm (état initial) à 28 nm lors du passage de 34 MPa à 150 et 331 MPa peut être liée à la transition de deux couches de molécules d'eau adsorbées (espacement inter-feuillets de 15,6 Å) à une seule couche de molécules d'eau adsorbée (espacement inter-feuillets de 12,6 Å).

Considérant que, à l'état complètement sec à l'étuve, on n'a plus de couches de molécules d'eau adsorbées (distance inter-feuillets de 9,6 Å pour les smectites et les illites) et avec une épaisseur moyenne de 21 nm pour les plaquettes d'argile (obtenue à

partir de la courbe de distribution de pores, Figure 4b), un nombre moyen de 22 feuillets par plaquette peut être estimé. Avec une proportion de 50-70% de minéraux de smectite dans la matrice argileuse à 490 m de profondeur dans la couche du COx (Yven et al., 2007), on peut conclure que l'introduction d'une seule couche de molécules d'eau se traduit par le placement de 11 à 15 couches de 3 Å d'épaisseur par plaquette qui correspond à une augmentation de l'épaisseur de plaquettes de 3,3 et 4,6 nm soit un passage de 21 nm à 24,3 - 25,6 nm. Ces valeurs correspondent raisonnablement à la valeur de 28 nm mesurée par le porosimètre au mercure pour les succions de 150 et 331 MPa (Figure 4b). Si on ajoute une autre couche de molécules d'eau, on obtient une épaisseur comprise entre 27,6 et 30,2 nm, raisonnablement comparable au 32 nm mesurée par le porosimètre pour 34 et 9 MPa de succions. Cette interprétation indique que l'analyse basée sur le processus d'hydratation par adsorption successive et ordonnée de couches de molécules d'eau caractéristique des smectites pures permet d'interpréter les changements de microstructure analysés au porosimètre à mercure.

7. Conclusions

Les changements de microstructure qui se produisent dans l'argilite du COx sous l'effet de variation de succion ont été étudiés à l'aide de la porosimétrie au mercure le long des chemins de séchage et de remouillage de la courbe de rétention d'eau. Les mécanismes d'hydratation des smectites en fonction des changements de succion, appliqués à l'hydratation des interstratifiés illite-smectite de la matrice argileuse, permettent d'interpréter les changements de microstructure observés.

La réduction de succion à 9 MPa à partir de l'état initial (caractérisé par une succion de 34 MPa) induit la saturation de l'argilite du COx sans affecter la microstructure, avec pas de gonflement et pas de changement notable de distribution de tailles de pores en accord avec la stabilité de deux couches de molécules d'eau adsorbées dans cette gamme de succion. Le passage de 9 MPa à une succion nulle permet le placement de la troisième, puis de la quatrième couche de molécules d'eau et se traduit par un changement significatif de la porosité intra-plaquettes et le développement de la fissuration à l'état saturé.

Le séchage de l'échantillon à 150 et 331 MPa se traduit par une réduction de 32 à 28 nm du diamètre moyen de la courbe porosimétrique, avec le passage à une seule couche de molécules d'eau adsorbée, ce qui explique les faibles différences de microstructure observé à ces deux succions. Le séchage à l'étuve réduit le diamètre moyen de la porosité inter-plaquettes à 21 nm, un état compatible avec le statut de minéraux de smectite à l'état sec, sans couche d'eau adsorbée et une distance inter-feuillets de 9,6 Å.

Finalement, les mécanismes d'adsorption de l'eau régissant l'hydratation des smectites permet de mieux définir le statut de l'eau dans les argilites et les roches contenant des smectites, avec une distinction entre l'eau adsorbée (située dans les plaquettes de smectite) et l'eau libre (située dans la porosité inter-plaquettes) qui définit la pression interstitielle et est soumise à des transferts. La courbe porosimétrique à l'état initial donne une idée des proportions des deux types d'eau, avec environ 68% d'eau libre (eau inter-plaquettes) et 32% d'eau adsorbée (eau intra-plaquettes).

8. Références bibliographiques

Pham QT., Vales F., Malinsky L., Nguyen Minh D., Gharbi H. (2007). Effects of desaturation-resaturation on mudstone. *Phys. Chem. Earth*, 32: 646–655

- Wan M., Delage P., Tang A.M., Talandier J. (2013). Water retention properties of the Callovo-Oxfordian claystone, *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences* 64: 96–104
- Gaucher G., Robelin C et al. (2004). ANDRA underground research laboratory: interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovian-Oxfordian formation by investigative drilling. *Phys. Chem. Earth* 29: 55-77
- Yven B., Sammartino S et al. (2007). Mineralogy texture and porosity of Callovo-Oxfordian claystones of the Meuse/Haute-Marne region (eastern Paris Basin), *Mém. Soc. Géol. France*, 178: 73-90
- Delage P., Marcial D., Cui Y.J., Ruiz X. (2006). Ageing effects in a compacted bentonite: a microstructure approach. *Géotechnique*, 56 (5): 291–304
- Diamond, S. (1970). Pore size distribution in clays. *Clays Clay Min.*, 18: 7–23
- Sammartino S., Bouchet A., Prêt D et al. (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. *App. Clay Sc.*, 23 (1–4): 157–166
- Boulin P.F., Angulo-Jaramillo R., Daian J.F et al. (2008). Pore gas connectivity analysis in Callovo–Oxfordian argillite. *App. Clay Sc.*, 42: (1–2) 276–283
- Mooney R.W., Keenan A.C., Wood L.A. (1952). Adsorption of water vapor by montmorillonite. II. Effect of exchangeable ions and lattice swelling as measured from X-ray diffraction. *J. Am. Chem. Soc.*, 74: 1371–1374
- Saiyouri N., Tessier D., Hicher P.Y. (2004). Experimental study of swelling in unsaturated compacted clays. *Clay Min.*, 39:469–479