

STRASBOURG I - UNIVERSITE LOUIS PASTEUR

ÉCOLE ET OBSERVATOIRE DES SCIENCES DE LA TERRE
CENTRE DE GÉOCHIMIE DE LA SURFACE (CNRS)

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR

Pour obtenir le grade de

Docteur de L'université Louis Pasteur – Strasbourg I

Discipline : Sciences de la terre et de l'univers

Spécialité : pétrophysique

Présentée et soutenue publiquement

par

Bénédicte ROUSSET TOURNIER

le 09 juillet 2001

Titre :

**TRANSFERTS PAR CAPILLARITÉ ET ÉVAPORATION DANS DES
ROCHES - RÔLE DES STRUCTURES DE POROSITÉ**

Jury

M. GAVIGLIO P.	rapporteur externe
M. GERAUD Y.	directeur de thèse
M. JEANNETTE D.	directeur de thèse
M. JOANNY J.-F.	président, rapporteur interne
M. MERTZ J.-D.	invité
M. PRAT M.	rapporteur externe

TABLE DES MATIERES

GLOSSAIRE	1
I - INTRODUCTION	5
I.1 SECHAGE ET ALTERATIONS DES PIERRES	5
I.2 GENERALITES SUR LE SECHAGE DES MILIEUX POREUX	6
I.2.1 Les travaux antérieurs	6
I.2.2 Cinétique de séchage type	7
I.2.3 Questions qui restent posées	8
I.3 PRESENTATION DE L'ETUDE	9
II - PROCESSUS DE TRANSFERT IMPLIQUES DANS LE SECHAGE DES ROCHES	11
II.1 DIFFUSION	13
II.1.1 Généralités concernant le phénomène de diffusion	13
II.1.1.1 Première expression de la loi de FICK	13
II.1.1.2 Deuxième expression de la loi de FICK	15
II.1.2 Diffusion dans les milieux poreux	17
II.1.2.1 Diffusion moléculaire libre	17
II.1.2.2 Diffusion de KNUDSEN	18
II.1.2.3 Diffusion généralisée	18
II.2 ADSORPTION	19
II.2.1 Adsorption chimique	19
II.2.2 Adsorption physique	20
II.2.2.1 Généralités	20
II.2.2.2 La physisorption dans les milieux poreux	20
II.2.2.3 Transfert de la phase adsorbée	22
II.2.2.4 Condensation capillaire, loi de KELVIN	22
II.3 CAPILLARITE	26
II.3.1 Tension interfaciale fluide/fluide – tension superficielle	26
II.3.2 Tension interfaciale fluide-solide – mouillabilité	27
II.3.3 Capillarité – pression capillaire	28
II.3.4 Imbibition/drainage – aspect dynamique de la capillarité	30
III - MATERIAUX ETUDIES - CARACTERISTIQUES CHIMIQUES, MINERALOGIQUES ET PETROPHYSIQUES	33
III.1 ORIGINE GEOGRAPHIQUE ET GEOLOGIQUE	34
III.1.1 Grès de Fontainebleau	34
III.1.2 Micrite des Lourdines	34
III.2 CARACTERISTIQUES CHIMIQUES ET MINERALOGIQUES	35
III.2.1 Analyses chimiques	35
III.2.2 Analyses par diffraction des rayons X	36
III.2.3 Étude pétrographique par microscopie optique	36
III.2.3.1 Principe et méthodologie de la double coloration du milieu poreux	37
III.2.3.2 Analyse pétrographique et structurale	37

III.2.3.2.a Grès de Fontainebleau	38
III.2.3.2.b Micrite des Lourdines	38
III.2.4 Étude pétrographique par microscopie électronique à balayage	39
III.2.5 Récapitulatif	40
III.3 CARACTERISTIQUES PETROPHYSIQUES DES MATERIAUX	41
III.3.1 Définition de la porosité	41
III.3.2 Porosimétrie à l'eau	41
III.3.2.1 Porosité totale	41
III.3.2.1.a Principe	42
III.3.2.1.b Mode opératoire	42
III.3.2.1.c Résultats	43
III.3.2.2 Porosité à 48 heures	44
III.3.2.2.a Principe	44
III.3.2.2.b Mode opératoire	44
III.3.2.2.c Résultats	45
III.3.3 La porosité piégée – mécanismes de piégeage	47
III.3.4 Porosimétrie au mercure	48
III.3.4.1 Principe	48
III.3.4.2 Courbes de porosimétrie au mercure	50
III.3.4.3 Mode opératoire	52
III.3.4.4 Résultats	52
III.3.5 Répartition spatiale des structures poreuses – tomodynamométrie RX	56
III.3.5.1 La tomodynamométrie RX	56
III.3.5.1.a Principes physiques de la technique	57
III.3.5.1.b Échelle d'observation	58
III.3.5.1.c Instrumentation	59
III.3.5.1.d Avantages et limites	59
III.3.5.1.e Applications de la tomodynamométrie à l'étude du réseau poreux	60
III.3.5.2 Mode opératoire	61
III.3.5.2.a Échantillons analysés	61
III.3.5.2.b Déroulement des acquisitions	62
III.3.5.3 Résultats	62
III.3.5.3.a A l'échelle de l'échantillon	62
III.3.5.3.b A l'échelle de la coupe	65
III.3.5.3.c Conclusion partielle	66
III.3.6 Détermination de la rugosité et de l'aire des surfaces sciées	67
III.3.6.1 L'imagerie confocale à champ étendu	67
III.3.6.1.a Principes physiques de la méthode	67
III.3.6.1.b Instrumentation	69
III.3.6.1.c Avantages et limites de la méthode	70
III.3.6.2 Mode opératoire	70
III.3.6.3 Résultats	71
III.3.7 Surface spécifique – méthode B.E.T.	74
III.3.7.1 Principe	75
III.3.7.1.a Isothermes d'adsorption de gaz	75
III.3.7.1.b Théorie B.E.T., mesure de la surface spécifique	76

III.3.7.2	Mode opératoire	78
III.3.7.3	Résultats	79
III.3.8	Adsorption/désorption de vapeur d'eau – isothermes	80
III.3.8.1	Principe	80
III.3.8.2	Étude expérimentale	81
III.3.8.2.a	Régulation de l'humidité relative	81
III.3.8.2.b	Préparation des échantillons pour les essais d'adsorption	84
III.3.8.2.c	Les essais d'adsorption – mode opératoire	85
III.3.8.3	Résultats	86
III.3.8.3.a	Influence de la hauteur des éprouvettes	87
III.3.8.3.b	Influence de la structure poreuse	88
III.3.8.4	Conclusion partielle	88
III.3.9	Cinétique d'imbibition capillaire	89
III.3.9.1	Détermination des coefficients d'imbibition capillaire	89
III.3.9.2	Mode opératoire	92
III.3.9.3	Résultats	93
III.3.9.3.a	Influence de la longueur des éprouvettes	94
III.3.9.3.b	Influence de la structure poreuse	95
III.3.9.4	Conclusion partielle	96
III.3.10	Perméabilité	96
III.3.10.1	Principe, rappels théoriques	96
III.3.10.2	Limites et conditions d'application de la loi de DARCY	97
III.3.10.2.a	Cas des faibles pressions : l'effet KLINKENBERG	97
III.3.10.2.b	Cas des fortes pressions	98
III.3.10.3	Mode opératoire	99
III.3.10.4	Résultats	100
III.3.11	Diffusivité	101
III.3.11.1	Principe	101
III.3.11.2	Mode opératoire	103
III.3.11.3	Résultats	105
III.3.11.3.a	Influence de la structure poreuse	106
III.3.11.3.b	Influence de la longueur des éprouvettes	108
III.3.11.3.c	Influence du gradient d'humidité relative	108
III.3.11.4	Conclusion partielle	108
III.4	Écoulement en milieu non saturé	110
III.4.1	Milieu saturé - milieu insaturé	110
III.4.2	Forces motrices et potentiels de l'eau	111
III.4.3	Teneur en eau, succion et conductivité hydraulique	113
III.4.3.1	Relation teneur en eau - potentiel matriciel	113
III.4.3.2	Relation conductivité hydraulique - potentiel matriciel - teneur en eau	114
III.4.4	Désorption des matériaux	115
III.4.4.1	Principe	115
III.4.4.2	Mode opératoire	116
III.4.4.3	Résultats expérimentaux	117
III.4.4.4	Calcul de la conductivité hydraulique	119
III.5	RECAPITULATIF	120

IV - LE SECHAGE DES ROCHES	125
IV.1 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX, CONTROLE DES PARAMETRES	126
IV.1.1 Conditions expérimentales	126
IV.1.1.1 Humidité relative	126
IV.1.1.2 Température	128
IV.1.1.3 Agitation de l'air	128
IV.1.1.4 Saturation initiale et mode d'alimentation	128
IV.1.2 Contrôle des paramètres externes	129
IV.1.2.1 Utilisation de références : des coupelles remplies d'eau	130
IV.1.2.2 Mesures de l'humidité relative et de la température	131
IV.1.2.3 Conclusion	131
IV.1.3 Contrôle du volume de roche	131
IV.1.4 Contrôle de la surface évaporante	132
IV.1.5 Mesure de la surface évaporante effective par rugosimétrie optique	132
IV.1.6 Contrôle de la répartition de l'eau par tomodynamométrie	133
IV.1.6.1 Échantillons analysés et états d'hydratation	133
IV.1.6.2 Déroulement des acquisitions pendant le séchage	134
IV.1.6.3 Précautions prises lors des acquisitions	134
IV.2 INVENTAIRE DES DIVERSES EXPERIENCES DE SECHAGE	135
IV.3 PHASES DE SECHAGE OBSERVEES	138
IV.4 REPARTITION SPATIALE DE L'EAU AVANT LE SECHAGE	139
IV.4.1 Répartition spatiale de l'eau après imbibition capillaire (Nc)	139
IV.4.2 Répartition spatiale de l'eau après saturation totale (Nt)	141
IV.4.3 Différence essentielle entre les deux modes de saturation	141
IV.5 PREMIERE PHASE DU SECHAGE : PHASE I	142
IV.5.1 Flux : Q_1	142
IV.5.1.1 Influence de la vitesse du séchage	142
IV.5.1.2 Influence de la longueur des échantillons	142
IV.5.1.3 Influence de la saturation initiale	143
IV.5.1.4 Influence de la structure du réseau poreux	143
IV.5.1.5 Notion de surface évaporante effective (S.E.E.)	144
IV.5.1.5.a Relations structure poreuse, saturation initiale et S.E.E.	144
IV.5.1.5.b Mesure de la S.E.E par rugosimétrie optique	146
IV.5.1.5.c Calcul de la S.E.E.	148
IV.5.1.5.d Conclusion partielle	153
IV.5.1.6 A propos de la constance du flux	154
IV.5.1.7 Influence de l'alimentation capillaire continue	154
IV.5.2 Répartition spatiale et temporelle de l'eau pendant la première phase	156
IV.5.2.1 Influence de la vitesse du séchage	157
IV.5.2.2 Influence de la saturation initiale	157
IV.5.2.2.a Désaturations après imbibition capillaire	160
IV.5.2.2.b Désaturations après saturation totale	162
IV.5.2.2.c Rôle du mode de saturation initiale	162
IV.5.3 Conclusion partielle	163
IV.6 TRANSITION ENTRE LES PHASES I ET II : SATURATION CRITIQUE	164
IV.6.1 Méthode classique de détermination de la saturation critique	164

IV.6.2 Méthode "haute résolution" de mesure de Sc	165
IV.6.3 Influence des conditions expérimentales sur la valeur de Sc	166
IV.6.3.1 Influence de la longueur des échantillons	166
IV.6.3.2 Influence de la saturation initiale	167
IV.6.3.3 Influence de la vitesse du séchage	167
IV.6.3.4 Influence de la structure du réseau poreux	168
IV.6.4 Répartition spatiale de l'eau à la transition entre les phases I et II	168
IV.6.5 Durée de la phase I	171
IV.6.6 Calcul d'un seuil de pore	172
IV.6.7 Conclusion partielle	174
IV.7 SECONDE ET TROISIEME PHASES DU SECHAGE	175
IV.7.1 Phase II	175
IV.7.1.1 Influence de la vitesse du séchage	175
IV.7.1.2 Influence de la longueur des échantillons	172
IV.7.1.3 Influence de la saturation initiale	177
IV.7.1.4 Influence de la structure du réseau poreux	179
IV.7.1.5 Répartition de l'eau pendant la phase II	179
IV.7.2 Phase III	182
IV.7.2.1 Influence de la saturation initiale	182
IV.7.2.2 Influence du réseau poreux	182
IV.7.2.3 Influence de l'humidité relative	183
IV.7.3 Quand observe-t-on la phase III ?	183
IV.7.4 Conclusion partielle	184
V - DISCUSSION	185
VI - CONCLUSION	193
BIBLIOGRAPHIE	197
ANNEXE IV	

GLOSSAIRE

a	coefficient de KLEIN-NISHINA
\bar{a}	encombrement de la molécule d'eau
a_w	activité de l'eau
A	coefficient de prise de poids par imbibition capillaire
A'	coefficient de prise de poids par diffusion de l'air dans l'eau (imbibition capillaire)
$A..$	aire d'une surface
A_p	aire projetée
A_d	aire développée
b	constante (atténuation des rayons X)
B	coefficient de migration de la frange capillaire
c	constante (adsorption B.E.T.)
C	concentration massique de vapeur d'eau dans l'air
C_a	fraction massique de l'air dans le mélange air + vapeur d'eau
C_v	fraction massique de la vapeur d'eau dans le mélange air + vapeur d'eau
CT	densité radiologique
D	coefficient de diffusion de vapeur d'eau dans l'air pur
D'	coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans le mélange air + vapeur d'eau
D_K	coefficient de diffusion de KNUDSEN
D_m	coefficient de diffusion mixte
E	épaisseur de l'éprouvette
E	énergie du faisceau de rayons X incident
f	fraction de molécules de gaz subissant une réflexion diffuse sur la paroi des pores
f_i	fraction massique de l'élément i
g	accélération de la pesanteur
h	hauteur
h_c	hauteur d'ascension capillaire = hauteur maximale limitée par la gravité
H	potentiel de l'eau = charge hydraulique ou hauteur piézométrique
H_c	charge hydraulique critique (valeur de succion seuil à partir de laquelle la désorption commence)
H_r	charge hydraulique "résiduelle"
H_{Sc}	charge hydraulique correspondant à la saturation critique S_c
HR	humidité relative
I	intensité du faisceau de rayons X après atténuation par un matériau
I_0	intensité du faisceau de rayons X incident
k	perméabilité spécifique du réseau poreux
k_g	perméabilité aux gaz
k_l	perméabilité aux liquides
k	coefficient de diffusion moléculaire
K	constante (atténuation des rayons X)
K	conductivité hydraulique
K_s	conductivité hydraulique à saturation
L	longueur de l'échantillon traversé
m_a	masse d'air
m_v	masse de vapeur d'eau
M_a	masse molaire de l'air
M_v	masse molaire de l'eau
n	nombre de moles
\bar{N}	nombre d'AVOGADRO
N_{48}	pourcentage du volume total occupé par l'eau après une imbibition de 48h
N_c	porosité capillaire (pourcentage du volume total occupé par l'eau au moment de la rupture de pente de la prise de poids)
N_{Hg}	porosité mesurée au mercure

N_{HgP}	porosité piégée mesurée pendant l'injection de mercure
N_k	nombre de KNUDSEN
N_M	macroporosité (rayons d'accès > 7,5 μm)
N_μ	microporosité
N_p	porosité piégée = pourcentage du volume totale occupé par de l'air en fin d'imbibition
N_{scan}	porosité déterminée par tomodynamométrie RX
N_t	porosité = pourcentage du volume total occupé par des vides
p_a	pression partielle de l'air dans le mélange air + vapeur d'eau
p_h	pression hydraulique
p_0	pression de vapeur saturante
p_v	pression partielle de vapeur d'eau dans le mélange air + vapeur d'eau
P	pression totale d'un mélange
P_{amont}	pression fluide en amont de l'échantillon
P_{aval}	pression fluide en aval de l'échantillon
P_{atm}	pression atmosphérique
P_c	pression capillaire
P_{conf}	pression de confinement
P_{eff}	fluide effective = $P_{conf} - \Delta P_F$
P_F	pression fluide moyenne = $(P_{amont} + P_{ava})/2$
P_{Hg}	pression exercée sur le mercure pendant l'injection
P_l	pression du liquide
P_0	pression du gaz
P_r	pression de référence
P_{vap}	pression de vapeur du mercure
q_v	masse de vapeur d'eau qui transite entre deux points pendant un temps unité, au travers d'une section unité
Q	débit volumique de fluide
Q_I	densité de flux massique de la première phase de séchage
Q_{III}	densité de flux massique de la troisième phase de séchage
r	rayon du capillaire
r_a	rayon d'accès mesuré par injection de mercure
r_c	rayon d'accès "critique" (début de désorption)
r_r	rayon d'accès "résiduel" (fin de désorption)
r_{sc}	rayon d'accès correspondant à la saturation critique S_c
R	rayon de courbure du ménisque
R	constante des gaz parfaits
Re	nombre de REYNOLDS
Req	rayon équivalent gouvernant l'imbibition capillaire
R_p	rayon de pore
R_{pK}	rayon dit "de KELVIN" :
S_{48}	coefficient d'Hirschwald = N_{48}/N_t
S	saturation volumique du réseau poreux
S	section de l'éprouvette traversée par le fluide
S.E.E.	surface évaporante effective
S_r	saturation volumique résiduelle
S_c	saturation critique : saturation du volume poreux à la transition entre les phases I et II du séchage
S_0	surface spécifique
t	temps
T	température
Tr	température de référence
T_{Sc}	durée de la première phase de séchage
UH	unités Hounsfield
UHM	unités Hounsfield modifiées
\bar{v}	vitesse moyenne
v_{ads}	volume d'eau adsorbée
v_m	volume d'une monocouche de molécules d'eau adsorbées
V	volume
V_M	volume molaire
V_t	volume total de l'échantillon

V_p	volume des pores
V_s	volume de la phase solide
V_w	volume d'eau contenu dans le milieu poreux
W	travail
W	poids
W_1	poids de l'éprouvette saturée en eau obtenu par pesée hydrostatique
W_2	poids de l'éprouvette saturée en eau obtenu par pesée dans l'air
W_C	poids de l'éprouvette au moment de la rupture de pente de la prise de poids (imbibition capillaire)
W_{48}	poids de l'éprouvette après imbibition de 48h
W_s	poids de l'éprouvette sèche
x	distance entre deux points quelconques
z	altitude
Z	numéro atomique
α	constante (atténuation des rayons X)
α	angle de contact entre la surface solide et la surface liquide
$\alpha_{BET}, \beta_{BET}$	constantes adsorption B.E.T.
β	constante de KLINKENBERG
δ	coefficient de diffusivité expérimental
ΔP	gradient de pression
γ	= γ_{lg}
γ_g	tension interfaciale liquide-gaz
γ_{sg}	tension interfaciale solide-gaz
γ_{sl}	tension interfaciale solide-liquide
η	viscosité dynamique du fluide
κ^{-1}	longueur capillaire
λ	libre parcours moyen des molécules de gaz
μ	coefficient d'atténuation linéique
μ_l	coefficient d'atténuation linéique du liquide
μ_m	coefficient d'atténuation massique
μ_0	potentiel du liquide pur
μ_l	potentiel chimique du liquide
θ	teneur en eau volumique
θ_r	teneur en eau volumique résiduelle
θ_s	teneur en eau à saturation totale
ρ	masse volumique
ρ_l	masse volumique du liquide
ρ_s	masse volumique de la phase solide
Φ	potentiel de l'eau = énergie par unité de masse
Θ	fonction sans dimension caractérisant la teneur en eau
Ψ	potentiel matriciel de l'eau

INTRODUCTION

I.1 SECHAGE ET ALTERATIONS DES PIERRES

Les altérations des roches, dans leur milieu naturel ou mises en œuvre sur des bâtiments, se caractérisent par des modifications minéralogiques, par des départs de matière et surtout par une désorganisation et le plus souvent un élargissement de leur porosité. Si les roches se définissent essentiellement par leur composition minéralogique et leur structure pétrographique, les mécanismes d'altération qui les affectent mettent surtout en cause leurs propriétés physiques dépendant de leur milieu poreux. En effet, sur les monuments, les causes des altérations souvent indépendantes de la nature minéralogique des pierres sont au contraire étroitement associées à l'action de l'eau et en particulier à ses déplacements à travers le milieu poreux. C'est pourquoi, sous des climats différents, des roches différentes mais ayant des réseaux poreux apparentés, peuvent présenter les mêmes formes d'altération.

Parmi les grands groupes d'altérations, celles qui relèvent de l'action du gel ou de celle des sels sont les plus répandues et leur développement dépend étroitement de la présence de l'eau, de ses déplacements à travers le milieu poreux et des structures de porosité des pierres.

Si l'expansion volumique de la glace sur les portions de porosité encore saturées en eau est à l'origine de la gélifraction (EVERETT, 1961 ; WEYL, 1959), la présence de l'eau dans les roches au moment du gel dépend de nombreux facteurs. Il faut en effet que l'eau qui pénètre par capillarité dans la roche pendant les périodes qui précèdent le gel amène certaines zones à saturation. Il faut par ailleurs que cette forte saturation se maintienne pendant la période plus sèche qui précède le gel et pendant laquelle l'eau tend à s'évaporer. Les transferts d'eau dans la pierre, par capillarité et par évaporation, dépendent évidemment des conditions d'exposition mais elles sont avant tout contrôlées par les propriétés du milieu poreux. Une roche rapidement imbibée par capillarité mais séchant vite sera peu vulnérable, tandis qu'une roche de même porosité mais présentant des lits qui sèchent lentement, c'est à dire qui ont une forte rétention en eau, sera très vulnérable.

Le rôle du milieu poreux sur la morphologie des altérations générées par les sels est encore plus évident (ARNOLD et ZEHNER, 1990 ; CAMUFFO, 1995 ; JEANNETTE, 1994). Les sels qui transitent avec les saumures à travers les pierres, peuvent avoir des effets très différents. Sur un mur, si les transferts capillaires sont suffisants pour humidifier en permanence la surface des pierres, celle-ci apparaît humide, mais en dessous la pierre ne se désagrège pas. Pour une exposition peu différente, si l'évaporation de la solution sèche la superficie de la pierre, il se développe des efflorescences, et même une croûte, en dessous de laquelle la pierre s'effrite. Généralement on observe plus haut sur le même mur que la pierre s'effrite et se creuse sur des profondeurs qui peuvent entraîner la ruine de la maçonnerie. A ces endroits, les transferts capillaires qui s'amortissent avec la hauteur sont insuffisants pour compenser les évaporations. L'évaporation des solutions se fait à travers le réseau poreux où la cristallisation des sels provoque le dessertissage des minéraux et des grains, d'où leur abrasion et le creusement des pierres. Une diminution des transferts capillaires peut limiter et même enrayer

la progression des altérations, mais une modification des conditions de séchage ne fait bien souvent que déplacer les zones soumises aux altérations.

Une bonne connaissance des paramètres jouant un rôle dans les phénomènes de transferts capillaires et d'évaporation permet donc de mieux comprendre les mécanismes d'altération et d'envisager des solutions limitant leur progression. Cette connaissance est également nécessaire pour évaluer les modifications du comportement des pierres par l'application de certains produits et par la mise en œuvre de certaines méthodes. Mais par ailleurs, une meilleure connaissance des phénomènes devrait permettre de préciser et d'adapter les conditions dans lesquelles sont réalisés les tests d'efficacité tant sur les produits que sur les pierres.

Deux types de pierres naturelles ont été choisis pour leur constitution relativement simple. Sur ces deux matériaux seront étudiées en détail les relations existant entre les structures du réseau poreux et les conditions de migration de l'eau au cours du séchage.

I.2 GENERALITES SUR LE SECHAGE DES MILIEUX POREUX

I.2.1 Les travaux antérieurs

Le séchage, la plus vieille opération de stabilisation de produits pratiquée par l'homme (KRÖLL et al., 1980), est utilisé dans des secteurs d'activité très variés (agro-alimentaire, agriculture, papeterie, matériaux de construction, bois, chimie, minéraux divers, industrie textile, etc.) et pour des corps très différents, aux propriétés physiques complexes. Ainsi, dans la chaîne de fabrication qui conduit de la matière première au produit fini, apparaît souvent au moins une étape de séchage. Aussi pour beaucoup, mais à tort, les processus de séchage sont admis comme étant bien compris et/ou triviaux.

Pourtant l'analyse du séchage se heurte à de nombreuses difficultés parce qu'il est le carrefour de nombreuses disciplines : chimie-physique, physico-chimie, thermodynamique, phénomènes de transport, mécanique, génie des procédés... (NADEAU et PUIGGALI, 1995).

Le séchage des milieux poreux a été abordé de diverses façons par de nombreux auteurs (PEARSE et al., 1949, JOUANY, 1981 ; ROUGER, 1988 ; PUIGGALI, 1987 ; NADEAU et PUIGGALI 1995, etc.). Quant au séchage plus particulier des pierres naturelles, il a été traité par CAMUFFO (1984) GUILLOT (1989) ou encore HAMMECKER (1993). Chacun a abordé le sujet de manières différentes apportant à chaque fois des éléments d'informations importants.

Ainsi CAMUFFO (1984) apporte des éléments de compréhension sur la fin du séchage, lorsque le milieu poreux est occupé à la fois par de l'eau liquide et de la vapeur d'eau. GUILLOT (1989), en observant le séchage d'un échantillon par RMN renseigne sur une répartition de l'eau dans l'échantillon au cours du séchage. HAMMECKER (1993) quant à lui s'est plus intéressé aux effets des conditions expérimentales sur les cinétiques de séchage des roches.

Le travail présenté ici est inspiré de ces travaux antérieurs. Il tient compte de l'ensemble de ces approches afin de présenter une vue d'ensemble des processus liés au séchage des roches. L'emploi de nouvelles techniques telles que la tomographie RX, la profilométrie optique ou le microscope environnemental, permettront d'approfondir et de compléter les études précédentes.

I.2.2 Cinétique de séchage type

Lors du séchage expérimental d'un matériau poreux, l'échantillon saturé en eau est soumis au séchage, dans des conditions contrôlées de température et d'humidité relative de l'air. Il est pesé régulièrement de sorte que sa variation de poids en fonction du temps puisse être étudiée. Si au cours du séchage l'échantillon n'est pas réalimenté en eau, on constate que la cinétique de séchage se subdivise en général en trois phases (figure I.1).

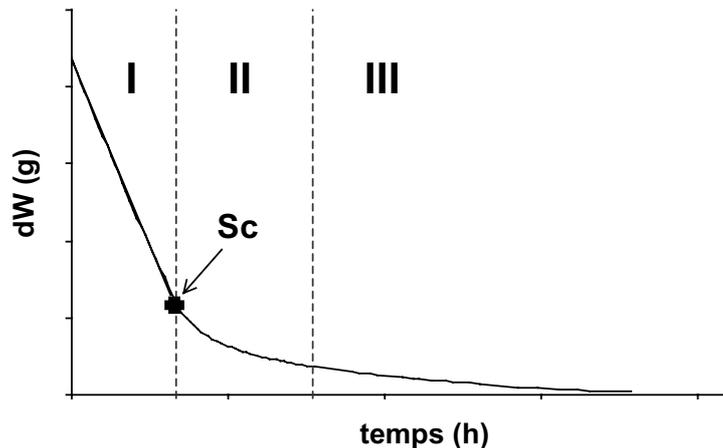


Figure I.1 Cinétique de séchage type d'un milieu poreux quelconque.
Sc = saturation critique.

Les descriptions des trois phases présentées ici sont celles classiquement énoncées dans la littérature qui traite du sujet (PEARSE et al., 1949 ; JOUANY, 1981). Ces descriptions sont basées sur ce que l'on sait des transferts en milieu non saturé et des observations faites au cours d'expériences de séchage de divers milieux poreux.

Chacune de ces phases types (I, II et III, figure I.1) est caractérisée par la prédominance d'un processus de transfert, cette prédominance dépendant elle-même de l'état de saturation atteint par le matériau.

Phase I : pendant cette première phase, le flux est élevé et constant, la surface évaporante du matériau poreux est mouillée. D'après la littérature, il s'agit d'un stade au cours duquel l'eau se déplace sous forme liquide de l'intérieur du matériau vers la ou les surface(s) évaporante(s). La "demande évaporative" externe est totalement comblée par les apports capillaires, ce qui permet de maintenir la surface mouillée. Il est admis que pendant cette phase, ce sont les paramètres externes (humidité relative, température, vitesse du vent) qui contrôlent le flux. Ces paramètres limitants étant maintenus constants par le manipulateur, le flux est lui aussi constant.

Ce flux peut être déterminé graphiquement en calculant la pente de la droite. La phase I se poursuit tant que les facteurs externes sont limitants, c'est-à-dire tant que les apports capillaires sont suffisamment importants pour alimenter correctement la surface évaporante. Le pourcentage du volume poreux qui reste occupé par de l'eau au point de transition entre les phases I et II, est appelé saturation critique (**Sc**, figure I.1).

Phase II : au cours de cette phase la perte de poids n'est plus linéaire en fonction du temps. Le flux diminue fortement pendant que la surface évaporante s'assèche. Cette fois les

paramètres externes ne sont plus les facteurs limitants de la perte de poids. Le volume d'eau présent dans le réseau poreux est de moins en moins important. Seule une partie de la porosité participe au transfert de l'eau par capillarité vers la surface de l'éprouvette. Cette surface n'est plus que partiellement mouillée. Dès lors la diffusion de vapeur d'eau à travers le réseau poreux partiellement désaturé participe au séchage. La perte de poids devient d'autant plus lente que le phénomène de diffusion de vapeur d'eau devient majoritaire devant les transferts capillaires.

Phase **III** : cette dernière phase est caractérisée par une perte de poids constante mais faible. L'eau liquide encore présente dans le réseau poreux, ne se déplace plus par capillarité. La surface évaporante est totalement sèche et le départ d'eau se fait seulement par diffusion de vapeur à travers le réseau poreux. L'humidité de l'air contenu dans le volume poreux tend à s'équilibrer avec celle du milieu extérieur. La perte de poids s'arrête lorsque cet équilibre est atteint. La cinétique de cette dernière phase est lente parce qu'elle dépend de la diffusion de vapeur d'eau à travers l'air contenu dans le réseau poreux.

L'importance relative du débit de ces trois phases, dépend des conditions externes fixées pour le séchage du matériau poreux, mais aussi de la structure du réseau poreux. Il paraît évident que chaque "assemblage" poreux impose une cinétique capillaire et une cinétique de diffusion propres.

I.2.3 Questions qui restent posées

De nombreuses données existent déjà sur le séchage des milieux poreux. Mais elles sont moins nombreuses pour le séchage de roches naturelles. Face aux résultats expérimentaux, des interrogations restent sans réponse.

- Quelles est l'influence des structures poreuses sur les transferts d'eau liquide et sur les transferts de vapeur d'eau ? Est-ce que les chemins empruntés dans l'un et l'autre cas sont les mêmes ? Est-ce que les volumes élémentaires représentatifs qui pourraient être définis sont les mêmes pour chaque phase de séchage ?

- Quelle est l'influence du mode de saturation en eau des échantillons ? L'eau emprunte-t-elle les mêmes réseaux lorsqu'elle a été introduite "naturellement" par imbibition capillaire ou lorsqu'il s'agit de saturation sous vide ? Est-ce que les processus de transfert sont les mêmes à l'intérieur d'un échantillon lorsque seule participe au séchage l'eau préalablement introduite dans le réseau poreux, et lorsque le réseau poreux est continûment alimenté en eau par une source extérieure à l'éprouvette ?

- Les paramètres externes sont-ils seuls à jouer un rôle pendant la phase **I** ? Les conditions de transfert et la surface évaporante n'ont-elles pas une influence sur la valeur du flux pendant ce stade ?

- La saturation critique, transition entre les phases **I** et **II**, est-elle réellement indépendante des conditions expérimentales ? Si oui pourquoi ?

- Les phases **I** et **III** semblent inexistantes pour certaines roches et ce quelles que soient les conditions expérimentales de départ, pourquoi ? Quelles sont les caractéristiques du réseau poreux qui interviennent ?

I.3 PRESENTATION DE L'ETUDE

Pour tenter de répondre à certaines de ces questions, une étude expérimentale des cinétiques de séchage a été menée sur le grès de Fontainebleau et sur la micrite des Lourdines. Le nombre restreint de matériaux a permis une étude pétrophysique précise pour chacun d'eux. Ces deux matériaux ont la particularité de présenter des structures poreuses suffisamment différentes pour qu'on en tienne compte lors de l'interprétation des cinétiques de séchage. La troisième raison qui a orienté le choix de ces deux roches est qu'elles sont toutes deux monominérales : le grès de Fontainebleau n'est constitué que de quartz tandis que la micrite des Lourdines est constituée uniquement de calcite. Dans les deux cas, il n'est donc pas nécessaire de tenir compte de variations minéralogiques locales. Nous verrons par la suite que cette propriété est un avantage non négligeable dans l'application de la technique de visualisation 3D choisie. D'autre part, l'absence d'argiles permet de réellement tester les structures poreuses, sans que les propriétés hygroscopiques et mécaniques de ces minéraux ne biaisent les interprétations.

Les techniques d'étude utilisées et les conditions des expériences de séchage ont été choisies de sorte que l'on puisse plus particulièrement apporter des éléments de réponse : sur l'influence des structures poreuses au cours des différentes phases du séchage, sur les effets d'un éventuel facteur d'échelle sur les processus de transfert (taille, volume des échantillons, hétérogénéités...), sur la répartition spatiale et temporelle de l'eau dans la roche en cours de séchage, ainsi que sur l'influence de la diffusivité des matériaux et l'influence de la surface évaporante effective.

Dans un premier temps, après avoir rappelé la théorie concernant les processus physico-chimiques impliqués dans le séchage des roches, une étude des caractéristiques minéralogiques, chimiques et pétrophysiques des deux matériaux sera exposée.

Dans un deuxième temps, les résultats de nombreuses expériences de séchage effectuées sur ces matériaux seront énoncés et expliqués sur la base de la caractérisation précise des matériaux. Il a été choisi d'étudier l'influence de divers paramètres sur chacune des phases de séchage. Ces paramètres sont principalement la vitesse du séchage, la hauteur des éprouvettes, le mode de saturation initiale, et la structure du réseau poreux.

Le séchage d'un milieu poreux n'étant rien d'autre qu'une succession de transferts en milieu insaturé, l'établissement d'un lien a été fait entre les expériences de séchage et les processus d'écoulement en milieu insaturé, généralement traité lors de l'étude des sols.

Enfin, il faut noter que cette étude, effectuée en laboratoire, dans des conditions contrôlées d'humidité relative, de température et d'agitation de l'air, et avec de l'eau déminéralisée comme fluide mouillant, est assez éloignée des conditions de séchage aléatoires que pourrait subir une pierre sur un monument. L'objectif de ce travail n'est donc pas de répondre à toutes les questions qui se posent lors de l'altération d'une pierre par des sels, mais d'essayer de résoudre le problème apparemment simple qu'est le séchage d'une roche imbibée d'eau "pure".

PROCESSUS DE TRANSFERT IMPLIQUES DANS LE SECHAGE DES ROCHES

Avant de préciser l'influence des structures de porosité sur les processus de transferts hydriques qui ont lieu au cours du séchage des matériaux poreux, il est nécessaire de rappeler quels sont ces processus, ainsi que les lois physiques qui permettent de les décrire.

Les transferts hydriques à l'intérieur d'un milieu poreux peuvent se faire sous forme d'eau gazeuse ou liquide. Selon le taux d'humidité relative, ces deux phases peuvent coexister et échanger des molécules.

Dans un milieu poreux, on distingue l'eau liée et l'eau non liée selon les relations qu'elle établit avec la matrice. Si on considère une matrice solide chimiquement inerte, l'eau non liée est en phase gazeuse et/ou en phase liquide à l'état d'eau libre, tandis que l'eau liée se trouve en phase liquide à l'état d'eau capillaire et/ou d'eau adsorbée (ROUGER, 1988).

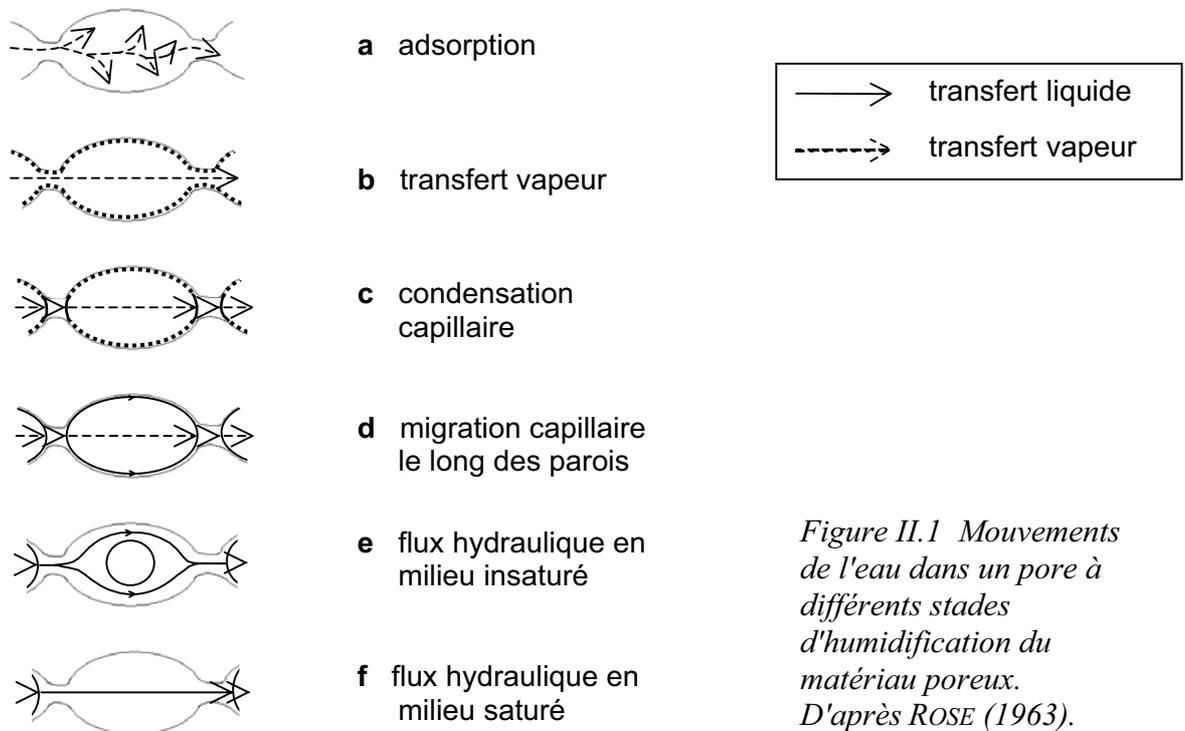


Figure II.1 Mouvements de l'eau dans un pore à différents stades d'humidification du matériau poreux. D'après ROSE (1963).

La figure II.1 représente les différents mécanismes de transport d'eau à l'échelle d'un pore tels qu'ils ont été décrits par ROSE (1963). Les six cas représentés sur cette figure sont les combinaisons des trois mécanismes fondamentaux suivants :

- écoulement gazeux (a, b, c, d, e) ;
- écoulement liquide (c, d, e, f) ;
- écoulement intermédiaire : diffusion des molécules de gaz adsorbées sur la matrice solide (b, c).

Ces trois mécanismes ont été étudiés par RADJY (1974) et LEE et HWANG (1986) pour le cas particulier du transport d'humidité à travers un pore cylindrique.

Il est bien évident qu'un milieu poreux en cours de séchage va être le siège tour à tour de chacun de ces mécanismes. Le milieu se désaturant, l'eau liquide laissera progressivement la place à l'eau gazeuse sans pour autant disparaître totalement (CAMUFFO, 1984). Par conséquent, les transferts d'eau se feront d'abord sous forme d'eau liquide puis progressivement les transferts à l'état vapeur deviendront dominants. L'eau adsorbée, quant à elle, est présente quel que soit l'état de saturation, à partir du moment où l'humidité relative n'est pas nulle.

Soit un échantillon de roche saturé en eau, emballé de sorte que seule une face reste libre. Cet échantillon est placé dans une enceinte hermétiquement close où température et humidité relative sont contrôlées. L'humidité relative étant inférieure à 100 %, l'eau contenue dans la roche s'évapore.

Au début du séchage, les transferts capillaires à l'intérieur du réseau poreux permettent une alimentation en quantité suffisante. L'écoulement est régi par les lois de LAPLACE et POISEUILLE correspondant à la figure II.1.e. L'eau liquide qui arrive en surface est évaporée : il y a diffusion de vapeur d'eau dans l'air. Ceci correspond à la phase I (cf. figure I.1).

Au fur et à mesure de la désaturation du milieu, des poches d'air se créent ou s'agrandissent dans le réseau. La configuration correspond progressivement à la figure II.1.d, où il ne reste plus qu'un film d'eau fin et continu se déplaçant par capillarité jusqu'à la surface. Puis la désaturation se poursuivant, une valeur de saturation seuil est atteinte. La continuité hydrique est alors interrompue, et la situation correspond à la figure II.1.c : il s'agit de la phase II. Dans les portions les plus étroites du réseau poreux, il reste encore des îlots d'eau liquide qui peut encore plus ou moins migrer par capillarité, mais sur des distances de plus en plus courtes puisque la continuité hydrique n'est plus assurée. Seuls quelques îlots d'eau liquide proches de la surface parviennent encore à alimenter la surface évaporante par capillarité. Tandis que dans les zones les plus larges, il ne reste plus que de l'eau adsorbée aux parois. Cette eau se désorbe au fur et à mesure que l'humidité relative du milieu décroît, tandis que l'eau liquide s'évapore. La vapeur d'eau doit diffuser à travers le réseau poreux pour sortir de l'échantillon. Progressivement la diffusion devient le processus de perte de poids majoritaire au détriment des transferts capillaires.

Lorsque l'eau liquide a quasiment disparue du réseau et qu'il ne reste plus que de l'eau adsorbée, le seul processus permettant le séchage est la diffusion de vapeur d'eau à travers le réseau. Ce stade correspond à la phase III. La vapeur d'eau contenue dans l'air occupant le volume poreux tend à s'équilibrer avec la pression partielle de vapeur d'eau imposée dans l'enceinte de séchage. La perte de poids, et par conséquent la désorption et la diffusion, cessent lorsque l'humidité relative du réseau poreux est égale à celle de l'enceinte et lorsque les molécules d'eau adsorbées sont en équilibre avec l'humidité relative régnant au sein du réseau.

Quel que soit le matériau qui subit un séchage, et quel que soit le stade considéré, le processus fondamental permettant l'évaporation de l'eau et l'entretien de ce phénomène est la diffusion de la vapeur, dans un mélange air/vapeur d'eau. Dans un premier temps nous détaillerons le processus de diffusion. Nous verrons que le phénomène de diffusion est plus ou moins simple suivant la valeur des pressions gazeuses et suivant la taille des vides où se développe ce processus.

Lorsque le matériau est saturé d'une quantité d'eau suffisante, cette eau peut migrer sous sa forme liquide par transfert capillaire. Mais avant de traiter de la capillarité nous verrons des phénomènes intermédiaires entre le transfert vapeur et le transfert liquide : l'adsorption, la diffusion de la phase adsorbée et la condensation. Ensuite nous aborderons les transferts liquides proprement dits.

II.1 DIFFUSION

L'évaporation d'un corps peut être définie comme le passage de son état liquide à son état vapeur. Mais ce processus simple ne peut durer dans le temps que s'il est entretenu par la diffusion de la vapeur d'eau dans l'air. Pour une surface d'eau libre, la vitesse d'évaporation ne dépend que des paramètres externes contrôlant cette diffusion, tels que la température, l'humidité relative de l'air ambiant (c'est à dire la concentration ou la pression partielle de la vapeur d'eau dans le mélange air-vapeur d'eau), et l'agitation de l'air ou la vitesse du vent.

Pendant le séchage d'une roche, par évaporation de l'eau contenue dans son réseau poreux, les déplacements d'eau que ce soit sous forme liquide par capillarité ou sous forme vapeur par diffusion, sont contrôlés par les conditions externes et par les propriétés du réseau poreux.

II.1.1 Généralités concernant le phénomène de diffusion

La diffusion simple dans l'air peut être définie comme un mécanisme de transfert d'entités élémentaires (atomes, molécules, ions, etc.) dans un milieu immobile (CRANK, 1975). Les transferts de matière liés à la diffusion au sens strict tendent à ramener en tout point le système à sa composition d'équilibre par égalisation du potentiel chimique de chacun de ses constituants (GIERST et ACOUTURIER, 1968).

Les équations régissant le processus de diffusion ont été établies par FICK en 1855. Elles sont analogues aux équations décrivant les transferts de chaleur ou de quantité de mouvement.

II.1.1.1 Première expression de la loi de FICK

Lorsque dans l'air deux masses de vapeur d'eau sont à des pressions partielles différentes, le système qu'elles constituent se trouve en déséquilibre. Les molécules de vapeur d'eau se déplacent du point où la pression partielle est la plus forte vers le point où elle est la plus faible afin d'homogénéiser le système. La première loi de FICK traduit le fait que la vitesse du déplacement est proportionnelle au gradient de pression (ou de concentration) :

$$q_v = -D\vec{\nabla}C \quad (\text{II.1})$$

Ce qui se simplifie lorsque le flux est unidirectionnel en :

$$q_v = -D \frac{dC}{dx} \quad (\text{II.2})$$

q_v = densité de flux massique ou masse de vapeur d'eau qui transite entre deux points A et B pendant un temps unité, au travers d'une

section unité [kg/(m².s)]

D = coefficient de diffusion de vapeur d'eau dans l'air pur [m².s⁻¹]

x = distance entre les deux points A et B [m]

C = concentration massique de vapeur d'eau dans l'air [kg.m⁻³]

La loi de FICK exprimée de cette manière ne peut s'appliquer qu'à la diffusion de la vapeur d'eau dans l'air pur, mais pas au processus naturel de diffusion de vapeur d'eau dans un mélange constitué d'air et de vapeur d'eau (HOUDAILLE, 1895). Cette forme simple de la loi de FICK ne peut être appliquée que si la pression partielle de vapeur d'eau (ou l'humidité relative) est suffisamment faible pour pouvoir être négligée. Pour les fortes valeurs d'humidité relative, la présence de vapeur d'eau dans l'air modifie fortement le processus de diffusion et la loi de FICK doit être appliquée sous sa forme modifiée, proposée par DE GROOT et MAZUR (1962) :

$$q_v = -D \frac{\rho}{C_a} \frac{dC_v}{dx} \quad (\text{II.3})$$

ρ = masse volumique du mélange air-vapeur d'eau [kg.m⁻³]

C_v = fraction massique de la vapeur d'eau dans le mélange [sans dim.]

C_a = fraction massique de l'air dans le mélange [sans dim.]

$C_v + C_a = 1$

Pour un mélange de deux gaz parfaits (vapeur d'eau + air) supposé idéal, on peut tirer de cette expression II.3 une formule faisant intervenir les pressions partielles.

Soit un volume V de ce mélange, à la pression totale P . p_v et p_a sont les pressions partielles, ($P = p_v + p_a$), m_v et m_a les masses, M_v et M_a les masses molaires de la vapeur d'eau (v) et de l'air (a). Ces différentes grandeurs sont reliées par les expressions suivantes :

$$m_v = \frac{M_v p_v V}{RT} \quad \text{et} \quad m_a = \frac{M_a p_a V}{RT}$$

$$C_v = \frac{m_v}{m_v + m_a} = \frac{M_v p_v}{M_v p_v + M_a (P - p_v)}$$

$$C_a = \frac{m_a}{m_v + m_a} = \frac{M_a p_a}{M_v p_v + M_a p_a}$$

$$\rho = \frac{m_v + m_a}{V} = \frac{M_v p_v + M_a p_a}{RT}$$

R = constante des gaz parfaits [= 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹]

En dérivant C_v , on obtient le gradient de concentration :

$$\frac{dC_v}{dx} = \frac{dp_v}{dx} \frac{M_v M_a P}{(M_v p_v + M_a p_a)^2}$$

Et en remplaçant les termes de l'équation (II.3) par leur expression littérale, on arrive à l'expression du flux suivante :

$$q_v = -D \frac{M_v}{RT} \frac{P}{(P - p_v)} \frac{dp_v}{dx} \quad (\text{II.4})$$

M_v = masse molaire de l'eau [= 18 g.mol⁻¹]

DE VRIES et KRUGER (1967) expriment le coefficient de diffusion de vapeur d'eau dans l'air en fonction de la température et de la pression, suivant une relation empirique de la forme :

$$D_{(cm^2.s^{-1})} = 0,217 \frac{Pr}{Patm} \left(\frac{T}{Tr} \right)^{1,88} \quad (\text{II.5})$$

Pr = pression de référence [= 1,013.10⁵ Pa]
 P = pression atmosphérique [Pa]
 Tr = température de référence [= 273,15 K]
 T = température absolue pendant l'expérience [K]
 0,217 = constante empirique

Si on insère cette expression de D dans la relation (II.4), le flux devient :

$$q_v = -0,217 \frac{Pr}{Patm} \frac{18}{RT} \left(\frac{T}{273,15} \right)^{1,88} \frac{Patm}{p_a} \frac{dp_v}{dx} \quad (\text{II.6})$$

Soit D' le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans un mélange air + vapeur d'eau d'expression :

$$D' = D \frac{18}{RT} \frac{Patm}{p_a}$$

L'expression du flux peut s'exprimer sous la forme simplifiée :

$$q_v = -D' \frac{dp_v}{dx} \quad (\text{II.7})$$

II.1.1.2 Deuxième expression de la loi de FICK

La première expression de la loi de FICK ne peut être appliquée que si la répartition des molécules ou le profil de concentration est connu pour un instant donné. Pour connaître la répartition des molécules de vapeur d'eau dans l'espace et dans le temps, on dispose de la seconde expression de cette loi :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} C) \quad (\text{II.8})$$

si le flux est unidirectionnel, cette relation se simplifie :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{II.9})$$

C = concentration massique de vapeur d'eau dans l'air [kg.m^{-3}]
 t = temps [s]
 D = coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air pur [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$]
 x = longueur [m]

Cette relation peut également être exprimée en fonction des pressions partielles :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = k \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \quad (\text{II.10})$$

k = coefficient de diffusion moléculaire = $\frac{D}{RT}$

Les solutions de cette équation sont données par CRANK (1975).

Ainsi lorsqu'on veut étudier la variation de la pression partielle de vapeur d'eau p_v entre une surface d'eau (p_{v0}) et une masse d'air ayant une pression partielle de vapeur d'eau fixée (p_{v1}), en régime stationnaire les conditions aux limites sont :

$$\begin{cases} t = 0 & x < 0 & p_v = p_{v1} \\ t > 0 & x = 0 & p_v = p_{v0} \end{cases}$$

À la distance x et au temps t , p_v varie suivant la fonction :

$$p_{v(x,t)} = p_{v0} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right) + p_{v1} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right) \quad (\text{II.11})$$

où erf est la fonction d'erreur définie par l'expression suivante :

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(x - \frac{x^3}{3,1!} + \frac{x^5}{5,2!} - \frac{x^7}{7,3!} + \dots \right)$$

et erfc est la fonction d'erreur complémentaire :

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$$

Lorsque le temps t augmente, la vapeur d'eau diffuse de plus en plus loin, entraînant une diminution du gradient de concentration. Lorsque t tend vers l'infini, le milieu s'homogénéise et le gradient de pression partielle devient nul.

Au cours des phénomènes d'évaporation, l'agitation de l'air joue un rôle primordial. En effet, il existe toujours un mouvement de convection qui maintient l'humidité relative de la masse d'air à une valeur constante, et empêche l'augmentation de la pression partielle de vapeur d'eau, comme le prévoit l'équation (II.11). Par conséquent, le gradient de pression tend à rester stable dans le temps et un régime de diffusion stationnaire s'installe. La variation de la pression partielle de vapeur d'eau évolue alors de façon linéaire en fonction de la distance et indépendamment du temps.

$$\frac{\partial p}{\partial t} = 0 \Rightarrow p = ax + b$$

II.1.2 Diffusion dans les milieux poreux

Le transfert de vapeur d'eau dans un pore de rayon R_p est gouverné par différents mécanismes qui dépendent à la fois de la pression partielle de vapeur P_v et du rayon R_p . Chaque mécanisme a sa propre expression dépendant du nombre de KNUDSEN (N_k), égal au rapport du libre parcours moyen des molécules de vapeur d'eau, λ , sur le diamètre moyen du pore :

$$N_k = \frac{\lambda}{2 R_p} \quad (\text{II.12})$$

D'après la littérature λ varie entre 800 Å et 1400 Å. N_k représente grossièrement le rapport du nombre de collisions gaz-solide sur le nombre de collisions gaz-gaz. Il rend compte de la participation éventuelle des parois solides au transfert de vapeur d'eau.

Ce qui nous intéresse ici étant le comportement de la vapeur d'eau mélangée à l'air, nous admettons que le mélange est binaire : le premier gaz étant l'air et le second la vapeur d'eau. Ce qui revient à considérer l'air comme un seul gaz dans la mesure où les proportions relatives de ces différents constituants (N_2 , O_2 , ...) sont constantes.

Si on considère le cas où aucune pression externe n'est appliquée au mélange de gaz vapeur d'eau/air, on distingue deux grands types de diffusions : la diffusion moléculaire libre des et l'effusion, ou transport de KNUDSEN, ou diffusion de KNUDSEN, dans lequel les parois solides jouent un rôle prépondérant.

II.1.2.1 Diffusion moléculaire libre

Pour un nombre de KNUDSEN faible ($N_k < 10$), c'est à dire pour des pores relativement larges par rapport au libre parcours moyen des molécules de vapeur d'eau, la diffusion moléculaire domine et le flux de vapeur d'eau peut être décrit par la loi de FICK énoncée précédemment :

Première équation de FICK :

$$q_v = -0,217 \frac{Pr}{Patm} \frac{18}{RT} \left(\frac{T}{273,15} \right)^{1,88} \frac{Patm}{p_a} \frac{dp_v}{dx} \quad (\text{II.6})$$

$$q_v = -D' \frac{dp_v}{dx} \quad (\text{II.7})$$

Seconde équation de FICK :

$$p_{(x,t)} = p_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right) + p_1 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right) \quad (\text{II.11})$$

On constate que le coefficient de diffusion moléculaire (k) est indépendant de la taille du pore.

II.1.2.2 Diffusion de KNUDSEN

Pour une faible pression partielle de vapeur et un rayon de pore petit ($N_k > 10$), la vapeur d'eau peut être considérée comme constituée de molécules libres dont le mouvement est gouverné par les collisions avec la paroi des pores. La vapeur d'eau diffuse alors indépendamment de l'air.

KNUDSEN (1915) a montré que le flux diffusif peut s'écrire :

$$q_v = -D_K \left(\frac{M_v}{RT}\right) \left(\frac{\delta p_v}{\delta x}\right) \quad (\text{II.13})$$

où D_K , le coefficient de diffusion de KNUDSEN, est proportionnel au rayon moyen du pore :

$$D_K = \frac{2}{3} R p \bar{v} \left(\frac{2-f}{f}\right) \quad (\text{II.14})$$

f = fraction de molécules qui subissent une réflexion diffuse sur la paroi des pores ; habituellement choisie égale à 1 [sans dim.]

\bar{v} = vitesse moyenne de déplacement des molécules [m.s⁻¹]

II.1.2.3 Diffusion généralisée

WOLFSEHER et GERTIS (1976) proposent d'utiliser la loi de FICK généralisée :

$$q_v = -D_m \left(\frac{M_v}{RT}\right) \left(\frac{\delta p_v}{\delta x}\right) \quad (\text{II.15})$$

$$D_m = \text{coefficient de diffusion mixte} = \frac{D}{1 + N_k}$$

Cette formule est valable dans les deux cas (diffusion moléculaire et diffusion de KNUDSEN) parce que pour $2Rp \gg \lambda \Rightarrow N_k \ll 1 \Rightarrow D_m = D$

tandis que si $2Rp \ll \lambda \Rightarrow N_k \gg 1 \Rightarrow D_m = D_K$

En prenant la valeur la plus forte de λ trouvée dans la littérature, soit 1400 Å, pour que la diffusion de KNUDSEN soit prise en compte, c'est à dire pour que N_k soit > 10 , R_p le rayon du pore doit être inférieur ou égal à 0,007 μm .

La diffusion de KNUDSEN sera donc à prendre en compte uniquement pour les matériaux microporeux, pour les autres elle sera négligeable.

Les matériaux choisis pour mener cette étude n'étant pas microporeux, nous négligerons ce type de diffusion.

II.2 ADSORPTION

Tout processus susceptible de diminuer l'énergie libre ou tension superficielle d'un solide se produit spontanément. Ainsi l'adsorption d'un gaz par un solide est un phénomène spontané qui tend à minimiser la tension superficielle du solide (FRIPIAT et al., 1971).

D'une manière générale, l'adsorption est le résultat d'interactions entre un gaz et la surface solide en contact avec lui. Les charges insaturées à la surface du solide tendent à fixer les molécules de gaz. Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à ce que la couche adsorbée soit en équilibre thermodynamique avec le gaz ou la phase vapeur.

Par conséquent, à partir du moment où l'humidité relative n'est pas nulle, il y a adsorption de molécules de vapeur d'eau jusqu'à établissement d'un équilibre entre la quantité d'eau adsorbée et la vapeur d'eau en contact avec le solide considéré. La cinétique de cette adsorption et la quantité adsorbée dépendent de l'état physico-chimique du solide et de l'aire de la surface (FRIPIAT et al., 1971).

On distingue en général deux types d'adsorption suivant l'énergie mise en jeu par les liaisons : l'adsorption chimique (ou chimisorption) et l'adsorption physique (FRIPIAT et al., 1971).

Nous nous intéresserons principalement à la physisorption, car il s'agit du processus qui, dans un milieu poreux, va donner naissance à la condensation capillaire dans les micropores et les étranglements des pores, lorsque l'humidité relative sera suffisamment élevée. C'est donc le phénomène naturel qui assure la transition entre la phase gazeuse et la phase liquide. Le phénomène inverse, la désorption, sera le phénomène qui nous préoccupera plus particulièrement puisque lors du séchage nous passons de la phase liquide à la phase gazeuse. D'autre part les principales méthodes de mesure de surface spécifique des solides, dont celle utilisée pour cette étude et qui sera développée au chapitre III.3.7, sont fondées sur la détermination expérimentale de l'isotherme d'adsorption physique, c'est-à-dire sur la détermination du volume adsorbé en fonction de la pression d'équilibre.

II.2.1 Adsorption chimique

Lors de la chimisorption les molécules de vapeur d'eau forment avec les atomes superficiels du solide des liens chimiques (type liaisons ioniques, liaisons covalentes,...) à la suite d'une réaction chimique. Ce type d'adsorption met en jeu des énergies importantes, généralement supérieures à $41,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Il s'agit d'une véritable réaction chimique. C'est à dire que c'est une adsorption spécifique : pour une quantité d'adsorbant donnée, les mêmes sites seront occupés sur l'adsorbant et la structure de la couche adsorbée sera la même chaque fois qu'on reproduira l'expérience. En raison de cette caractéristique de "réaction chimique", le maximum de recouvrement engendré par chimisorption est d'une couche monomoléculaire (FRIPIAT et al., 1971 ; JEANNETTE, 1994 ; QUENARD et SALLEE, 1992).

En général l'adsorption chimique est favorisée par une augmentation de température.

II.2.2 Adsorption physique

II.2.2.1 Généralités

L'origine de l'adsorption physique est attribuée à des forces intermoléculaires de type VAN DER WAALS (1873 et 1899) agissant sur les molécules de vapeur au voisinage de l'interface solide-fluide (YOUNG et CROWELL, 1962). Ce sont des forces qui agissent à courte distance mais de forte intensité (dix mille fois supérieures à celle de la pesanteur). En raison de cette intensité, les propriétés physiques de l'eau physisorbée sont différentes des propriétés de l'eau libre. Elle n'est pas, par exemple, soumise à la pesanteur (FRIPIAT et al., 1971 ; ROUGER, 1988).

La physisorption est un processus qui contrairement à l'adsorption chimique, ne demande que quelques kJ par mole. Il s'agit essentiellement de condensation de molécules de gaz sur la surface du solide. Par conséquent, ce processus est favorisé par une diminution de température. La physisorption n'est pas spécifique : elle est peu influencée par la nature de la surface. Elle peut donc former des couches plurimoléculaires, puisqu'il est en principe toujours possible de condenser une nouvelle couche sur la couche adsorbée précédente. (FRIPIAT et al., 1971 ; QUENARD et SALLEE, 1991).

II.2.2.2 La physisorption dans les milieux poreux

L'adsorption physique due à une augmentation de pression partielle de vapeur d'eau dans le mélange air/vapeur d'eau en contact avec une surface plane et parfaitement lisse, peut théoriquement donner naissance à un film adsorbé d'épaisseur infinie. Mais dans le milieu poreux, l'adsorption plurimoléculaire à la surface des parois est limitée par la taille des pores (ROUGER, 1988 ; QUENARD et SALLEE, 1992 ; JEANNETTE 1994).

Si on place un échantillon poreux sec dans une enceinte thermostatée dans laquelle on fait varier l'humidité relative, on constate une prise de poids de l'échantillon dont l'amplitude dépend de la nature de l'échantillon et de la variation de l'humidité relative. Cette augmentation de poids correspond à une fixation de molécules d'eau sur la matrice poreuse.

Ce type d'expérience permet de tracer une courbe appelée "isotherme d'adsorption/désorption (cf. figure II.2), courbe qui permet de caractériser l'aptitude d'un matériau à fixer de l'eau par adsorption.

Sur cette courbe, trois étapes peuvent être distinguées. Chacune correspond à un mode de fixation des molécules qui n'intervient que pour une gamme d'humidité relative caractéristique lors d'une expérience d'adsorption/désorption en milieu poreux :

- pour les très faibles humidités relatives, l'adsorption monomoléculaire (domaine I) qui correspond comme son nom l'indique à la fixation d'une seule couche moléculaire d'eau dans les vides des milieux poreux ;
- pour des valeurs d'humidité relative intermédiaires, l'adsorption plurimoléculaire (domaine II) apparaît ;
- enfin pour les fortes valeurs d'humidités relatives, on passe dans le domaine III qui correspond à la condensation capillaire. Il y a condensation capillaire lorsque les couches plurimoléculaires adsorbées se rejoignent pour former des ménisques dans les micropores^(*) du réseau poreux.

^(*) Le terme "micropores" tel qu'il est employé ici, désigne *tous* les espaces vides de rayon moyen inférieur ou égal à 7,5 µm. Cette définition de la microporosité est celle proposée par GONI, RAGOT, et SIMA (1968).

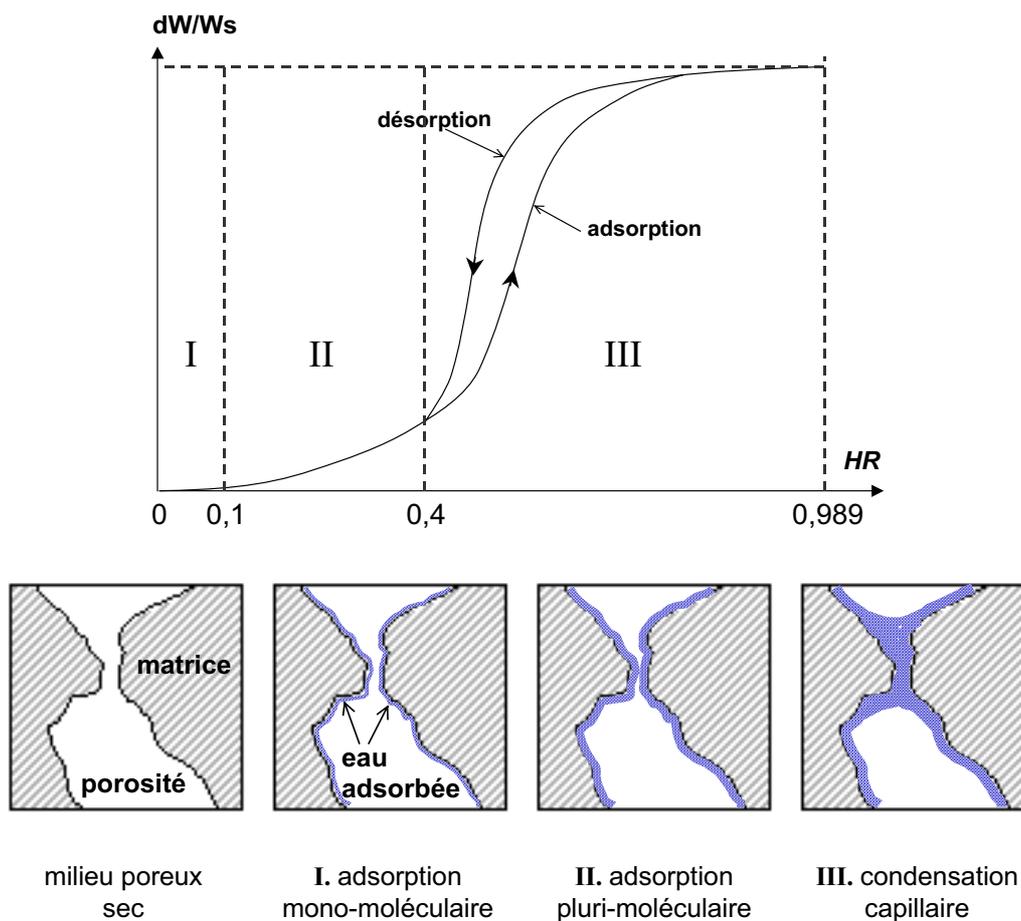


Figure II.2 Isotherme d'adsorption/désorption, et représentation schématique des processus d'adsorption correspondant

A l'intérieur d'un milieu poreux, dans le domaine des faibles humidités relatives, la surface spécifique (qui est le rapport entre l'aire de toutes les interfaces air-solide et la masse de solide correspondant) joue un rôle très important vis-à-vis de la quantité d'eau adsorbée aux surfaces.

A l'équilibre la quantité d'eau adsorbée sur une surface solide dépend de la température T et de la pression partielle de vapeur d'eau p_v .

De nombreuses équations théoriques et semi-empiriques ont été développées pour décrire les isothermes d'adsorption. L'une des premières a été présentée par LANGMUIR (1918) qui considère l'adsorption monomoléculaire comme un état d'équilibre dynamique avec égalité entre le nombre de molécules qui sont adsorbées à la surface et le nombre de molécules qui sont désorbées. Cette théorie permet donc de décrire le domaine I.

Dans le cas de l'adsorption plurimoléculaire (domaine II), on utilise plutôt le modèle B.E.T. (BRUNAUER, EMETT et TELLER, 1938). Ce modèle est celui qui est le plus couramment employé pour décrire les isothermes d'adsorption. C'est le modèle qui a été choisi pour calculer la surface spécifique (cf. § III.3.7.1).

Enfin, le domaine de la condensation capillaire (III) est très bien décrit par la loi de KELVIN (THOMSON, 1870) qui relie le rayon du plus grand pore siège d'une condensation capillaire à une humidité relative donnée (cf. § II.2.2.4).

Dans le cas des adsorptions mono- ou plurimoléculaires, on a affaire à une disposition bidimensionnelle des molécules. Cette phase adsorbée ne vérifie plus l'hypothèse d'isotropie nécessaire à la définition de la notion de pression appliquée avec les fluides. Les forces d'adsorption (de VAN DER WAALS) sont suffisamment fortes pour que les molécules adsorbées soient "insensibles" à toutes autre force. L'eau adsorbée ne permet pas la transmission de la pression hydrostatique. Ceci implique qu'il faut mettre en jeu des forces d'origine mécanique ou thermique très importantes pour éliminer complètement l'eau physisorbée du milieu.

La condensation capillaire dans les milieux poreux assure la transition entre le transfert de l'eau sous forme vapeur et le transfert sous forme liquide. Ce phénomène sera détaillé au chapitre II.2.2.4. La compréhension de ce phénomène permettra de mieux appréhender les relations qui existent entre la structure du réseau poreux et la présence d'eau sous une forme ou une autre, ainsi que l'hystérésis entre l'isotherme d'adsorption et l'isotherme de désorption que l'on peut observer figure II.2.

II.2.2.3 Transfert de la phase adsorbée

Avant de clore le chapitre sur la phase vapeur, il faut encore mentionner l'existence d'un transfert de molécules dans la phase adsorbée mono- ou plurimoléculaire, transfert qui se fait par diffusion.

Dans les matériaux très microporeux, il apparaît qu'un transfert de fluide non négligeable existe dans la phase adsorbée (DAÏAN, 1986 ; QUENARD, 1989 ; QUENARD et SALLEE, 1992). Plusieurs interprétations ont été proposées pour expliquer ce phénomène difficile à analyser mais aucune explication satisfaisante n'a pour l'instant été fournie.

Deux approches sont habituellement utilisées. Le premier modèle appelé "modèle site hopping" est basé sur l'hypothèse que les molécules d'eau adsorbées se déplacent aléatoirement d'un site à un autre sur les parois des pores, en transitant par la phase gazeuse. Le second modèle, appelé "modèle hydrodynamique", considère quant à lui que les molécules de gaz adsorbées à la surface des pores forment un film visqueux laminaire, c'est-à-dire que les molécules adsorbées se déplaceraient à l'intérieur du film adsorbé, depuis les endroits où le film est épais et très concentré vers la bordure, où il est moins épais (DAÏAN, 1986).

Le premier modèle ne peut être appliqué que pour les très faibles quantités d'eau adsorbée alors que le second modèle n'est applicable qu'en présence d'un film visqueux, c'est-à-dire pour des humidités relatives élevées (QUENARD, 1989).

En fait, plus un film adsorbé est épais, moins les molécules qui le constituent seront fortement fixées aux parois par les forces d'attraction de type VAN DER WAALS et plus elles seront "mobiles".

Les matériaux étudiés n'étant pas très microporeux, comme le sont les bétons par exemple, ce type de transfert sera par la suite considéré négligeable devant les autres, et nous considérerons l'eau adsorbée comme une phase "rigide".

II.2.2.4 Condensation capillaire, loi de KELVIN

Dans les solides poreux la superposition de couches moléculaires d'eau adsorbée aux parois des petits pores, peut aboutir au remplissage de ces derniers comme le montre la figure II.2. Dès lors il y a condensation capillaire et des ménisques se forment.

KELVIN (THOMSON, 1870) en utilisant des arguments thermodynamiques, a montré que si un liquide rempli partiellement un tube capillaire de rayon r , la pression p_v au-dessus du ménisque est inférieure à p_0 , la tension de vapeur du liquide libre, tant que l'angle de contact α entre le liquide et la paroi du capillaire est inférieur à 90° . Par conséquent la transition de phase gaz-liquide peut se produire à des pressions inférieures à P_0 , la pression de vapeur saturante. C'est le phénomène bien connu de condensation capillaire, due à l'existence d'une tension superficielle liquide/vapeur : γ .

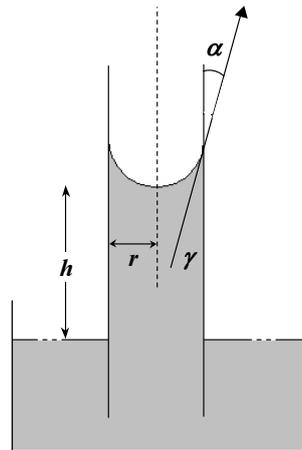


Figure II.3 Ascension dans un tube capillaire : méthode de calcul de l'équation de KELVIN

Soit un capillaire cylindrique de rayon r plongé dans une nappe de liquide (cf. figure II.3). Grâce à la tension capillaire le liquide s'élève dans le cylindre d'une hauteur h comptée à partir de la surface du liquide libre. La force ascensionnelle projetée sur l'axe du cylindre est égale au produit du périmètre ($2\pi r$) par la projection $\gamma \cos\alpha$.

Le travail fourni au système par l'ascension capillaire est égal à la variation du potentiel chimique du liquide μ_l par rapport à celui du liquide pur μ_0 :

$$W = n (\mu_l - \mu_0) \quad (\text{II.16})$$

- W = travail [$\text{J} = \text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$]
- n = nombre de moles [mol]
- μ_l = potentiel chimique du liquide [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]
- μ_0 = potentiel du liquide pur [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]

mais le travail est aussi égal à :

$$W = - \int_0^h 2\pi r \gamma \cos\alpha dh = -2\pi r \gamma \cos\alpha h \quad (\text{II.17})$$

- h = hauteur d'ascension capillaire du liquide dans le cylindre = volume de liquide contenu dans le capillaire divisé par la base (πr^2) [m]
- γ = énergie de surface ou tension superficielle liquide/gaz (γ_{lg} , cf. § II.3.1) [$\text{J} \cdot \text{m}^{-2} = \text{N} \cdot \text{m}^{-1} = \text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$]
- α = angle de contact entre la surface solide et la surface liquide [$^\circ$]

Le volume de liquide est égal au produit du volume molaire V_M par le nombre de moles n .
Le travail s'exprime alors suivant la relation II.18 :

$$W = n \frac{-2 \gamma V_M \cos \alpha}{r} = n (\mu_l - \mu_0) \quad (\text{II.18})$$

À l'équilibre, le potentiel du liquide dans le capillaire doit être égal au potentiel chimique de la vapeur. Ce potentiel est connu si on assimile la vapeur à un gaz parfait :

$$\mu_l - \mu_0 = \mu_v - \mu_0 = RT \ln \frac{p_v}{p_0} \quad (\text{II.19})$$

p_v = pression partielle de vapeur d'eau dans le mélange [$\text{Pa} = \text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$]

p_0 = pression de vapeur saturante, tension de vapeur du liquide libre [$\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$]

d'où on tire la loi de KELVIN :

$$\frac{p_v}{p_0} = HR = \exp \left[- \frac{2 \gamma V_M \cos \alpha}{r R T} \right] \quad (\text{II.20})$$

HR = humidité relative [sans dim.]

Les plus grands pores, ou sites, dans lesquels a lieu la condensation capillaire ont pour rayon, dit rayon "de KELVIN", R_{pK} , donné par la relation II.21 :

$$R_{pK} = - \frac{2 \gamma \cos \alpha V_M}{R T} \frac{1}{\ln HR} \quad (\text{II.21})$$

Pour $T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$, si on remplace les constantes par leur valeurs ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\gamma = 71,99.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$, $\alpha = 0^\circ$ pour l'eau, $V_M = 1,807.10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$), II.21 devient :

$$R_{pK} = - \frac{1,05007.10^{-3}}{\ln HR} [\mu\text{m}] = - \frac{10,5007}{\ln HR} [\text{\AA}] \quad (\text{II.22})$$

Les structures poreuses jouent un rôle différent lors de l'adsorption et lors de la désorption : le phénomène de condensation capillaire apparaît pour les humidités relatives les plus élevées, et la distribution des tailles de pores joue dans ce cas un rôle très important ; la distribution spatiale et la connectivité, quant à elles, conditionnent la désorption (QUENARD et SALLEE 1992). Par conséquent un phénomène d'hystérésis se manifeste entre les isothermes d'adsorption et de désorption. L'existence de cette hystérésis est principalement due à deux causes (FRIPIAT et al., 1971 ; DAÏAN 1986) :

1° - L'angle de contact α est différent lors des processus d'adsorption et de désorption. ZSIGMONDY (1911) distingue deux angles, suivant que le ménisque "avance" (adsorption) ou "recule" (désorption) : si l'adsorption a été menée jusqu'à l'humidité relative maximale de $p_v/p_0 = 1$, l'angle de contact formé avec la paroi par le ménisque qui recule, lors de la désorption, peut être considéré comme nul puisque la surface a été totalement "mouillée" par

l'adsorbat condensé. Dans ces conditions, p_v/p_0 prend une valeur différente suivant que le pore se remplit ou se vide :

$$\left(\frac{p_v}{p_0}\right)_{\text{désorption}} = \exp\left[-\frac{2\gamma V_M}{r R T}\right] \quad (\text{II.23})$$

alors que

$$\left(\frac{p_v}{p_0}\right)_{\text{adsorption}} = \exp\left[-\frac{2\gamma V_M \cos \alpha}{r R T}\right] \quad (\text{II.20})$$

Ainsi dans un pore de rayon déterminé la valeur de pression p_v , correspondant à l'équilibre entre un liquide mouillant ($0 < \alpha < 90$) et sa vapeur, sera plus élevée pendant l'adsorption que pendant la désorption.

2° - La seconde explication nécessite de prendre en considération la géométrie et la topologie des cavités du réseau poreux. Dans un milieu poreux, il existe de nombreuses cavités, de rayon caractéristique R_p , qui sont connectées entre elles par des accès de rayon inférieur. Ceci donne lieu au phénomène souvent nommé "la bouteille d'encre" : par suite d'une augmentation de l'humidité relative, il y a adsorption puis condensation capillaire ; les accès étroits seaturent avant les cavités. Par contre pendant l'évaporation ou la désorption, les cavités ne pourront se vider que si l'un de leur accès est vide.

Par conséquent, plusieurs configurations du liquide sont compatibles avec la loi de LAPLACE (équation II.29) pour une même valeur de HR , et donnent lieu à des quantités de liquide condensé différentes : pour une même valeur d'humidité relative, le milieu poreux présente une faible teneur en liquide lors de l'adsorption, et une forte teneur lors de la désorption.

La simulation d'une isotherme d'adsorption ne nécessite pas la connaissance parfaite de l'interconnexion des vides. Par contre, la simulation d'une isotherme de désorption demande une très bonne connaissance de la géométrie et de la topologie du milieu poreux. En effet, chaque site doit répondre à deux conditions pour qu'il puisse être désorbé :

- 1° - le rayon doit être inférieur au rayon de KELVIN R_{pK} ;
- 2° - il doit être connecté à un site ou lien déjà vide.

Ce qui signifie que la désorption débute à la surface de l'échantillon lorsque le milieu est totalement saturé.

Après avoir vu les différents cas de transfert de l'eau sous forme vapeur, et la transition vapeur/liquide, il reste à étudier les transferts sous forme liquide dans les milieux poreux.

II.3 CAPILLARITE

La tension superficielle liquide-gaz a été utilisée dans le paragraphe précédent, sans que la définition précise n'en soit donnée. Dans ce chapitre, cette tension sera développée plus en détail.

II.3.1 Tension interfaciale fluide/fluide – tension superficielle

Considérons deux fluides non miscibles en contact l'un avec l'autre, par exemple une goutte d'eau déposée sur une surface solide en contact avec l'air environnant. La surface de séparation des deux fluides se comporte comme une membrane élastique tendue de façon uniforme. La tension appliquée sur l'interface est appelée tension de surface ou tension interfaciale (DEFAY et PRIGOGINE, 1966 ; JOANNY, 1985 ; GUEGUEN et PALCIAUSKAS, 1992). La tension interfaciale par rapport à l'air est habituellement appelée tension superficielle.

A l'intérieur d'un fluide, une molécule quelconque minimise son énergie en interagissant avec toutes les molécules de son environnement. En surface, l'interaction n'existe que du côté "intérieur" du fluide (cf. figure II.4). D'où une énergie moléculaire plus élevée, et une attraction vers l'intérieur. Cette force d'attraction s'oppose à tout accroissement de la surface. En d'autres termes, il est nécessaire de fournir un travail dW à un tel système pour accroître la quantité de surface d'une valeur dA .

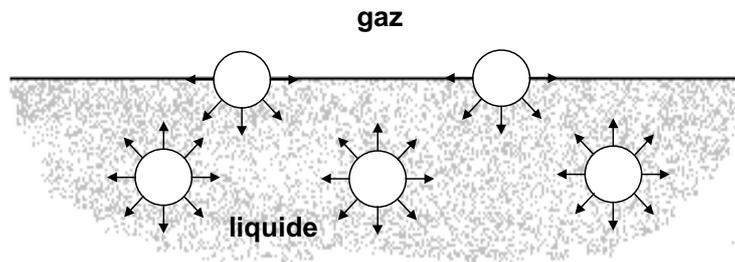


Figure II.4 Représentation schématique de l'action des forces de cohésion qui s'exercent sur les molécules dans un liquide et à l'interface liquide-gaz.

D'un point de vue thermodynamique, dans des conditions isothermes, la variation de surface dA peut être reliée au travail dW nécessaire à cette variation :

$$dW = \gamma dA \quad (\text{II.24})$$

Le paramètre γ est l'énergie de surface qui s'exprime en J.m^{-2} , et correspond à l'énergie qu'il faut produire pour fabriquer une interface.

Mais γ peut aussi être défini comme une tension de surface exprimée en N.m^{-1} . ($1 \text{ J.m}^{-2} = 1 \text{ N.m}^{-1}$) : considérons un film liquide supporté par un cadre (figure II.5) dont l'extrémité **AB** est mobile.

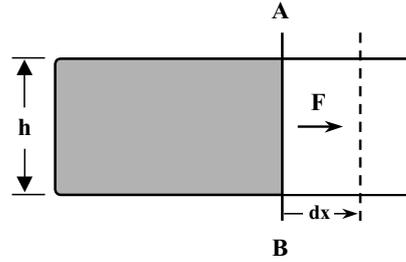


Figure II.5 Expérience du film liquide sur un cadre : équivalence entre énergie de surface et tension de surface (d'après GUEGUEN et PALCIAUSKAS, 1992)

Une force F doit être exercée parallèlement à la surface du film et perpendiculairement à AB pour empêcher la contraction. Si le support AB est déplacé lentement d'une distance dx , de façon isotherme, la surface augmente de $dA = 2 h dx$ (2 parce que le film a deux faces). Cette opération requiert un travail $dW = F dx$.

Parallèlement l'énergie totale de surface augmente de $\gamma 2 h dx$, d'où $\gamma = \frac{F}{2 h}$.

γ est donc effectivement une force par unité de longueur ou tension de surface.

En général la tension de surface est positive car la formation de surface coûte de l'énergie.

Si $\gamma < 0$, cela signifie qu'il est énergétiquement favorable d'accroître la surface sans limite et dans ce cas les fluides sont miscibles et se mélangent.

La tension superficielle de l'eau par rapport à l'air est de $71,99 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$.

γ diminue quand la température augmente ou en présence de solutés organiques tel que les détergents.

II.3.2 Tension interfaciale fluide-solide – mouillabilité

Lorsque deux fluides différents (un liquide et un gaz, ou deux liquides non miscibles) sont en contact avec une surface solide, la configuration d'équilibre dépend des valeurs relatives des tensions de surface entre les 3 phases (figure II.6).

Soit une goutte de liquide déposée sur une surface solide en présence d'air et soit γ_{sl} , γ_{lg} et γ_{sg} les tensions de surface respectives entre solide/liquide, liquide/gaz, et solide/gaz. Les surfaces des trois phases s'intersectent le long d'une ligne et les trois forces de surface sont appliquées perpendiculairement à cette ligne. Soit α l'angle de contact entre la surface du liquide et la surface plane du solide.

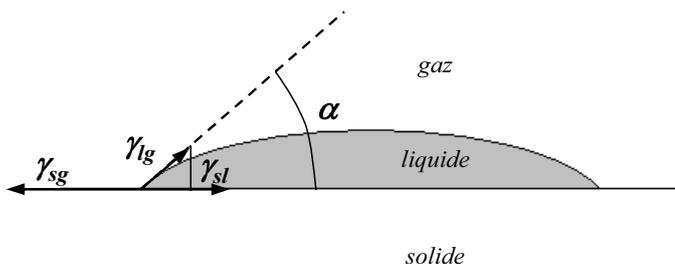


Figure II.6 Représentation schématique de l'équilibre des forces de tension interfaciale s'exerçant sur la périphérie d'une goutte de liquide déposée sur un solide.

L'équilibre mécanique se traduit, en projection sur le plan solide, par la relation :

$$\gamma_{lg} \cos \alpha = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \quad (\text{II.25})$$

- γ_{lg} = tension interfaciale liquide-gaz [N.m^{-1}]
- γ_{sg} = tension interfaciale solide-gaz [N.m^{-1}]
- γ_{sl} = tension interfaciale solide- liquide [N.m^{-1}]
- α = angle de contact entre le solide et le liquide [$^\circ$]

Cette équation est connue sous le nom d'équation de YOUNG (1805), ou YOUNG-DUPRE (DUPRE, 1869). Le mouillage est quantifié par la valeur de l'angle α : un liquide est dit mouillant si $\alpha < 90^\circ$ ($\cos \alpha > 0$; $\gamma_{sg} > \gamma_{lg}$) et il est dit non mouillant si $\alpha > 90^\circ$.

Si $\alpha = 0^\circ$, il y a étalement complet de la goutte et on parle de mouillage parfait.

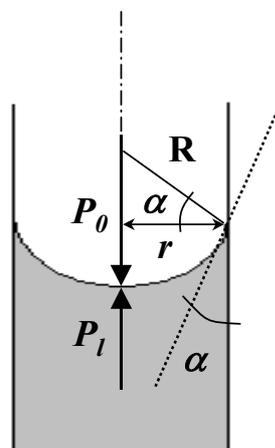
Au niveau microscopique la mouillabilité résulte des interactions moléculaires entre fluide et solide. Le fluide mouillant est celui que le solide préfère car les interactions, dans ce cas, minimisent davantage l'énergie totale.

L'angle de contact entre un solide et un liquide est généralement constant dans des conditions données. Mais cet angle peut être différent dans le cas où le liquide "avance" sur le solide et dans le cas où le liquide "recule". L'angle de contact formé par l'eau pure sur une surface parfaitement propre et lisse est de 0° , mais sur une surface rugueuse ou couverte de couches adsorbées hydrophobes, l'angle de contact peut être très différent de 0° (BOUASSE, 1924 ; CASSIE et BAXTER, 1944).

Dans le milieu poreux il est bien évident que la surface des pores n'est pas lisse, et que la solubilité des minéraux de la roche modifie les propriétés chimiques de l'eau circulant dans le réseau poreux.

II.3.3 Capillarité – pression capillaire

La pression, ou tension, capillaire peut être définie comme la différence de pression existant de part et d'autre de la surface séparant deux fluides non miscibles, à l'intérieur d'un capillaire (figure II.7). Lors d'une imbibition par l'eau, en présence d'air à pression atmosphérique, la pression dans l'eau (dans la partie convexe du ménisque) est inférieure à la pression dans l'air (dans la partie concave). La pression atmosphérique dans la partie concave du ménisque reste constante.



$$P_c = P_0 - P_l \quad (\text{II.26})$$

- P_c = pression capillaire [Pa]
- P_0 = pression du gaz (= P_{atm} dans l'air) [Pa]
- P_l = pression du liquide [Pa]
- R = rayon de courbure du ménisque [m]
- r = rayon du capillaire [m]
- α = angle de contact liquide/solide [$^\circ$]

Figure II.7 Représentation schématique des forces appliquées de part et d'autre d'un ménisque dans un capillaire

Si on considère l'exemple simple d'un tube

capillaire de rayon r , plongeant dans un réservoir contenant un liquide mouillant surmonté d'un gaz et si l'on néglige les effets de gravité sur l'interface, l'équation de LAPLACE (1806) permet de relier la pression capillaire aux rayons de courbure, R_1 et R_2 , du ménisque :

$$P_c = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (\text{II.27})$$

Dans un tube cylindrique de petit diamètre le ménisque étant quasiment sphérique, il n'y a plus qu'un rayon de courbure $R_1 = R_2 = R$, égal au rayon du capillaire r . L'équation précédente devient :

$$P_c = \frac{2\gamma}{R} \quad (\text{II.28})$$

Le rayon de courbure du ménisque, R , s'exprime en fonction du rayon du capillaire, r , par la relation $R = \frac{r}{\cos \alpha}$. L'équation de LAPLACE, exprimée en fonction du rayon du capillaire devient alors :

$$P_c = \frac{2\gamma}{r} \cos \alpha \quad (\text{II.29})$$

La pression capillaire est aussi égale au poids de la colonne d'eau à l'équilibre dans le tube :

$$P_c = P_0 - P_l = \Delta \rho g h \quad (\text{II.30})$$

- $\Delta \rho$ = différence de masse volumique entre air et eau [kg.m^{-3}]
- g = accélération de la pesanteur [$9,806 \text{ m.s}^{-2}$]
- h = hauteur d'ascension capillaire ou hauteur atteinte par le ménisque comptée à partir de la surface d'eau libre [m]

En combinant les équations II.29 et II.30, on obtient l'équation de JURIN qui permet de calculer la hauteur d'équilibre h atteinte par le ménisque en fonction du rayon du capillaire :

$$h = \frac{2 \gamma \cos \alpha}{\Delta \rho g r} \quad (\text{II.31})$$

h est inversement proportionnel au rayon du capillaire.

On peut encore définir la succion, H , comme étant la hauteur d'eau équivalente à la pression de l'eau capillaire dans le milieu :

$$H = -\frac{P_c}{\rho_l g} \quad (\text{II.32})$$

- ρ_l = masse volumique du liquide [kg.m^{-3}]

Lors de la pénétration d'un fluide mouillant (imbibition) ou non mouillant (drainage), dans un milieu poreux, l'évolution de la succion peut être suivie en fonction de la teneur en eau. On obtient ainsi une courbe caractéristique du milieu (ROUGER, 1988, cf. chapitre III.4)

II.3.4 Imbibition/drainage – aspect dynamique de la capillarité

La préférence du solide pour un fluide, ou mouillabilité préférentielle, a pour conséquence le déplacement du fluide le moins mouillant par le fluide le plus mouillant, sans qu'une pression extérieure ne soit nécessaire : c'est l'imbibition capillaire.

Le déplacement du fluide mouillant par le fluide moins mouillant nécessite quant à lui une force externe : c'est le drainage.

Considérons une surface d'eau libre, où l'interface eau/air est plane : la pression dans le liquide est égale à la pression dans l'air, c'est à dire à la pression atmosphérique. Plongeons progressivement la base d'un tube capillaire, de rayon r , dans cette eau (figure II.3) : l'interface eau/air est déformée par les forces de tension superficielle. L'angle de contact liquide/solide varie pour atteindre sa valeur d'équilibre. D'après l'équation de LAPLACE (équation II.29), à l'équilibre, dans le tube, la pression à l'intérieur du liquide au niveau de l'interface est inférieure à la pression atmosphérique de $2 \gamma \cos \alpha / r$. Entre le moment où le capillaire est introduit dans le réservoir et le moment où l'équilibre est atteint, la pression qui s'applique à l'interface diminue : le gradient de pression correspondant à cette décroissance fait pénétrer l'eau à l'intérieur du capillaire.

Soit x , la distance parcourue par le ménisque dans le tube. La vitesse d'écoulement du fluide varie avec x : au fur et à mesure que l'eau pénètre dans le tube, x augmente et le gradient $\Delta P / \Delta x \approx Pc / x$ diminue. La vitesse d'écoulement proportionnelle à ce gradient tend donc à décroître avec le temps. D'autre part, la vitesse d'écoulement linéaire varie suivant la position par rapport à la paroi : elle est nulle contre la paroi et maximale au centre.

La vitesse maximale d'écoulement, au centre du tube v_{max} est donnée par la loi de POISEUILLE (1842) :

$$v_{max} = \frac{dP}{dx} \frac{r^2}{4\eta} \quad (\text{II.33})$$

$$\eta = \text{viscosité dynamique du fluide [Pa.s = kg.m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$$

La vitesse d'écoulement est donc proportionnelle au carré du rayon du capillaire : plus un capillaire est large, plus le fluide se déplace rapidement lors de l'imbibition capillaire.

Le débit du fluide Q dans le tube suit la loi de POISSEUILLE et s'écrit :

$$Q = \frac{\pi Pc r^4}{8 \eta x} = \frac{\pi \gamma \cos \alpha r^3}{4 \eta x} \quad (\text{II.34})$$

Le volume V rempli d'eau, s'écrit aussi $V = \pi r^2 x$. Le débit Q , ou accroissement de volume par unité de temps est donc aussi égal à :

$$Q = \frac{dV}{dt} = \pi r^2 \frac{dx}{dt} \quad (\text{II.35})$$

Les égalités II.34 et II.35, permettent d'établir l'équation différentielle suivante :

$$x \frac{dx}{dt} = \frac{\gamma \cos \alpha r}{4 \eta} \quad (\text{II.36})$$

L'intégration de l'équation précédente conduit à l'équation de WASHBURN (1921) qui donne l'expression de x en fonction du temps :

$$x = \sqrt{\frac{r \gamma \cos \alpha}{2 \eta} t} \quad (\text{II.37})$$

La position du ménisque dans le tube est donc proportionnelle à \sqrt{t} et à \sqrt{r} . Ainsi pour un ensemble de capillaires de rayons différents, l'eau ne pénètre pas à la même vitesse dans tous. A un instant donné, le niveau d'eau est d'autant plus élevé par rapport au niveau du liquide libre, que le diamètre du tube est grand.

Le volume cumulé ayant pénétré dans le tube à tout instant est égal à $\pi r^2 x$. En remplaçant x par son expression (II.37), le volume cumulé, V , est égal à :

$$V = \pi r^2 \sqrt{\frac{r \gamma \cos \alpha}{2 \eta} t} \quad (\text{II.38})$$

Lors de l'établissement d'une cinétique d'imbibition capillaire, les progressions de x et de V seront suivies en fonction de la racine carrée du temps.

Les processus participant au séchage des milieux poreux étant identifiés, la suite de l'étude portera tout d'abord sur la caractérisation des matériaux choisis. Cette caractérisation pétrophysique devrait permettre d'analyser le comportement des pierres soumises à des imbibitions puis à des séchages.

MATERIAUX ETUDIES - CARACTERISTIQUES CHIMIQUES, MINERALOGIQUES ET PETROPHYSIQUES

Appréhender le problème du séchage et plus particulièrement des relations existant entre les structures poreuses des pierres et les processus intervenant au cours de leur séchage, nécessite une bonne connaissance des matériaux étudiés.

Pour établir les relations entre les structures poreuses et les processus de séchage, deux roches aux propriétés bien distinctes ont été sélectionnées : le grès de Fontainebleau et la micrite des Lourdines.

Ces roches sont simples au point de vue, d'une part de leur composition minéralogique et d'autre part de la taille et de la forme des grains qui les composent. Ceci atténue l'hétérogénéité du réseau poreux, caractéristique souvent indissociable des pierres naturelles. Malgré la simplicité de ces roches, l'hétérogénéité, à l'échelle macroscopique ou microscopique, reste un paramètre important.

La composition minéralogique homogène rend plus aisées les interprétations des résultats de la tomographie X, méthode d'imagerie 3D choisie pour visualiser le cheminement de l'eau au sein des réseaux poreux.

Ce chapitre concernant la détermination des caractéristiques chimiques, minéralogiques, et pétrophysiques de chaque roche permettra de préciser les relations entre les propriétés physiques et pétrographiques, et de définir les paramètres pétrophysiques jouant un rôle au cours du séchage des pierres.

III.1 ORIGINE GÉOGRAPHIQUE ET GÉOLOGIQUE

III.1.1 Grès de Fontainebleau

Le sable de Fontainebleau d'âge Stampien (Oligocène inférieur, 36-30 Ma) épais de 50 à 60 m est un sable de plage marine et d'origine éolienne (ALIMEN, 1936), constitué de grains de quartz très propres et bien classés. Il couvre la partie centrale du Bassin de Paris, mais ne se retrouve que sous forme de buttes témoins au nord et à l'est de Paris. Au sud de Paris, le sable de Fontainebleau est préservé sous les calcaires d'Étampes et de Beauce, datant respectivement de l'Oligocène supérieur (30-25 Ma) et du Miocène inférieur (25-15 Ma). Les formations supérieures de sable de Fontainebleau constituent un ensemble de paléodunes qui affleurent sous la forme d'une étroite bande au sud de la Seine et autour de Fontainebleau. A leur base, ces sables présentent des niveaux plus ou moins ferrugineux, tandis que vers le sommet des profils, ils apparaissent lessivés et blancs. Ils se composent essentiellement de grains de quartz très purs ayant subi un nourrissage intense. Localement ces grès sont indurés par d'importantes silicifications liées aux battements des nappes phréatiques (THIRY et BERTRAND-AYRAULT, 1988), formant des lentilles gréseuses discontinues, de 2 à 8 m d'épaisseur sur environ 100 m de large. Si de nombreux auteurs s'accordent sur l'explication des silicifications, par contre les avis sont très partagés lorsqu'il s'agit de dater ces silicifications (THIRY et al, 1988 ; OBERT, 1988 ; THIRY, 1990). L'exploitation du grès en forêt de Fontainebleau existe depuis 1330 environ, notamment pour l'industrie du verre. On se servait du grès pour les pavés des rues de Paris, pour les maisons, les châteaux (château de Vaux le Vicomte et escalier du château de Fontainebleau) (OBERT et ESTRADE, 1994). Plus récemment, les grès de Fontainebleau de Videlles (près de La Ferté-Alais) ont servi à la fabrication des pavés de la cours du musée du Louvre.

Le grès étudié ici provient de la région de Milly-la-Forêt.

III.1.2 Micrite des Lourdines

Les calcaires oolithiques du Bathonien sont recouverts à l'Est de Poitiers, le long des vallées de la Creuse et de la Vienne, par une quarantaine de mètres de calcaires grossiers, irrégulièrement oolithiques et souvent chargés en silex. Vers l'ouest, ces formations qui constituent le Callovien (152-157 Ma) sont beaucoup plus crayeuses. Au nord de Poitiers, sur la marge nord du Bassin d'Aquitaine, ces formations sont entaillées par la vallée du Clain (GABILLY, 1978). Elles constituent un ensemble de calcaires blancs, d'une cinquantaine de mètres d'épaisseur, plutôt crayeux, compacts et ferrugineux dans leur partie basale, qui passent dans leur partie supérieure à des micrites blanches, dont la qualité la plus homogène est couramment appelée le "Banc Royal". Ce banc est encore exploité actuellement dans la carrière souterraine des Lourdines. Il s'agit d'un calcaire de couleur blanche, légèrement taché par endroit par des oxydes de fer, compact et sans stratification apparente. Ce calcaire est essentiellement constitué d'intraclastes et de quelques bioclastes micritiques cimentés par de la calcite sparitique. Les échantillons sont relativement homogènes, mais on peut néanmoins distinguer quelques débris sparitiques de coquilles et de crinoïdes, de taille inférieure au millimètre. Ces débris sont rares et clairsemés dans la micrite dite "homogène" alors qu'ils peuvent former des amas très lâches dans la micrite dite "hétérogène" (GABILLY, 1978 ; HAMMECKER, 1987). Ce calcaire constitue, entre autre, la façade ouest de Notre-Dame-La-Grande de Poitiers.

Les échantillons étudiés ici sont en micrite dite homogène et proviennent de la carrière souterraine des Lourdines.

III.2 CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES ET MINÉRALOGIQUES

III.2.1 Analyses chimiques

L'analyse chimique a été effectuée suivant les méthodes spectrochimiques décrites par SAMUEL et ROUAULT (1983). Différentes méthodes spectrométriques sont utilisées suivant le type d'élément recherché. Mis à part les alcalins (Na, K), le dosage des éléments reportés dans le tableau III.1 a été effectué par spectrométrie d'émission par plasma à couplage inductif sur un ARL 35000C (précision de $\approx 2\%$). Les alcalins quant à eux ont été dosés par spectrométrie d'émission de flamme sur un CORNING MEDICAL de type EEL 450 à flamme air-propane (précision de $\approx 2\%$).

Pourcentages en poids d'oxydes (%)	Grès de Fontainebleau	Micrite des Lourdes
SiO ₂	98,4	2,9
Al ₂ O ₃	0	0,1
MgO	0	0,31
CaO	0	55,44
Fe ₂ O ₃	0,1	0,1
MnO	0,0005	0,004
TiO ₂	0,01	0
P ₂ O ₅	0	0,03
Na ₂ O	0,015	0,01
K ₂ O	0	0
Perte à 1000°C	0,08	41,89

Tableau III.1 – Composition chimique des roches étudiées. Les teneurs en poids d'oxydes et la perte à 1000°C sont exprimées en g pour 100 g d'échantillon séché à 110°C.

Les résultats de ces analyses chimiques soulignent la grande pureté minéralogique des roches :

- la teneur de 98,4 % en poids de silicium pour le grès de Fontainebleau montre qu'il est essentiellement constitué de quartz (SiO₂) ;
- pour la micrite, l'analyse chimique démontre qu'elle n'est formée quasiment que de calcite (CaCO₃) : l'analyse spectrochimique de calcite pure donnerait 56 % de CaO et 44 % de perte à 1000. Cette perte étant due au dégazement du carbone sous forme de CO₂ lors du chauffage à 1000°C.

III.2.2 Analyses par diffraction des rayons X

La composition minéralogique qualitative a été déterminée par diffraction des rayons X sur des préparations de poudre désorientée. La diffraction des rayons X a été réalisée sur un goniomètre vertical, à la vitesse de rotation de $1^\circ/\text{mn}$, relié à un générateur PHILIPS à tube de Co et à fentes de divergence de $0,1^\circ$, et de dispersion de 1° .

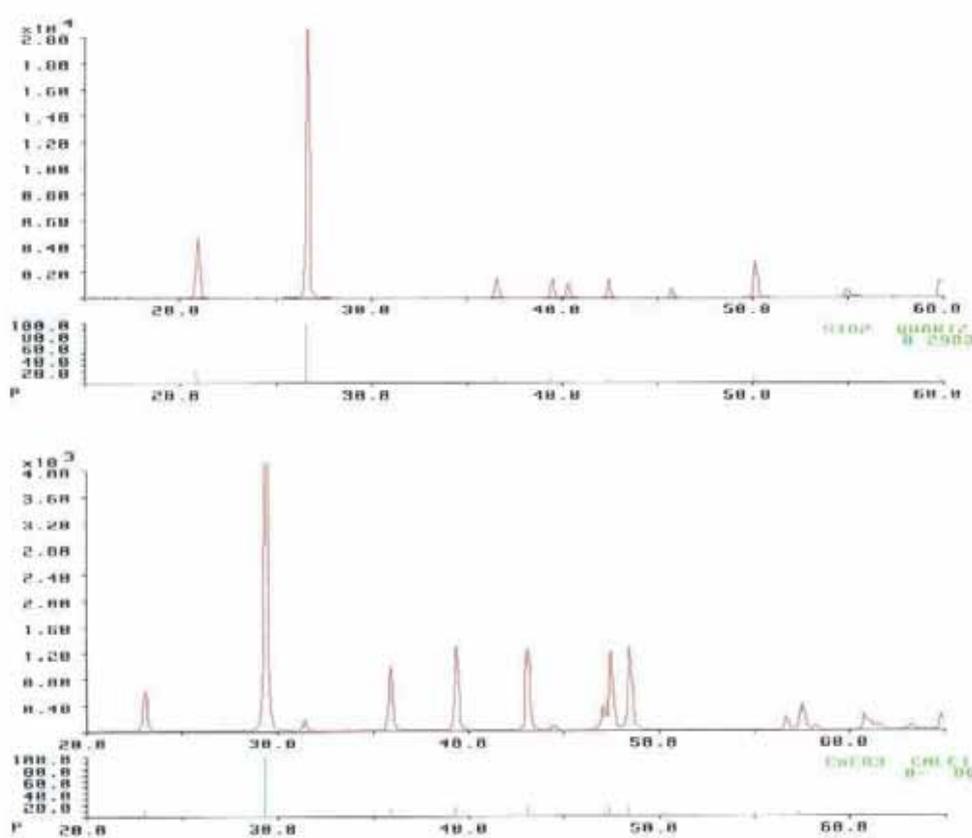


Figure III.1 Diffractogrammes obtenus sur poudre non orientée, pour le grès de Fontainebleau (graphique supérieur) et la micrite des Lourdes (graphique inférieur). Ordonnée : angle de diffraction, abscisse : intensité du pic. Les pics théoriques du quartz et de la calcite purs sont comparés aux pics expérimentaux.

Les diffractogrammes des deux roches sont simples (figure III.1) et sont en accord avec les analyses spectrochimiques. Ils confirment que le grès de Fontainebleau est essentiellement constitué de quartz (pic d'intensité maximum à $26,65^\circ$) et la micrite des Lourdes de calcite (pic d'intensité maximum à $29,7^\circ$).

III.2.3 Étude pétrographique par microscopie optique

L'étude pétrographique est effectuée sur des lames minces colorées. Ce type d'observation permet de visualiser la matrice (minéralogie qualitative et quantitative et relation entre les différents minéraux présents) et le volume poreux (porosité qualitative et quantitative et relations entre vides et minéraux).

III.2.3.1 Principe et méthodologie de la double coloration du milieu poreux

La méthode de la double coloration a été décrite par ZINSNER et MEYNOT (1982). Elle repose sur l'emploi de résines synthétiques mouillantes vis à vis des roches, et avec lesquelles des imbibitions capillaires peuvent être réalisées. À la résine employée, du type "époxy", est ajouté un colorant. L'imprégnation est réalisée à 70°C, température correspondant à la viscosité minimale de la résine et pour laquelle le mélange résine + durcisseur reste fluide pendant environ 10 heures. La réalisation des lames minces colorées se décompose en deux phases :

- *L'imprégnation par imbibition capillaire* : des échantillons de roche, sous forme de parallélépipèdes rectangles (5 × 3 × 1 cm) sont lavés, séchés et soumis à une imbibition capillaire avec une résine colorée en rouge. De la même façon que pour la capillarité à l'eau seule une partie du réseau poreux est envahie par la résine : la porosité "libre" (cf. § III.3.9). Cette portion du réseau poreux est dite libre parce qu'elle est librement accessible à l'eau par imbibition capillaire en présence d'air. Son complément, la porosité "piégée", reste occupée par de l'air. Pour la plupart des roches, le temps pendant lequel la résine conserve sa fluidité (10 h à 70°C) est suffisant pour une bonne imprégnation. Les échantillons sont ensuite placés dans une enceinte thermostatée à 110°C, et après une polymérisation lente de 48h, ils sont sciés et rectifiés de façon à obtenir une surface plane, parallèle à la surface d'imbibition.

- *L'imprégnation par badigeonnage superficiel* : la surface polie des échantillons, est badigeonnée avec une résine de couleur bleue, qui remplit les pores n'ayant pas été occupés par la résine rouge lors de l'imbibition capillaire. A partir de cette surface, on réalise une lame mince de 30 µm d'épaisseur, dans laquelle en plus des phases minéralogiques constitutives, la porosité "libre" (colorée en rouge), et la porosité "piégée" (en bleu), pourront être étudiées au microscope optique.

III.2.3.2 Analyse pétrographique et structurale

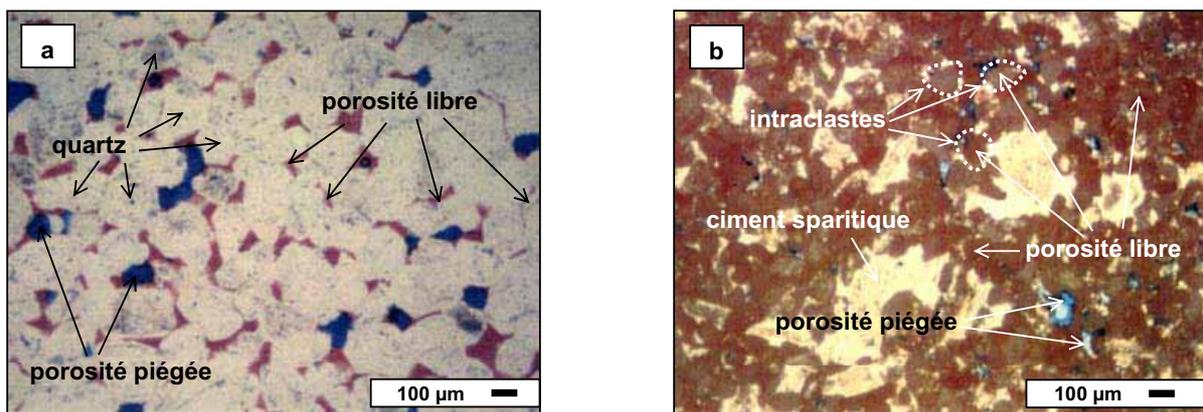


Figure III.2 Photographies de lames minces colorées : a. grès de Fontainebleau, b. micrite des Lourdines. La résine rouge représente la porosité librement accessible par capillarité en présence d'air tandis que la résine bleue représente la porosité piégée

III.2.3.2.a Grès de Fontainebleau

Ce grès est constitué de grains de quartz bien classés dont le diamètre moyen est environ de 300 μm (cf. figure III.2-a). La roche a subi d'importantes silicifications secondaires qui se traduisent par le développement de faces cristallines régulières donnant aux grains de quartz des formes euhédriques. De fréquents dépôts opaques d'oxydes de fer et de manganèse marquent l'interface entre le grain détritique et son auréole de nourrissage siliceuse. Les contacts entre les grains se font pour la plupart le long des faces cristallines qui peuvent être imbriquées. Les silicifications sont à l'origine d'une forte réduction du volume poreux originel et de la forme polyédrique des pores. Ces derniers ont une géométrie de plus en plus simple au fur et à mesure que leur taille diminue : des pores de forme triangulaire sont souvent observés en lame mince. Par ailleurs, ces silicifications associées à l'empilement plus ou moins compact des grains, induit une certaine hétérogénéité à l'échelle microscopique. On observe en effet des plages constituées de 5 à 10 grains de quartz entièrement silicifiées.

L'essentiel de la porosité se trouve dans les espaces intergranulaires : le diamètre moyen des pores est compris entre 50 et 100 μm , mais il n'est pas rare de trouver des vides de 200 voire 300 μm de diamètre. Ces macropores sont reliés entre eux par de fins canaux ($< 1\mu\text{m}$) constitués par les minces espaces existant entre les faces cristallines régulières. La microporosité, dans cette roche, correspond en fait aux "terminaisons" de la macroporosité.

D'un point de vue qualitatif, la porosité piégée (colorée en bleu), très abondante, est localisée dans la lumière des grands pores, quelle que soit leur forme. La porosité accessible par capillarité, ou porosité libre (colorée en rouge), est représentée par les petits évasements polyédriques et par l'ensemble des canaux qui assurent la connexion entre les évasements, définissant ainsi un réseau poreux continu à travers l'ensemble de la roche.

À fort grossissement, les parois des pores sont nettes, les aspérités et rugosités sont rares.

III.2.3.2.b Micrite des Lourdines

Il s'agit d'un calcaire à intraclastes, issu du remaniement d'une boue micritique, cimenté par de la sparite (cf. figure III.2-b). Les intraclastes bien calibrés et aux formes sub-ovoïdes sont entièrement microporeux et ont un diamètre compris entre 50 et 150 μm . Ils sont constitués de petits granules de calcite qui ont un diamètre de l'ordre de 2 μm (la micrite proprement dite). Ces observations sont plus évidentes au microscope électronique (cf. figure III.3). Localement on peut observer quelques microfossiles (débris d'Échinodermes, de Bryozoaires et de mollusques). L'assemblage relativement dense des intraclastes et le colmatage des espaces intergranulaires, réduit fortement le nombre de macropores qui n'apparaissent que sous la forme de lacunes de cristallisation au cœur de certaines plages sparitiques ou de cavités développées par dissolution partielle de bioclastes. Dans cette roche, la microporosité n'est pas la continuité de la macroporosité : macro- et micropores ont des origines différentes.

La porosité piégée (colorée en bleu) est principalement localisée dans ces rares macropores. L'essentiel du volume poreux se situe dans la microporosité qui est entièrement connectée et librement accessible par capillarité comme on peut le constater sur la figure III.3 où tous les intraclastes sont colorés en rouges.

Cette roche présente à l'échelle centimétrique un caractère homogène, malgré la présence de quelques débris coquilliers de taille parfois non négligeable. A l'échelle millimétrique coexistent deux types de structures qui déterminent des géométries porales différenciées : on distingue la microporosité à l'intérieur des intraclastes qui forment des amas microporeux homogènes et les espaces "inter-amas" composés d'espaces plus larges. Enfin, à l'échelle micrométrique, la micrite des Lourdines est relativement homogène.

III.2.4 Étude pétrographique par microscopie électronique à balayage

Plusieurs fragments de chacune des roches ont été étudiés au microscope électronique à balayage "JSM 840" couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie "Tracor TN 5500".

Comme le montre les figures III.3, ce type d'observation permet une approche complémentaire de la microscopie optique, tant du point de vue minéralogique que du point de vue structural. D'une part, l'observation de "cassures fraîches" de roches donne une vision tridimensionnelle de l'arrangement des minéraux et du volume poreux et d'autre part, les observations peuvent se faire à des grossissements beaucoup plus importants qu'au microscope optique où la résolution est de l'ordre de 5 μm .

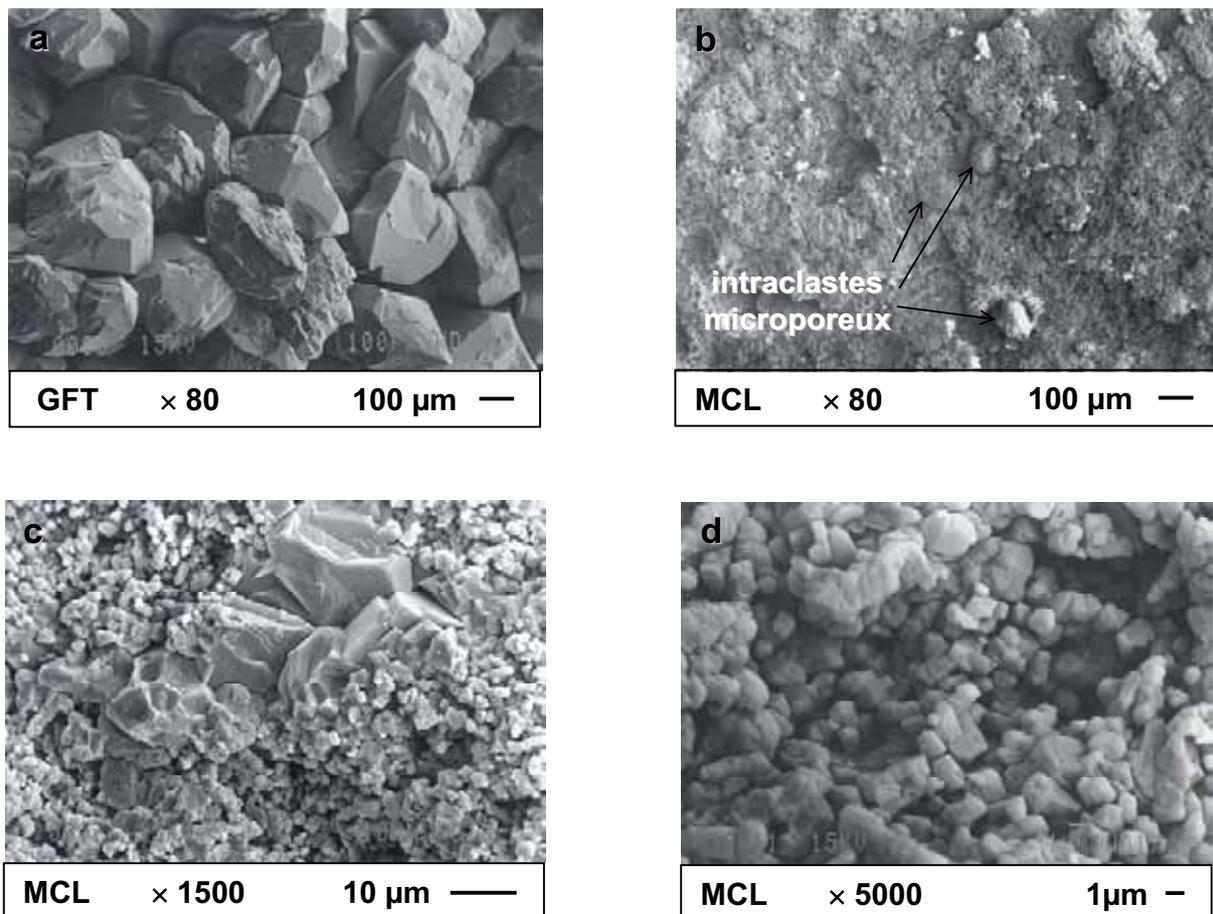


Figure III.3 Cassures fraîches de grès de Fontainebleau (GFT, a) et de micrite des Lourdines (MCL, b, c et d) observées au microscope électronique à balayage

Les vues III.3.a et III.3.b, obtenues au même grossissement, permettent de comparer la structure des deux roches et mettent bien en évidence les principales caractéristiques énoncées au chapitre précédent.

Pour la micrite des Lourdines, trois vues sont présentées. La première (figure III.b) réalisée au même grossissement que celle qui représente le grès de Fontainebleau (figure III.a), permet de comparer les deux roches. Sur cette première vue, on observe mieux les intraclastes microporeux de forme sub-ovoïdes décrits précédemment, et on prend bien conscience de la

différence de taille entre les grains de quartz du grès et les granules de calcite de la micrite. L'agencement des cristaux micrométriques, et l'aspect du réseau microporeux très abondant est montré par les figures III.3.c et III.3.d. Ces images expliquent pourquoi les granules de calcite ne sont pas discernables sur les observations de lames minces et pourquoi ces lames minces lorsqu'elles sont imbibées de résines colorées, apparaissent presque entièrement colorées en rouge : la microporosité est partout. Sur la vue III.3.c, on observe des grains de calcite micritique et une partie du ciment sparitique sur lequel des grains micritiques ont été arrachés. Ce ciment sparitique est peu abondant.

III.2.5 Récapitulatif

Les études chimiques et minéralogiques mettent en évidence la grande pureté du grès de Fontainebleau et de la micrite des Lourdines : ils sont constitués respectivement d'environ 98 % de quartz et 98 % de calcite.

Les observations pétrographiques 2D (par microscopie optique) et 3D (par microscopie électronique à balayage) montrent que la différence structurale entre le grès de Fontainebleau et la micrite des Lourdines résulte :

- ◆ de la taille très différente des grains constitutifs : le diamètre moyen des grains de quartz du grès est compris entre 200 et 300 μm pour un diamètre moyen des granules de calcite de 1 à 2 μm dans la micrite ;
- ◆ de l'arrangement de ces grains qui détermine nécessairement des espaces intergranulaires, et par conséquent, des réseaux poreux très différents. Dans le grès le volume correspondant à ces espaces intergranulaires est essentiellement représenté par des macropores (diamètre moyen compris entre 50 et 100 μm) tandis que dans la micrite l'essentiel du volume poreux correspond à des micropores (diamètre moyen de l'ordre de 1 μm) ;
- ◆ de la forme des grains qui dépend de leur origine ou de leur histoire. Cette forme détermine les géométries du réseau poreux : les grains de quartz du grès, nourris, ont des contours géométriques qui délimitent des macropores également de forme géométrique, connectés entre eux par de fins espaces laissés libres entre les faces cristallines. La micrite quant à elle, est constituée d'intraclastes micritiques ayant une microporosité propre, et cimentés entre eux par de rares calcites sparitiques. Entre les intraclastes, il existe par conséquent des espaces poreux dont les quelques macropores observés (de diamètre moyen de 30 à 50 μm). Contrairement au grès, les pores de la micrite ne présentent pas de forme géométrique particulière.
- ◆ des géométries des réseaux poreux résultant de l'arrangement des grains. Elles sont telles que le volume poreux de la micrite est supérieur à celui du grès, et le nombre d'accès aux macropores, est plus abondant dans la micrite que dans le grès.

Si on définit l'homogénéité du réseau poreux par la probabilité d'observer le même volume poreux et une même géométrie du réseau dans un volume de matériau donné, plusieurs échelles d'homogénéité peuvent être distinguées pour ces deux roches. À l'échelle du centimètre, grès et micrite présentent des réseaux poreux homogènes. À l'échelle de quelques centaines de microns, les deux réseaux sont hétérogènes : la micrite en raison de la présence d'intraclastes micritiques cimentés par de la sparite, le grès en raison de la taille des grains de quartz. Mais l'hétérogénéité du réseau entre des plages millimétriques voisines est plus rare dans la micrite. À l'échelle de quelques dizaines de microns, le réseau poreux de la micrite peut à nouveau être considéré comme homogène tandis que cette échelle n'a plus aucune signification dans le grès de Fontainebleau dans lequel les grains ont des diamètres largement supérieurs.

Les premières différences structurales mises en évidence ici laissent déjà supposer que les propriétés de transfert de ces matériaux vis à vis des fluides sont différentes. L'étude des propriétés pétrophysiques permettra de le confirmer.

III.3 CARACTÉRISTIQUES PÉTROPHYSIQUES DES MATÉRIAUX

Les propriétés pétrophysiques analysées ci-après, concernent les propriétés physiques des roches déterminées par leur réseau poreux. L'étude de ces propriétés est nécessaire à la compréhension des processus de transfert de fluides à travers les roches.

Après avoir étudié la quantité de volume poreux (par porosimétrie à l'eau), et sa géométrie à différentes échelles (par porosimétrie au mercure, puis par observation au scanner médical), les propriétés de surface seront abordées (rugosimétrie, mesure de surface spécifique, isothermes d'adsorption de vapeur d'eau). Ensuite, les propriétés de transfert seront estimées : les cinétiques capillaires des matériaux seront établies, leur perméabilité sera mesurée, ainsi que leur comportement vis à vis de la diffusion de vapeur d'eau. Enfin, la désorption au tensiomètre permettra de relier les teneurs en eau des réseaux poreux avec leur conductivité hydraulique.

Mais avant toute chose, un bref rappel de la définition de la porosité est proposé.

III.3.1 Définition de la porosité

Tout milieu poreux est par définition, constitué de deux domaines distincts : la matrice solide et son complément, le volume poreux, qui en général est occupé par un fluide (air, eau, huile, méthane, gaz carbonique, etc.).

La porosité d'un matériau poreux est la fraction de volume total occupée par les vides (MONICARD, 1975). Si V_t est le volume total de l'échantillon, V_p le volume poreux ou le volume de vides et V_s le volume réel de la phase solide, le pourcentage de porosité (N_t) est donné par la formule suivante :

$$N_t = \frac{V_p}{V_t} \times 100 = \frac{V_t - V_s}{V_t} \times 100 \quad [\%] \quad (\text{III.1})$$

Il existe diverses façons d'estimer la porosité d'un milieu poreux. Les méthodes les plus classiques étant la mesure à l'eau et la mesure par injection de mercure. Ces techniques, complémentaires, seront utilisées toutes les deux.

III.3.2 Porosimétrie à l'eau

III.3.2.1 Porosité totale

La porosité d'une roche est un paramètre qui n'est accessible que par une mesure indirecte. Parmi les méthodes de mesure, la saturation par un fluide mouillant donne une bonne estimation de la porosité réelle (DULLIEN, 1979).

III.3.2.1.a Principe

La mesure de la porosité totale à l'eau a été réalisée selon les techniques définies par la norme RILEM (essai n°I.1, 1978), qui prévoient que les éprouvettes de roche soient imbibées en l'absence d'air, c'est-à-dire en régime monophasique.

Le principe de cette mesure est simple : l'échantillon dont on veut connaître le volume poreux est pesé une première fois alors qu'il est sec puis il est pesé à nouveau lorsque tous les vides sont remplis d'eau. La densité de l'eau étant connue, la différence de masse donne le volume d'eau, égal au volume poreux si la totalité de la porosité est envahie par l'eau. Afin d'assurer le remplissage total, l'imbibition des échantillons à lieu sous vide : dans un premier temps les pores sont vidés de l'air qu'ils contiennent dans une enceinte sous vide, puis de l'eau dégazée est introduite progressivement.

III.3.2.1.b Mode opératoire

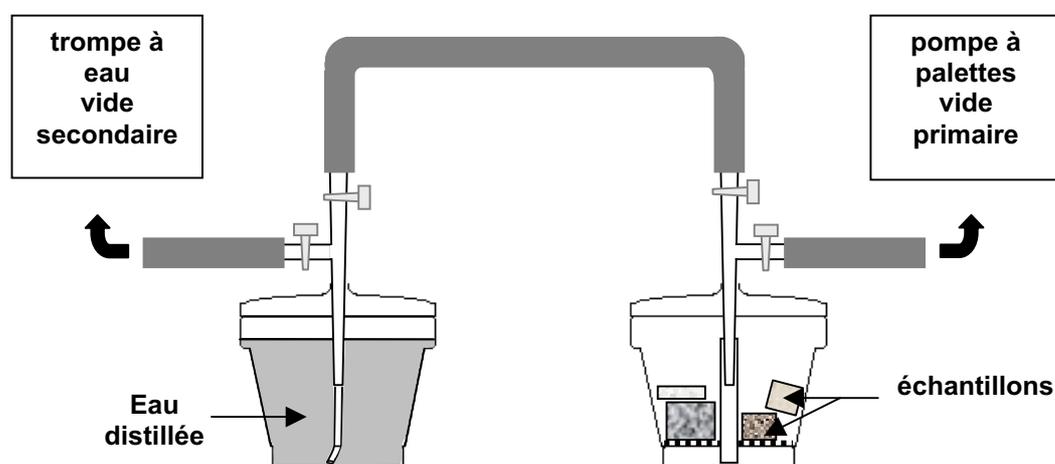


Figure III.4 Dispositif expérimental de la mesure de porosité totale par imbibition d'eau sous vide

Les échantillons préalablement séchés dans une étuve à 60°C jusqu'à poids constant, sont placés dans une cloche à vide (cf. figure III.4) où elles sont soumises pendant 24 heures à un vide primaire de 2.10^{-2} mm de mercure ($\approx 2,6$ Pa), entretenu par une pompe à palettes. Dans une seconde cloche à vide, de l'eau distillée est dégazée à la trompe à eau. Après 24 heures de dégazage, les deux cloches sont reliées afin que les éprouvettes puissent être progressivement imbibées par l'eau ; le niveau d'eau est réajusté au fur et à mesure de la migration de la frange capillaire (BOUSQUIE, 1979).

La valeur de la porosité, N_t , est ensuite obtenue par la méthode de la triple pesée. Connaissant le poids sec de l'échantillon W_s et son poids imbibé W_2 , on obtient le volume poreux occupé en totalité par l'eau ($W_2 - W_s$). À partir d'une pesée hydrostatique W_1 , on peut calculer le volume total de l'éprouvette ($V_t = W_2 - W_1$). La porosité N_t de l'échantillon s'exprime par :

$$N_t = \frac{W_2 - W_s}{W_2 - W_1} \times 100 \quad (\text{III.2})$$

N_t = pourcentage de volume poreux [%]
 W_1 = poids imbibé (obtenu par pesée hydrostatique) [kg]
 W_2 = poids de l'éprouvette saturée en eau [kg]
 W_s = poids sec [kg]

III.3.2.1.c Résultats

Comme pour la plupart des mesures suivantes, la porosité a été déterminée sur deux lots d'échantillons de micrite des Lourdines et de grès de Fontainebleau. Ces échantillons ont tous une forme de cylindre de 4 cm de diamètre et de hauteur variable comprise entre 8 et 1,5 cm.

Les valeurs obtenues pour les porosités totales sont homogènes, ce qui correspond vraisemblablement à des structures de porosité comparables entre les différents échantillons de chaque lot. La faible dispersion des porosités mesurées est illustrée par les histogrammes de la figure III.5, et par le tableau III.2.

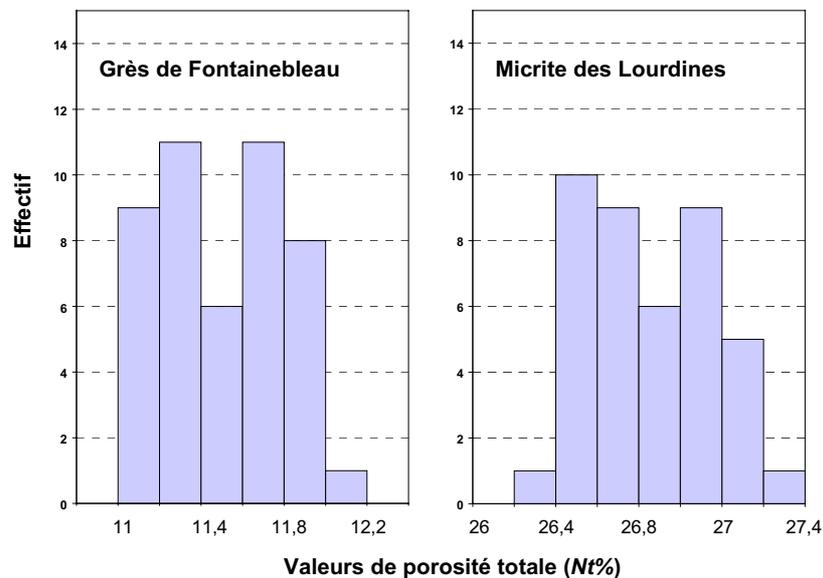


Figure III.5 Histogrammes de répartition des valeurs de porosité totale (N_t)

Ces mesures quantifient les observations faites en microscopie : le grès de Fontainebleau est beaucoup moins poreux que la micrite des Lourdines. Les valeurs de porosité du grès sont comprises entre 11 et 12 % avec une moyenne de 11,5 % et une distribution relativement régulière. Tandis que pour la micrite N_t est comprise entre 26,4 et 27,4 % avec une moyenne de 26,9 % et une distribution là encore relativement régulière bien que plus étalée que celle du grès.

Les N_t sont homogènes et comparables quelle que soit la hauteur des échantillons, preuve supplémentaire de l'homogénéité des deux matériaux.

Porosité totale (N_t)	Grès de Fontainebleau	Micrite des Lourdines
Porosité moyenne	11,5	26,9
Écart type	0,3	0,3
Effectif total	46	41
Porosité minimale	11,0	26,4
Porosité maximale	12,0	27,4

Tableau III.2 Résultats statistiques des mesures de porosimétrie à l'eau

III.3.2.2 Porosité à 48 heures

III.3.2.2.a Principe

La porosité à 48 heures est une mesure qui permet d'apprécier la porosité librement accessible par l'eau à la pression atmosphérique et en présence d'air, c'est à dire en régime diphasique. Cette mesure est pratiquée selon la norme AFNOR B.10.513 : les échantillons subissent une imbibition capillaire à la pression atmosphérique pendant 24 heures puis une immersion pendant les 24 heures suivantes. Un calcul faisant intervenir les poids avant et après imbibition permettent d'estimer la porosité envahie en 48 heures, N_{48} .

Cette mesure, comparée à la mesure de porosité totale, permet de déterminer le rapport entre la capacité naturelle de la roche à absorber de l'eau et sa porosité totale.

III.3.2.2.b Mode opératoire

La figure III.6 schématise le mode opératoire de cette expérience.

Les échantillons de hauteur H préalablement séchés dans une étuve à 60°C jusqu'à poids constant, sont placés sur une grille, ou sur un lit de billes de verre, dans un récipient fermant hermétiquement. Lorsqu'ils sont à température ambiante, au temps T_0 , de l'eau distillée est introduite dans le récipient jusqu'à une hauteur égale à $H/4$. Les échantillons sont laissés en l'état dans le récipient fermé. De cette façon, l'humidité relative dans l'enceinte reste proche de 100 % et on évite ainsi que le phénomène d'évaporation ne se superpose à l'imbibition.

Au temps $T_1 = 1$ heure, le niveau d'eau est ajusté à $H/2$, puis le récipient est refermé. Au temps $T_2 = 24$ heures, les échantillons sont totalement immergés, et enfin au temps $T_3 = 48$ heures, les échantillons sont pesés.

Si la mesure de porosité totale a été faite au préalable sur les mêmes échantillons, le volume total est connu ($V_t = W_2 - W_1$) le pourcentage de volume poreux occupé par de l'eau en fin d'expérience, N_{48} , peut être calculé en appliquant la formule suivante :

$$N_{48} = \frac{W_{48} - W_s}{W_2 - W_1} \times 100 \quad [\%] \quad (\text{III.3})$$

W_{48} = poids de l'éprouvette en fin d'imbibition à 48 heures [kg]

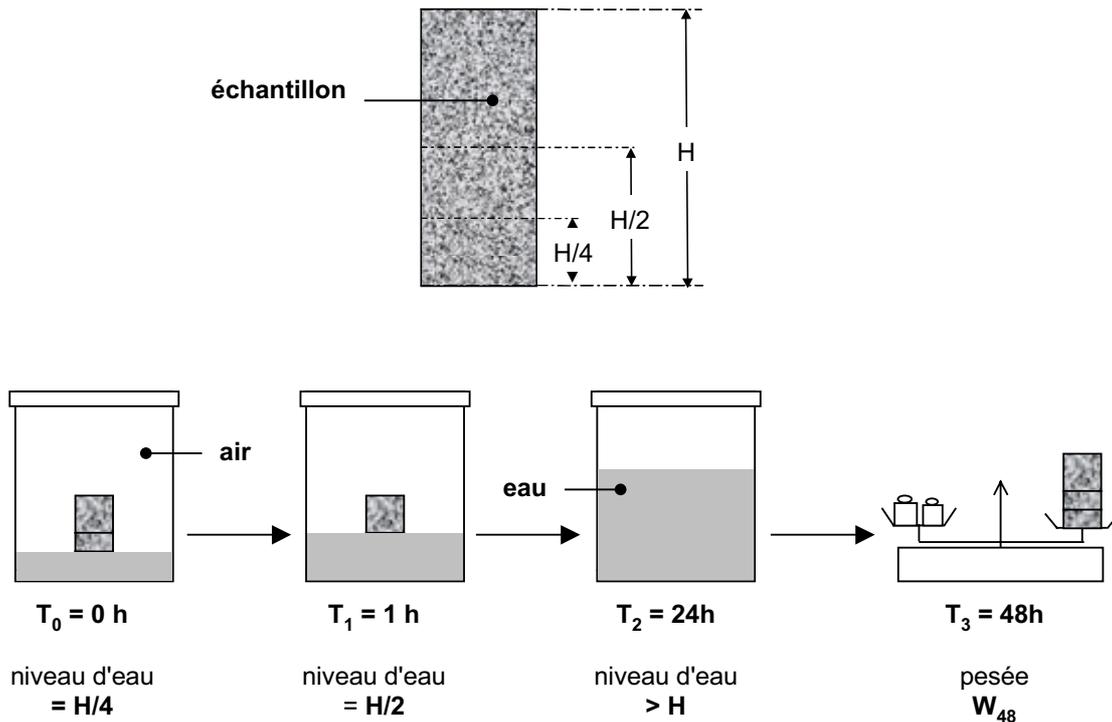


Figure III.6 Mode opératoire de la mesure de porosité à 48 heures (N_{48})

N_{48} est toujours inférieure à N_t parce que l'imbibition à 48 heures est polyphasique. Par conséquent il reste toujours une partie du réseau poreux occupée par de l'air. Cet air peut être piégé dans le milieu poreux par différents mécanismes qui seront développés au chapitre suivant.

La différence $N_t - N_{48}$ donne une estimation de ce qui est appelé la porosité piégée, N_p , qui correspond au volume poreux qui reste occupé par le fluide le moins mouillant (l'air) lors d'une imbibition naturelle.

Le coefficient d'HIRSCHWALD, S_{48} , ou coefficient de saturation atteinte en 48 heures, peut être calculé comme suit :

$$S_{48} = \frac{N_{48}}{N_t} \quad (\text{III.4})$$

La valeur de S_{48} est fonction du degré d'hétérogénéité du réseau poreux de la roche : plus le milieu est homogène, plus N_{48} tend vers N_t et S_{48} vers 1 ; plus le milieu est hétérogène, plus N_{48} et S_{48} tendent vers 0.

III.3.2.2.c Résultats

Les histogrammes de répartition (figure III.7) montrent une faible dispersion des valeurs de porosité à 48 heures pour les deux roches, quoique plus étroite pour la micrite des Lourdines. D'après ces mesures, dont les résultats sont synthétisés dans le tableau III.3, la porosité à 48 heures du grès de Fontainebleau est comprise entre 5 et 6,5 % avec une moyenne de 5,6 %, alors que celle de la micrite des Lourdines est comprise entre 22,3 et 24,1 % pour une moyenne de 23,5 %. Pour la micrite, N_{48} est proche de la porosité totale : en présence d'air, la quasi-totalité du volume poreux est envahi par l'eau, ce qui correspond à une porosité libre

élevée. Par contre pour le grès, après une imbibition de 48 heures, seulement 49 % du volume poreux est envahi par l'eau (S_{48}), et 5,9 % du volume total reste occupé par de l'air (Np) : la porosité libre du grès est faible.

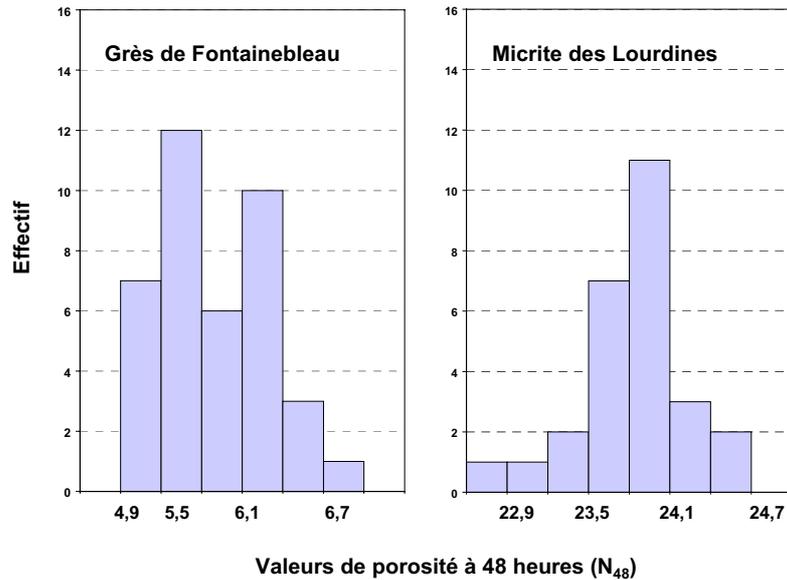


Figure III.7 Histogrammes de répartition des valeurs de porosité à 48 heures (N_{48})

	Grès de Fontainebleau	Micrite des Lourdines
Porosité à 48 heures (N_{48})		
Porosité moyenne	5,6	23,5
Écart type	0,4	0,4
Effectif total	39	27
Porosité minimale	5,0	22,3
Porosité maximale	6,5	24,1
Porosité piégée (Np)		
Np (%) (= $Nt - N_{48}$)	5,9	3,4
S_{48} (= N_{48} / Nt)	0,49	0,87

Tableau III.3 Résultats statistiques des mesures de porosité à 48 heures

Ces résultats vérifient les observations des lames minces colorées (cf. § III.2.3.2) : la porosité piégée (bleue), essentiellement localisée dans les macropores, est nettement plus abondante dans le grès que dans la micrite. Ceci est dû à la différence de géométrie du réseau poreux : dans le grès l'essentiel du volume poreux correspond à des macropores (50-100 μm) connectés entre eux par de très fins accès correspondant aux espaces entre les faces cristallines. Par contre dans la micrite des Lourdines, l'essentiel du volume poreux est

constitué de pores de taille réduite ($< 10 \mu\text{m}$) connectés entre eux par des accès micrométriques. Les tailles des pores sont donc beaucoup moins hétérogènes dans la micrite.

Lorsqu'un fluide circule dans la micrite, tous les chemins offerts sont empruntés en même temps, parce que leur rayon est équivalent. Ainsi l'ensemble de la porosité est envahi facilement. Par contre dans le grès, tous les chemins ne sont pas équivalents pour les fluides parce que les rayons des pores varient de façon importante. Les chemins constitués des pores les plus étroits seront favorisés par rapport à d'autres ce qui entraîne le piégeage de l'air dans les macropores par des systèmes de dérivation nombreux. Ceci est expliqué au paragraphe suivant.

III.3.3 Porosité piégée – mécanismes de piégeage

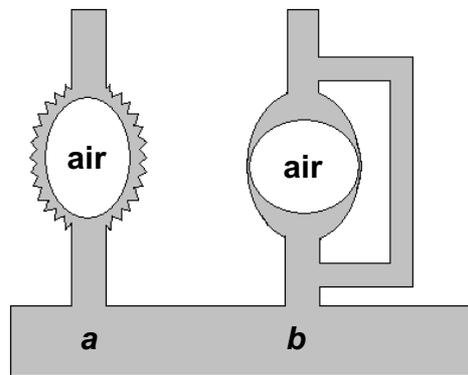


Figure III.8 Mécanismes de piégeages de l'air proposés par BOUSQUIE (1979)
a. par la rugosité ou b. par dérivation

Lors d'une imbibition d'un matériau poreux en régime "monophasique", c'est à dire en présence d'un liquide en équilibre avec sa vapeur, la saturation des vides par le liquide est totale, contrairement à ce qui se passe lorsque l'imbibition est polyphasique ou simplement diphasique (cf. § III.3.2). Dans ce dernier cas, il existe une mouillabilité relative entre les deux fluides. Lors de l'imbibition, le fluide le plus mouillant chasse partiellement le fluide le moins mouillant, mais en raison de la complexité du réseau poreux, une quantité plus ou moins grande du fluide le moins mouillant reste piégée dans le matériau.

Le piégeage est directement lié aux structures de porosité comme le montre la comparaison de la micrite des Lourdines avec le grès de Fontainebleau. On se propose ici de donner les mécanismes de piégeage les plus souvent évoqués.

Le premier mécanisme de piégeage est classiquement expliqué par contournement ("by pass" ou dérivation) d'un macropore par des capillaires ou pores plus fins (figure III.8.b). Le réseau poreux peut être défini de façon simple par deux types d'éléments : les pores et leurs accès (c'est à dire les connexions entre les pores). Le rapport entre la taille de ces deux éléments détermine la quantité de volume restant piégé lors d'une imbibition.

La pression capillaire est inversement proportionnelle au rayon du pore (équation II.29). D'un point de vue hydrodynamique, lorsque la différence de taille entre un pore et son accès est très marquée, le passage du rétrécissement à l'évasement provoque un ralentissement du remplissage (MERTZ, 1991). Comme la porosité d'une roche est faite d'un réseau multiconnecté d'évasements et d'étranglements, le fluide le plus mouillant a toujours la

possibilité de cheminer plus rapidement par les petits chenaux contournant les grands pores. Il en résulte un piégeage du fluide le moins mouillant dans les évasements.

Un second mécanisme de piégeage couramment évoqué est lié à la présence d'une rugosité et/ou d'irrégularités à la surface des grains qui créent localement un réseau microporeux dans lequel le fluide poursuivra préférentiellement sa progression (figure III.8.a). (BOUSQUIE, 1979 ; ZINSZNER et MEYNOT, 1982 ; DULLIEN et al., 1983).

III.3.4 Porosimétrie au mercure

La porosimétrie au mercure est une technique largement utilisée pour caractériser la structure des milieux poreux naturels ou artificiels. Dans l'historique de cette technique réalisé par VAN BRAKEL et al. en 1981, il est précisé que le Tchèque SMETANA (1842) est le premier à avoir imaginé étudier la structure interne du bois en y introduisant du mercure. Mais ce n'est qu'en 1921, que WASHBURN (1921a et b) suggéra l'utilisation de l'injection de mercure au laboratoire, comme méthode de détermination de la distribution des accès aux pores dans une roche poreuse.

III.3.4.1 Principe

Par rapport à la mesure de porosité à l'eau, la porosimétrie au mercure présente l'avantage de fournir en plus de la porosité totale, une distribution du volume envahi en fonction de la taille des interconnexions leur donnant accès. Le principe de la technique repose sur la relation II.29, établie à partir de la loi des pressions capillaires de LAPLACE (équation II.27) et de l'équation de YOUNG qui détermine les angles de contact entre trois phases non miscibles (équation II.25) : soit un capillaire de rayon r occupé par deux fluides non miscibles, l'un étant plus mouillant que l'autre vis à vis de la surface interne du capillaire (cf. figure II.7). A l'équilibre, la pression capillaire peut s'écrire :

$$P_c = \frac{2\gamma}{r} \cos \alpha \quad (\text{II.29})$$

Cette relation va permettre de relier la pression capillaire au rayon du pore, ce dernier étant modélisé par un simple capillaire.

La porosimétrie au mercure (PURCELL, 1949 ; PELLERIN, 1980 ; BOURBIE et al., 1986 ; PITTMAN, 1984 et 1992) repose sur l'injection de mercure à une pression donnée dans une enceinte initialement sous vide où l'échantillon a été dégazé à $2 \cdot 10^{-2}$ Torr ($\approx 2,6$ Pa). Dans ces conditions, la vapeur de mercure (fluide mouillant : $\alpha < 90^\circ$) se trouve en équilibre avec le mercure liquide (fluide non mouillant : $\alpha > 90^\circ$, cf. figure III.9). Une roche poreuse placée dans cette enceinte verra son milieu poreux immédiatement saturé en vapeur de mercure, dès l'introduction de la première goutte de liquide. Le mercure liquide étant le fluide non mouillant, la pression capillaire est négative. Ceci implique que le mercure liquide ne peut pénétrer dans des capillaires fins si aucune pression n'est appliquée. Pour faire pénétrer le mercure à l'intérieur d'un milieu poreux, il faut exercer une force externe. L'angle de raccordement (mercure liquide/vapeur de mercure) au grain étant compris entre 139° et 141° pour la plupart des minéraux (FRIPIAT et al., 1971), la valeur de 140° sera retenue pour les expériences qui suivent.

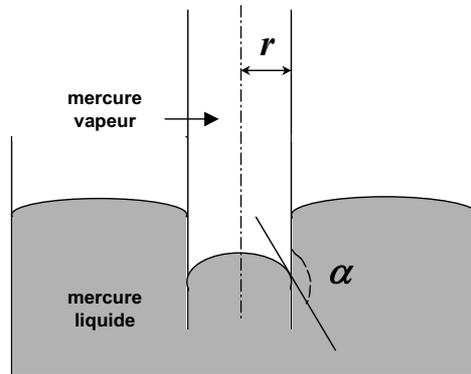


Figure III.9 Schéma figurant l'équilibre entre le mercure liquide et sa vapeur dans un capillaire de rayon r . L'angle de contact $\alpha = 140^\circ$.

La pression capillaire, définie comme la différence de pression entre le fluide mouillant et le fluide non mouillant, devient pour le mercure :

$$P_c = P_{Hg} - P_{vap} \quad (III.5)$$

Au cours de l'injection du mercure, la pression exercée sur le mercure (P_{Hg}) est parfaitement contrôlée. La pression de la vapeur de mercure (P_{vap}) ne peut en aucun cas dépasser la pression de vapeur saturante du mercure qui n'est que de 0,002 Torr à 25°C. En conséquence la pression de vapeur peut être considérée comme négligeable devant la pression appliquée sur le mercure liquide.

$$P_{Hg} \gg P_{vap}$$

Dans l'équation III.5, P_{Hg} devient égale à la pression capillaire : $P_c = P_{Hg}$

Ainsi, en remplaçant P_c par P_{Hg} dans l'équation II.29, une valeur de rayon d'accès aux pores peut être associée à chaque valeur de pression appliquée :

$$r = \frac{2\gamma}{P_{Hg}} \cos \alpha \quad (III.6)$$

La tension superficielle du mercure à 25°C est de 0,486 N.m⁻¹, l'expression de la pression appliquée au mercure en fonction du rayon des capillaires devient :

$$r = \frac{7,5}{P} \quad (III.7)$$

r = rayon d'accès aux pores [μm]
 P = pression appliquée [bar]

Pour chaque valeur de pression appliquée sur le mercure, le volume de mercure introduit dans l'échantillon est mesuré.

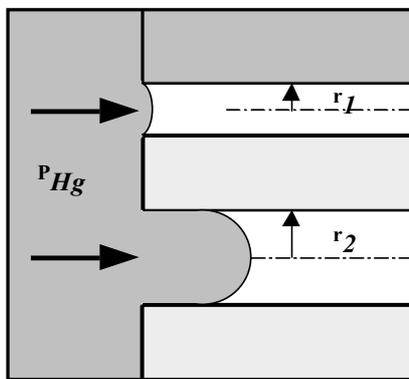
Il est important de souligner et de garder en mémoire lors des interprétations, que cette mesure ne fournit pas directement la taille des pores, mais celle de leurs accès (WARDLAW,

1976 ; DULLIEN, 1979 ; CHATZIS et DULIEN, 1981 ; GOOD et MIKHAIL, 1981 ; MELAS et FRIEDMAN, 1992 ; NETTO, 1993).

III.3.4.2 Courbes de porosimétrie au mercure

En général, la mesure est réalisée en trois étapes auxquelles correspondent des courbes caractéristiques (cf. figure III.11) :

- ◆ Dans un premier temps, la pression appliquée est augmentée progressivement. Le mercure liquide pénètre dans l'échantillon et la vapeur se résorbe dans le liquide. Les cavités dont les accès sont les plus grands, sont envahies les premières (fig. III.10). A la fin du drainage initial, la porosité connectée de l'échantillon est remplie de mercure. La porosité mesurée est fonction de la pression maximale appliquée qui est légèrement supérieure à 205 MPa (2050 bars) pour le porosimètre utilisé, ce qui signifie que cet appareil permet théoriquement d'envahir tous les pores dont les accès ont des rayons supérieurs ou égaux à 3,66 nm.



$$\left(P_{Hg} \right)_1 = \frac{7,5}{r_1} \gg \left(P_{Hg} \right)_2 = \frac{7,5}{r_2}$$

Figure III.10 Schéma explicatif de la pénétration du mercure au cours de la première étape de l'essai porosimétrique. Notion de rayon d'accès.

- ◆ La seconde étape correspond à la phase de retrait du mercure. Lorsque la pression diminue (courbe b de la figure III.11), le mercure liquide quitte le réseau poreux de la roche en évacuant d'abord les pores les plus étroits où se développent des bulles de vapeur de mercure (fluide le plus mouillant). Cependant, au fur et à mesure de la désorption, les sites occupés par la vapeur de mercure sont de plus en plus nombreux et peuvent isoler des évasements où le mercure liquide reste piégé.

Le piégeage du mercure s'explique à la fois par ses propriétés et par les caractéristiques géométriques des pores. Lors de l'imbibition, tant que la loi de LAPLACE est vérifiée, le mercure peut être chassé de tous les pores de rayon inférieur à r tel que $P_{Hg} < 2\gamma\cos\alpha/r$, où P_{Hg} est la pression de retrait que l'on continue d'appliquer sur le mercure. Dans les pores accessibles par des étranglements de faibles dimensions, le mercure a tendance à se rompre à cause de la brutale variation de dimension entre la cavité et son accès. Tant que le rayon de courbure de la surface externe du mercure vérifie la loi de LAPLACE, il n'y a pas de rupture. Lorsque la pression appliquée sur le mercure diminue, le rayon de courbure de l'interface mercure/vapeur augmente jusqu'à dépasser celui de l'étranglement : il y a alors rupture et des gouttelettes de mercure isolées, conservant une pression interne élevée, restent piégées au sein du réseau. Théoriquement, cette porosité piégée se localise préférentiellement dans les macropores du réseau.

Selon WARDLAW et MACKELLAR (1981), qui ont réalisé des expérimentations sur des réseaux poreux artificiels, le piégeage du mercure dépend de quatre facteurs principaux :

- la juxtaposition d'étranglements et d'évasements au sein du réseau poreux ; plus le rapport de taille entre les deux est grand, plus le mercure peut être piégé ;
- le nombre de coordination entre les pores, c'est-à-dire le nombre d'ouvertures donnant sur un même pore ;
- le degré d'homogénéité de la répartition des pores au sein du réseau poreux : régulière ou aléatoire ;
- l'état de surface des parois des pores : lisses ou rugueuses.

Pour d'autres auteurs (BOUSQUIE, 1979 ; PAVONE, 1982), le piégeage du mercure est dû essentiellement à la juxtaposition des évasements et des constriction, et à la qualité de la distribution de la taille des pores.

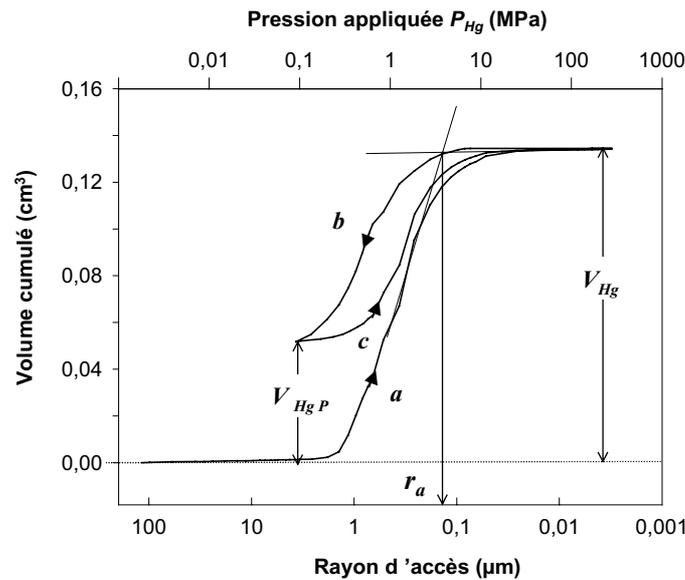


Figure III.11 Exemple de courbe de porosimétrie au mercure (micrite des Lourdines)
Distribution des rayons d'accès aux pores en volume : a) première injection de mercure (drainage), b) retrait du mercure (imbibition), c) seconde injection, V_{Hg} : volume de mercure total, V_{HgP} : volume de mercure piégé, r_a : seuil de pore.

◆ La troisième étape de la porosimétrie au mercure, est un second drainage pendant lequel s'observe un phénomène d'hystérésis par rapport à l'imbibition (courbe c, figure III.11) : pour un pore de taille donnée, la pénétration du mercure se fait pour une pression supérieure à la pression de retrait. Ce phénomène d'hystérésis est dû à une variation de l'angle de contact du mercure entre l'injection et la désorption (KLOUBEK, 1981 ; LOWELL et SHIELDS, 1984).

Lorsque la répartition des volumes poreux est unimodale, c'est-à-dire lorsqu'une taille ou une classe de pores prédomine, il est possible de déterminer un rayon d'accès r_a particulier qui fonctionne comme un seuil d'accès au milieu poreux. Ce rayon correspond en fait à la plus grande taille d'ouverture donnant accès au maximum de volume poreux. Ce seuil r_a est déterminé graphiquement sur les courbes de porosimétrie (fig. III.11). La façon de le déterminer varie selon les auteurs : certains le prennent égal au point d'inflexion de la première courbe d'injection, d'autres le déterminent en traçant les tangentes à la base de cette courbe (KATZ et THOMPSON, 1987 ; MERTZ, 1991 ; MELAS et FRIEDMAN, 1992 ; PITTMAN, 1992 ; VAVRA et al., 1992).

La méthode choisie consiste à prendre comme seuil r_a , la valeur correspondant à l'intersection des tangentes au sommet de la courbe (cf. figure III.11), parce que ce point semble mieux correspondre à la définition d'un seuil de percolation : il s'agit du rayon le plus grand donnant accès au maximum du volume poreux.

III.3.4.3 Mode opératoire

Les mesures de porosimétrie au mercure ont été réalisées sur un appareil MICROMERITICS PORE SIZER 9320 pouvant couvrir approximativement des accès aux pores entre 100 et 0,003 μm . La mesure s'opère en deux temps : d'abord la mesure "basse pression" (0,001-0,150 MPa) puis la mesure "haute pression" (0,150-207 MPa). L'appareillage est constitué du porosimètre proprement dit et d'un micro-ordinateur PC486 qui permet d'une part le pilotage automatique de la mesure haute pression et d'autre part l'acquisition des données. La mesure basse pression quant à elle, se fait manuellement.

Dans un premier temps, la taille de l'échantillon est choisie en fonction de sa porosité totale mesurée à l'eau (N_t), et du volume de la cellule d'injection (pénétrromètre) dans laquelle il sera placé pendant la mesure. Ces échantillons sont des cylindres de 0,7 à 2,3 cm de long pour un diamètre de 1,4 à 2,4 cm. Le pénétrromètre contenant l'échantillon est placé dans l'unité basse pression où l'échantillon est dégazé progressivement jusqu'à un vide d'environ 50 μm de Hg (0,0067 MPa). La cellule est ensuite remplie de mercure et le vide est ramené à 0,001 MPa, pression à laquelle commence véritablement la mesure. On casse manuellement le vide par paliers successifs, puis à l'aide d'un piston, on atteint la pression d'environ 0,15 MPa. Les données sont acquises manuellement et stockées sur le disque dur du PC486. Cette mesure "basse pression" permet de mesurer la macroporosité, c'est-à-dire le volume poreux accessible par des rayons d'environ 100 à 7,5 μm .

Dans un second temps, le pénétrromètre est placé dans l'unité haute pression. Celle-ci permet d'atteindre des pressions de 205 MPa, c'est-à-dire d'accéder à des pores dont l'accès est d'environ 0,003 μm , autrement dit la microporosité. L'acquisition des données se déroule automatiquement par la lecture d'une base où ont été programmés les paliers de mesure.

En porosimétrie au mercure on distingue la macroporosité N_M et la microporosité N_μ . La limite entre ces deux domaines est fixée arbitrairement. Ici nous retiendrons la proposition de GONI et al. (1968) pour lesquels la limite est fixée à 7,5 μm , ce qui correspond à une pression d'injection de mercure de 1 bar.

III.3.4.4 Résultats

Pour faire les mesures de porosimétrie au mercure, nous avons choisi 5 échantillons parmi les lots de chaque roche, de telle sorte que leur porosité totale et leur porosité piégée à l'eau soient aussi différentes que possibles. Nous espérons que les structures de porosité des petites éprouvettes utilisées pour les mesures de porosimétrie au mercure, rendraient compte des structures des grandes éprouvettes utilisées lors du séchage.

Les moyennes des différents paramètres déterminés à partir des essais porosimétriques sont données dans le tableau III.4.

Porosimétrie au mercure	Grès de Fontainebleau	Micrite des Lourdines
Porosité moyenne N_{Hg} (%)	11,2	26,5
Écart type	0,5	0,5
Effectif total	5	5
Porosité piégée N_{HgP} (%)	11,0	10,3
Macroporosité N_M (%)	9,9	0,2
Microporosité N_μ (%)	1,3	26,3
Rayon seuil r_a (μm)	10,5	0,12
Porosité à l'eau N_t (%)	11,5	26,9
Porosité piégée à l'eau (%)	5,9	3,4

Tableau III.4 Résultats de porosimétrie au mercure. Comparaison avec les valeurs de porosité à l'eau.

Les valeurs de porosité totale déterminées par injection de mercure sont systématiquement inférieures aux mesures faites à l'eau ($N_{Hg} < N_t$), mais les différences ne sont que de l'ordre de quelques centièmes : la porosité moyenne déterminée pour le grès est de 11,2 % contre 11,5 à l'eau, et celle déterminée pour la micrite est de 26,5 % contre 26,9 à l'eau.

La figure III.12 représente deux exemples de courbes pour chaque faciès : en III.12.a le grès de Fontainebleau et en III.12.b la micrite des Lourdines. Les graphes de droite représentent les courbes d'injection de mercure, avec en ordonnée le rayon d'accès et en abscisse le volume cumulé de mercure introduit dans l'échantillon. Les graphes de gauche représentent la distribution des rayons d'accès en fonction de l'incrément de volume auquel chaque rayon donne accès.

Les courbes de première injection des deux roches sont de type "unimodal" : un seul seuil d'accès peut être défini. Ceci signifie qu'une taille de pore précise joue un rôle de seuil pendant l'intrusion du mercure : pour des valeurs de pression correspondant à des accès légèrement supérieurs au rayon seuil mesuré, la quasi-totalité du volume poreux est envahi par le mercure, alors que pour des valeurs légèrement inférieures, une très faible proportion de la porosité est occupée. Les valeurs des rayons seuils déterminées graphiquement sur les courbes (cf. courbes de droite, figure III.12) sont très peu dispersées : le seuil obtenu pour le grès est de 10,5 μm , tandis que celui de la micrite est de 0,12 μm .

Une des informations importante apportée par l'essai porosimétrique, est l'estimation de la répartition du volume poreux en fonction des seuils d'accès. Chaque valeur de rayon d'accès (ou de pression) est reliée à une valeur de volume de mercure introduit. Par conséquent, il est possible d'estimer les pourcentages de microporosité et de macroporosité. Bien que les rayons donnés par la porosimétrie au mercure soient des rayons d'accès, il apparaît que le grès de Fontainebleau est principalement macroporeux (pour $N_{Hg} \approx 11,2$ %, $N_M \approx 9,9$ % et $N_\mu \approx 1,3$ %) alors que la micrite est essentiellement microporeuse (pour $N_{Hg} \approx 26,5$ %, $N_M \approx 0,2$ % et $N_\mu \approx 26,4$ %). La porosimétrie au mercure permet ainsi que quantifier les observations faites en microscopies.

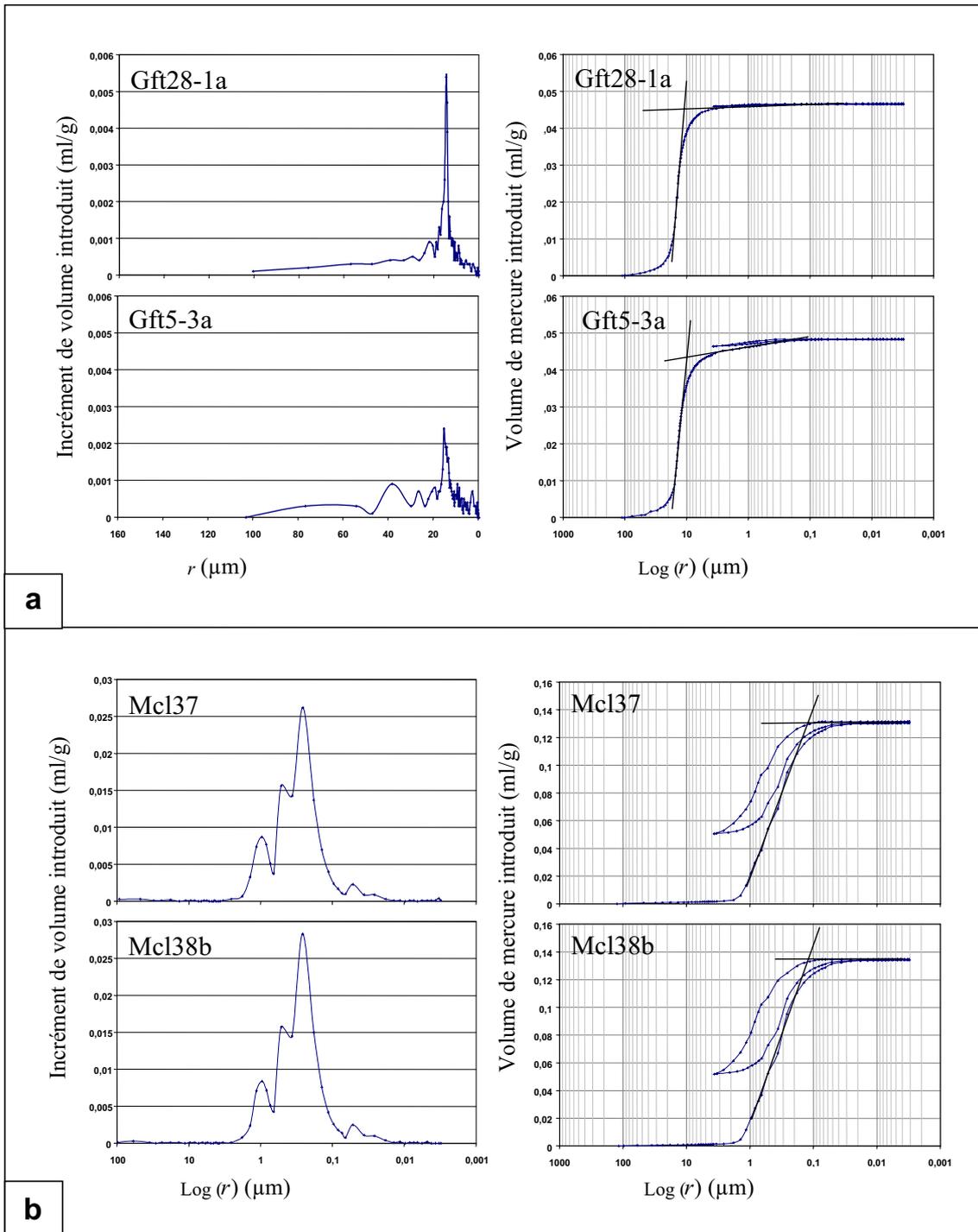


Figure III.12 Exemples de courbes de porosimétrie au mercure.
a. grès de Fontainebleau, *b.* micrite des Lourdes.

Une autre donnée mesurable sur les courbes d'injection de mercure est la porosité piégée N_{HgP} . Au chapitre précédent, la porosité piégée lors d'une imbibition par l'eau avait été évaluée par la mesure de la porosité à 48 heures. Dans les deux cas, le fluide piégé est le fluide le moins mouillant, et le piégeage a lieu au cours d'une imbibition, mais les mécanismes de piégeage sont différents. Ces différences sont essentiellement dues aux valeurs d'angle de contact liquide/solide. Mais elles sont aussi dues au fait que lors d'une imbibition par l'eau, la phase mouillante (l'eau liquide) est en continuité, tandis que pendant la désorption du mercure liquide, les bulles de vapeur apparaissent de façon discontinue. Lors d'une imbibition capillaire l'air est piégé par l'eau parce qu'elle envahit plus rapidement les micropores que les macropores, et isole ainsi des bulles d'air par dérivation ou en raison de l'existence d'une microporosité sur les parois. Quant au mercure, il reste piégé dans le milieu poreux dès que l'angle de contact à l'équilibre permet des ruptures de la phase liquide au niveau des très fins étranglements. Mais dans les deux cas, la quantité de fluide piégé est fonction de l'homogénéité du réseau poreux.

Les valeurs obtenues pour les deux matériaux montrent à quel point la différence de taille entre les cavités et leurs accès est beaucoup plus importante dans le grès. La quasi-totalité du volume de mercure introduit reste piégé dans le grès lors de l'imbibition : $N_{HgP} \approx 11,0\%$ pour une porosité totale N_{Hg} de $\approx 11,2\%$. En revanche le réseau poreux de la micrite est beaucoup moins propice au piégeage du mercure : $N_{HgP} \approx 10,3\%$ pour une porosité totale N_{Hg} de $\approx 26,5\%$. La forte valeur de porosité piégée obtenue pour le grès s'explique aisément aux vues des contrastes très forts existants entre les rayons des cavités et les rayons des étranglements. De ce fait le mercure liquide se dissocie très vite en îlots indépendants les uns des autres qui représentent pourtant la majorité du volume poreux.

Sur les graphes de gauche, figure III.12, sont représentés les rayons d'accès en fonction des incréments de volume de la première injection : pour chaque palier de pression, la valeur du rayon correspondant est reportée en ordonnée et le pourcentage de volume poreux envahi pour ce palier est reporté en abscisse. Pour la micrite, la représentation semi-log était nécessaire. Ce type de représentation donne une idée de l'homogénéité de la répartition des pores de différents diamètres, à l'échelle de l'échantillon. La comparaison des diagrammes de différents échantillons montre l'homogénéité de la roche.

On a ainsi observé que pour le grès de Fontainebleau l'hétérogénéité d'un échantillon à un autre est plus marquée que pour la micrite : comme on peut le voir figure III.12.b, les répartitions des tailles de pores sont tout à fait identiques dans la micrite (et ce pour les 5 échantillons étudiés), tandis que pour le grès, on peut observer quelques différences. Dans la majorité des échantillons, le maximum de la porosité est étroitement distribué autour du seuil de pore (Gft28-1a), avec un léger étalement du côté des macropores. Dans certains échantillons, la distribution est plus étalée du côté de la macroporosité, et le seuil de pore ne semble plus être représentatif d'une unique classe de pores : un second pic moins marqué apparaît aux alentours de $40\ \mu\text{m}$. Ceci est probablement lié aux silicifications légèrement différentes d'un endroit à un autre.

En ce qui concerne la micrite, les seuils d'accès sont très étroitement distribués autour du seuil de pore, mais deux, voire même trois autres classes de pores semblent importantes : la première vers $0,14\ \mu\text{m}$, la seconde vers $1\ \mu\text{m}$ et enfin la dernière vers les plus faibles valeurs : $0,014\ \mu\text{m}$.

III.3.5 Répartition spatiale des structures poreuses – tomodensitométrie RX

III.3.5.1 La tomodensitométrie RX

La tomodensitométrie par rayons X (Computerised X-ray tomography = CT) est une technique d'imagerie radiologique qui a été développée en Grande Bretagne par HOUNSFIELD (1972).

Cette méthode est plus intéressante que la tomographie classique car elle permet d'obtenir des coupes de faible épaisseur (de 1 à 5 mm). Aujourd'hui, les micro-scanners permettent même des coupes de l'ordre de quelques μm .

La source de rayons X et les détecteurs tournent simultanément autour de l'objet (cf. figure III.13).

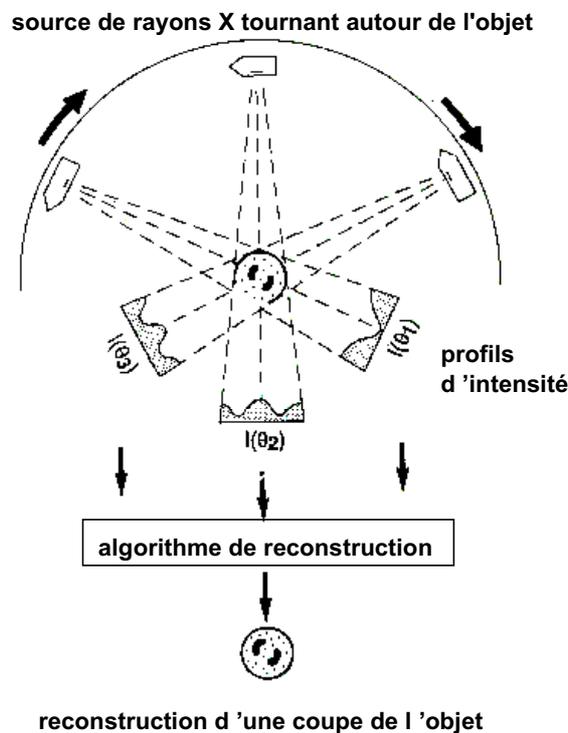


Figure III.13 Principe physique de la tomodensitométrie X assistée par ordinateur (d'après WELLINGTON et VINEGAR, 1987)

Pendant le processus de mesure par translations-rotations du faisceau, on obtient un nombre d'équations suffisant pour calculer les différentes atténuations dues à chacun des éléments. Ces nombreuses mesures sont traitées par un ordinateur qui utilise les informations reçues pour reconstruire une image spatiale de la coupe sur une matrice de 256×256 . Ceci se traduit par un système d'équations dans lequel les inconnues sont les atténuations des différents voxels (volumes élémentaires analysés) et où les valeurs connues sont les atténuations globales de chaque ligne de mesure, et l'intensité du rayon incident.

L'objet étant mobile dans la direction perpendiculaire au faisceau, des images 3D de l'objet étudié peuvent être reconstruites à partir de coupes séquentielles.

Cette méthode présente l'énorme avantage de fournir une étude "volumique" de matériaux massifs sans qu'il soit nécessaire de les détruire, ce qui permet de mener d'autres études sur les mêmes échantillons.

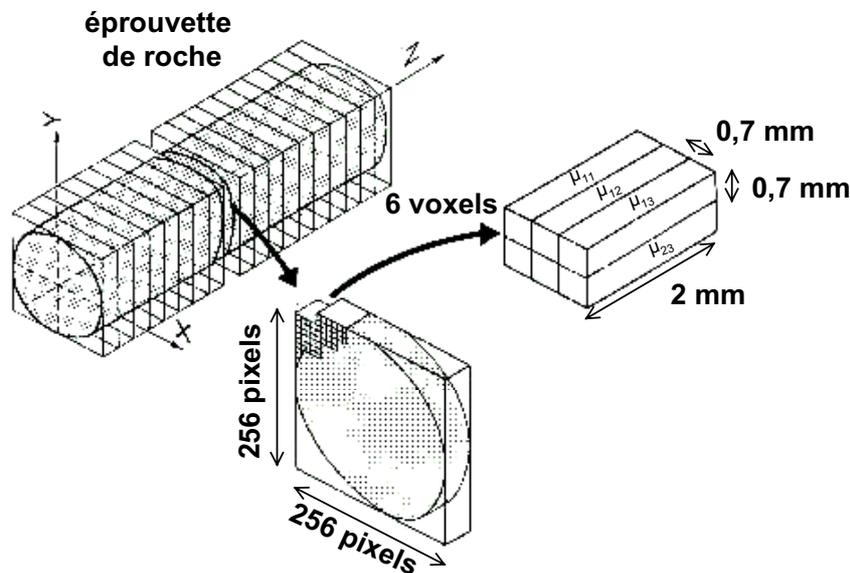


Figure III.14 Distribution des voxels et de leur coefficient d'atténuation linéique (μ) dans une couche d'un échantillon de roche (d'après WELLINGTON et VINEGAR, 1987)

Historiquement, la tomographie X a d'abord été utilisée pour l'analyse non destructive d'échantillons de roches provenant de gisements pétroliers, dès le milieu des années 1980 (HONARPOUR et al., 1985 ; WELLINGTON et VINEGAR, 1987). Par la suite, de nombreux auteurs ont employé cette technique pour effectuer des mesures de déformation des matériaux soumis à des compressions, (FABRE et al., 1989 ; GERAUD, 1991 ; JOHNS et al., 1993 ; KAWAKATA et al., 1997 ; GERAUD et al., 1998a ; SHI et al., 1999 ; VAN GEET et al., 2000), ou des études de milieux poreux plus ou moins saturé en fluide (VINEGAR et WELLINGTON, 1987 ; RAYNAUD et al., 1990 ; CADORET, 1993 ; AUZERAIS et al., 1996 ; COLES et al. 1998 ; GERAUD et al, 1998b ; MACEDO et al., 1999). Une bonne récapitulation des applications de la tomographie X en géologie est donnée par JACOBS et al. (1995).

La densité radiologique des objets géologiques dépend de leur composition minéralogique, de leur volume poreux et de l'état de saturation en fluide de ce volume poreux (RAYNAUD et al., 1989, GERAUD et al, 1997, CADORET, 1993). RAYNAUD et al., en 1989, ont montré que dans un graphique reliant la densité radiologique et la densité gravimétrique, des échantillons de même minéralogie, mais de porosités différentes, définissent des droites de pente caractéristique de la composition minéralogique.

III.3.5.1.a Principes physiques de la technique

En admettant que l'on dispose d'une source monochromatique (WELLINGTON et VINEGAR, 1987), le paramètre physique de base quantifié dans une image tomographique est le coefficient d'atténuation linéique, μ , défini par la loi de BEER-LAMBERT (PFEIFFER et LIEBHAFSKY, 1951) :

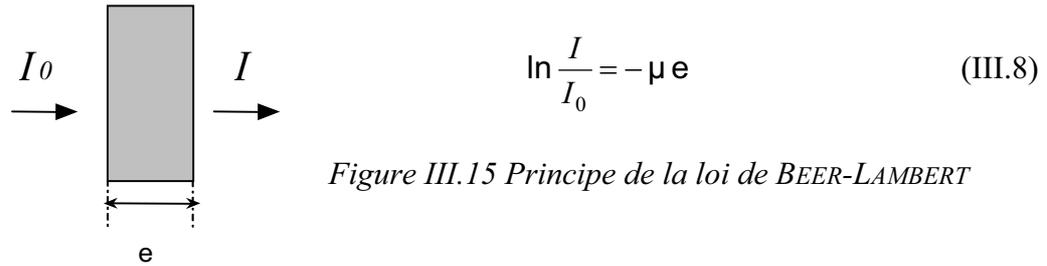


Figure III.15 Principe de la loi de BEER-LAMBERT

où I_0 est l'intensité du rayon incident, et I l'intensité du rayon après atténuation par un matériau d'épaisseur e . Le coefficient d'atténuation linéique dépend à la fois de la densité gravimétrique (ρ), du numéro atomique Z , et de l'énergie du rayon incident E .

$$\mu = \rho \mu_m \quad (III.9)$$

où μ_m est le coefficient d'atténuation massique.
Pour un corps composé, μ est donné par la relation :

$$\mu = \rho \sum_i (f_i \mu_{mi}) \quad (III.10)$$

f_i est la fraction massique de l'élément i et μ_{mi} l'atténuation massique de i . ρ est la densité gravimétrique de l'élément composé.

III.3.5.1.b Échelle d'observation

La densité radiologique (CT) est définie par la relation suivante :

$$CT = \alpha \frac{\mu_{(E)} - \mu_{H_2O(E)}}{\mu_{H_2O(E)}} + K \quad (UH) \quad (III.11)$$

Elle est normalement présentée sur une échelle standard, où elle est exprimée en unités Hounsfield (UH). Cette échelle est définie à partir des valeurs d'atténuation de référence de -1000 UH pour l'air et de 0 UH pour l'eau. Les valeurs de densité radiologique mesurées pour les matériaux géologiques sont trop élevées pour être représentées sur une telle échelle. Pour une visualisation optimale du grès de Fontainebleau et de la micrite des Lourdines, cette échelle est modifiée, de telle sorte que l'atténuation de l'eau soit de -600 UH, et celle de l'air de -1000 UH. Dans ces conditions, $\alpha = 400$ et $K = -600$, et la densité radiologique est exprimée en UH modifiées ou UHM (RAYNAUD et al., 1989 ; GERAUD et al., 1999).

Pour un corps poreux sec, composé d'une seule sorte d'élément chimique, la densité radiologique s'exprime sous la forme (GERAUD et al., 1999) :

$$CT_1 = 400 \frac{(\mu_m(1 - N_{scan})\rho_s)_{(E)} - \mu_{H_2O(E)}}{\mu_{H_2O(E)}} - 600 \quad (III.12)$$

- ρ = $(1 - N_{scan}) \rho_s$ = densité gravimétrique apparente du corps poreux
- N_{scan} = porosité
- ρ_s = densité gravimétrique de la phase solide

III.3.5.1.c Instrumentation

Les densités radiologiques de la micrite des Lourdines et du grès de Fontainebleau ont été mesurées avec le scanner CGR ND 8000 du Laboratoire de Mécanique et d'Acoustique (C.N.R.S.) de Marseille.

Les caractéristiques de cet appareil et les réglages utilisés lors des acquisitions sont les suivantes :

- l'acquisition des mesures pour une seule coupe est effectuée par rotation de l'ensemble source détecteur suivant un angle de 360° , en 30 pas de 12° , avec pendant chaque pas une translation sur la ligne de champ d'acquisition ;
- le positionnement des échantillons est assuré par deux rayons lasers perpendiculaires, externes au champ d'exploitation, sous lesquels des repères de la table d'acquisition sont positionnés de manière très précise ;
- le temps d'examen d'une coupe en mode 360° se fait en 80 secondes ;
- les caractéristiques du tube de R.X. sont : 120 kV, 18 mA ;
- 31 chambres de xénon à haute pression servent de détecteurs ;
- l'épaisseur de coupe choisie est de 2 mm ;
- ce qui donne des voxels (plus petit élément de volume sur lequel la moyenne de densité radiologique est calculée, cf. figure III.14) de dimensions = $2 \times 0,7 \times 0,7$ (mm³) ;
- le programme de reconstruction utilisé est à haute résolution en densité, c'est-à-dire qu'il y a 500000 points de mesure par coupe, ce qui permet de reconstruire l'image spatiale de la coupe sur une matrice 256×256 ;
- le temps de calcul est de 45 secondes ;
- échelle des valeurs d'adsorption : les valeurs de α et de K sont modifiées de sorte que la densité radiologique de l'air soit de -1000 UHM et celle de l'eau soit de -600 UHM. Les valeurs de densité radiologique sont fournies sur une échelle de 0 à 4096, ce qui correspond à 12 bits : $CT = UHM \times 2,048 + 2048$;
- la résolution en densité de l'appareil est supérieure à 0,2 % ;
- résolution spatiale : le plus petit élément perceptible est de 0,7 mm ;
- la précision de la mesure, ramenée à la valeur de densité gravimétrique apparente, a été estimée à un $\Delta\rho$ compris entre 10^{-3} et 10^{-4} (DOU et al., 1985).

III.3.5.1.d Avantages et limites

Cette technique présente l'avantage d'être non destructive. Les acquisitions peuvent être effectuées sur le même échantillon de roche à différentes étapes de séchage et cela pour différents modes de saturation initiale. Les essais étant réalisés sur les mêmes échantillons, seules les conditions expérimentales varient. Ainsi les interprétations des processus par rapport aux structures poreuses sont beaucoup plus précises.

L'inconvénient est l'emploi d'un scanner de seconde génération, permettant de travailler sur des échantillons de taille importante (les examens ont été effectués sur des éprouvettes cylindriques de 4 cm de diamètre et de 8 cm de haut), mais avec une résolution faible. En effet, la résolution dépend de la taille du voxel qui est ici de $2 \times 0,7 \times 0,7$ mm³. La plus petite information est le coefficient d'atténuation moyen d'un voxel. Or, nous avons montré dans ce qui précède que la taille des pores de la micrite des Lourdines et du grès de Fontainebleau est comprise respectivement entre 50 et moins de 1 μm , et entre 300 et moins de 1 μm . L'information obtenue par tomodynamométrie ne sera donc pas à interpréter en terme de "pore" mais en terme de "structures poreuses" : nous pourrions distinguer les zones très poreuses des zones peu poreuses, mais nous n'aurons en aucun cas le comportement

individuel des pores. Les scanners développés actuellement offrent une meilleure résolution : inférieure au μm^3 . Mais ces appareils imposent des dimensions d'échantillons extrêmement réduites : de l'ordre du cm^3 . Nous avons choisi dans un premier temps, de faire une étude globale des processus de séchage, et non pas une étude locale. L'appareil utilisé est par conséquent parfaitement adapté à ce que nous cherchons à mettre en évidence, même si l'idéal serait d'avoir en parallèle des acquisitions effectuées à l'échelle du pore.

III.3.5.1.e Applications de la tomodensitométrie à l'étude du réseau poreux

Comme le montre la figure III.16, la tomodensitométrie X permet de déterminer la répartition de la porosité d'un échantillon poreux, ainsi que l'état de saturation en eau ou en gaz du réseau poreux : l'image de la porosité d'un échantillon poreux peut être obtenue en soustrayant l'image de la matrice (= échantillon sec) à l'image de l'échantillon totalement saturé (ce qui suppose que toute la porosité soit effectivement occupée par de l'eau à saturation maximale). De la même façon, il est possible de visualiser la répartition de l'eau dans un échantillon partiellement saturé en soustrayant l'image de la matrice à l'image de l'échantillon partiellement saturé. Enfin, en soustrayant l'image de la répartition de l'eau à saturation $X < 100\%$ à l'image de la répartition de l'eau à saturation totale, il est possible de localiser l'eau par rapport aux structures poreuses.

Les roches choisies étant monominérales, les variations de densité radiologique observées sur les images pourront être reliées directement à la porosité et à la saturation en eau.

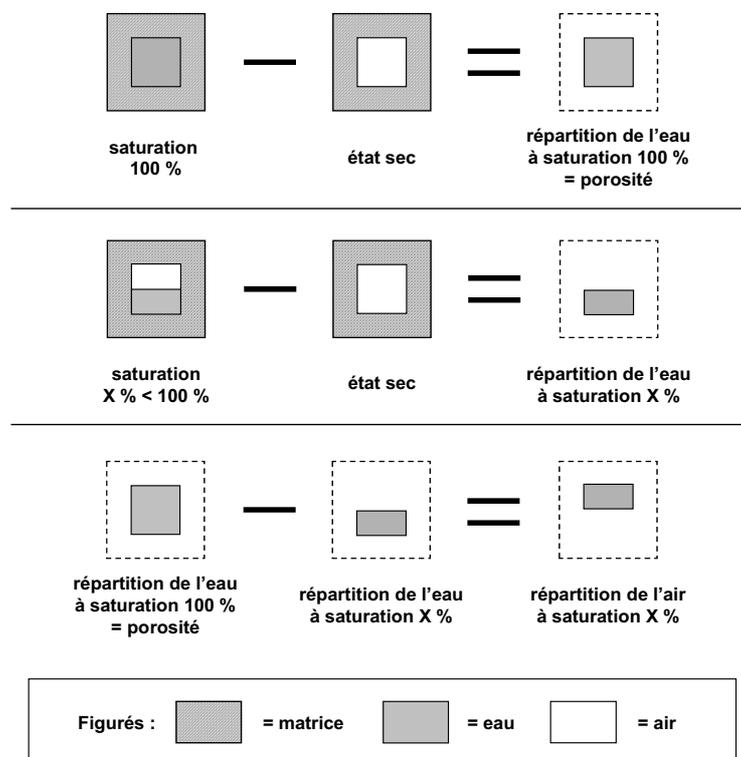


Figure III.16 Schéma expliquant les différentes opérations arithmétiques entre les images brutes obtenues au scanner X, en vue d'obtenir des cartes de saturation en eau ou en air au sein des échantillons

D'un point de vue mathématique, la porosité peut donc être déterminée par la soustraction de la densité radiologique de l'échantillon sec à la densité radiologique du même échantillon après saturation totale. Les expressions de ces densités sont données respectivement par les équations III.13, et III.14 (GERAUD et al., 1999) :

$$CT_2 = 400 \frac{(\mu_m(1-N_{scan})\rho_s)_{(E)} + (N_{scan} \mu_l \rho_l)_{(E)} - \mu_{H_2O(E)}}{\mu_{H_2O(E)}} - 600 \quad (III.13)$$

μ_l = coefficient d'atténuation linéique du liquide utilisé pour saturer l'échantillon
 ρ_l = densité gravimétrique de ce même liquide

La porosité connectée Nt , que nous appelons ici N_{scan} , peut être reliée à la différence de densité radiologique entre les deux états par la relation suivante :

$$N_{scan} = \frac{(CT_2 - CT_1)\mu_{H_2O(E)}}{400 \mu_l \rho_l} \quad (III.14)$$

Pour un état partiellement saturé, la valeur de la saturation en eau est prise en compte, et l'équation III.14 devient :

$$CT_2 = 400 \frac{(\mu_m(1-N_{scan})\rho_s)_{(E)} + (S N_{scan} \mu_l \rho_l)_{(E)} - \mu_{H_2O(E)}}{\mu_{H_2O(E)}} - 600 \quad (III.15)$$

S = saturation du réseau poreux

Ces calculs sont effectués pour chaque "section" virtuelle de 2 mm d'épaisseur de l'échantillon.

III.3.5.2 Mode opératoire

III.3.5.2.a Échantillons analysés

Les acquisitions tomographiques étant longues et coûteuses, seulement deux échantillons de grès de Fontainebleau (Ftx2a2 et Ft4a5) et deux échantillons de micrite des Lourdines (Mcl4 et Mcl5) ont été sélectionnés. Ils ont été choisis pour leur représentativité des faciès. Les propriétés pétrophysiques de ces échantillons sont présentées en annexe I.

Ces échantillons ont été analysés au scanner à l'état sec, totalement saturés en eau, saturés par capillarité, puis dans différents états de désaturation : les échantillons ont subi des séchages au cours desquels plusieurs acquisitions ont permis de suivre le cheminement de l'eau au sein du réseau poreux en fonction de la cinétique de séchage.

Mais dans un premier temps, seules les acquisitions permettant la localisation des structures de porosité seront exploitées, c'est-à-dire les acquisitions effectuées sur les échantillons secs et sur les échantillons totalement saturés.

III.3.5.2.b Déroulement des acquisitions

Les acquisitions se font sur les échantillons en position horizontale. Afin de les positionner de façon reproductible, ils sont fixés à l'extrémité d'une barre de même diamètre (4 cm) à l'aide d'un manchon en carton amovible parfaitement ajustable (cf. figure III.17). La barre est placée sur le lit d'examen du scanner grâce à un système de faisceaux lasers externes au champ d'examen. La mise en place de l'échantillon dans le manchon est guidée par des repères tracés sur les échantillons (cf. figure III.17). Ainsi, un échantillon donné est toujours orienté de la même façon lors de l'acquisition, ce qui permet de soustraire et de comparer les images de chaque coupe, à chaque état de saturation examiné.

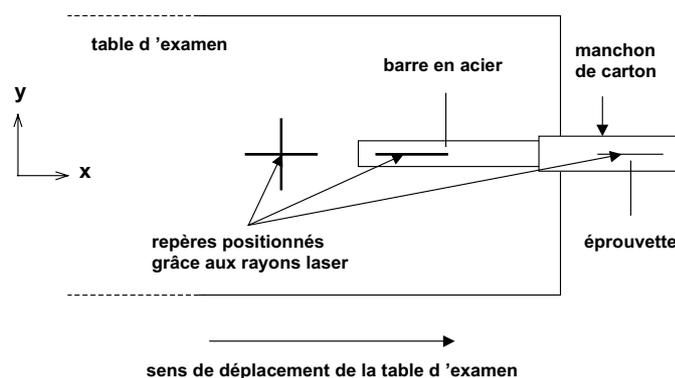


Figure III.17 Représentation schématique du positionnement des échantillons sur la table d'examen du scanner médical

Les acquisitions sont effectuées sur des coupes jointives, de 2 mm d'épaisseur. L'image d'une coupe est obtenue en trois minutes environ. L'examen complet d'un échantillon de 8 cm se fait donc en 2 heures.

L'acquisition d'une coupe s'effectue par un mouvement de translation rotation de 360° dans un sens, puis pour la coupe suivante le mouvement de rotation a lieu dans le sens opposé. L'amplitude du bruit est légèrement différente selon que l'acquisition a été faite dans le sens horaire ou anti-horaire, mais elle est constante pour un sens donné. Le sens d'acquisition pour chaque coupe a été conservé à chaque examen, ainsi lors des soustractions coupe à coupe le bruit est fortement atténué.

III.3.5.3 Résultats

III.3.5.3.a A l'échelle de l'échantillon

Sur la figure III.18 sont représentés des profils de densité radiologique pour chaque échantillon sélectionné. Chaque point correspond à la valeur moyenne des densités radiologiques mesurées sur chaque tranche d'échantillon analysée.

- ◆ Les profils inférieurs correspondent aux examens effectués sur les échantillons secs : ils représentent les densités radiologiques moyennes de la matrice seule.

- ◆ Les profils supérieurs représentent les examens effectués sur les échantillons totalement saturés en eau, et sont donc représentatifs de la densité radiologique moyenne de la matrice et de l'eau contenue dans tous les pores.
- ◆ Enfin, les profils intermédiaires, correspondant à des valeurs de densité radiologique beaucoup plus faibles, sont obtenus par soustraction des deux types de profils précédemment cités : (densité moyenne "matrice + eau") - (densité moyenne matrice) = (densité moyenne de l'eau). Chaque point est représentatif de la quantité d'eau présente dans une coupe de 2 mm de roche (soit $2,51 \text{ cm}^3$) lorsque l'échantillon est totalement saturé en eau.

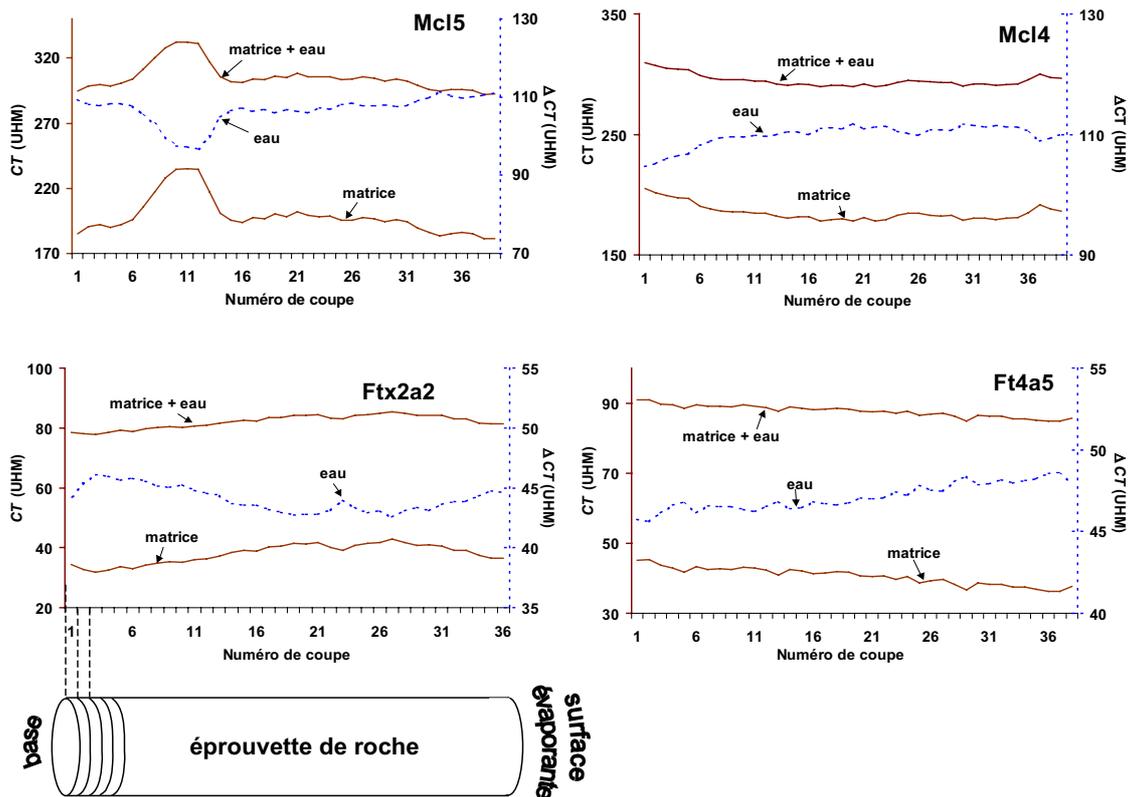


Figure III.18 Profils de densités radiologiques. Chaque point correspond à la densité radiologique moyenne d'une tranche de roche de 2 mm d'épaisseur. Profils inférieurs = échantillons secs ; profils supérieurs = échantillons totalement saturés en eau ; profils intermédiaires = soustraction (profil supérieur – profil inférieur)
 Mcl5 et Mcl4 = micrite des Lourdines ; Ft4a5 et Ftx2a2 = grès de Fontainebleau.

On montre sur ces graphiques qu'à l'échelle d'une coupe, les variations de densité radiologique observées sur les échantillons secs, représentent des variations de porosité et non pas une variabilité de composition chimique de la matrice : les hétérogénéités visibles sur les profils des échantillons secs (profils inférieurs) se superposent parfaitement aux hétérogénéités du contenu en eau (profils intermédiaires). La figure III.19 le confirme : les valeurs des densités radiologiques des matrices (en unités Hounsfield modifiées UHM) reportées en fonction des soustractions "matrice saturée – matrice sèche" s'alignent suivant des droites pour chaque échantillon.

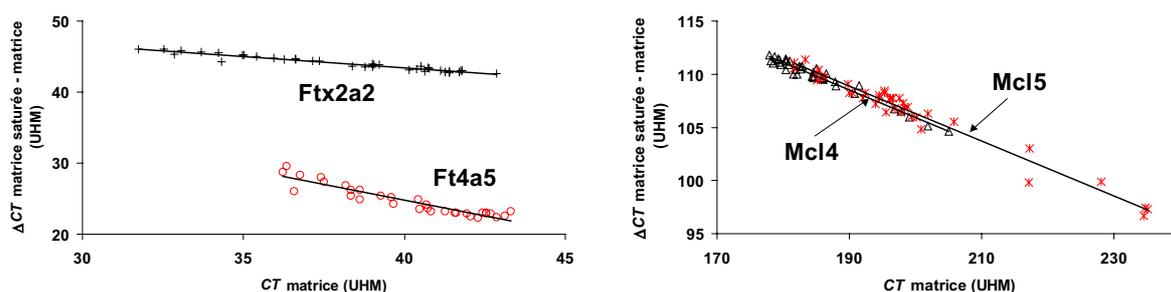


Figure III.19 Densités radiologiques des matrices sèches (CT matrice) reportées en fonction des soustractions des densités CT matrice saturée – CT matrice sèche.

D'autre part, on constate que les différences entre les densités radiologiques moyennes de chaque coupe sont relativement faibles pour les échantillons Mcl4, Ftx2a2 et Ft4a5, ce qui implique une structure poreuse peu différente d'une coupe à l'autre. L'échantillon de micrite Mcl5 par contre, est plus hétérogène : entre les coupes 6 et 14 (cf. figure III.18), c'est à dire entre 12 et 28 mm de hauteur à partir de la base, cet échantillon présente une zone beaucoup plus dense, qui lors de la saturation totale admet beaucoup moins d'eau que les autres coupes. Cette zone a par conséquent une porosité nettement plus faible que le reste de l'échantillon.

Puisque les observations précédentes montrent que les variations de densité radiologique sont directement reliées aux variations de porosité, l'application de l'équation III.16 permet de calculer les porosités moyennes pour chaque coupe (figure III.20). Les valeurs moyennes ainsi que les valeurs maximales et minimales sont reportées dans le tableau III.5.

$$N_{\text{scan}} = \frac{(CT_2 - CT_1)}{400} \quad (\text{III.16})$$

Valeur de porosité (%)	Grès de Fontainebleau		Micrite des Lourdines	
	Ft4a5	Ftx2a2	Mcl4	Mcl5
N_{scan} moyenne	11,8	11,0	27,5	26,7
N_{scan} max	12,2	11,5	28,0	27,8
N_{scan} min	11,4	10,6	26,2	24,2
N_t	11,8	11,9	26,6	25,9

Tableau III.5 Valeurs de porosité obtenues à partir des densités radiologiques mesurées (N_{scan}). Ces valeurs sont comparées à celles obtenues par imbibition sous vide (N_t).

La valeur de porosité estimée à partir des mesures de densités radiologiques (N_{scan}) n'est égale à la valeur de porosité mesurée à l'eau (N_t) que dans le cas de l'échantillon de grès de Fontainebleau Ft4a5. Pour l'échantillon Ftx2a2, N_{scan} est inférieure à N_t, alors que pour les deux échantillons de micrite des Lourdines, N_{scan} est supérieure à N_t, mais les valeurs restent comparables. La minéralogie n'est pas en cause : nous avons vérifié que les échantillons sont seulement constitués de quartz et de calcite, respectivement pour le grès de Fontainebleau et la micrite des Lourdines. Les valeurs de densité gravimétrique de la phase solide estimées à

partir des pesées hydrostatiques donnent $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$ pour les deux échantillons de grès et $2,71 \text{ g.cm}^{-3}$ pour les deux échantillons de micrite (cf. annexe I-1 et I-3). Or ces valeurs sont parfaitement égales aux densités gravimétriques des phases minérales pures données dans la littérature pour le quartz et la calcite (BARONNET, 1988).

La valeur de N_t est toujours comprise entre la N_{scan} minimum et la N_{scan} maximum, excepté pour l'échantillon Ftx2a2.

Les valeurs de porosité pour une coupe varient d'environ 0,8 % (Ft4a5) et 0,9 % (Ftx2a2) dans les échantillons de grès ; pour la micrite, elles varient de 1,8 % dans Mcl4 et de 3,2 % dans Mcl5, qui est l'échantillon le plus hétérogène.

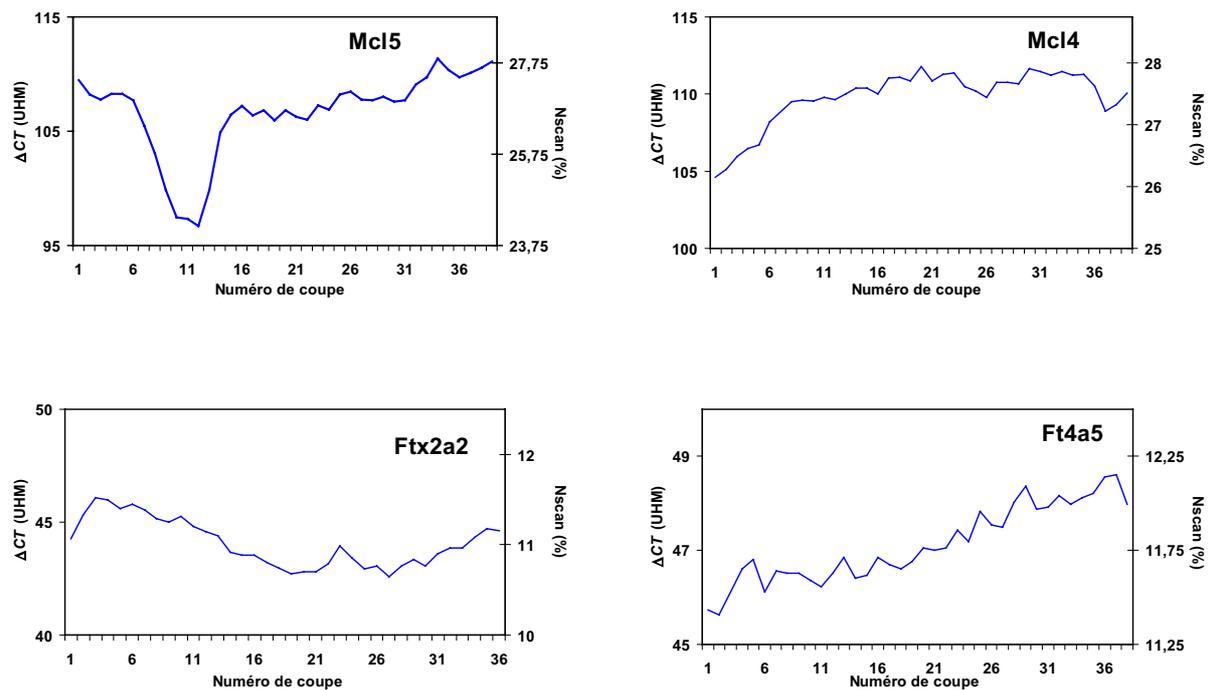


Figure III.20 Graphique représentant les valeurs de porosité moyenne pour chaque coupe
Mcl5 et Mcl4 = micrite des Lourdines ; Ft4a5 et Ftx2a2 = grès de Fontainebleau

III.3.5.3.b A l'échelle de la coupe

En annexe IV sont figurées 9 coupes pour les échantillons Mcl4, Ft4a5 et Ftx2a2, et 10 coupes pour Mcl5 ; deux coupes successives sont espacées de 1 cm environ. A une valeur de densité radiologique est associée une couleur, d'autant plus vive que la densité est forte. Le code couleur employé pour représenter chaque échantillon et le même, mais la valeur de densité représentée par une couleur est différente d'un échantillon à un autre. Ces valeurs reportées sur chacune des planches de l'annexe IV, ont été choisies de sorte que le maximum de l'échelle des couleurs corresponde à la valeur de densité radiologique maximale détectée dans l'échantillon lorsqu'il est totalement saturé en eau, et pour que le minimum corresponde à la densité radiologique minimale mesurée sur l'échantillon sec. La différence "minimum - maximum" étant toujours plus grande pour la micrite, les dynamiques employées

pour visualiser grès et micrite sont différentes. Par conséquent, la comparaison directe des deux matériaux n'est pas aisée.

Les images qui nous intéressent ici sont celles de l'état sec (cf. annexe IV : Sec – 0 %).

Puisque la variation de densité peut être directement interprétée comme une variation de porosité, les images des coupes à l'état sec montrent que les milieux poreux des deux roches sont relativement homogènes à l'échelle de la coupe (une hétérogénéité se traduirait sur ces images par l'existence de zones à fort contraste de densité, comme sur les coupes 9 et 12 de l'échantillon Mcl5 par exemple).

La micrite présente des hétérogénéités ponctuelles à très forte densité, dans une matrice très homogène. Ces hétérogénéités apparaissent comme des points plus ou moins gros dont le cœur est généralement blanc, donc très dense (cf. Mcl4 : coupes 1, 10, 35 ; Mcl5 : coupes 9, 12). Ces zones très denses correspondent aux zones fortement cimentées qui ont pu être observées en lame mince et au M.E.B.. Dans ces zones la porosité a été obstruée par cristallisation de calcite sparitique secondaire (cf. chapitres III.2.3 et III.2.4).

Sur les images de l'annexe IV, le grès semble plus hétérogène que la micrite, parce que la dynamique utilisée permet de mieux faire la distinction entre des zones variant légèrement en densité. Mais en fait, ces différences de densité sont toujours faibles. Ces zones que l'on visualise dans le grès, tendent à avoir une orientation particulière sur certaines coupes où elles forment des "linéations" parallèles (coupe 25 Ftx2a2, coupe 20 Ft4a5). Ceci permet de les identifier comme étant des sortes de litages. Cette roche s'est indurée sous l'effet du battement d'une nappe phréatique (cf. § III.1.1). Les silicifications qui ont cimenté le sable d'origine se sont produites au niveau du front d'évaporation, c'est à dire suivant des niveaux parallèles matérialisant le niveau de la nappe. Ainsi, les zones les plus denses seraient les zones plus fortement silicifiées et par conséquent, moins poreuses.

III.3.5.3.c Conclusion partielle

La tomodensitométrie montre donc qu'à l'échelle du scanner utilisé, le réseau poreux est relativement homogène à l'échelle d'une coupe comme à l'échelle de l'échantillon, pour le grès de Fontainebleau et la micrite des Lourdines. Le réseau poreux de la micrite présente des zones à très forte densité mais elles sont rares et très localisées.

Ces observations rejoignent celles qui ont pu être faites jusqu'ici : à l'échelle centimétrique, grès de Fontainebleau et micrite des Lourdines ont des structures poreuses homogènes. A l'échelle de quelques centaines de μm , les observations microscopiques montraient une hétérogénéité pour les deux roches, mais ces hétérogénéités, liées à l'existence d'intraclastes dans la micrite ou à la taille des grains dans le grès, ne sont pas détectées par le scanner utilisé. Ces hétérogénéités sont plus petites que le voxel, qui est de l'ordre de 1 mm^3 . Par contre, dans la micrite, les zones ponctuellement très cimentées de quelques millimètres qui avaient pu être observées (cf. figure II.3) créent des variations de densité facilement repérables.

III.3.6 Détermination de la rugosité et de l'aire des surfaces sciées

La micrite des Lourdines et le grès de Fontainebleau ont été sélectionnés pour subir des tests de séchage. Ces expériences de séchage sont effectuées sur des éprouvettes cylindriques de 4 cm de diamètre et de longueur variable. Pendant le séchage, elles sont emballées dans un manchon en Nylon de telle sorte que seule une face plane échange avec l'extérieur. Cette face plane est obtenue à l'aide d'une scie diamantée. La surface résultante sert de surface évaporante.

L'influence de cette surface sur les cinétiques de séchage devant être évaluée, une estimation de sa valeur était nécessaire. Elle a été faite à l'aide d'une nouvelle technique de mesure d'état de surface : l'imagerie confocale à champ étendu (COHEN-SABBAN, 1999). Cette technique permet de mesurer des profils de rugosité de la surface et par intégration d'un ensemble de profils, elle permet une estimation de la surface réelle de l'échantillon.

III.3.6.1 L'imagerie confocale à champ étendu

Les techniques optiques sont aujourd'hui couramment utilisées pour mesurer la rugosité et plus généralement les micro-reliefs présents à la surface des objets. Ces techniques, couplées à des logiciels de traitement sur PC, permettent d'obtenir des images très réalistes (COHEN-SABBAN, 1999).

L'imagerie confocale à champ étendu est une nouvelle technique qui présente de nombreux intérêts, comme nous allons le montrer.

III.3.6.1.a Principes physiques de la méthode

◆ Le premier principe sur lequel repose cette technique d'imagerie est celui de la microscopie confocale, expliqué en partie par la figure III.21 :

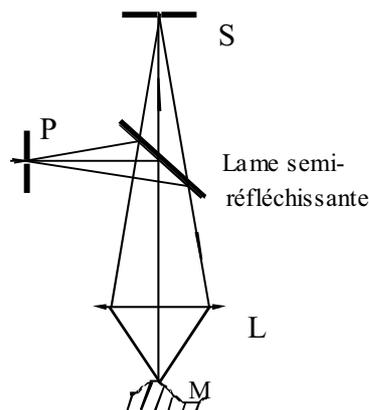


Figure III.21 Principe de l'imagerie confocale (d'après COHEN-SABBAN, 1999)

Le principe de détection, en microscopie confocale, repose sur un double filtrage spatial qui permet d'éclairer un seul point de l'objet et de détecter en retour la lumière diffusée et/ou réfléchie provenant uniquement de ce point. La lumière issue du point source S (premier filtre spatial) traverse l'objectif L pour atteindre le point M de l'objet. La lumière renvoyée par le point M traverse en retour inverse l'objectif L et après réflexion sur une lame semi-réfléchissante, atteint le second filtre spatial P. La lumière provenant d'un point situé axialement au-dessus ou au-dessous de M est filtrée par le diaphragme P.

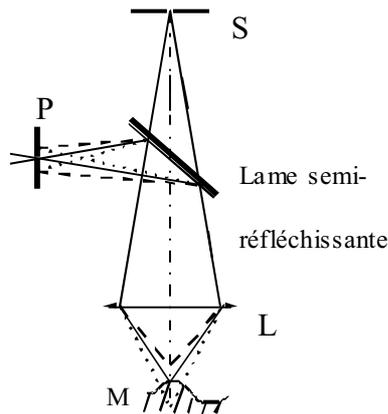


Figure III.22 Principe de la "coupe optique" (d'après COHEN-SABBAN, 1999)

Il est ainsi possible de réaliser une "coupe optique" (cf. figure III.22) à une profondeur quelconque d'un objet transparent sans être gêné par les autres parties de l'objet. Cette propriété de "coupe optique", ainsi qu'une résolution latérale meilleure que celle offerte en microscopie conventionnelle (grâce à une tache de diffraction plus petite), sont les deux avantages majeurs de la microscopie confocale.

◆ Le second principe de la technique employée, est basé sur le codage chromatique utilisé par S.T.I.L. (Science et Technique Industriel de la Lumière, entreprise dépositaire du brevet) en microscopie confocale. Cette technique permet de travailler sur une profondeur de champ étendue (de quelques dizaines de microns à quelques millimètres).

Le codage chromatique est obtenu en mettant à profit le chromatisme axial des objectifs qui permet d'imager une source ponctuelle polychromatique en une série continue d'images monochromatiques et uniformément réparties sur un segment de droite. Ce segment de droite a une longueur égale à la profondeur de champ requise. Ainsi, à chaque profondeur du champ de mesure est attribuée une longueur d'onde et une seule (cf. figure III.23).

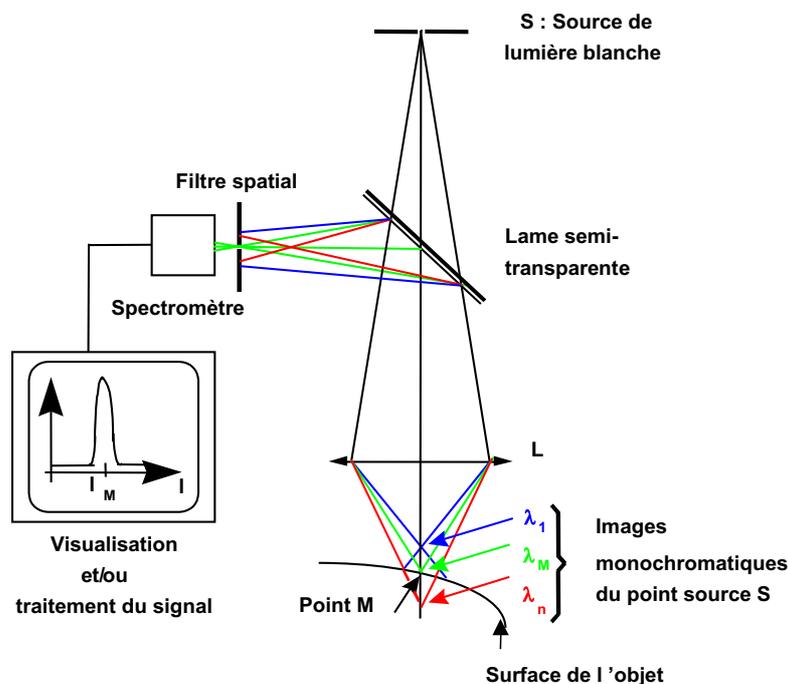


Figure III.23 Principe de la microscopie confocale à champ étendu (d'après COHEN-SABBAN, 1999)

Le filtrage spatial exercé par l'imagerie confocale sélectionne de lui-même la lumière provenant des points de mesure tout en préservant le codage chromatique. La connaissance de la longueur d'onde de la lumière rétrodiffusée et/ou réfléchié par un point d'un objet renseigne immédiatement sur la position axiale de ce point, c'est à dire sur son altitude. La présence d'un objet au niveau du point M du champ de mesure engendre, après le second filtrage spatial, un maximum d'intensité lumineuse à la longueur d'onde λ_M correspondant au point M. Une fois le signal lumineux transmis par le filtrage spatial recueilli, il reste à "décoder" pour extraire l'information d'altitude du point. Cette opération est réalisée par analyse spectrométrique du signal lumineux collecté : la valeur moyenne de la longueur d'onde est mesurée. La mesure de l'intensité du pic quant à elle permet de réaliser des photos sur un principe analogue à l'utilisation des électrons rétrodiffusés au M.E.B., avec l'avantage d'avoir accès à plus de plans 3D.

Par ailleurs, si l'objet se compose d'un empilement de couches minces parfaitement ou partiellement transparentes, toutes les interfaces qui interceptent l'espace de mesure seront détectées sous forme d'une série de maxima d'intensité. Autrement dit, pour un matériau recouvert d'un revêtement transparent, il est possible de mesurer l'altitude relative des interfaces air/revêtement et revêtement/matériau.

III.3.6.1.b Instrumentation

Les acquisitions ont été effectuées sur la station Micromesure 3D sans contact (cf. figure III.24) de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries de Strasbourg (ENSAIS), au sein du laboratoire des surfaces d'ingénierie. Cette station dédiée à la microtopographie 3D haute résolution et à l'analyse de forme et de texture, permet de mesurer des profils ou des surfaces d'objets avec une résolution nanométrique, quelle que soit la taille de la surface à analyser. Cette station est constituée de platines de translations X, Y et Z, munies de moteurs pas à pas, d'un capteur optique haute résolution sans contact et de logiciels de pilotage de l'ensemble. Le capteur optique est lui-même composé d'une sonde de mesure interchangeable selon le type de rugosité que l'on souhaite mesurer, d'une liaison par fibre optique et d'un coffret optoélectronique. La plage standard de déplacement des tables de translation est de 100 à 250 mm en X, Y et de 50 mm en Z.

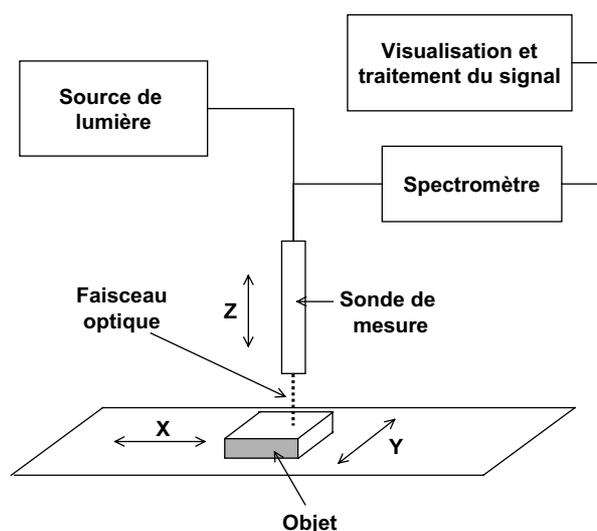


Figure III.24 Schéma de la station Micromesure 3D

Les caractéristiques de la sonde de mesure à visée droite utilisée sont les suivantes :

- profondeur de champ de mesure : 0 – 300 μm ;
- distance de travail : 4,5 mm ;
- distance focale : 8 mm ;
- résolution en Z : 0,01 μm ;
- diamètre du spot : 2 μm .

III.3.6.1.c Avantages et limites de la méthode

L'imagerie confocale à champ étendu présente les nombreux intérêts suivants :

- les mesures sont axiales, c'est-à-dire que le faisceau de mesure a le même axe que le faisceau d'éclairage, ce qui permet de faire des mesures "au fond des trous" ;
- les mesures se font sans contact, ce qui d'une part évite les déformations du matériau étudié et d'autre part, permet d'avoir accès à des micro-reliefs inaccessibles par un stylet dont la partie en contact avec l'objet possède un certain diamètre ;
- la profondeur de champ relativement importante évite d'avoir à repositionner en permanence la sonde, par conséquent la cadence de mesure est rapide, et un seul balayage suffit ;
- il est possible de réaliser une coupe optique à une profondeur quelconque d'un objet transparent sans être gêné par les autres parties de l'objet, à la seule condition de connaître l'indice de réfraction de la partie transparente (ce qui permettra de mesurer l'épaisseur et de visualiser un film d'eau capillaire présent en surface d'un échantillon de roche) ;
- aucune préparation particulière de l'échantillon n'est nécessaire ;
- si des artefacts apparaissent lors des acquisitions, les logiciels d'acquisition sont conçus de telle sorte que l'on puisse les gommer.

Le seul inconvénient est que le matériau sur lequel la mesure est effectuée, doit réfléchir un minimum la lumière. Bien que la mesure profilométrique ne soit pas basée sur l'intensité de la réponse, si le pic est trop petit, il est difficilement détecté et la mesure peut être faussée.

III.3.6.2 Mode opératoire

Les acquisitions ont été effectuées sur des surfaces sciées d'éprouvettes cylindriques de 4 cm de diamètre de grès de Fontainebleau et de micrite des Lourdines. Ces surfaces planes, ont été préparées de la même façon que les surfaces servant de surfaces évaporantes lors des essais de séchage.

Les éprouvettes sont placées sous la sonde de sorte que la surface plane soit perpendiculaire au rayon incident. Ainsi les mesures ne sont effectuées que par déplacement en X et Y. Le logiciel de pilotage permet de programmer la mesure pas à pas, sur une surface ou sur un profil, les pas en X et Y étant choisis par le manipulateur.

Pour estimer les rugosités des surfaces sciées des échantillons secs, les acquisitions ont été pratiquées sur des surfaces comprises entre $0,15 \times 0,15 \text{ mm}^2$ et $3 \times 3 \text{ mm}^2$ avec des pas de mesure, toujours identiques en X et Y, compris entre 1 et 10 μm suivant la taille de la surface analysée.

Six mesures ont été effectuées sur le grès et quatre sur la micrite.

III.3.6.3 Résultats

D'après les résultats exposés dans le tableau III.6 et sur les figures III.25.a et III.25.b, la valeur du rapport aire développée (A_d) sur aire projetée (A_p) dépend de la grandeur de la surface sur laquelle la mesure est effectuée, ainsi que de la valeur du pas de mesure.

	Paramètres de mesures				Résultats	
	X (mm)	Y (mm)	A_p (mm ²)	Pas (μ m)	A_d (mm ²)	A_d/A_p
Grès de Fontainebleau	5	4	20	10	26,1	1,31
	5	4	20	30	26,2	1,31
	1	1,5	1,5	4	3,27	2,18
	0,5	1,5	0,75	4	1,5	2,00
	0,3	0,3	0,09	1	0,12	1,34
	0,15	0,15	0,02	1	0,04	1,95
Micrite des Lourdines	3	3	9	10	10	1,11
	3	3	9	5	10,5	1,17
	1	1	1	1	1,51	1,51
	0,8	0,8	0,64	1	1,06	1,65

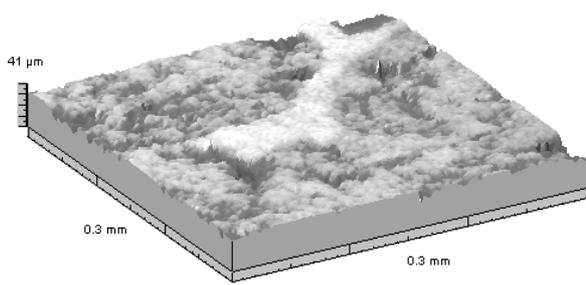
Tableau III.6 Résultats des mesures de rugosimétrie. X, Y = distances en x et y ; A_p = aire projetée = $X \times Y$; Pas = pas de déplacement des platines de translations X et Y ; A_d = aire développée calculée par le logiciel d'exploitation ; A_d/A_p = rapport entre les surfaces développée et projetée

Pour les surfaces et les pas de mesure les plus petits, c'est en quelque sorte la "micro rugosité de surface" qui est estimée. Sur la micrite, elle correspond à la prise en compte de "paquets" de grains de calcite et les reliefs à petite échelle créés par leur assemblage. Sur le grès par contre, cette "micro rugosité" correspond au relief créé par l'usinage des grains de quartz lors du sciage (figure III.26) : tous les résultats présentés ici pour des surfaces projetées de grès inférieures à 0,09 mm², ont été acquis sur une surface de grain de quartz scié et n'intègre jamais les pores que l'on peut voir sur la figure III.26 (coin inférieur gauche).

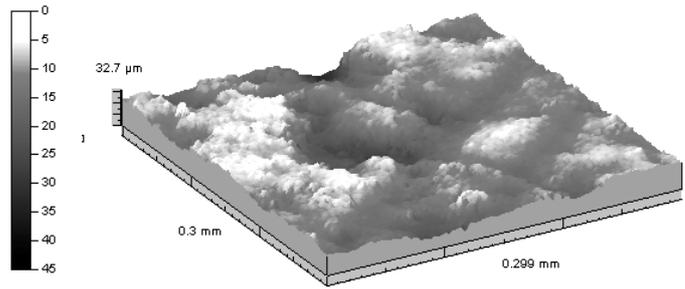
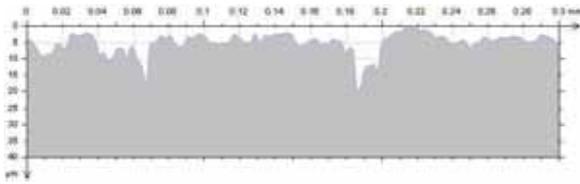
Il y a donc différentes échelles de rugosité :

Pour le micrite, il y a principalement deux échelles :

- ◆ une échelle microscopique : qui intègre les grains de calcite et leur arrangement à petite échelle, qui correspond aux résultats obtenus avec un pas de mesure de 1 μ m : A_d/A_p de l'ordre de 1,58 ;
- ◆ une échelle macroscopique, qui intègre cette fois l'arrangement des grains de calcite sous forme de grains ovoïdes millimétriques bien cimentés, qui correspondent aux résultats obtenus avec des pas de mesure > 1 μ m : A_d/A_p de l'ordre de 1,14.



Grès de Fontainebleau



Micrite des Lourdines

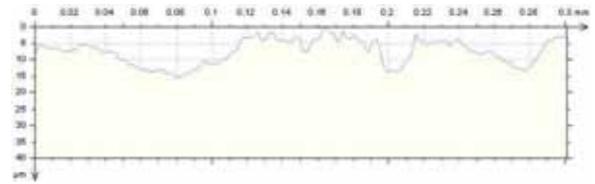
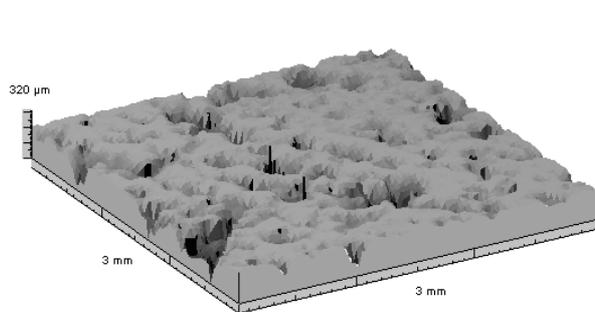
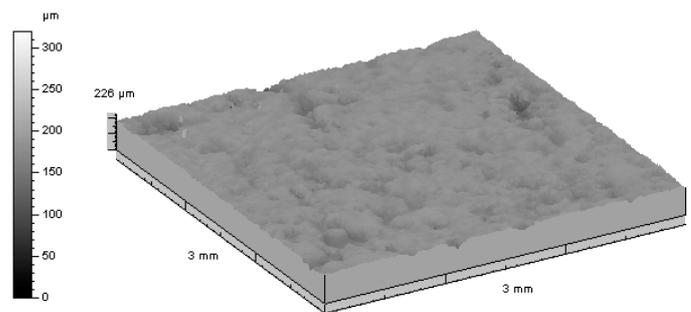


Figure III.25.a Résultats des mesures de rugosité sur des surfaces sciées de $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$, pas de mesure = $1\ \mu\text{m}$. Partie supérieure : représentation 3D des surfaces ; partie inférieure : comparaison de profils types tirés de ces surfaces



Grès de Fontainebleau



Micrite des Lourdines

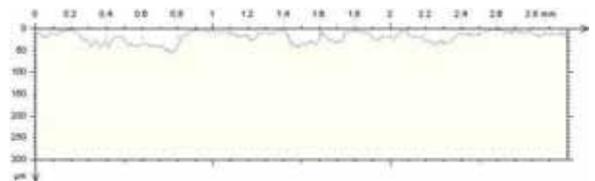


Figure III.25.b Résultats des mesures de rugosité sur des surfaces sciées de $3\ \text{mm} \times 3\ \text{mm}$, pas de mesure = $10\ \mu\text{m}$. Parties supérieure et inférieure, idem fig. III.25.a

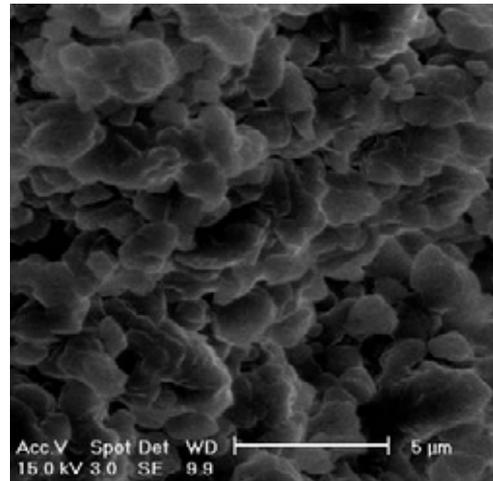
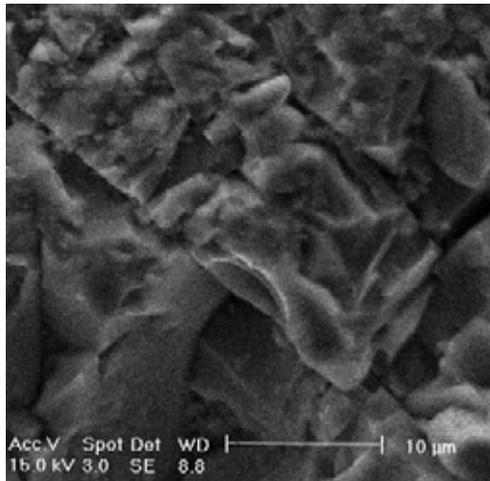
Pour le grès, il y a aussi deux types de rugosités :

- ◆ une échelle microscopique qui tient compte de micro reliefs créés à la surface des grains de quartz lors du sciage, qui correspondent aux valeurs obtenues avec des pas de mesure de $1\ \mu\text{m}$: Ad/A_p est alors variable. En effet ces micro-reliefs dépendent de l'usure du quartz qui est aléatoire ($Ad/A_p = 1,34$ à $1,95$) ;
- ◆ une échelle macroscopique qui tient compte cette fois des cassures dues au sciage lorsqu'elles sont importantes, et des contacts de grains matérialisés soit par de simples fentes étroites, soit par des cavités à parois lisses dont le diamètre moyen maximum est de $300\ \mu\text{m}$ environ (figure III.26). Ces fissures et cavités ont une influence plus ou moins importante sur la mesure de surface développée, suivant la surface projetée où est faite la mesure. Ainsi sur des surfaces projetées de $0,75$ ou $1,5\ \text{mm}^2$, les contacts de grains ont une influence plus grande que les micro-reliefs sur la valeur de la surface développée, et les rapports Ad/A_p sont alors de l'ordre de $2,09$. Par contre, lorsqu'on augmente la surface de mesure, les contacts intergranulaires perdent de l'importance au profit des surfaces de grains sciées. Pour les grandes surfaces de mesure, les rapports Ad/A_p sont alors de l'ordre de $1,31$.

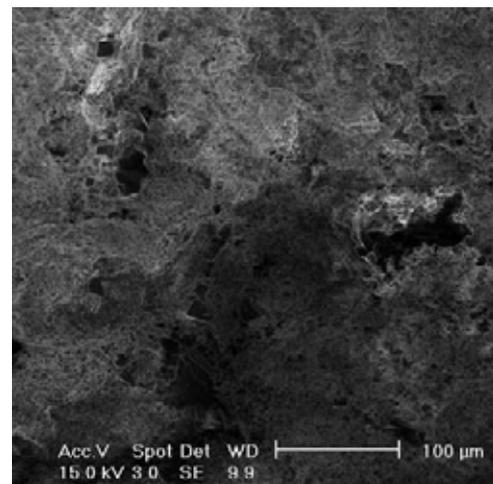
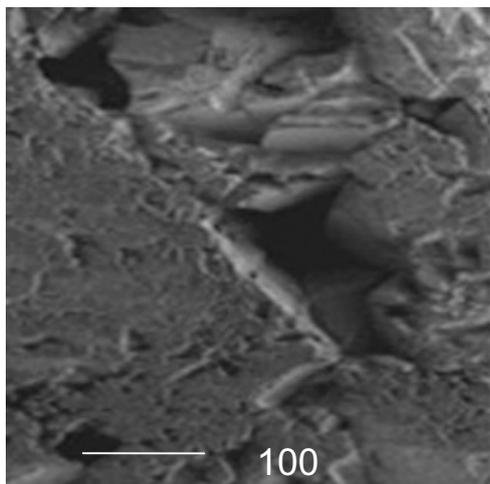
Grès de Fontainebleau

Micrite des Lourdines

Micro rugosité



Macro rugosité



*Figure III.26 Surfaces sciées sèches (M.E.B.)
à gauche : grès de Fontainebleau ; à droite : micrite des Lourdines*

Dans le cadre de l'étude menée ici, ces mesures sont intéressantes parce qu'elles permettent de visualiser l'agencement des surfaces sciées, et elles apportent un complément non négligeable aux observations faites au M.E.B.. Néanmoins, ces dernières sont nécessaires pour pouvoir comparer les valeurs de rugosité des surfaces sèches des deux roches, que ce soit à petite échelle ou à grande échelle. Les mesures profilométriques prises à part sont difficilement interprétables. La connaissance de l'agencement des grains et des espaces intergranulaires, est nécessaire à l'interprétation correcte.

Si l'on compare les surfaces développées "microscopiques" des deux roches, on constate que les valeurs des rapports A_d/A_p peuvent être les mêmes (micrite = 1,58 ; grès = 1,34 à 1,95). Mais pour la micrite les mesures sur des petites surfaces intègrent déjà des espaces et cavités intergranulaires, ce qui n'est pas forcément le cas pour le grès. On retrouve la notion d'hétérogénéité définie au chapitre III.2.5 pour chacune des roches : à l'échelle micrométrique, la micrite est homogène, tandis que dans le grès, la notion d'hétérogénéité n'est plus du tout la même puisqu'il s'agit d'une échelle inférieure à la taille des grains.

La comparaison des surfaces développées "macroscopiques" montre que pour une même surface projetée, la surface développée du grès ($A_d/A_p = 1,31$) est supérieure à la surface développée de la micrite ($A_d/A_p = 1,14$) en raison de la prise en compte de cavités ou contacts intergranulaires très profonds. Pour cette même surface projetée, le pourcentage occupé par des cavités ou contacts intergranulaires est extrêmement différent. Il est beaucoup plus grand pour la micrite que pour le grès. Il est possible d'en faire une estimation précise à partir d'analyse d'images M.E.B..

III.3.7 Surface spécifique – méthode B.E.T.

La surface spécifique d'un solide est égale au rapport entre l'aire de la surface accessible à un fluide et la masse du solide. Elle s'exprime en $m^2.g^{-1}$.

La surface spécifique est inversement proportionnelle au diamètre moyen des pores. Dans un milieu poreux complexe où l'on trouve des diamètres différents, la surface spécifique est principalement déterminée par les grains les plus fins.

De la valeur de cette surface dépend la capacité d'adsorption d'un solide. De plus dans les milieux poreux que sont les roches, les transferts de fluides mettent en jeu des mécanismes qui dépendent de l'état physico-chimique et de la géométrie de l'interface entre le minéral et le fluide. Ainsi lorsqu'on s'intéresse à des transferts d'eau en milieu non saturé, par conséquent soumis à des tensions capillaires, la géométrie de cette interface est une donnée essentielle que l'on peut approcher par la mesure de la surface spécifique (ADAMSON, 1982 ; FRIPIAT et al., 1971).

Les principales méthodes de détermination de la surface spécifique (S_0) sont discutées par SCHEIDEGGER (1974). Pour obtenir rapidement et avec précision la surface spécifique, sans que la mesure implique un changement des caractères de la surface, on utilise souvent la méthode B.E.T. (initiales de ses auteurs : BRUNAUER, EMETT et TELLER, 1938). Par cette méthode, on calcule la surface du solide à partir de la quantité de gaz adsorbé sur la surface en supposant que les surfaces réactives effectives sont proportionnelles à leur surface spécifique. Cette méthode a été appliquée au grès de Fontainebleau et à la micrite des Lourdines.

III.3.7.1 Principe

La théorie de la méthode B.E.T. est basée sur l'adsorption des gaz sur les surfaces solides.

Son principe repose sur la mesure de la quantité de gaz adsorbé physiquement sur la surface d'un solide, en fonction de la pression de gaz, et sur le calcul de la quantité de gaz adsorbé dans une couche monomoléculaire. Les mesures sont effectuées souvent avec un gaz non polarisé tels que N_2 , Ar ou Kr, ainsi on peut admettre qu'il n'y a pas chimisorption, mais uniquement physisorption.

III.3.7.1.a Isothermes d'adsorption de gaz

L'origine de l'adsorption physique est attribuée aux forces intermoléculaires de VAN DER WAALS, qui agissent dans les pores, sur les molécules de vapeur au voisinage de l'interface solide-fluide. L'équilibre est atteint très rapidement et d'une manière réversible, c'est-à-dire qu'il existe un équilibre adsorption-désorption.

A l'équilibre, la quantité adsorbée sur une surface solide dépend :

- de la température T ;
- de la pression partielle de vapeur p_v ,
- de la nature du gaz ;
- de la nature de la surface.

Nous avons donc une relation du type : $\theta = f(T, p_v, \text{gaz}, \text{solide})$, où θ est la teneur pondérale (g de gaz / g de poids sec). Si le gaz est à une température inférieure à sa température critique, p_v peut être remplacée par l'humidité relative $HR = p_v / p_0$, p_0 étant la pression de vapeur saturante à la même température T . Pour des raisons de facilité, l'isotherme d'adsorption $\theta = f(HR)_T$ est déterminée.

Pour illustrer ce phénomène, considérons un échantillon de masse m_0 placé dans une enceinte régulée en température et en humidité relative. Si l'humidité relative varie, la température étant maintenue constante, on observe une variation du poids de l'échantillon. Si l'humidité relative augmente ce poids augmente (par fixation d'une certaine quantité de molécules de gaz sur le matériau solide : adsorption), et inversement, si l'humidité relative tend vers zéro, le poids diminue (par arrachement de molécules de gaz adsorbées au solide : désorption) (BORIES, 1985).

L'interprétation théorique des courbes d'adsorption traduisant l'accroissement de la masse de gaz fixé sur la surface des pores en fonction de l'humidité relative, a conduit à distinguer différentes étapes dans le processus de fixation des molécules par adsorption physique, étapes détaillées au chapitre II.2 :

- l'adsorption mono-moléculaire ;
- l'adsorption pluri-moléculaire ;
- la condensation capillaire.

Il est important de connaître la surface spécifique (S_0) du milieu dans le domaine des faibles humidités relatives, car c'est ce paramètre qui détermine la quantité d'eau adsorbée. Pour les humidités relatives plus élevées, c'est la distribution des tailles de pores qui joue un rôle important car elle commande le phénomène de condensation capillaire. Quant à la distribution spatiale et à la connectivité, elles conditionnent la désorption (PARLAR et YORTSOS, 1988).

Selon la classification de BRUNAUER et al. (1940), il existe cinq types d'isothermes représentées sur la figure III.27.

Les isothermes de type I, II et IV sont caractéristiques des solides, respectivement microporeux, non poreux ou poreux. Les isothermes de type III et V résultent d'interactions gaz-solide faibles. Le type III est obtenu pour des solides non poreux ou macroporeux, tandis que le type V est obtenu pour des solides micro- ou méso-poreux (pores de taille intermédiaire entre micro et macropores).

C'est l'isotherme de type II qui est la plus courante lors de l'adsorption de gaz sur les solides naturels. Ce type d'isotherme est caractéristique de l'adsorption sur des solides qualifiés de "non poreux", mais il s'agit en fait de matériaux dont les pores ont des diamètres largement plus importants que celui de la molécule de gaz. Cette isotherme qui présente deux points d'inflexion, est grossièrement divisée en trois parties. Dans la première partie, la surface du solide est progressivement recouverte par une monocouche de gaz. Cette partie de la courbe peut être exploitée par la théorie de LANGMUIR (QUENARD, 1989). Après le premier point d'inflexion, dans la seconde partie de la courbe, les couches supérieures sont complétées. Cette adsorption pluri-moléculaire est parfaitement décrite par la théorie B.E.T.. Enfin, dans la troisième partie, la pression de gaz tend vers la pression de vapeur saturante, il y a condensation capillaire, régit par la loi de KELVIN (cf. chapitre II.2).

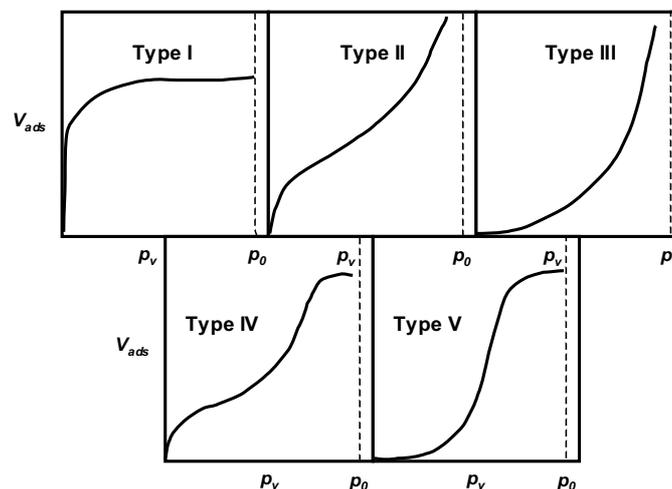


Figure III.27 Les cinq types d'isothermes d'adsorption selon la classification de BRUNAUER et al. (1940)

III.3.7.1.b Théorie B.E.T., mesure de la surface spécifique

Le modèle B.E.T. (BRUNAUER, EMMETT et TELLER, 1938) est fondé sur les hypothèses suivantes :

- ◆ les sites d'adsorption se distribuent de façon homogène à la surface du solide ; ils sont accessibles et énergétiquement équivalents ;
- ◆ à partir de la deuxième couche, l'énergie d'adsorption est égale à l'énergie molaire de liquéfaction du gaz ;
- ◆ les molécules peuvent être adsorbées par une couche supérieure avant saturation de la couche inférieure ;
- ◆ à l'équilibre, il y a égalité entre les vitesses d'adsorption sur les couches d'ordre i et les vitesses de désorption des couches d'ordre $i+1$;

- ♦ il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées ;
- ♦ quand la pression du gaz approche la pression de saturation du gaz à la température donnée, la quantité adsorbée devient infinie.

À partir de ces hypothèses, BRUNAUER et al. (1938) ont établi l'équation B.E.T., qui donne la relation existant à l'équilibre entre le volume de gaz à l'état standard (0°C, 1 atm) adsorbé à la surface (v_{ads}), le volume de gaz nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une monocouche (v_m), la pression relative de gaz par rapport à la pression de vapeur saturante ($X = p/p_0$) et une constante c qui exprime l'affinité du gaz pour la surface solide :

$$\frac{v_{ads}}{v_m} = \frac{c X}{(1-X)(c X + 1 - X)} \quad (\text{III.17})$$

Cette équation peut aussi s'écrire sous la forme linéaire suivante :

$$\frac{X}{v_{ads} (1-X)} = \frac{c-1}{v_m c} X + \frac{1}{v_m c} \quad (\text{III.18})$$

Une isotherme d'adsorption correspond à la représentation graphique de la relation $v_{ads} = f(p/p_0)$. En procédant à un changement de variable, elle peut être représentée comme une droite en posant :

$$Y = \frac{X}{v_{ads} (1-X)} = \alpha_{BET} X + \beta_{BET} \quad (\text{III.19})$$

$$\text{où } \alpha_{BET} = \frac{c-1}{v_m c} \text{ et } \beta_{BET} = \frac{1}{v_m c}.$$

A partir de la pente α_{BET} et de l'ordonnée à l'origine β_{BET} , le volume de la monocouche v_m et la constante c peuvent être calculés :

$$\begin{cases} v_m = \frac{1}{\alpha_{BET} + \beta_{BET}} \\ c = \frac{1}{v_m \beta_{BET}} \end{cases}$$

Le volume de la monocouche, et l'encombrement de la molécule de gaz adsorbée étant connus, la surface spécifique peut être calculée. En effet le nombre de molécules de gaz correspondant à la monocouche N_m se déduit du volume v_m tel que :

$$N_m = \frac{v_m}{V_M} \bar{N} \quad (\text{III.20})$$

V_M = volume molaire du gaz (masse molaire/masse volumique) [$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]

\bar{N} = nombre d'Avogadro = $6,022045 \cdot 10^{23}$ [mol^{-1}]

La surface spécifique, S_0 , se calcule alors par rapport au poids de l'échantillon sec W_s :

$$S_0 = \frac{N_m \bar{a}}{W_s} \quad (\text{III.21})$$

\bar{a} = encombrement de la molécule [m^2]

Cette technique permet de calculer la surface spécifique d'un échantillon de roche avec un pouvoir de discrimination de l'ordre de la taille de la molécule du gaz utilisé. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que l'équation B.E.T. n'est applicable que pour des pressions partielles relatives (p/p_0) comprises entre 0,05 et 0,35 (BRUNAUER et al. 1938).

III.3.7.2 Mode opératoire

Les échantillons sont préalablement séchés à 110 °C pendant 48 heures, puis ils sont placés dans une ampoule de verre où ils sont dégazés pendant 24 heures à 2.10^{-2} Torr, à une température de 110 °C. Ces conditions sont choisies d'après les recommandations de SING et al. (1985) afin d'éviter le changement de la structure minéralogique des échantillons. L'ampoule est placée sur une rampe de mesure, équipée d'un capteur de pression de précision et le gaz à adsorber est introduit. Puisque la physisorption est favorisée par une diminution de température, pendant tout le temps de la mesure l'ampoule trempe dans un récipient isotherme rempli d'azote liquide (à 77 K).

S'agissant d'une mesure volumétrique, il est nécessaire de connaître les volumes mis en jeu avant de procéder à l'expérience d'adsorption. Les "volumes morts" sont déterminés par introduction d'hélium dans le système, dans les conditions de température appliquées pendant la vraie mesure. Ce gaz ne s'adsorbant pas ou très peu sur les surfaces solides, sa détente dans la rampe et dans l'ampoule permet de connaître exactement les volumes morts. Ensuite l'hélium est extrait et l'adsorption d'azote peut commencer. Dans la pratique il est souvent plus commode d'effectuer l'opération de détermination des volumes morts en fin d'expérience.

Des quantités de gaz sont introduites successivement. Pour chacune d'elles la pression d'équilibre p/p_0 et le volume adsorbé sont déterminés. Ce dernier se détermine en effectuant la différence entre la pression théorique et la pression mesurée. En effet, si un contact est établi entre deux parties d'un système ayant chacune un volume et une pression connus, dans des conditions normales (gaz parfait), la pression résultante peut être calculée. Or comme une partie de ce gaz est adsorbée sur la surface solide, la pression mesurée à l'équilibre est inférieure à la pression théorique. La différence entre ces pressions donne la quantité de gaz adsorbé.

Par ailleurs, la pression de vapeur saturante p_0 du gaz utilisé est mesurée régulièrement, dans une ampoule remplie d'azote placé à 77 K, ceci afin de tenir compte des variations de la pression atmosphérique au cours de la mesure.

Les mesures de surface spécifique de la micrite des Lourdines ont été réalisées par adsorption d'azote dans deux laboratoires différents :

- ◆ au Laboratoire de Physique des Matériaux de l'Institut de Physique du Globe de Strasbourg (L.P.M. – I.P.G.S.), sur un adsorbomètre de type Sorptomatic 1900 (Carlo Erba Instrument) ;

- ◆ au Laboratoire de Morphodynamique Continentale et Côtière du Centre de Géomorphologie de Caen (L.M.C.C. – C.G.C.), sur un modèle A.S.A.P. 2000 de MICROMERITICS .

En ce qui concerne le grès de Fontainebleau, la valeur de sa surface spécifique est très faible. Si l'azote est utilisé comme gaz adsorbant, lorsque l'équilibre est atteint la proportion de gaz non adsorbé est si élevée que l'erreur est beaucoup trop importante. Cette difficulté peut être contournée en travaillant avec des gaz dont la pression de vapeur saturante est très faible à basse température, comme le krypton (Kr). La zone B.E.T. ($p/p_0 = 0,05$ à $0,35$) correspond alors à des pressions de gaz inférieures à celles utilisées pour l'adsorption d'azote par exemple. Le volume molaire du gaz en question est plus grand que celui de l'azote dans les mêmes conditions et par conséquent, après adsorption d'une monocouche, la fraction du volume de gaz non adsorbé est très petite. L'erreur sur la mesure est ainsi fortement réduite (YOUNG et CROWELL, 1962). Pour mesurer la surface spécifique du grès de Fontainebleau, il a donc été nécessaire d'utiliser la méthode proposée par BEEBE et al. (1945) dans laquelle le gaz adsorbé est le Kr.

Les mesures de surface spécifique du grès ont donc été réalisées par adsorption de krypton dans les deux laboratoires suivant :

- ◆ au L.M.C.C. de Caen, sur le modèle A.S.A.P. 2000 de MICROMERITICS ;
- ◆ au laboratoire Bundesanstalt für Materialprüfung (B.A.M.) de Berlin, sur un modèle A.S.A.P. 2010 de MICROMERITICS.

III.3.7.3 Résultats

Les mesures de surface spécifique ont été effectuées sur cinq échantillons de micrite et quatre échantillons de grès de Fontainebleau, dont l'un a été mesuré dix fois consécutives au B.A.M. à Berlin. Ces échantillons ont été choisis de telle sorte qu'ils aient des valeurs de porosité totale aussi différentes que possible. La forme et le volume des échantillons dépendent de l'ampoule utilisée. Pour les mesures effectuées à l'I.P.G.S., les échantillons sont des cylindres de 2 cm de diamètre et 4 cm de haut. Pour toutes les autres mesures, les échantillons se présentent sous forme de barrettes de section carrée et de 0,5 cm de côté dont la longueur est ajustée au moment de la mesure, en fonction de la longueur de l'ampoule.

L'ensemble des résultats, sont synthétisés dans le tableau III.7.

Surface spécifique	Grès de Fontainebleau	Micrite des Lourdines
Surface moyenne ($m^2 \cdot g^{-1}$)	0,0181	1,0886
Écart type	0,0013	0,1938
Nombre d'échantillons	4	5
Nombre de mesures	13	5
Gaz adsorbé	Kr	N ₂
Diamètre de la molécule (m)	$16,2 \cdot 10^{-20}$	$21,0 \cdot 10^{-20}$

*Tableau III.7 Résultats des mesures de surface spécifique (méthode B.E.T).
Les moyennes tiennent compte des mesures effectuées dans les divers laboratoires
(L.P.M. Strasbourg, L.M.C.C. Caen, B.A.M. Berlin)*

Les surfaces spécifiques des deux roches sont relativement faibles : moins de $0,02 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le grès et environ $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la micrite. Par comparaison, la surface spécifique de la montmorillonite (une argile gonflante) est de l'ordre de $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, celle de la biotite (micas noir) est de l'ordre de $4,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, et celle d'une poudre de verre est de $0,3-0,4$ (FRIPIAT et al., 1971). La surface spécifique développée par ces deux roches est faible parce qu'elles ne contiennent pas de minéraux à grande surface spécifique comme les argiles (cf. analyses minéralogiques, § III.2).

La différence entre les surfaces spécifiques du grès et de la micrite est directement liée à la taille de leurs éléments constitutifs et donc à leurs structures de porosité : les quartz du grès ou les calcites de la micrite, sont très propres et peu rugueux, mais le grès est macroporeux et la micrite microporeuse.

Étant donné que la surface spécifique est inversement proportionnelle au diamètre moyen des pores, il est facile de justifier la surface plus importante dans la micrite que dans le grès à l'aide des observations faites au M.E.B. (figure III.3) et de la distribution des tailles de pores déterminée par injection de mercure (§ III.3.4.4 ; micrite : $N_M = 0,2 \%$, $N_\mu = 26,3 \%$; grès : $N_M = 9,9 \%$, $N_\mu = 1,3 \%$).

Lors de transferts gazeux à travers ces roches, pour un même rapport "volume de gaz circulant dans le réseau / volume poreux", la micrite a un pouvoir de rétention par adsorption physique plus élevé que celui du grès. En d'autres termes, pour une même humidité relative, la micrite retient, par unité de poids sec, une quantité d'eau plus importante que le grès. Des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau ont été réalisées pour estimer les quantités d'eau fixée.

La micrite, étant "plus microporeuse" que le grès, est susceptible d'être le siège de condensation capillaire plus abondante.

L'étude des propriétés adsorbantes de matériaux soumis à un séchage permet d'analyser quelle peut être l'influence d'une part, de l'encombrement du réseau poreux par du gaz adsorbé et d'autre part, des ménisques de condensation capillaire sur la diffusion de la vapeur d'eau à travers le réseau au cours des phases II et III correspondant aux stades où cette diffusion devient prépondérante.

III.3.8 Adsorption/désorption de vapeur d'eau - isothermes

III.3.8.1 Principe

Dans les conditions naturelles, les roches sont en contact permanent avec de la vapeur d'eau, l'air atmosphérique étant rarement totalement sec ($HR = 0 \%$). La vapeur d'eau s'adsorbe naturellement aux parois des roches par physisorption. La quantité d'eau qui s'adsorbe dépend de la valeur de l'humidité relative, de l'énergie superficielle des minéraux et de la structure du réseau poreux. Le moyen le plus facilement mis en œuvre pour caractériser l'aptitude d'un matériau poreux à fixer de l'eau par physisorption, est la réalisation d'isothermes d'adsorption/désorption. Une isotherme étant une courbe obtenue en reportant le volume ou le poids de gaz adsorbé en fonction de la pression relative de la vapeur à l'équilibre.

Le principe des mesures consiste à amener des échantillons poreux initialement secs (isothermes d'adsorption), ou saturés (isothermes de désorption), à l'équilibre avec des atmosphères régulées en température et en humidité relative.

Lors de la physisorption, il se forme un film d'eau pouvant être constitué de plusieurs couches moléculaires. Pour les fortes humidités relatives les couches d'eau qui tapissent les parois des espaces étroits forment des ménisques par condensation capillaire. Le rayon maximal dans lequel a lieu la condensation capillaire est relié à la valeur d'humidité relative correspondante par la loi de KELVIN :

$$R_{pK} = -\frac{2 \gamma \cos \alpha V_M}{R T} \frac{1}{\ln HR} \quad (\text{II.21})$$

$$R_{pK} = -\frac{1,05007 \cdot 10^{-3}}{\ln HR} [\mu\text{m}] = -\frac{10,5007}{\ln HR} [\text{\AA}] \quad (\text{II.22})$$

Cette relation permettra de calculer la valeur moyenne du rayon à partir duquel tous les pores de taille inférieure seront remplis d'eau, pour une valeur d'humidité relative donnée.

L'appareillage expérimental se compose d'une chambre climatique permettant de réguler la température (fixée ici à 23 °C), et d'enceintes hermétiques contenant différentes solutions salines saturées, qui assurent la régulation de l'humidité relative.

Les essais ont été effectués à la pression atmosphérique, alors qu'ils sont généralement réalisés sous vide selon des procédures normalisées (FRIPIAT et al., 1971 ; QUENARD, 1989 ; YOUNG et CROWELL, 1962), mais dans le cadre de l'étude menée ici, les conditions atmosphériques sont plus intéressantes parce qu'elles permettent de déterminer le comportement hygroscopique des roches dans des conditions réelles.

III.3.8.2 Étude expérimentale

En théorie, la même éprouvette devrait servir à établir les cinétiques d'adsorption et de désorption pour toutes les humidités relatives choisies. Or l'équilibre étant long à atteindre (plusieurs dizaines de jours), les essais d'adsorption de vapeur d'eau ont été réalisés, pour chaque humidité relative choisie, sur différents échantillons homogènes entre eux. Le nombre d'échantillons composant chaque lot dépend du nombre d'humidités relatives choisies pour établir les isothermes.

D'autre part, il a paru intéressant de vérifier l'influence de l'épaisseur des éprouvettes sur les cinétiques d'adsorption. C'est pourquoi les essais ont été pratiqués sur des lots d'échantillons de hauteurs différentes.

III.3.8.2.a Régulation de l'humidité relative

Pour maintenir l'humidité relative constante dans une enceinte hermétique, plusieurs méthodes sont décrites dans la littérature. Elles ont toutes en commun de fixer la pression de vapeur d'eau dans l'air par l'intermédiaire d'une solution dont l'activité de l'eau est choisie et fixe. L'activité de l'eau, a_w , peut s'écrire comme le rapport entre p (pression partielle de vapeur saturante de la solution ou pression partielle de vapeur d'eau immédiatement en contact avec la solution), et p_0 (pression partielle de vapeur saturante de l'eau pure dans les mêmes conditions de pression et de température) (GARRELS et CHRIST, 1965) :

$$a_w = \frac{p}{p_0} \quad (\text{III.22})$$

Par définition l'humidité relative est aussi égale à ce rapport (équation II.20). Par conséquent il est possible de contrôler l'humidité relative de l'air en équilibre avec la solution en agissant sur l'activité de l'eau en modifiant les concentrations, ou la nature, des solutés.

Les systèmes eau-sel ont été choisis : les travaux expérimentaux de ACHESON (1963) et de SCHLÜNDER (1963) montrent que pour différentes solutions, saturée chacune par un type de sel différent, les pressions partielles de vapeur mesurées au-dessus des solutions sont bien déterminées pour une température donnée. Tant qu'il existe au moins un cristal de sel en excès dans la solution, l'activité de l'eau reste constante. Ainsi, en travaillant avec des solutions très saturées (avec une grande quantité de sel non dissous), la valeur de l'humidité relative est maintenue constante pendant toute la durée de l'expérience. De plus, en choisissant des sels dont la variation d'activité est faible pour une gamme de température suffisamment large et englobant la température de l'expérience, cette méthode permet de s'affranchir des éventuelles variations de température.

En se basant sur les travaux de WEXLER et HASEGAWA (1954), de STOCKES (1947) et de STOCKES et ROBINSON (1949), WYLIE (1963) donne les pressions de vapeur au-dessus de plusieurs solutions salines saturées, ainsi que leurs variations en fonction de la température. De ces travaux est née la norme NF X 15-014 (tableau III.8). Les huit sels choisis permettent de couvrir, de façon continue, une large gamme de valeurs d'humidité relative (12 à 97 %), et les valeurs d'humidité relative fixées par ces sels, varient peu lorsque la température oscille autour de 25 °C.

Solutions salines saturées	Humidité relative en pourcentage pour température en degrés Celcius									
	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
Hydroxyde de potassium K OH (Note 3)	14	13	10	9	8	7	6	6	6	---
Chlorure de lithium LiCl, X H ₂ O (*)	14	14	13	12	12	12	12	11	11	11
Acétate de potassium K CH ₃ CO ₂	---	21	21	22	22	22	21	20	---	---
Chlorure de magnésium Mg Cl ₂ , 6 H ₂ O (*)	35	34	34	33	33	33	32	32	31	30
Carbonate de potassium K ₂ CO ₃ , 2 H ₂ O (*)	---	47	44	44	43	43	43	42	---	36
Nitrate de magnésium Mg (NO ₃) ₂ , 6 H ₂ O (*)	58	57	56	55	53	52	50	49	46	43
Bichromate de sodium Na ₂ Cr ₂ O ₇ , 2 H ₂ O	59	58	56	55	54	52	51	50	47	---
Nitrate d'ammonium NH ₄ NO ₃ (Note 1)	---	73	69	65	62	59	55	53	47	42
Nitrite de sodium Na NO ₂ (Note 2) (*)	---	---	---	66	65	63	62	62	59	59
Chlorure de sodium Na Cl (*)	76	76	76	76	75	75	75	75	76	76
Sulfate d'ammonium (NH ₄) ₂ SO ₄ (*)	82	82	81	81	80	80	80	79	79	---
Chlorure de potassium K Cl	88	88	87	86	85	85	84	82	81	80
Nitrate de potassium K NO ₃ (*)	96	95	94	93	92	91	89	88	85	82
Sulfate de potassium K ₂ SO ₄	98	98	97	97	97	96	96	96	96	96

(*) Sels recommandés pour des niveaux d'une humidité relative particulière et tels que les variations en fonction de la température soient très faibles entre 20°C et 30°C.

NOTE 1. les sels d'ammonium peuvent provoquer la corrosion des pièces en cuivre
 2. l'addition de 1 à 2 % de tétraborate de sodium permet de retarder le changement de coloration des solutions de nitrite de sodium. Par cette addition, l'humidité relative est réduite de 1% à 20 °C.
 3. la solution d'hydroxyde de potassium est corrosive et l'on doit éviter le contact avec la peau.

Tableau III.8 Norme NF X 15-014 – Humidités relatives de l'air au-dessus de solutions salines saturées. Les sels grisés ont été utilisés pour les tests d'adsorption

Solution saline saturée		HR (%) à 25°C	R_{pK} (Å)
Chlorure de lithium	LiCl, xH ₂ O	12	4,95
Chlorure de magnésium	MgCl ₂ , 6H ₂ O	33	9,47
Carbonate de potassium	K ₂ CO ₃ , 2H ₂ O	43	12,44
Bichromate de sodium	Na ₂ Cr ₂ O ₇ , 2H ₂ O	54	17,04
Chlorure de sodium	NaCl	75	36,50
Chlorure de potassium	KCl	85	64,61
Nitrate de potassium	KNO ₃	92	125,94
Sulfate de potassium	K ₂ SO ₄	97	344,75

Tableau III.9 Humidités relatives de l'air au-dessus des 8 solutions salines saturées choisies pour les essais d'adsorption de vapeur d'eau.

Pour les solutions salines choisies, les valeurs d'humidité relative fixées à 25 °C (valeur la plus proche de 23 °C) et les rayons de KELVIN correspondants, sont reportés dans le tableau III.9. Ainsi, par exemple, dans une enceinte contenant une saumure de chlorure de sodium, l'humidité relative à 25 °C est de 75 % et à l'équilibre, tous les pores de l'échantillon de rayon moyen inférieur ou égal à 36,5 Å sont occupés par de l'eau suite à la condensation capillaire.

Les enceintes utilisées pour les essais d'adsorption sont étanches et de faible volume (diamètre = 15 cm, hauteur = 12 cm, cf. figure III.28) afin que l'échantillon soit proche de la solution, tout en évitant le contact entre les deux. On espère ainsi que l'équilibre hygrothermique est rapidement et uniformément atteint car le petit volume d'air de l'enceinte n'oppose qu'une faible résistance à l'échange de vapeur entre l'échantillon et la solution.

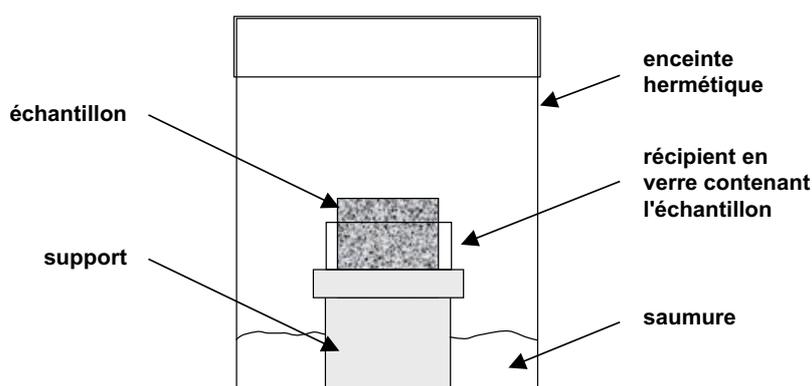


Figure III.28 Vue de profil d'une enceinte pour essai d'adsorption

III.3.8.2.b Préparation des échantillons pour les essais d'adsorption

Pour chaque type de roche, les essais d'adsorption ont été réalisés avec huit humidités relatives sur plusieurs lots de hauteurs différentes. Le but étant de faire le lien entre les essais d'adsorption est ceux de séchage, des échantillons de même forme ont été préparés pour ces essais : cylindres de 4 cm de diamètre, et de hauteur différente suivant les lots.

		Hauteur (cm)			
		5,5	4,5	3	1,5
Grès de Fontainebleau	nombre d'échantillons	8	8	8	8
	Référence	G5	G4	G3	G1
Micrite des Lourdines	nombre d'échantillons	8	8	-	8
	Référence	M5	M4	-	M1

Tableau III.10 Nombres et hauteurs des échantillons utilisés pour les essais d'adsorption
Référence = nom donné à chaque lot

Les séchages ont généralement été effectués sur des cylindres de 8 cm, 5,5 cm et 5 cm de haut. Or, plus le volume de matériau est important, plus le temps d'équilibrage est long. Par gain de temps, les essais d'adsorption n'ont pas été réalisés sur les cylindres de 8 cm. Les hauteurs choisies pour les tests d'adsorption sont : 5,5 cm, 4,5 cm, 3 cm et 1,5 cm. La quantité de matériau brut étant plus réduite pour la micrite que pour le grès, seulement trois lots ont pu être confectionnés dans la micrite : 5,5 cm, 4,5 cm et 1,5 cm (cf. récapitulation tableau III.10).

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans des conditions aussi proches que possible des conditions de séchage : même température (23 °C) ; les 8 humidités relatives utilisées pour l'adsorption comprennent celles des essais de séchage (33 et 75 %) ; les éprouvettes ont été emballées de la même façon pour les deux types d'expérience.

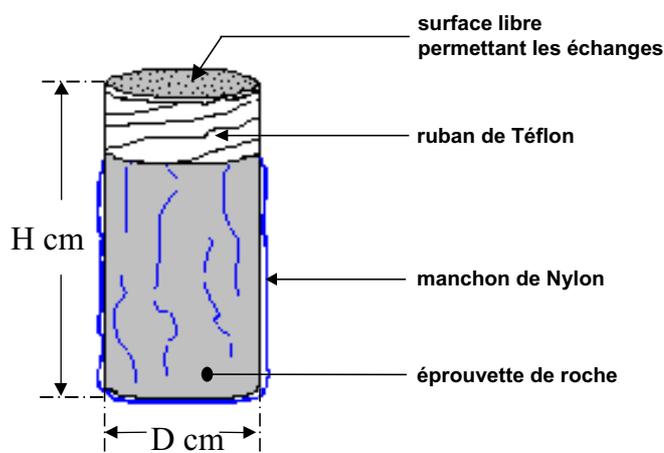


Figure III.29 Eprouvette de roche préparée pour un essai d'adsorption (H comprise entre 1,5 et 5,5 cm ; $D = 4$ cm) ou de séchage (H comprise entre 5 et 8 cm ; $D = 4$ cm)

L'emballage des éprouvettes est fait de telle sorte que seule la surface plane supérieure permet des échanges entre le milieu poreux et le milieu ambiant : les cylindres de roche sont emballés dans un manchon en Nylon qui en épouse la forme sans pour autant coller

parfaitement à la paroi. La surface supérieure est laissée libre, et le manchon est fermement maintenu au sommet des éprouvettes à l'aide d'un ruban de Téflon (cf. figure III.29). Les matériaux employés, Nylon et Téflon, ont été choisis parce qu'ils ne fixent pas d'eau dans les conditions expérimentales appliquées ici.

III.3.8.2.c Les essais d'adsorption – mode opératoire

Généralement, les éprouvettes subissent d'abord une adsorption. Puis lorsque le poids d'équilibre est atteint, les échantillons subissent une désorption. Si l'essai d'adsorption a été mené à une humidité relative de 75 % par exemple, la désorption qui suit est effectuée à l'humidité relative immédiatement inférieure, soit 54 % (cf. tableau III.9).

Pour estimer une valeur exacte d'eau adsorbée, les échantillons doivent être parfaitement secs avant l'essai. Pour cela, les échantillons sont d'abord séchés dans une étuve à 60°C jusqu'à poids constant. Puis à la sortie de l'étuve ils sont rapidement emballés et placés dans des enceintes hermétiques où des cristaux de gel de silice (ou silicagel, $\text{SiO}_2, x\text{H}_2\text{O}$) maintiennent une humidité relative de 0 %. L'échantillon est pesé régulièrement, et dès que le poids ne varie plus, les tests d'adsorption peuvent commencer.

L'évolution de la teneur en eau des échantillons est obtenue par pesée sur une balance de précision 0,0001 g. Un dispositif avec pesée "in situ" étant techniquement difficile à réaliser, la méthode employée impose de sortir régulièrement les enceintes de la chambre climatique pour les ouvrir et peser l'échantillon. Chaque pesée provoque une brève perturbation de la régulation de l'état hygrothermique de l'échantillon, mais diverses précautions permettent de la limiter :

- ◆ la balance de précision est dans la même pièce et à proximité immédiate de la chambre climatique ; la température de cette pièce a la même valeur que celle de la chambre climatique de façon à minimiser les perturbations thermiques ;
- ◆ l'échantillon est posé dans un récipient à parois de verre, matière non adsorbante, que l'on pèse avec l'éprouvette ; la manipulation de l'échantillon se fait ainsi sans risque de contamination par des sécrétions sébacées susceptibles de modifier la teneur en eau de la roche ;
- ◆ dès que l'échantillon est sorti de l'enceinte, la pesée se fait le plus rapidement possible ; pendant ce temps, l'enceinte est maintenue fermée afin de limiter les perturbations hygrothermiques à l'intérieur ;
- ◆ le rythme des pesées est ajusté à la cinétique d'adsorption : les mesures sont effectuées trois fois le premier jour, deux fois le deuxième jour, une fois par jour pendant trois à cinq jours, et enfin, une fois tous les deux ou trois jours.

L'équilibre est supposé atteint quand la masse de l'échantillon reste stable pendant une période de quelques jours.

III.3.8.3 Résultats

Les isothermes d'adsorption et de désorption du grès et de la micrite sont présentées sur les figures III.30 et III.31. La figure III.32 représente le pourcentage maximum du volume poreux occupé par adsorption pour chaque valeur d'humidité relative.

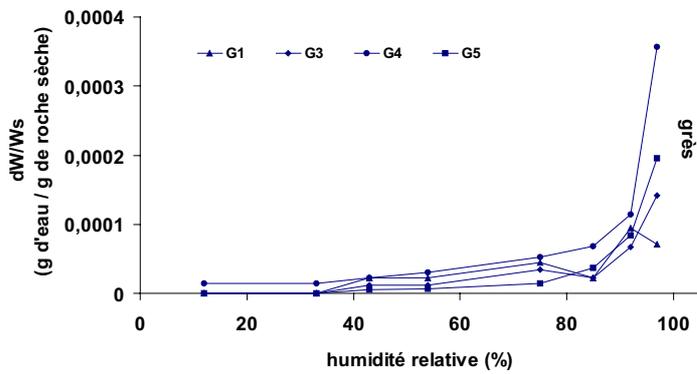
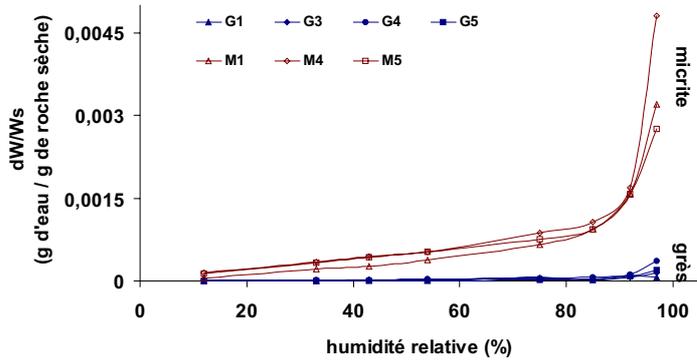
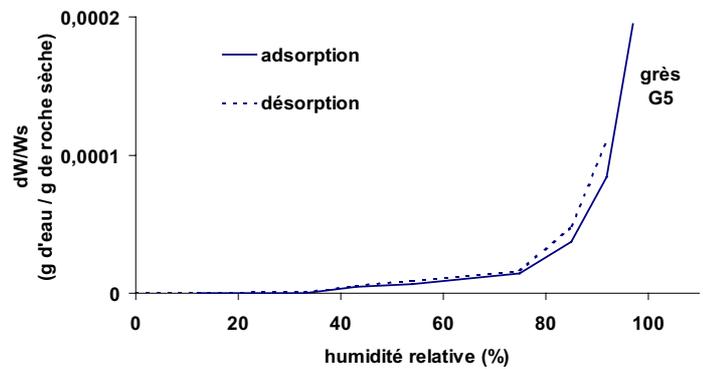
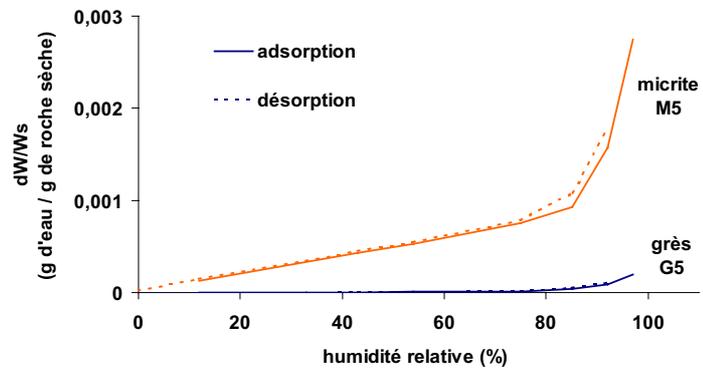


Figure III.30
Isothermes d'adsorption des lots de différentes hauteurs du grès de Fontainebleau (symboles pleins) et de la micrite des Lourdines (symboles vides)

Figure III.31
Comparaison des isothermes d'adsorption/désorption des échantillons de 5,5 cm de grès de Fontainebleau et de micrite des Lourdines.



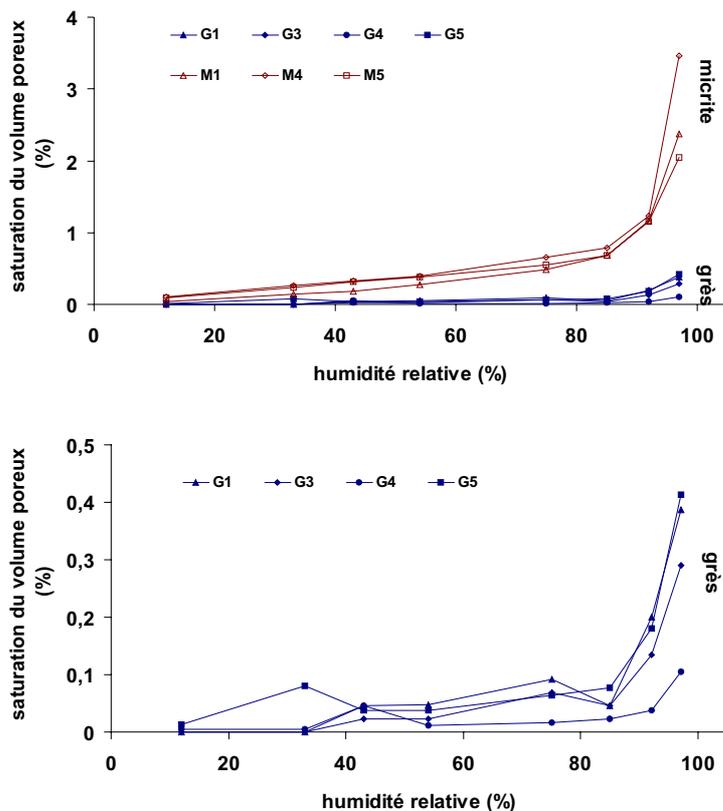


Figure III.32
 Pourcentage du volume poreux occupé par de l'eau en fonction de l'humidité relative. Grès de Fontainebleau : symboles pleins ; micrite des Lourdines : symboles vides

III.3.8.3.a Influence de la hauteur des éprouvettes

Les résultats expérimentaux indiquent que pour micrite des Lourdines comme pour le grès de Fontainebleau, la hauteur des éprouvettes n'a pas d'influence nette sur les quantités d'eau adsorbée (figures III.30 et III.32). Pour toutes les valeurs d'humidité relative, les teneurs pondérale et volumique en eau présentent une faible dispersion, sauf à l'humidité de 97 % pour laquelle elle est un peu plus forte : la différence de teneur en eau pondérale entre le maximum et le minimum atteints à 97 % d'humidité relative est de 0,00022 gramme d'eau par gramme d'échantillon pour le grès et de 0,0021 g.g⁻¹ pour la micrite. Ce qui représente en pourcentage de saturation du volume poreux, une différence de 0,18 % et 1,42 % respectivement pour le grès et la micrite.

Pour les très fortes humidités relatives, la condensation capillaire est très importante. Contrairement à l'adsorption physique, cette condensation dépend directement des structures poreuses : elle est d'autant plus importante que la structure est microporeuse. Les images tomodynamétriques ont montré que les échantillons, relativement homogènes, présentent néanmoins des structures plus ou moins poreuses dont la répartition et la quantité dépend évidemment de la taille de l'échantillon. Par conséquent, lorsqu'on a condensation capillaire, les faibles différences structurales dues à l'échantillonnage sont mises en évidence.

Enfin, la hauteur n'influence pas la quantité d'eau adsorbée, mais elle conditionne néanmoins les cinétiques d'adsorption et de désorption, qui sont d'autant plus lentes que la hauteur de l'éprouvette est importante. Si à l'équilibre le pourcentage d'eau adsorbée ou désorbée est indépendant de l'épaisseur, cela implique que le poids d'eau adsorbée (ou désorbée) est d'autant plus grand que l'échantillon est haut. Les gradients d'humidité relative,

étant plus faibles à travers les grandes éprouvettes, le temps d'équilibrage augmente avec la hauteur, ou le volume, d'échantillon.

III.3.8.3.b Influence de la structure poreuse

La comparaison des essais d'adsorption effectués sur la micrite et sur le grès permet de faire les constatations suivantes :

- ◆ pour une humidité relative donnée, la teneur en eau pondérale est plus importante pour la micrite que pour le grès (figures III.30 et III.31), le maximum mesuré pour chaque roche étant respectivement de $48,0 \cdot 10^{-4} \text{ g.g}^{-1}$ et $3,56 \cdot 10^{-4} \text{ g.g}^{-1}$. Cette teneur reste quasiment négligeable dans le grès pour les humidités inférieures à 92 % ($< 10^{-4} \text{ g.g}^{-1}$) ;
- ◆ pour les deux matériaux les teneurs en eau pondérale (et les saturations volumiques) correspondant à l'équilibre pour une humidité relative donnée sont quasiment identiques lorsqu'elles sont atteintes par adsorption ou par désorption, il en résulte que l'hystérèse entre les isothermes d'adsorption et de désorption est peu marquée pour les deux matériaux et n'apparaît qu'à partir de 75 % d'humidité relative ; elle est néanmoins plus importante pour la micrite que pour le grès (figure III.33) ;
- ◆ pour une humidité relative donnée, la saturation volumique de la porosité est plus importante pour la micrite que pour le grès (figure III.32), le maximum mesuré est respectivement de 3,56 % et 0,41 % ;

Ces résultats montrent que les deux matériaux sont très faiblement hygroscopiques : la quantité d'eau pouvant être adsorbée est faible, même pour les fortes humidités relatives testées. La micrite adsorbe néanmoins plus d'eau que le grès, car elle a une porosité totale et une surface spécifique plus importantes que celles du grès.

Les hystérèses entre adsorption et désorption n'apparaissent qu'à partir de 75 % d'humidité relative (cf. figure III.31). Cette observation, conforme à celles de FRIPIAT et al. (1971), indique que la condensation capillaire n'a lieu que pour des valeurs d'humidité relative supérieures ou égales à 75 % (cf. § II.2.2.2). La différence d'amplitude observée entre les deux matériaux indique que la condensation capillaire est plus importante dans la micrite. Cette observation est cohérente avec les diverses observations microscopiques effectuées au chapitre III.2, et les essais porosimétriques (cf. § III.3.4.4) : ces techniques ont montré que le réseau poreux de la micrite est représenté par une proportion de micropores plus importante que le réseau du grès. En effet, la condensation capillaire qui répond à la loi de KELVIN (équation II.21), est favorisée dans les pores les plus étroits. Toutefois, que ce soit pour la micrite ou pour le grès, l'amplitude de l'hystérèse est très faible est montre que la condensation capillaire se développe très peu dans ces matériaux.

III.3.8.4 Conclusion partielle

Il ressort de ces essais d'adsorption que la quantité d'eau adsorbée est indépendante de la hauteur des échantillons, et que les deux matériaux choisis sont très faiblement hygroscopiques en raison de leur faible surface spécifique. La condensation capillaire peut apparaître pour des valeurs d'humidité relative supérieures à 75 %, mais elle ne forme qu'une très faible quantité de ménisques dans la micrite, et encore moins dans le grès.

Les essais de séchage sont réalisés à 33 ou 75 % d'humidité relative. Dans ce domaine, la quantité d'eau adsorbée dans chaque matériau est faible, voire même négligeable : la

saturation volumique de la porosité moyenne mesurée pour ces valeurs sont de 0,22 % pour la micrite et 0,01 % pour le grès à 33 % d'humidité relative et respectivement de 0,58 % et de 0,04 % à 75 % d'humidité relative. Ces valeurs sont des moyennes correspondant à l'équilibre, que ce soit après adsorption ou après désorption.

Par conséquent, si on admet que la dernière étape du séchage correspond à une désorption, la quantité d'eau qui reste adsorbée est très faible. De plus, d'après ces données, la quantité d'eau condensée restant dans les rétrécissements devrait être nulle après un séchage à 33 % d'humidité relative et quasiment négligeable après séchage à 75 % d'humidité relative.

Avant d'atteindre la valeur contrôlée par l'humidité relative imposée dans l'enceinte, l'air contenu dans le réseau poreux des roches en cours de séchage est à une humidité relative comprise entre 100 % et cette valeur imposée. Lorsqu'il ne reste quasiment plus d'eau liquide dans le réseau, il reste l'eau adsorbée. Cette eau encombre le réseau et peut modifier la diffusion de vapeur d'eau. Étant donnée la faible quantité d'eau adsorbée, on peut supposer qu'elle modifiera peu la diffusion de vapeur d'eau pendant les derniers stades du séchage.

III.3.9 Cinétique d'imbibition capillaire

Au chapitre II.3, la théorie de la capillarité a été abordée. Dans un milieu poreux insaturé où coexistent au moins deux fluides, les tensions capillaires peuvent induire un déplacement de fluide d'un point à un autre du milieu poreux. Il est important d'étudier l'aspect dynamique des phénomènes afin de déterminer les bilans hydriques dans les milieux poreux non saturés,.

Dans des conditions d'humidité atmosphériques (précipitation de pluie, alimentation à partir d'une nappe,...) la cinétique d'imbibition capillaire détermine la quantité d'eau absorbée par une roche, et l'étendue de la zone imbibée, ou position de la frange d'imbibition. Or en conditions naturelles, les phénomènes d'imbibition capillaire et d'évaporation sont couramment simultanés, et l'évaporation sera la plus intense au niveau de la frange d'imbibition séparant la zone du milieu poreux qui est mouillée de la zone sèche. Il est donc important d'être en mesure de localiser cette frange dans l'espace et dans le temps.

Ce chapitre traitera des courbes d'imbibition par l'eau et des coefficients de capillarité.

III.3.9.1 Détermination des coefficients d'imbibition capillaire

Lorsque la base d'une éprouvette de roche poreuse est plongée dans un bain d'eau, la tension capillaire développée permet immédiatement la formation de ménisques et l'ascension du fluide à l'intérieur du milieu poreux. Pour caractériser ce type d'expérience, deux paramètres sont pris en compte (cf. figure III.33):

- ◆ sur la surface externe des échantillons, une frange capillaire est facilement observable. La progression de son déplacement x en fonction du temps t est de la forme :

$$x = B \sqrt{t} \quad (\text{III.23})$$

- ◆ le volume cumulé absorbé peut être connu par l'intermédiaire de la variation de poids, dW . Tant que la frange capillaire n'a pas atteint le sommet, le rapport dW/S , où S est l'aire de la surface par laquelle se fait l'absorption, évolue en fonction du temps suivant la relation suivante :

$$\frac{dW}{S} = A \sqrt{t} \quad (\text{III.24})$$

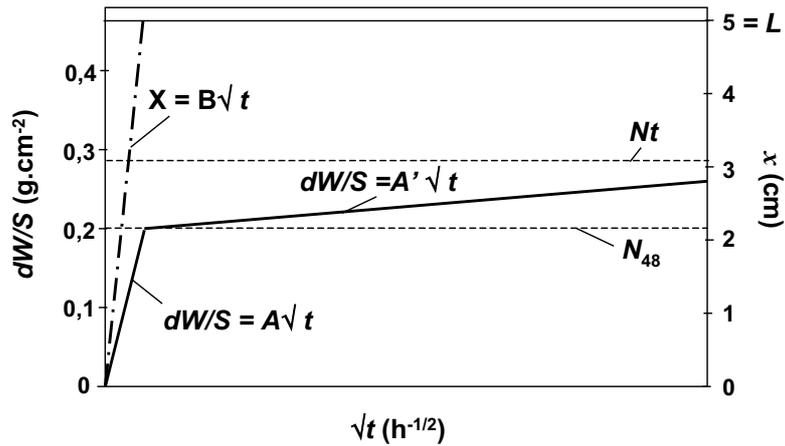


Figure III.33 Cinétique d'imbibition capillaire d'un échantillon homogène

Ces relations expérimentales découlent des relations de WASHBURN (cf. § II.3.4).

$$x = \sqrt{\frac{r \gamma \cos \alpha}{2 \eta} t} \quad (\text{II.37})$$

$$v = \pi r^2 \sqrt{\frac{r \gamma \cos \alpha}{2 \eta} t} \quad (\text{II.38})$$

d'où

$$\frac{dW}{S} = \frac{\pi r^2}{S} \sqrt{\frac{r \gamma \cos \alpha}{2 \eta} t} \quad (\text{III.25})$$

Ces équations ont été établies pour décrire la cinétique d'imbibition capillaire d'un tube capillaire droit, lisse et de rayon constant ; ce modèle n'a, à priori, rien à voir avec une roche. En effet, la structure poreuse d'une roche est constituée d'une succession d'évasements et de rétrécissements, avec de nombreuses interconnexions et une tortuosité élevée. Pourtant, le plus souvent la juxtaposition et la répétition à l'échelle millimétrique, voire micrométrique, de ces évasements et rétrécissements, déterminent des réseaux dont les propriétés peuvent être décrites par ces relations théoriques de cinétique d'imbibition capillaire.

Par analogie entre les équations théoriques (II.37 ; III.25) et les relations empiriques (III.23 ; III.24), les coefficients A et B peuvent être exprimés en fonction d'un rayon capillaire moyen r , qui serait représentatif de l'ensemble du réseau poreux :

$$A = \frac{\pi r^2}{S} \sqrt{\frac{r \gamma \cos \alpha}{2 \eta}} \quad [\text{g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1/2}] \quad (\text{III.26})$$

$$B = \sqrt{\frac{r \gamma \cos \alpha}{2 \eta}} \quad [\text{cm.h}^{-1/2}] \quad (\text{III.27})$$

Ainsi, lorsque l'échantillon de roche placé en condition d'imbibition capillaire est homogène, c'est-à-dire avec un assemblage de pores définissant une maille unitaire qui se répète dans les 3 dimensions de l'espace, la cinétique observée correspond à la figure III.33 (MERTZ, 1991). La migration de la frange capillaire x , en fonction de la racine carrée du temps définit un segment de droite de pente B , tandis que la de prise de poids dW , rapportée à l'unité de surface S , définit un segment de droite de pente A . Dès que la frange capillaire atteint le sommet de l'échantillon ($x = L$), pour une saturation en eau proche de la porosité libre N_{48} , la prise de poids en eau devient beaucoup plus lente, mais reste linéaire en fonction de la racine carrée du temps (figure III.33) :

$$\frac{dW}{S} = A' \sqrt{t} \quad (\text{III.28})$$

Cette prise de poids lente est attribuée à la diffusion des bulles d'air restées piégées dans le réseau poreux à travers l'eau. Elle est contrôlée par la loi de FICK et correspond à la résorption de la porosité piégée (BOUSQUIE, 1979, MERTZ, 1991). Si on laisse évoluer le système, la prise de poids tend progressivement vers la valeur de la porosité totale Nt .

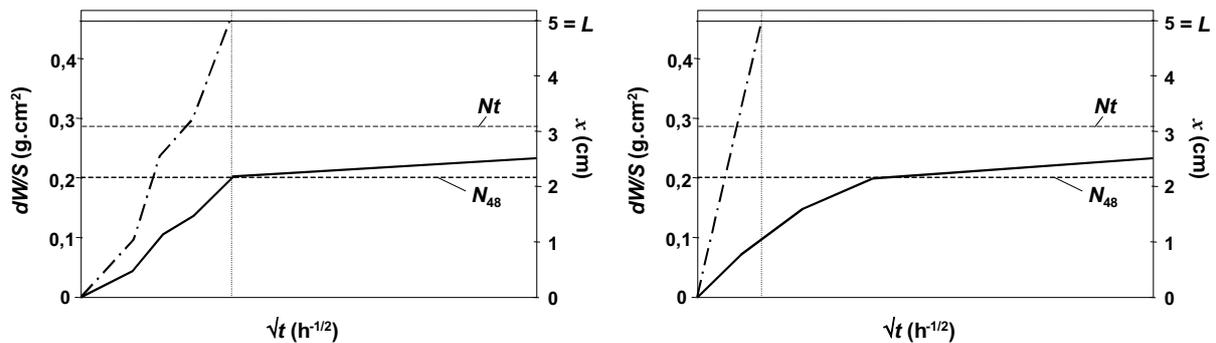


Figure III.34 Cinétiques d'imbibition capillaire d'un échantillon lité (à gauche) et d'un échantillon à texture plurimodale (à droite)

Si les échantillons possèdent des plans de stratification orientés perpendiculairement à la direction de l'imbibition, les courbes de capillarité sont perturbées : l'influence des différents niveaux se traduit par une courbe en escaliers marquant des variations locales de la cinétique d'imbibition (figure III.34, partie gauche). La migration de la frange capillaire et la prise de poids par unité de surface évoluent toutes deux parallèlement suivant des segments de droites de pentes variables.

Si le réseau poreux des éprouvettes imbibées est plurimodal, il apparaît un décalage dans le temps entre la prise de poids et la migration de la frange : la frange humide arrive au sommet de l'éprouvette alors que la porosité libre (N_{48}) n'est pas encore complètement saturée (JEANNETTE et SCHRAMM, 1990). Ce type de courbe est significatif de la présence de plusieurs réseaux poreux "parallèles" dans lesquels l'eau migre avec des cinétiques différentes. Le déplacement de la frange humide reflétant la cinétique du réseau le plus rapide, qui ne correspond pas nécessairement au réseau le plus volumineux, tandis que la prise de poids illustre la cinétique du réseau le plus lent.

III.3.9.2 Mode opératoire

Le mode opératoire est inspiré du protocole de l'essai n° II.6 de la norme RILEM (1978).

Comme pour les mesures de porosité, les éprouvettes sont d'abord séchées dans une étuve à 60 °C jusqu'à stabilisation du poids. Les imbibitions se pratiquent sur les échantillons nus, posés verticalement sur une grille, dans un bac au fond duquel le niveau d'eau distillée est maintenu constant pendant toute la durée de l'expérience (figure III.35). Le bon contact entre l'eau et la base de l'échantillon est assuré par un disque en coton imbibé d'eau ; l'alimentation capillaire est alors assurée par une pellicule d'eau d'environ 1 mm.

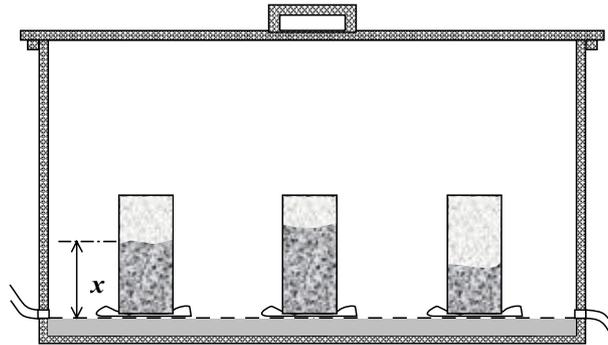


Figure III.35 Dispositif expérimental de l'imbibition capillaire

Le bac ferme hermétiquement, ce qui permet de maintenir une hygrométrie proche de la saturation et d'éviter la superposition de phénomènes d'évaporation. Les variations de température étant capables de perturber la cinétique d'imbibition en modifiant la tension de surface air-eau ainsi que la viscosité de l'eau (MERTZ, 1991), les mesures sont réalisées dans une pièce climatisée à 23 °C. Pour les mêmes raisons, avant l'imbibition, les éprouvettes sorties de l'étuve sont couvertes de papier absorbant et laissées quelques minutes à l'air ambiant, le temps qu'elles soient à l'équilibre.

La hauteur de la frange humide (x) et la prise de poids (dW/S), sont mesurées à intervalles de temps croissants et sont reportées graphiquement en fonction de \sqrt{t} .

Les éprouvettes testées en imbibition sont des cylindres de 4 cm de diamètre et de longueur comprise entre 3 et 8 cm. Les cinétiques d'imbibition des deux matériaux sont rapides, et puisque la cinétique est fonction de la racine carrée du temps, elle est surtout rapide en début d'expérience. Pour établir des coefficients représentatifs de la cinétique, il est nécessaire de faire un nombre de mesures suffisant. Mais plus l'échantillon est court, plus il est difficile d'avoir cette quantité de mesures minimum. C'est pourquoi les imbibitions capillaires n'ont été effectuées que sur des échantillons de longueur supérieure ou égale à 3 cm.

La longueur maximale de 8 cm permet de négliger l'effet gravitaire (MERTZ, 1991).

La valeur de la porosité envahie par l'eau au moment de la rupture de pente de la prise de poids n'est pas toujours égale à N_{48} ; cette valeur a été nommée la porosité capillaire, N_c . Elle est calculée grâce à la formule suivante :

$$N_c = \frac{W_c - W_s}{W_2 - W_1} \times 100 \quad [\%] \quad (\text{III.29})$$

W_c = poids de l'échantillon au moment de la rupture de pente de la prise de poids [g]

III.3.9.3 Résultats

Sur la figure III.36 sont représentés les histogrammes de répartition des valeurs de porosité capillaire. La figure III.37 représente une courbe d'imbibition capillaire type pour la micrite des Lourdines et pour le grès de Fontainebleau. Dans le tableau III.11 sont reportées les valeurs moyennes caractérisant les cinétiques d'imbibition capillaire de ces deux matériaux : A , B , et N_c . Pour comparaison, les valeurs moyennes des porosités à 48 heures et des porosités totales pour les échantillons ayant subi une imbibition capillaire, sont reportées dans ce même tableau.

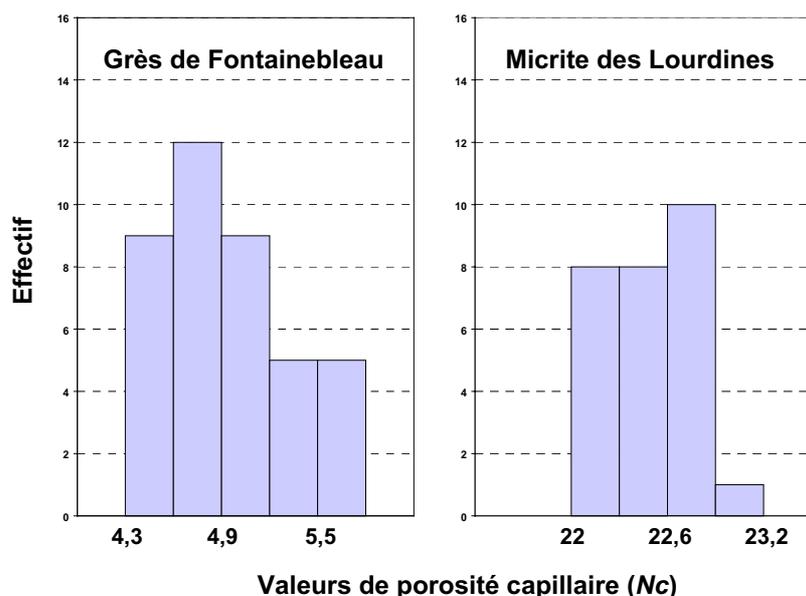


Figure III.36 Histogrammes de répartition des valeurs de porosité capillaire (N_c)

Imbibition capillaire	Grès de Fontainebleau	Micrite des Lourdines
Porosité totale N_t (%)	11,5	26,8
Effectif total	40	27
Porosité à 48 heures N_{48} (%)	5,6	23,5
Porosité capillaire N_c (%)	4,9	22,5
Écart type	0,4	0,3
Coefficient A ($\text{g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1/2}$)	0,513	1,051
Écart type	0,093	0,038
Coefficient B ($\text{cm.h}^{-1/2}$)	12,09	5,36
Écart type	1,52	0,18

Tableau III.11 Résultats des imbibitions capillaires. Pour comparaison : N_{48} = porosité libre occupée en 48 heures ; N_t = pourcentage de volume poreux total

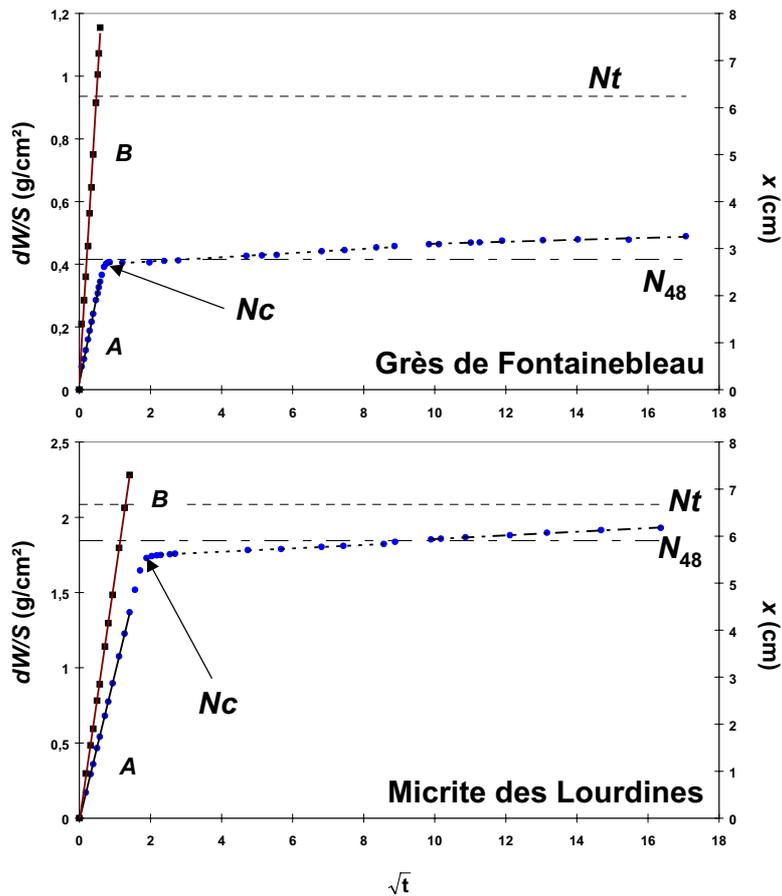


Figure III.37 Cinétiques d'imbibition capillaire types du grès de Fontainebleau et de la micrite des Lourdes. Pour comparaison sont figurées les prises de poids par unité de surface correspondant à la porosité totale (N_t) et à la porosité à 48 heures (N_{48})

III.3.9.3.a Influence de la longueur des éprouvettes

Pour la gamme des longueurs testées les coefficients A et B ne sont pas significativement influencés par la longueur des échantillons : les coefficients des échantillons de 3 cm sont parfaitement comparables à ceux de 8 cm. Les variations observées entre les lots de longueurs différentes sont du même ordre de grandeur que les variations observées à l'intérieur d'un lot de même longueur. Ceci implique que du point de vue des chemins capillaires, les échantillons de micrite et de grès ont le même type de réseau et sont homogènes sur une épaisseur de 3 ou 8 cm.

Ceci confirme les calculs théoriques de MERTZ (1991) : pour un capillaire vertical de $100\ \mu\text{m}$ de rayon, la cinétique d'imbibition capillaire n'est fortement perturbée par la gravité qu'à partir d'une longueur de 8 cm. Or dans le cas des roches, et particulièrement dans le cas de la micrite des Lourdes et du grès de Fontainebleau, le réseau poreux est constitué par une succession d'évasements et de rétrécissements. La tension capillaire étant inversement proportionnelle au rayon (cf. § II.3.3), ces rétrécissements souvent inférieurs au micron, sont le siège de tensions capillaires si importantes que les forces gravitaires y sont négligeables, même pour des longueurs d'échantillon importantes.

Supposons que le réseau poreux puisse être représenté par des capillaires verticaux de rayon égal au rayon seuil déterminé par porosimétrie au mercure. La hauteur d'ascension maximale limitée par la gravité, ou hauteur d'ascension capillaire, h_c , peut être calculée grâce à l'équation de JURIN (II.31) :

$$h_c = \frac{2 \gamma \cos \alpha}{\rho g r} \quad (\text{II.31})$$

En remplaçant r par les valeurs de rayon seuil (0,12 μm pour la micrite et 10,5 μm pour le grès), et chaque constante par sa valeur, les hauteurs capillaires résultantes sont de :

- 122 m pour la micrite des Lourdines ;
- 1,4 m pour le grès de Fontainebleau.

Ceci explique pourquoi la longueur des éprouvettes n'a pas d'effet sur les transferts capillaires pour ces deux roches, à condition bien sûr que ces éprouvettes restent homogènes sur toute la longueur.

Les faibles hétérogénéités de structure poreuse détectées sur les images tomodensitométriques peuvent probablement être retrouvées dans tous les échantillons. Le fait que la longueur ne modifie pas les transferts capillaires montre que ces hétérogénéités ne sont pas suffisamment importantes pour induire une modification des transferts capillaires.

III.3.9.3.b Influence de la structure poreuse

Les figures III.36 et III.37 ainsi que le tableau III.11 montrent que :

- ◆ le réseau poreux de chaque matériau est unimodal et homogène : pour les deux roches, il n'existe qu'une seule famille de pores qui gouverne les transferts capillaires.
- ◆ les coefficients capillaires des deux roches sont relativement différents : pendant un même intervalle de temps, la prise de poids du grès ($A = 0,513 \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1/2}$) est plus faible que celle de la micrite ($A = 1,051 \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1/2}$), tandis que le front capillaire atteint une hauteur plus grande dans le grès ($B = 12,09 \text{ cm.h}^{-1/2}$) que dans la micrite ($B = 5,36 \text{ cm.h}^{-1/2}$). Lors de l'imbibition capillaire d'un réseau constitué de pores de rayons très contrastés, le passage du front d'imbibition des rétrécissements aux évasements provoque un ralentissement du remplissage (cf. § III.3.3). Si les rétrécissements forment un réseau continu parfaitement connecté permettant le contournement des macropores, le fluide le moins mouillant pourra être facilement piégé dans ces évasements, comme dans le grès où les macropores, nombreux, sont toujours facilement contournés par les rétrécissements. Il en résulte une cinétique de prise poids lente, résultant d'un grand piégeage d'air, et une cinétique de migration de la frange capillaire rapide. Par contre, dans la micrite, tous les pores étant de rayon équivalent, le piégeage est très faible, et la migration du front capillaire se fait dans tous les pores en même temps, d'où une cinétique de montée de la frange plus lente que dans le grès et une cinétique de prise de poids plus rapide.
- ◆ les valeurs de N_c sont toujours inférieures aux valeurs de N_{48} pour les deux matériaux mais restent néanmoins du même ordre de grandeur : la différence est de l'ordre de 1 % pour la micrite et de 0,7 % pour le grès. Cette faible différence implique que le réseau poreux occupé dans l'un et l'autre cas sont équivalents : il s'agit de la porosité librement accessible. L'écart entre les valeurs de N_c et de N_{48} s'explique par les conditions expérimentales : par définition, N_c est relevée avant que la diffusion de l'air dans l'eau n'ait lieu, c'est à dire lorsque la frange capillaire atteint le sommet de l'échantillon. Par contre, lors d'une imbibition en 48 heures, cette diffusion a le temps de compléter le remplissage du réseau. Les valeurs N_c rapportées aux valeurs de porosité totale N_t , indiquent qu'au moment où la frange capillaire atteint le sommet, le pourcentage de volume poreux occupé est de 84 % dans la micrite contre seulement 44 % dans le grès.

III.3.9.4 Conclusion partielle

Les cinétiques d'imbibition de la micrite des Lourdines et du grès de Fontainebleau sont régulières, ce qui témoigne de réseaux poreux homogènes. Cependant, les structures de porosité très différentes entre ces deux types de roches induisent des transferts capillaires très différents. Le réseau de la micrite, constitué d'une succession de pores bien connectés et du même ordre de grandeur, permet de remplir la majorité du volume poreux par imbibition capillaire. Dans le réseau du grès, formé de macropores reliés entre eux par des accès étroits très bien connectés, les grands contrastes de rayons entre évasements et rétrécissements, favorisent la circulation de l'eau dans le réseau constitué des rétrécissements induisant un piégeage de l'air important dans les évasements.

Pour les hauteurs d'échantillon testées (3 à 8 cm), les cinétiques d'imbibition capillaire ne sont pas perturbées, et sont comparables d'un échantillon à l'autre.

Les deux réseaux ont donc une "efficacité capillaire" de nature différente : la micrite a une efficacité "volumique" (elle se remplit beaucoup par imbibition capillaire), alors que le grès possède une efficacité de transfert (il transmet très rapidement les fluides par capillarité).

Il est probable que lors du séchage, la rupture de continuité hydrique de part et d'autre des échantillons, c'est à dire l'interruption des transferts capillaires, se fera pour une quantité d'eau résiduelle supérieure dans la micrite que dans le grès.

III.3.10 Perméabilité

La perméabilité permet de décrire la facilité avec laquelle un fluide dit "newtonien" (à écoulement laminaire non turbulent) sous pression peut circuler et traverser un milieu poreux. Ce qui implique un milieu totalement saturé en ce fluide.

La perméabilité caractérise la capacité d'un matériau poreux à se laisser traverser par un fluide, lorsqu'une pression extérieure est appliquée sur ce fluide, et lorsque le volume poreux est totalement saturé par ce fluide. Ce n'est pas une propriété qui interviendra directement dans les expériences de séchage, puisque dans ce cas les transferts ne sont plus monophasiques : au fur et à mesure de l'évaporation de l'eau contenue dans le milieu poreux, le réseau se désature en eau liquide, et un régime polyphasique faisant intervenir l'eau liquide, l'eau gazeuse et l'air, se met en place.

La perméabilité est néanmoins importante pour nous, non seulement parce qu'elle permet de caractériser la porosité suivant une approche différente de toutes celles déjà énoncées, mais aussi parce qu'elle permet de calculer la conductivité hydraulique (cf. chapitre III.4), propriété non plus intrinsèque, mais dépendante de la structure du réseau, de la nature des fluides, et de la saturation en ces fluides.

III.3.10.1 Principe, rappels théoriques

La notion de perméabilité a été définie par DARCY en 1858, dans le cas particulier de l'eau, dans son article intitulé "Les Fontaines de la Ville de Dijon". Il y rapporte son expérience de mesure du débit d'un fluide recueilli après percolation à travers une colonne de sable. Il montre que le débit par unité de surface est proportionnel d'une part à la charge dans le corps poreux et d'autre part à une caractéristique intrinsèque du milieu, notée k . La loi de DARCY a ensuite été généralisée à d'autres fluides newtoniens par l'introduction de la notion de viscosité dynamique, η , telle que :

$$Q = \frac{k}{\eta} S \frac{\Delta P}{L} \quad (\text{III.30})$$

- Q = débit volumique de fluide [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]
 k = perméabilité spécifique du réseau poreux [m^2]
 η = viscosité dynamique du fluide [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
 ΔP = gradient de pression ($P_{\text{amont}} - P_{\text{aval}}$) [$\text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$]
 L = longueur de l'échantillon traversé [m]
 S = section traversée par le fluide [m^2]

On peut définir la conductivité hydraulique K [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$], comme étant égale à :

$$K = k \frac{\rho g}{\eta} \quad (\text{III.31})$$

- ρ = masse volumique du fluide [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
 g = accélération de la pesanteur [$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$]

La perméabilité, k , a la dimension d'une surface : il s'agit d'une "section efficace". L'unité imposée par le système international est le m^2 . Pour les roches, l'unité employée est le darcy [D] qui correspond à la perméabilité d'un milieu laissant passer 1 cm^3 par seconde d'un fluide dont la viscosité dynamique est de 1 centipoise, sous l'effet d'un gradient de pression de 1 atmosphère par centimètre à travers une section de 1 cm^2 (MONICARD, 1975).

$$1 \text{ darcy} = 0,9869 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2.$$

La loi de DARCY est soumise à certaines restrictions :

- ◆ elle n'est valable que pour un écoulement en régime monophasique, c'est-à-dire dans le cas du transfert d'un seul fluide ou de plusieurs fluides parfaitement miscibles. Cette loi ne pourra donc pas être appliquée dans le cas où l'on aurait présence, par exemple, à la fois d'eau liquide et gazeuse comme c'est le cas lors du séchage d'un milieu poreux ;
- ◆ elle est limitée aux écoulements parfaitement laminaires, c'est-à-dire aux écoulements dont le flux est unidirectionnel en tout point de réseau poreux ;
- ◆ enfin, elle ne peut s'appliquer à des systèmes dans lesquels se produisent des interactions physico-chimiques entre le solide et le fluide (dissolution du solide, adsorption du fluide, ...), qui peuvent modifier la géométrie du réseau ou favoriser un autre type d'écoulement.

Dans cette étude, les mesures de perméabilités ont été effectuées à l'aide d'azote gazeux.

III.3.10.2 Limites et conditions d'application de la loi de DARCY

III.3.10.2.a Cas des faibles pressions : l'effet KLINKENBERG

Contrairement à ce qui se passe lors de l'écoulement d'un liquide dans un tube, la vitesse d'écoulement d'un gaz n'est pas nulle le long des parois (MONICARD, 1975). Pour des pressions voisines de la pression atmosphérique, des chocs ont lieu d'une part entre les molécules elles-mêmes, et d'autre part entre les molécules et les parois du tube. Les collisions sur les parois sont d'autant plus importantes que le libre parcours moyen des molécules est du

même ordre de grandeur que la taille des pores (DULLIEN, 1979). Or quand la pression diminue, le libre parcours moyen des molécules augmente considérablement et par conséquent les chocs entre les molécules tendent à devenir négligeables par rapport aux chocs contre les parois. Ce phénomène, déjà énoncé au chapitre II.1.2.2, est appelé régime moléculaire ou écoulement de KNUDSEN (KNUDSEN, 1909). Ce type de flux se produit pour des rapports "libre parcours moyen / rayon des pores" inférieurs à 0,1. L'application de la loi de DARCY devient alors discutable : l'écoulement n'est plus laminaire.

KLINKENBERG (1941) a transposé cette problématique au cas des milieux poreux et a établi une relation permettant de quantifier l'influence de ce phénomène sur la perméabilité mesurée. La relation qu'il propose est la suivante :

$$k_g = k_l \left(1 + \frac{\beta}{P_F}\right) \quad (\text{III.32})$$

- k_g = perméabilité apparente (mesurée avec un gaz)
- k_l = perméabilité réelle (mesurée avec un liquide)
- β = constante de KLINKENBERG, propre à une roche
- P_F = pression fluide moyenne $((P_{\text{amont}} + P_{\text{aval}})/2)$

RIEPE et al. (1983) proposent une méthode graphique pour déterminer la perméabilité vraie, k_l , et la constante β : la perméabilité mesurée, k_g , est reportée en fonction de $1/P_F$. La perméabilité k_l correspond alors à l'ordonnée à l'origine de cette fonction. La constante β est :

$$\beta = \frac{\text{pente}}{k_l}$$

Sur l'ensemble des mesures qui seront présentées plus loin, cette correction n'a pas été effectuée. En effet, les variations de P_F n'introduisent pas de différences notables et systématiques sur la perméabilité des matériaux étudiés, de sorte que la pente de la représentation graphique de la relation $k_g = f(1/P_F)$ est nulle. Ceci traduit un écoulement de KNUDSEN négligeable, et on peut considérer que la perméabilité mesurée au gaz est égale à la perméabilité réelle ou perméabilité intrinsèque.

III.3.10.2.b Cas des fortes pressions

Quand la vitesse d'écoulement d'un fluide dans un conduit atteint une valeur critique, la nature physique des écoulements change. En mécanique des fluides, on distingue deux types principaux : laminaire et turbulent. Lors d'un écoulement laminaire, les particules fluides se déplacent dans une même direction, avec une vitesse constante suivant des filets ou des lignes de courant continus : la fonction de vitesse décrit une parabole, et suit l'équation de POISEUILLE (équation II.33). Si l'écoulement est turbulent, au contraire, la vitesse des particules est totalement irrégulière et leur mouvement est aléatoire, ce qui rend incorrecte l'application de la loi de DARCY.

Au cours des mesures de perméabilité, le régime d'écoulement laminaire doit être constamment maintenu. Ce régime d'écoulement est en général associé à de faibles vitesses du fluide et donc de faibles gradients de pression.

En hydrodynamique, la distinction entre les écoulements laminaires et turbulents se fait grâce au nombre de REYNOLDS, Re , qui quantifie le rapport entre l'énergie cinétique du fluide en mouvement et son énergie visqueuse. Dans le cas d'un écoulement dans un tube cylindrique à paroi lisse, le passage d'un régime laminaire à un régime turbulent se fait pour $Re = 2000$ (régime laminaire $< Re = 2000 <$ régime turbulent). Dans le milieu poreux d'une roche, constitué par des conduits rugueux et tortueux dont la géométrie peut être définie comme une suite d'étranglements et d'évasements, les conditions pour maintenir un régime laminaire sont plus sévères. L'écoulement sera considéré laminaire si l'énergie cinétique du fluide est négligeable par rapport à son énergie visqueuse, c'est à dire pour des Re très inférieurs à 1 (YALE, 1984 ; GUEGUEN et PALCIAUSKAS, 1992). Les mesures de perméabilité dans les roches ne sont donc valables que si $Re < 1$.

Pour un écoulement à travers un réseau poreux, Re se calcule de la manière suivante :

$$Re = \frac{\rho \bar{v} \sqrt{k}}{\eta N_t} \quad (\text{III.33})$$

où
$$\bar{v} = \frac{k \Delta P}{\eta \Delta L} \quad (\text{III.34})$$

- k = perméabilité [m^2]
- N_t = porosité totale [%]
- ρ = masse volumique du fluide [$\rho_{\text{N}_2} = 1,293 \text{ kg.m}^{-3}$]
- η = viscosité dynamique du fluide [$\eta_{\text{N}_2} = 17,6.10^{-6} \text{ Pl}$
1 Pl (Poiseuille) = 1 Pa.s = 1 $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$]
- \bar{v} = vitesse moyenne d'écoulement [m.s^{-1}]

Pour un échantillon donné, la porosité totale N_t et la longueur L étant constantes, c'est en contrôlant le gradient de pression ΔP que l'on fait en sorte de respecter la condition :

$$Re \ll 1 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\Delta P}{\Delta L} \ll \frac{\eta^2 N_t}{\rho K \sqrt{K}}$$

III.3.10.3 Mode opératoire

Les mesures ont été réalisées sur le perméamètre à charge constante construit au laboratoire de pétrophysique du Centre de Géochimie de la Surface de Strasbourg, utilisant de l'azote (MERTZ, 1991). Cet appareil est composé principalement d'une cellule de HASSLER, dans laquelle on place l'éprouvette à analyser (figure III.38). Cette éprouvette préalablement séchée dans une étuve à 60 °C, est revêtue d'un manchon de Néoprène suffisamment souple pour une adhésion parfaite contre la surface de l'échantillon. Ce manchon permet l'application d'une pression de confinement latérale (P_{conf}), de sorte que le fluide injecté ne circule pas entre les parois de la cellule et de l'échantillon.

Le fluide injecté par la section supérieure avec une pression P_{amont} , traverse l'éprouvette et ressort à la base avec une pression P_{aval} ; simultanément, une pression de confinement, P_{conf} , supérieure à la pression fluide, P_F , est appliquée latéralement autour du manchon de Néoprène. Le débit d'azote, Q , est mesuré au moyen d'un débitmètre à flotteur permettant de couvrir une large gamme de valeurs (4.10^{-8} à $1.10^{-3} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$).

Les travaux de WALLS et NUR (1979), MERTZ (1991), DAVID (1991), RIEPE et al. (1983), ou bien encore de BERNABE (1995), ont montré que les perméabilités de différentes roches ne peuvent être comparées que si elles ont été mesurées dans les mêmes conditions expérimentales, parce que la perméabilité est notamment très sensible aux pressions appliquées.

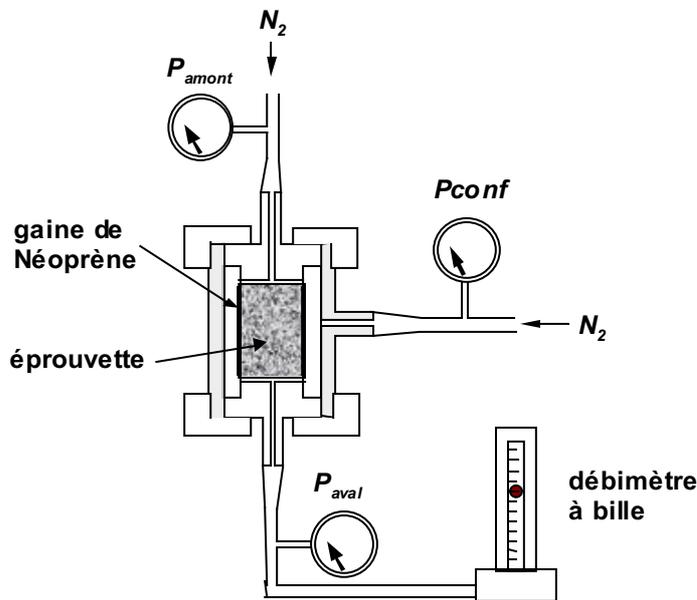


Figure III.38 Schéma du perméamètre à charge constante. P_{conf} = pression confinante ; P_{aval} et P_{amont} = pressions fluide.

III.3.10.4 Résultats

Les conditions expérimentales et les résultats des mesures de perméabilité effectuées sur le grès de Fontainebleau et la micrite des Lourdines sont reportés dans le tableau III.12.

Pour chaque matériau, les mesures de perméabilité ont été effectuées sur des éprouvettes de 4 cm de diamètre, et de 4 hauteurs différentes : 1,5 cm ; 3 cm ; 4,5 cm ; 5,5 cm.

Les pressions effectives utilisées ($P_{conf} - (P_{amont} - P_{aval})$) sont comprises entre 0,8 et 6,9 bars pour le grès et entre 1,4 et 6,95 bars pour la micrite ; les nombres de REYNOLDS, sont compris entre $2,7 \cdot 10^{-2}$ et $2 \cdot 10^{-1}$ pour le grès et entre $7 \cdot 10^{-5}$ et $9 \cdot 10^{-2}$ pour la micrite. Pour les deux matériaux, les mesures ont donc été réalisées dans des conditions expérimentales aussi proches que possibles, afin de pouvoir comparer les résultats. On note toutefois que les nombres Re du grès sont en moyenne 20 fois supérieurs à ceux obtenus lors des mesures sur la micrite : le grès étant beaucoup plus perméable que la micrite, pour une même pression effective appliquée, le débit du fluide traversant le grès est largement supérieur à celui qui traverse la micrite. Ainsi, toutes conditions égales par ailleurs, l'écoulement de l'azote à travers le grès est "moins" laminaire que dans la micrite. Néanmoins, les nombres de REYNOLDS étant toujours inférieurs à 1, nous admettrons que la loi de DARCY est toujours applicable.

Dans les conditions expérimentales énoncées précédemment, la perméabilité du grès de Fontainebleau est de l'ordre de 206 mD, et celle de la micrite des Lourdines est de l'ordre de 7 mD. Les valeurs obtenues pour les 4 longueurs d'échantillon sont toutes du même ordre de grandeur. Aucun effet de volume n'est donc détectable, tout du moins pour des longueurs comprises entre 1,5 et 5,5 cm, que ce soit pour le grès ou pour la micrite. De plus, pour les

deux roches, des mesures répétées sur une même éprouvette, dans un sens, puis dans l'autre, ont montré que le résultat obtenu pour un échantillon est indépendant de son orientation. Ces matériaux sont donc tout aussi homogènes du point de vue perméabilité, que du point de vue des propriétés précédemment déterminées

Ces résultats sont en relation avec la taille des pores (THOMPSON et al., 1987) : pendant les mesures de perméabilité l'écoulement est régi par la loi de POISEUILLE (équation II.33). D'après cette relation, le débit, et par conséquent la perméabilité, seront d'autant plus grands que le rayon moyen des pores, r , sera important.

Suite aux diverses observations microscopiques et aux résultats de la porosimétrie au mercure, il est logique que le grès ait une perméabilité beaucoup plus forte que celle de la micrite.

	Grès de Fontainebleau	Micrite des Lourdines
Échantillons analysés	6	6
Analyses par éch.	34	39
k moyenne (mD)	206	7
Écart type	56	3
k min (mD)	46	0,3
k max (mD)	491	20
Re moyen	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
Re min	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$
Re max	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$9,0 \cdot 10^{-2}$
P_{conf} min (bars)	1,5	1,5
P_{conf} max (bars)	7	7
P_{amont} min (bars)	1	1
P_{amont} max (bars)	6,9	6,9
P_{aval} min (bars)	0,9	0,3
P_{aval} max (bars)	6,85	6,8

Tableau III.12 Résultats des mesures de perméabilités. k = perméabilité, Re = nombre de REYNOLDS, P_{conf} = pression confinante, P_{amont} = pression fluide en amont, P_{aval} = pression fluide en aval.

III.3.11 Diffusivité

III.3.11.1 Principe

La diffusion et les équations qui la décrivent ont été détaillées au chapitre II.1. La diffusion de vapeur d'eau à travers un réseau poreux a été plus particulièrement analysée au paragraphe II.1.2. Comme nous l'avons dit dans ce chapitre, la diffusion de KNUDSEN sera négligée.

Si la diffusion moléculaire est considérée comme prépondérante, les processus de diffusion peuvent être décrits par la loi de FICK modifiée par DE GROOT et MAZUR (1962) et DE VRIES et KRUGER (1967) :

$$q_v = -0,217 \frac{Pr}{Patm} \frac{18}{RT} \left(\frac{T}{273,15} \right)^{1,88} \frac{Patm}{p_a} \frac{dp_v}{dx} \quad (\text{II.6})$$

Dans cette équation, le coefficient de diffusion tient compte du fait que la diffusion de la vapeur d'eau a lieu dans un mélange "air + vapeur d'eau", et non pas dans l'air pur. Cette diffusion est appelée "diffusivité" (HOUDAILLE, 1895). Par contre, le coefficient de diffusivité de l'équation II.6 ne prend pas en compte la porosité du milieu considéré. Or, il est probable que la diffusion à travers une certaine épaisseur de matériau est d'autant moins rapide que la tortuosité de ce matériau est importante. D'autre part, les propriétés hygroscopiques des matériaux peuvent avoir un impact sur la diffusivité : les couches d'eau adsorbées et l'eau de condensation capillaire encombrant le réseau et perturbent le processus de diffusivité (ROSE, 1963, DE VRIES et KRUGER, 1967 ; RADJY, 1974 ; QUENARD ET SALLEE, 1992).

Au cours du séchage, l'eau liquide disparaît progressivement, laissant place à : 1. l'eau condensée localisée dans les rétrécissements vérifiant la loi de KELVIN, 2. l'eau adsorbée aux parois et 3. la vapeur d'eau circulant dans le réseau. La diffusivité de la vapeur d'eau dans le réseau poreux, au cours du processus de séchage, sera donc influencée par la tortuosité propre au réseau, mais aussi par les films d'adsorption et les ménisques de condensation capillaire. Le coefficient de diffusivité devrait donc prendre en compte ces divers facteurs.

En se basant sur des données expérimentales et sur celles qui ont été trouvées dans la littérature, on calculera un coefficient de diffusion fonction de la structure porale de chaque matériau.

La méthode expérimentale mise en œuvre pour effectuer cette approche est similaire à la méthode dite "méthode de la coupelle" utilisée pour mesurer la perméabilité à la vapeur (QUENARD, 1989) ou bien encore à l'essai n°II.2 de la norme RILEM (1978).

Le principe de cette méthode consiste à placer un échantillon entre deux ambiances à humidité relative contrôlée par des solutions salines ; le gradient ainsi créé détermine un flux de vapeur. Après une phase transitoire de stabilisation de l'échantillon, la phase à régime permanent est atteinte. Le flux de vapeur est alors constant, et la détermination de la perméabilité à la vapeur et/ou celle d'un coefficient de diffusion est possible.

Le coefficient de conductivité de vapeur d'eau quant à lui est trouvé d'après l'équation suivante (HOUDAILLE, 1895) :

$$q_v = -\delta \frac{\Delta P_v}{e} \quad (\text{III.35})$$

q_v = flux [kg.m⁻².s⁻¹]

$\Delta P_v / e$ = gradient de pression de vapeur de part et d'autre de l'échantillon d'épaisseur e , [Pa.m⁻¹ = kg.s⁻².m⁻²]

δ = coefficient de diffusion, [s²]

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure III.39 : une éprouvette de matériau d'épaisseur e est sertie dans la partie supérieure d'une cellule de mesure. La base de l'échantillon se trouve ainsi en contact avec l'humidité relative HR_2 , contrôlée par la saumure située dans la cellule, tandis que le sommet de l'échantillon est en contact avec l'humidité relative HR_1 , contrôlée par une seconde saumure située dans l'enceinte contenant la cellule.

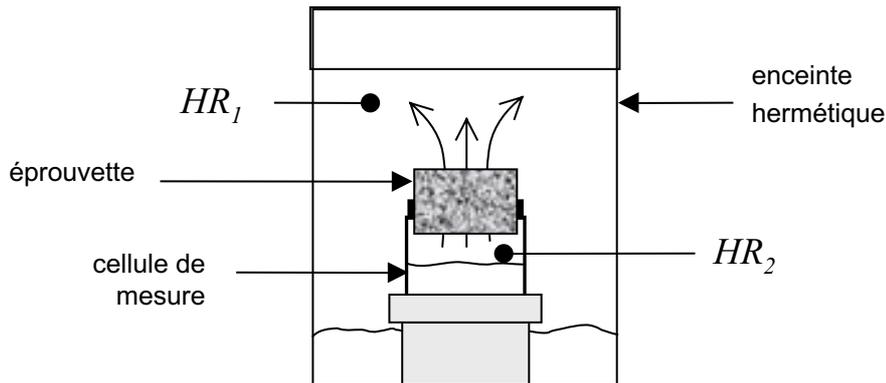


Figure III.39 Dispositif utilisé pour les mesures de coefficient de diffusivité.

Nous avons choisi de fixer $HR_2 > HR_1$. En régime stationnaire, la quantité de vapeur qui circule par unités de temps et de surface à travers l'éprouvette, est égale à la quantité passant de la cellule (HR_2) à l'enceinte (HR_1). Le flux de vapeur peut s'écrire :

$$q_v = -\delta \frac{P_{v_2} - P_{v_1}}{e} \quad (\text{III.36})$$

où P_{v_1} est la pression de vapeur dans l'enceinte hermétique et P_{v_2} , la pression de vapeur dans la cellule de mesure. Elles sont égales à :

$$P_{v_1} \text{ (kPa)} = HR_1 \times 2,985 \quad \text{et} \quad P_{v_2} \text{ (kPa)} = HR_2 \times 2,985$$

2,985 kPa = valeur de la pression de vapeur saturante à 24 °C

En début d'expérience, il existe une phase transitoire de mise à l'équilibre de l'échantillon, correspondant à l'adsorption de vapeur d'eau sur les parois internes de l'échantillon. La phase à régime permanent, avec un flux de vapeur constant, est atteinte au bout d'un temps t , variable suivant la nature du matériau et suivant l'épaisseur de l'échantillon. Cette phase doit être atteinte pour que la détermination de la perméabilité à la vapeur et/ou la détermination d'un coefficient de diffusion soient possibles. Le coefficient de diffusion correspond alors à un réseau poreux déjà encombré par l'eau adsorbée aux parois internes.

III.3.11.2 Mode opératoire

Ces expériences de diffusivité ont été réalisées sur les lots d'éprouvettes cylindriques de 4 cm de diamètre ayant subi les tests d'adsorption. Leur épaisseur e étant variable (1,5 cm, 3 cm, 4,5 cm, 5,5 cm et 8 cm) l'influence de la longueur des échantillons sur le coefficient de diffusivité a pu être estimée.

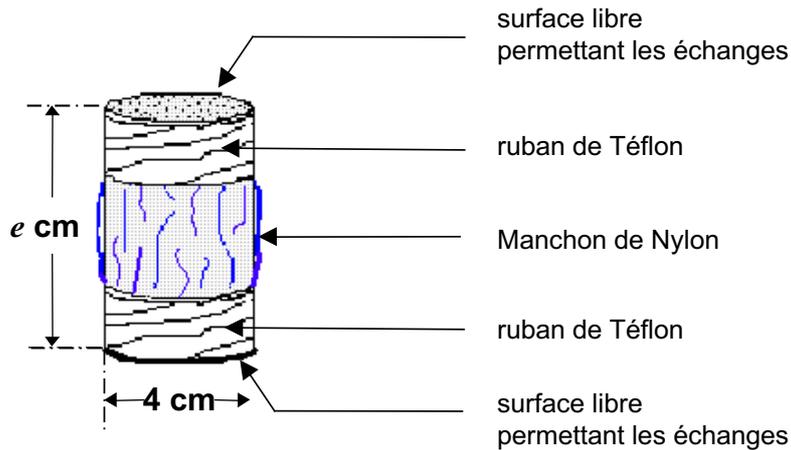


Figure III.40 Éprouvette de roche préparée pour un test de diffusivité (e est compris entre 1,5 et 8 cm)

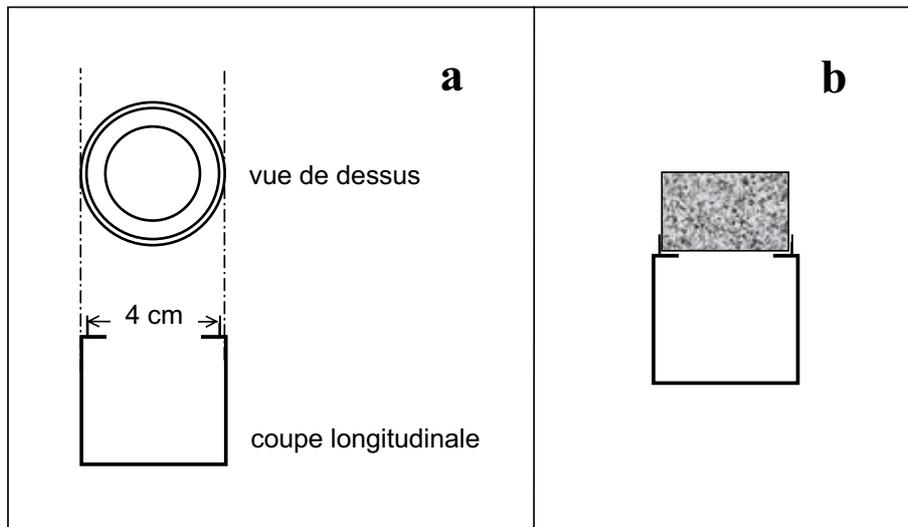


Figure III.41 Représentation schématique du gobelet en verre permettant les mesures de diffusivité ; a. coupe longitudinale et vue de dessus ; b. coupe montrant l'échantillon en place sur le gobelet.

Après séchage à 60 °C les échantillons sont rapidement emballés dans un manchon en Nylon, de sorte que les deux faces parallèles permettent une libre circulation de l'air et de la vapeur d'eau (figure III.40). L'ensemble "échantillon + manchon" est placé dans une enceinte de séchage contenant du silicagel pour éliminer l'eau adsorbée dans l'échantillon ou dans le manchon. Dès que le poids est stable, l'éprouvette cylindrique emballée est ajustée sur un gobelet en verre de forme circulaire dont le col présente un rebord interne horizontal et plat, conçu spécialement pour soutenir un échantillon de 4 cm de diamètre (figure III.41). Ce gobelet a été au préalable à moitié rempli d'une saumure contrôlant une humidité relative HR_2 . Lorsque l'échantillon est en place, l'étanchéité est assurée par un joint amovible façonné dans du mastic de bourrage. L'ensemble est placé dans une enceinte hermétique, dans laquelle

une seconde saumure contrôle l'humidité relative HR_1 . Enfin, le tout est placé en chambre climatique thermostatée à 23°C.

Pratiquement, l'ensemble "échantillon emballé + gobelet + saumure" est pesé une première fois avant d'être placé dans l'enceinte hermétique, soit W_0 ce poids. Puis, une fois par jour, cet ensemble est sorti de la boîte hermétique afin de mesurer son poids, W . Comme pour les tests d'adsorption, toutes les précautions sont prises pour que la pesée induise le moins de perturbation possible dans le système. Les pesées sont effectuées une fois par jour pendant une dizaine de jours.

La variation du poids est reportée graphiquement en fonction du temps. La pente de la droite obtenue correspond à q_v , la densité de flux de vapeur des relations III.35 et III.36. A partir de ces valeurs expérimentales, les coefficients de diffusivité de vapeur d'eau sont calculés de la façon suivante :

$$\delta = q_v \frac{e}{Pv_2 - Pv_1} \quad (\text{III.37})$$

Pour chaque essai de diffusivité effectué, l'humidité relative de l'enceinte, HR_1 , a été fixée à 33 %, tandis que l'humidité relative HR_2 , à l'intérieur des cellules de mesure, variait entre 55 % et 99 %. Les diverses humidités relatives imposées sont reportées dans le tableau III.13. Toutes les valeurs d'humidité relative ont été vérifiées à l'aide d'un hygromètre du type TESTO.

HR_2 (%)	Contrôleur d'HR	Pv_2 (kPa)	ΔP (kPa)	ΔHR (%)
99	H ₂ O liquide	2,955	1,970	66
97	K ₂ SO ₄	2,895	1,910	64
75	NaCl	2,239	1,254	42
54	Na ₂ Cr ₂ O ₇ , 2H ₂ O	1,612	0,627	21
$HR_1 = 33\%$ (MgCl₂, 6H₂O) => $Pv_1 = 0,985$ kPa				

Tableau III.13 Humidités relatives (HR) imposées aux cours des divers essais de diffusivité
 HR_1 : enceinte hermétique = constante ; HR_2 : cellule de mesure ; $\Delta P = Pv_2 - Pv_1$

La première pesée a été effectuée au minimum 15 heures après le début des expériences. Ce temps n'a pas permis de mettre en évidence la phase de mise à l'équilibre, qui doit être courte. Si les premières pesées n'ont pas été effectuées pour un intervalle de temps plus réduit, c'était pour ne pas perturber le système en ouvrant l'enceinte trop fréquemment. Pour la même raison, les intervalles de temps entre deux pesées successives sont en général de 24h.

III.3.11.3 Résultats

On remarque, sur l'exemple de cinétique obtenue pendant les expériences de diffusivité (figure III.42), que la perte de poids est parfaitement constante pendant toute l'expérience. Les coefficients de régression sont toujours très proches de 1.

Tous les flux et des coefficients de diffusivité sont reportés dans le tableau III.14. La figure III.43 représente les valeurs des flux obtenues pour chaque épaisseur d'échantillon et pour une différence d'humidité relative de part d'autre des éprouvettes.

		Grès de Fontainebleau		Micrite des Lourdines	
Longueur (cm)	ΔHR (%)	$q_v \times 10^{-7}$ (kg.m ⁻² .s ⁻¹)	$\delta \times 10^{-9}$ (s)	$q_v \times 10^{-7}$ (kg.m ⁻² .s ⁻¹)	$\delta \times 10^{-9}$ (s)
1,5	21	3,33	7,96	6,32	15,1
	42	6,66	7,96	11,6	13,9
	64	10,1	7,96	18,6	14,6
	66	10,6	8,08	20,0	15,2
3	21	1,47	7,01	1,68	8,07
	42	3,60	8,62	7,19	17,2
	64	5,89	9,25	11,2	17,7
	66	4,54	6,92	12,5	19,0
4,5	21	2,06	14,8	2,88	20,7
	42	2,87	10,3	5,36	19,2
	64	3,83	9,02	10,4	24,4
	66	3,79	8,66	9,76	22,3
5,5	21	1,57	13,8	3,21	28,2
	42	1,73	7,57	5,18	22,7
	64	3,82	11,0	7,20	20,7
	66	3,95	11,0	9,10	25,4
8	21	1,46	18,6	1,69	21,5
	42	2,65	16,9	5,04	32,2
	64	3,61	15,1	5,76	24,1
	66	4,29	17,4	5,44	22,1

Tableau III.14 Valeur des flux (q_v) et des coefficients de diffusivité expérimentaux (δ) obtenus pour 5 hauteurs d'éprouvette et 4 gradients d'humidité relative.

III.3.11.3.a Influence de la structure poreuse

Les relations existant entre q_v et e , quelle que soit l'épaisseur, sont du même type pour les deux matériaux. Mais elles n'ont pas la même intensité : pour une même différence d'épaisseur, et une même différence d'humidité relative de part et d'autre des éprouvettes, le flux est toujours plus important à travers la micrite. Cette tendance est d'autant plus nette que la différence d'humidité relative imposée est grande (cf. figure III.43).

Quant au coefficient de diffusivité, il est toujours plus important pour les échantillons de micrite, quelle que soit leur épaisseur.

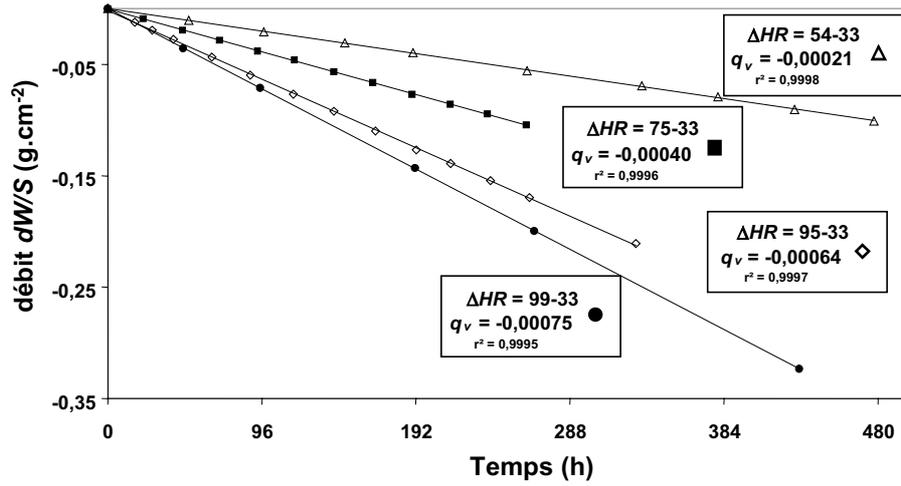


Figure III.42 Exemples de cinétiques de diffusivité micrite des Lourdines, $e = 1,5$ cm (les flux sont exprimés en $g.cm^{-2}.h^{-1}$)

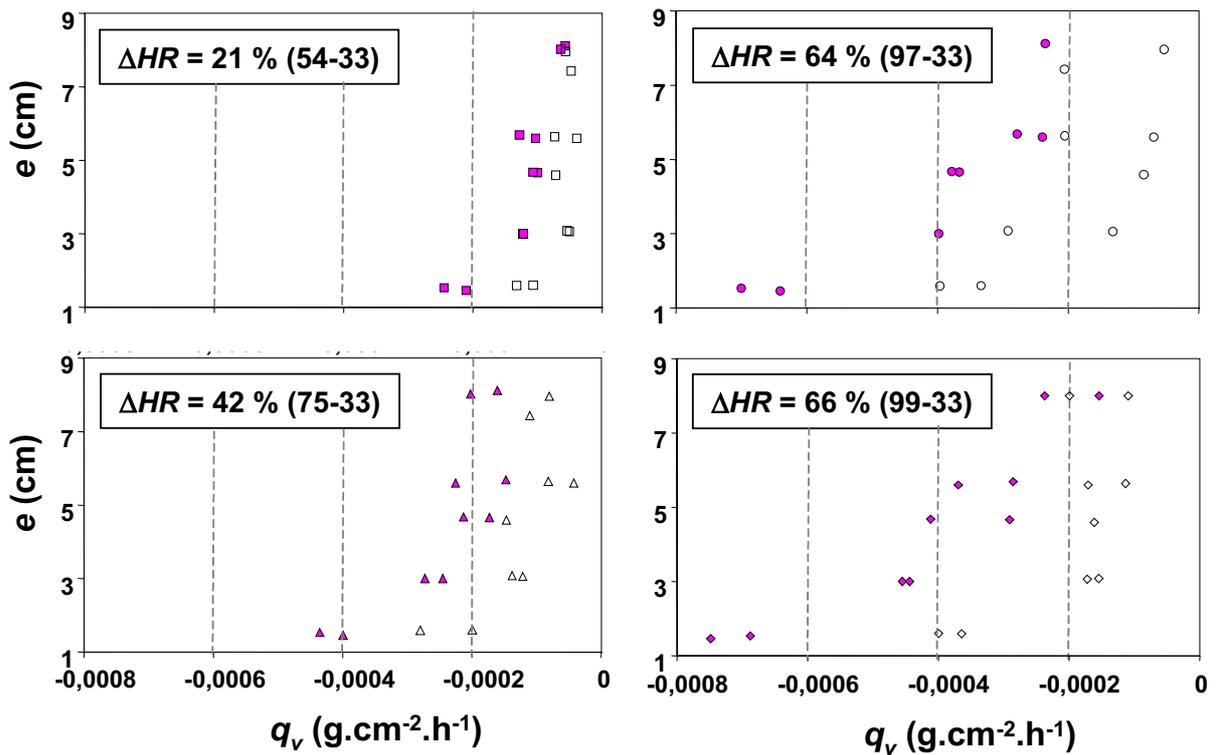


Figure III.43 Représentation des flux de diffusivité en fonction de l'épaisseur des échantillons, pour une différence d'humidité relative donnée, de part et d'autre des échantillons. Symboles pleins = micrite des Lourdines ; symboles vides = grès de Fontainebleau

III.3.11.3.b Influence de la longueur des éprouvettes

Contrairement à ce qui a été observé pour les propriétés pétrophysiques étudiées jusqu'ici, la longueur de l'échantillon a une influence sur le processus de diffusivité de la vapeur d'eau à travers le réseau poreux des roches (tableau III.14 et figure III.43). Pour une même différence d'humidité relative de part et d'autre des éprouvettes le flux présente une tendance à la diminution lorsque l'épaisseur e augmente, pour les épaisseurs comprises entre 8 et 3 cm. Les valeurs de q_v mesurées pour les longueurs de 1,5 cm sont toujours beaucoup plus élevées que celles des autres épaisseurs, et ceci est plus marqué pour la micrite que pour le grès.

Le coefficient de diffusivité, quant à lui, pour une même différence d'humidité relative tend aussi à augmenter avec l'épaisseur e .

III.3.11.3.c Influence du gradient d'humidité relative

Les relations observées entre le flux et l'épaisseur sont modifiées par le gradient d'humidité relative imposé : pour une même longueur, la variation de flux associée est d'autant plus grande que la différence d'humidité relative de part et d'autre de l'échantillon est plus importante. Il en va de même des valeurs de flux mesurées sur les éprouvettes de 1,5 cm. Donc pour une même épaisseur, lorsque ΔHR augmente, q_v augmente.

Le coefficient de diffusion quant à lui ne semble pas montrer de comportement très particulier en fonction de la valeur d'humidité relative imposée : les résultats exposés dans le tableau III.14 montrent que pour une même épaisseur, lorsque ΔHR croît, δ varie de façon plutôt aléatoire, quel que soit le matériau considéré.

III.3.11.4 Conclusion partielle

Les variations du flux observées, en fonction de la différence d'humidité relative ou de l'épaisseur sont logiques : le flux q_v est d'autant plus élevé que la différence d'humidité relative est importante de part et d'autre de l'échantillon pour une épaisseur donnée et pour une différence d'humidité relative il est d'autant plus fort que l'épaisseur d'échantillon à traverser est petite : ceci revient à dire que plus le gradient d'humidité relative est important, plus le déplacement de molécules de vapeur est important. De là découle la loi de la diffusion (équation II.6). Pour certains échantillons, cette tendance paraît curieusement moins marquée : par exemple pour des épaisseurs de 3 ou 4,5 cm, l'augmentation de flux entre les ΔHR semble inversé (tableau III.14). Les résultats ont été obtenus sur une série d'échantillons différents qui présentent forcément des structures poreuses légèrement différentes. Les valeurs "atypiques" sont certainement dues à ces hétérogénéités d'échantillonnage. Cette observation montre que la diffusivité peut être influencée par les structures de porosité.

Il ressort donc de ces diverses observations que la diffusivité de vapeur d'eau à travers un réseau poreux est influencée par la structure du matériau considéré, ce qui se traduit par :

- ◆ la dispersion importante des résultats obtenus sur des échantillons différents ;
- ◆ un comportement très différent pour le grès et pour la micrite : toutes choses égales par ailleurs, le flux de diffusivité est toujours plus grand dans la micrite ;
- ◆ un effet de la longueur des échantillons à traverser : le flux augmente lorsque la longueur diminue, mais de façon non linéaire. Pour les échantillons très courts, le flux est toujours nettement plus fort ;

◆ ces trois phénomènes sont accentués par l'augmentation d'humidité relative : lorsque l'humidité relative croît, la quantité de ménisques de condensation capillaire augmente, ce qui modifie la diffusivité parce que ces ménisques fonctionnent, semble-t-il, à la manière de "ponts" qui accélèrent la vitesse de diffusion de la vapeur d'eau (ROSE, 1963, RADJY, 1974 ; QUENARD et al., 1989). Mais la condensation capillaire n'affecte pas de la même façon tous les réseaux poreux : elle s'établit préférentiellement dans les réseaux présentant plus de pores étroits (cf. § II.2.2.4), c'est à dire dans la micrite des Lourdines plus que dans le grès de Fontainebleau.

Le coefficient de diffusion est plus influencé par les variations liées aux matériaux (échantillonnage, épaisseur, matériau) que par les conditions expérimentales : toutes choses égales par ailleurs, si l'humidité relative varie, δ n'est pas influencé ; pour une même humidité relative, si l'épaisseur ou le matériau change, δ est clairement modifié. Il n'a donc plus rien à voir avec un coefficient de diffusion, dans lequel seules les conditions externes interviennent. Il serait intéressant de décomposer ce coefficient afin d'estimer l'importance relative de tous les paramètres le contrôlant, à partir de données expérimentales. Mais ceci impose de travailler d'une part avec une quantité de matériaux plus importante, avec une grande quantité d'échantillons dont toutes les propriétés devraient être parfaitement connues, et d'autre part avec des conditions expérimentales mieux adaptées à l'étude de ce processus "moléculaire".

La comparaison des deux roches montre que quelle que soit l'humidité relative, la diffusivité est toujours plus importante à travers la micrite. Contrairement à ce qui se passe lors d'une mesure de perméabilité, pendant les expériences de diffusivité, il semble que la quantité de porosité a plus d'importance que la taille des pores : pour un même intervalle de temps, la micrite plus poreuse, permet le transit d'une quantité de vapeur d'eau plus importante.

La géométrie du réseau poreux ne devient importante que pour les fortes humidités relatives : la possibilité de former des ménisques par condensation capillaire dans les pores les plus étroits, augmente suivant la géométrie poreuse. Les tests d'adsorption (cf. chapitre III.3.8) ont montré que le grès de Fontainebleau et la micrite des Lourdines sont peu hygroscopiques. Mais comparativement, la quantité d'eau adsorbée et condensée que peut renfermer la micrite est plus importante que dans le grès, en raison de la constitution plus "microporeuse" de la première. Les résultats exposés ici montrent que le pouvoir hygroscopique influence la diffusivité de la vapeur d'eau : les ménisques de condensation capillaire, plus abondants dans la micrite que dans le grès, surtout pour les fortes valeurs d'humidité relative, permettent d'accroître la diffusivité de la vapeur.

Le fait d'observer un changement de comportement entre les échantillons de 1,5 de 3 cm pour les deux matériaux, montre qu'un paramètre du réseau poreux participant activement à la diffusivité, varie pour un volume d'échantillon supérieur à $\pi \times 2^2 \times 1,5 \text{ cm}^3$ et inférieur à $\pi \times 2^2 \times 3 \text{ cm}^3$. Il s'agit peut être de la tortuosité, c'est à dire la complexité du chemin à parcourir pour une molécule de vapeur d'eau. Des mesures de conductivité électrique permettent d'estimer ce paramètre (DAVID, 1991 ; RUFFET, 1993 ; BEN CLENNELL, 1997), mais comme à chaque processus de transfert correspond une tortuosité différente, une méthode de détermination basée sur la diffusivité de la vapeur serait plus appropriée, mais longue à mettre au point.

III.4 ECOULEMENT EN MILIEU NON SATURE

Dans le cas de la circulation d'un fluide en milieu poreux saturé, la description du phénomène est relativement simple (chapitre III.3.10). Si l'écoulement est laminaire, il suit la loi de POISEUILLE et la vitesse du fluide peut être reliée au gradient de pression appliqué par la loi de DARCY, par l'intermédiaire de la perméabilité.

Dans le cas de la circulation d'un fluide en milieu poreux insaturé, l'écoulement ne peut plus être représenté par les lois de POISEUILLE et de DARCY. La désaturation d'un matériau poreux en cours de séchage correspond à ce type d'écoulement : les deux fluides en présence sont alors l'eau liquide et la vapeur d'eau. Ce type de phénomène est difficile à décrire car la teneur en eau varie sans cesse au cours du temps. Cette variation est responsable de modifications des forces motrices du fluide et de la qualité de sa conduction à travers le réseau poreux, ce qui se répercute sur l'importance du flux (HILLEL, 1971).

Ce chapitre est consacré à l'étude d'un écoulement d'eau en milieu insaturé. En particulier, des mesures de conductivité hydraulique de la micrite des Lourdines et du grès de Fontainebleau sont exposées.

Après avoir comparé les écoulements en milieux saturé et non saturé, quelques définitions concernant l'écoulement en milieu insaturé sont rappelées.

III.4.1 Milieu saturé - milieu insaturé

Le passage d'un écoulement en milieu saturé à un écoulement en milieu insaturé s'observe par exemple lorsque dans un milieu poreux totalement saturé, l'eau est progressivement remplacée par de l'air. A l'état initial, l'eau est à la pression atmosphérique ; les pressions hydrostatique et capillaire sont nulles.

Si une faible succion est appliquée sur le milieu poreux, dans un premier temps rien ne se passe. Pour que l'eau commence à être drainée à l'extérieur du milieu poreux, il est nécessaire d'augmenter la succion jusqu'à une valeur seuil, à partir de laquelle les plus grands pores de la périphérie commencent à se vider. Cette succion critique est appelée succion d'entrée d'air ("air-entry suction", HILLEL, 1971). La succion continuant à augmenter, l'évacuation de l'eau se poursuit, toujours à partir des plus grands pores remplis, présents en surface, puisque se sont les pores développant les plus faibles tensions capillaires (chapitre II.3). Parallèlement, la succion croît, la teneur en eau est de plus en plus faible et la conductivité hydraulique diminue aussi.

La grande différence entre un écoulement en milieu saturé et un écoulement en milieu non saturé est cette conductivité hydraulique, définie par l'équation III.31 :

$$K = k \frac{\rho g}{\eta} \quad (\text{III.31})$$

Lorsqu'un milieu poreux est saturé, tous les pores sont pleins et conducteurs, et la conductivité est maximale. Lorsque le milieu se désature, les pores sont progressivement remplis d'air, et la section conductrice efficace de l'eau liquide diminue en proportion. De plus, les premiers pores qui se vident sont ceux de plus grand diamètre, or ce sont ces pores qui sont les plus conducteurs : la conductivité hydraulique chute donc très rapidement.

Au cours de la désaturation, les pores vides se répartissent de façon aléatoire dans le milieu, si bien que la tortuosité de la phase fluide ne cesse d'augmenter. Ainsi, dans un matériau formé de pores de grands diamètres, ces pores confèrent un pouvoir conducteur très

grand à saturation totale, mais ils constituent d'importantes barrières à la circulation du liquide dès qu'ils sont partiellement ou totalement vides (HILLEL, 1971). De ce fait, au cours de la désaturation, tandis que la succion matricielle augmente, la conductivité hydraulique diminue plus lentement dans un matériau microporeux que dans un matériau à pores grossiers.

III.4.2 Forces motrices et potentiels de l'eau

Dans un milieu poreux non saturé, en plus des gradients de pression extérieurs et de l'action de la gravité, l'eau est soumise à la succion du milieu. La force motrice de l'eau en milieu insaturé correspond principalement au gradient de cette succion qui dépend de l'affinité physique de l'eau pour les parois internes des pores.

L'eau tend à migrer des zones où la quantité d'eau recouvrant les parois est importante vers les zones où cette quantité d'eau est faible. Elle tend aussi à migrer des zones où la courbure des ménisques capillaires est forte vers des zones où cette courbure est plus faible : elle migre donc des pores les plus grands vers les plus petits (HILLEL, 1971). En résumé, l'eau se déplace des zones à faible succion vers les zones à forte succion.

En milieu insaturé, la capillarité et les forces d'adsorption créent un potentiel de pression négatif, souvent appelé "potentiel capillaire" ou "potentiel matriciel" : ces forces "lient" l'eau à la matrice du corps poreux et lui confèrent une énergie potentielle inférieure à celle d'une eau libre.

Le potentiel de l'eau peut être exprimé sous forme d'une énergie par unité de masse (notée Φ [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$]), sous forme d'une énergie par unité de volume (équivalente à une pression, notée P [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$]) ou bien encore sous forme d'une énergie par unité de poids ou de pression (équivalente à une hauteur, notée $H =$ charge hydraulique ou hauteur piézométrique [m]) (HILLEL, 1971 ; BANTON et BANGOY, 1997). Les relations entre ces trois grandeurs sont les suivantes :

$$\Phi = \frac{P}{\rho} \quad H = \frac{P}{\rho g} \quad H = \frac{\Phi}{g} \quad (\text{III.38})$$

Dans un milieu poreux, l'eau possède un potentiel d'énergie relié à sa position verticale dans l'espace (altitude), à la pression qu'elle subit (atmosphérique et hydraulique) et à sa vitesse de déplacement instantanée dans le milieu. Le potentiel de pression de l'eau, Φ , peut donc s'exprimer sous la forme suivante :

$$\Phi = g z + \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} \quad (\text{III.39})$$

- g = accélération de la pesanteur [$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$]
- z = altitude [m]
- p = pression [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$]
- ρ = masse volumique du fluide [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
- v = vitesse [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]

Généralement, le troisième terme est négligé parce que les vitesses qui prévalent dans les matériaux poreux sont très lentes. Par ailleurs, la pression de l'eau dans le sol résulte de la pression atmosphérique, P_{atm} , engendrée par la masse de la colonne d'air sus-jacente, et de la pression hydraulique, p_h , appliquée sur cette eau. Le potentiel devient alors :

$$\Phi = g z + \frac{P_{atm} + p_h}{\rho} \quad (\text{III.40})$$

Dans une zone saturée en eau, la pression hydraulique est exercée par la masse de la colonne d'eau, de hauteur h , sus-jacente au point d'observation. La valeur de cette pression hydraulique est :

$$p_h = \rho g h \quad (\text{III.41})$$

En zone non saturée, cette pression hydraulique est engendrée par les forces de tension capillaire et d'adsorption de l'eau sur les parois des pores. Pour homogénéiser les expressions mathématiques des pressions dans les zones non saturée et saturée des matériaux poreux, l'équation III.43 prend la forme générale suivante :

$$p_h = \rho g \Psi \quad (\text{III.42})$$

où Ψ , correspond à la hauteur h de la colonne d'eau sus-jacente dans la zone saturée ou au potentiel matriciel dans la zone non saturée. En milieu saturé, $\Psi > 0$, alors qu'en milieu non saturé, $\Psi < 0$.

La valeur absolue du potentiel matriciel correspond à la hauteur d'eau mesurée dans les tensiomètres (figure III.44).

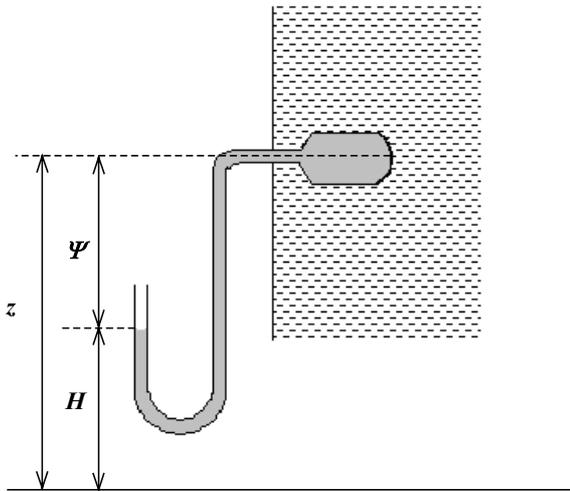


Figure III.44 Représentation schématique d'une mesure tensiométrique dans un sol non saturé (d'après BEAR, 1972)

Plutôt que le potentiel matriciel, on utilise la charge hydraulique H , qui correspond à la hauteur d'équilibre de l'eau, c'est-à-dire la hauteur à laquelle s'élèverait et se stabiliserait l'eau pour se mettre en équilibre avec la pression atmosphérique. Sa relation avec Ψ est la suivante :

$$H = \frac{\Phi}{g} = z + \frac{P_{atm} + p_h}{g \rho} = z + \frac{P_{atm}}{g \rho} + \Psi \quad (\text{III.43})$$

Dans les roches, la pression atmosphérique est très souvent négligeable face aux pressions capillaires qui sont développées, d'une part à cause de la petite taille des pores et d'autre part à cause de la faible hauteur des échantillons qui réduit l'influence de la gravité. L'équation III.43 devient alors :

$$\begin{aligned}
 H &= z + \Psi \quad \text{en milieu insaturé} \\
 H &= z + h \quad \text{en milieu saturé}
 \end{aligned}
 \tag{III.44}$$

Pour connaître le potentiel de l'eau à un état de saturation donné, si le milieu considéré est un sol, une mesure tensiométrique suffit. Mais s'il s'agit d'une roche, il est difficile d'accéder à cette valeur directement. Par contre, il est facile de connaître la teneur en eau par une simple pesée. Des relations empiriques permettant de relier la teneur en eau au potentiel de l'eau ont donc été établies. Ainsi, lors du séchage des roches, l'application de ces modèles indiquera l'état énergétique de l'eau dans le réseau à chaque étape de la désaturation.

III.4.3 Teneur en eau, succion et conductivité hydraulique

III.4.3.1 Relation teneur en eau - potentiel matriciel

Jusqu'à présent, aucune relation théorique n'a pu être établie entre le potentiel matriciel et la teneur en eau : l'adsorption et la géométrie porale sont trop complexes pour être décrites par un modèle simple. Des lois empiriques pallient à ce manque et permettent de relier le potentiel matriciel Ψ , ou la charge hydraulique H , à la teneur en eau d'un matériau poreux ($\Psi = f(\theta)$; $H = f(\theta)$). Ces relations empiriques sont modifiées à chaque nouvelle approche du phénomène. MUALEM (1976) propose la relation suivante :

$$\Theta = \left[\frac{1}{1 + (\alpha H)^n} \right]^m
 \tag{III.45}$$

où α , n et m sont des constantes empiriques, H la charge hydraulique, θ la teneur en eau volumique [$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$] (équation III.46) et Θ une fonction sans dimension caractérisant la teneur en eau (équation III.47).

$$\theta = \frac{V_w}{V_t} = \frac{V_w}{V_s + V_p}
 \tag{III.46}$$

V_w = volume d'eau contenu dans le milieu poreux [m^3]

V_t = volume total du matériau poreux [m^3]

V_s = volume solide du matériau [m^3]

V_p = volume des vides du matériau [m^3]

$$\Theta = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r}
 \tag{III.47}$$

θ_r = teneur en eau volumique résiduelle (quantité d'eau que l'on ne peut extraire du réseau en fin de désaturation) [$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$]

θ_s = teneur en eau à saturation totale [$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$]

VAN GENUCHTEN (1980) s'est appuyé sur les travaux de MUALEM pour établir une nouvelle relation qui est actuellement la plus utilisée lorsqu'il s'agit de relier le potentiel matriciel à la teneur en eau, notamment dans les travaux concernant les sols. Cette relation s'écrit :

$$\theta = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{[1 + (\alpha H)^n]^m} \quad (\text{III.48})$$

$$m = 1 - (1/n)$$

On constate sur la figure III.45 que la charge hydraulique critique H_c (valeur de succion à partir de laquelle la désorption commence) d'un milieu microporeux est plus grande que celle d'un milieu macroporeux ($H_{c2} > H_{c1}$). En milieu macroporeux, la taille des pores étant plus grande, la tension capillaire est moins élevée et par conséquent la résistance à la succion appliquée est plus faible.

La teneur en eau résiduelle θ_r , est elle aussi plus importante en milieu microporeux : au moment où la continuité hydraulique se rompt, la quantité d'eau restant dans le milieu poreux est d'autant plus grande que les pores sont petits, toujours en raison de la forte tension capillaire développée dans les petits pores (HILLEL, 1971).

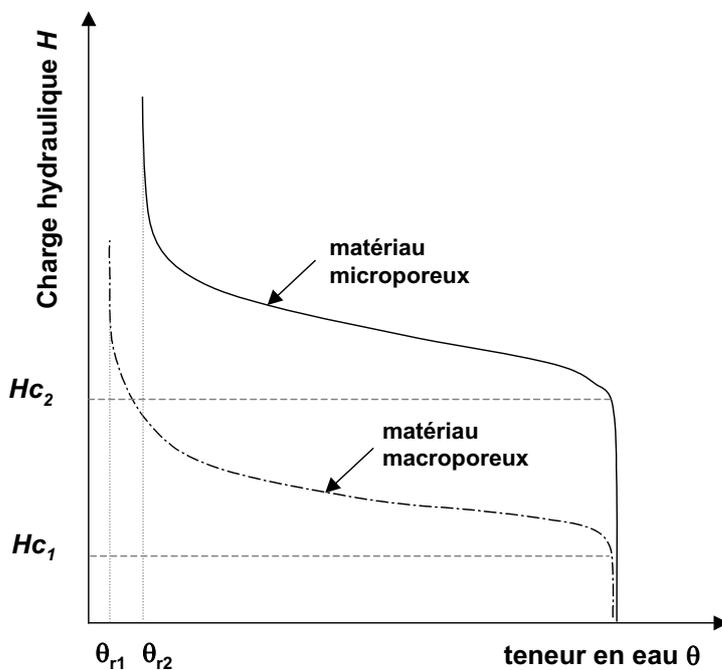


Figure III.45 Courbes de drainage de milieux macroporeux (1) ou microporeux (2). H_c = charge hydraulique critique ou succion d'entrée d'air ; θ_r = teneur en eau résiduelle

III.4.3.2 Relation conductivité hydraulique - potentiel matriciel - teneur en eau

Des relations empiriques peuvent aussi être établies entre la conductivité hydraulique et la teneur en eau ou entre la conductivité et le potentiel matriciel. Parmi les nombreuses relations proposées, nous ne retiendrons que celles du modèle le plus couramment utilisé actuellement, développé par VAN GENUCHTEN (1980) :

$$K(H) = \frac{1 - (\alpha H)^{n-2} [1 + (\alpha H)^n]^{-m}}{[1 + (\alpha H)^n]^{2m}} \quad (\text{III.49})$$

$$K(\Theta) = K_s \cdot \Theta^{1/2} \left[1 - \left(1 - \Theta^{1/m} \right)^m \right]^2 \quad \text{avec} \quad m = 1 - 1/n \quad (\text{III.50})$$

où K est la conductivité hydraulique pour un degré de saturation quelconque, K_s est la conductivité hydraulique à saturation totale, α , m et n sont des constantes empiriques.

La figure III.46 montre l'évolution de la conductivité hydraulique pour des corps macroporeux (1) et microporeux (2). A saturation totale, la conductivité hydraulique, K_{s1} , du milieu macroporeux est supérieure à la conductivité hydraulique, K_{s2} , du milieu microporeux : à saturation totale tous les pores sont remplis et conducteurs, et les plus grands pores sont plus conducteurs que les petits. En début de désaturation, K_{s1} décroît plus rapidement que K_{s2} car les pores sont progressivement remplis d'air, et la section conductrice efficace de l'eau liquide diminue en proportion. Les premiers pores qui se désaturent étant ceux de plus grand diamètre, la conductivité hydraulique chute très rapidement (HILLEL, 1971).

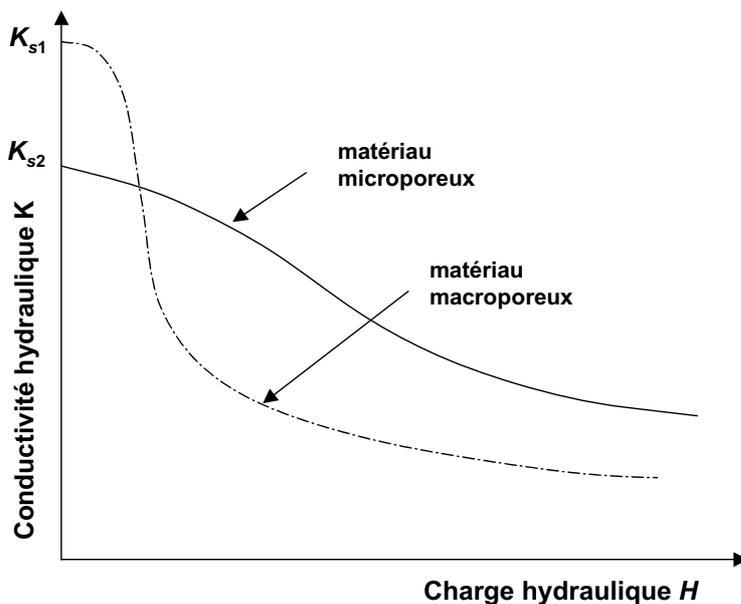


Figure III.46 Relation entre la conductivité hydraulique et la succion dans des milieux macroporeux(1) et microporeux (2). K_s = conductivité hydraulique à saturation totale.

III.4.4 Désorption des matériaux

Des essais de drainage du grès de Fontainebleau et de la micrite des Lourdines ont été réalisés sur un tensiomètre afin d'établir les relations entre la teneur en eau et la succion, et entre la teneur en eau et la conductivité hydraulique de chacune des roches. Avec ces relations, il sera possible d'estimer le potentiel de l'eau lors des tests de séchage.

III.4.4.1 Principe

La charge hydraulique, H , est égale en milieu insaturé à $z + \Psi$, avec z la hauteur du point d'observation par rapport à un référentiel choisi, et Ψ le potentiel matriciel tenant compte à la fois des effets de l'adsorption et de la capillarité. Ψ a la dimension d'une hauteur d'eau négative. Si on applique une succion sur un milieu totalement ou partiellement saturé en eau, la teneur en eau du matériau à l'équilibre avec cette succion peut être mesurée et reportée dans un graphique du type de la figure III.45. C'est ainsi que les courbes de drainage du grès de Fontainebleau et de la micrite des Lourdines ont été établies.

III.4.4.2 Mode opératoire

La désorption a été pratiquée sur des échantillons cylindriques de 4 cm de diamètre et de 5,5 cm de long. Deux échantillons de chaque roche ont subi les essais de désorption.

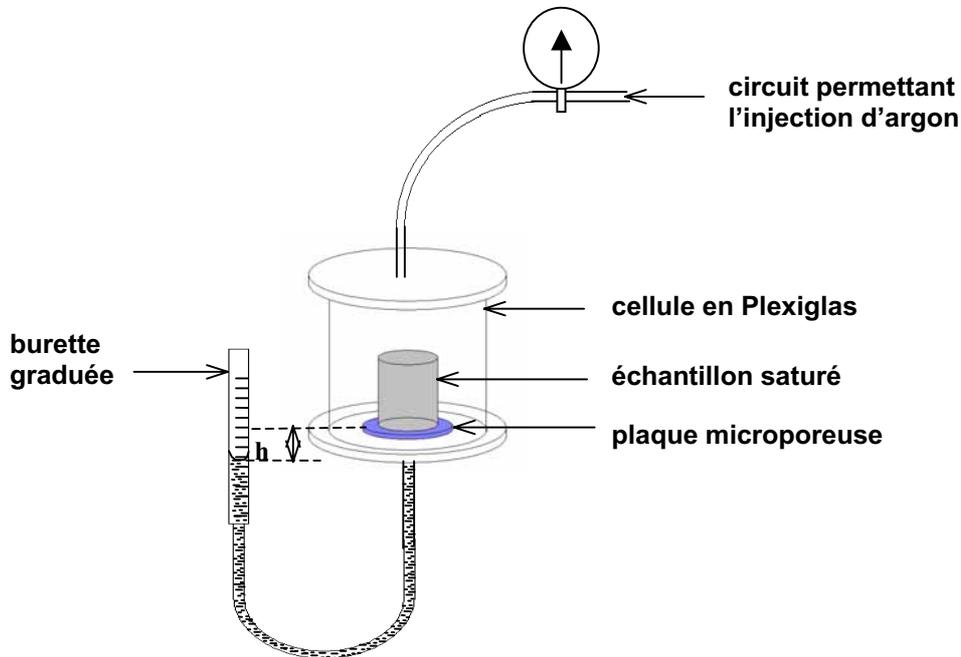


Figure III.47 Schéma du tensiomètre du laboratoire de pétrophysique du C.G.S.

Le dispositif utilisé a été réalisé au laboratoire de pétrophysique du Centre de Géochimie de la Surface de Strasbourg. Comme pour les tensiomètres utilisés en agronomie, le principe de base repose sur l'utilisation d'une plaque en céramique microporeuse qui assure l'interface entre un milieu non saturé (l'échantillon) et un milieu saturé en eau (la plaque) dans lequel on peut expulser et mesurer les volumes d'eau drainés (cf. fig. III.47). Les pores de la plaque choisie ont un rayon de $0,1 \mu\text{m}$, ce qui assure sa saturation jusqu'à une pression de 14,4 bars. La pression maximale pouvant être appliquée dans ce dispositif étant de 10 bars, la continuité hydraulique du système est assurée même pour les pressions les plus élevées.

Ce tensiomètre a été conçu comme un hybride entre la méthode de HAINES (1927) et la méthode de la presse à membrane (AISSAOUI, 1983). Il est constitué d'une cellule hermétique en Plexiglas, dans laquelle l'échantillon de roche est posé sur la plaque microporeuse. Échantillon et plaque sont saturés en eau en début d'expérience. Afin d'améliorer le contact entre l'échantillon et la plaque, un papier filtre millipore (dont les pores ont un rayon de $0,1 \mu\text{m}$) est placé entre les deux. La partie inférieure de la cellule, située sous la plaque poreuse, est saturée en eau et reliée par un tube souple à une burette graduée verticale.

Dans un premier temps, on applique la méthode de HAINES pour drainer la partie du réseau poreux interconnectée par les plus grands pores. Cette méthode consiste à baisser le niveau d'eau de la burette à une hauteur inférieure au sommet de la plaque microporeuse. L'eau contenue dans le réseau poreux de la roche est alors soumise à une tension, fonction de la différence de hauteur entre le sommet de la plaque microporeuse et le niveau d'eau dans la burette. Le volume d'eau drainé peut être lu directement sur la burette. Ce processus est

particulièrement précis pour les potentiels matriciels compris entre 0 et 1 m d'eau (soit 0 à 0,1 bars). Au-delà, les différences de hauteurs nécessaires deviennent telles que les dimensions de l'appareil seraient trop importantes et des problèmes liés à la dissociation de l'eau, ou cavitation, commenceraient à apparaître dans les tubes (COTTRELL, 1981 ; CRUIZIAT et TYREE, 1990).

Pour accéder à des potentiels matriciels plus grands et vider les parties du réseau constituées de vides plus petits, on utilise le principe de la presse à membrane. Cette technique consiste à appliquer une pression de fluide non mouillant sur l'échantillon. Le fluide utilisé est l'argon : ce gaz est anhydre, et permet de limiter le développement des micro-organismes. Cette caractéristique est importante parce que les expériences correspondant à des suites d'équilibres dynamiques (AISSAOUI, 1983) peuvent durer plusieurs semaines, voire plusieurs mois. Mieux vaut donc se prémunir contre les micro-organismes pouvant facilement se développer et perturber les mesures. Le volume d'eau drainé de cette façon est lu sur la burette, mais quand les pressions appliquées sont fortes et que la durée de l'expérience est longue, l'argon se dissout dans l'eau et se détend de l'autre côté de la plaque poreuse. La véritable quantité d'eau expulsée est alors mesurée par pesée de l'échantillon. La pression maximale applicable est de 10 bars, soit un potentiel matriciel de 102 m d'eau. Cette tension permet de vider tous les pores de rayon d'accès supérieur ou égal à 0,14 μm .

III.4.4.3 Résultats expérimentaux

Les courbes expérimentales (figure III.48) présentent l'aspect de courbes de désorption correspondant à un matériau macroporeux pour le grès, et un matériau microporeux pour la micrite (cf. figure III.45). Le début de la désorption a lieu pour une tension appliquée (H_c) de l'ordre de 1000 cm d'eau pour la micrite (soit environ 1 bar) alors que pour le grès, l'eau est drainée à partir d'une tension de l'ordre de 40 cm d'eau seulement (0,04 bars). Ces valeurs de tension correspondent à des rayons critiques r_c , de l'ordre de 35 μm pour le grès contre seulement 1,8 μm pour la micrite (figure III. 49).

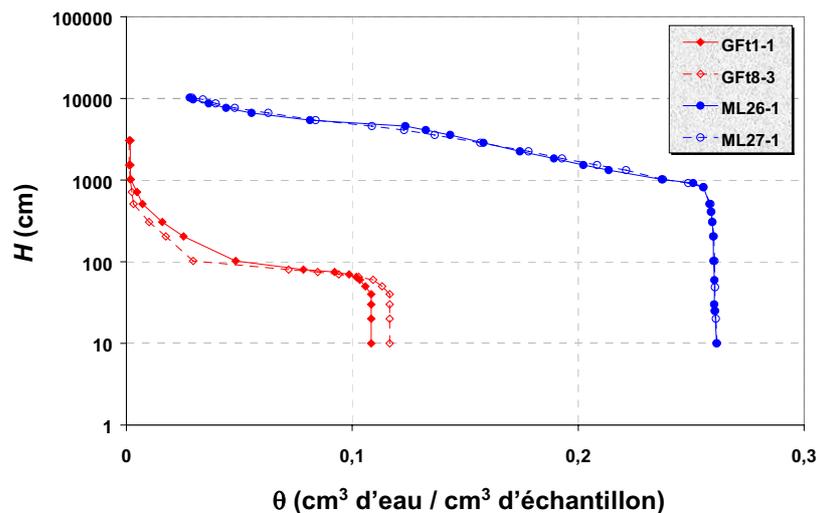


Figure III.48 Courbes de désorption du grès de Fontainebleau (Gft 1-1 et Gft 8-3) et de la micrite des Lourdines (ML 26-1 et ML 27-1). H = charge hydraulique, θ = teneur en eau.

	Grès de Fontainebleau	Micrite des Lourdines
θ_s (cm ³ /cm ³)	0,1125	0,2622
H_c (cm)	40	1000
r_c (μm)	35	1,8
H_r (cm)	1500	> 10200
r_r (μm)	1	< 0,14
θ_r (cm ³ /cm ³)	0,0015	< 0,0281
S_r (%)	1,3	< 10,5

Tableau III.15 Principaux résultats de la désorption au tensiomètre du grès de Fontainebleau et de la micrite des Lourdines

Les teneurs en eau à saturation θ_s , sont de 0,1125 cm³/cm³ pour le grès et de 0,2622 cm³/cm³ pour la micrite, en d'autres termes, les porosités des échantillons sont de 11,25 % et de 26,22 % respectivement pour les échantillons de grès et de micrite testés.

Le grès, contrairement à la micrite, a pu être totalement désorbé. En effet, la pression maximale qui peut être appliquée sur les échantillons avec l'appareil utilisé, est de 10 bars. Seuls les pores de rayon d'accès supérieur à 0,14 μm peuvent être drainés. Par conséquent, le grès, plutôt macroporeux, peut être complètement drainé par l'intermédiaire de pores de rayons d'accès supérieurs à 0,14 μm. Alors que la micrite, dont l'essentiel du volume poreux est représenté par des micropores, n'est pas totalement drainée lorsque la pression de 10 bars est atteinte. Sa teneur en eau en fin de drainage est encore de 0,0281 cm³/cm³. Ce qui représente 10,5 % de la porosité. On en déduit que dans la micrite, il existe 10,5 % du volume poreux dont l'accès est contrôlé par des pores de rayons < 0,14 μm.

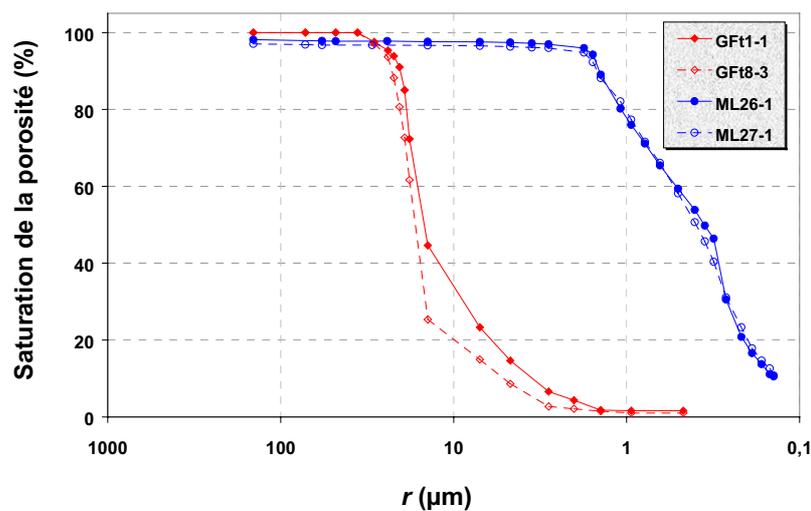


Figure III.49 Courbes d'évolution de la saturation en eau de la porosité en fonction du rayon des pores dans lesquels l'eau est en équilibre avec la tension appliquée.

Le drainage complet du grès de Fontainebleau permet d'estimer sa teneur en eau résiduelle θ_r , qui est de l'ordre de $0,0015 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, soit en pourcentage du volume poreux (S_r) : 1,3 %. La charge hydraulique "résiduelle" (H_r) permettant de drainer la totalité du milieu est de l'ordre de 1500 cm d'eau. Enfin, le rayon inférieur limite permettant le drainage de l'eau (r_r) dans le grès est de l'ordre de $1 \mu\text{m}$. Ceci signifie que les pores de rayon inférieur à $1 \mu\text{m}$ ne sont pas capables à eux seuls de maintenir une continuité hydraulique dans ce matériau. Les pores susceptibles de jouer un rôle majeur lors d'une circulation d'eau en milieu insaturé, ont donc des rayons d'accès compris entre 35 et $1 \mu\text{m}$.

En ce qui concerne la micrite, le drainage complet implique des transferts à travers des pores de rayons plus faible que la limite expérimentale. Nous pouvons seulement dire que sa teneur en eau résiduelle est inférieure à $0,12 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, soit une saturation en eau de la porosité inférieure à 10,5 %. Les pores jouant un rôle important lors de la circulation de l'eau dans cette roche, ont des rayons d'accès compris entre $r_c = 1,8$ et $r_r < 0,14 \mu\text{m}$.

III.4.4.4 Calcul de la conductivité hydraulique

◆ *Conductivité hydraulique à saturation :*

Pour calculer la conductivité hydraulique d'un milieu saturé en fluide, il suffit d'appliquer la formule suivante :

$$K = k \frac{\rho g}{\eta} \quad (\text{III.33})$$

La perméabilité k , mesurée à l'azote pour chaque matériau est de 206 mD pour le grès et 7 mD pour la micrite. ρ la masse volumique de l'azote est de $1,293 \text{ kg.m}^{-3}$ et η , la viscosité dynamique de l'azote, est de $17,6.10^{-6} \text{ Pa.s}$. Enfin, g l'accélération de la pesanteur est égale à $9,81 \text{ m.s}^{-2}$. La conductivité hydraulique à saturation, K_s , est donc de $146,52.10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$ pour le grès et de $4,98.10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$ pour la micrite.

◆ *Conductivité hydraulique relative en milieu insaturé :*

Le calcul de la conductivité hydraulique relative en milieu insaturé se fait en utilisant l'un des nombreux modèles appliqués aux transferts de fluides en milieux insaturés. Le modèle de VAN GENUCHTEN (1980) a été choisi. A l'aide du tableur Sigma Plot, la formule III.48 est ajustée aux courbes expérimentales de la figure III.48 de façon à pouvoir déterminer les constantes empiriques α , n et m .

$$\theta = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{[1 + (\alpha H)^n]^m} \quad (\text{III.48})$$

Pour la micrite des Lourdines, le drainage n'étant pas complet, la valeur utilisée pour θ_r est la valeur de saturation résiduelle moyenne des tests de séchage. Lorsque les constantes α , n et m sont connues, la relation empirique III.50 permet de calculer la conductivité hydraulique pour chaque valeur de teneur en eau :

$$K_r(\Theta) = K_s \cdot \Theta^{1/2} \left[1 - \left(1 - \Theta^{1/m} \right)^m \right]^2 \quad \text{avec} \quad m = 1 - 1/n \quad (\text{III.50})$$

Les résultats sont représentés sur la figure III.50.

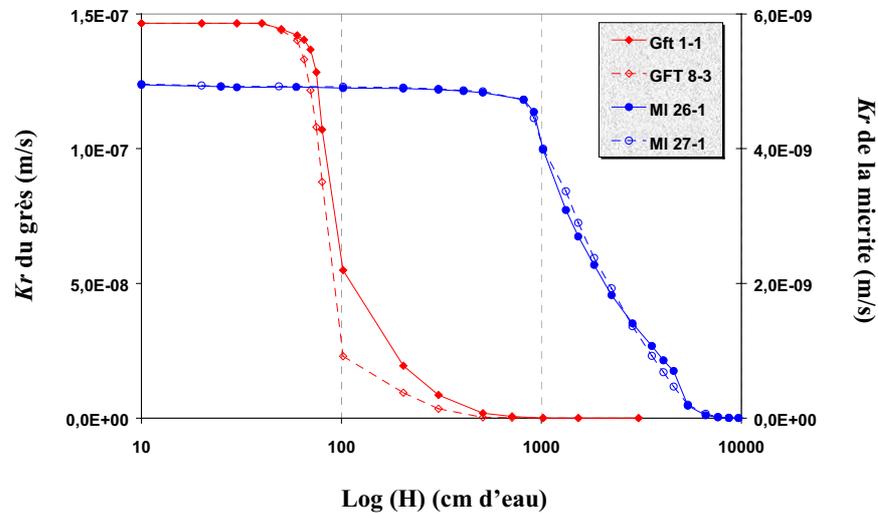


Figure III.50 Évolution de la conductivité hydraulique relative (K_r) en fonction du logarithme de la charge hydraulique appliquée (H).

Cette figure traduit une fois de plus les comportements "macroporeux" du grès et "microporeux" de la micrite. Pour une même variation de charge hydraulique appliquée, la conductivité hydraulique du grès décroît de façon beaucoup plus importante que celle de la micrite. Toutes ces constatations montrent bien l'importance de la taille des pores dans les transferts en milieux insaturés : bien qu'à saturation totale la perméabilité et la conductivité hydraulique du grès soient plus grandes que celles de la micrite, K_r chute rapidement dans le grès dès que la saturation diminue. Les nombreux macropores du grès se vident très vite, et constituent des barrières au transfert du fluide. Tandis que dans la micrite, les grands pores étant moins abondants, la désaturation se fait de façon beaucoup plus homogène et par conséquent la conductivité hydraulique décroît de façon moins brutale.

III.5 RECAPITULATIF

Pour clore ce chapitre, le tableau III.16 offre un récapitulatif des principales propriétés déterminées, et les figures III.51 et III.52 donnent des schémas comparatifs à différentes échelles du réseau poreux des deux roches. Ces schémas découlent des mesures et observations faites dans ce chapitre III.

Les deux matériaux étudiés ont une structure poreuse parfaitement bien connectée et homogène à l'échelle centimétrique ou à l'échelle de l'échantillon. Mais en raison de la taille de leurs éléments constitutifs respectifs (calcite micritique 1-2 μm ; quartz subautomorphe 200-300 μm), la micrite est essentiellement microporeuse et présente un volume poreux supérieur à celui du grès (N_t micrite = 26,9 % ; N_t grès = 11,5 %), qui est majoritairement macroporeux. À l'échelle du pore, la structure des deux roches est très contrastée : dans la micrite l'ensemble des pores sont du même ordre de grandeur (1-5 μm), alors que dans le grès, le rayon des pores peut passer de 1 μm à 100 μm sur une distance de quelques μm seulement.

		Grès de Fontainebleau	Micrite des Lourdines
Pétrographie	Minéralogie	98 % SiO ₂	98 % CaCO ₃
	Diamètre moyen des grains (μm)	200-300	1-2
	Diamètre moyen des pores (μm)	50	1-5
	Qualité des pores majoritaires	macropores	micropores
	Rayons successifs	très contrastés	monotones
	Structure poreuse	homogène	homogène
Porosimétrie à l'eau	Porosité totale N_t (%)	11,5	26,9
	Porosité librement accessible N_{48} (%)	5,6	23,5
	$S_{48} = N_t / N_{48}$	0,49	0,87
Porosimétrie au mercure	Porosité connectée N_{Hg} (%)	11,2	26,5
	Rayon seuil du réseau r_a (μm)	10,5	0,12
	$N_M =$ macroporosité (>7,5 μm) (%)	9,9	0,2
	$N_\mu =$ microporosité (<7,5 μm) (%)	1,3	26,3
	$(N_M / N_{Hg}) \times 100$ (%)	88,4	0,75
	Courbe d'injection	unimodale	unimodale
Rugosimétrie	Aire développée (Ad)/ aire projetée (Ap) (échelle centimétrique)	1,31	1,14
	Ad / Ap (échelle millimétrique)	2,09 à 1,34	1,58
	Nb d'espaces intergranulaires / Ap	faible	élevé
Adsorption BET	Surface spécifique S_o (m ² .g ⁻¹)	0,0181 Kr	1,0886 N ₂
Adsorption de vapeur d'eau	Saturation de la porosité maximale (%)	0,41	3,56
	Saturation de la porosité à HR = 33 % (%)	0,01	0,22
	Saturation de la porosité à HR = 75 % (%)	0,04	0,58
	Condensation capillaire	faible (HR > 75%)	faible (HR > 75%)
Imbibition capillaire	Porosité capillaire N_c (%)	4,9	22,5
	Efficacité maximale du réseau	transfert	réservoir
	Prise de poids A (g.cm ⁻² .h ^{-1/2})	0,513	1,051
	Migration du front capillaire B (cm.h ^{-1/2})	12,09	5,36
	Perméabilité k (m ²)	206.10 ⁻¹⁵	7.10 ⁻¹⁵
Diffusivité de la vapeur d'eau	Flux diffusif pour les faibles HR	q_v grès < q_v micrite	
	Flux diffusif pour les fortes HR	q_v grès << q_v micrite	
	V.E.R. (cm ³)	18 < V.E.R. < 37	18 < V.E.R. < 37
Désorption au tensiomètre	Conductivité hydraulique K_s (m.s ⁻¹)	147.10 ⁻⁹	5.10 ⁻⁹
	Rayon critique r_c (μm)	35	1,8
	Rayon à saturation résiduelle r_r (μm)	1	< 0,14
	Teneur en eau résiduelle θ_r (cm ³ /cm ³)	0,0015	< 0,0281
	Saturation de la porosité résiduelle S_r (%)	1,3	< 10,5

Tableau III.16 Récapitulatif des propriétés pétrophysiques mesurées sur le grès de Fontainebleau et sur la micrite des Lourdines. (HR = humidité relative)

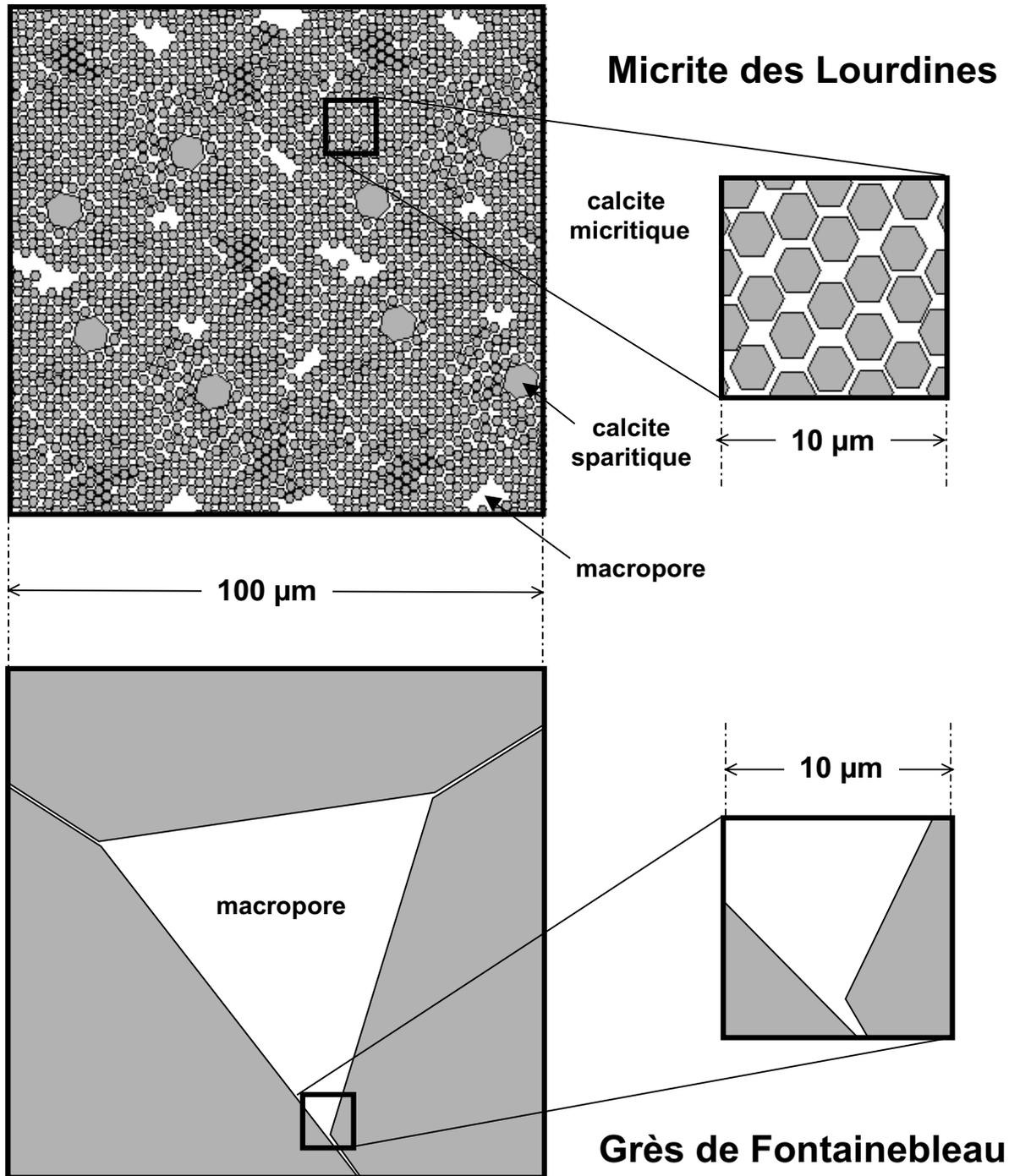
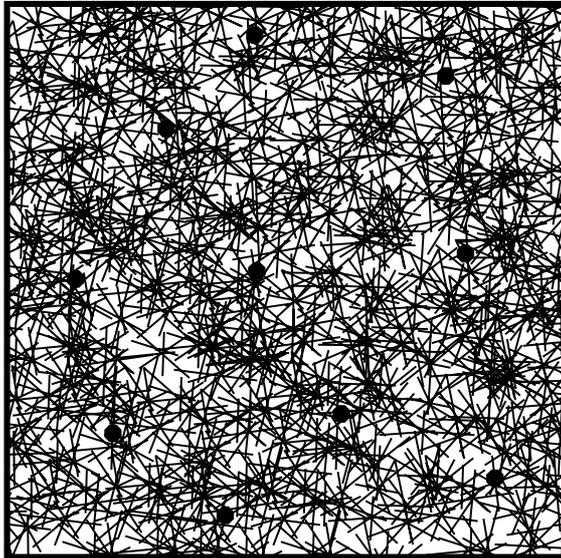
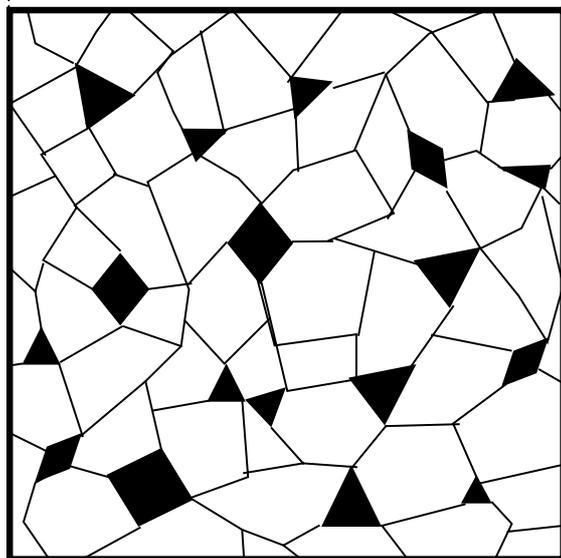


Figure III.51 Représentation schématique de l'arrangement des grains de calcite dans la micrite des Lourdines, et de grains de quartz dans le grès de Fontainebleau ainsi que l'arrangement des espaces poreux qui en découle (à l'échelle micrométrique).



Micrite des Lourdines



Grès de Fontainebleau

Figure III.52 Représentation schématique du réseau poreux de la micrite des Lourdines et du grès de Fontainebleau (à l'échelle centimétrique)

De là découlent les transferts capillaires différents : tous les chemins poreux sont équivalents dans la micrite, ce qui lui permet de se remplir presque complètement par imbibition en présence d'air ($S_{48} = 0,87$) ; dans le grès, le réseau continu correspondant aux contacts intergranulaires étroits est préférentiellement emprunté par l'eau et les macropores restent piégés. Si bien qu'en fin d'imbibition capillaire, rapidement atteinte, moins de la moitié du réseau poreux du grès est occupé par de l'eau ($S_{48} = 0,49$).

La porosimétrie au mercure permet d'estimer les valeurs de macro- et de micro-porosité, la limite étant située arbitrairement à un rayon de pore de $7,5 \mu\text{m}$. Cette estimation montre la grande quantité de micropores présents dans la micrite ($N_{\mu} / N_{\text{Hg}} = 0,99$) et de macropores dans le grès ($N_M / N_{\text{Hg}} = 0,88$). Ces caractéristiques influent les propriétés d'adsorption : la micrite développe une surface spécifique plus importante que le grès (S_0 micrite = $1,0886 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; S_0 grès = $0,0181 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), ce qui lui permet d'adsorber plus de vapeur d'eau : l'adsorption de vapeur dans la micrite est faible, mais celle du grès est quasiment négligeable (pourcentage maximum de volume poreux occupé par de l'eau adsorbée = $3,56 \%$ pour la micrite et $0,41 \%$ pour le grès).

La microporosité étant propice à la condensation capillaire pour les fortes humidités relatives, l'hystérèse entre l'isotherme d'adsorption et de désorption de la micrite est plus marquée que celle du grès. Pour les deux matériaux cette hystérèse apparaît pour une humidité relative supérieure à 75% .

La seule propriété présentant une dépendance vis à vis de la longueur des échantillons (pour la gamme de longueurs testées) est la diffusivité de vapeur d'eau. Pour les autres, les structures poreuses apparaissent suffisamment homogènes. Les mesures et observations effectuées ne permettent pas de mettre clairement en évidence la caractéristique structurale responsable de cet effet de longueur sur le processus de diffusivité de la vapeur d'eau.

Pour les fortes humidités relatives, la condensation capillaire, peu abondante, permet pourtant l'accélération de la diffusivité de la vapeur d'eau. Cet effet est plus marqué dans la micrite, où la condensation capillaire est plus importante, en raison de son caractère plus "microporeux".

Enfin la désorption des matériaux au tensiomètre a permis d'estimer la taille des accès aux pores capables de gouverner les transferts hydriques si la saturation en eau le permet. Ces rayons d'accès sont compris entre 35 et $1 \mu\text{m}$ dans le grès, et entre $1,3$ et moins de $0,14 \mu\text{m}$ dans la micrite. La majorité des pores du grès sont donc passifs lors des transferts hydriques. La rupture de la continuité hydrique a lieu, en désorption au tensiomètre, pour une saturation résiduelle de $1,3 \%$ dans le grès. La désorption de la micrite ne pouvant être terminée avec le dispositif utilisé, nous pouvons seulement dire que sa saturation résiduelle est $< 10,5 \%$.

Connaissant maintenant les matériaux et leurs propriétés de transferts de l'eau liquide et de la vapeur d'eau, l'étude de leur séchage peut être entreprise. Toutes les données acquises au cours de ce chapitre serviront à expliquer les cinétiques de séchage en fonction des structures poreuses.

LE SECHAGE DES ROCHES

L'étude expérimentale du séchage effectuée sur le grès de Fontainebleau et la micrite des Lourdines a été réalisée pour évaluer l'influence des structures de porosité sur les différentes phases du séchage, les effets d'un éventuel facteur d'échelle sur les processus de transferts (taille, volume des échantillons, hétérogénéités...), la répartition spatiale et temporelle de l'eau dans la roche en cours de séchage (par tomographie RX), l'influence de la surface évaporante effective ...

Les cinétiques de séchage dépendent de divers paramètres, qui peuvent être externes, sans aucune relation avec l'échantillon lui-même (l'humidité relative ; la température ; la circulation d'air ; la quantité d'eau disponible et le mode d'alimentation en eau). Ces paramètres peuvent aussi être internes et directement liés aux caractéristiques intrinsèques de la roche (la taille et la forme des pores ; la quantité et le mode de distribution des pores dans la roche). D'autres encore dépendent à la fois du matériau lui-même et du mode de préparation des échantillons (aire de la surface évaporante).

Dans la première partie de ce chapitre, seront décrites les méthodes utilisées pour contraindre au mieux ces divers paramètres au cours des tests de séchage. Dans la seconde partie, les différents tests de séchage réalisés seront détaillés, et enfin, leurs résultats seront exploités de façon chronologique vis à vis d'une cinétique de séchage type (chapitre I) : le flux et la répartition de l'eau au cours de la première phase seront d'abord étudiés, puis la phase de transition sera abordée en détail. Enfin, les résultats relatifs aux phases II et III seront énoncés et exploités.

IV.1 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX, CONTROLE DES PARAMETRES

Les échantillons se présentent tous sous forme de cylindres de 4 cm de diamètre et de longueur comprise entre 13,5 et 5 cm. Ces échantillons saturés en eau, sont emballés dans des manchons en Nylon, afin que seule la surface supérieure participe au séchage. Ils sont mis à sécher dans des bacs hermétiquement clos qui ont tous le même volume : ce sont des parallélépipèdes rectangles de 30 cm de hauteur, 50 cm de long et 35 cm de large. A l'intérieur, un double couvercle situé à 25 cm du fond, limite la perturbation du milieu lors des ouvertures nécessaires pour la pesée des échantillons (figure IV.1).

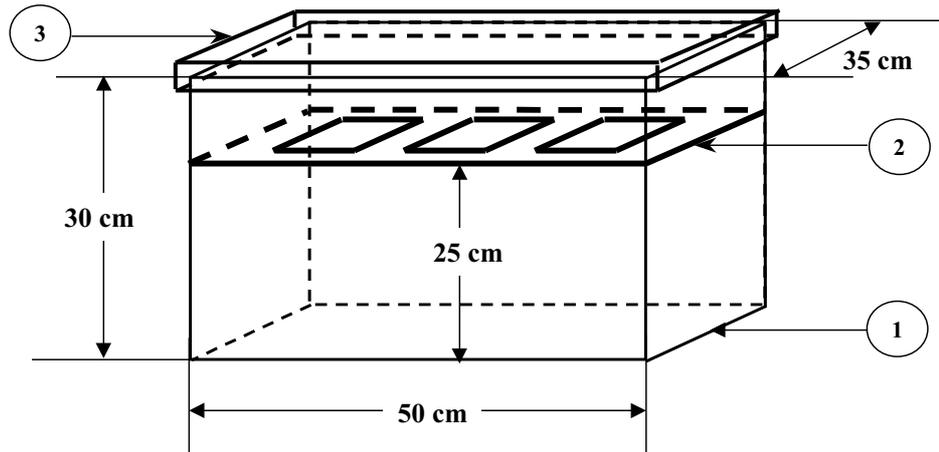


Figure IV.1 Schéma d'une enceinte utilisée pour les tests de séchage
1. enceinte, 2. couvercle interne percé de 3 ou 4 petites ouvertures sur lesquelles s'adaptent des couvercles amovibles, 3. couvercle externe.

Une saumure, dont le rôle est de fixer la valeur de l'humidité relative, est étalée au fond des bacs (cf. § III.3.8.2.a). Ces enceintes sont placées dans une pièce dont la température est contrôlée. Tout au long des expériences de séchage, diverses méthodes ont été utilisées pour vérifier la constance des paramètres externes.

IV.1.1 Conditions expérimentales

IV.1.1.1 Humidité relative

D'après la loi de FICK modifiée (II.6), l'humidité relative contrôle le flux massique de vapeur d'eau par l'intermédiaire du gradient de pression de vapeur d'eau :

$$q_v = -0,217 \frac{Pr}{P} \frac{18}{RT} \left(\frac{T}{273,15} \right)^{1,88} \frac{P}{p_a} \frac{dp_v}{dx} \quad (\text{II.6})$$

Nous avons choisi de fixer l'humidité relative à deux valeurs bien distinctes, afin de comparer deux cinétiques très différentes. Les expériences ont été réalisées dans des enceintes

à 33 % d'humidité relative pour tester des cinétiques rapides, et à 75 % d'humidité relative pour des cinétiques plus lentes.

Comme pour les expériences d'adsorption, ce sont des solutions salines saturées qui contrôlent ces humidités relatives : chlorure de magnésium hexa-hydraté ($\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$) pour 33 % et chlorure de sodium (NaCl) pour 75 %. Ces saumures permettent de tamponner les variations d'humidité engendrées par l'évaporation de l'eau contenue dans les échantillons tant que le sel est en excès par rapport à l'eau. Ainsi, un grand excès de sel en début d'expérience permet de maintenir l'humidité relative constante pendant tout le séchage, quelle que soit la quantité d'eau dégagée par les échantillons. De plus, ces saumures offrent une humidité relative très stable lors des variations de température (cf. § III.3.8.2.a).

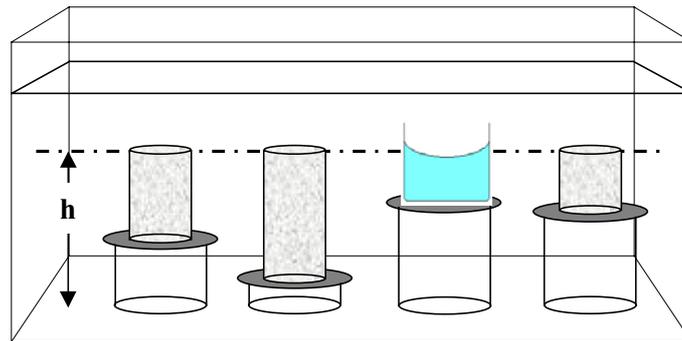


Figure IV.2 Disposition des échantillons et des coupelles de référence dans les enceintes à humidité relative contrôlée. h = distance imposée entre toutes les surfaces évaporantes et le fond du bac (arbitrairement fixée à 15 cm)

Les bacs employés ont été conçus de façon à ce que leur volume soit suffisamment grand pour minimiser les variations induites lors de chaque ouverture pour la pesée des échantillons. Ce volume est en même temps suffisamment petit pour permettre une homogénéisation rapide et satisfaisante de l'air humide. D'autre part les petits couvercles internes permettent une ouverture partielle ce qui limite beaucoup les perturbations du milieu. L'espace existant entre les deux couvercles permet, en plus, de déposer une coupelle contenant de la saumure. Ainsi, si l'étanchéité du couvercle externe n'est pas parfaite, le volume d'air entre les deux couvercles sert de tampon supplémentaire.

La disposition des objets à sécher a été normalisée pour toutes les expériences de séchage : la surface évaporante est toujours placée à la même distance de la saumure (cf. figure IV.2). Cette distance h , a été fixée à 15 cm (à partir du fond de l'enceinte). Ainsi, s'il existe un étagement de l'humidité dans l'enceinte, toutes les surfaces de séchage sont soumises au même gradient d'humidité relative. De cette façon les valeurs de flux mesurées sur différents objets peuvent être comparées entre elles.

IV.1.1.2 Température

La température T , influence fortement la diffusion de la vapeur d'eau dans l'air (cf. équation II.6). Une augmentation de température entraîne une agitation des molécules plus grande et par conséquent, une augmentation du coefficient de diffusion. La cinétique de séchage est donc d'autant plus rapide que la température est élevée.

Les tests ont été réalisés dans une pièce thermostatée à 23 °C.

IV.1.1.3 Agitation de l'air

L'existence de courants d'air, ou de vent, à proximité des éprouvettes en cours de séchage est sans doute le paramètre externe capable de perturber le plus intensément la cinétique (KEEY, 1972). Le moindre déplacement d'air entraîne la dispersion de la vapeur d'eau, ce qui a pour effet d'accroître très fortement le gradient d'humidité relative à la surface des échantillons, et d'entraîner une évaporation plus importante. Ce phénomène bien connu est abondamment employé dans tous les processus de séchages industriels (NADEAU et PUIGGALI, 1995).

La fermeture hermétique des enceintes de séchage a permis d'éliminer l'influence du déplacement de l'air. D'autre part le courant d'air induit à chaque pesée des éprouvettes reste faible grâce à l'ouverture partielle des enceintes par l'intermédiaire des petits couvercles internes, et grâce au "grand" volume des enceintes qui amortit rapidement les variations.

IV.1.1.4 Saturation initiale et mode d'alimentation

Pour tester l'influence de la quantité initiale d'eau contenue dans une éprouvette sur les processus de désaturation, deux modes de saturation différents ont été choisis :

- ◆ une saturation totale effectuée sous vide d'air : tous les pores sont occupés par de l'eau, quelle que soit leur taille ;
- ◆ une saturation partielle par imbibition capillaire : en fin d'imbibition capillaire l'ensemble de l'échantillon est mouillé, mais seuls les plus petits pores sont totalement occupés par l'eau, car de l'air reste piégé dans la lumière des macropores (cf. § III.3.3).

La comparaison des cinétiques de séchage réalisées sur des échantillons de même longueur, dans des conditions parfaitement identiques, mais après des saturations différentes, permettent de déduire l'importance de la quantité et de la répartition initiale de l'eau.

Des tests de séchage ont été réalisés sur des éprouvettes dans lesquelles l'eau initiale n'était pas renouvelée. D'autres tests ont été effectués sur des éprouvettes réalimentées en eau de façon continue par capillarité au cours de leur séchage.

IV.1.1.4.a Mode opératoire des tests avec alimentation continue

Le dispositif expérimental des séchages avec alimentation continue est représenté sur la figure IV.3 : les échantillons sont emmaillotés dans un manchon en Nylon de façon à ce que les deux faces planes restent libres. Un réservoir cylindrique en Plexiglas est fermé par un couvercle percé en son centre d'un orifice au diamètre des éprouvettes. La base de ces éprouvettes passe à travers le couvercle et repose sur un lit de billes de verre largement recouvert d'eau. Grâce à ce dispositif, une alimentation capillaire continue est assurée pendant toute l'expérience par la base de l'éprouvette tandis que l'évaporation se fait par la face supérieure.

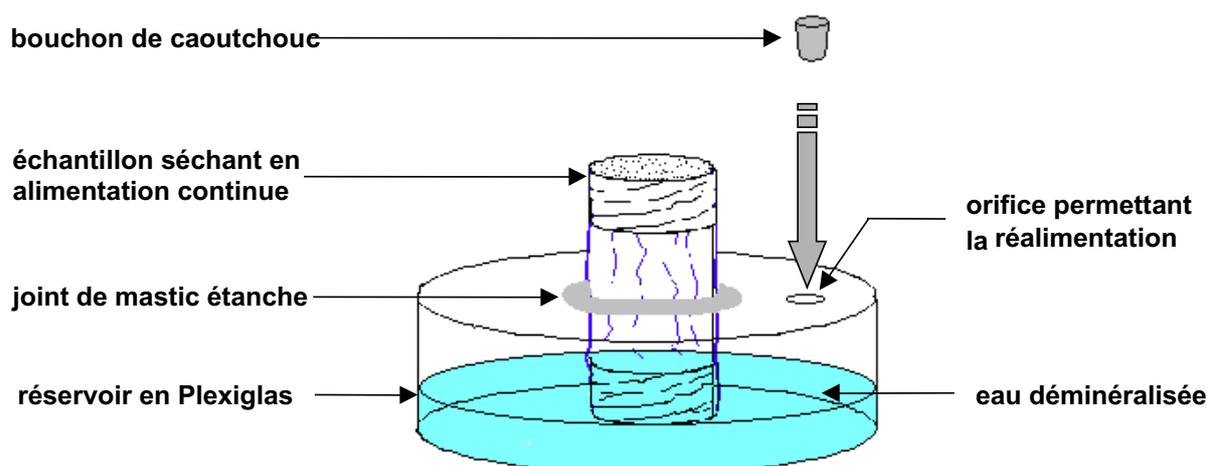


Figure IV.3 Dispositif expérimental des tests de séchage avec alimentation capillaire continue

Avant d'être emmailloté, l'échantillon peut être dans trois états de saturation distincts :

- 1- totalement saturé sous vide ;
- 2- partiellement saturé par imbibition capillaire ;
- 3- sec.

L'ensemble "réservoir + échantillon" est pesé en début d'expérience puis il est placé en conditions de séchage identiques à celles utilisées pour le séchage des échantillons non réalimentés (cf. § précédent). Il est ensuite pesé une fois par jour, pendant huit à dix jours. Le réservoir peut être alimenté par un petit orifice du couvercle prévu à cet effet. Cet orifice est obstrué au moyen d'un bouchon de caoutchouc amovible. Afin d'équilibrer les pressions, ce bouchon est ôté quelques secondes puis remis en place chaque jour, même si un ajout d'eau n'est pas nécessaire. Enfin, lorsque la cinétique de perte de poids est établie, les éprouvettes sont sorties du réservoir, démaillotées et pesées afin d'estimer la saturation.

IV.1.2 Contrôle des paramètres externes

Les variations que l'on souhaite mettre en évidence pouvant être très faibles, il était primordial de vérifier que toutes les variations mesurées n'étaient pas dues à des modifications accidentelles de paramètres externes. Plusieurs méthodes de vérification de ces facteurs externes ont donc été mises en œuvre.

IV.1.2.1 Utilisation de références : des coupelles remplies d'eau

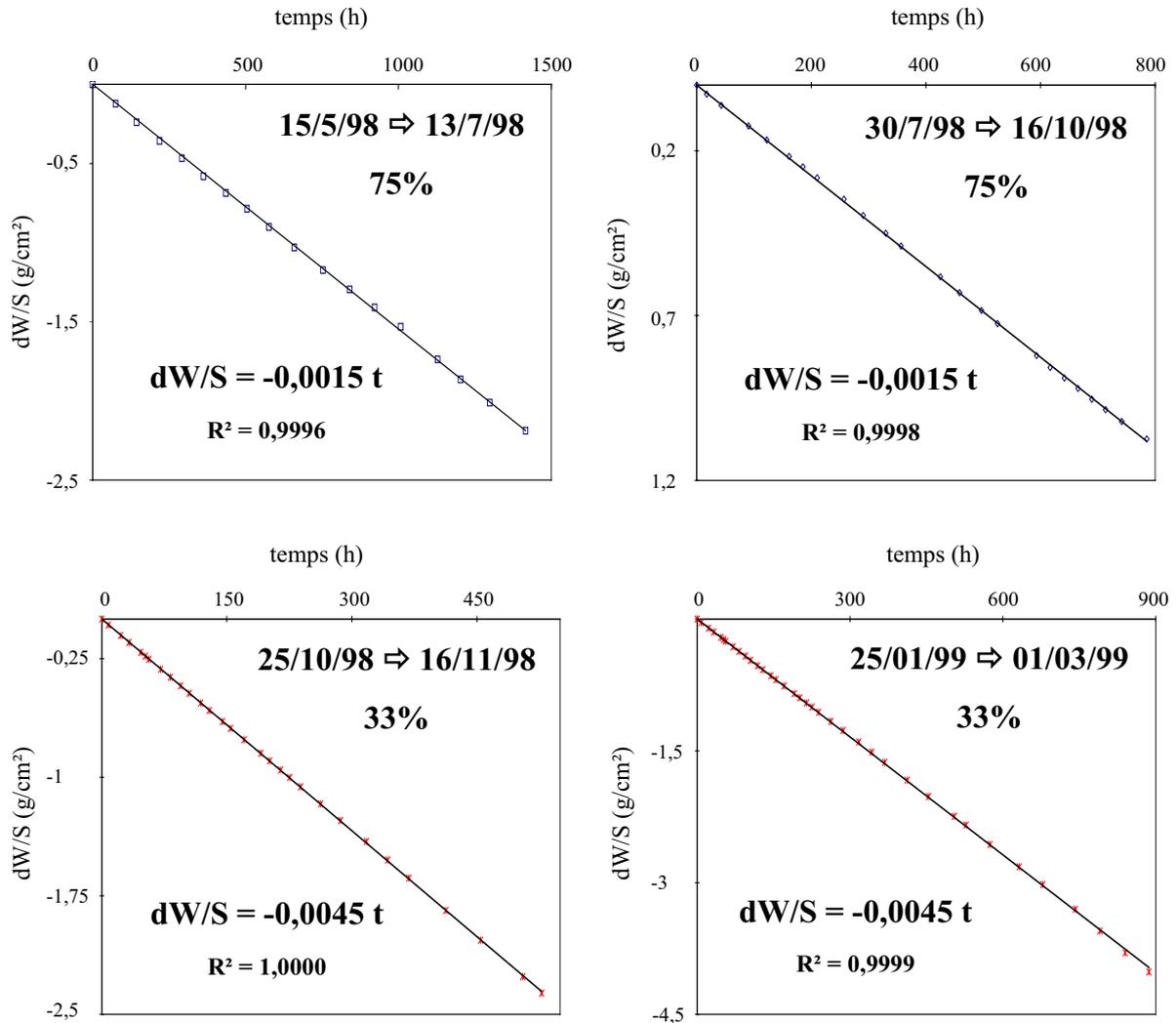


Figure IV.4 Cinétiques de séchage des coupelles de référence. Partie supérieure : 75% d'humidité relative ; partie inférieure : 33% d'humidité relative

Afin de vérifier que les paramètres externes sont constants pendant toute la durée d'une expérience et qu'ils sont reproductibles d'une expérience à l'autre, un ou deux petits cristallisoirs contenant de l'eau déminéralisée ont été placés dans le bac et séchent simultanément avec les éprouvettes. Leur surface évaporante est placée au même niveau que la surface évaporante des roches (figure IV.2). L'eau déminéralisée de ces coupelles de référence et celle employée pour saturer les éprouvettes sont identiques. Le niveau d'eau est maintenu constant par ajout de petites quantités d'eau à intervalles de temps réguliers. Quand les facteurs externes sont parfaitement stables, la cinétique de perte d'eau de ces cristallisoirs est d'une grande constance. La figure IV.4 montre quatre exemples de cinétiques de séchage des références. Elles ont été obtenues à 75 et 33 % d'humidité relative. La valeur du flux est constante et égale à $-0,0015 g.cm^{-2}.h^{-1}$ à 75 % ou à $-0,0045 g.cm^{-2}.h^{-1}$ à 33 %.

IV.1.2.2 Mesures de l'humidité relative et de la température

La seconde méthode de vérification est l'emploi d'un thermo-hygromètre de précision. Cet appareil programmable, de la gamme TESTO, permet de mesurer à la fois la température et l'humidité relative, avec des précisions respectives de 0,1 °C et 0,1 %. La possibilité de faire des acquisitions avec deux sondes, chacune mesurant à la fois température et humidité relative, a permis de mesurer ces paramètres simultanément dans la pièce thermostatée et dans les enceintes de séchage. Grâce à ces mesures la température à l'intérieur même des bacs a pu être déterminée avec précision, ainsi que les humidités relatives effectivement fixées par les saumures. Les valeurs sont reportées dans le tableau IV.1.

	moyenne	écart type	durée
Température (°C)	23,3	0,2	2 mois
HR – NaCl (%)	76,4	0,1	1 mois
HR - MgCl₂ (%)	32,7	0,3	1 mois

Tableau IV.1 Humidités relatives (HR) et température mesurées dans les enceintes de séchage. Durée = durée cumulée approximative des mesures ayant permis d'établir ces moyennes (à raison d'une mesure tous les quarts d'heure ou toutes les demi-heures pour un intervalle de temps au minimum égal à 24h).

IV.1.2.3 Conclusion

Les mesures effectuées montrent que dans les conditions expérimentales adoptées, les variations des paramètres externes sont faibles. L'utilisation de coupelles de référence prouve que ces variations ne modifient pas les cinétiques de séchage de façon mesurable. Les variations des paramètres externes sont donc négligées lors de l'interprétation des cinétiques de séchage

IV.1.3 Contrôle du volume de roche

Du volume des échantillons soumis au séchage dépend la représentativité des cinétiques établies vis à vis de la roche. Pour connaître le volume impliqué, les expériences sont réalisées sur des cylindres de roche de 4 cm de diamètre dont il est facile de calculer le volume. Lorsque GUILLOT et al. (1989) ont observé par R.M.N. des cubes de roches séchant par toutes les faces, ils ont montré que l'eau quittait d'abord la périphérie de l'échantillon. Les arêtes des cubes induisent par conséquent un effet de bord perturbateur pouvant masquer l'effet du réseau poreux. La forme cylindrique offre un degré de symétrie qui peut atténuer ce type de phénomène.

En modifiant la longueur des échantillons, nous pouvons étudier l'influence du volume poreux impliqué dans le séchage. Étant donné l'homogénéité des roches étudiées, la longueur minimale utilisée (5 cm) offre encore un volume représentatif du réseau poreux. Quant à la longueur maximale (13,5 cm), dans les cas particuliers du grès de Fontainebleau et de la micrite des Lourdines, elle est encore inférieure à la hauteur capillaire qui a été calculée au chapitre III.3.9.3.a.

IV.1.4 Contrôle de la surface évaporante

La vitesse d'évaporation de l'eau contenue dans un échantillon poreux dépend de la surface soumise au séchage. C'est pourquoi toutes les éprouvettes sont des cylindres de même diamètre : 4 cm. L'emballage des échantillons après saturation (cf. figure IV.5) est fait de façon à ce que seule la face plane supérieure soit libre ; il permet d'avoir des surfaces évaporantes comparables. Les mesures de rugosité exposées au § III.3.6 ont montré que la surface projetée des éprouvettes (aire projetée $A_p = \pi r^2$), est inférieure à la véritable valeur de l'interface air/solide des échantillons secs (= aire développée, A_d). A_d dépend du matériau (structure poreuse) mais aussi du sciage. Pour avoir des surfaces comparables d'un échantillon à l'autre, la même lame de scie diamantée a été utilisée pour rectifier la surface supérieure de toutes les éprouvettes mises à sécher.

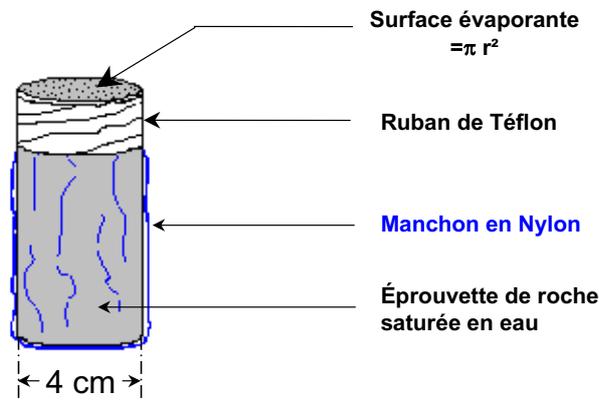


Figure IV.5
Représentation schématique
d'une éprouvette de roche
emmaillotée dans un manchon
en Nylon de manière à
contrôler la surface
évaporante.

La surface évaporante effective, c'est-à-dire l'interface air/eau qui se développe à la surface supérieure des échantillons mouillés, est certainement différente de la surface projetée et de la surface développée des échantillons secs. La technique de profilométrie exposée au chapitre III.3.6 a été utilisée sur des échantillons mouillés pour estimer cette surface effective.

IV.1.5 Mesure de la surface évaporante effective par rugosimétrie optique

En utilisant la rugosimétrie par imagerie confocale à champ étendu (cf. § III.3.6), il est possible d'estimer l'aire de l'interface air/eau sur un échantillon mouillé.

L'expérience a été effectuée sur un échantillon de grès de Fontainebleau et sur un échantillon de micrite des Lourdines pour lesquels des mesures de surface développée sèche avaient déjà été faites. Le mode opératoire est le même sur échantillons secs (§ III.3.6.2) et sur échantillons préalablement saturés en eau.

Ces résultats sont à considérer uniquement d'un point de vue "semi-quantitatif", car ils n'ont pas été obtenus dans les conditions expérimentales habituelles du séchage : les échantillons n'étaient ni emballés ni placés dans une enceinte à humidité relative contrôlée. De plus, comme ces conditions expérimentales à "l'air libre" favorisent une évaporation rapide, donc un séchage de la surface, seuls des profils ont été mesurés. En effet, si l'évaporation modifie la surface évaporante, la quantité et la répartition de l'eau à la surface de l'éprouvette sont modifiées pendant la durée d'acquisition sur une surface, même petite.

Les résultats seront exposés dans la partie traitant plus particulièrement de la première phase du séchage, seule phase pendant laquelle la surface d'échange de l'échantillon est totalement mouillée.

IV.1.6 Contrôle de la répartition de l'eau par tomodynamométrie

La tomodynamométrie X permet de déterminer la répartition de la porosité dans un échantillon, mais elle permet aussi de visualiser la répartition d'un fluide dans le réseau poreux de cet échantillon (cf. figure III.16, § III.3.5.1.e). En réalisant des acquisitions sur des échantillons secs puis totalement saturés, du grès de Fontainebleau et de la micrite des Lourdines, l'arrangement spatial de leur structures poreuses ont déjà été mises en évidence. En réalisant des acquisitions à des moments précis du séchage, sur un même échantillon, la répartition spatiale et temporelle de l'eau au sein des échantillons peut maintenant être déterminée. Cette répartition sera corrélée avec l'arrangement des structures poreuses préalablement étudiées. En répétant le séchage sur un même échantillon après saturation totale et saturation partielle, nous déterminerons l'influence du mode de saturation initiale sur la répartition de l'eau au cours de la désaturation.

IV.1.6.1 Échantillons analysés et états d'hydratation

	Mcl4		Ftx2a2		Mcl5	Ft4a5
Humidité relative (%)	32,7	32,7	32,7	32,7	76,4	76,4
Saturation initiale	Nc	Nt	Nc	Nt	Nc	Nc
Saturations des acquisitions - phase I (%)	88,5		57,3		88,3	51,4
	77,9	99,3	51,9	98,1	73,3	40,0
	63,3	87,5	40,3	48,0	53,9	31,5
	52,1	55,0	36,1		35,9	25,5
	46,0					
Saturation critique (%)	---	24,8	25,5	30,9	27,5	21,1
Saturations des acquisitions - phases II et III (%)						11,5
	17,2		10,7	15,7	18,2	8,9
	9,2	15,1	5,4	10,2	15,1	7,1
			3,3		12,2	5,3
						3,9

Tableau IV.2 Conditions expérimentales des tests de séchage effectués lors des acquisitions tomodynamométriques, et saturations en eau du volume poreux à chaque acquisition

Les échantillons sélectionnés pour subir les séchages sous tomodynamètre ont déjà été présentés au chapitre III.3.5, et leurs principales propriétés pétrophysiques se trouvent en annexe I. Il s'agit de Ftx2a2 et Ft4a5 pour le grès, et des éprouvettes Mcl4 et Mcl5 pour la micrite.

Ces échantillons ont été analysés au scanner une première fois à l'état sec, puis ils ont subi deux séries d'acquisitions parallèlement à deux types de séchages :

- ◆ le premier séchage, suivait une saturation partielle par imbibition capillaire (Nc). Les quatre échantillons étaient concernés et séchaient à 32,7 % d'humidité relative (Ftx2a2 et Mcl4) ou à 76,4 % (Ft4a5 et Mcl5) ;
- ◆ le second séchage était consécutif à une saturation totale sous vide. Il n'a été pratiqué que sur Ftx2a2 et Mcl4 à 32,7 % d'humidité relative.

Les cinétiques de séchages correspondant à ces divers tests ayant déjà été établies, les temps d'acquisition ont pu être choisis en fonction de leur position sur la courbe. Ainsi, toutes les étapes du séchage ont pu être visualisées.

Les conditions expérimentales des séchages effectués à Marseille parallèlement aux acquisitions, ainsi que les valeurs de saturation en eau correspondant à chaque examen sont reportées dans le tableau IV.2.

IV.1.6.2 Déroulement des acquisitions pendant le séchage

Les quatre échantillons ont d'abord été saturés par imbibition capillaire. En fin d'imbibition, ils ont été préparés pour un séchage par une seule face (cf. chapitre IV.1.4). Puis ils ont été préparés pour subir un examen tomodynamétrique : avant chaque acquisition, un capuchon en Nylon est ajusté sur la surface évaporante pour bloquer l'évaporation de l'eau pendant les mesures. Pour vérifier que l'échantillon ne perd pas d'eau pendant l'acquisition, il est systématiquement pesé avant et après examen. Après l'examen effectué à saturation maximale, le capuchon est ôté, et l'éprouvette est placée en conditions de séchage dans un bac à humidité relative contrôlée (cf. chapitre IV.1). La pesée régulière permet de savoir à quel moment l'éprouvette atteint la saturation choisie pour faire l'acquisition.

Cette première série d'acquisitions n'a pas montré de différence notable de répartition en eau entre les séchages à 32,7 et 76,5 % d'humidité relative. La seconde série d'acquisitions à partir d'une saturation totale sous vide n'a donc été effectuée que sur les échantillons Ftx2a2 et Mcl4. Nous avons choisi les séchages rapides à 32,7 % d'humidité relative par gain de temps. De la même façon que précédemment, des cinétiques préétablies ont permis de savoir quand pratiquer les analyses au scanner. Ces acquisitions ont été interrompues dès que la répartition en eau observée après Nt était comparable à celle observée après Nc.

IV.1.6.3 Précautions prises lors des acquisitions

Les acquisitions sur échantillon mouillé se pratiquent de la même façon que sur échantillon sec (cf. § III.3.5.2.b). La seule différence est la présence d'un manchon et d'un capuchon en Nylon quand les échantillons sont mouillés.

L'acquisition se pratique sur les échantillons en position horizontale alors que pendant le séchage ils sont en position verticale. L'examen complet d'un échantillon se faisant en 2 heures, nous avons vérifié que cette différence d'inclinaison n'entraîne pas de modification de la répartition spatiale de l'eau. Pour cela, avant le balayage habituel de l'échantillon (de la surface inférieure vers la surface évaporante supérieure) une image de la coupe sommitale était systématiquement acquise. En comparant cette coupe aux instants de l'examen $t = 0$ et

$t = 2$ heures, nous avons pu constater qu'à l'échelle de visualisation du scanner utilisé, aucune modification de la répartition de l'eau n'est détectable, et ce quel que soit le pourcentage de porosité occupé par l'eau.

Les autres précautions prises sont déjà énoncées au § III.3.5.2.b, quant aux résultats, ils seront présentés pour chaque étape du séchage dans les pages qui suivent.

IV.2 INVENTAIRE DES DIVERSES EXPERIENCES DE SECHAGE

Pendant une expérience de séchage, l'influence de plusieurs paramètres a été testée simultanément. Il est possible de séparer l'influence de chaque facteur, mais la durée d'une expérience de séchage étant comprise entre trois semaines et deux mois, il est préférable de regrouper plusieurs paramètres. Certains de ces paramètres ont été maintenus constants pour toutes les expériences (température, échantillons cylindriques de même diamètre, agitation de l'air nulle), alors que d'autres ont été modifiés afin de tester leur influence sur les cinétiques de séchage (structure poreuse, longueur, humidité relative, saturation initiale, alimentation)

L'ensemble des conditions expérimentales est reporté sur les organigrammes des figures IV.6. Les figures IV.6a, IV.6b, IV.6c et IV.6d concernent respectivement les échantillons de 5 cm, 5,5 cm, 8 cm et 13,5 cm.

En annexe I figurent les principales caractéristiques pétrophysiques des échantillons séchés :

- hauteur ;
- diamètre ;
- surface évaporante ;
- poids sec (W_s) ;
- poids de l'échantillon saturé en eau (W_2) ;
- poids hydrostatique de l'échantillon totalement saturé (W_1) ;
- porosité totale (Nt) ;
- volume total de l'échantillon (Vt) ;
- masse volumique apparente ;
- masse volumique du solide constituant l'échantillon ;
- poids de l'échantillon après une imbibition de 48 h (W_{48}) ;
- porosité de l'échantillon occupée par de l'eau après cette imbibition (N_{48}) ;
- coefficient d'Hirschwald (S_{48}) ;
- coefficients capillaires A et B ;
- poids de l'échantillon après saturation capillaire (W_c) ;
- porosité occupée par de l'eau après imbibition capillaire (N_c).
- mode de pesée.

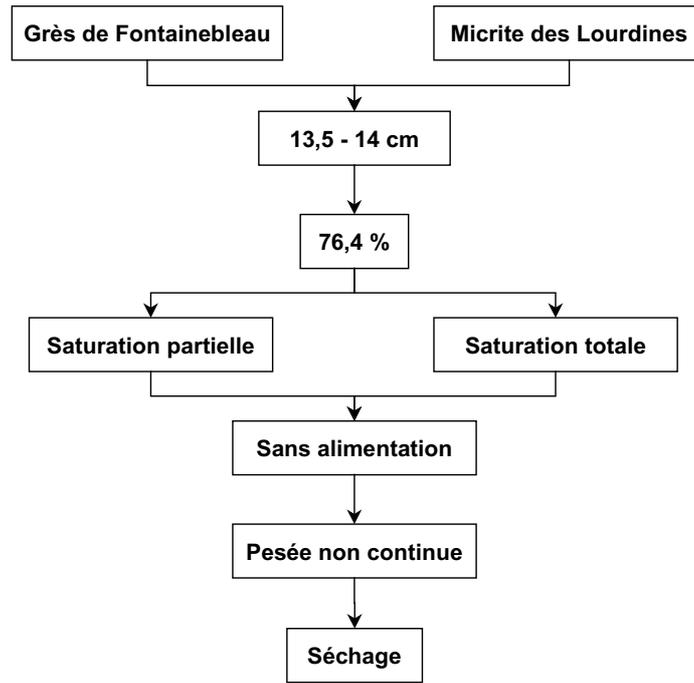


Figure IV.6a Conditions expérimentales appliquées sur les échantillons de 13,5 cm

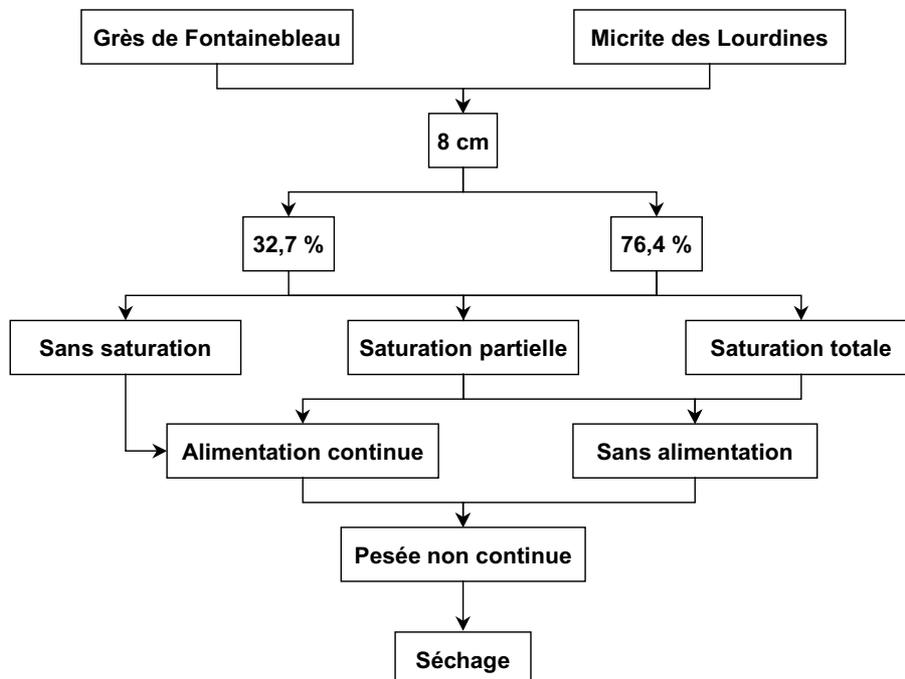


Figure IV.6b Conditions expérimentales appliquées sur les échantillons de 8 cm

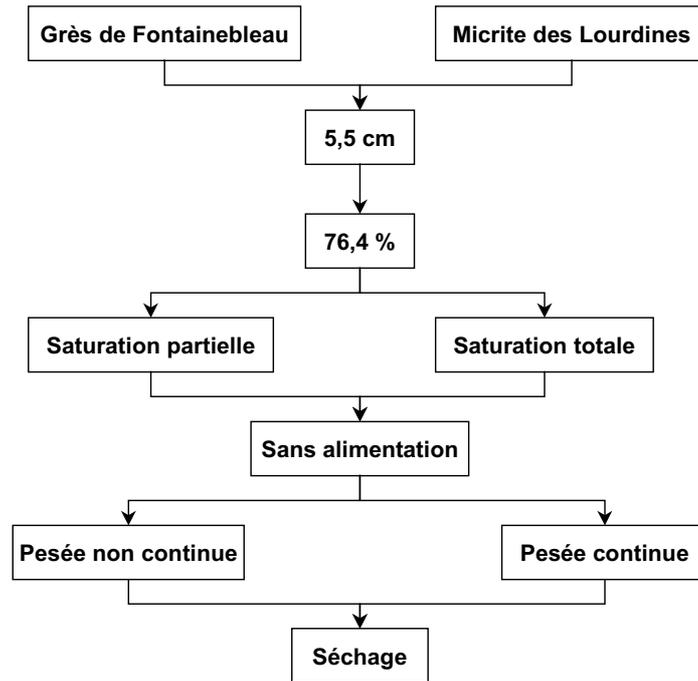


Figure IV.6c Conditions expérimentales appliquées sur les échantillons de 5,5 cm

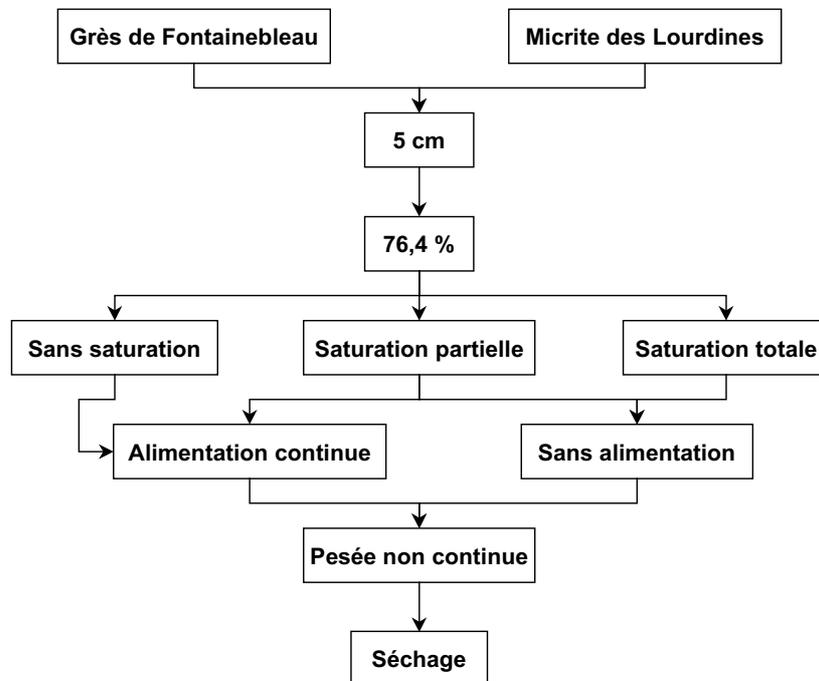


Figure IV.6d Conditions expérimentales appliquées sur les échantillons de 5 cm

Les conditions expérimentales appliquées successivement à chacun de ces échantillons, par ordre chronologique, ont été reportées en annexe II :

- humidité relative de l'expérience ;
- valeur de la saturation en eau initiale ;
- teneur en eau volumique initiale ;
- mode d'alimentation.

La seconde partie des tableaux de cette annexe II donne les principaux résultats :

- flux ;
- valeur de la saturation critique ;
- teneur en eau volumique à saturation critique ;
- temps écoulé entre le début de l'expérience et la saturation critique ;
- saturation en eau en fin d'expérience ;
- teneur en eau volumique en fin d'expérience.

Enfin, toutes les courbes expérimentales correspondant aux résultats expérimentaux et aux conditions de l'annexe II sont présentées en annexe III.

IV.3 PHASES DE SECHAGE OBSERVEES

Dans un premier temps la première phase sera détaillée. Ensuite, l'étude portera sur la phase de transition entre les deux premières étapes, c'est-à-dire la saturation critique. Enfin, les phases II et III seront étudiées sur la base des données disponibles.

La première phase de séchage est bien documentée et a permis de mettre en évidence l'influence de nombreux paramètres sur les transferts capillaires. Pour les phases II et III du séchage, la quantité de résultats est plus limitée, parce que ces phases sont caractérisées par des transferts d'eau vapeur. Or, les méthodes d'étude utilisées ne sont sans doute pas assez performantes pour pouvoir interpréter au mieux ce type de transfert. Des conditions expérimentales plus strictes auraient été nécessaires. De plus, pour les deux matériaux choisis, la phase III n'est observée que sur les grands échantillons (≥ 13 cm) qui étaient malheureusement les moins nombreux à être testés.

La phase II est habituellement caractérisée par un flux d'évaporation décroissant et assure la transition entre deux modes de transfert d'eau : les transferts sous forme liquide, par capillarité, observés pendant la première phase à flux constant et les transferts sous forme vapeur, correspondant à la phase III à flux constant. Or si les cinétiques de séchage du grès de Fontainebleau et de la micrite des Lourdines montrent l'existence systématique des phases I et II (annexe III), une troisième phase à flux constant n'est observée que sur les éprouvettes de longueur supérieure ou égale à 13 cm (annexe III-1 à III-3). Cette première observation souligne déjà l'importance des structures poreuses sur les cinétiques de séchage. L'absence de phase III n'est pas propre à ces deux roches : lors du séchage des marbres et des granites de Delos par exemple, seule une phase II est observée (CHABAS et JEANNETTE, 2001) ; idem pour les grès Vosgiens de Gueberschwihr (HAMMECKER, 1993). Les auteurs expliquent ces faits par les structures poreuses particulières de chacune de ces roches.

Pour le grès de Fontainebleau et la micrite des Lourdines, l'existence de la phase III dépend en plus de la longueur des échantillons considérés. L'étude des cinétiques permettra d'apporter des éléments d'explication à ce phénomène. Mais d'abord, les résultats de la tomodensitométrie vont permettre de comparer la répartition de l'eau en début de séchage, suivant le mode de saturation employé.

IV.4 REPARTITION SPATIALE DE L'EAU AVANT LE SECHAGE

Ce chapitre a pour but de comparer la répartition de l'eau en début de séchage, selon que la saturation en eau initiale est partielle (imbibition capillaire) ou totale (sous vide). La répartition après saturation totale a déjà été abordée au paragraphe III.3.5. Les images des acquisitions tomodynamométriques effectuées avant chaque séchage sont représentées en Annexe IV (TOURNIER et al. 2000a).

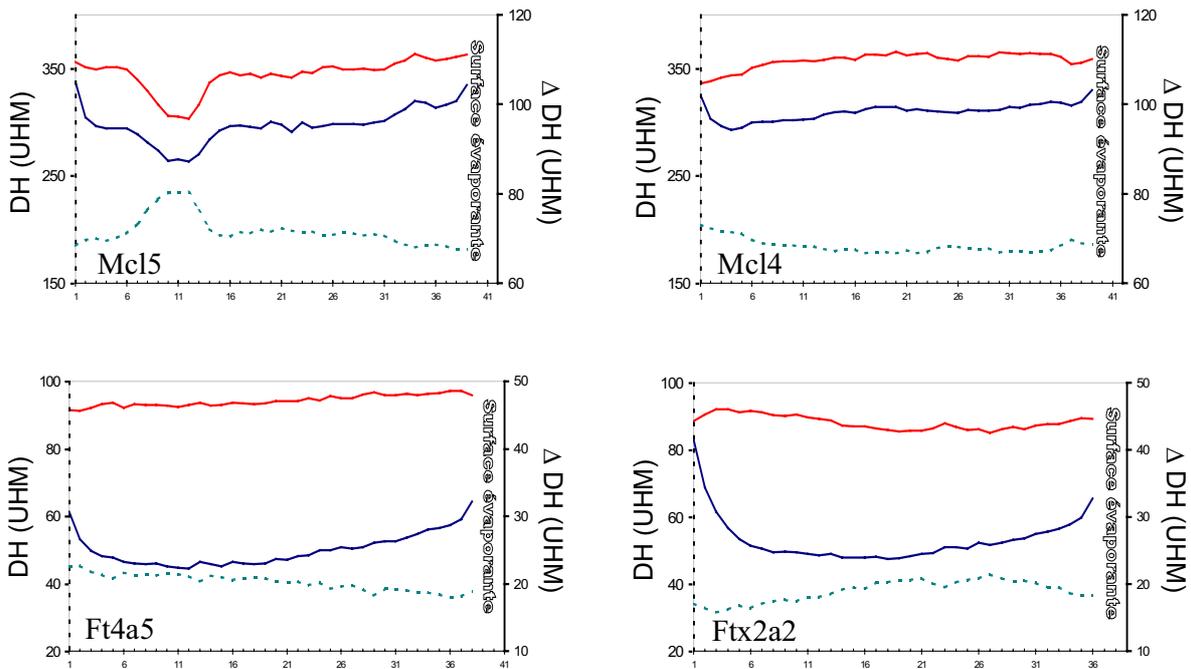


Figure IV.7 Profils en traits pleins : soustractions coupe à coupe "densité radiologique moyenne à saturation maximale (N_t ou N_c) - densité radiologique moyenne à l'état sec" = quantité d'eau présente dans chaque coupe. Profil supérieur = N_t , profil inférieur = N_c . Profil en tiretés : densités radiologiques moyennes de chaque coupe = image du volume poreux de la matrice pour chaque coupe.

IV.4.1 Répartition spatiale de l'eau après imbibition capillaire (N_c)

Immédiatement après une imbibition capillaire (figure IV.7, profils inférieurs en traits pleins), les profils de densité radiologique représentant la quantité d'eau de chaque coupe, montrent pour tous les échantillons une saturation en eau anormalement élevée aux extrémités. La figure IV.8 représente les saturations en eau de chaque coupe, calculées à partir des densités radiologiques moyennes (cf. § III.3.5). Cette figure montre que cet excès pondéral en eau des extrémités des éprouvettes correspond bien à une plus forte saturation de la porosité. La comparaison de ces profils de saturation avec le profil représentant le volume poreux (profil en tiretés) montre que les "sursaturations" des extrémités des éprouvettes après N_c sont d'autant plus marquées que le volume poreux de la coupe est important. Ceci est particulièrement bien visible pour les deux échantillons de grès Ftx2a2 et Ft4a5.

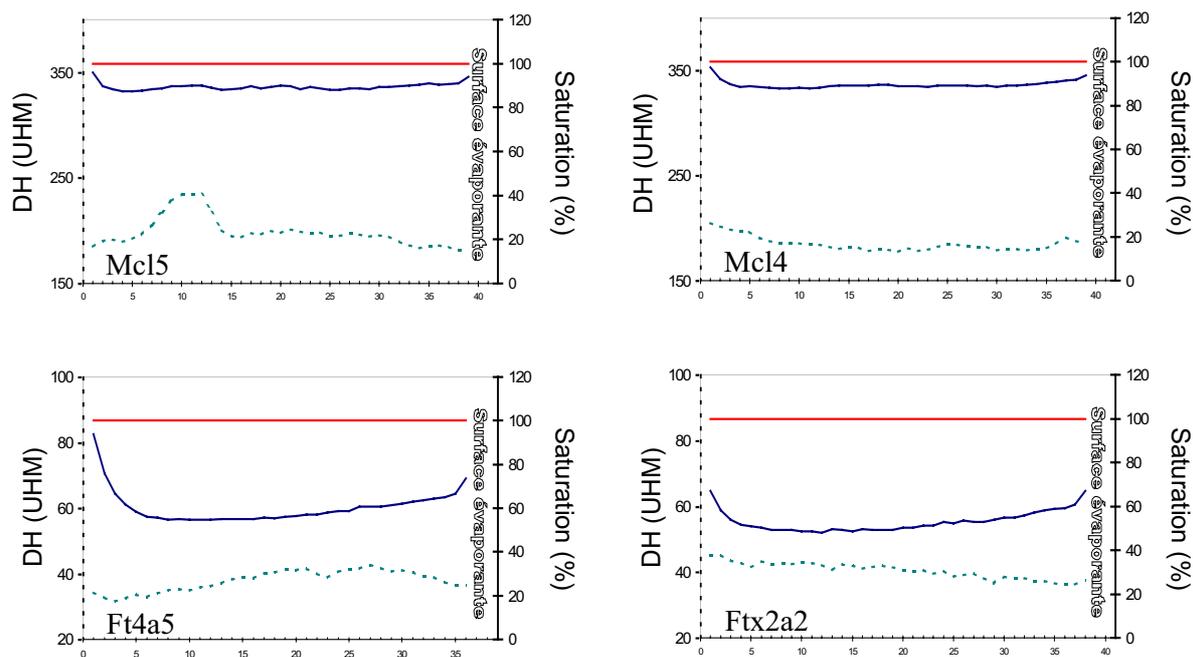


Figure IV.8 Profils obtenus par transformation des densités radiologiques moyennes de chaque coupe à saturation maximale (N_t ou N_c) en valeur de saturation en eau du volume poreux. Traits pleins : profil supérieur = N_t , inférieur = N_c . Tiretés : densités radiologiques moyennes de chaque coupe = image du volume poreux de la matrice.

Pendant une imbibition le flux capillaire tend à remplir la partie du réseau dont les pores sont inférieurs ou de peu supérieurs à la taille du seuil de percolation. Les pores plus grands sont piégés. Il en résulte que la partie du réseau librement envahie par capillarité est relativement homogène. C'est le cas des coupes du milieu des échantillons.

Cependant, les expériences d'imbibition capillaire ne sont jamais interrompues exactement au moment où la frange atteint le sommet de l'échantillon. Au-delà de N_c , l'eau occupe progressivement les macropores d'où l'air est évacué par diffusion (cf. § III.3.9). Mais l'eau qui pénètre grâce à la diffusion de l'air ne se répartit probablement pas de façon homogène au sein de l'échantillon. Cette diffusion est d'autant plus facile qu'elle concerne des pores proches de la surface et que ceux-ci sont grands et plus largement ouverts sur l'extérieur. Par conséquent il est logique que les coupes les plus poreuses se saturent de façon plus importante.

Néanmoins, la porosité ne permet pas de rendre de compte de tout "l'excès" d'eau détecté, particulièrement sur les deux premières coupes à la base de l'échantillon (extrémité gauche des figures), et sur la première coupe correspondant à la surface évaporante, où la saturation en eau tend très nettement vers la saturation totale.

L'excès plus important à la base peut être expliqué par le mode de saturation. Lors de l'imbibition des éprouvettes, un film d'eau millimétrique immerge la base de l'échantillon. Cette première tranche de l'échantillon subit donc une saturation plus importante.

Mais il semble qu'il existe en plus un "effet" de bord : l'excès d'eau systématiquement visible sur la coupe correspondant à la surface évaporante montre que lors de l'imbibition capillaire, les pores éventrés sur le pourtour de l'échantillon tendent à être saturés de façon plus importante. Les images des coupes (annexe IV) confirment cette hypothèse en montrant

une couronne de très forte densité sur les pourtours des échantillons après imbibition capillaire (Mcl4 Nc – 88,5 % ; Mcl5 Nc – 88,3 % ; Ftx2a2 Nc – 57,3 % ; Ft4a5 Nc – 51,4 %). Cet effet de bord est bien une évacuation plus aisée de l'air piégé à proximité des bordures des échantillons.

De plus l'eau qui arrive sur une surface sciée ou carottée ne s'arrête pas aux ménisques, mais elle mouille les surfaces externes et recouvre les grains. Cette eau s'ajoute à celle qui remplit effectivement la porosité aux extrémités des éprouvettes. Cette quantité d'eau "capillaire" externe ne représente que 2 à 4 centièmes de grammes, mais en pourcentage de saturation du volume poreux pour la coupe de 2 mm, elle représente entre 6 à 18 % suivant l'échantillon considéré.

IV.4.2 Répartition spatiale de l'eau après saturation totale (Nt)

Les acquisitions après saturation totale ayant déjà été traitées au paragraphe III.3.5, elles ne seront pas reprises en détails ici. Il est néanmoins important de rappeler qu'après une saturation totale, tout le volume poreux connecté est occupé par de l'eau, quelles que soient les dimensions des pores. Par définition, après une saturation totale, chaque coupe a une saturation en eau de 100 %.

IV.4.3 Différence essentielle entre les deux modes de saturation

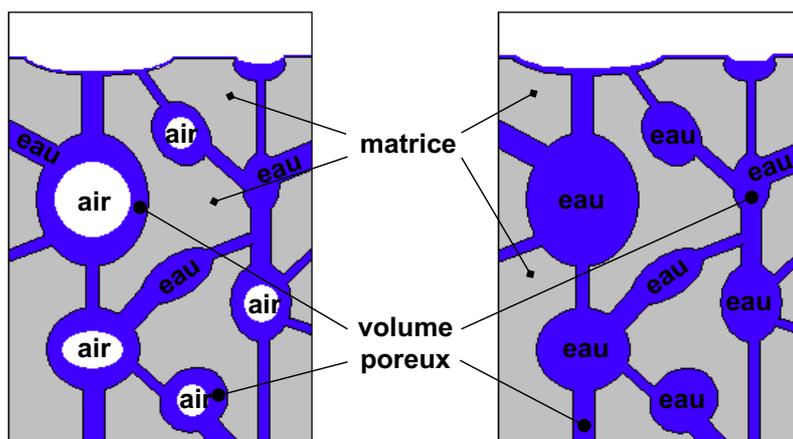


Figure IV.9 Schéma montrant la différence de répartition de l'eau pour la saturation maximale obtenue par 1. saturation totale sous vide d'air (schéma de droite), 2. imbibition capillaire (schéma de gauche) : les macropores restent occupés par de l'air.

La différence essentielle entre les répartitions de l'eau après saturation par imbibition capillaire ou après saturation totale, se situe au niveau des macropores qui dans le premier cas restent occupés par de l'air, alors que dans le second cas ils sont totalement envahis par l'eau (cf. figure IV.9).

Les résultats des tests de séchage montreront que cette différence de répartition de l'eau entraîne une répartition des tensions différente au cours d'un séchage.

IV.5 PREMIERE PHASE DU SECHAGE : PHASE I

Dans cette première phase pendant laquelle la surface externe reste mouillée, la perte en eau est constante en fonction du temps. Tant que les possibilités de transferts capillaires sont supérieures à la "demande évaporative", la surface reste mouillée. L'évaporation est le facteur limitant de cette phase de séchage. Il est couramment admis que cette première phase est uniquement contrôlée par les paramètres externes (JOUANY, 1981 ; HAMMECKER, 1993).

IV.5.1 Flux : Q_I

IV.5.1.1 Influence de la vitesse du séchage

L'humidité relative, en contrôlant la vitesse de diffusion des molécules de vapeur d'eau à la surface mouillée, contrôle la vitesse de perte de poids des échantillons. Le flux de la première phase est donc influencé par l'humidité relative ambiante (tableau IV.3) : plus elle est faible, et plus le flux est élevé (HAMMECKER, 1993).

IV.5.1.2 Influence de la longueur des échantillons

L'ensemble des résultats présentés en annexe II montrent que le flux Q_I n'est pas influencé par la longueur des échantillons, pour la gamme des longueurs testées.

Les résultats obtenus pour un faciès donné et pour des conditions expérimentales identiques peuvent donc être regroupés quelle que soit la longueur des échantillons (tableau IV.3).

Faciès	humidité relative	saturation initiale	flux Q_I (g/cm ² .h)	écart type	effectif
Micrite des Lourdines	76,4 %	Nt	0,0036	0,0002	20
		Nc	0,0040	0,0006	16
	32,7 %	Nt	0,0098	0,0006	8
		Nc	0,0118	0,0034	5
Grès de Fontainebleau	76,4 %	Nt	0,0032	0,0003	18
		Nc	0,0035	0,0003	18
	32,7 %	Nt	0,0086	0,0007	12
		Nc	0,0105	0,0031	5
Coupelles de référence	76,4 %	-	0,0015	0,0001	20
	32,7 %	-	0,0045	0,0003	20

Tableau IV.3 Valeurs moyennes des flux mesurés pour des séchages à 76,4 % ou 32,7 % d'humidité relative : 1. sur des éprouvettes de grès et de micrite de saturation initiale Nt (= saturation totale) ou Nc (= saturation capillaire), 2. sur des coupelles de référence.

IV.5.1.3 Influence de la saturation initiale

Les résultats préliminaires de cette étude ont fait l'objet des communications aux congrès "European Union of Geosciences" (E.U.G.) n° 10 et 11 (TOURNIER et al. 1999 ; TOURNIER et al. 2001).

Les écarts types sur les mesures sont très importants, et les résultats obtenus après saturation capillaire (Nc) ou saturation totale (Nt) se chevauchent souvent (tableau IV.3). On constate néanmoins que quels que soient l'humidité relative et le matériau, les flux mesurés après Nc sont systématiquement supérieurs aux flux mesurés après Nt. Ceci est d'autant plus flagrant que l'humidité relative est faible. La valeur du flux de la première phase de séchage n'est donc pas uniquement contrôlée par des paramètres externes.

Les expériences de séchage réalisées par HAMMECKER (1993), sur un lot d'éprouvettes de grès à Meules, saturées totalement ou partiellement par imbibition capillaire en 48 heures, montrent la même tendance : le flux Q_I est plus grand après une saturation capillaire (tableau IV.4).

Échantillon	Nt	N48
KL260A	0,0043	0,0047
KL268B2	0,0046	0,0050
KL268B3	0,0046	0,0050

Tableau IV.4 Valeurs absolues des flux Q_I ($g.cm^{-2}.h^{-1}$) mesurés sur des échantillons de grès de Rosheim (grès à Meules) à 20 °C et 33 % d'humidité relative (d'après HAMMECKER, 1993)

Ce résultat est difficilement interprétable seul, mais les résultats qui suivent permettent d'émettre l'hypothèse qu'après une saturation capillaire (Nc ou N48) le flux en première phase est plus important qu'après une saturation totale parce que la surface évaporante effective est plus grande.

IV.5.1.4 Influence de la structure du réseau poreux

Les résultats synthétisés dans le tableau IV.3 montrent que quelles que soient l'humidité relative et la saturation initiale, les flux mesurés sur les éprouvettes de grès de Fontainebleau sont systématiquement inférieurs à ceux mesurés sur les éprouvettes de micrite des Lourdines.

Ces résultats peuvent être rapprochés des résultats de JOUANY (1981) : en comparant d'une part les densités de flux massiques d'échantillons poreux (sables et argiles) et des densités de flux massiques de surfaces d'eau libre et d'autre part les densités de flux massiques de deux types d'échantillons poreux, l'auteur a montré que le paramètre responsable était la surface évaporante réelle, paramètre qu'elle relie à la quantité de volume poreux : les échantillons d'argile plus poreux que les échantillons de sables développent une surface évaporante plus importante.

	Faciès	Nt (%)	Q _i (g/cm ² .h)
D'après Hammecker 1993	Grès d'Osenbach	11,6	0,0043
	Grès de Strangenberg	14,4	0,0060
	Grès de Rosheim	18,3	0,0050
	Grès de Darney	23,6	0,0053
D'après Thomachot 1998	Tuffeau de Tours	23,6	0,0053
	Calcaire de Richemont	26	0,0046
	Tuffeau de Chambord	44	0,0031
	Tuffeau de St Cyr	46	0,0039

Tableau IV.5 Valeurs des flux mesurés pendant la première phase de séchage par HAMMECKER (1993) et THOMACHOT (1998) pour des roches de porosités (Nt) différentes.

Puisqu'il a été montré que le flux de la micrite (Nt = 26,9 %) est toujours supérieur au flux du grès (Nt = 11,5 %), il est tentant d'établir la même relation que JOUANY entre la quantité de volume poreux et le flux Q_i par l'intermédiaire de la surface évaporante.

Mais les résultats obtenus sur divers échantillons de roche (HAMMECKER, 1993 ; THOMACHOT, 1998) indiquent que la valeur de la porosité ne permet pas à elle seule de rendre compte des différences de flux Q_i (cf. tableau IV.5). Le flux Q_i est plus probablement contrôlé par la géométrie du réseau poreux, qui conditionne entre autres la géométrie de la Surface Évaporante Effective (S.E.E. : interface air/eau). On peut donc envisager que les micrites, qui ont des flux Q_i supérieurs à ceux des grès, ont aussi des S.E.E. plus grandes.

Les mesures de rugosité sur les surfaces sciées des éprouvettes sèches (§ III.3.6) ont montré que pour une même surface projetée, l'aire développée par une surface sciée du grès est supérieure à celle de la micrite. Cependant, sur cette même surface projetée le nombre et la surface des espaces intergranulaires, ou des pores recoupés par la surface sciée, sont plus grands sur la micrite. Or, la géométrie de la surface évaporante effective dépend probablement de ces deux paramètres.

IV.5.1.5 Notion de surface évaporante effective (S.E.E.)

IV.5.1.5.a Relations structure poreuse - saturation initiale - S.E.E.

La surface évaporante "macroscopique" des éprouvettes séchées, a toujours la même valeur de $\pi \times 2^2$ soit 12,57 cm². Or, l'aire développée est supérieure : les surfaces sciées des roches sont constituées de petites surfaces plus ou moins rugueuses, correspondant aux minéraux usinés, et de cavités à parois irrégulières et souvent rugueuses qui correspondent aux espaces intergranulaires. Ceci est clairement montré par les observations effectuées au M.E.B. (cf. figure III.25).

Les flux Q_i correspondent aux pertes de poids par unité de temps rapportées à l'unité de surface évaporante macroscopique, πr^2 . Or admettre que la surface évaporante est la surface macroscopique, c'est admettre que l'eau qui atteint la surface forme à l'interface eau/air, un film épais horizontal, lisse et continu (figure IV.10-b). Mais les observations de ces surfaces

mouillées à la loupe binoculaire ou au microscope environnemental (MEB fonctionnant sans vide poussé, permettant de travailler sur des échantillons hydratés et non métallisés, CAMERON, 1994) montrent que les minéraux sciés sont recouverts d'un film d'eau (visible à l'œil nu) d'interface air/eau non horizontale, qui moule les reliefs et forme des ménisques plus ou moins profonds dans les cavités (figures IV.10-c et IV.11).

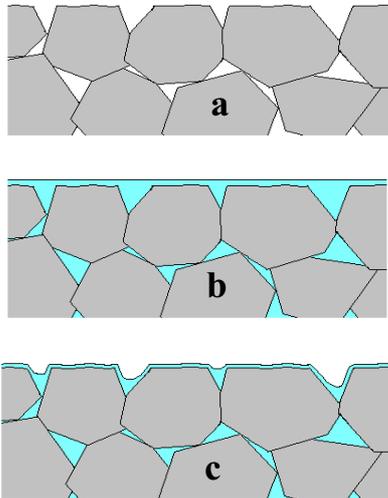


Figure IV.10 Schémas comparatifs de
 a. la surface développée de l'échantillon sec,
 b. la surface évaporante macroscopique théorique,
 c. la surface évaporante effective

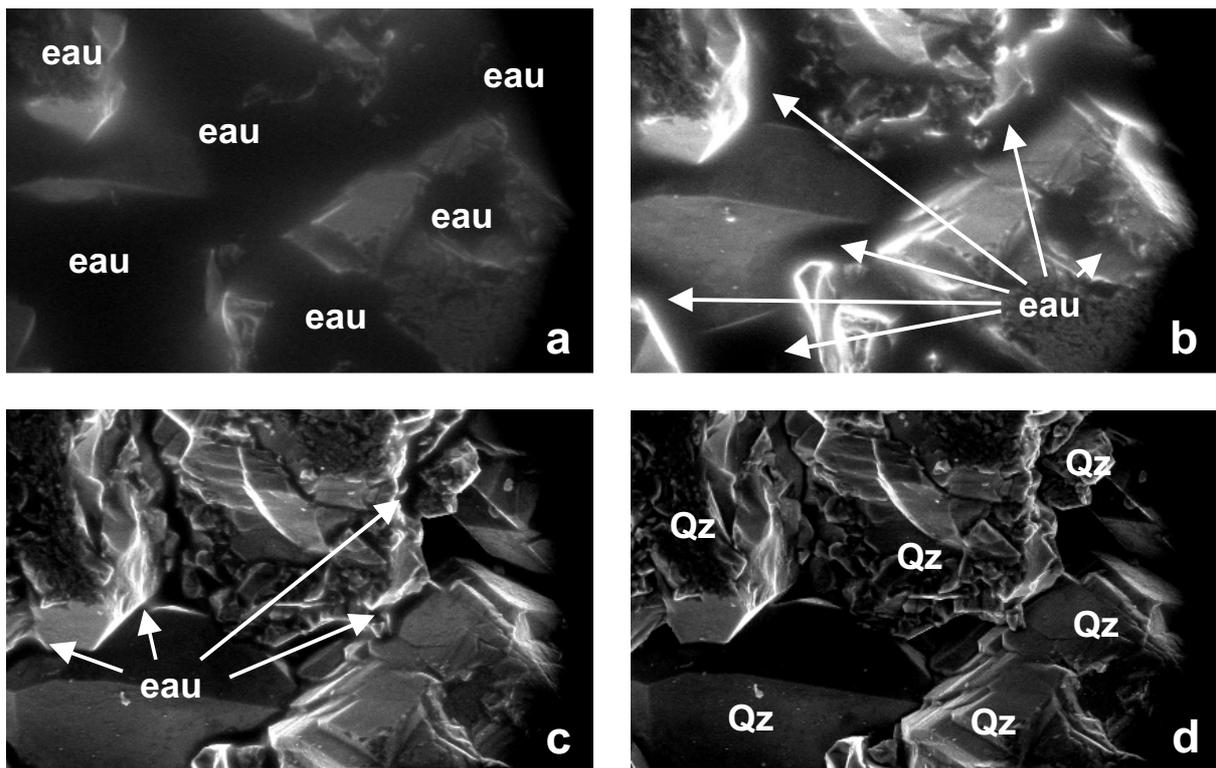


Figure IV.11 Séchage d'un échantillon de grès de Fontainebleau au microscope environnemental. a. saturation capillaire maximale ; b et c. désaturation progressive sous l'effet d'une diminution de l'humidité relative ; d. image de la surface sèche. Les surfaces floues indiquent la présence d'eau. (Rq : les images c et d sont légèrement décalées par rapport aux images a et b)

Les photographies de la figure IV.11 montrent une portion de la surface sciée d'une éprouvette de grès de Fontainebleau observée au microscope environnemental. L'échantillon est initialement saturé par imbibition capillaire (figure IV.11a), puis il est progressivement désaturé sous l'effet d'une diminution de l'humidité relative dans la chambre d'observation du microscope (figures IV.11b, c). La présence d'eau se traduit par une impression de flou. L'image IV.11d correspond à la surface totalement sèche à l'œil nu.

Cette succession d'images souligne qu'en début de séchage l'eau forme des ménisques qui remplissent toutes les cavités ouvertes vers l'extérieur, mais elle forme aussi un film qui tend à recouvrir les surfaces des minéraux (figure IV.11a : tout est flou). Puis, au cours du séchage les ménisques régressent et les surfaces minérales sèchent. En fin de séchage, les ménisques résiduels sont localisés dans les rétrécissements, principalement situés au niveau des contacts intergranulaires sur le grès de Fontainebleau (figures IV.11 b et c).

Le film d'eau qui recouvre les surfaces planes est difficilement visible au microscope environnemental, mais on a pu observer à la loupe binoculaire, qu'il recouvre les irrégularités des minéraux et leur rugosité (figure IV.10-c). Par conséquent, la surface évaporante effective correspondant à l'interface air/eau, n'est égale ni à la surface macroscopique plane, ni à la surface développée correspondant à l'interface air/minéral de l'échantillon sec. Les observations précédentes mettent en évidence que la géométrie du réseau poreux contrôle en partie la valeur de la S.E.E., et donc celle de Q_1 .

Les variations de Q_1 observées en fonction du mode de saturation initiale pourraient être interprétées en terme de surface évaporante effective. On peut en effet envisager qu'après une saturation totale, les grands pores éventrés en surface sont plus remplis qu'après une saturation partielle (cf. figure IV.12) : une plus grande saturation lisse la S.E.E.. Les acquisitions tomodensitométriques faites sur des coupes de 2 mm d'épaisseur, ne permettent malheureusement pas de vérifier cette hypothèse, car la "tranche" impliquant les pores éventrés concerne une épaisseur bien inférieure à 2 mm : les grands pores des grès de Fontainebleau ont des diamètres moyens de 50 μm et ne dépassent pas 300 μm . Par manque de temps, l'hypothèse n'a pas été vérifiée par une mesure au rugosimètre optique.

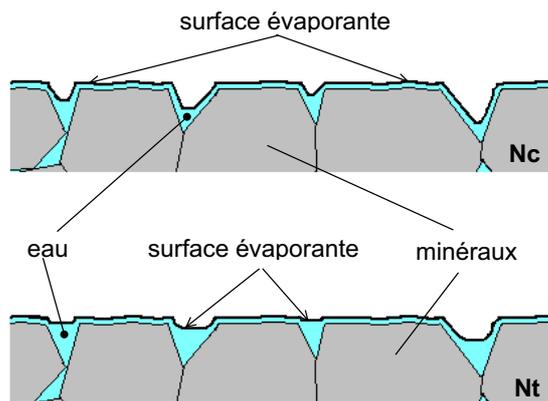


Figure IV.12 Schéma hypothétique comparant la surface évaporante effective sur un même échantillon après saturation capillaire (Nc) et après une saturation totale (Nt)

IV.5.1.5.b Mesure de la S.E.E par rugosimétrie optique

Le rugosimètre optique utilisé au chapitre III.3.6, permet de mesurer l'épaisseur et la rugosité de revêtements transparents. Cette méthode a été appliquée à l'évaluation de la rugosité du film d'eau recouvrant la surface des échantillons mouillés. Les conditions

expérimentales sont données au chapitre IV.1.5.. Des profils ont été mesurés sur des échantillons de micrite et de grès, après saturation totale.

Avant de procéder à ces mesures, un test a permis de vérifier que l'appareil est capable de détecter une couche d'eau déposée sur un matériau : un échantillon de grès de Fontainebleau totalement saturé a été recouvert d'une couche d'eau inférieure à 1 mm mais très nettement visible à l'œil nu. Cette couche a effectivement été détectée : elle correspond au profil supérieur de la figure IV.13 (profil parfaitement lisse à l'échelle millimétrique). Les profils de l'interface air/eau et de la matrice ont pu être détectés en même temps.

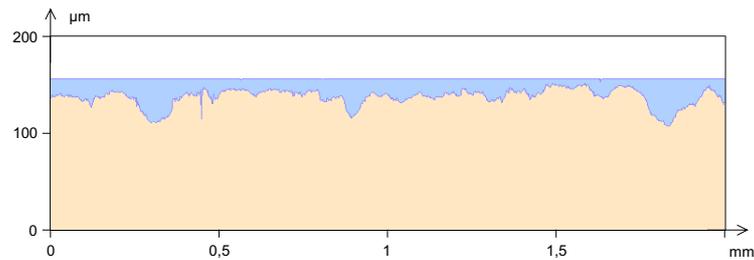


Figure IV.13 Profils de rugosité d'un échantillon de grès de Fontainebleau et d'un film d'eau épais déposé à sa surface

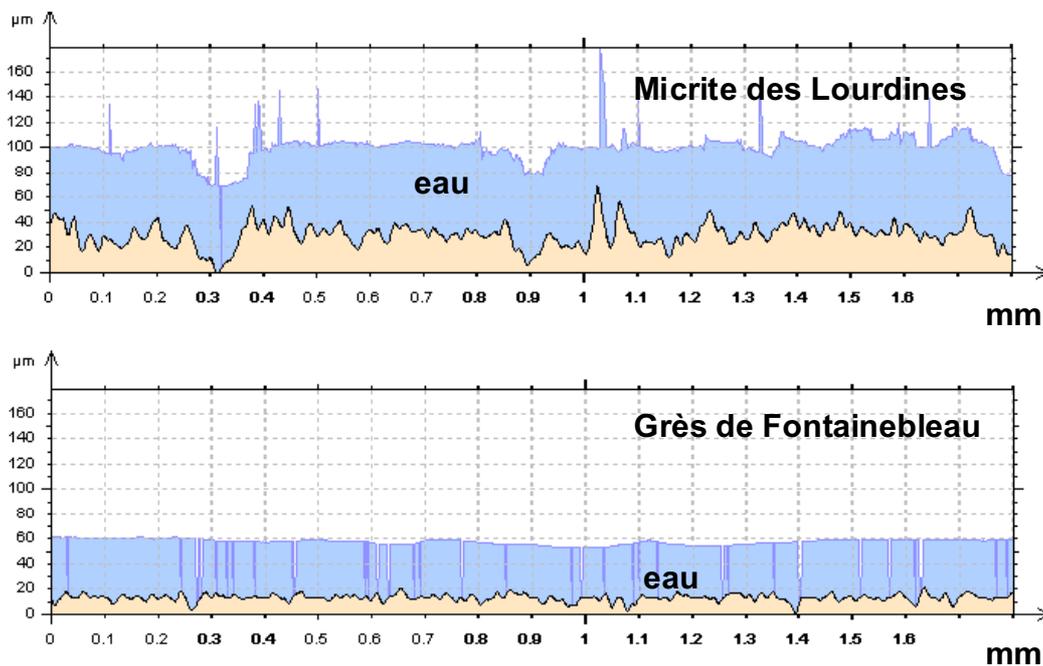


Figure IV.14 Profils des films d'eau (profils supérieurs) à la surface d'échantillons (profils inférieurs) saturés totalement. L'épaisseur du film d'eau est de l'ordre de 50 µm sur la micrite, et de 40 µm sur le grès

La capacité de l'appareil étant vérifiée, des mesures sur échantillons totalement saturés ont été réalisées. Le film d'eau capillaire correspondant à ces mesures est suffisamment épais pour que la surface paraisse mouillée. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.14.

On constate que l'interface air/eau développée à la surface d'un échantillon est nettement plus lisse sur le grès de Fontainebleau que sur la micrite des Lourdines. De plus, le profil de l'interface air/eau détectée sur la micrite suit en partie la rugosité de la matrice, ce qui est moins évident sur le grès : sur la micrite le film d'eau recouvrant les échantillons pendant la première phase du séchage, a une interface air/eau plus grande que celle du grès, ce qui permet de justifier le flux Q_1 plus important pour la micrite.

La géométrie du réseau poreux influence le profil de la S.E.E : sur le grès de Fontainebleau, de "grandes" surfaces correspondent à des grains de quartz usinés par la scie. Ces surfaces présentent des rugosités artificielles (cf. figure III.26 § III.3.6.3) qui ne sont pas reliées au réseau poreux interne. Par contre, sur la micrite, l'arrangement microscopique des grains de calcite développe une microrugosité du même ordre de grandeur que les artefacts sur le grès. Cette microrugosité communique avec le réseau poreux par de nombreux accès.

Cette différence essentielle explique certainement pourquoi sur le grès le film d'eau suit moins fidèlement le relief de la surface minérale. Sur la micrite, des tensions capillaires fortes sont engendrées par les nombreux accès qui relient la microrugosité au réseau poreux ; le film d'eau tend à être "aspiré" par la surface minérale et en épouse plus fidèlement les contours.

Pendant le séchage, la surface évaporante d'une roche dépend donc de la forme de la surface développée, mais aussi du nombre, de la forme et de la répartition des "sources" ou accès au réseau poreux interne permettant d'alimenter le film d'eau superficiel.

IV.5.1.5.c Calcul de la S.E.E.

Nous proposons une approche permettant de calculer la S.E.E. (TOURNIER et al., 2000b).

Principe

Pendant les expériences de séchage, des coupelles d'eau sont mises à évaporer dans les mêmes conditions que les échantillons. Pour des conditions de séchage identiques, les flux mesurés sur ces coupelles sont constants au cours d'une même expérience et d'une expérience à l'autre (§ IV.1.2.1).

Si on pose comme hypothèse que l'eau qui s'évapore de la surface mouillée d'une éprouvette de roche subit les mêmes contraintes que l'eau "libre" s'évaporant d'une coupelle, la relation de la perte de poids par unité de temps en fonction de la S.E.E. établie pour des coupelles fournira un moyen pour calculer la S.E.E d'un échantillon dont la perte de poids par unité de temps a été établie expérimentalement.

Une série d'expériences de séchage à 32,7 et 76,4 % d'humidité relative a été effectuée sur des tubes en verre de diamètres différents, afin de déterminer les valeurs de perte de poids par unité de temps en fonction des surfaces évaporantes. Pour calculer le flux qui s'échappe de chacun de ces tubes, il faut d'abord connaître leur surface évaporante réelle tenant compte de la courbure des ménisques. Le calcul proposé se réfère aux travaux de GOODRICH (1961) et de JOANNY (1985) qui, par application de la méthode de WILHELMY, établissent la formule mathématique décrivant la forme d'un ménisque au cours de l'ascension d'une interface air/liquide le long d'une paroi verticale.

D'après GOODRICH, le profil d'un ménisque qui se forme à l'intérieur d'un anneau infiniment fin que l'on plonge dans un liquide et que l'on soulève à une hauteur h au-dessus du niveau du liquide, est donné par la formule :

$$\Gamma(r) = h \frac{I_0(\kappa r)}{I_0(\kappa R)} \quad (\text{IV.1})$$

- h = différence de hauteur entre l'anneau le niveau du fluide [m]
- κ^{-1} = longueur capillaire [m] (*)
- r = distance (sur l'horizontale) entre le centre de l'anneau et le point considéré sur le profil du ménisque [m]
- R = rayon de l'anneau, donc valeur maximale de r [m]
- $I_0(x)$ = fonction de Bessel d'ordre 0 avec un argument imaginaire (**)

* La forme et la hauteur d'un ménisque capillaire sont déterminées par l'équilibre entre les forces capillaires et gravitationnelles. La longueur capillaire κ^{-1} est dérivée de κ^2 [L^{-2}], grandeur permettant d'évaluer l'importance de chacune de ces forces (JOANNY, 1985) :

$$\kappa^2 = \frac{\rho g}{\gamma} \quad (\text{IV.2})$$

- ρ = densité gravimétrique du fluide [$kg.m^{-3}$]
- g = accélération de la pesanteur [$m.s^{-2}$]
- γ = tension superficielle fluide/air [$kg.s^{-2}$]

Pour l'eau la longueur capillaire κ^{-1} est égale à 2,709 mm.

** La fonction de Bessel $I_0(x)$ s'écrit (ABRAMOVITZ et STEGUN, 1970) :

$$I_0(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi e^{\pm x \cos \theta} d\theta = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \cosh(x \cos \theta) d\theta \quad (\text{IV.3})$$

La résolution de cette équation se fait en l'approximant à une formule plus simple du type :

$$I_0(x) = \sum_{n=0}^m \left(\frac{x^{2n}}{4^n (n!)^2} \right) = 1 + \frac{x^2}{2^2} + \frac{x^4}{2^2 4^2} + \frac{x^6}{2^2 4^2 6^2} + \dots \quad (\text{IV.4})$$

Le tableur Excel sait résoudre ce type d'équation.

La valeur de h n'est pas connue, mais JOANNY (1985) donne la formule suivante pour la calculer :

$$h = 2 \kappa^{-1} \sin \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\alpha}{2} \right) \quad (\text{IV.5})$$

où α est l'angle de contact liquide/solide.

Dans le cas présent, le liquide est l'eau, et le solide du verre que l'on admet parfaitement propre et sans rugosités de surface. La valeur de α peut être supposée égale à 0° , et la valeur numérique de h devient alors facile à calculer :

$$h = \kappa^{-1} \sqrt{2} \quad (\text{IV.6})$$

La hauteur d'ascension du ménisque le long de la paroi verticale est alors égale à $h = 2,709 \times \sqrt{2} = 3,831$ mm

Connaissant h , l'équation IV.1 est appliquée pour établir le profil des ménisques dans les tubes utilisés et la surface développée est calculée par intégration de ce profil.

Mode opératoire

Les expériences de séchage des tubes sont réalisées dans les enceintes à humidité relative contrôlée présentées au § IV.1.1.1, dans les mêmes conditions que pour le séchage des roches. Les tubes employés ont trois diamètres et cinq hauteurs différentes, soit en tout, quinze sortes de tubes différents (cf. le tableau IV.6).

diamètre interne (cm)	hauteur externe (cm)
	H1 = 2
d1 = 1,62	H2 = 3
d2 = 3,52	H3 = 4
d3 = 5,50	H4 = 6
	H5 = 8

Tableau IV.6 Dimensions des tubes de verre utilisés pour établir la relation $dW/t = f(S.E.E.)$

Les expériences sont faites à 76,4 et 32,7 % d'humidité relative, de sorte que la relation $dW / t = f(SEE)$ soit établie pour chaque conditions expérimentales utilisées lors du séchage des roches.

Le sommet des tubes est placé à 15 cm au-dessus du fond des enceintes, et le niveau d'eau est maintenu à 1 cm du sommet de chaque tube par ajout d'eau de façon régulière (cf. figure IV.15).

La perte de poids en eau de chaque tube est mesurée à intervalles de temps réguliers, et les valeurs obtenues sont reportées dans un graphique $(dW/t) = f(SEE.)$, où SEE est la surface évaporante effective calculée à l'aide de la formule IV.1.

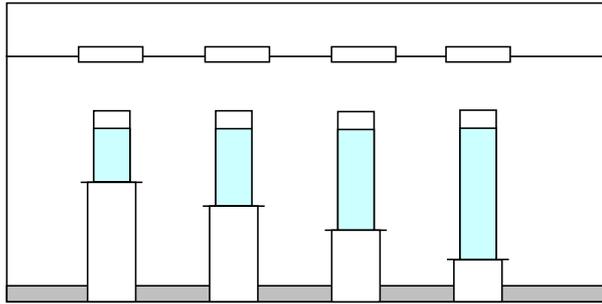


Figure IV.15 Représentation schématique des tubes en position de séchage dans les enceintes hermétiques à humidité relative contrôlée par une saumure

Résultats

L'équation IV.1 a permis d'établir le profil d'un ménisque pour trois diamètres de tube différents (figure IV.16).

L'intégration de ces profils de 0 à 2π donne l'aire développée de l'interface air/eau dans chaque tube (tableau IV.7).

Diamètre du tube cm	1,62	3,52	5,50
Aire calculée (Bessel) cm ²	2,41	10,79	25,53
Aire projetée (πr^2) cm ²	2,06	9,73	23,76

Tableau IV.7 Aires développées calculées pour les interfaces air/eau dans des tubes de diamètres différents. Les aires projetées sont données pour comparaison

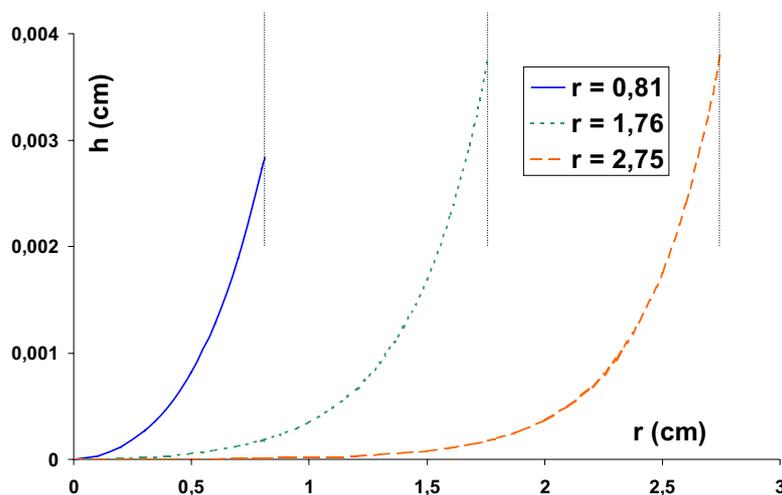


Figure IV.16 Profils des ménisques calculés à l'aide de la méthode de WILHELMY

Les pertes de poids en eau des tubes ont été mesurées en fonction du temps au cours de plusieurs séries d'expériences. Ces valeurs (dW/t) ont ensuite été reportées en fonction des surfaces évaporantes calculées (figure IV.17). Une régression linéaire permet d'établir la relation entre dW/t et la S.E.E..

Ces relations sont les suivantes :

$$(dW/t)_{76,4\%} = - 0,0015 S_{EE} - 0,0028 \quad (IV.7)$$

$$(dW/t)_{32,7\%} = - 0,0032 S_{EE} - 0,0051 \quad (IV.8)$$

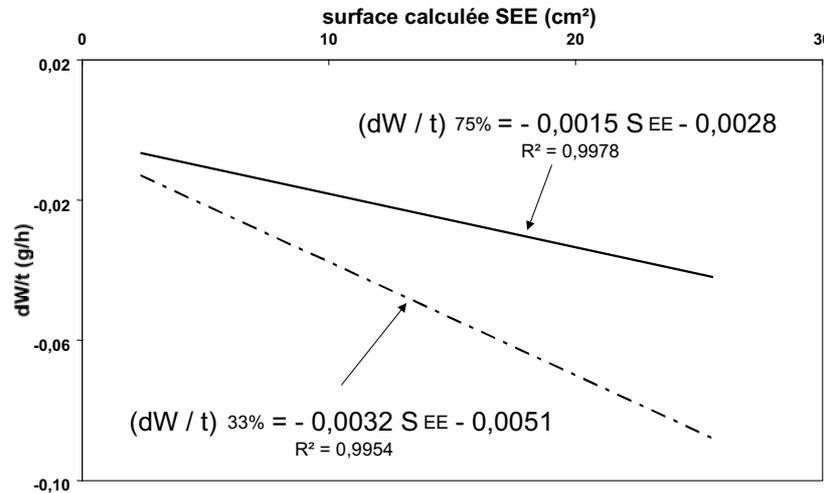


Figure IV.17 Régressions linéaires donnant la relation entre la perte de poids en eau par unité de temps (dW/t) et la surface évaporante effective ($S.E.E.$) établies expérimentalement

Application

Humidité relative	Échantillon	$Q_i N_t$ ($g.cm^{-2}.h^{-1}$)	$S.E.E. N_t$ (cm^2)	$Q_i N_c$ ($g.cm^{-2}.h^{-1}$)	$S.E.E. N_c$ (cm^2)
76,4 %	MCL1	- 0,0033	25,8	- 0,0043	34,2
	Ft4a3	- 0,0029	22,4	- 0,0037	29,1
32,7 %	MCL3	- 0,0096	36,1	- 0,0157	60,06
	Ft4a6	- 0,0085	31,8	- 0,0114	43,2

Tableau IV.8 Exemples de surfaces évaporantes effectives ($S.E.E.$) calculées pour des échantillons de grès de Fontainebleau (Ft4a3 et Ft4a6) et de micrite des Lourdines (MCL1 et MCL3)

Si, pour des conditions expérimentales externes constantes, la $S.E.E.$ est seule responsable des variations du flux et si l'eau à la surface d'un échantillon mouillé a le même comportement qu'une eau libre, les relations précédemment établies doivent permettre de calculer les $S.E.E.$ des éprouvettes de roche pendant les premières phases du séchage. Il suffit pour cela de reprendre les valeurs des flux Q_i de chaque échantillon reportées en annexe II, de les transformer en perte de poids par unité de temps sachant que $Q_i = (dW/t)/S_M$ ($S_M =$ surface macroscopique = $12,57 cm^2$). Ensuite, connaissant dW/t , on remplace son expression littérale par sa valeur respectivement dans la relation IV.7 ou IV.8 suivant que le séchage de l'échantillon a eu lieu à 76,4 ou 32,7 % d'humidité relative.

Le tableau IV.8 donne les résultats obtenus pour quatre échantillons de 8 cm de haut. Ces échantillons présentent des valeurs expérimentales représentatives pour l'ensemble des tests de séchage effectués. Les résultats incluent des mesures après saturation totale (Nt) ou partielle (Nc), à des humidités relatives de 76,4 ou 32,7 %.

Les valeurs de S.E.E. calculées par la méthode proposée sont très largement supérieures aux surfaces projetées : les rapports "aire développée / aire projetée" sont compris entre 2,1 et 4,8 pour la micrite et entre 1,8 et 3,4 pour le grès. Ces rapports sont cohérents avec les mesures puisque les surfaces évaporantes du grès sont inférieures à celles de la micrite. Mais ces valeurs très fortes, paraissent peu vraisemblables, et traduisent sans doute le fait que les hypothèses de départ ne sont pas exactes : 1. la surface évaporante n'est peut-être pas le seul paramètre à pouvoir influencer le flux pour des conditions de température, humidité relative et agitation de l'air données et 2. l'eau mouillant la surface d'un échantillon pendant le premier stade d'évaporation, n'a pas le même comportement qu'une eau "libre" s'évaporant depuis un récipient en verre.

On trouve dans la littérature traitant du mouillage, un long descriptif des forces qui s'appliquent sur les premières couches d'eau adsorbées (JOANNY, 1985). Il est donc bien établi que ces premières couches, invisibles à l'œil nu, sont liées au solide et n'ont pas le comportement d'une eau "liquide". En ce qui concerne le film d'eau qui recouvre les échantillons pendant le premier stade de séchage, il est suffisamment épais pour être observé à la loupe binoculaire, ou au microscope environnemental, mais il est suffisamment lié aux parois solides pour ne pas s'écouler lorsqu'on penche l'échantillon.

Si les mesures de surfaces évaporantes par rugosimétrie optique avaient été faites dans des conditions expérimentales plus strictes (température et humidité relative contrôlée), la comparaison des rapports Ad/A_p mesurés avec les rapports calculés auraient permis de quantifier la surestimation des surfaces.

IV.5.1.5.d Conclusion partielle

Les trois approches de la surface évaporante effectuées au cours de ce travail donnent des renseignements différents et complémentaires :

- ◆ les mesures de rugosité (§ III.3.6) ont montré que pour des surfaces représentatives de la surface sciée d'un échantillon sec, le rapport "aire développée / aire projetée" du grès est de l'ordre de 1,31 alors que celui de la micrite est de l'ordre de 1,14. Ces valeurs diffèrent pour un même matériau suivant l'importance de la surface mesurée.
- ◆ les profils de rugosité mesurés sur des échantillons mouillés montrent que l'aire de l'interface air/eau développée sur le grès est inférieure à la surface développée de l'échantillon sec. Cette surface évaporante effective dépend de la surface développée de la roche sèche, et de la géométrie des structures poreuses : plus le nombre d'espaces intergranulaires débouchant sur la surface sciée est grand, plus les tensions capillaires qui s'exercent sur l'eau sont grandes et conduisent le film d'eau à épouser plus fidèlement la surface développée de la roche.
- ◆ un calcul simple basé sur les hypothèses que 1- l'eau à la surface d'un échantillon est comparable à une eau libre et 2- les variations du flux Q_1 ne sont imputables qu'à la valeur effective de la surface évaporante, donne des rapports "aire développée / aire projetée" compris entre 2,1 et 4,8 pour la micrite, et entre 1,8 et 3,4 pour le grès. Ces résultats sont cohérents avec les mesures mais les valeurs calculées surestiment la surface évaporante effective parce que les hypothèses de départ ne sont pas légitimes.

IV.5.1.6 À propos de la constance du flux

Il est admis que l'une des caractéristiques de la première phase du séchage des milieux poreux est une densité de flux massique constante. On explique cela par un équilibre entre la quantité d'eau évaporée par unité de surface et la quantité d'eau apportée par capillarité au sommet de l'échantillon. Pour que cet équilibre dure, il faut que les apports capillaires soient constants.

En observant les cinétiques de séchage établies de façon habituelle (annexe III, par exemple III-29, Mcl23-1a), ou les cinétiques établies en utilisant la méthode de mesure de la saturation critique "haute résolution" (cf. § IV.6), on constate que les courbes de perte de poids en eau en fonction du temps peuvent présenter un flux qui varie légèrement. Ces variations, très ténues, ne peuvent pas être attribuées à des variations des paramètres externes (cf. § IV.1). Seules des variations de paramètres "internes" peuvent donc être évoquées.

Ces variations, même si elles n'ont pas été prises en considération, ont néanmoins été observées à plusieurs reprises lors du séchage d'éprouvettes de roches naturelles (SIZUN, communication personnelle ; DE BARQUIN et DEREPEPE, 1996 ; SNETHLAGE, 1984).

Parallèlement à ces oscillations du flux, il n'est pas rare d'observer sur le grès de Fontainebleau des "taches" millimétriques sécher puis se mouiller à nouveau. Malheureusement, aucun moyen n'a permis de photographier ou de filmer correctement ce phénomène.

L'ensemble de ces observations permet d'affirmer que les processus d'alimentation de la surface influencent la première phase du séchage des roches.

Pour que le flux reste constant pendant un temps suffisamment long et, sachant que la saturation en eau du réseau poreux diminue constamment, il faut admettre que les chemins de transferts capillaires évoluent de façon à maintenir la surface mouillée. En début du séchage, les plus grands pores du réseau poreux, développant les plus faibles tensions capillaires, se vident. Progressivement, le réseau se vide par taille de pore décroissante, les tensions capillaires tendent à augmenter mais continuent de s'équilibrer à travers tout l'échantillon. Dans un réseau constitué de pores de dimensions contrastées, la désaturation peut entraîner l'apparition ponctuelle de forts gradients de tensions au niveau des connexions reliant des pores de tailles très différentes. Des ruptures de la continuité hydrique peuvent alors apparaître. Ces ruptures de continuité peuvent entraîner une diminution momentanée de l'alimentation de la surface. Mais le réseau poreux des roches étant multiconnecté, les portions de réseau poreux abandonnées peuvent à nouveau participer aux transferts, et réalimenter la surface. Ceci expliquerait les oscillations du flux et pourquoi des taches sèches apparaissent sur le grès (très hétérogène à l'échelle du pore), et non sur la micrite.

IV.5.1.7 Influence de l'alimentation capillaire continue

Les cinétiques des séchages effectués avec alimentation continue (cf. § IV.1.1.4) sont reportées en annexe III. La variation du poids par unité de surface macroscopique en fonction du temps représente des points parfaitement alignés (coefficients de régression $> 0,999$). La pente de ces droites correspond à un flux, Q_{ac} , qui peut être comparé au flux massique Q_I défini pendant la première phase des séchages sans alimentation continue.

matériau	HR	SI	AC	flux (g.cm ² .h ⁻¹)	écart type	effectif
Micrite des Lourdines	76,4 %	Nt	non	0,0036	0,0002	20
			oui	0,0029	0,0004	5
		Nc	non	0,0040	0,0006	16
			oui	0,0035	0,0001	5
		Sec	oui	0,0040	0,0007	9
	32,7 %	Nt	non	0,0098	0,0006	8
			oui	0,0134	-	1
		Nc	non	0,0118	0,0034	5
			oui	0,0160	-	1
		Sec	oui	0,0086	0,0004	4
Grès de Fontainebleau	76,4 %	Nt	non	0,0032	0,0003	18
			oui	0,0033	0,0003	6
		Nc	non	0,0035	0,0003	18
			oui	0,0033	0,0003	6
		Sec	oui	0,0036	0,0006	10
	32,7 %	Nt	non	0,0086	0,0007	12
			oui	0,0143	0,0010	2
		Nc	non	0,0105	0,0031	5
			oui	0,0129	0,0004	2
		Sec	oui	0,0091	0,0008	6

Tableau IV.9 Flux moyens mesurés à 32,7 % ou 76,4 % d'humidité relative (HR), toutes longueurs confondues, en fonction de la saturation initiale (SI) et du mode d'alimentation (AC)

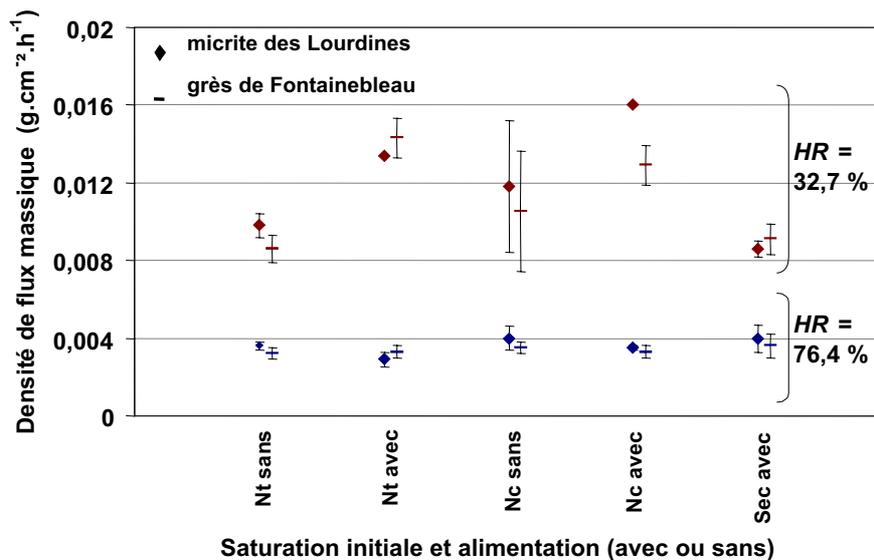


Figure IV.18 Flux moyens mesurés à 32,7 % ou 76,4 % d'humidité relative, toutes longueurs confondues, en fonction de la saturation initiale et du mode d'alimentation

Le tableau IV.9 et la figure IV.18 montrent que l'alimentation continue ne modifie le flux de façon nette que lorsque le stress hydrique est important : alors que tous les flux mesurés à 76,4 % d'humidité relative - avec ou sans alimentation continue - sont comparables, ceux mesurés à 32,7 % d'humidité relative sont très différents les uns des autres. Pour un stress important et pour un matériau et une saturation initiale donnés, le flux est nettement augmenté par une alimentation continue : cette alimentation permet des transferts liquides qui peuvent équilibrer les tensions appliquées sur l'eau plus facilement.

En fin d'expérience de séchage avec alimentation continue, les échantillons sont pesés afin de comparer la saturation en eau atteinte avec la saturation initiale. Ces saturations finales sont reportées dans les dernières lignes des tableaux de l'annexe II. Bien évidemment, les échantillons qui sont secs au départ, mais aussi les échantillons initialement saturés par capillarité, voient leur saturation augmenter au cours de cette expérience, tandis que la saturation des échantillons totalement saturés au départ tend à diminuer très légèrement (quelques centièmes de pour-cent pour la micrite, à 1% pour le grès). L'ensemble de ces remarques est illustré par les mesures effectuées sur les échantillons Ft4a6 (annexe II-15), Gft15-1a (annexe II-20), MCL1 (annexe II-2) et MCL2 (annexe II-3).

Le flux des échantillons initialement secs est constant tout au long du séchage, mais est toujours plus faible que ceux des échantillons initialement saturés (cf. par exemple Gft4b3-8, Gft4b3-9 annexe III-43, Mcl3-8 et Mcl3-9 annexe III-12) : l'équilibre entre l'alimentation et l'évaporation en surface est établi dès que la frange capillaire mouille le sommet, et aucune phase transitoire n'est détectée. La saturation atteinte en fin d'expérience par ces échantillons initialement secs est systématiquement supérieure à la saturation capillaire N_c atteinte au moment où la frange capillaire arrive au sommet des échantillons lors d'une imbibition : de 7 % pour le grès et de 10 % pour la micrite.

Que les transferts soient accompagnés d'une désaturation (sans alimentation) ou d'une saturation du réseau (avec alimentation), il est étonnant que la perte de poids observée dès le début des expériences reste stable longtemps (jusqu'à Sc s'il n'y a pas d'alimentation, et indéfiniment avec alimentation). Ceci montre bien que si la saturation initiale, le mode d'alimentation, ou la surface évaporante effective peuvent faire varier le flux en phase I, les principaux paramètres qui le contrôlent sont les paramètres externes.

IV.5.2 Répartition spatiale et temporelle de l'eau pendant la première phase

Les résultats des acquisitions tomодensitométriques effectuées pendant les premières phases de séchage des quatre échantillons sélectionnés (cf. § IV.1.6.1) sont représentés sous forme de profils de densités radiologiques sur les figures IV.19 à IV.22, et sous forme d'images 2D en annexe IV.

Sur ces figures IV.19 à IV.22 sont représentées les premières phases des cinétiques de séchage (a) avec la position des points pour lesquels une acquisition a été effectuée. En (b) et (c), sont représentés les profils des densités radiologiques moyennes après soustraction de la matrice (cf. III.3.5.1.e). Les courbes de séchage complètes sont visibles en annexe III (Mcl4 : III.13 et III.14 ; Mcl5 : III.15 ; Ftx2a2 : III.37 et III.38 ; Ft4a5 : III.39).

Les acquisitions effectuées sur ces quatre éprouvettes, ont permis de mettre en évidence l'influence de la saturation initiale sur la répartition de l'eau au cours de la première phase du séchage.

Remarque : ces échantillons ayant tous la même longueur, l'influence de la hauteur des échantillons sur la répartition spatiale est temporelle de l'eau n'a pas pu être testée.

IV.5.2.1 Influence de la vitesse du séchage

Les acquisitions effectuées pendant les séchages après saturation partielle n'ont pas montré de différence notable de répartition de l'eau entre les cinétiques de séchage à 32,7 % (Mcl4 et Ftx2a2) ou 76,4 % d'humidité relative (Mcl5 et Ft4a5) (cf. § IV.1.6.1). Peut être qu'en effectuant des séchages à 32,7 et 76,4 % sur un seul et même échantillon, il aurait été possible de mettre en évidence des différences, à moins que celles-ci ne soient pas visibles à l'échelle du scanner utilisé. Quoi qu'il en soit, suite à ces premiers résultats, le séchage après saturation totale n'a été effectué qu'à une seule humidité relative. Faute de temps, seules les mesures à 32,7 % d'humidité relative, permettant d'établir des cinétiques de séchage rapides, ont été réalisées. Les résultats du paragraphe précédent ayant montré que l'influence de la saturation initiale s'exprime pour un stress important, c'est avec cette valeur de 32,7 % que les acquisitions tomodensitométriques mettront en évidence le maximum de variations.

IV.5.2.2 Influence de la saturation initiale

La répartition spatiale et temporelle de l'eau au cours des désaturations est très différente suivant le mode de saturation initiale employé. Ces différences sont visibles à l'échelle de l'échantillon, sur les profils des soustractions de densité des figures IV.19 à IV.22, mais aussi à l'échelle de la coupe sur les images scanner de chaque tranche examinée (annexe IV).

Le rôle joué par la saturation initiale ne peut être dissocié de celui de la structure du réseau poreux.

Légende des figures IV.19 à IV.22

a - Cinétique de la première phase de séchage après saturation capillaire (indice ***a***) ou saturation totale (indice ***b***). Les points figurés correspondent aux acquisitions.

b - Profils des soustractions (densité radiologique moyenne d'une coupe à la saturation X - densité radiologique moyenne de la même coupe à l'état sec) = quantité d'eau contenue dans chaque coupe (traits pleins) ; profil de l'état sec (tiretés)

c - Profils des saturations en eau du volume poreux de chaque coupe tirés des profils de ***b*** (traits pleins) ; profil de l'état sec (tiretés)

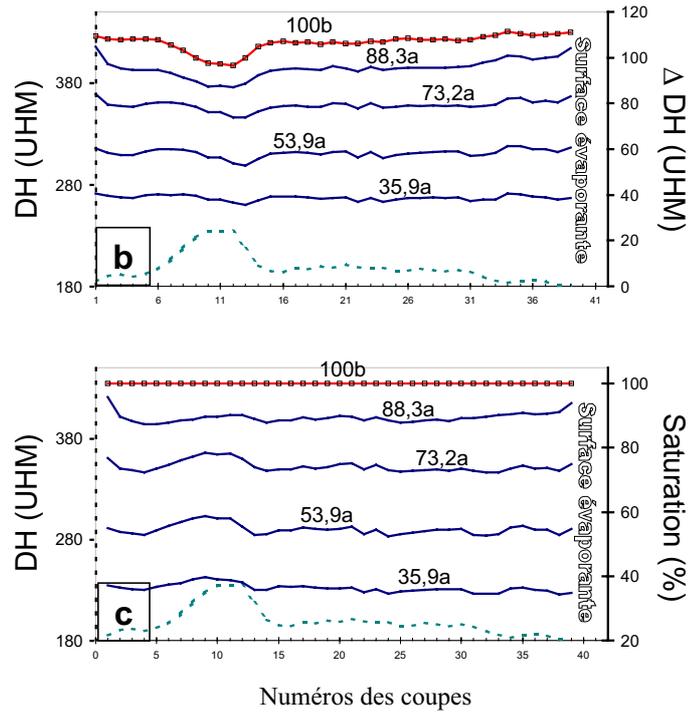
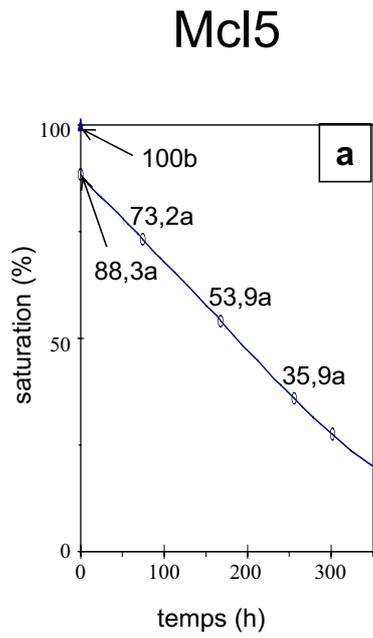


Figure IV.19 Acquisitions tomodensitométriques – phase I – Micrite des Lourdines Mcl5 – saturation capillaire

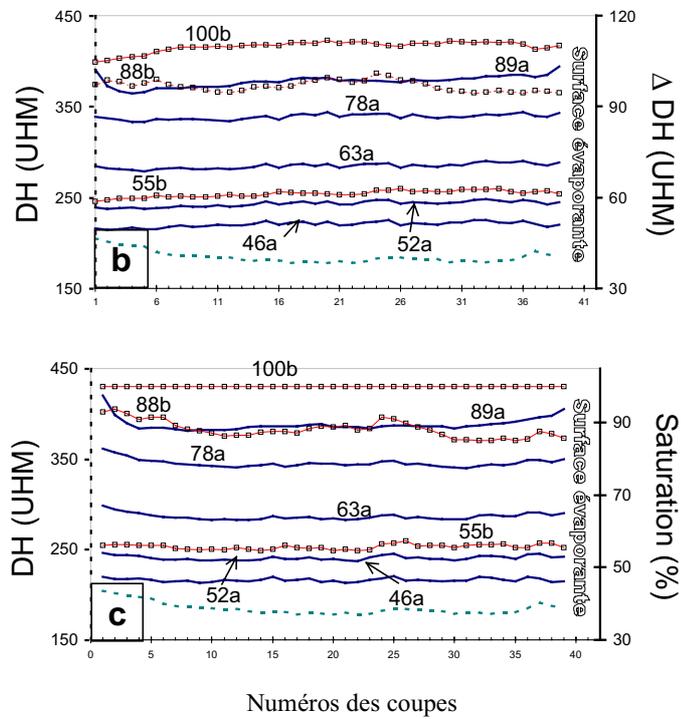
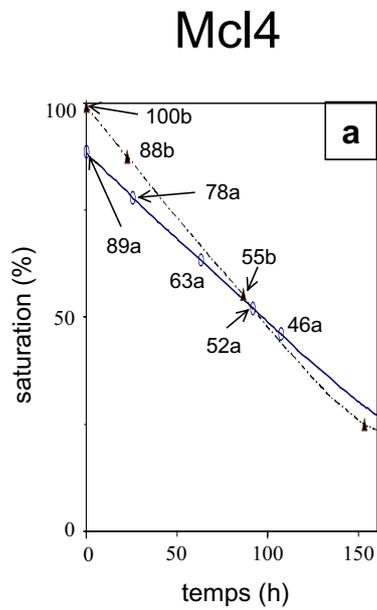


Figure IV.20 Acquisitions tomodensitométriques – phase I – Micrite des Lourdines Mcl4 – saturations totale et capillaire

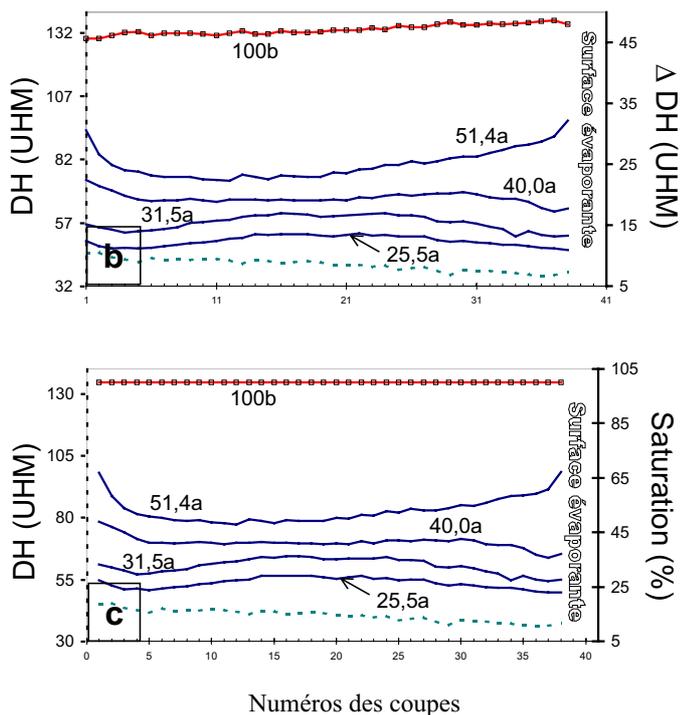
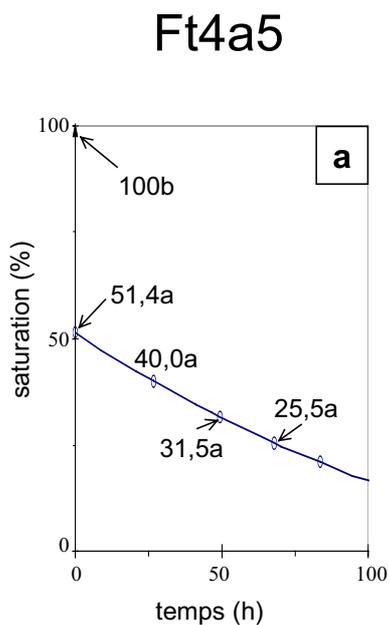


Figure IV.21 Acquisitions tomodensitométriques – phase I – Grès de Fontainebleau Ft4a5 – saturation capillaire

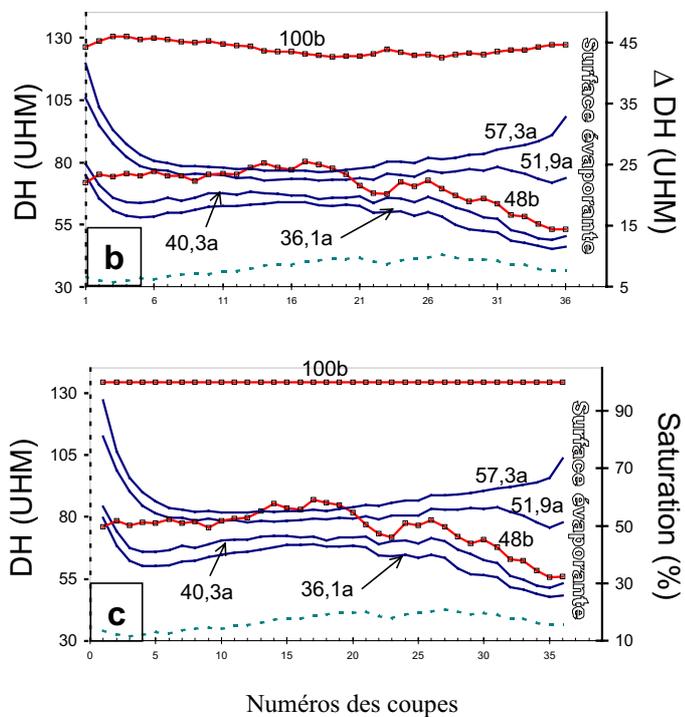
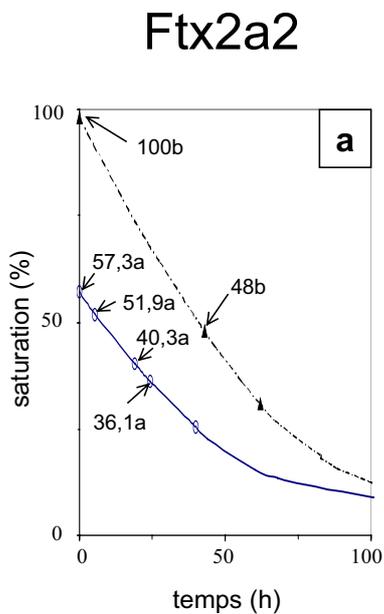


Figure IV.22 Acquisitions tomodensitométriques – phase I – Grès de Fontainebleau Ftx2a2 – saturations totale et capillaire

IV.5.2.2.a Désaturations après imbibition capillaire

Sur les courbes d'évaporation et sur les profils (figures IV.19 à IV.22) ces désaturations sont indexées **a**.

◆ Pour les deux échantillons de micrite des Lourdines (figures IV.19 et IV.20), entre la saturation maximale (88,3a ou 89a) et le premier stade de la désaturation examiné (73,2a ou 78a), on constate que :

- au centre de l'échantillon (entre les coupes 3 et 30, soit entre 0,4 et 6 cm de haut à partir de la base inférieure), les profils correspondants aux différents stades de séchage sont semblables ;

- aux extrémités (coupes formant les 4 mm de la base et les 2 cm du sommet de la carotte), la quantité d'eau quittant chaque coupe (en valeur absolue comme en valeur relative par rapport au volume poreux) est plus importante que la quantité d'eau quittant le centre de l'échantillon, et elle est d'autant plus grande que la coupe est proche de l'une des extrémités ;

- les images (annexe IV) montrent aussi que ce sont d'abord les coupes des extrémités qui se désaturent le plus fortement, et qu'au début du séchage, les zones les plus poreuses se désaturent plus.

D'autre part, sur l'échantillon Mcl5, la zone de faible porosité située entre les coupes 5 et 15, induit une différence de comportement très nette : cette zone moins poreuse perd moins d'eau que le reste de l'échantillon entre l'examen 88,3a et l'examen 73,2a (cf. figures IV.19c et IV.19d). Par contre, entre les examens suivants, toutes les coupes ont tendance à perdre la même quantité d'eau pendant un même intervalle de temps, quelle que soit leur position par rapport aux extrémités de l'éprouvette.

On peut remarquer sur les figures IV.19 et IV.20, que malgré la perte en eau supérieure des tranches de la base en début de première phase, l'excès d'eau lié au mode de saturation (cf. § IV.3) reste encore détectable jusqu'à la fin de la phase I.

◆ Pour les échantillons de grès de Fontainebleau (figures IV.21 et IV.22), on peut faire les mêmes observations que pour la micrite des Lourdines :

- entre les deux premiers examens, les coupes qui se désaturent le plus sont les coupes des extrémités, mais dans le cas du grès, les coupes jouxtant la surface évaporante perdent nettement plus d'eau que les coupes de la base. Et cette perte plus importante vers la surface est sensible sur une plus grande épaisseur que sur les échantillons de micrite (sur une hauteur de 2,5 à 3 cm) ;

- les coupes situées sous ces 3 premiers cm (côté surface évaporante) et au-dessus de 2,5 cm à partir de la base, tendent à se désaturer de façon identique, quelle que soit la valeur du volume poreux qu'elles représentent ;

- à nouveau l'observation des images (annexe IV) met en évidence les mêmes évolutions que les profils, mais pour le grès la désaturation plus intense des extrémités en début de séchage est encore plus nette que sur la micrite. De plus ces coupes étant macroporeuses, indépendamment du fait qu'elles soient aux extrémités, elles tendent à se désaturer plus vite que les zones à faible porosité (zones denses).

Pour le grès, encore plus que pour la micrite, l'excès d'eau présent en début de séchage à la base de l'échantillon reste parfaitement visible durant toute la première phase de séchage.

→ Les zones qui se désaturent le plus et le plus vite au cours d'un séchage après imbibition capillaire sont les extrémités des éprouvettes qui, par ailleurs, sont les zones des échantillons qui seaturent le plus (cf. § IV.3.1).

Les imbibitions capillaires telles qu'elles sont pratiquées (cf. chapitre IV.3), tendent à remplir une partie du réseau poreux où les tensions capillaires sont homogènes. Puis suite à la diffusion progressive de l'air piégé, l'eau envahit plus particulièrement les macropores situés à la périphérie et aux extrémités. Dans ces macropores, l'excès d'eau modifie les tensions : elles auront tendance à être plus faibles puisque l'eau qui occupe les macropores développe des ménisques dont la courbure moyenne est plus grande (cf. chapitre II.3). Ainsi, si la proportion de macropores occupés par de l'eau est plus importante aux extrémités, la tension capillaire moyenne développée dans chaque tranche de 2 mm d'épaisseur est plus faible que dans les coupes du centre et l'eau qui s'y trouve résiste moins à la traction provoquée par l'évaporation en surface.

Ceci est corroboré par une désaturation plus importante à proximité de la surface évaporante et affectant de façon plus spectaculaire, et sur une épaisseur plus importante, le grès de Fontainebleau que la micrite des Lourdines. En effet, le grès présente des macropores plus nombreux et plus grands que la micrite (chapitre III : macropores de 50 à 100 μm pour le grès contre 5 à 30 μm pour la micrite). La tension moyenne développée par une tranche de 2 mm de matériau partiellement saturé par imbibition capillaire et où les macropores sont en partie occupés par l'eau, est plus faible dans le grès, macroporeux, que dans la micrite. De plus, la densité radiologique moyenne de la matrice diminue progressivement au sommet des deux échantillons de grès sélectionnés : la porosité augmente donc vers la surface évaporante. D'après les observations faites au chapitre III, cette augmentation de porosité est très souvent liée à une augmentation de macroporosité. Ce qui explique la perte en eau plus importante à la surface évaporante du grès que sur la micrite.

Au centre des échantillons par contre, la désaturation se fait de façon homogène car toutes les coupes perdent la même quantité d'eau pendant un même intervalle de temps. Ceci parce qu'au centre des échantillons, le réseau poreux des deux roches est occupé de façon homogène par de l'eau capillaire (cf. § IV.3) et que pendant la désaturation cette eau "répond" de la même façon à la demande externe.

Mais ceci n'est valable que si les échantillons sont homogènes. L'échantillon Mcl5, présente entre les coupes 5 et 15 une zone de faible porosité (figure IV.19) où le taux de saturation initiale est comparable à celui des autres portions de l'éprouvette. Pour les premiers stades du séchage, la désaturation est moins rapide que dans le reste de l'éprouvette.

Les premiers pores qui se vident sont essentiellement les macropores "sursaturés" situés près des bordures. En même temps, commencent à se vider au sein de l'échantillon, les plus grands pores où peuvent se développer des ménisques en déséquilibre avec les tensions exercées par les ménisques de la surface évaporante. Il se produit ainsi une désaturation équivalente d'une coupe à l'autre. Pendant ce temps, la zone peu poreuse, qui d'après les observations microscopiques est plus fortement cimentée avec des pores plus petits (chapitre III), ne se vide que très peu parce que le nombre de macropores susceptibles d'être vidangés est très restreint. Quand à un stade de désaturation plus avancée l'évaporation se produira à partir de ménisques superficiels plus petits, l'eau imbibant les pores de cette zone cimentée pourra aussi se déplacer. À partir du deuxième examen, qui correspond à une saturation en eau de 73,2 %, toutes les tranches de 2 mm tendent à perdre la même quantité d'eau pendant un même intervalle de temps, la zone peu poreuse incluse.

IV.5.2.2.b Désaturations après saturation totale

Les examens effectués après saturation totale sur les échantillons Mcl4 et Ftx2a2 sont indexés **b** sur les figures IV.20 et IV.22.

Les profils montrent une désaturation irrégulière car pendant un même intervalle de temps, le pourcentage de désaturation de coupes voisines peut être très différent. Entre le premier examen correspondant à la saturation totale (100b) et le second (48b pour Ftx2a2 et 88b pour Mcl4), l'eau se répartit de façon très hétérogène sur toute la longueur des échantillons. Ceci est aussi parfaitement visible sur les images, annexe IV.

La comparaison des profils 48b pour Ftx2a2 et 88b pour Mcl4, avec les profils représentant la densité radiologique de la matrice seule, montre qu'en début de séchage après saturation totale, la désaturation reproduit les hétérogénéités du réseau poreux : la désaturation des coupes les plus poreuses (faible densité) est nettement plus importante que celle des coupes peu poreuses (forte densité), et plus particulièrement dans le grès de Fontainebleau. Le même type d'explication que celle avancée précédemment pour la désaturation de la zone peu poreuse de l'échantillon Mcl5 peut être émise : après une saturation totale, tous les pores sont remplis, qu'ils soient grands ou petits. Lors de la désaturation, les pores se vident par ordre de rayons décroissants, c'est à dire par ordre de tensions capillaires croissantes (§ II.3.3). Les zones qui apparaissent plus poreuses au scanner sont probablement des zones où la densité de macropores est plus élevée, et ces zones se désaturent donc en premier.

Comme après la saturation capillaire, il existe une relation nette entre le degré de désaturation et les structures poreuses, mais après une saturation totale, cette relation est fortement amplifiée car dans ce cas les macropores sont remplis. Ceci est bien mis en évidence par le profil 48b de l'échantillon Ftx2a2 : ce profil tend à reproduire les hétérogénéités du réseau mais, pour la partie de l'échantillon située vers la surface évaporante, la désaturation est nettement accentuée par la matrice plus poreuse à la proximité de la surface évaporante (cf. § IV.5.2.2.a).

Les images de l'annexe IV indiquent que les zones qui se désaturent le plus rapidement au début de la première phase sont les zones qui sont les moins denses sur les images de la matrice sèche. La différence de dynamique utilisée pour visualiser le grès et la micrite (cf. III.3.5.3.b) accentue les hétérogénéités du grès ce qui permet de bien visualiser la différence de comportement des zones plus ou moins poreuses.

D'après les profils des examens suivants (55b-Mcl4, figure IV.20 ; 30b-Ftx2a2, figure IV.28), pour lesquels les hétérogénéités de saturation en eau sont beaucoup moins marquées, il semble que la désaturation tend à devenir homogène dans tout le réseau poreux au cours de la première phase. Les hétérogénéités s'atténuent lorsque les tensions capillaires moyennes sont quasi identiques pour chaque coupe, c'est à dire lorsque le réseau poreux encore occupé par l'eau correspond à des pores de rayons moyens très semblables quelle que soit la position par rapport aux extrémités.

IV.5.2.2.c Rôle du mode de saturation initiale

Les observations précédentes le montrent : suivant le mode de saturation initiale (en présence d'air ou non), la désaturation se fait de façon différente. Pour une même valeur de saturation moyenne des échantillons, la répartition de l'eau est très différente suivant que la saturation était partielle ou totale. Ceci se voit sur les profils à l'échelle de l'échantillon, mais aussi sur les coupes. Les démonstrations ci-dessus peuvent être complétées par la

comparaison des images de la coupe 20 de l'échantillon Mcl4 et de la coupe 10 de l'échantillon Ftx2a2 :

- coupe 20, Mcl4 : pour une saturation globale de l'échantillon de 88 % après saturation totale et de 89 % après saturation capillaire, les profils (88b et 89a, figure IV.20) montrent que cette coupe a quasiment la même saturation moyenne (soit environ 88,9 %) ;
- coupe 10, Ftx2a2 : pour une saturation globale de 48 % après saturation totale et de 51,9 % après saturation capillaire (profils 48b et 51,9a, figure IV.20), cette coupe présente aussi une même valeur de saturation moyenne (environ 51,8 %).

La comparaison des images (annexe IV) de ces deux coupes, pour les états de saturation cités précédemment, souligne que lors de la désaturation, l'eau reste plus concentrée dans les zones peu poreuses après une saturation initiale totale.

Pour une saturation initiale totale tous les pores sont remplis d'eau, quelle que soit leur taille et leur connexion avec l'ensemble du réseau. Les irrégularités du volume poreux se retrouvent donc dans la répartition de l'eau qui peut varier d'une coupe à l'autre. Au contraire, pour une saturation partielle par imbibition capillaire, seul le réseau librement accessible, relativement homogène, est rempli : chaque coupe contient une quantité d'eau équivalente excepté vers les extrémités, où les macropores normalement piégés, sont partiellement occupés par l'eau.

L'air piégé par saturation capillaire constitue la différence essentielle entre les deux modes de saturation : il influence beaucoup la migration de l'eau pendant la désaturation. La porosité piégée semble avoir pour effet "d'équilibrer" les tensions qui s'exercent sur l'eau dans tout l'échantillon, quelle que soit la structure du réseau, et de ce fait elle permet une répartition très homogène de l'eau.

Après une saturation totale comme après une saturation capillaire, les macropores se vident en premiers, mais dans le premier cas, ils se vident beaucoup plus abondamment.

Avec les méthodes expérimentales dont nous disposons, nous ne pouvons pas être plus précis dans l'explication de cette différence de comportement.

IV.5.3 Conclusion partielle

Les résultats de la première partie du chapitre IV ont montré que :

- ◆ si la surface d'un échantillon est mouillée, un flux constant est observé, que le réseau se sature ou se désature : si la saturation en eau est suffisante l'alimentation de la surface est principalement contrôlée par les paramètres externes. Le paramètre testé ayant le plus d'effet sur la valeur de Q_I est d'ailleurs le stress hydrique, un paramètre externe : Q_I est d'autant plus élevé que l'humidité relative est faible ;
- ◆ le mode de saturation initiale et le mode d'alimentation s'expriment de façon nette pour des stress hydriques importants ;
- ◆ pour des roches à structure poreuse homogène et bien connectée, tant que la teneur en eau est suffisante, les transferts capillaires ne sont pas influencés par la longueur des échantillons (pour des longueurs de 5 à 13,5 cm) ;
- ◆ toutes choses égales par ailleurs, les structures de porosité influencent le flux Q_I : pour un stress hydrique faible, le flux Q_I obtenu pour les éprouvettes de micrite des Lourdines est toujours supérieur à celui des éprouvettes de grès de Fontainebleau.

L'effet conjugué de la saturation initiale et de la structure du réseau se traduit par des surfaces évaporantes effectives (S.E.E.) différentes au sommet de l'échantillon. Un calcul de cette S.E.E. comparé à des mesures montre que l'eau qui mouille la surface des éprouvettes

pendant la phase I n'a pas le comportement d'une eau libre, et que les forces qui la lient à la surface minérale limitent son évaporation.

Les oscillations du flux Q_1 parfois accompagnées de "séchages ponctuels" et de "remouillages" de la surface évaporante, montrent que l'alimentation capillaire de la surface peut varier au cours de la première phase de séchage. La désaturation progressive est accompagnée d'une augmentation des tensions qui s'exercent sur l'eau, et des changements de "chemins efficaces". Ces changements se font de façon discontinue, surtout dans les réseaux hétérogènes à l'échelle du pore.

L'étude de la répartition spatiale et temporelle de l'eau par tomographie RX montre que la désaturation au cours du premier stade de séchage dépend du mode de saturation initiale : cette désaturation est régulière et quasi-indépendante des structures poreuses après saturation capillaire, contrairement à ce qui est observé après une saturation totale. L'air piégé par imbibition capillaire permet une répartition homogène des "contraintes" appliquées sur l'eau dans le réseau poreux. Mais quelle que soit la saturation en eau initiale, les tensions tendent à s'homogénéiser pendant toute la phase I, atténuant fortement les irrégularités initiales de répartition de l'eau.

Ainsi, contrairement à ce qui est couramment affirmé dans la littérature, les paramètres externes (humidité relative, température, agitation de l'air, ensoleillement, ...) ne sont pas les seuls facteurs à contrôler la perte de poids pendant la première phase de séchage d'un échantillon de roche. Tout paramètre susceptible de modifier ou de contrôler les contraintes subies par l'eau à l'intérieur de l'échantillon est important.

IV.6 TRANSITION ENTRE LES PHASES I ET II : SATURATION CRITIQUE

La saturation critique, Sc (cf. chapitre I), correspond à la saturation en eau résiduelle au moment du passage de la phase I à la phase II. La surface, totalement mouillée en phase I, commence à sécher : en dessous de ce seuil de saturation les transferts capillaires n'assurent plus une alimentation en eau suffisante de la surface. En théorie, il s'agit d'une valeur seuil facile à définir. D'après HAMMECKER (1993) elle est toujours la même pour un échantillon donné, quelle que soit la saturation en eau initiale, et quelle que soit la vitesse du séchage, c'est à dire l'humidité relative. Les expériences visant à vérifier cette hypothèse mettent en évidence les difficultés pour définir cette saturation.

IV.6.1 Méthode classique de détermination de la saturation critique

Afin d'établir les cinétiques de séchage des éprouvettes, ces dernières sont pesées une fois par jour. Au temps $t = 0$ du séchage le poids de l'échantillon correspond à la saturation maximale. La fréquence de mesure (un point toutes les 24 heures en moyenne) est la même quels que soient la saturation en eau initiale, l'humidité relative employée ou le mode d'alimentation. Des mesures plus rapprochées risqueraient de perturber les cinétiques.

La phase I, caractérisée par l'évaporation depuis une surface mouillée, est une phase à flux constant. S'il s'agit d'expériences sans alimentation, les points correctement alignés du début de la courbe expérimentale sont utilisés pour calculer le flux Q_1 par régression linéaire. Sc étant défini comme le point de transition entre les phases I et II, la saturation en eau correspondant au dernier point situé sur la droite donne sa valeur. Mais le poids n'étant mesuré que toutes les 24 heures, ce dernier point aligné n'est pas forcément le point de transition entre les phases I et II. L'erreur est d'autant plus importante que la vitesse de séchage

est élevée. La différence entre S_c et le point de mesure suivant peut être de l'ordre de 5 % si le séchage est effectué à 76,4 % d'humidité relative, et de l'ordre de 10 % lorsque le séchage est effectué à 32,7 %. Ceci se vérifie par exemple sur les courbes de séchage des échantillons Mcl3, Mcl11, Gft4a4 ou Gft4a3 reportées en annexe III. Les valeurs de S_c reportées sur les courbes ne sont donc pas des valeurs "exactes", représentatives d'une véritable valeur seuil, mais elles donnent plutôt un ordre de grandeur de saturation critique.

Souhaitant vérifier si pour la même éprouvette la saturation critique ne change pas quelles que soient les conditions du séchage et la saturation en eau initiale, une méthode de détermination plus précise a été testée.

IV.6.2 Méthode "haute résolution" de mesure de S_c

Un échantillon de grès de Fontainebleau et un échantillon de micrite des Lourdines ont été pesés en continu après saturation totale puis après saturation partielle, à 32,7 % puis 76,4 % d'humidité relative. Ces expériences n'ont pas été effectuées dans les enceintes décrites précédemment, mais dans une cloche à vide. L'échantillon posé dans une nacelle était directement suspendu à une balance de précision, elle-même reliée à un système d'acquisition permettant d'enregistrer le poids pour chaque variation d'une amplitude de 0,02 g. Ce dispositif expérimental est schématisé sur la figure IV.23.

La température et l'humidité relative, vérifiées à l'aide d'un thermo-hygromètre, sont stables et de la même valeur que dans les enceintes hermétiques (cf. § IV.1).

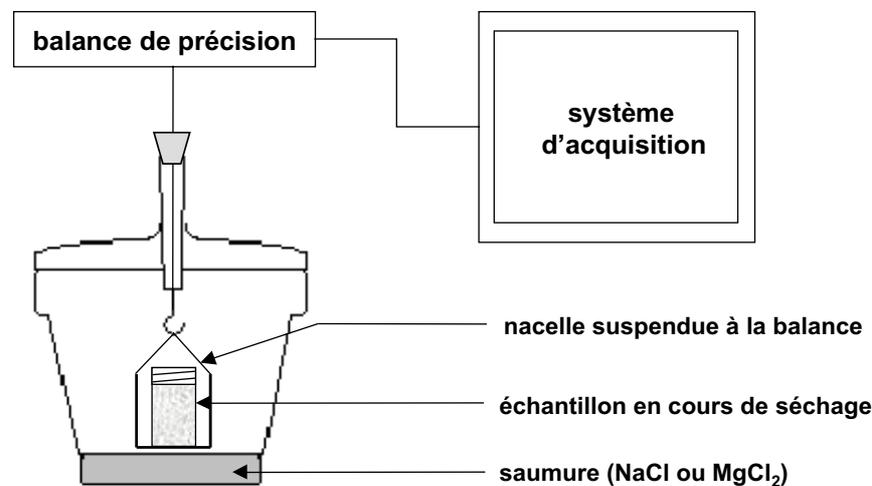


Figure IV.23 Dispositif expérimental de pesée en continue pour un test de séchage

Ce dispositif a permis d'établir plus précisément les cinétiques de séchage des échantillons Gft17-1 (annexe I : I-4, II-18, III-48 et III-49) et Mcl20-1 (annexe I : I-2, II-7, III-18 et III-19).

Les résultats obtenus par cette méthode sont encore difficilement interprétables pour définir une valeur précise de S_c . En effet, S_c a été déterminée graphiquement comme précédemment. Le passage entre les phases I et II étant progressif, la valeur de S_c reste imprécise.

La détermination de Sc a été relativement facile et sans équivoque pour les cinétiques de séchage de la micrite des Lourdines après saturation totale (graphiques Mcl20-1 2 et Mcl20-1 4 annexe III-18 et III-19). Dans les deux cas une première phase de séchage à flux constant apparaît très nettement et il est donc facile de déterminer une droite de régression de coefficient proche de 1 et des Sc de 28,1 % et 33,9 % respectivement pour les humidités relatives de 76,4 % et 32,7 %.

Par contre, pour les cinétiques établies pour la micrite après une saturation partielle, à 32,7 % (annexe III-19 : Mcl20-1 5) ou 76,4 % d'humidité relative (annexe III-18 : Mcl20-1 3), la variation du poids de l'échantillon en fonction du temps n'est pas parfaitement linéaire. Si seule la partie parfaitement linéaire de la courbe (coefficient $R^2 \geq 0,9999$) est considérée comme première phase de séchage, les valeurs de Sc correspondantes sont très élevées : 48,8 % et 65,8 % respectivement pour les cinétiques obtenues à 76,4 % et 32,7 % (annexe III). L'observation de la surface des échantillons au moment où ces saturations sont atteintes montre que la surface est encore parfaitement mouillée.

Pour le grès de Fontainebleau, la seule droite de régression correcte qui a pu être tracée est celle du séchage à 76,4 % après saturation totale. La valeur de Sc correspondante est de 26,5 % (annexe III-48, Gft17-1 1). Pour les cinétiques établies après saturation partielle ou pour la cinétique établie après saturation totale à 32,7 % d'humidité relative, les portions de courbes parfaitement linéaires sont très courtes et ne correspondent pas à l'assèchement de la surface évaporante.

On peut noter d'autre part que la première phase de séchage du grès de Fontainebleau peut être parfaitement linéaire après une saturation totale, comme c'est le cas pour l'échantillon Gft17-1 séché à 76,4 %, mais après une saturation partielle la constance du flux est toujours discutable. L'ensemble des cinétiques va dans ce sens : les coefficients R^2 sont en général supérieurs à 0,999 pour les grès totalement saturés, alors qu'ils sont nettement inférieurs à 0,999 quand la saturation de départ est partielle.

Ces résultats montrent que la définition de la saturation critique demande à être précisée. Puisque pendant la première phase le flux peut osciller, et la surface peut même partiellement sécher et se mouiller à nouveau, la saturation critique doit être définie comme une valeur de saturation en dessous de laquelle l'alimentation de la surface décroît de façon irréversible. Sa détermination est loin d'être aisée, et comme les pesées en continu ne permettent pas vraiment d'améliorer la mesure de Sc , nous continuerons à la déterminer graphiquement à partir de pesées ponctuelles. D'autre part, nous savons maintenant que la valeur de Sc mesurée pour un échantillon donné n'est pas indépendante des conditions expérimentales.

IV.6.3 Influence des conditions expérimentales sur la valeur de Sc

IV.6.3.1 Influence de la longueur des échantillons

Comme dans le cas du flux Q_I , l'ensemble des résultats présentés en annexe II ne montre aucune influence de la longueur pour la gamme de longueurs testées, ni pour la micrite des Lourdines, ni pour le grès de Fontainebleau. Les résultats obtenus pour un type de roche et dans des conditions expérimentales donnés, ont été regroupés (tableau IV.10).

Faciès	humidité relative	saturation initiale	Sc (%)	écart type	effectif
Micrite des Lourdines	76,4 %	Nt	27,2	3,1	20
		Nc	28,7	7,0	12
	32,7 %	Nt	31,8	3,7	8
		Nc	39,8	5,1	5
Grès de Fontainebleau	76,4 %	Nt	26,9	4,0	18
		Nc	22,7	3,9	18
	32,7 %	Nt	42,1	10,1	12
		Nc	28,2	7,1	5

Tableau IV.10 Saturations critiques moyennes (Sc) mesurées à 76,4 % ou 32,7 % d'humidité relative, en fonction de la saturation initiale (Nt= saturation totale ; Nc = saturation capillaire)

IV.6.3.2 Influence de la saturation initiale

Étant donnée la faible précision de la mesure de Sc, les écarts types sont généralement importants, et il est difficile de déduire une relation nette entre Sc et la saturation initiale.

IV.6.3.3 Influence de la vitesse du séchage

Malgré la dispersion des résultats, la valeur de Sc semble influencée par l'humidité relative : Sc tend à augmenter quand l'humidité relative décroît. Bien que la différence soit relativement faible elle est néanmoins systématique. Les valeurs moyennes des saturations critiques reportées dans le tableau IV.10 le confirment, et la figure IV.24 synthétise ces résultats.

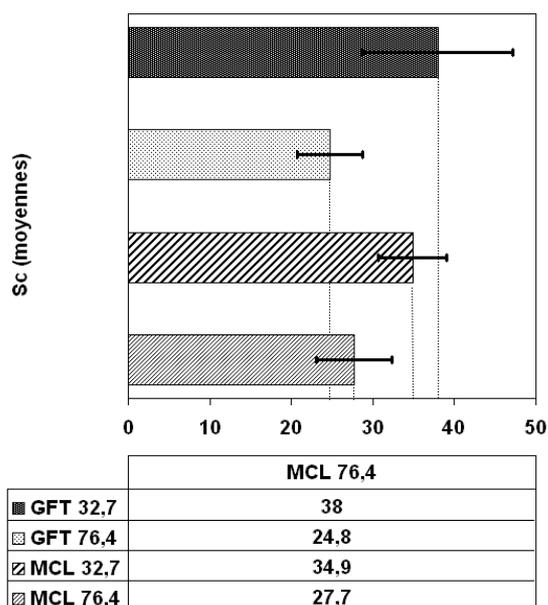


Figure IV.24 Saturations critiques moyennes (Sc) en fonction de l'humidité relative utilisée pour le séchage (32,7 ou 76,4 %). Sur le graphique, les traits prolongeant les barres représentent les écarts types.

L'arrêt de l'alimentation capillaire de la surface correspond donc à une valeur de saturation en eau du réseau poreux d'autant plus grande que la vitesse de séchage est élevée. La percolation de part et d'autre du réseau poreux correspond par conséquent à une répartition de l'eau différente suivant les tensions appliquées : le réseau poreux doit contenir une quantité d'eau plus importante pour pouvoir équilibrer un stress hydrique important.

Plus la vitesse du séchage est grande, plus la quantité d'eau restant dans le réseau poreux après séchage de la surface est importante. Pour un même échantillon, la quantité d'eau devant quitter le réseau poreux en phases II et III est donc d'autant plus grande que la vitesse de séchage est élevée.

IV.6.3.4 Influence de la structure du réseau poreux

La dispersion des résultats obtenus pour la micrite et le grès ne permet pas de mettre en évidence une influence nette du type d'arrangement poreux sur les valeurs de Sc (cf. figure IV.24). Néanmoins, l'effet de la vitesse du séchage sur la valeur de Sc , mise en évidence précédemment, semble amplifié pour le grès. Cette observation s'accorde avec les résultats énoncés précédemment et elle peut être expliquée par la différence de structure entre la micrite et le grès : à une échelle micrométrique le grès est plus hétérogène que la micrite (cf. chapitre III). Juste avant d'atteindre la saturation critique, les pores les plus grands se sont vidés de façon beaucoup plus importante que les petits pores, proportionnellement à leur diamètre moyen. Or dans le grès, les macropores très abondants, ne sont plus occupés que par un film d'eau très fin tapissant les parois. Il est donc tout à fait plausible qu'il cassera plus facilement si la tension due à l'évaporation en surface est très forte.

IV.6.4 Répartition spatiale de l'eau à la transition entre les phases I et II

Dans le cas des quatre échantillons choisis pour subir des désaturations sous scanner X, une acquisition a pu être effectuée chaque fois que la saturation critique du séchage était atteinte, excepté lors du séchage de Mcl4 après saturation capillaire. Les valeurs de ces saturations critiques sont reportées dans le tableau IV.2 (§ IV.1.6.1) et sur les figures IV.25 à IV.28. Sur ces figures, sont représentées la position des points d'acquisition par rapport aux cinétiques de séchage, les profils des soustractions "densité radiologique (DH) moyenne d'une coupe à saturation X – DH moyenne de la même coupe à l'état sec" et les profils des saturations en eau obtenues par transformation des profils précédents. Pour comparaison figurent systématiquement le profil le plus proche de celui de Sc obtenu au cours du même séchage, le profil correspondant à la saturation totale et le profil de la matrice sèche. Les images correspondantes sont visibles en annexe IV.

Au moment où ces acquisitions ont été effectuées, on pouvait observer à l'œil nu que la surface évaporante commençait à sécher. Ceci se traduit sur les profils, par une désaturation plus prononcée en surface. Ceci se voit aussi sur les coupes (annexe IV) : en effet, on constate qu'à partir de la saturation critique, les coupes proches de la surface ont tendance à être moins denses que les autres. Cette observation n'est valable que pour les micrites car dans le cas des grès, la désaturation plus importante en surface est déjà visible au milieu de la première phase de séchage, en raison de leur structure plus poreuse en surface (cf. § IV.5.2.2).

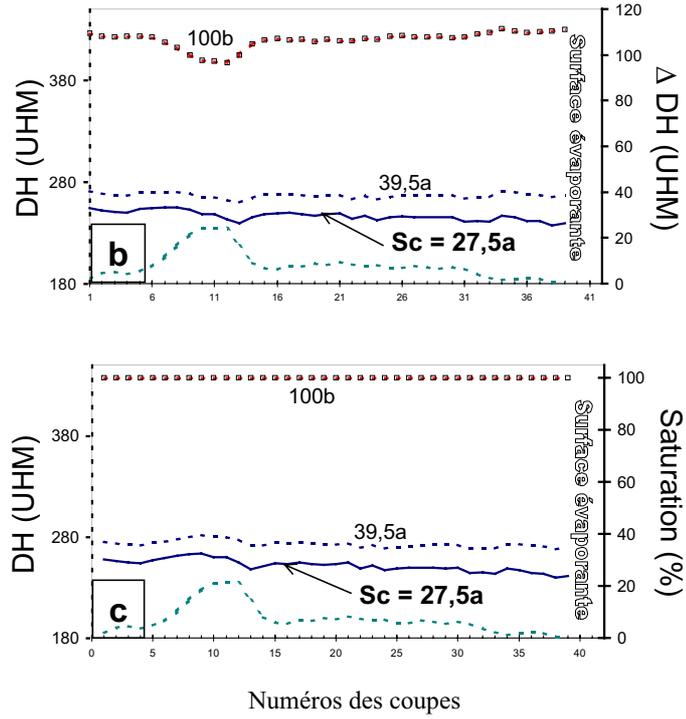
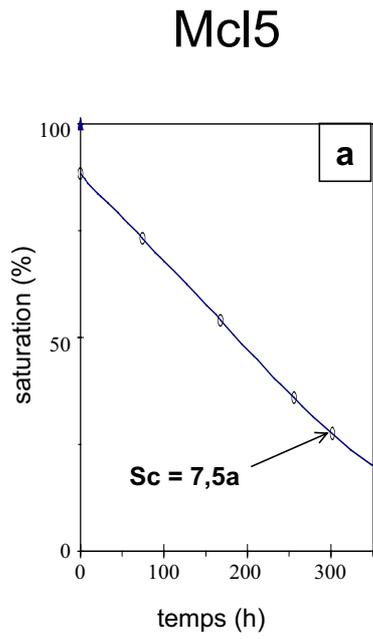


Figure IV.25 Acquisitions tomодensitométriques – Sc – Micrite des Lourdines Mcl5 – saturation capillaire

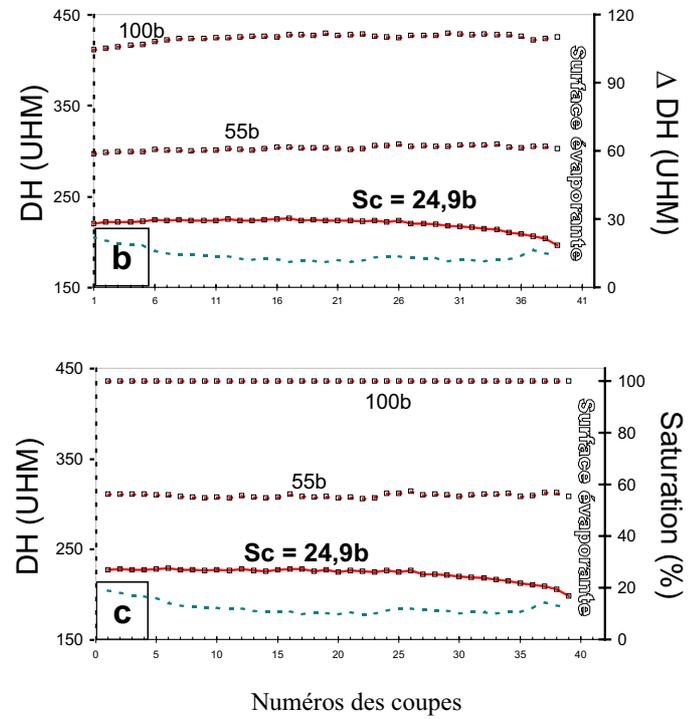
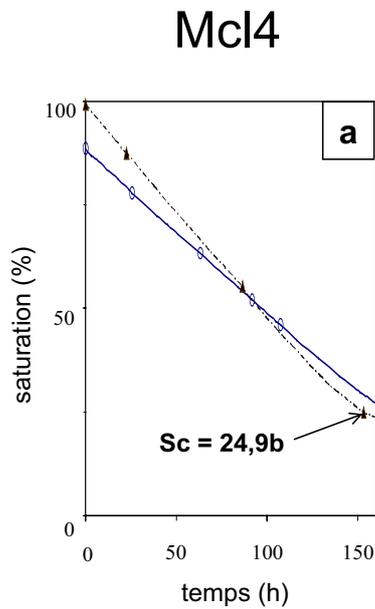


Figure IV.26 Acquisitions tomодensitométriques – Sc – Micrite des Lourdines Mcl4 – saturations totale et capillaire

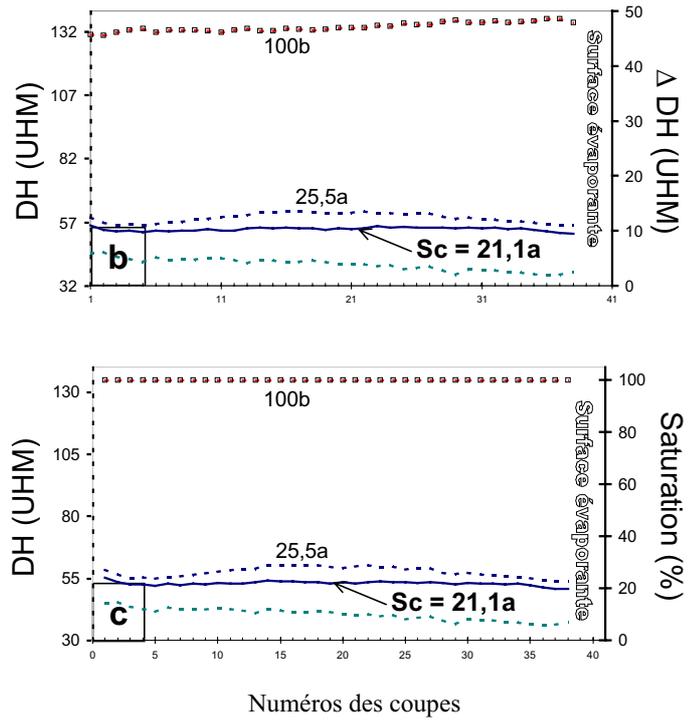
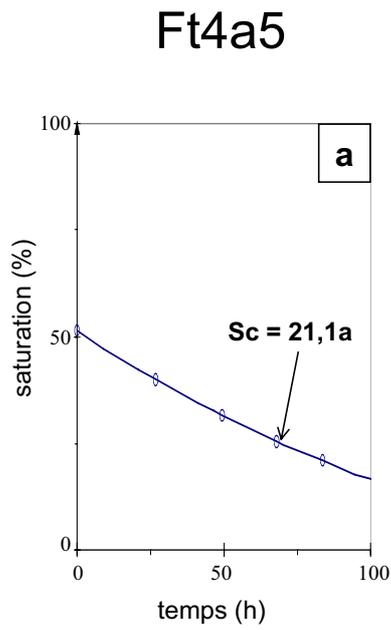


Figure IV.27 Acquisitions tomodensitométriques – Sc – grès de Fontainebleau Ft4a5 – saturation capillaire

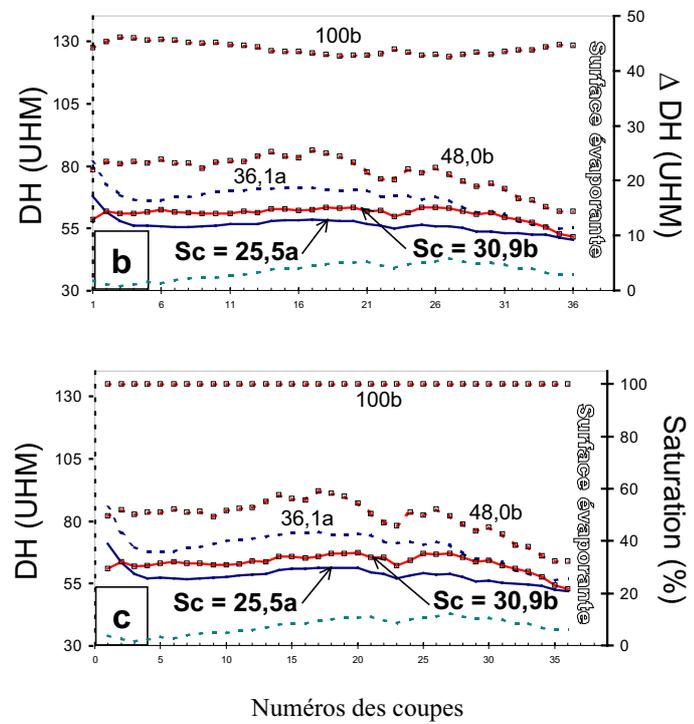
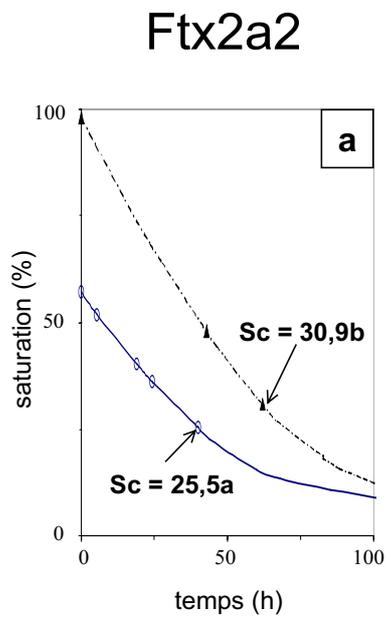


Figure IV.28 Acquisitions tomodensitométriques – Sc – grès de Fontainebleau Ftx2a2 – saturations totale et capillaire

Pour ces examens, les hétérogénéités de désaturation observées en début de phase I, entre les extrémités et le centre de l'éprouvette, diminuent progressivement pendant toute la phase I, mais elles existent encore au moment de la saturation critique. À l'échelle de l'échantillon les hétérogénéités tendent à être fortement lissées (cf. profils 25a et 30b figure IV.28) mais à l'échelle de la coupe (cf. annexe IV) elles sont encore bien visibles : les zones peu poreuses sont encore fortement saturées en eau après saturation totale, et les bases des échantillons sont encore "sursaturées" après saturation capillaire (cf. § IV.5.2.2). À l'échelle de la coupe, la différence de répartition, fonction de la saturation initiale, est plus nette sur le grès car à cette échelle il est plus hétérogène que la micrite.

IV.6.5 Durée de la phase I

En annexe II, pour chaque expérience de séchage est reporté le temps T_{Sc} , correspondant à la durée de la première phase de séchage. Dans le tableau IV.11 sont reportées les valeurs moyennes pour un matériau, une saturation initiale et une humidité relative de séchage donnés.

Matériau	HR	SI	T_{Sc} (h)			
			13 – 14 cm	8 cm	5,5 cm	5 cm
Micrite des Lourdines	76,4 %	Nt	687	491	277	252
		Nc	565	315	202	199
	32,7 %	Nt	---	151	100	---
		Nc	---	76	52	---
Grès de Fontainebleau	76,4 %	Nt	351	221	137	119
		Nc	162	85	40	51
	32,7 %	Nt	---	68	34	---
		Nc	---	22	12	---

Tableau IV.11 Valeurs moyennes des durées de la première phase de séchage T_{Sc} (h), en fonction d'un matériau donné, d'une humidité relative (HR) et d'une saturation initiale (SI) totale (Nt) ou partielle (Nc)

Ces résultats montrent que, si la longueur n'est pas un paramètre qui intervient sur la valeur du flux Q_i , elle intervient logiquement sur le temps de la première phase de séchage puisque la réserve en eau est plus grande. Ni la quantité d'eau quittant l'échantillon par unité de temps, ni la valeur de saturation critique ne sont cependant modifiées par la longueur. La durée du séchage pour une longueur et une saturation initiale données est d'autant plus courte que l'humidité relative est faible puisque la perte en eau par unité de temps augmente quand l'humidité relative diminue.

Enfin, pour des valeurs identiques de l'humidité relative, de la saturation initiale et de la hauteur, le grès de Fontainebleau a toujours un T_{Sc} plus faible que la micrite des Lourdines. Or, les flux Q_i et les saturations critiques sont du même ordre pour la micrite et pour le grès.

Comme la porosité de la micrite (26,9 %) est plus du double de celle du grès (11,5 %), la micrite atteindra la saturation critique en un temps beaucoup plus long.

IV.6.6 Calcul d'un seuil de pore

Le séchage d'un milieu poreux correspond à un transfert d'eau en milieu insaturé (cf. chapitre III.4). C'est pourquoi des mesures de désorption d'eau ont été réalisées sur le grès de Fontainebleau et sur la micrite des Lourdines, à l'aide d'un tensiomètre. Les courbes établies montrent la relation existant entre la succion, ou tension appliquée sur le milieu, et la teneur en eau résiduelle des milieux poreux ou bien encore entre la saturation en eau résiduelle du volume poreux et une taille de pore associée à chaque valeur de pression par la loi de LAPLACE (équation II.29). Chaque rayon de pore représente la taille moyenne des accès contrôlant la saturation en eau résiduelle correspondante.

En émettant l'hypothèse que la désorption au tensiomètre est comparable à un processus de séchage, la relation établie par tensiométrie entre la saturation résiduelle et un seuil de pore peut être utilisée pour associer un rayon seuil à chaque valeur de saturation résiduelle lors du séchage. En particulier, il est intéressant de rechercher le seuil de pore correspondant à la saturation critique puisque c'est le rayon d'accès qui détermine s'il y a continuité hydrique à travers un échantillon.

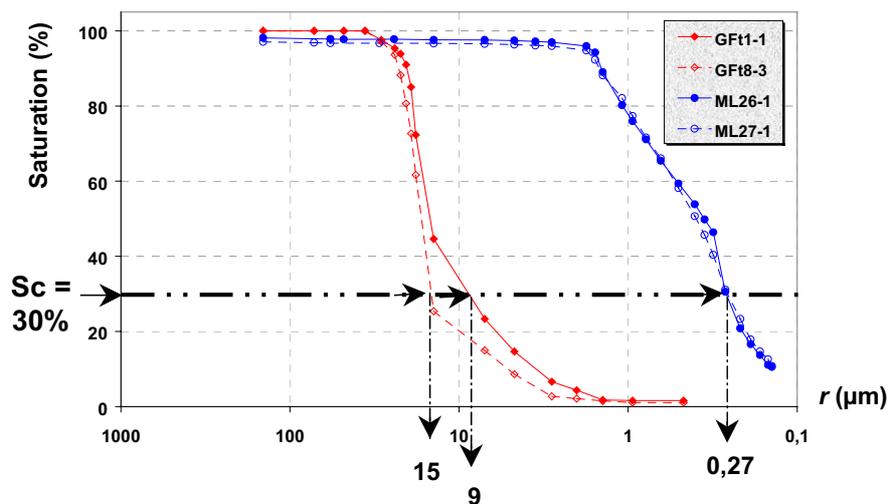


Figure IV.29 Report de la saturation critique sur les courbes de désorption au tensiomètre afin d'obtenir une estimation des valeurs de rayon seuil correspondant

Les valeurs de saturations critiques évaluées précédemment, à partir des courbes d'évaporation, n'étant pas très différentes pour le grès et pour la micrite (tableaux IV.10), une même valeur moyenne de 30 % a été choisie pour estimer le rayon seuil correspondant, r_{Sc} , dans les deux matériaux. Cette valeur est reportée sur les courbes reliant une saturation résiduelle à un seuil de pore (figure IV.29) : le rayon seuil moyen estimé pour le grès est de 12 μm , tandis que celui de la micrite est de 0,27 μm . A l'aide de ces rayons il est possible d'associer à chaque saturation critique une pression P (équation II.29), et à chaque pression, une charge hydraulique, H_{Sc} (équation III.40) qui correspond à la succion appliquée que

l'alimentation capillaire n'est plus en mesure d'équilibrer. L'application de la formule IV.9 donne H_{Sc} en fonction de r_{Sc} :

$$H_{Sc} = \frac{2 \gamma \cos \alpha}{r_{Sc} \rho g} \quad (\text{IV.9})$$

- γ = tension superficielle air/eau [= 71,99.10⁻³ N.m⁻¹]
- α = angle de contact solide/eau [= 0°]
- r_{Sc} = rayon seuil correspondant à la saturation critique [m]
- ρ = densité gravimétrique de l'eau [= 10³ kg.m⁻³]
- g = accélération de la pesanteur [= 9,806 m.s⁻²]

Les résultats sont exposés dans le tableau IV.12. Pour comparaison, les rayons seuils estimés par porosimétrie au mercure (r_a) et par désorption au tensiomètre (r_r et r_c) sont donnés.

Pour Sc = 30 %	Grès de Fontainebleau	Micrite des Lourdines
r_{Sc} (µm)	12	0,27
H_{Sc} (cm d'eau)	122	5436
r_a (µm)	10,5	0,12
r_c (µm)	35	1,8
r_r (µm)	1	< 0,14
S_r (%)	1,3	< 10,5

Tableau IV.12 Rayons d'accès (r_{Sc}) et charges hydrauliques (H_{Sc}) correspondant à la saturation critique de 30 % pour les deux matériaux étudiés. Pour comparaison : r_a = rayon seuil déterminé par porosimétrie au mercure, r_c et r_r = rayons seuils correspondants respectivement au début et à la fin du drainage par tensiométrie, S_r = saturation résiduelle après drainage tensiométrique

Lors d'un séchage, la charge hydraulique H ne correspond pas au stress hydrique puisque ce dernier est contrôlé et maintenu constant par l'intermédiaire de la température, et de l'humidité relative. H traduit donc la tension moyenne qui s'applique sur l'eau répartie dans tout l'échantillon, cette tension ne cesse de croître au fur et à mesure que la saturation en eau diminue, en réponse au stress hydrique. Ainsi, si la comparaison entre les deux expériences est légitime, les résultats obtenus de cette façon indiquent que la saturation critique apparaît pour une charge hydraulique moyenne plus de 40 fois plus faible dans le grès que dans la micrite. Autrement dit, lors de la désaturation la tension qui s'exerce sur l'eau augmente jusqu'à une valeur limite qui correspond à une répartition et à une saturation en eau qui ne permettent plus d'assurer une continuité hydrique correcte. Et cette valeur limite est plus faible dans le grès que dans la micrite. La structure poreuse homogène de la micrite à l'échelle du pore est propice à assurer une alimentation de la surface pour une charge hydraulique plus importante, alors que dans le grès une répartition locale des contraintes plus contrastée est favorable à des ruptures de la continuité hydrique pour des valeurs moyennes de charge hydraulique plus faibles.

Les seuils de pore estimés ici, r_{Sc} , sont très proches des seuils de pores déterminés au mercure. Certes, ils ne sont pas égaux, en raison des propriétés différentes des fluides, mais les résultats de porosimétrie au mercure permettent néanmoins d'estimer l'ordre de grandeur des pores les plus grands capables d'assurer une continuité hydrique. Pour le grès et la micrite étudiés, le seuil de pore permettant l'accès à un maximum de mercure est quasiment le même que le seuil de pore limite assurant encore une bonne continuité hydrique dans l'échantillon.

Il faut encore noter que les valeurs Sc caractéristiques de la fin des premières phases de séchage, soit 30 % pour le grès et la micrite, sont largement supérieures aux saturations en eau correspondant à la fin du drainage par désorption au tensiomètre, S_r (tableau IV.12). Or, la définition qui est donnée à chacune de ces deux saturations est identique : il s'agit des saturations en eau les plus petites assurant une continuité hydrique au sein des milieux poreux. Les résultats montrent que ces deux saturations ne sont pas équivalentes.

IV.6.7 Conclusion partielle

- Les expériences montrent que la saturation critique n'est pas une valeur seuil : la diminution de l'alimentation de la surface est progressive, ce qui rend la détermination graphique de Sc imprécise. Sc doit être redéfinie comme étant la valeur de saturation pour laquelle l'alimentation de la surface évaporante décroît irréversiblement.

- D'après les acquisitions tomodynamométriques, l'eau tend à se répartir de façon homogène dans tout l'échantillon, mais les irrégularités liées au mode de saturation initiale sont encore visibles à l'échelle de la coupe.

- Les résultats expérimentaux montrent que la vitesse du séchage ainsi que la structure du réseau ont une influence sur la valeur de Sc : elle augmente lorsque le stress augmente, et cet effet est plus marqué sur le grès, à structure poreuse hétérogène. Sc n'est donc pas une valeur indépendante de toutes les conditions expérimentales. Elle permet d'évaluer la capacité d'un réseau poreux à assurer une bonne continuité hydrique.

- Pour les matériaux étudiés, à structures poreuses bien connectées et homogènes, le rayon d'accès caractérisant la partie du réseau qui assure la continuité hydrique minimum nécessaire pour alimenter la surface évaporante est peu différent du seuil de pore estimé par porosimétrie au mercure : 0,27 μm pour la micrite, et 12 μm pour le grès.

- À partir de Sc , les acquisitions scanner montrent une nette diminution de la saturation des coupes proches de la surface évaporante, dans le grès comme dans la micrite. La diminution de l'alimentation capillaire, ou la rupture de la continuité hydrique, ne semble donc pas affecter l'ensemble de l'échantillon simultanément, mais d'abord la surface évaporante.

IV.7 SECONDE ET TROISIEME PHASES DU SECHAGE

IV.7.1 Phase II

Pour tous les échantillons de grès de Fontainebleau et de micrite des Lourdines qui ont été testés, mis à part ceux d'une longueur supérieure à 13 cm, les cinétiques de séchage ne présentent que deux phases : phase I à flux constant et phase II à flux variable. Ce sont ces phases II "terminales" qui seront plus particulièrement traitées ici.

IV.7.1.1 Influence de la vitesse du séchage

La figure IV.30 montre que le flux reste élevé plus longtemps pour les faibles humidités relatives : le gradient de pression partielle de vapeur d'eau est alors plus élevé et la vitesse de diffusion est plus grande (cf. chapitre II.1). La durée de la phase II est donc d'autant plus courte que le séchage se fait à une humidité relative faible.

Le tableau IV.13 donne les valeurs des saturations en eau à la fin des phases II "terminales", toutes longueurs et saturations initiales confondues. La saturation résiduelle est naturellement d'autant plus faible que l'humidité relative est basse.

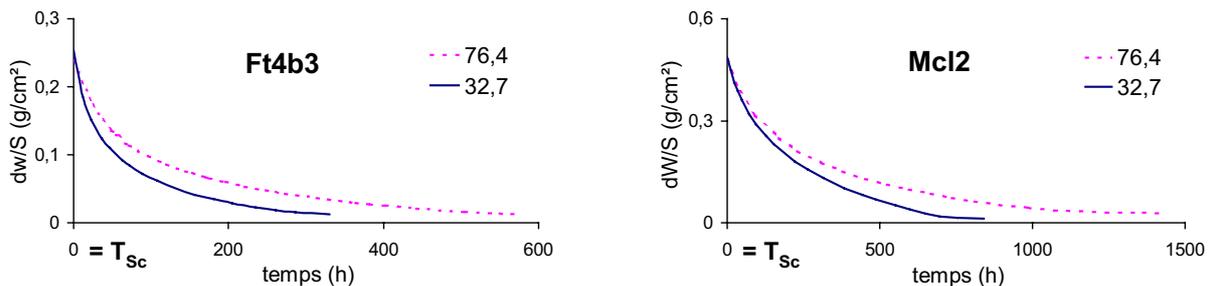


Figure IV.30 Exemples types de cinétiques de séchage à 32,7 et 76,4 % d'humidité relative pour un échantillon de grès de Fontainebleau (Ft4b3) et un échantillon de micrite des Lourdines (Mcl2). Les saturations initiales étaient totales.

Matériau	Micrite		Grès	
	76,4 %	32,7 %	76,4 %	32,7 %
Saturation résiduelle	1,23	0,64	1,54	1,07
Écart type	0,14	0,17	0,41	0,44
Effectif	26	8	33	13
Saturation par adsorption	0,58	0,22	0,04	0,03

Tableau IV.13 Saturations résiduelles en fin de phases II "terminales" (= fin de séchage) toutes longueurs et saturations initiales confondues, en fonction de l'humidité relative (HR). Pour comparaison les valeurs des saturations atteintes par adsorption sont données.

Cependant ces saturations résiduelles sont toujours supérieures aux saturations atteintes par adsorption à la même humidité relative (cf. chapitre III.3.8.3). Pour les deux matériaux, les échantillons séchés atteignent donc un poids stable avant qu'il y ait désorption : en fin de phase II terminale le réseau poreux contient encore de l'eau liquide, sans doute sous forme de ménisques dans les rétrécissements.

IV.7.1.2 Influence de la longueur des échantillons

La saturation critique atteinte en fin de première phase est la même quelle que soit la longueur de l'éprouvette (chapitre IV.5.3). En début de phase II, le même pourcentage de volume poreux est occupé dans un échantillon de 8 cm ou de 5 cm de long, mais le poids d'eau correspondant est différent. Aussi pour un gradient de pression donné, le temps de séchage complet d'un échantillon est d'autant plus long que sa longueur est plus importante (figure IV.31).

Cette figure montre aussi que le flux d'un échantillon de 5 cm reste important plus longtemps que celui d'un échantillon de 8 cm car la diminution du gradient de pression partielle de vapeur d'eau est d'autant plus rapide que l'échantillon est long. Autrement dit, l'épaisseur d'échantillon à travers laquelle la vapeur d'eau doit diffuser augmente plus vite dans les grands échantillons.

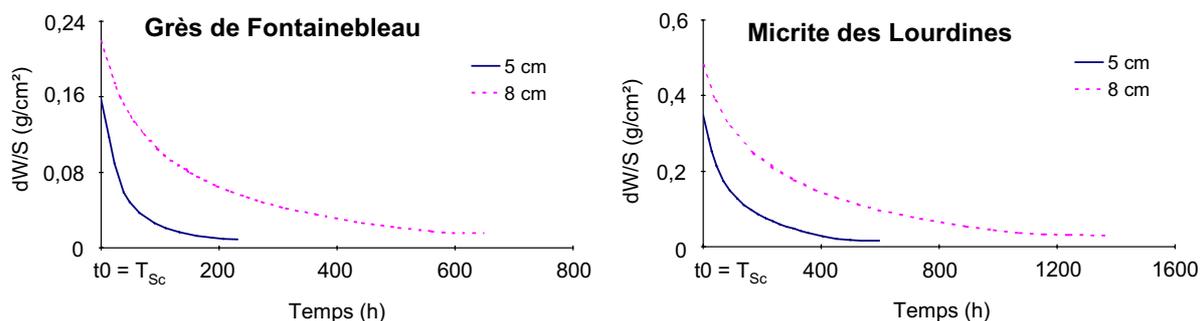


Figure IV.31 Cinétiques types de seconde phase de séchage pour 2 longueurs différentes. Saturations initiales : totales

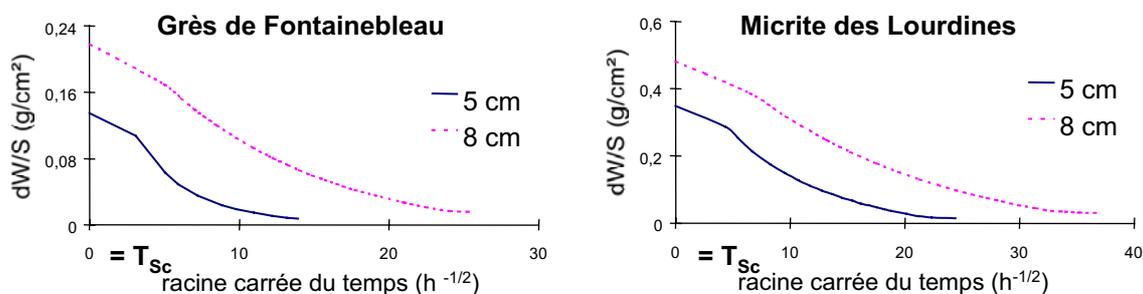


Figure IV.32 Idem figure IV.31, mais en fonction de \sqrt{t}

Pendant la seconde phase, la surface évaporante de l'échantillon sèche et l'évaporation est due de plus en plus à la diffusion de vapeur d'eau à travers le réseau poreux. C'est pourquoi HAMMECKER (1993) a comparé cette phase de séchage au phénomène de retrait progressif d'un ménisque d'eau dans un tube capillaire soumis à l'évaporation. Lorsqu'un tube rempli d'eau est soumis à l'évaporation, sans être réalimenté, le niveau d'eau baisse progressivement, selon une relation fonction de la racine carrée du temps. Le niveau s'enfonçant dans le tube, le gradient de pression varie sans cesse (JOUANY, 1981).

Sur la base de cette représentation simple du phénomène, la perte de poids reportée en fonction de la racine carrée du temps doit être une droite en prenant $t_0 = T_{Sc}$ (HAMMECKER, 1993). Comme le montre la figure IV.32, ceci n'est pas vérifié ni avec le grès de Fontainebleau ni avec la micrite des Lourdines (la partie linéaire observée en début de courbe ne relie que deux points).

D'autre part, s'il n'y avait qu'une simple diffusion de vapeur d'eau à partir d'un front mouillé, celui-ci régresserait progressivement dans les éprouvettes. Les réseaux poreux étant relativement homogènes, ce front devrait atteindre la même profondeur par rapport au sommet au même instant, avec la même valeur des flux, pour deux échantillons de longueur différente, ce qui n'est pas le cas (figure IV.31).

Ces résultats confirment que la diffusion de vapeur d'eau à travers le réseau poreux des roches n'est pas le seul processus actif pendant la seconde phase de séchage.

Pendant la phase à flux décroissant, les transferts capillaires ne permettent plus de mouiller la surface. Les ménisques les plus proches de la surface régressent au sein des échantillons d'autant plus rapidement que la longueur de l'éprouvette est grande. Ceci indique que le poids de la colonne d'eau tractée dans les grandes éprouvettes est plus important et fait régresser les ménisques plus rapidement. Pour des saturations inférieures à Sc , la longueur des échantillons intervient dans le flux d'évaporation, contrairement à ce qui est observé pour les saturations supérieures.

IV.7.1.3 Influence de la saturation initiale

	Humidité relative	Micrite				Grès			
		76,4 %		32,7 %		76,4 %		32,7 %	
		Nt	Nc	Nt	Nc	Nt	Nc	Nt	Nc
Phase II Terminales (5 cm à 8 cm)	Saturation résiduelle	1,3	1,1	0,7	0,4	1,7	1,4	1,2	0,7
	Écart type	0,1	0,1	0,1	0,0	0,4	0,4	0,3	0,6
	Effectif	18	8	6	2	15	18	9	4
Phases II non terminales (13 –13,5 cm)	Saturation résiduelle	8,5	6,6	-	-	6,2	4,8	-	-
	Écart type	0,3	0,0	-	-	-	-	-	-
	Effectif	2	2	-	-	1	1	-	-

Tableau IV.14 Saturations résiduelles en fin de phase II "terminale" (= fin de séchage) ou en fin de phase II non terminale (précédent une phase III), en fonction de l'humidité relative et du mode de saturation initiale (Nt = totale ; Nc = capillaire)

La figure IV.33 montre que le flux diminue moins rapidement après une saturation initiale capillaire qu'après une saturation totale. Pour la micrite ceci n'est visible qu'en début de phase II, puis très vite les cinétiques se chevauchent. Mais pour le grès, la cinétique de phase II est différente suivant le mode de saturation initiale jusqu'à la fin du séchage.

Pour les deux matériaux, les saturations critiques atteintes en fin de phase I sont les mêmes, quel que soit le mode de saturation initiale (cf. § IV.6.3). Mais d'après les images tomodensitométriques, quand S_c est atteinte, la répartition de l'eau traduit l'influence du mode de saturation : elle est toujours plus régulière après saturation capillaire qu'après saturation totale. Cette différence beaucoup plus marquée dans le grès, roche la plus "hétérogène" à l'échelle du pore (cf. § IV.6.4), influence la phase II.

Le tableau IV.14 montre que les saturations résiduelles en fin de phases II "terminales" et, de façon encore plus nette, les saturations résiduelles de fin de phases II précédant une phase III sont plus faibles après une saturation capillaire qu'après une saturation totale. Cette observation rejoint la précédente : les transferts capillaires résiduels en phase II sont plus efficaces lorsque l'échantillon était préalablement saturé par capillarité.

Tous ces résultats expérimentaux indiquent que la répartition homogène de l'eau résultant d'une saturation capillaire favorise un meilleur drainage de l'eau résiduelle par des transferts capillaires associés à l'évaporation.

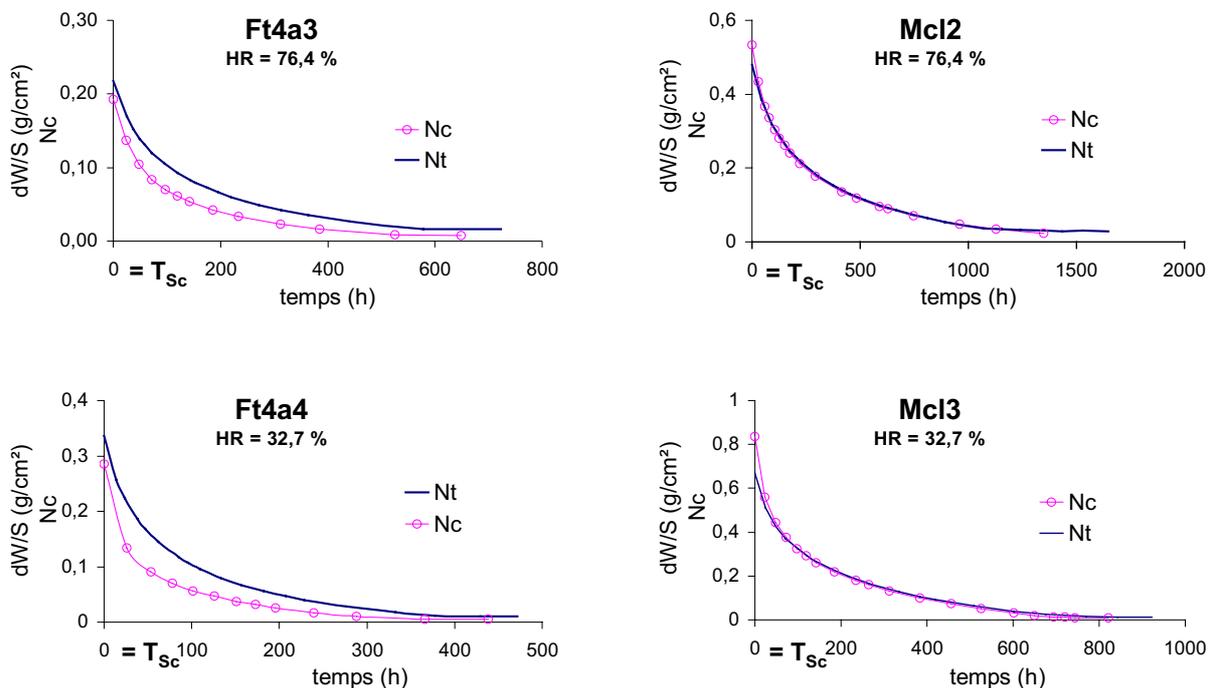


Figure IV.33 Phases II types pour le grès de Fontainebleau et la micrite des Lourdes séchant à 32,7 ou 76,4 % d'humidité relative, après deux saturations initiales différentes (Nt = saturation totale, Nc = saturation capillaire).

IV.7.1.4 Influence de la structure du réseau poreux

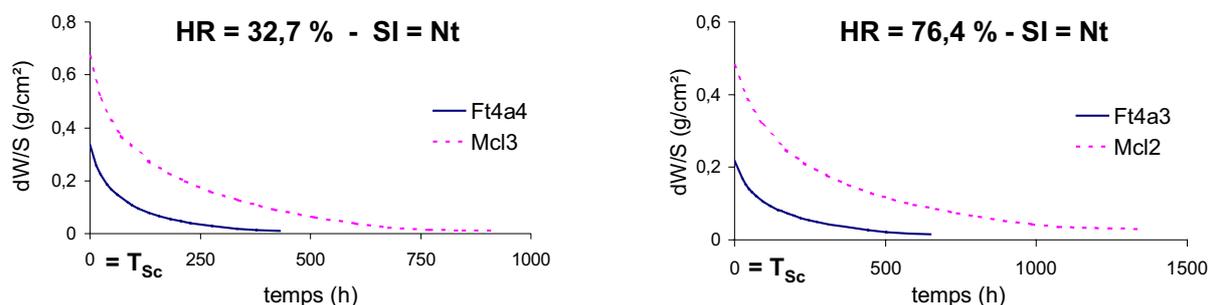


Figure IV.34 Phases II types du grès de Fontainebleau et de la micrite des Lourdines séchant à 32,7 ou 76,4 % d'humidité relative, après saturation initiale (SI) totale (Nt).

Compte tenu de saturations critiques identiques ($Sc \approx 30\%$), la porosité plus faible sur le grès que sur la micrite (Nt grès = 11,5 % ; Nt micrite = 26,9 %), se traduit par un séchage plus rapide (figure IV.34) mais moins complet pour le grès. En effet, le tableau IV.13 montre qu'en fin de phases II "terminales", pour une humidité relative donnée, la saturation résiduelle de la micrite est inférieure à celle du grès. Pourtant, pour une même humidité relative l'adsorption d'eau est toujours plus faible dans le grès que dans la micrite. Ce résultat confirme que pour les matériaux étudiés, la fin du séchage ne correspond pas à une désorption.

La saturation résiduelle du grès, plus grande que celle de la micrite, pourrait être expliquée par une modification des propriétés de mouillage du réseau poreux : il est connu que l'équilibre qui s'établit à l'interface de trois phases différentes (liquide – gaz – solide) n'est pas le même suivant que le liquide "progressé" ou "régresse" le long d'un capillaire (cf. § II.2.2.4). Après une saturation en eau importante du réseau poreux, les surfaces ont toutes été "mouillées", et l'angle de contact entre l'eau et le solide est plus faible. Cette diminution se traduit par une augmentation du rayon de KELVIN R_{pK} (équation II.21). La quantité d'eau liquide en équilibre avec une humidité relative donnée est alors plus importante après un mouillage complet. Ce phénomène serait plus important dans le grès que dans la micrite, soit en raison de la structure poreuse, soit en raison de la nature minéralogique et donc de la nature des liaisons chimiques différentes (FISCHER, 1993). Les données ne permettent pas de le préciser.

Le tableau IV.14 montre que les valeurs des saturations résiduelles atteintes en fin de phases II non terminales, sont nettement plus faibles dans le grès que dans la micrite. Il est probable que des transferts capillaires se produisent encore en fin de phase II et de façon plus importante dans le grès que dans la micrite. Ceci est confirmé par l'étude des profils tomodynamométriques.

IV.7.1.5 Répartition de l'eau pendant la phase II

Les acquisitions tomodynamométriques effectuées pendant les phases II sont représentées sur les figures IV.35 à IV.38. Les conditions expérimentales sont détaillées au chapitre IV.1.6.1 et les images des coupes correspondantes sont reportées en annexe IV.

Les quatre échantillons sélectionnés ayant 8 cm de long, il s'agit de phases II "terminales".

La désaturation des coupes proches de la surface évaporante, plus intense lorsque la saturation critique est atteinte (§ IV.6.4), progresse en profondeur pendant la phase II. Les profils des plus faibles saturations globales en eau convergent vers une valeur proche de 0 % au sommet des échantillons. Plus la saturation globale est faible, plus la zone désaturée sous la surface est épaisse, bien qu'elle n'excède pas 1,5 cm (cf. figure IV.37). Mais même pour l'état de saturation minimal (soit 3,3 % pour Ftx2a2), les profils tomodynamométriques ne sont pas à 0 % au sommet : en fin de séchage, l'échantillon contient encore de l'eau liquide.

La zone à faible porosité (coupes 8 à 12, figure IV.35) de l'échantillon Mcl5 freine les transferts capillaires vers la surface : les coupes situées en dessous se désaturent moins rapidement que les autres. Dans cette zone microporeuse les transferts capillaires sont moins rapides dans les pores de petits diamètres (cf. chapitre II.3.). Au cours de la phase I cette zone microporeuse n'avait pas d'effet observable sur les transferts capillaires.

Pendant cette phase II les irrégularités de répartition de l'eau liées au mode de saturation tendent à disparaître progressivement mais sont encore visibles (cf. figures IV.36, IV.38 et les images correspondantes annexe IV) : les excès de saturation observés à la base des échantillons après saturation capillaire, ainsi que l'excès de saturation des zones microporeuses après saturation totale, disparaissent totalement en fin de séchage.

Légende des figures IV.34 à IV.37

Partie gauche : fin de la cinétique de séchage après saturation partielle (indice a) et/ou saturation totale (indice b). Les points figurés correspondent aux acquisitions.
Partie droite : profils de saturation en eau de chaque coupe de 2 mm d'épaisseur obtenus par transformation des densités radiologiques moyennes

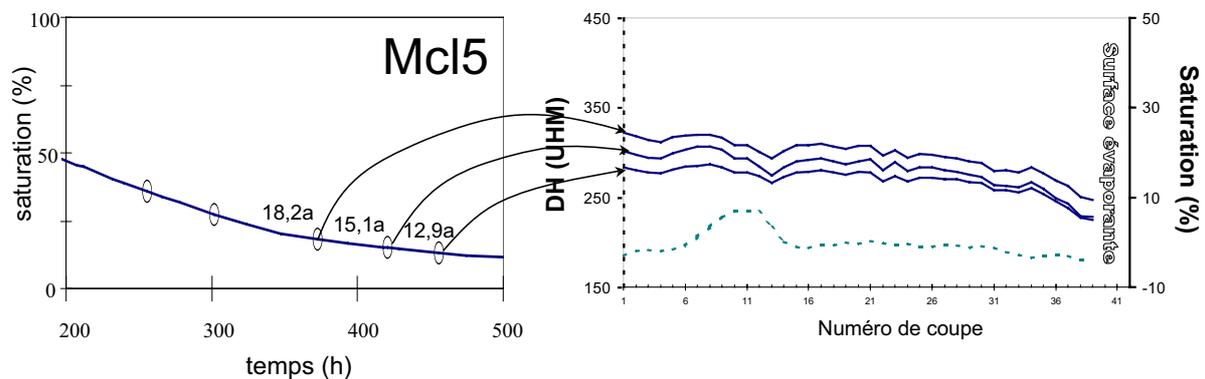


Figure IV.35 Acquisitions tomodynamométriques – micrite des Lourdines Mcl5 – saturation capillaire

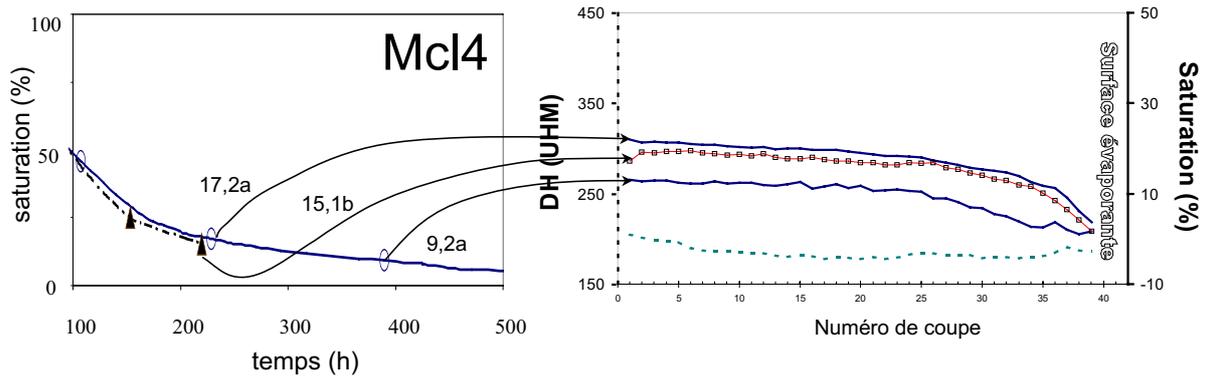


Figure IV.36 Acquisitions tomodensitométriques – micrite des Lourdines Mcl4 – saturations totale et capillaire

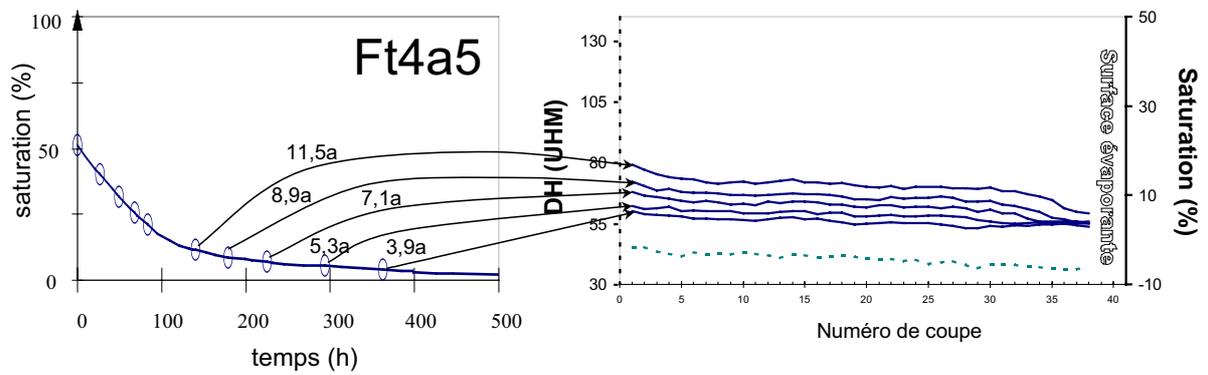


Figure IV.37 Acquisitions tomodensitométriques – grès de Fontainebleau Ft4a5 – saturation capillaire

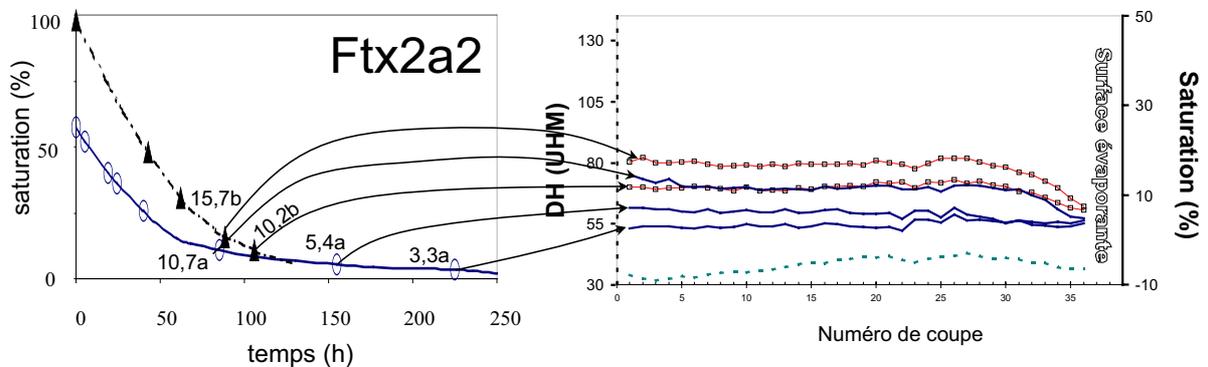


Figure IV.38 Acquisitions tomodensitométriques - grès de Fontainebleau Ftx2a2 – saturations totale et capillaire

IV.7.2 Phase III

La troisième phase de séchage n'a été observée que sur les échantillons de longueur ≥ 13 cm, soit un échantillon de grès (GftA3, annexe I-3) et deux échantillons de micrite (Mcl86 et Mcl96, annexe I-1). Les cinétiques correspondantes sont reportées en annexes II-1, et III-1 à III-3. Ces données sont insuffisantes pour une étude détaillée de cette étape de séchage. En particulier, nous ne pouvons pas comparer des cinétiques de séchage différentes (les échantillons ≥ 13 cm ont été séchés à 76,4 % d'humidité relative seulement) ni discuter la répartition de l'eau (les examens tomodynamométriques ont été effectués sur des échantillons de 8 cm, ne présentant pas de phase III). Mais néanmoins les résultats donnent quelques indications quant à l'influence de la saturation initiale et de la structure poreuse.

IV.7.2.1 Influence de la saturation initiale

	Grès de Fontainebleau		Micrite des Lourdines			
	GftA3		Mcl86		Mcl96	
	Nt	Nc	Nt	Nc	Nt	Nc
Saturation en fin de phase III (%)	1,00	0,81	1,24	0,85	1,11	0,84
Flux Q_{III} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	$1,6\cdot 10^{-4}$	$2,1\cdot 10^{-4}$	$1,5\cdot 10^{-4}$	$2,1\cdot 10^{-4}$	$2,0\cdot 10^{-4}$	$1,9\cdot 10^{-4}$
Saturation par adsorption (%)	0,04		0,58			
Flux diffusif ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	$0,05\cdot 10^{-4}$		$0,06\cdot 10^{-4}$			

Tableau IV.15 Valeurs caractéristiques de la phase III. Les séchages sont effectués à 76,4 % d'humidité relative après deux modes de saturation initiale : totale (Nt) ou partielle (Nc).
Flux diffusifs : déterminés au chapitre III.3.11

Les valeurs des saturations résiduelles de fin de phase III (tableau IV.15) sont toujours plus faibles lorsque la saturation initiale est capillaire. Compte tenu des observations faites pour la phase II, il est probable que la répartition de l'eau, en fin de phase II précédant une phase III, est différente suivant le mode de saturation initiale : une répartition de l'eau plus régulière dans le réseau poreux après une saturation capillaire permet aux transferts capillaires résiduels de drainer le réseau poreux de façon plus efficace.

Par contre, le mode de saturation initiale ne se répercute pas sur les valeurs de flux Q_{III} .

IV.7.2.2 Influence du réseau poreux

D'après les valeurs reportées dans le tableau IV.15 les saturations résiduelles atteintes en fin de phase III, ainsi que les flux Q_{III} , sont comparables pour les deux matériaux. Ces résultats ne permettent pas d'apprécier l'influence du réseau poreux sur la phase III.

IV.7.2.3 Influence de l'humidité relative

Comme les saturations résiduelles mesurées en fin de phases II terminales, celles qui sont atteintes en fin de phase III sont supérieures aux teneurs en eau correspondant à une simple adsorption. Ceci montre que pour les roches étudiées, même après une phase III, le milieu poreux contient encore de l'eau liquide lorsque le poids de l'échantillon est stable.

Pendant cette phase III l'eau n'est sensée se déplacer que par diffusion de vapeur d'eau dans le milieu poreux (HAMMECKER, 1993). Cette phase peut donc être comparée au processus impliqué dans les tests de diffusivité (cf. § III.3.11) : pendant la phase III les rétrécissements du réseau poreux sont occupés par des ménisques d'eau capillaire et l'humidité relative dans les évaselements doit être proche de 100 %. Les expériences de séchage pour lesquelles une phase III a été observée ont toutes été réalisées à 76,4 % d'humidité relative. La différence d'humidité relative maximale, ΔHR , est donc de 23,6 %. Le ΔHR le plus proche de 23,6 % testé en diffusivité correspond à la différence imposée entre les saumures à 54 % et 32,7 % d'humidité relative : soit un ΔHR de l'ordre de 21 %. Pour les plus longs échantillons testés en diffusivité (8 cm), le flux diffusif mesuré pour $\Delta HR = 21$ %, est de $0,05 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ pour le grès et de $0,06 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ pour la micrite. Il est probable que les flux diffusifs des échantillons de 13 cm sont inférieurs à ces valeurs puisque ce flux tend à diminuer quand l'épaisseur des échantillons augmente (cf. § III.3.11.3).

On montre ainsi que les flux Q_{III} estimés pendant les phases III (tableau IV.15) sont 30 à 40 fois supérieurs aux flux caractérisant une diffusion pure de vapeur d'eau. Cette différence est probablement due à l'eau liquide existant dans l'éprouvette de roche : pendant la phase III, cette eau située au niveau des rétrécissements peut jouer le rôle de "ponts" accélérant la vitesse de diffusion de la vapeur d'eau.

IV.7.3 Quand observe-t-on la phase III ?

L'ensemble des résultats exposés dans ce chapitre montre qu'en fin d'expérience de séchage les échantillons contiennent encore de l'eau liquide et que de plus, les saturations résiduelles sont clairement influencées par le mode de saturation initiale. Pour les échantillons de longueur inférieure ou égale à 8 cm, les acquisitions tomodynamométriques montrent que pendant une phase II "terminale", la zone partiellement sèche sous la surface évaporante s'épaissit progressivement. Plus profondément dans l'éprouvette des transferts capillaires se produisent dans la zone plus fortement saturée et entraînent l'eau sous la surface à travers la zone désaturée. Les flux varient jusqu'à la fin du séchage car les transferts capillaires de moins en moins nombreux, existent dans la zone désaturée jusqu'à la fin de l'expérience, et modifient sans cesse l'épaisseur du réseau à travers laquelle la vapeur d'eau diffuse : la phase III n'est pas observée.

Quand la longueur des échantillons augmente, le "front" s'éloigne plus rapidement de la surface évaporante. Ainsi, il est possible que des transferts capillaires existent encore dans l'échantillon en phase III mais uniquement en profondeur et non plus jusqu'à proximité de la surface. La partie supérieure de l'échantillon contient encore de l'eau liquide sous forme de ménisques dans les rétrécissements, mais les seuls déplacements d'eau se font alors sous forme vapeur.

IV.7.4 Conclusion partielle

La durée de la phase II est d'autant plus courte que 1. l'humidité relative est faible, 2. la hauteur de l'échantillon est petite, 3. la quantité d'eau restant dans l'échantillon en fin de phase I est faible.

Outre la nature des paramètres qui modifient la durée de la phase II, les expériences ont montré que le flux tend à diminuer moins rapidement lorsque des transferts capillaires persistent en phase II et III, c'est à dire lorsque 1. l'humidité relative est faible, 2. la longueur de l'échantillon est petite, 3. l'échantillon est initialement saturé par imbibition capillaire.

Les saturations résiduelles atteintes en fin de séchage, sont supérieures aux saturations d'adsorption, et sont encore influencées par le mode de saturation initiale. Les réseaux poreux de la micrite et du grès contiennent encore de l'eau liquide en fin de phase II terminale ou en fin de phase III. Ceci est confirmé par les acquisitions tomodynamométriques qui montrent que le front séparant une zone saturée d'une zone fortement désaturée (et non pas sèche) régresse très lentement dans les échantillons.

Pour les deux matériaux étudiés, les transferts capillaires à l'intérieur des échantillons existent tout au long de l'expérience de séchage, jusqu'à stabilisation du poids. Ces transferts arrivent jusqu'à proximité de la surface et persistent d'autant plus longtemps que les échantillons sont courts car les petits échantillons ne présentent que deux phases de séchage. Au contraire, pour les échantillons plus longs on observe une phase III car le poids des colonnes d'eau mises en jeu atténuent les transferts capillaires de façon plus nette qu'au cours des phases I.

Par ailleurs, dans les échantillons à structure poreuse hétérogène, les zones microporeuses freinent les transferts capillaires, ceci indépendamment de la longueur des éprouvettes.

À la fin des expériences de séchage, des micropores isolés peuvent rester occupés dans la partie la plus désaturée des échantillons ; ils servent de ponts "accélérateurs" à la diffusion et rendent compte d'un flux très nettement supérieur au flux de diffusivité.

DISCUSSION

Les cinétiques de séchage des matériaux poreux et plus particulièrement des roches, présentent un maximum de trois stades, caractérisé chacun par le flux et par la prédominance d'un mécanisme de transfert. Pendant un premier stade (phase I), une roche préalablement imbibée se désature par évaporation de l'eau sur la surface externe mouillée qui, au fur et à mesure est réalimentée en eau par capillarité. Pendant cette première phase la perte d'eau se fait suivant un flux constant. Le second stade (phase II) est observé quand les transferts capillaires n'assurent plus une alimentation suffisante de la surface externe ; celle-ci sèche progressivement, le flux décroît et l'évaporation se fait en partie par diffusion de vapeur d'eau à travers le réseau poreux. Enfin, ce processus devient prépondérant et on suppose qu'il est seul à assurer le séchage des pierres au cours de la troisième phase (phase III).

Toutes les expériences de séchage dont les résultats sont reportés et analysés dans ce mémoire, ont été réalisées à 23 °C, dans des bacs identiques où les déplacements d'air et les variations d'humidité relative sont nulles. Toutes les éprouvettes soumises au séchage sont des cylindres de 4 cm de diamètre et de longueur variant entre 5 et 13,5 cm. Sur ces échantillons placés verticalement dans les bacs, le séchage s'effectue à travers la face supérieure dont on connaît l'aire projetée. Deux valeurs contrastées d'humidité relative, de 76,4 % et de 32,7 %, ont permis d'évaluer l'importance du stress hydrique.

L'influence de la saturation sur les cinétiques de séchage a été évaluée en procédant tour à tour, au séchage d'une même éprouvette totalement saturée en eau sous vide, puis partiellement saturée en présence d'air. Certains tests de séchage ont été effectués sur des éprouvettes continuellement alimentées en eau par imbibition capillaire à partir de leur base. Pour connaître la localisation de l'eau au sein du réseau, des tests de séchage ont été effectués sous tomodynamomètre RX, après saturation totale ou capillaire.

Le rôle des structures de porosité sur les transferts d'eau en phases liquide et gazeuse, a été analysé en comparant les résultats obtenus sur la micrite des Lourdines et sur un grès de Fontainebleau. Ces deux roches diffèrent par leur composition minéralogique et surtout par la géométrie des réseaux poreux et par les valeurs physiques qui en dépendent. Elles ont été choisies pour leur simplicité minéralogique, et parce qu'elles possèdent des réseaux poreux bien connectés qui assurent une homogénéité des transferts à l'échelle centimétrique comme à celle des échantillons :

- ◆ la micrite, uniquement calcitique, a une porosité totale de 26,9 %, constituée par des pores de petites dimensions (1 à 5 μm) régulièrement répartis, de formes et de tailles semblables, et dont la connectivité est de 0,12 μm ; dans cette roche homogène jusqu'à l'échelle des pores, seuls quelques pores de plus grande taille (20-30 μm) sont responsables des irrégularités du réseau ;

- ◆ dans le grès de Fontainebleau, uniquement quartzueux, la porosité totale de 11,5 % est représentée par de grands espaces intergranulaires (50 à 100 μm) dont les bordures biseautées,

constituent autour des grains, un réseau microporeux souvent inférieur au micron, qui parcourt toute la roche et dont la connectivité est de 10,5 μm . Les tailles de pores contrastées confèrent à cette roche une importante hétérogénéité à l'échelle du pore.

Les structures de porosité propres à ces deux types de roches, permettent de justifier les différences de propriétés de transfert qui interviennent au cours de leur séchage.

L'approche macroscopique des phénomènes et les méthodes de laboratoire adoptées, conviennent mieux à l'étude des transferts capillaires contrôlant la phase I. Les résultats concernant cette phase sont par conséquent plus nombreux que ceux des phases II et III pour lesquelles les transferts de vapeur d'eau sont importants. De plus, pour les deux matériaux choisis, la phase III n'est observée que sur les grands échantillons (≥ 13 cm), testés en moins grand nombre.

Phase I

Pour les deux roches sélectionnées, que les éprouvettes soient d'abord saturées totalement sous vide ou partiellement par imbibition capillaire, et quelle que soit l'humidité relative, dans un premier temps, des transferts d'eau liquide de l'intérieur vers l'extérieur de l'échantillon assurent un mouillage permanent de la surface externe. Dans les conditions ambiantes, sans déplacement d'air et sans variation de température ou d'humidité relative, le flux d'évaporation reste relativement constant tant que la surface est mouillée. Lorsque la teneur en eau du volume poreux atteint une valeur critique (la saturation critique S_c), les transferts liquides deviennent insuffisants pour équilibrer le flux d'évaporation à la surface évaporante qui sèche. À cette saturation qui marque la fin de la phase I et qui peut varier en fonction des conditions expérimentales, correspondent soit des transferts trop lents soit une interruption de la continuité hydrique.

Le flux Q_I :

Le flux de la première phase, Q_I , est relativement constant et principalement contrôlé par les paramètres externes (température, humidité relative, agitation de l'air), mais les résultats expérimentaux soulignent l'influence, faible mais incontestable, de paramètres propres aux roches.

Les éprouvettes de grès ou de micrite séchées à des **humidités relatives** différentes présentent des flux de première phase, Q_I , différents : les flux pour les deux matériaux sont de l'ordre de $-0,0090 \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ à 32,7 % d'humidité relative (HR) et de $-0,0035 \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ à $HR = 76,4$ % : plus le gradient d'humidité relative est grand, plus le flux d'évaporation est important.

Par contre, Q_I , et donc les transferts liquides en phase I, ne sont pas influencés par la **longueur** des échantillons testés (entre 5 et 13,5 cm).

Pour des conditions expérimentales identiques, le flux Q_I dépend de la **surface évaporante effective** ($SEE =$ interface air/eau qui se développe à la surface d'une éprouvette en phase I et qui assure le séchage). La profilométrie optique et le microscope environnemental montrent que la morphologie de cette interface air/eau, pour des usinages équivalents, dépend de la géométrie du réseau poreux et de la rugosité superficielle des minéraux : elles déterminent la taille des ménisques et le recouvrement de la surface évaporante par un film d'eau. Cette SEE est inférieure à l'interface air/minéral et supérieure à l'aire projetée. Malgré le potentiel

capillaire négatif de l'eau qui mouille la surface des roches en phase I, sa grande SEE justifie les flux d'évaporation supérieurs aux flux des surfaces d'eau libre : pour $HR = 32,7 \%$, le flux d'évaporation moyen des micrites est de $-0,0110 \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ tandis que celui d'une eau libre est de $-0,0045 \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$. L'évaluation de la SEE a été faite par profilométrie optique et par calcul. Les deux méthodes mettent en évidence que les SEE de la micrite des Lourdines sont supérieures à celles des grès de Fontainebleau. Ceci justifie les **flux d'évaporation plus importants pour la micrite que pour le grès** : pour $HR = 76,5 \%$, les flux moyens de la micrite et du grès sont respectivement de $-0,0038$ et de $-0,0033 \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Ces approches permettent d'envisager qu'une même éprouvette présente une **SEE plus importante après imbibition capillaire qu'après saturation totale**. Dans ce dernier cas le remplissage important de tous les pores ouverts sur l'extérieur peut réduire la SEE, alors qu'après une saturation capillaire seuls les petits pores sont remplis et les parois mouillées des plus grands pores contribuent à une amplification de la SEE. Ceci permet de justifier que pour une même éprouvette et des conditions expérimentales identiques, le flux Q_I est plus important après saturation capillaire qu'après saturation totale : pour la micrite à $HR = 32,7 \%$ Q_I est de $-0,0098 \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ après saturation totale et de $-0,0118 \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ après saturation capillaire.

La comparaison des tests de séchage effectués **avec ou sans alimentation capillaire continue** sur des éprouvettes identiques et de même saturation initiale, montre que pour des stress hydriques importants, le flux caractérisant le séchage de la surface mouillée augmente si une alimentation continue est assurée : le flux mesuré sur le grès, à $HR = 32,7 \%$, après saturation totale, est de $-0,0086 \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ sans alimentation, et de $-0,0143 \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ avec alimentation. Cette observation laisse supposer que la valeur du flux dépend des tensions qui s'exercent sur l'eau dans le réseau au cours de la désaturation : si le réseau est constamment alimenté en eau, les tensions à l'intérieur du réseau sont moindres et les transferts peuvent plus facilement équilibrer le flux d'évaporation à la surface évaporante.

Le flux Q_I est relativement constant jusqu'à la saturation critique Sc , mais dans le détail sa valeur oscille autour d'une valeur moyenne. Sur le grès de Fontainebleau, ces oscillations sont parfois accompagnées de séchages et "remouillages" de portions millimétriques de la surface évaporante. Même si l'alimentation de la surface tend à être constante, la désaturation du réseau, sans cesse croissante, entraîne une répartition de l'eau toujours différente : **le réseau assurant les transferts et donc les tensions qui s'exercent sur l'eau changent sans cesse**. Ainsi, certaines portions du réseau peuvent cesser d'être alimentées. Si elles se trouvent près de la surface, celle-ci s'assèche. Mais les chemins efficaces changent et ces portions isolées momentanément peuvent à nouveau être alimentées et la surface se mouille à nouveau.

La répartition de l'eau :

Les images tomodensitométriques montrent non seulement **que la répartition de l'eau évolue sans cesse** dans tout l'échantillon **au cours de la phase I**, mais elles montrent aussi que **cette évolution dépend du mode de saturation initiale**. Une saturation capillaire tend à répartir l'eau imbibée de façon homogène, indépendamment des hétérogénéités de structure, grâce au mécanisme de piégeage de l'air dans les grands pores ; cette régularité de répartition reste relativement constante au cours de la phase I. Au contraire, une saturation totale remplit indifféremment tous les pores, grands ou petits : la répartition de l'eau est alors hétérogène. Cette hétérogénéité reste visible tout au long de la phase I : pour un même pourcentage de volume poreux global encore occupé par de l'eau, les zones microporeuses restent plus longtemps saturées après saturation totale qu'après saturation capillaire, tandis que parallèlement les zones macroporeuses se désaturent plus rapidement. Pendant la désaturation les tensions appliquées sur l'eau au sein du réseau sont donc différentes suivant le mode de

saturation initial et la porosité piégée par imbibition capillaire permet probablement une répartition plus homogène de ces tensions.

Même si l'**inégalité de répartition** de l'eau après deux modes de remplissage du réseau différents s'atténue fortement pendant la phase I, elle est encore bien visible au stade de la **saturation critique**. D'autre part, les acquisitions tomodynamométriques montrent qu'à partir de S_c , les éprouvettes de désaturent de façon plus importante à proximité de la surface évaporante.

La saturation critique :

Malgré les inégalités de répartition observées en tomodynamométrie, et les flux différents suivant le **mode de saturation initiale**, les valeurs de S_c déterminées, compte tenu des écarts types importants, sont équivalentes. **L'influence de la structure poreuse** n'est pas non plus mise en évidence : la S_c de la micrite est peu différente de celle du grès (35-38 % à une humidité relative de 32,7 % ; 25-28 % à une humidité relative de 76,4 %). De même, les expériences réalisées sur des éprouvettes de **longueurs différentes** font apparaître des valeurs de S_c apparemment semblables compte tenu des écarts types. Ce résultat est surprenant car les transferts capillaires s'amortissant avec la longueur (MERTZ, 1991 ; WASHBURN, 1921a) on pouvait penser que les grandes éprouvettes auraient une S_c supérieure à celle des petites.

La saturation critique correspond à un état de répartition de l'eau dans l'éprouvette pour lequel la surface évaporante n'est plus mouillée de façon uniforme. Elle a toujours été déterminée avec des écarts types importants au cours des expériences de séchage : le séchage irrégulier de la surface évaporante rend peu précise la détermination graphique de S_c : le réseau poreux recoupé par la surface évaporante étant constitué de pores de tailles variables, les ménisques moteurs des transferts capillaires ne régressent pas tous simultanément.

Malgré les grands écarts types, pour les deux matériaux, les résultats indiquent que la valeur de S_c augmente avec le **stress hydrique** : plus le flux d'évaporation est grand, plus la valeur de S_c est élevée et est atteinte rapidement. Ainsi les valeurs de S_c mesurées sur le grès ou sur la micrite sont égales à 35-38 % pour $HR = 32,7 \%$, et à 25-28 % pour $HR = 76,4 \%$. Avec un gradient élevé, les transferts capillaires peuvent être trop lents pour alimenter la surface évaporante qui sèche partiellement. De plus, étant donnée la complexité des réseaux poreux, lors de la désaturation la continuité hydrique peut être interrompue. Des plages encore saturées peuvent alors être isolées au milieu du réseau poreux. Ces événements se produisent de façon d'autant plus précoce que l'humidité relative ambiante est faible. Ces phénomènes s'observent de façon plus nette sur le grès de Fontainebleau que sur la micrite des Lourdines, en raison de **l'hétérogénéité du réseau poreux** du premier, moins propice à assurer la continuité hydrique lorsque le stress est très grand.

Enfin, la désorption des matériaux au tensiomètre permet d'estimer le rayon d'accès aux pores, r_{Sc} , gouvernant les transferts capillaires au stade de la saturation critique, c'est à dire la limite inférieure des rayons d'accès assurant la continuité hydrique : tous les "chemins" gouvernés par des pores de rayon d'accès supérieur à r_{Sc} sont déjà vides lorsque S_c est atteinte. Ce rayon est de 12 μm dans le grès et de 0,27 μm dans la micrite. Ces valeurs sont très proches des seuils d'accès déterminés au porosimètre à mercure : pour des roches à structures poreuses homogènes et bien connectées, les seuils d'accès déterminés au mercure permettent d'évaluer la saturation critique.

Phase II

Dans le grès de Fontainebleau comme dans la micrite des Lourdines, quand les transferts capillaires n'assurent plus l'alimentation suffisante de la surface évaporante, elle sèche et le flux, Q_{II} , diminue plus ou moins rapidement suivant les conditions expérimentales. Pour ces matériaux particuliers et les longueurs testées, le poids stable des échantillons est atteint à la fin de cette phase II (phase II terminale). Seuls les échantillons de longueur supérieure ou égale à 13 cm continuent à perdre du poids de façon constante en fonction du temps après la phase II (phase II non terminale).

La répartition de l'eau :

Les images tomodynamométriques acquises aux cours des phases II "terminales" indiquent que l'eau reste localisée, jusqu'à la fin de l'expérience de séchage, dans un **réseau poreux plus homogène** lorsque l'échantillon a d'abord été saturé par **imbibition capillaire**.

D'autre part, elles montrent que la **zone fortement désaturée** apparue pour Sc s'approfondit progressivement sous la surface évaporante. Pourtant cet **approfondissement n'est jamais très important** pour les échantillons de 8 cm examinés, même pour les saturations globales en eau faibles : un maximum de 1,5 cm sous la surface est relevé pour un échantillon de grès de Fontainebleau ayant atteint une saturation globale de 3,3 %. De plus, cette zone n'atteint **jamais une teneur en eau de 0 %** : pour l'échantillon cité précédemment, à saturation globale de 3,3 %, la coupe tomodynamométrique qui inclue la surface évaporante a encore une saturation en eau de 2,5 %. Cette partie supérieure de l'échantillon, où se produit probablement de la diffusion de vapeur d'eau, contient donc encore de **l'eau liquide**.

Sous la partie fortement désaturée, on observe une désaturation lente, progressive et régulière : cette zone inférieure continue à se désaturer majoritairement grâce à des **transferts capillaires** maintenus par la continuité hydrique "résiduelle". Cette désaturation capillaire est **influencée par les hétérogénéités du réseau poreux** contrairement à ce qui était observé en phase I : les zones microporeuses développent plus de petits ménisques qui ralentissent les transferts.

Le flux Q_{II} :

La comparaison des cinétiques de phase II avec la cinétique de séchage d'un tube capillaire conforte les observations tomodynamométriques : la **diffusion de vapeur** d'eau à travers le réseau poreux **n'est pas seule à assurer la perte de poids**. La continuité hydrique "résiduelle" dans la partie inférieure des échantillons est encore suffisante pour que de l'eau liquide migre à proximité de la surface évaporante dans la zone fortement désaturée et influence le flux. Ce **flux Q_{II} décroît** d'autant plus rapidement que la **régression des ménisques** capillaires tracteurs, sous la surface évaporante, apparaît pour des saturations globales plus élevées :

- plus la **longueur de l'échantillon** augmente, plus Q_{II} décroît rapidement : le poids des colonnes d'eau plus important dans les grands échantillons, ralentissent les transferts capillaires vers la surface ;

- lorsque l'échantillon a été **saturé par imbibition capillaire**, Q_{II} reste important pour des valeurs de saturations en eau plus faibles qu'après saturation totale : après saturation capillaire l'eau reste localisée dans un réseau poreux homogène pendant toute la désaturation. Ce réseau homogène, mieux connecté, permet le maintien de la continuité hydrique pour des teneurs en eau plus faibles ;

- le flux Q_{II} reste important pour des saturations en eau d'autant plus faibles que **l'humidité relative** est faible : le gradient de pression partielle étant plus grand, le flux d'évaporation est plus fort.

Dans la zone à forte désaturation observée sous la surface évaporante par tomodynamométrie, la régression des transferts capillaires a probablement "abandonné" de l'eau liquide dans les micropores **sous forme de ménisques** qui restent immobiles. Mais certains chemins capillaires sont encore actifs et continuent à alimenter la surface par places de moins en moins nombreuses au cours du temps, ce qui justifie la diminution progressive du flux : dans cette zone l'eau circule à la fois par **diffusion** de vapeur et par migration capillaire.

La saturation résiduelle :

Pour les deux matériaux, la quantité d'eau dans le réseau poreux en équilibre stable avec **l'humidité relative ambiante** en fin de phases **II** terminales, diminue avec la valeur HR . Mais les valeurs atteintes restent **supérieures à l'adsorption** : pour $HR = 32,7 \%$ la saturation résiduelle et la saturation d'adsorption sont respectivement de $1,07 \%$ et $0,22 \%$ pour la micrite et de $0,64 \%$ et $0,03 \%$ pour le grès. Le **séchage "théorique" n'est pas atteint en fin d'expérience** : il reste de l'eau liquide en équilibre avec l'humidité relative ambiante, probablement située dans les sites microporeux favorisant la condensation capillaire. Mais la quantité d'eau résiduelle est supérieure à la condensation capillaire théorique, comme si le fait d'avoir mouillé totalement l'échantillon avait fait augmenter son affinité pour l'eau.

Pour le grès comme pour la micrite, les saturations résiduelles atteintes en fin des phases **II**, terminales ou non, sont toujours plus faibles lorsque l'échantillon a été initialement saturé par **imbibition capillaire**. Dans ce cas le réseau poreux homogène assurant les transferts liquides pour les saturations en eau inférieures à Sc , favorise un meilleur drainage du milieu poreux. Ainsi par exemple, le grès séché à $HR = 76,4 \%$, présente en fin de phase **II** non terminale une saturation résiduelle de l'ordre de $6,2 \%$ après saturation totale, et de l'ordre de $4,8 \%$ après saturation capillaire.

Quelle que soit HR , les saturations résiduelles en fin des phases **II** non terminales sont **plus faibles dans le grès que dans la micrite** : le réseau poreux du grès assure une connectivité qui reste importante pour des teneurs en eau faibles : pour $HR = 76,4 \%$ et des saturations initiales totales, la saturation résiduelle en fin de phase **II** non terminale est de $8,5 \%$ pour la micrite et de $6,2 \%$ pour le grès.

Phase III

Pour la micrite des Lourdines comme pour le grès de Fontainebleau, seules les cinétiques de séchage des échantillons de longueur supérieure ou égale à 13 cm présentent une troisième étape : la phase **III**. Elle est caractérisée par un flux, Q_{III} , très lent mais constant jusqu'à stabilisation du poids de l'échantillon.

La répartition de l'eau et le flux Q_{III} :

Les saturations résiduelles atteintes en fin des phases **II** terminales sont encore très élevées : elles sont comprises entre $6,6$ et $8,5 \%$ pour la micrite, et entre $4,8$ et $6,2 \%$ pour le grès. Les observations tomodynamométriques en phase **II** terminale ont mis en évidence la présence d'eau liquide pour des saturations globales beaucoup plus faibles. Il est donc

fortement probable que de **l'eau liquide** occupe encore les réseaux poreux des échantillons de grès ou de micrite **au début des phases III**. Toujours par analogie avec les observations faites en phase II, il est probable que cette eau liquide soit répartie de façon différente suivant que l'échantillon a été totalement ou partiellement saturé, et que des transferts capillaires se produisent encore au sein des échantillons. Pourtant, les flux Q_{III} sont constants, et **quasiment identiques pour les deux roches et quelque soit la saturation initiale** (de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4} \text{ g.cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) : si des transferts capillaires existent encore, ils ne permettent plus à l'eau de migrer jusqu'à la surface. Pour les grands échantillons ($\geq 13 \text{ cm}$), seuls à présenter une phase III, le poids de la colonne d'eau est très important et ralentit d'autant les transferts capillaires : la tranche d'échantillon à travers laquelle se produit principalement la diffusion de vapeur d'eau augmente de façon importante et dans sa partie superficielle au moins les transferts d'eau liquide ne sont plus possibles, et ne peuvent donc plus influencer le flux. Pourtant, les flux Q_{III} sont supérieurs aux flux diffusifs établis expérimentalement : l'eau liquide "abandonnée" sous forme de ménisques dans les micropores de la partie supérieure des éprouvettes, servent de ponts accélérateurs à la diffusion de vapeur d'eau (RADJY, 1974).

La saturation résiduelle :

- Les saturations résiduelles atteintes sont plus faibles lorsque l'échantillon était au préalable saturé par imbibition capillaire : pour un échantillon de micrite des Lourdines séché à $HR = 76,4 \%$, la saturation résiduelle en fin de phase III est de $0,85 \%$ après saturation capillaire et de $1,24 \%$ après saturation totale.

- Les saturations résiduelles du grès sont inférieures à celles de la micrite : toutes choses égales par ailleurs, un échantillon de grès atteint une saturation de $1,00 \%$ alors qu'un échantillon de micrite n'atteint que $1,24 \%$.

- Les saturations résiduelles sont supérieures aux saturations d'adsorption : la saturation résiduelle des échantillons de grès et de micrite est comprise entre $0,80$ et $1,25 \%$, alors que la saturation maximale atteinte par adsorption à la même humidité relative est de $0,04 \%$ pour le grès et de $0,58 \%$ pour la micrite.

Ces résultats sont identiques à ceux obtenus pour les saturations résiduelles en fin de phases II terminales, et ils sont expliqués de la même façon.

CONCLUSION

L'étude expérimentale des processus participant au séchage des roches faisant l'objet de ce mémoire a été réalisée grâce à de nombreuses techniques.

La plupart des méthodes adoptées pour caractériser les propriétés pétrophysiques des matériaux sélectionnés sont utilisées depuis longtemps dans de nombreux domaines et leur application n'a nécessité aucune adaptation particulière. C'est le cas des mesures de porosité à l'eau, des imbibitions capillaires, de la porosimétrie au mercure, des mesures de perméabilité ou des mesures de surface spécifique. D'autres techniques, comme les mesures d'adsorption de vapeur d'eau et les tests de diffusivité (proches des tests de perméabilité à la vapeur) ont été légèrement modifiées afin de reproduire plus fidèlement des conditions expérimentales proches de celles qui sont employées lors de tests de séchage. Enfin, en ce qui concerne les tests de séchage eux-mêmes, leurs conditions expérimentales ont été tout particulièrement étudiées et améliorées, afin de contraindre et de contrôler les paramètres influençant les cinétiques de façon optimum. Et afin de compléter ces tests, un dispositif permettant une alimentation continue des éprouvettes de roches soumises au séchage existant déjà au laboratoire de pétrophysique a été utilisé.

Pour compléter ces techniques d'étude "classiques" des matériaux poreux, de "nouvelles" méthodes ont été adoptées afin d'étudier l'influence de paramètres qui habituellement ne sont pas testés sur des cinétiques de séchage :

- ◆ la localisation de l'eau dans le réseau poreux, et son évolution au cours de la désaturation par séchage du matériau, ont été déterminées par tomographie par rayons X, à l'aide d'un scanner médical de seconde génération ;
- ◆ la morphologie et l'aire de l'interface air/eau qui se développe à la surface évaporante d'une éprouvette de roche en début de séchage ont été évaluées au microscope environnemental, et par goniométrie à imagerie confocale à champ étendu.

Cette étude permet d'enrichir les connaissances acquises jusqu'ici sur le séchage des roches des principaux résultats suivants :

- ◆ l'influence du mode de saturation en eau sur la répartition de l'eau tout au long de l'expérience de séchage a pu être mise en évidence grâce aux acquisitions tomographiques : la saturation capillaire permet à l'eau d'occuper un réseau poreux homogène du début à la fin du séchage. Ce caractère homogène assure une bonne connectivité même pour des saturations en eau très faibles : le drainage est plus efficace après imbibition capillaire qu'après saturation totale ;

◆ pour les teneurs en eau supérieures à la saturation critique, les transferts capillaires qui alimentent la surface et désaturent le réseau de façon uniforme par rapport à la distance à la surface évaporante, sont principalement contrôlés par les paramètres externes : ceux-ci étant constants, le flux est constant. Le réseau poreux qui assure ces transferts a une connectivité suffisante pour ne répercuter que faiblement les paramètres internes (structures poreuses, saturation initiale, longueur de l'échantillon, surface évaporante effective) ;

◆ pour des matériaux caractérisés par un réseau très bien connecté (comme le grès de Fontainebleau et la micrite des Lourdines testés au cours de ce travail) la valeur de saturation critique correspond à un réseau poreux dont le seuil d'accès est peu différent du seuil de pore déterminé par porosimétrie au mercure. ;

◆ pour les teneurs en eau inférieures à cette saturation critique, la surface est sèche, mais il existe encore une mobilité capillaire dans l'échantillon qui peut perdurer jusqu'à la stabilisation du poids de l'échantillon : pour les teneurs en eau inférieures à la saturation critique, il apparaît sous la surface évaporante, une zone fortement désaturée à travers laquelle l'eau circule à la fois par diffusion de vapeur et par ponctuellement par capillarité. Cette tranche reste peu épaisse (centimétrique) même pour les faibles saturations globales. En dessous, des transferts capillaires continuent à désaturer le réseau. Ces transferts sont au moins autant influencés par les paramètres internes que par les paramètres externes : si la structure poreuse, la longueur des échantillons, ou la saturation initiale permettent une connectivité suffisante pour des très faibles teneurs en eau, des transferts capillaires peuvent encore alimenter la surface par places, jusqu'à la fin de l'expérience de séchage, qui se termine alors par la phase à flux variable. Si la connectivité décroît pour des teneurs en eau encore importantes, les transferts capillaires cessent d'alimenter la surface avant la fin de l'expérience, et une zone apparaît sous la surface évaporante où seule la diffusion de vapeur d'eau existe : le séchage se termine par une troisième phase à flux constant et faible ;

◆ en fin des expériences de séchage, pour les mêmes humidités relatives, la quantité d'eau résiduelle est toujours supérieure à la quantité d'eau d'adsorption et de condensation capillaire, comme si l'affinité du réseau pour l'eau était plus importante après un mouillage complet des parois.

Certains de ces résultats trouvent une application dans les tests de résistance des matériaux de construction ou dans les tests d'efficacité des produits de conservation des pierres :

◆ il est courant d'effectuer ces tests sur des éprouvettes de roche totalement saturées. Or, la répartition de l'eau étant fortement influencée par le mode de saturation initiale, et les saturations naturelles des pierres étant plus proches des saturations par imbibition capillaires, les conditions expérimentales de ces tests devraient être révisées ;

◆ les résultats des tests d'efficacité des produits de traitement des pierres dépendent des dimensions des échantillons. Actuellement ces dimensions sont standardisées, or les résultats expérimentaux ont montré que selon la structure poreuse des échantillons, leur longueur n'a pas le même impact sur les transferts capillaires, suivant que la teneur en eau est inférieure ou supérieure à la saturation critique. Il serait bon d'adapter les dimensions des échantillons, suivant les matériaux et suivant les transferts testés.

D'autres résultats apportent des éléments permettant d'expliquer certains mécanismes d'altération des pierres de monuments : les observations indiquent que pour les teneurs en eau inférieures à la saturation critique, il existe très longtemps des transferts capillaires qui amènent l'eau liquide à proximité de la surface évaporante. La zone où l'évaporation est la plus intense se situe à la limite entre cette zone des transferts capillaires résiduels et la zone

superficielle où la diffusion de vapeur d'eau est prépondérante. La tomodynamométrie montre que cette limite n'est jamais très loin de la surface évaporante (de 1 à 2 cm), même pour les teneurs en eau très faibles. Si les solutions circulant dans le réseau poreux sont des saumures, les sels vont progressivement se concentrer au niveau de cette limite, et quand l'un des sels atteint la saturation il cristallise. La répétition du processus peut provoquer la disjonction des grains constituant la roche et à long terme, le décollement de plaques parallèles à la surface.

Même si les données collectées au cours de ce travail ont permis de répondre à une partie des questions posées, de nombreux points restent encore à approfondir. Les améliorations suivantes peuvent être envisagées :

- ◆ des acquisitions tomodynamométriques effectuées à différents stades du séchage d'un échantillon de grès de Fontainebleau et de micrite des Lourdines, mais cette fois avec un micro-scanner (résolution de l'ordre du μm^3), permettraient de compléter les observations par des informations sur la localisation de l'eau à l'échelle du pore. Les hypothèses avancées quant au rôle de la porosité piégée sur la désaturation pourraient être vérifiées. Cette méthode permettrait aussi de localiser précisément les transferts capillaires qui ont lieu pour les faibles teneurs en eau. Ou bien encore, la localisation et la taille des ménisques résiduels en fin d'expérience de séchage pourraient être comparées aux ménisques résultant de la condensation capillaire dans les mêmes conditions hygrométriques ;

- ◆ afin de préciser le rôle de la surface évaporante effective sur la désaturation lorsque la surface est mouillée, il serait intéressant de reprendre les mesures effectuées au rugosimètre et les observations faites au microscope environnemental : les résultats exposés dans ce mémoire concernent des expériences "tests" qui n'ont pas été pratiquées dans des conditions expérimentales strictes. Ces résultats préliminaires étant prometteurs, une étude plus systématique peut être envisagée afin de vérifier, et éventuellement de quantifier l'impact du mode de saturation initiale sur l'aire de l'interface air/eau ou bien encore pour mesurer et suivre l'évolution de l'épaisseur du film d'eau à la surface des échantillons de façon plus précise ;

- ◆ enfin, il serait intéressant de répéter des séchages sur des échantillons identiques, avant et après modifications de la surface. Ces modifications pourraient être faites mécaniquement (rainures de dimensions connues) ou par dépôt de diverses poussières simulant une croûte d'altération. L'effet de telles modifications sur les pierres des monuments pourrait ainsi être évalué.

Cette liste non exhaustive s'arrête à des améliorations ou approfondissements de l'étude des cinétiques de séchage du grès de Fontainebleau et de la micrite des Lourdines. Bien que ces deux matériaux aient des réseaux poreux différents l'un de l'autre, ils assurent néanmoins des transferts capillaires relativement homogènes. L'étude du séchage "des roches" ne saurait s'arrêter à ces deux matériaux. Forts de nos acquis sur roches "homogènes" il serait intéressant de poursuivre l'étude sur des matériaux à structure poreuse plus hétérogène, assurant une faible connectivité.

BIBLIOGRAPHIE

1. ABRAMOVITZ et STEGUN, 1970 – Handbook of mathematical functions with formulas, graphs and mathematical Tables – Dover Publications, inc., New York, 1046 p.
2. ACHESON D.T., 1963 – Vapor pressure of saturated aqueous salt solutions – Humidity and Moisture, Rheinhold Pub. Corp. New York, 3, p 521-530.
3. ADAMSON A. W. , 1982 – Physical chemistry of surfaces – 4th ed. Wiley intersciences, New York, 664 p.
4. AISSAOUI A. , 1983 – Étude théorique et expérimentale de l'hystérésis des pressions capillaires et des perméabilités relatives en vue de stockage souterrain en gaz – Thèse docteur ingénieur, Université Paris VI, 223 p.
5. ALIMEN H., 1936 – Étude sur le Stampien du Bassin de Paris – Mém. Soc. Géol. Fr., NST XIV – Mém. n° 31, 310 p.
6. ARNOLD A. et ZEHNER K., 1990 – Salt Weathering on Monuments – in F. Zezza (ed.) : The conservation of monuments in the Mediterranean Basin. Grafo, Bari. p 31-58.
7. AUZERAIS F. M., DUNSMUIR J., FERREOL B.B., MARTYS N., OLSON J., RAMAKRISHNAN T.S., ROTHMAN D.H., et SCHWARTZ L.M., 1996 – Transport in sandstone : a study based on three dimensional microtomography – Geoph. Res Lett., 23, (7), p 705-708.
8. BANTON O. et BANGOY L., 1997 – Hydrogéologie – Multiscience environnementale des eaux souterraines - Presses de l'université du Québec AUPELF Universités Francophones. 460 p.
9. BARONNET A., 1988 – Minéralogie – Collection géosciences. Dunod éd., 184 p.
10. BEAR J., 1972 – Dynamics of fluids in porous media – American Elsevier pub. Comp., inc. New York, 764p.
11. BEEBE R.A., BECKWITH J.B. et HONIG J.M., 1945 – The determination of small surface areas by krypton adsorption at low temperatures – J. Am. Chem. Soc., 67, p 1554-1559.
12. BEN CLENNEL M., 1997 – Tortuosity : a guide through the maze – In Lovell M. A. & Harvey P. K. eds, Developments in petrophysics, Geological Society Special Publication, 122, p 299-344.
13. BERNABE Y., 1995 – The transport properties of networks of cracks and pores – Journal of Geophysical Research, vol. 100, N°B3, pp 4231-4241.
14. BORIES, S., 1985 – Quelques aspects fondamentaux sur les équilibres entre phases – Ecole d'été "Transfert en milieux poreux", Groupement Universitaire de Thermique, 1985, 20p.
15. BOUASSE H., 1924 – Capillarité, phénomènes superficiels – Bibliothèque scientifique de l'ingénieur et du physicien. Paris, Librairie Delagrave. 437 p.
16. BOURBIE T., COUSSY O. et ZINSZNER B., 1986 – Acoustique des milieux poreux – Publications de l'I.F.P., p 9-47.
17. BOUSQUIE P., 1979 – Texture et porosité de roches calcaires – Thèse docteur ingénieur, Université Paris VI, 191 p.
18. BRUNAUER S., DEMING L.S., DEMING W.S. et TELLER E. 1940 – On a theory of the Van der Waals adsorption of gases – J. Amer Chem Soc, 62, p 1723-1732.
19. BRUNAUER S., EMETT P. H. et TELLER E., 1938 – Adsorption of gases in multimolecular layers – J. Amer. Chem. Soc., 60, p. 309-318.
20. CADORET T., 1993 – Effet de la saturation eau/gaz sur les propriétés acoustiques des roches - Étude aux fréquences sonores et ultrasonores – Thèse Université Paris VII. 226 p.

21. CAMERON R. E., 1994 – Environmental SEM : Principles and Applications – European Microscopy and analysis, 29, p 9-11.
22. CAMUFFO D., 1984 – Condensation-evaporation cycles in pore and capillary systems according to the Kelvin model water – Air and oil Pollutions, 21, p. 151-159.
23. CAMUFFO D., 1995 – Physical weathering of stones – Science Total environment, 167, p 1-14.
24. CASSIE A. B. D. et BAXTER S., 1944 – Wettability of porous surfaces – p 546-551.
25. CHABAS A. et JEANNETTE D., 2001 – Weathering of marbles and granites in marine environment : petrophysical properties and special role of atmospheric salts – Environmental Geology, 40, (3), p 359-368.
26. CHATZIS I. et DULLIEN F.A.L., 1981 – Mercury curves of sandstones. Mechanisms of mercury penetration and withdrawal – Powder Technol., 9, p 117-125.
27. COHEN-SABBAN J., 1999 – L'optique accélère le contrôle d'états de surface – Mesures Physiques, 719, p 85-90.
28. COLES M.E., HAZLETT R.D., SPANNE P., SOLL W.E., MUEGGE E.L. et JONES K.W., 1998 – Pore level imaging of fluid transport using synchrotron X-ray microtomography – Journal of Petroleum Science & Engineering, 19, p 55-63.
29. COTTRELL A. H., 1981 – The mathematical properties of matter – Robert E? Krieger Publ. Comp., Huntington, New York. p
30. CRANK J., 1975 – The mathematics of diffusion – Clarendon Press Oxford 2nd ed., 414p.
31. CRUIZIAT P. et TYREE M.T., 1990 – La montée de la sève dans les arbres – La Recherche, 21, p 406-414.
32. DAÏAN J.-F., 1986 – Processus de condensation et de transfert d'eau dans un matériau méso et macroporeux. Etude expérimentale du mortier de ciment – Thèse université de Grenoble, 319 p.
33. DARCY H., 1858 – Les fontaines publiques de la ville de Dijon – Dalmont, Paris.
34. DAVID C., 1991 – La perméabilité et la conductivité électrique des roches dans la croûte : expérience en laboratoire et modèles théoriques – Thèse de doctorat Université Louis Pasteur, Strasbourg, 255 p.
35. DE BARQUIN F. et DEREPEPE J. M., 1996 – Drying of a white porous limestone monitored by NMR imaging – Magnetic Resonance Imaging, 14, (7/8), p 941-943.
36. DEFAY R. et PRIGOGINE I., 1966 – Surface tension and adsorption – Longmans, green & Co Ltd ed., London, 432 p.
37. DE GENNES P. G., 1976 – La percolation, un concept unificateur – La Recherche, vol.7, n°72, p 919-927.
38. DE VRIES D.A. et KRUGER A.J., 1967 – On the value of the diffusion coefficient of water vapour in air – In "Phénomènes de transport dans les milieux poreux ou colloïdaux", Ed CNRS, 160, p 61-72.
39. DOU H., FLESIA E., CAGNASSO A. et LATIERE H.J., 1985 – Étude du charbon de Gardanne par tomographie – Analisis, 13, (2), p 69-75.
40. DULLIEN F.A.L., 1979 – Porous Media - Fluid transport and pore structure – Academic press, New York, 396p.
41. DULLIEN F. A. L., ZARCONI C., MACDONALD I. F., COLLINS A. et BOCHARD R. D. E., 1983 – The effects of surface roughness on the capillary pressure curves and the heights of capillary rise in glass bead packs – Journal of colloid and interface, 172, (2), p 362-372.
42. EVERETT D.H., 1961 – The Thermodynamics of Frost Damage to Porous Solids – Trans. Faraday Soc., vol. 57, p. 1541-1551.
43. FABRE D., MAZEROLLE F. et RAYNAUD S., 1989 – Caractérisation tomographique de la porosité et de la fissuration de roches sédimentaires – Rock at great depth, Maury & Fourmaintraux ed, p 297-304.
44. FICK A., 1855. Annl. Phys., 170, p 59.
45. FISCHER C., 1993 – Importance des propriétés pétrophysiques et des interactions physico-chimiques dans l'hydrofugation des roches par des silicones – Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 240 p.

46. FRIPIAT J., CHAUSSIDON J. et JELLI A., 1971 – Chimie physique des phénomènes de surface – Masson & Cie éd., Paris, 387p.
47. GABILLY J., 1978 – Poitou Vendée Charentes – Guides géologiques régionaux , Ed. Masson, Paris. p
48. GARRELS R.M., et CHRIST C.L., 1965 – Solutions, Minerals and Equilibria – Harper et Row (ed.), New York, 450 p.
49. GERAUD Y., 1991 – Déformation thermomécanique et porosité des roches granitiques. Evolution des espaces poreux – Thèse - Université de Provence (Aix-Marseille I). 329 p.
50. GERAUD Y., MAZEROLLE F., CARDON H., VIDAL G. et CARON J.-M., 1997 – Localisation 3D de la porosité dans les matériaux hétérogènes – Hydrodynamique et interactions Fluides-roches, sc saturation partielle SGF, Montpellier avril 1997.
51. GERAUD Y., MAZEROLLE F., RAYNAUD S. et LEBON P., 1998a – Crack location in granitic samples submitted to heating, low confining pressure and axial loading – Geophys. J. Int., 133, p 553-567.
52. GERAUD Y. , MAZEROLLE F., CARDON H., VIDAL G. et CARON J.-M., 1998b – Anisotropie de connectivité du réseau poreux d'une bande de cisaillement ductile – Bull. Soc. Géol. France, 169, 5, p 645-654.
53. GERAUD Y., TOURNIER B. et MAZEROLLE F., 1999 – Detection of porosity and mineralogical variations in geological materials : radiological density measured by X-ray tomography – 6-7 may 1999, International symposium on imaging applications in geology, Géovision 99, Liège, p 109-112.
54. GIERST L. et ACOUTURIER M., 1968 – Diffusion – Enc. Universalis, 5, p 618-622.
55. GONI I., RAGOT J. P., et SIMA A., 1968 – Méthode d'étude du champ microfissural des minéraux et des roches et possibilité d'application en géologie – Bull BRGM (2° série) section II, n°4, p 51-92.
56. GOOD R. J. et MIKHAIL R.S., 1981 – The contact angle in mercury porosimetry – Powder Technol., 29, p 53-62.
57. GOODRICH ,1961 – The mathematical theory of capillarity – Proc Roy Soc London, A, 260, p 481-489.
58. DE GROOT S.R. et MAZUR P., 1962 – Non equilibrium thermodynamics – North- Holland Publ. Co., Amsterdam, 510 p.
59. GUEGUEN Y. et PALCIAUSKAS V., 1992 – Introduction à la physique des roches – Hermann ed., Paris, 299p.
60. GUILLOT G., TROKINER A., DARRASSE L. et SAINT-JAMES H., 1989 – Drying of a porous rock monitored by NMR imaging – J. Phys. D. : Appl. Phys., 22, p 1646-1649.
61. HAINES W.B., 1927 – Studies in the physical properties of soil. IV- A further contribution to the theory of capillary phenomena in soil – J. Agricultural Science, 17, p 264-290.
62. HAMMECKER C.,1987. Rapport de D.E.A.
63. HAMMECKER C., 1993 – Importance des transferts d'eau dans la dégradation des pierres en œuvre – Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 254 p.
64. HILLEL D.,1971 – Soil and Water - Physical principle and processes – Academic Press Inc., Orlando, 288p.
65. HONARPOUR M.M., CROMWELL V., HATTON D., et SATCHWELL R., 1985 – Reservoir rock descriptions using computed tomography – Society of Petroleum Engineers, 14272, p 1-8.
66. HOUDAILLE F., 1895 – Mesure du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'atmosphère et du coefficient de frottement de la vapeur d'eau – Thèse Sci., Paris. 94 p.
67. HOUNSFIELD G. N., 1972 – A Method of and Apparatus for Examination of a Body by Radiation Such as X- or Gamma-Radiation – British Patent, 1, 283, p 915.
68. HUNT P., ENGLER P., BAJARSOWICZ C , 1988 – Computed Tomography as a Core Analysis Tool : Applications, Instrument Evaluation, and Image Improvement Techniques – J. of Petroleum Technology, septembre 1988, p 1203-1210.
69. JACOBS P., SEVENS E. et KUNNEN M., 1995 – Principles of computerised X-ray tomography and application to building materials – The Science of the Total Environment, 167, p 161-170.

70. JEANNETTE D. et SCHRAMM G., 1990 – Méthodes de déterminations des propriétés pétrophysiques des roches – Notes techniques de l'Institut de Géologie, Université Louis Pasteur Strasbourg, 60 p.
71. JEANNETTE D., 1994 – Structures de porosité, mécanismes de transfert des solutions et principales altérations des monuments – in : R.A. Lefèvre (ed.) : La pietra dei monumenti in ambiente fisico e culturale, European University Centre for Cultural Heritage, Ravello. p 49-77.
72. JOANNY J.F., 1985 – Le mouillage - quelques problèmes statiques et dynamiques – Thèse - Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 260 p.
73. JOHNS R. A., STEUDE J.S., CASTANIER L.M. et ROBERTS P., 1993 – Nondestructive measurements of fracture aperture in crystalline rock cores using X ray Computed Tomography – J. Geophys. Res., 98, (B2), p 1889-1900.
74. JOUANY C., 1981 – Transfert d'eau par évaporation dans les milieux argileux – Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 102 p.
75. KATZ et THOMPSON, 1987 – Prediction of rock electrical conductivity from mercury injection measurements – Journal of Geophysical Research. 92, (B1), p 599-607.
76. KAWAKATA H., CHO A., YANAGIDANI T. et SHIMADA M., 1997 – The observation of faulting in westerly granite under triaxial compression by X-Ray CT Scan – Int J Rock Mech Min Sci, 34, (3/4), p 375.
77. KEEY R. B., 1972 – Drying : principles and practice – Pergamon Press (international series of monographs in chemical engineering - general editor : P.V. Danckwerts), 358 p.
78. KLINKENBERG, 1941 – The permeability of porous media to liquid and gases – Drilling and Production Practice
79. KLOUBEK J., 1981 – Hysteresis in porosimetry – Powder Technol., 29, p 63-73.
80. KNUDSEN M., 1909. Ann. Phys., 28, p 75.
81. KNUDSEN M., 1915. Ann. Phys., 47, p 697.
82. KRÖLL K., MUJUMBAR A. S., et MENON A. S., 1980 – Drying since the millenium – DRYING'80, A.S. Mujumbar editor, Hemisphere Publishing Corporation, 2, p 485-494.
83. LANGMUIR, 1918. J. Am. Chem. Soc., 40, p 1361 .
84. LAPLACE P. S., 1806 – Mécanique céleste.
85. LEE K.-H. et HWANG S.-T., 1986 – The transport of condensible vapors through a microporous vycor glass membrane – Journal of Colloid and Interface Science, 110, (2), p 544-555.
86. LOWELL S. et SHIELDS J. E., 1984 – Powder surface area and porosity – Powder Technology series, Chapman and Hall, London, 2nd edition, 234p.
87. MACEDO A., VAZ C. M. P., NAIME J. M., CRUVINEL P. E. et CRESTANA S., 1999 – X-ray microtomography to characterize the physical properties of soil and particulate systems. Powder Technology, 101, p 178-182.
88. MELAS F. F. et FRIEDMAN G. M., 1992 – Petrophysical characteristics of the Jurassic Smackover formation, Jay Field, Conecuh Embayment, Alabama and Florida – Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 76, (1), p 81-100.
89. MERTZ J. D., 1991 – Structures de porosité et propriétés de transport dans les grès – Sci. Géol., Mém., 90, 149p.
90. MONICARD R., 1975 – Caractéristiques des roches réservoirs. Analyse des carottes – Cours de production de l'IFP. Ed Technip. 2^o édition, 94p
91. MUALEM Y., 1976 – A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media – Water Resources Research, 12, (3), p 513-522.
92. NADEAU J.-P. et PUIGGALI J.-R., 1995 – Séchage - des processus physiques aux procédés industriels – Nadeau & Puiggali ed, Lavoisier, Tec & doc. 307 p.
93. NETTO A. S. T., 1993 – Pore-size distribution in sandstones – Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 77, (6), p 1101-1104.
94. NF B.10.513, 1991 – Produits de carrières, pierres naturelles, essais de gel – septembre 1991.

95. NF X 15-014, 1999 – Mesures de l'humidité de l'air, générateurs d'air humide à solutions salines pour l'étalonnage des hygromètres – juillet 1999.
96. OBERT D., 1988 – Sur l'âge Stampien de la grésification des sables de Fontainebleau – Bull. Inf. Géol. Bass. Paris, 25, (4), 53-56
97. OBERT D. et ESTRADÉ L., 1994 – "L'usage des grès de Fontainebleau dans la construction", dans Carrières et constructions en France et dans les pays limitrophes III – 119e cons. nad. soc. hist. scient., Amiens, 1994, carrières et constructions, coll. 14, Paris 1995, p. 225-245.
98. PARLAR M. et YORTSOS Y.C., 1988 – Percolation theory of vapor adsorption-desorption processes in porous materials – J. of Coll. Ad Int. Sci., vol. 124, (1), p 162-176.
99. PAVONE D., 1982 – Pétrographie et pétrophysique d'un calcaire oolithique et d'entroquites – Thèse Ecole des Mines, Paris, 199 p.
100. PEARSE J.F., OLIVIER T.R. et NEWITT D.M., 1949 – The mechanisms of drying of solids : I. the forces giving rise to movement of water in granular beds during drying – Tran. Inst. Chem. Eng., London, 27, p 1-8.
101. PELLERIN F., 1980 – La porosimétrie au mercure appliquée à l'étude géotechnique des sols et des roches – Bull. Liaison Lab. Ponts. et Chaussée, 106, 35 p.
102. PFEIFFER H.G. et LIEBHAFSKY H.A. - J. Chem. Ed. - 1951, 28, p. 123.
103. PITTMAN E. D., 1984 – The pore geometry of reservoir rocks – In Physics and chemistry of porous media, D.L. Johnson and P.N. Sen Eds, Schlumberger-Doll Res., Amer. Inst. Physics conf. Proceed., 107, p 1-19.
104. PITTMAN E. D., 1992 – Relationship of porosity and permeability to various parameters derived from mercury injection-capillary pressure curves for sandstone – Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 76, (2), p 191-198.
105. POISEUILLE, J. L. M., 1842 – Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides dans les tubes de très petits diamètres – D. R. Acad. Sci., Paris, 15, p. 1167-1186.
106. PUIGGALI J. R., 1987 – Séchage de produits naturels : du processus au procédé – Thèse d'état, Université de Bordeaux I, 88 p.
107. PURCELL W. R., 1949 – Capillary pressures - their measurement using mercury and the calculation of permeability therefrom – Petroleum transactions, AIME T.P., 2544, p 39-48.
108. QUENARD D., 1989 – Adsorption et transfert d'humidité dans les matériaux hygroscopiques - Approche du type de percolation et expérimentation – Thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, 198 p.
109. QUENARD D. et SALLEE H., 1992 – Water vapour adsorption and transfer in cement-based materials : a network simulation – Materials and Structures, 25, p 515-522.
110. QUENARD D., SALLEE H. et COPE R., 1989 – Description des phénomènes de migration de la vapeur d'eau à travers les matériaux microporeux du bâtiment – "Xième congrès international, CIB 89 : La qualité pour les usagers des bâtiments à travers le monde", 19-23 juin, Session II.4, p 327-339.
111. RADJY F., 1974 – Moisture transport in microporous substances - part1- The interaction of molecular streaming, surface diffusion and capillary suction – Journal of materials science, 9, p 744-752.
112. RAYNAUD S., FABRE D., MAZEROLLE F., GERAUD Y., et LATIERE H. J., 1989 – Analysis of the internal structure of rocks and characterization of mechanical deformation by a non destructive method : X-ray tomodensitometry – Tectonophysics, 159, p 149-159.
113. RAYNAUD S., CARRIO E., MAZEROLLE F., et LATIERE H. J., 1990 – La tomodensitométrie, un outil pour mesurer la porosité de volumes millimétriques autour d'un stylolite – C.R.A.S., 310, II, p271-276.
114. RIEPE L., SACHS W. et SCHOPPER J. R., 1983 – Pressure effect on permeability – Trans. 8th European Format. Evaluat. Symp. Of S.P.W.L.A., London, paper B, p 1-24.
115. ROSE D. A., 1963 – Water movement in porous materials : Part1 - The separation of the components of water movement – Brit. J. Appl. Phys., 14, p 491-496.
116. ROUGER P., 1988 – Séchage des poreux granulaires par thermomigration : analyse théorique et résultats expérimentaux – Thèse - Institut de mécanique de Grenoble, 183 p.

117. RUFFET C., 1993 – La conductivité électrique complexe dans quelques roches cristallines – Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 228 p.
118. SAMUEL J. et ROUAULT R., 1983 – Les méthodes d'analyses des matériaux géologiques pratiquées au laboratoire d'analyses spectrochimiques – Notes techniques de l'Institut de Géologie, Université Louis Pasteur Strasbourg, 46 p.
119. SCHEIDEGGER A. E., 1974 – The Physics of flow through Porous Media – Univ. Of Toronto Press, Toronto, Canada. 353 p.
120. SCHLÜNDER E. U., 1963 – A simple procedure for measurement of vapor pressure over aqueous salt solutions – Humidity and moisture, Reinhold Publ. Corp. New York, 3, p 535-544.
121. SHI B., MURAKAMI Y., WU Z., CHEN J. and INYANG H. 1999 – Monitoring failure evolution in soils using computerized X-ray tomography – Engineering Geology, 54, p 321-328.
122. SING K. S. W., EVERETT D. H., HAUL R. A. W., MOSCOU L., PIEROTTI R. A., ROUQUEROL J. et SIEMIENSIEWSKA T., 1985 – Reporting physiosorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity – Pure and Appl. Chem., 57, 47-63.
123. SIZUN J. P., 1995 – Modifications des structures de porosités de grès lors de transformation pétrographiques dans la diagenèse et l'hydrothermalisme – Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 256 p.
124. SMETANA J., 1842 – Sjölozpyt cili Fysika – Näkladem Céského Museum, Prague, 17, p 11.
125. SNETHLAGE R., 1984 – Steinkonservierung. Forschungsprogramm des Zentrallabors für Denkmalpflege 1979-1983 – Bericht für die Stiftung Volkswagenwerk, München. 203p.
126. STOCKES R. H., 1947 – The measurement of vapour pressure of aqueous solutions by bi-thermal equilibration through the vapour phase – J. Am. Chem. Soc., 69, p 1291.
127. STOCKES R. H. et ROBINSON R. A., 1949 – Standard solutions for humidity control at 25 °C – Ind. Eng. Chem., 41, p 2013.
128. TERZAGHI K. VAN, 1923 – Die Berechnung der Durchlässigkeitsziffer des Tonen aus dem Verlauf des hydrodynamischen Spannungserscheinungen – Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math Naturwiss. Kl. Abt.2A, 132, 105 p.
129. THIRY, 1990 – Continental Silicifications : a Review – In Paquet H. and Clauer N. ed., p 191-221.
130. THIRY M. et BERTRAND-AYRAULT M., 1988 – Le grès de Fontainebleau : genèse par écoulement de nappes phréatiques lors de l'entaille des vallées durant le Plio-quaternaire et phénomènes connexes – Bull. Inf. Géol. Bass. Paris, 25, (4), p 25-40.
131. THIRY M., KOENIGUER J.-C. et MENILLET F., 1988 – Les silicifications de surface : la typologie et les outils de leur interprétation – Bull. Inf. Géol. Bass. Paris, 25, (4), p 5-14.
132. THOMACHOT C., 1998 – Caractérisation pétrophysique des Tuffeaux de Chambord : étude de leur altération – Mém. D.E.A., Université Paris XI, Orsay, 93 p.
133. THOMPSON A. H., KATZ A. J. et KROHN C. E., 1987 – The microgeometry and transport properties of sedimentary rock – Advances in Physics, vol.36, n°5, p 625-694.
134. THOMSON W. (LORD KELVIN), 1870 – On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid – Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 7, p 63-69.
135. TOURNIER B., GERAUD Y., MAZEROLLE F., 2001 – Rock Drying Tests Monitored by Computerised X-Ray Tomography : Visualisation of the Water Location - Importance of the Initial Water Saturation Value – Terra Abstracts, 8 -12 avril 2001, EUG 11, Strasbourg, p 776.
136. TOURNIER B., MAZEROLLE F., SIZUN J.-P., GERAUD Y., JEANNETTE D., 2000a – Visualisation par tomodensitométrie RX de la répartition de l'eau dans des roches soumises à des séchages contrôlés – 17-20 avril 2000, RST 18, Paris, p 243.
137. TOURNIER B., JEANNETTE D., DESTRIEVEVILLE C., 2000b – Stone drying : an approach of the effective evaporating surface area – 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, 19-24 June 2000, Venice, p 629-635.

138. TOURNIER B., SIZUN J.-P., JEANNETTE D. - 1999 - Evaporation experiments on natural stone samples : influence of pore structures and evaporating surface. Terra Abstracts n°11, 28 mars-1 avril 1999, EUG 10, Strasbourg, p 589.
139. U.N.E.S.C.O. R.I.L.E.M. 1978 – Altération et protection des monuments en pierre, méthodes expérimentales conseillées – Colloque international, Paris, 5-9 juin 1978
140. VAN BRAKEL J., MODRY S. et SVATA M. 1981 – Mercury porosimetry : state of the art – Powder Technology, vol.29, p 1-12.
141. VAN DER WAALS J.D., 1873 – Over de continuiteit van den gas- en vloeistoestand – Thèse, Université de Leiden.
142. VAN DER WAALS J.D., 1899 – Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustände – Leipzig.
143. VAN GEET M., SWENNEN R. et WEVERS M., 2000 – Quantitative analysis of reservoir rocks by microfocus X-ray computerised tomography – Sedimentary Geology, 132, p 25-36.
144. VAN GENUCHTEN M. Th., 1980 – A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils – Soil. Sci. Soc. Am. J., 44, p 892-898.
145. VAVRA C. L., KALDI J. G. et SNEIDER R. M., 1992 – Geological applications of capillary pressure : a review – Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 76, (6), p 840-850.
146. VINEGAR H. J. et WELLINGTON S. L., 1987 – Tomographic imaging of three-phase flow experiment – Rev. Sci. Instrum., 58, (1), p 96-107.
147. WALLS J. D. et NUR A., 1979 – Pore pressure and confining pressure dependence of permeability in sandstones – 7th Formation Evaluation Symp. Proc., Canada. Well Logging Society, Calgary.
148. WARDLAW N. C., 1976 – Pore geometry of carbonate rocks as revealed by pore casts and capillary pressure – Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 60, (2), p 245-257.
149. WARDLAW N. C. et MACKELLAR M., 1981 – Mercury porosimetry and interpretation of pore geometry in sedimentary rocks and artificial models – Powder Technology, 29, p 127-143.
150. WASHBURN E. W., 1921a – The dynamic of capillary flow – Phys. Rev., 17, (3), p 273-283.
151. WASHBURN E. W., 1921b – Proc. Natl. Acad. Sci., USA, 7, p 115-116
152. WELLINGTON S.L. et VINEGAR H.J., 1987 – X-ray computerized tomography – J. Pet. Technol., 39 (8), p 885-898.
153. WEXLER A. et HASEGAWA S., 1954. Relative humidity – Temperature relationships of some saturated salt solutions in the temperature range 0° to 50° – J. Res. Natl. Bur. Std., 53, p 19.
154. WEYL P. K., 1959 – Pressure solutions and the force of crystallization - a phenomenological theory – J. Geophys. Res., 64, p 2001-2025.
155. WILHELMY J., 1863. Ann. Phys., 119, p. 177.
156. WOLFSEHER U. et GERTIS K., 1976 – Transport isotherme des gaz dans les matériaux poreux : point de vue de la cinétique gazeuse – Traduit de Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, n° 258, p 38-62.
157. WYLIE R. G., 1963 – The properties of salt-water systems in relation humidity – Humidity and moisture, Rheinhold Publ. Copr., New York, 3, p 507-517.
158. YALE D. P., 1984 – Network modelling of flow, storage and deformation in porous rocks – PhD Thesis, Stanford Univ., Calif, 167p.
159. YOUNG T., 1855– Miscellaneous Works – G. Peacock ed., J. Murray, London, vol.1, p 418.
160. YOUNG D. M. et CROWELL A. D., 1962 – Physical adsorption of gases – Butterworth & Co Publishers, London, 426 p.
161. ZINSZNER B. et MEYNOT C., 1982 – Visualisation des propriétés capillaires des roches réservoirs – Rev. Inst. Fr. Pétrole, 37, p 337-361.
162. ZSIGMONDY R., 1911. Z. anorg. Allgem. Chem., 71, p 356.

ANNEXE I

Micrite des Lourdines

13,5 et 8 cm

Nom d'échantillon	Mcl 96	Mcl 86	MCL1	MCL2	MCL3	MCL4	MCL5
Hauteur (cm)	13,5	13,5	8,03	8,02	8,08	8,12	8,02
Diamètre (cm)	3,99	3,99	3,95	3,96	3,96	3,97	3,96
Surface (cm ²)	12,57	12,57	12,25	12,34	12,29	12,37	12,32
Ws (g)	329,16	327,11	193,21	193,65	193,95	195,93	196,06
W1 (g)	206,68	206,28	122,98	122,29	122,44	123,73	123,76
W2 (g)	372,26	370,82	219,62	219,23	220,67	222,11	221,33
Nt (%)	26	26,6	27,1	26,4	27,2	26,6	25,9
Vt (cm ³)	165,58	164,54	97,6	96,9	98,2	98,4	97,6
M.v. apparente (g/cm ³)	1,99	1,99	1,98	2	1,97	1,99	2,01
M.v. solide (g/cm ³)	2,69	2,71	2,71	2,71	2,71	2,71	2,71
W48 (g)	367,80	366,30	216,26	216,13	217,53	219,08	216,26
N48 (%)	23,3	23,8	23,7	23,3	24,1	23,6	23,7
S48 (-)	0,90	0,89	0,88	0,88	0,89	0,89	0,88
A (g/cm ² .h ^{1/2})	0,8945	0,9699	1,053	0,8906	0,987	0,9708	0,9133
B (cm/h ^{1/2})	4,98	5,12	5,55	4,93	5,19	5,19	5,09
Wc (g)	365,62	363,96	214,96	214,8	216,16	217,63	217,1
Nc (%)	22	22,4	22,3	21,8	22,6	22,1	21,6

Micrite des Lourdines

5,5 et 5cm

Nom d'échantillon	Mcl 11-1	Mcl 12-1	Mcl 22-1	Mcl 23-1	Mcl 20-1	Mcl 11-1a	Mcl 12-1a	Mcl 22-1a	Mcl 23-1a
Hauteur (cm)	5,45	5,6	5,52	5,48	5,57	5,02	4,95	4,93	4,95
Diamètre (cm)	3,99	3,99	3,93	3,98	3,98	3,99	3,99	3,93	3,98
Surface (cm ²)	12,48	12,5	12,14	12,43	12,43	12,48	12,5	12,14	12,43
Ws (g)	134,92	137,3	134,36	135,13	135,63	123,02	120,94	119,39	121,59
W1 (g)	85,12	86,54	84,79	85,29	85,61	77,72	76,37	75,42	76,79
W2 (g)	152,79	155,54	152,16	153,07	153,75	139,35	137,19	135,22	137,64
Nt (%)	26,4	24,4	26,4	26,5	26,6	26,5	26,7	26,5	26,4
Vt (cm ³)	67,67	69	67,37	67,78	68,14	61,63	60,82	59,8	60,85
M.v. apparente (g/cm ³)	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	2	1,99	2	2
M.v. solide (g/cm ³)	2,7	2,69	2,72	2,7	2,69	2,72	2,71	2,72	2,71
W48 (g)	150,46	153,32	149,92	150,87	151,66				
N48 (%)	23	23,3	23,2	23,3	23,6				
S48 (-)	0,87	0,88	0,88	0,88	0,89				
A (g/cm ² . h ^{1/2})	1,0296	0,99	1,0664	1,0384	1,0285	0,9699	0,9865	0,9959	0,9741
B (cm/h ^{1/2})	5,37	5,19	5,36	5,3	5,42	5,12	5,08	5,03	5,1
Wc (g)	149,85	152,58	149,31	150,22	150,95	136,56	134,52	132,55	135,03
Nc (%)	22,1	22,1	22,2	22,3	22,5	21,3	22,3	22	22,1

Grès de Fontainebleau

14 et 8 cm

Nom d'échantillon		Gft A3	Ft4a3	Ft4a4	Ft4a5	Ft4a6	Ft4b3	Ftx2a2
Hauteur	(cm)	13,95	8	8,09	7,96	8,12	7,7	7,43
Diamètre	(cm)	4,01	4	4	4	3,99	3,98	3,88
Surface	(cm ²)	12,63	12,57	12,57	12,57	12,56	12,54	11,84
Ws	(g)	400,71	235,27	233,59	235,35	236,14	219,54	216,57
W1	(g)	249,06	146,55	145,49	144,68	147,04	136,76	134,89
W2	(g)	422,82	246,61	245,84	244,08	248,04	231,54	227,65
Nt	(%)	12,72	11,3	12,2	11,8	11,8	12,7	11,9
Vt	(cm ³)	173,76	100,1	100,35	99,4	101	94,78	92,76
M.v. apparente	(g/cm ³)	2,31	2,35	2,33	2,34	2,34	2,32	2,33
M.v. solide	(g/cm ³)	2,64	2,65	2,65	2,65	2,65	2,65	2,65
W48	(g)	413,54	240,22	239,58	237,54	242,12	225,81	221,89
N48	(%)	7,4	5	6,2	5,3	5,9	6,6	5,8
S48	(-)	0,58	0,44	0,51	0,45	0,5	0,52	0,48
A	(g/cm ² , h ^{1/2})	0,7353	0,4957	0,6596	0,5602	0,5964	0,7694	0,6992
B	(cm/h ^{1/2})	10,27	11,86	13,11	12,65	13,19	12,92	14,55
Wc	(g)	411,99	239,94	238,97	237,41	241,21	225,73	221,54
Nc	(%)	6,5	4,7	5,4	2,1	5	6,5	5,4

Grès de Fontainebleau

5,5 et 5cm

Nom d'échantillon	Gft 5-1	Gft 15-1	Gft 25-1	Gft 26-1	Gft 17-1	Gft 5-1a	Gft 15-1a	Gft 25-1a	Gft 26-1a
Hauteur (cm)	5,43	5,62	5,57	5,6	5,67	4,95	5	4,96	4,95
Diamètre (cm)	4,02	4,01	4,01	4,02	4	4,02	4,01	4,01	4,02
Surface (cm ²)	12,67	12,63	12,63	12,69	12,58	12,67	12,63	12,63	12,69
Ws (g)	160,07	167,01	164,99	166,37	166,44	146,43	148,47	147,38	145,59
W1 (g)	99,78	104,4	102,75	103,99	104,01	91,23	92,54	91,19	90,7
W2 (g)	167,2	174,33	172,56	173,96	174,77	152,94	154,89	152,95	152,11
Nt (%)	10,6	10,5	10,8	10,9	11,8	10,6	10,3	10,6	10,6
Vt (cm ³)	67,42	69,93	69,81	69,97	70,76	61,72	62,35	61,76	61,41
M.v. apparente (g/cm ³)	2,37	2,39	2,36	2,38	2,35	2,37	2,38	2,37	2,37
M.v. solide (g/cm ³)	2,66	2,65	2,64	2,65	2,66	2,65	2,65	2,65	2,65
W48 (g)	163,4	170,19	168,43	169,81	170,59				
N48 (%)	5	4,6	4,9	4,9	5,9				
S48 (-)	0,47	0,44	0,46	0,46	0,5				
A (g/cm ² . h ^{1/2})	0,3817	0,3725	0,3521	0,3584	0,3734	0,3625	0,3484	0,3365	0,3673
B (cm/h ^{1/2})	9,42	10,24	8,35	9,49	13,15	6,9834	8,7	8,08	8,56
Wc (g)	163,05	169,86	168,12	169,52	170,99	149,39	151,19	149,37	148,59
Nc (%)	4,4	4,1	4,5	4,5	6,4	4,8	4,4	3,2	4,9

ANNEXE II

Nom d'échantillon	Gft A3		Mcl 86		Mcl 96	
	20/10/1999	05/04/2000	20/10/1999	05/04/2000	20/10/1999	05/04/2000
Début du séchage	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4
HR de l'expérience	100,0	62,0	100,0	92,4	100,0	92,7
Saturation initiale	0,1272	0,0788	0,2656	0,2454	0,2603	0,2413
Teneur en eau θ_0	-	-	-	-	-	-
Alimentation	-	-	-	-	-	-
Pesée en continu	-	-	-	-	-	-
Modification de surface	-	-	-	-	-	-
PHASE I						
Flux $ Q_i $	0,0033	0,0040	0,0038	0,0038	0,0036	0,0043
Saturation critique Sc	34,1	25,3	28,6	28,2	26,5	26,5
Teneur en eau θ_i	0,0435	0,0322	0,0761	0,0749	0,0690	0,0690
Durée de la phase I T _{sc}	351	162	663	589	711	540
PHASE II						
Saturation en fin de phase II	6,2	4,8	8,3	6,6	8,7	6,6
Teneur en eau θ_{II}	0,0078	0,0061	0,0221	0,0175	0,0226	0,0172
Durée de la phase II	672,6	377,6	890,1	934,7	744,3	912,9
PHASE III						
Flux $ Q_{III} $	0,00016	0,00021	0,00015	0,00021	0,00020	0,00019
Saturation en fin de phase III	1,00	0,81	1,24	0,85	1,11	0,84
Teneur en eau θ_{III}	0,0014	0,0010	0,0033	0,0022	0,0029	0,0022
Durée de la phase III	863,4	432,5	2015,7	1656,0	1658,9	1847,7
Nom du graphique, annexe III	GftA3-1	GftA3-2	Mcl86-1	Mcl86-2	Mcl96-1	Mcl96-2

Annexe II - 1

Nom d'échantillon	MCL1									
	13/11/1997	14/04/1998	30/07/1998	25/10/1998	29/01/1999	20/10/1999	03/12/1999	04/01/2022	31/01/2000	
Début du séchage	76,4	76,4	76,4	32,7	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4
HR de l'expérience (%)	93,4	100,0	100,0	100,0	0,0	100,0	94,9	0,0	0,0	0,0
Saturation initiale (%)	0,2540	0,2712	0,2712	0,2712	0,0000	0,2712	0,2557	0,0000	0,0000	0,0000
Teneur en eau θ_0 (cm ³ /cm ³)	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
Alimentation	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pesée en continue	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Modification de surface	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Flux Q (g/cm ² .h)	0,0044	0,0033	0,0035	0,0096	0,0037	0,0033	0,0034	0,0035	0,0037	0,0037
Saturation critique Sc (%)	25,1	22,7	24,6	27,6	-	-	-	-	-	-
Teneur en eau θ_t (cm ³ /cm ³)	0,0683	0,0615	0,0667	0,0747	-	-	-	-	-	-
Durée de la phase I T _{sc} (h)	339	504	459	136	-	-	-	-	-	-
Saturation en fin d'expérience (%)	1,06	1,06	1,44	0,61	-	99,8	96,9	92,1	92,4	92,4
Teneur en eau en fin d'expérience (cm ³ /cm ³)	0,0029	0,0029	0,0039	0,0017	-	0,2700	0,2612	0,2489	0,2490	0,2490
Nom du graphique, annexe III	MCL1- 1	MCL1- 2	MCL1- 3	MCL1- 4	MCL1- 5	MCL1- 6	MCL1- 7	MCL1- 8	MCL1- 9	MCL1- 9

Annexe II - 2

Nom d'échantillon	MCL2											
	13/11/1998	14/04/1998	30/07/1998	25/10/1998	29/01/1999	20/10/1999	03/12/1999	04/01/2000	31/01/2000			
Début du séchage	76,4	76,4	76,4	32,7	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4			
HR de l'expérience	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)			
Saturation initiale	93,8	100,0	100,0	100,0	0,0	100,0	95,0	0,0	0,0			
Teneur en eau θ_0	0,2466	0,2625	0,2625	0,2625	0,0000	0,2625	0,2499	0,0000	0,0000			
Alimentation	-	-	-	-	+	+	+	+	+			
Pesée en continue	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
Modification de surface	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
Flux Q	0,0046	0,0032	0,0034	0,0096	0,0036	0,0033	0,0034	0,0034	0,0034			0,0036
Saturation critique Sc	25,7	23,2	19,5	27,6	-	-	-	-	-			
Teneur en eau θ_t	0,0677	0,0610	0,0512	0,0744	-	-	-	-	-			
Durée de la phase I T _{sc}	309	503	497	163	-	-	-	-	-			
Saturation en fin d'expérience	1,13	1,45	1,22	0,61	-	99,8	97,1	92,5	92,1			
Teneur en eau en fin d'expérience	0,0030	0,0038	0,0032	0,0016	-	0,2600	0,2552	0,2440	0,2422			
Nom du graphique, annexe III	Mcl2-1	Mcl2-2	Mcl2-3	Mcl2-4	Mcl2-5	Mcl2-6	Mcl2-7	Mcl2-8	Mcl2-9			

Nom d'échantillon	MCL3										
	13/11/1997	14/04/1998	25/08/1998	25/10/1998	04/04/1999	07/07/1999	17/08/1999	04/01/2000	31/01/2000		
Début du séchage	32,7	32,7	32,7	32,7	32,7	32,7	32,7	32,7	32,7	32,7	32,7
HR de l'expérience	(%)										
Saturation initiale	93,6	100,0	100,0	100,0	0,0	100,0	93,3	0,0	0,0	0,0	0,0
Teneur en eau θ_0	0,2559	0,2732	0,2732	0,2732	0,0000	0,2732	0,2576	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Alimentation	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
Pesée en continue	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Modification de surface	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Flux Q	0,0161	0,0108	0,0094	0,0096	0,0090	0,0134	0,0160	0,0082	0,0089		
Saturation critique Sc	38,4	33,1	30,9	28,9	-	-	-	-	-	-	-
Teneur en eau θ_t	0,1050	0,0905	0,0842	0,0788	-	-	-	-	-	-	-
Durée de la phase I T _{sc}	76	136	160	163	-	-	-	-	-	-	-
Saturation en fin d'expérience	0,41	0,79	0,60	0,82	-	99,6	94,6	96,2	95,5		
Teneur en eau en fin d'expérience	0,0011	0,0021	0,0016	0,0023	-	0,2708	0,2610	0,2529	0,2511		
Nom du graphique, annexe III	Mcl3-1	Mcl3-2	Mcl3-3	Mcl3-4	Mcl3-5	Mcl3-6	Mcl3-7	Mcl3-8	Mcl3-9		

Nom d'échantillon	MCL4				MCL5	
	13/11/1997	23/02/1998	29/11/1998	14/09/1999	13/11/1997	23/02/1998
Début du séchage ($\mu\text{g}/\text{mm}/\text{aaaa}$)	32,7	32,7	32,7	32,7	76,4	76,4
HR de l'expérience (%)	93,8	88,5	100,0	99,3	93,9	88,3
Saturation initiale (cm^3/cm^3)	0,2498	0,2355	0,2644	0,2635	0,2435	0,2285
Teneur en eau θ_0	-	-	-	-	-	-
Alimentation	-	-	-	-	-	-
Pesée en continue	-	-	-	-	-	-
Modification de surface	-	-	-	-	-	-
Flux Q ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$)	0,0147	0,0083	0,0090	0,0107	0,0044	0,0042
Saturation critique Sc (%)	41,4	33,7	38,0	34,0	25,3	27,5
Teneur en eau θ_t (cm^3/cm^3)	0,1103	0,0898	0,0998	0,0902	0,0657	0,0709
Durée de la phase I T _{sc} (h)	76	140	146	129	309	302
Saturation en fin d'expérience (%)	0,42	-	0,84	-	1,34	-
Teneur en eau en fin d'expérience (cm^3/cm^3)	0,0011	-	0,0010	-	0,0035	-
Nom du graphique, annexe III	Mcl4 - 1	Mcl4 - 2	Mcl4 - 3	Mcl4 - 4	Mcl5 - 1	Mcl5 - 2

Annexe II - 5

Nom d'échantillon	Mcl 11-1	Mcl 12-1	Mcl 22-1	Mcl 23-1
Début du séchage (jj/mm/aaaa)	09/03/1999	09/03/1999	09/03/1999	09/03/1999
HR de l'expérience (%)	76,4	76,4	76,4	76,4
Saturation initiale (%)	100,0	100,0	100,0	100,0
Teneur en eau θ_0 (cm ³ /cm ³)	0,2639	0,2646	0,2638	0,2640
Alimentation	-	-	-	-
Pesée en continue	-	-	-	-
Modification de surface	-	-	-	-
Flux Q (g/cm ² .h)	0,0036	0,0038	0,0039	0,0036
Saturation critique Sc (%)	30,0	26,2	31,8	28,9
Teneur en eau θ_t (cm ³ /cm ³)	0,0793	0,0693	0,0839	0,0763
Durée de la phase I T _{sc} (h)	282	282	258	282
Saturation en fin d'expérience (%)	1,18	1,26	1,24	1,29
Teneur en eau en fin d'expérience (cm ³ /cm ³)	0,0031	0,0033	0,0033	0,0034
Nom du graphique, annexe III	Mcl11-1 - 1	Mcl12-1 - 1	Mcl22-1 - 1	Mcl23-1 - 1

Nom d'échantillon	Mcl 20-1									
	16/11/1998	26/07/1999	01/09/1999	01/09/1999	05/10/1999	24/10/1999	24/10/1999	24/10/1999	31/01/2000	
Début du séchage (ij/mm/aaaa)	32,7	76,4	76,4	76,4	32,7	32,7	32,7	32,7	76,4	
HR de l'expérience (%)	0,0	100,0	89,8	89,8	100,0	90,7	90,7	90,7	100,0	
Saturation initiale (cm ³ /cm ³)	0,0000	0,2659	0,2392	0,2392	0,2659	0,2411	0,2411	0,2411	0,2658	
Teneur en eau θ ₀	+	-	-	-	-	-	-	-	-	
Alimentation	-	+	+	+	+	+	+	+	-	
Pesée en continue	-	-	-	-	-	-	-	-	+	
Modification de surface	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Flux Q (g/cm ² .h)	0,0083	0,0038	0,0035	0,0035	0,0097	0,0101	0,0098	0,0098	0,0033	
Saturation critique Sc (%)	-	28,1	48,8	34,8	33,9	65,8	45,7	45,7	29,7	
Teneur en eau θ _t (cm ³ /cm ³)	-	0,0748	0,1299	0,0928	0,0900	0,1750	0,1215	0,1215	0,0790	
Durée de la phase I T _{sc} (h)	-	279	170	233	100	36	67	67	309	
Saturation en fin d'expérience (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	1,44	
Teneur en eau en fin d'expérience (cm ³ /cm ³)	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0038	
Nom du graphique, annexe III	Mcl20-1 - 1	Mcl20-1 - 2	Mcl20-1 - 3	Mcl20-1 - 3	Mcl20-1 - 3	Mcl20-1 - 4	Mcl20-1 - 5	Mcl20-1 - 5	Mcl20-1 - 5	Mcl20-1 - 6

Annexe II - 7

Nom d'échantillon	Mcl11-1a													
	02/05/1999	20/10/1999	19/01/2000	13/03/1999	27/04/2000	25/05/2000	17/07/2000	Mcl11-1a - 1	Mcl11-1a - 2	Mcl11-1a - 3	Mcl11-1a - 4	Mcl11-1a - 5	Mcl11-1a - 6	Mcl11-1a - 7
Début du séchage	(jj/mm/aaaa)	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4
HR de l'expérience	(%)	100,0	100,0	93,2	91,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	0,0	93,7	93,7	93,7
Saturation initiale	(%)	0,2647	0,2647	0,2470	0,2434	0,2647	0,2647	0,2647	0,2647	0,2647	0,0000	0,2482	0,2482	0,2482
Teneur en eau θ_0	(cm ³ /cm ³)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alimentation		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pesée en continue		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Modification de surface		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Flux Q	(g/cm ² .h)	0,0036	0,0034	0,0045	0,0030	0,0025	0,0051	0,0036	0,0036	0,0036	0,0036	0,0036	0,0036	0,0036
Saturation critique Sc	(%)	26,7	24,4	28,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Teneur en eau θ_t	(cm ³ /cm ³)	0,0707	0,0646	0,0743	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Durée de la phase I Ts _c	(h)	262	290	193	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Saturation en fin d'expérience	(%)	1,17	1,35	1,04	1,10	99,5	90,8	96,0	96,0	96,0	96,0	96,0	96,0	96,0
Teneur en eau en fin d'expérience	(cm ³ /cm ³)	0,0031	0,0034	0,0028	0,0029	0,2636	0,2416	0,2541	0,2541	0,2541	0,2541	0,2541	0,2541	0,2541
Nom du graphique, annexe III		Mcl11-1a - 1	Mcl11-1a - 2	Mcl11-1a - 3	Mcl11-1a - 4	Mcl11-1a - 5	Mcl11-1a - 6	Mcl11-1a - 7						

Annexe II - 8

Nom d'échantillon	Mcl 12-1a									
	02/05/1999	20/10/1999	19/01/2000	13/03/1999	27/04/2000	25/05/2000	17/07/2000			
Début du séchage (ij/mm/aaaa)	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4			
HR de l'expérience (%)	100,0	100,0	93,8	92,4	100,0	0,0	93,7			
Saturation initiale (cm ³ /cm ³)	0,2673	0,2673	0,2506	0,2466	0,2673	0,0000	0,2505			
Teneur en eau θ_0	-	-	-	-	+	+	+			
Alimentation	-	-	-	-	-	-	-			
Pesée en continue	-	-	-	-	-	-	-			
Modification de surface	-	-	-	-	-	-	-			
Flux [Q]	0,0038	0,0039	0,0045	0,0028	0,0025	0,0049	0,0036			
Saturation critique Sc (%)	27,6	29,1	25,0	-	-	-	-			
Teneur en eau θ_i (cm ³ /cm ³)	0,0739	0,0778	0,0668	-	-	-	-			
Durée de la phase I T _{sc} (h)	243	241	205	-	-	-	-			
Saturation en fin d'expérience (%)	1,23	1,23	1,11	1,05	99,5	91,4	95,8			
Teneur en eau en fin d'expérience (cm ³ /cm ³)	0,0033	0,0033	0,0030	0,0028	0,2662	0,2451	0,2561			
Nom du graphique, annexe III	Mcl12-1a - 1	Mcl12-1a - 2	Mcl12-1a - 3	Mcl12-1a - 4	Mcl12-1a - 5	Mcl12-1a - 6	Mcl12-1a - 7			

Nom d'échantillon		Mci 22-1a									
Début du séchage	(jj/mm/aaaa)	02/05/1999	20/10/1999	19/01/2000	13/03/1999	27/04/2000	25/05/2000	17/07/2000			
HR de l'expérience	(%)	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4			
Saturation initiale	(%)	100,0	100,0	93,6	92,2	100,0	0,0	94,1			
Teneur en eau θ_0	(cm ³ /cm ³)	0,2642	0,2642	0,2478	0,2438	0,2642	0,0000	0,2480			
Alimentation		-	-	-	-	+	+	+			
Pesée en continu		-	-	-	-	-	-	-			
Modification de surface		-	-	-	-	-	-	-			
Flux Q	(g/cm ² .h)	0,0040	0,0037	0,0047	0,0032	0,0028	0,0047	0,0035			
Saturation critique Sc	(%)	28,3	31,7	22,5	-	-	-	-			
Teneur en eau θ_t	(cm ³ /cm ³)	0,0747	0,0838	0,0595	-	-	-	-			
Durée de la phase I Ts _c	(h)	233	241	205	-	-	-	-			
Saturation en fin d'expérience	(%)	1,20	1,58	1,07	1,01	99,7	91,1	96,3			
Teneur en eau en fin d'expérience	(cm ³ /cm ³)	0,0032	0,0042	0,0028	0,0027	0,2627	0,2423	0,2539			
Nom du graphique, annexe III		Mci22-1a - 1	Mci22-1a - 2	Mci22-1a - 3	Mci22-1a - 4	Mci22-1a - 5	Mci22-1a - 6	Mci22-1a - 7			

Annexe II - 10

Nom d'échantillon	Mcl 23-1a				
	02/05/1999	20/10/1999	19/01/2000	13/03/1999	
Début du séchage (jj/mm/aaaa)	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4
HR de l'expérience (%)	100,0	100,0	94,0	92,3	92,3
Saturation initiale (cm ³ /cm ³)	0,2636	0,2636	0,2478	0,2432	0,2432
Teneur en eau θ_0	-	-	-	-	-
Alimentation	-	-	-	-	-
Pesée en continue	-	-	-	-	-
Modification de surface	-	-	-	-	-
Flux Q (g/cm ² .h)	0,0036	0,0038	0,0046	0,0034	0,0034
Saturation critique Sc (%)	26,4	29,4	26,9	-	-
Teneur en eau θ_t (cm ³ /cm ³)	0,0695	0,0774	0,0708	-	-
Durée de la phase I T _{sc} (h)	262	241	192	-	-
Saturation en fin d'expérience (%)	1,19	1,37	1,12	-	-
Teneur en eau en fin d'expérience (cm ³ /cm ³)	0,0031	0,0036	0,0030	-	-
Nom du graphique, annexe III	Mcl23-1a - 1	Mcl23-1a - 2	Mcl23-1a - 3	Mcl23-1a - 4	Mcl23-1a - 4

Nom d'échantillon	Ft4a3											
	13/11/1997	14/04/1998	30/07/1998	25/10/1998	25/01/1999	20/10/1999	22/11/1999	04/01/2000	30/01/2000			
Début du séchage (jj/mm/aaaa)	76,4	76,4	76,4	32,7	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4
HR de l'expérience (%)	52,7	100,0	100,0	100,0	0,0	100,0	54,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Saturation initiale (cm ³ /cm ³)	0,0600	0,1130	0,1130	0,1130	0,0000	0,1130	0,0604	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Alimentation	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
Pesée en continue	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Modification de surface	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Flux Q (g/cm ² .h)	0,0037	0,0029	0,0029	0,0079	0,0039	0,0032	0,0036	0,0031	0,0028			
Saturation critique Sc (%)	21,3	24,4	30,8	34,0	-	-	-	-	-			
Teneur en eau θ_t (cm ³ /cm ³)	0,0243	0,0275	0,0345	0,0383	-	-	-	-	-			
Durée de la phase I T _{sc} (h)	75	232	211	75	-	-	-	-	-			
Saturation en fin d'expérience (%)	0,88	1,78	1,17	1,07	-	-	60,3	49,2	50,0			
Teneur en eau en fin d'expérience (cm ³ /cm ³)	0,0010	0,0020	0,0013	0,0120	-	-	0,0672	0,0548	0,0557			
Nom du graphique, annexe III	Gft4a3 - 1	Gft4a3 - 2	Gft4a3 - 3	Gft4a3 - 4	Gft4a3 - 5	Gft4a3 - 6	Gft4a3 - 7	Gft4a3 - 8	Gft4a3 - 9			

Annexe II - 12

Nom d'échantillon		Ft4a4									
Début du séchage	(jj/mm/aaaa)	13/11/1997	14/04/1998	25/08/1998	25/10/1998	04/04/1999	07/07/1999	27/07/1999	04/01/2000	31/01/2000	
HR de l'expérience	(%)	32,7	32,7	32,7	32,7	32,7	32,7	32,7	32,7	32,7	32,7
Saturation initiale	(%)	56,3	100	100,0	100,0	0,0	100,0	56,9	0,0	0,0	0,0
Teneur en eau θ_0	(cm ³ /cm ³)	0,0688	0,1206	1,1206	1,1206	0,0000	0,1206	0,0687	0,0000	0,0000	0,0000
Alimentation		-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
Pesée en continu		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Modification de surface		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Flux Q	(g/cm ² .h)	0,0122	0,0084	0,0076	0,0079	0,0100	0,0136	0,0126	0,0083	0,0088	
Saturation critique Sc	(%)	29,2	35,0	40,0	39,3	-	-	-	-	-	-
Teneur en eau θ_1	(cm ³ /cm ³)	0,0357	0,0422	0,0486	0,0479	-	-	-	-	-	-
Durée de la phase I T _{Sc}	(h)	22	75	75	74	-	-	-	-	-	-
Saturation en fin d'expérience	(%)	0,41	1,08	0,99	1,64	-	100,0	62,1	52,4	50,9	
Teneur en eau en fin d'expérience	(cm ³ /cm ³)	0,0005	0,0084	0,0012	0,0020	-	0,1206	0,0750	0,0672	0,0653	
Nom du graphique, annexe III		Gft4a4 - 1	Gft4a4 - 2	Gft4a4 - 3	Gft4a4 - 4	Gft4a4 - 5	Gft4a4 - 6	Gft4a4 - 7	Gft4a4 - 8	Gft4a4 - 9	

Annexe II - 13

Nom d'échantillon	Ftx2a2				Ft4a5	
	13/11/1997	03/03/1998	29/11/1998	14/09/1999	13/11/1997	24/02/1998
Début du séchage	32,7	32,7	32,7	32,7	76,4	76,4
HR de l'expérience	54,9	57,3	100,0	98,1	53,7	51,4
Saturation initiale	0,0655	0,0685	0,1174	0,1151	0,0636	0,0607
Teneur en eau θ_0	-	-	-	-	-	-
Alimentation	-	-	-	-	-	-
Pesée en continue	-	-	-	-	-	-
Modification de surface	-	-	-	-	-	-
Flux Q	0,0144	0,0069	0,0088	0,0099	0,0039	0,0035
Saturation critique Sc	19,9	25,5	49,2	44,4	22,1	25,5
Teneur en eau θ_t	0,0237	0,0305	0,0576	0,0521	0,0262	0,0301
Durée de la phase I T _{sc}	22	40	50	46	75	68
Saturation en fin d'expérience (%)	0,27	1,53	1,10	-	0,68	1,53
Teneur en eau en fin d'expérience	0,0003	0,0018	0,0010	-	0,0008	0,0018
Nom du graphique, annexe III	Gftx2a2 - 1	Gftx2a2 - 2	Gftx2a2 - 3	Gftx2a2 - 4	Gft4a5 - 1	Gft4a5 - 2

Annexe II - 14

Nom d'échantillon	Ft4a6											
	13/11/1997	14/04/1998	25/08/1998	25/10/1998	04/04/1999	07/07/1999	27/07/1999	04/01/2000	01/02/2000			
Début du séchage (jj/mm/aaaa)	32,7	32,7	32,7	32,7	32,7	32,7	32,7	32,7	32,7			
HR de l'expérience (%)	53,1	100,0	100,0	100,0	0,0	100,0	53,4	0,0	0,0			
Saturation initiale (%)	0,0629	0,1181	0,1181	0,1181	0,0000	0,1181	0,0625	0,0000	0,0000			
Teneur en eau θ_0 (cm ³ /cm ³)	-	-	-	-	+	+	+	+	+			
Alimentation	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
Pesée en continue	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
Modification de surface	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
Flux Q (g/cm ² .h)	0,0114	0,0090	0,0084	0,0088	0,0101	0,0150	0,0131	0,0081	0,0091			
Saturation critique Sc (%)	27,0	38,9	43,0	41,4	-	-	-	-	-			
Teneur en eau θ_t (cm ³ /cm ³)	0,0320	0,0460	0,0501	0,0487	-	-	-	-	-			
Durée de la phase I T_{sc} (h)	22	64	64	63	-	-	-	-	-			
Saturation en fin d'expérience (%)	0,59	1,68	1,02	1,27	-	99,9	58,5	51,4	51,0			
Teneur en eau en fin d'expérience (cm ³ /cm ³)	0,0007	0,0002	0,0012	0,0015	-	0,1168	0,0683	0,0608	0,0604			
Nom du graphique, annexe III	Gf4a6 - 1	Gf4a6 - 2	Gf4a6 - 3	Gf4a6 - 4	Gf4a6 - 5	Gf4a6 - 6	Gf4a6 - 7	Gf4a6 - 8	Gf4a6 - 9			

Nom d'échantillon	Ft4b3										
	13/11/1997	14/04/1998	30/07/1998	25/10/1998	25/01/1999	20/10/1999	11/12/1999	04/01/2000	31/01/2000		
Début du séchage	76,4	76,4	76,4	32,7	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	
HR de l'expérience	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
Saturation initiale	64,2	100,0	100,0	100,0	0,0	100,0	63,9	0,0	0,0	0,0	
Teneur en eau θ_0	0,0811	0,1272	0,1272	1,1272	0,0000	0,1272	0,0811	0,0000	0,0000	0,0000	
Alimentation	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	
Pesée en continue	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Modification de surface	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Flux Q	0,0034	0,0031	0,0031	0,0095	0,0041	0,0034	0,0032	0,0033	0,0033	0,0031	
Saturation critique Sc	(g/cm ² .h)										
Teneur en eau θ_t	20,1	24,6	30,6	26,4	-	-	-	-	-	-	
Durée de la phase I T _{sc}	0,0254	0,0314	0,0388	0,0335	-	-	-	-	-	-	
Saturation en fin d'expérience	(h)										
Teneur en eau en fin d'expérience	123	232	210	75	-	-	-	-	-	-	
	0,75	1,24	1,03	1,32	-	100,0	67,4	55,4	55,8	55,8	
	0,0009	0,0016	0,0013	0,0017	-	0,1272	0,0856	0,0704	0,0709	0,0709	
Nom du graphique, annexe III	Gf4b3 - 1	Gf4b3 - 2	Gf4b3 - 3	Gf4b3 - 4	Gf4b3 - 5	Gf4b3 - 6	Gf4b3 - 7	Gf4b3 - 8	Gf4b3 - 9	Gf4b3 - 9	

Annexe II - 16

Nom d'échantillon	Gft 5-1	Gft 15-1	Gft 25-1	Gft 26-1
Début du séchage	09/03/1999	09/03/1999	09/03/1999	09/03/1999
HR de l'expérience	76,4	76,4	76,4	76,4
Saturation initiale	100,0	100,0	100,0	100,0
Teneur en eau θ_0	0,1058	0,1028	0,1066	0,1073
Alimentation	-	-	-	-
Pesée en continue	-	-	-	-
Modification de surface	-	-	-	-
Flux Q	0,0033	0,0036	0,0036	0,0034
Saturation critique Sc	26,8	22,5	30,9	29,3
Teneur en eau θ_t	0,0283	0,0231	0,0329	0,0314
Durée de la phase I T _{sc}	123	123	113	123
Saturation en fin d'expérience	1,40	1,39	1,48	1,86
Teneur en eau en fin d'expérience	0,0015	0,0014	0,0016	0,0020
Nom du graphique, annexe III	Gft5-1 - 1	Gft15-1 - 1	Gft25-1 - 1	Gft26-1 - 1

Nom d'échantillon	Gft 17-1						
	19/08/1999	23/09/1999	16/10/1999	16/10/1999	01/11/1999	31/01/2000	
Début du séchage	76,4	76,4	32,7	32,7	32,7	76,4	
HR de l'expérience	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
Saturation initiale	100,0	54,2	100,0	100,0	53,8	100,0	
Teneur en eau θ_0	0,1161	0,0630	0,1161	0,1161	0,0624	0,1162	
Alimentation	-	-	-	-	-	-	
Pesée en continue	+	+	+	+	+	-	
Modification de surface	-	-	-	-	-	+	
Flux [Q]	0,0032	0,0030	0,0087	0,0082	0,0078	0,0026	
Saturation critique Sc	26,5	35,0	67,8	45,6	39,4	31,8	
Teneur en eau θ_t	0,0307	0,0406	0,0787	0,0529	0,0457	0,0369	
Durée de la phase I T _{Sc}	169	40	24	43	12	168	
Saturation en fin d'expérience	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
Teneur en eau en fin d'expérience	(cm ³ /cm ³)						
Nom du graphique, annexe III	Gft17-1 - 1	Gft17-1 - 2	Gft17-1 - 3	Gft17-1 - 3	Gft17-1 - 4	Gft17-1 - 5	

Nom d'échantillon	Gft 5-1a									
	02/05/1999	28/06/1999	20/10/1999	24/11/1999	19/01/2000	13/03/2000	27/03/2000	27/04/2000		
Début du séchage (jj/mm/aaaa)	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4		
HR de l'expérience (%)	100,0	55,9	100,0	55,3	55,5	55,2	0,0	100,0		
Saturation initiale (cm ³ /cm ³)	0,1055	0,0590	0,1055	0,0590	0,0592	0,0588	0,0000	0,1055		
Teneur en eau θ_0	-	-	-	-	-	+	+	+		
Alimentation	-	-	-	-	-	-	-	-		
Pesée en continue	-	-	-	-	-	-	-	-		
Modification de surface	-	-	-	-	-	-	-	-		
Flux Q (g/cm ² .h)	0,0034	0,0031	0,0029	0,0029	0,0038	0,0031	0,0039	0,0028		
Saturation critique Sc (%)	26,3	21,5	24,9	22,5	23,5	-	-	-		
Teneur en eau θ_t (cm ³ /cm ³)	0,0277	0,0227	0,0266	0,0240	0,0248	-	-	-		
Durée de la phase I T _{sc} (h)	113	57	135	57	46	-	-	-		
Saturation en fin d'expérience (%)	1,54	1,54	2,58	1,52	1,22	57,3	51,2	98,0		
Teneur en eau en fin d'expérience (cm ³ /cm ³)	0,0016	0,0016	0,0028	0,0016	0,0013	0,0611	0,0546	0,1046		
Nom du graphique, annexe III	Gft5-1a - 1	Gft5-1a - 2	Gft5-1a - 3	Gft5-1a - 4	Gft5-1a - 5	Gft5-1a - 6	Gft5-1a - 7	Gft5-1a - 8		

Nom d'échantillon	Gft 15-1a									
	02/05/1999	28/06/1999	20/10/1999	24/11/1999	19/01/2000	13/03/2000	27/03/2000	27/04/2000		
Début du séchage (j/mm/aaaa)	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4		
HR de l'expérience (%)	100,0	52,5	100,0	52,0	52,8	52,3	0,0	100,0		
Saturation initiale (cm ³ /cm ³)	0,1030	0,0540	0,1030	0,0538	0,0546	0,0541	0,0000	0,1030		
Teneur en eau θ_0	-	-	-	-	-	+	+	+		
Alimentation	-	-	-	-	-	-	-	-		
Pesée en continue	-	-	-	-	-	-	-	-		
Modification de surface	-	-	-	-	-	-	-	-		
Flux [Q]	0,0037	0,0033	0,0027	0,0034	0,0036	0,0035	0,0034	0,0033		
Saturation critique Sc (%)	18,4	15,4	23,1	20,3	21,5	-	-	-		
Teneur en eau θ_t (cm ³ /cm ³)	0,0189	0,0159	0,0239	0,0210	0,0223	-	-	-		
Durée de la phase I T _{sc} (h)	113	57	143	47	46	-	-	-		
Saturation en fin d'expérience (%)	2,02	1,40	2,17	1,39	1,24	55,0	49,1	99,2		
Teneur en eau en fin d'expérience (cm ³ /cm ³)	0,0021	0,0014	0,0022	0,0014	0,0013	0,0567	0,0514	0,1020		
Nom du graphique, annexe III	Gft15-1a - 1	Gft15-1a - 2	Gft15-1a - 3	Gft15-1a - 4	Gft15-1a - 5	Gft15-1a - 6	Gft15-1a - 7	Gft15-1a - 8		

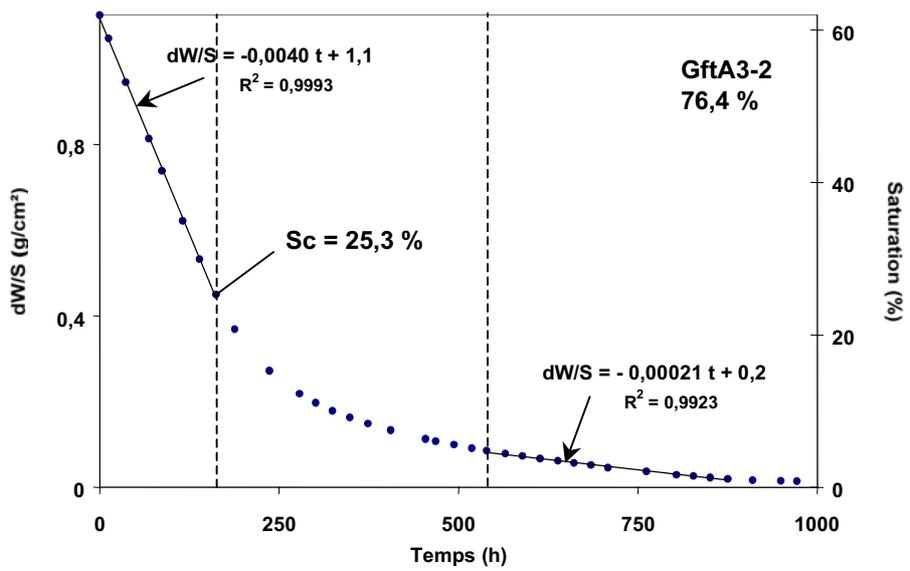
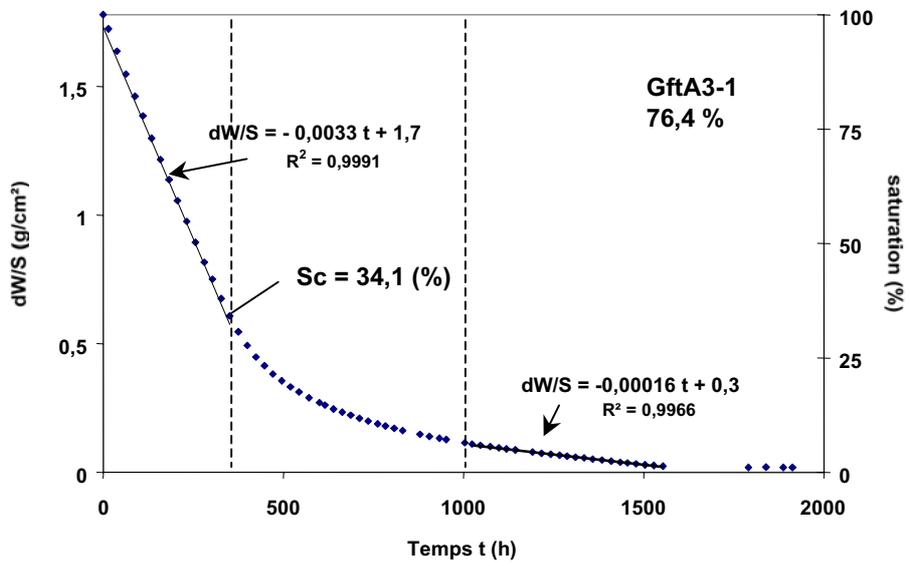
Annexe II -20

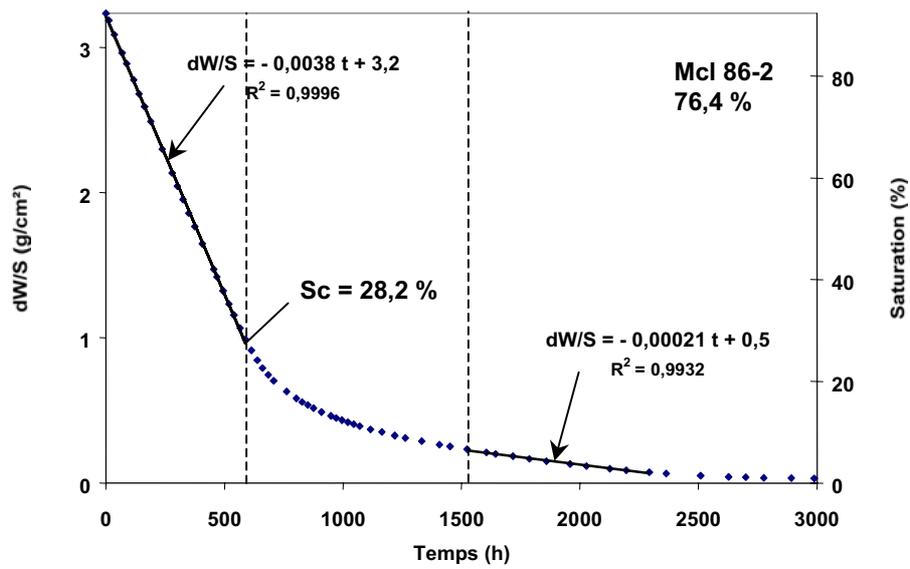
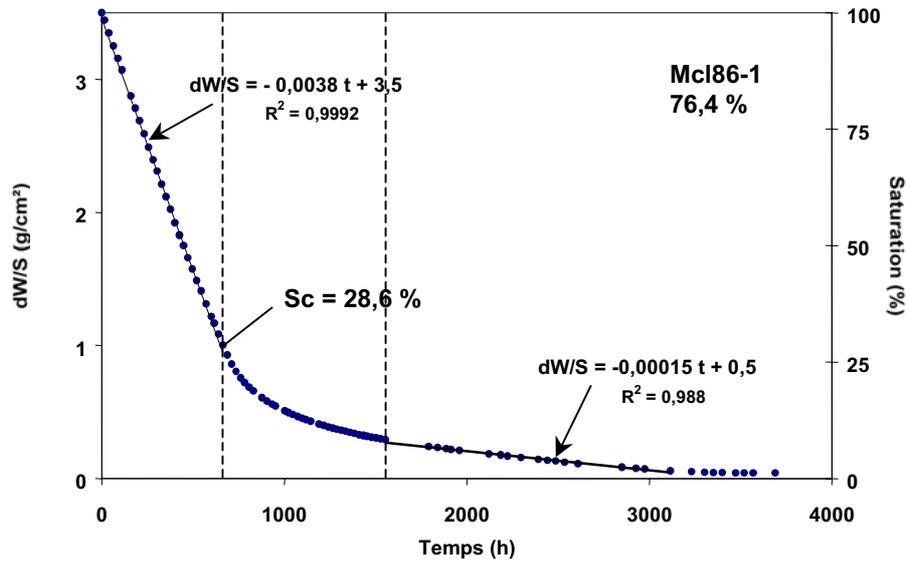
Nom d'échantillon	Gft 25-1a										
	02/05/1999	28/06/1999	20/10/1999	24/11/1999	19/01/2000	13/03/2000	27/03/2000	27/04/2000			
Début du séchage	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4			
HR de l'expérience	(ij/mm/aaaa)										
Saturation initiale	(%)	56,8	100,0	56,0	55,6	54,8	0,0	100,0			
Teneur en eau θ_0	(%)	0,0604	0,1064	0,0596	0,0591	0,0583	0,0000	0,1064			
Alimentation	(cm ³ /cm ³)	-	-	-	-	+	+	+			
Pesée en continue		-	-	-	-	-	-	-			
Modification de surface		-	-	-	-	-	-	-			
Flux [Q]	(g/cm ² .h)	0,0037	0,0035	0,0032	0,0036	0,0038	0,0038	0,0032			
Saturation critique Sc	(%)	30,1	18,3	26,9	23,1	22,7	-	-			
Teneur en eau θ_t	(cm ³ /cm ³)	0,0321	0,0194	0,0287	0,0246	0,0241	-	-			
Durée de la phase I T _{sc}	(h)	100	57	120	47	46	-	-			
Saturation en fin d'expérience	(%)	1,83	1,52	1,98	1,83	1,22	57,2	52,9			
Teneur en eau en fin d'expérience	(cm ³ /cm ³)	0,0019	0,0016	0,0021	0,0019	0,0013	0,0609	0,0570			
Nom du graphique, annexe III		Gft25-1a - 1	Gft25-1a - 2	Gft25-1a - 3	Gft25-1a - 4	Gft25-1a - 5	Gft25-1a - 6	Gft25-1a - 7	Gft25-1a - 8		

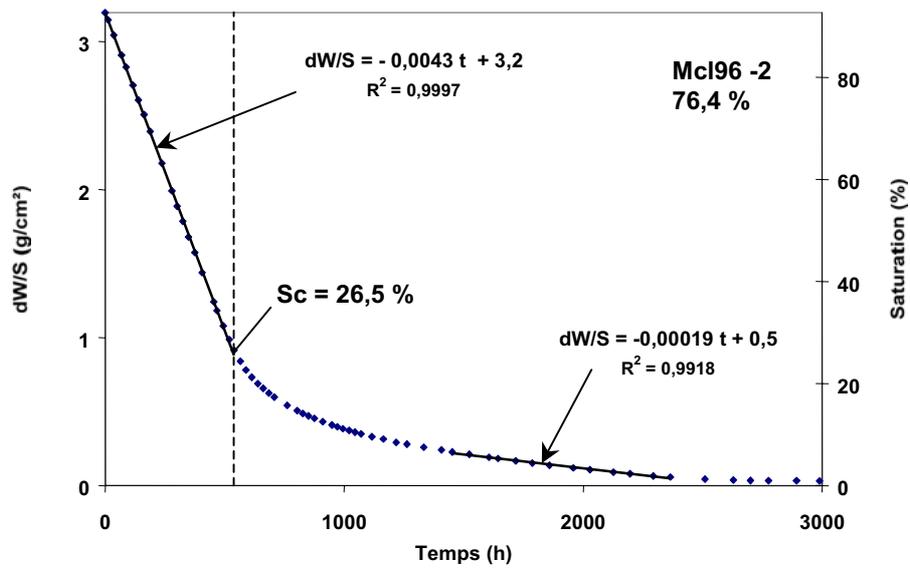
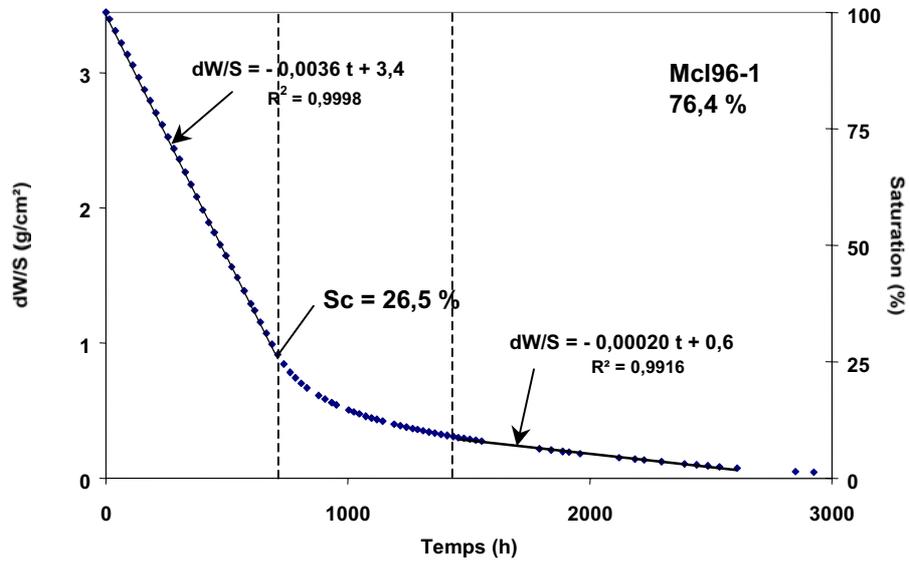
Annexe II -21

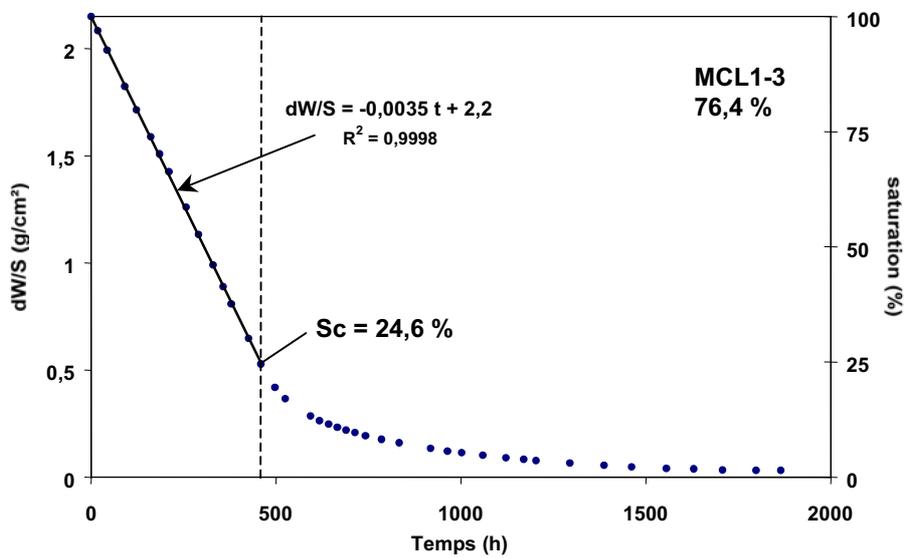
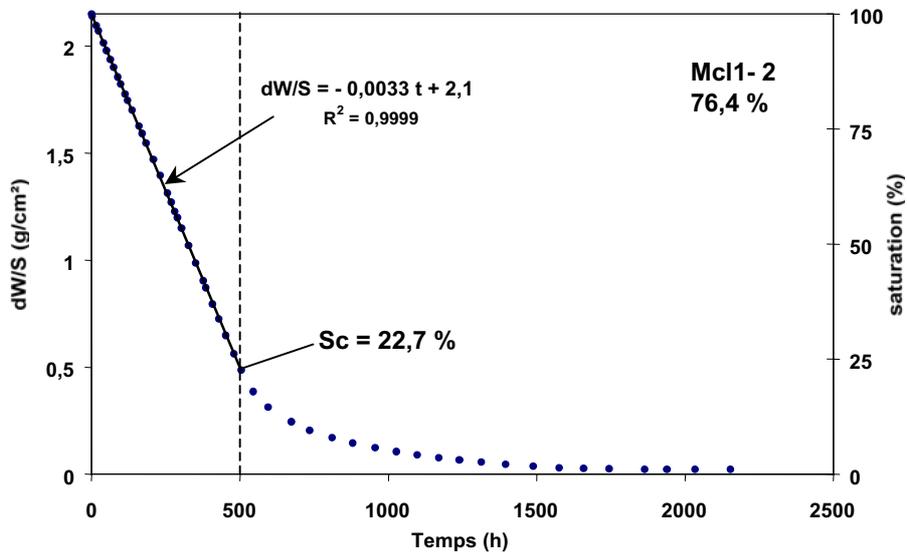
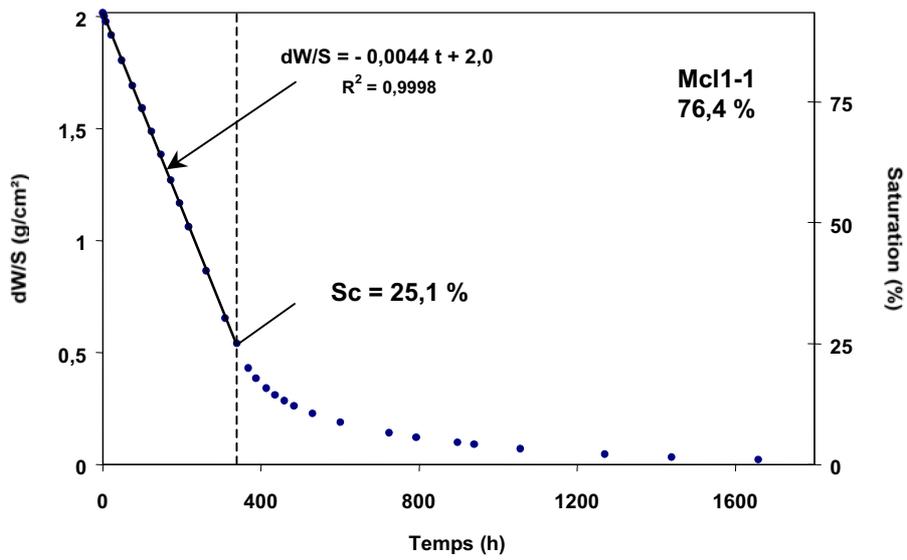
Nom d'échantillon	Gft 26-1a										
	02/05/1999	28/06/1999	20/10/1999	24/11/1999	19/01/2000	13/03/2000	27/03/2000	27/04/2000			
Début du séchage	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4	76,4			
HR de l'expérience (%)	100,0	57,1	100,0	56,7	56,4	55,3	0,0	100,0			
Saturation initiale (cm ³ /cm ³)	0,1062	0,0606	0,1062	0,0603	0,0599	0,0588	0,0000	0,1062			
Alimentation	-	-	-	-	-	+	+	+			
Pesée en continu	-	-	-	-	-	-	-	-			
Modification de surface	-	-	-	-	-	-	-	-			
Flux [Q] (g/cm ² .h)	0,0035	0,0031	0,0030	0,0037	0,0036	0,0030	0,0046	0,0037			
Saturation critique Sc (%)	23,2	23,2	30,2	23,1	25,0	-	-	-			
Teneur en eau θ_t (cm ³ /cm ³)	0,0248	0,0248	0,0321	0,0246	0,0266	-	-	-			
Durée de la phase I T_{sc} (h)	112	57	119	47	46	-	-	-			
Saturation en fin d'expérience (%)	1,84	1,69	2,14	1,84	1,53	57,3	52,4	98,9			
Teneur en eau en fin d'expérience (cm ³ /cm ³)	0,0020	0,0018	0,0023	0,0020	0,0016	0,0609	0,0565	0,1050			
Nom du graphique, annexe III	Gft26-1a - 1	Gft26-1a - 2	Gft26-1a - 3	Gft26-1a - 4	Gft26-1a - 5	Gft26-1a - 6	Gft26-1a - 7	Gft26-1a - 8			

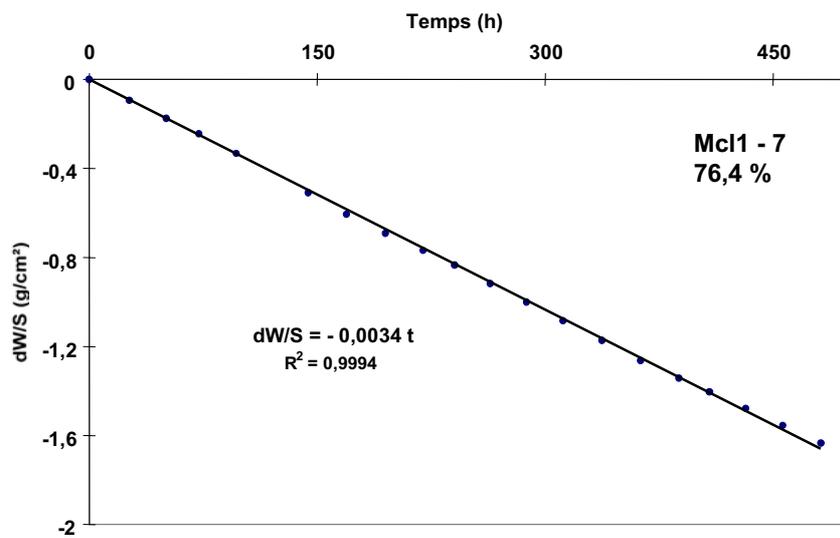
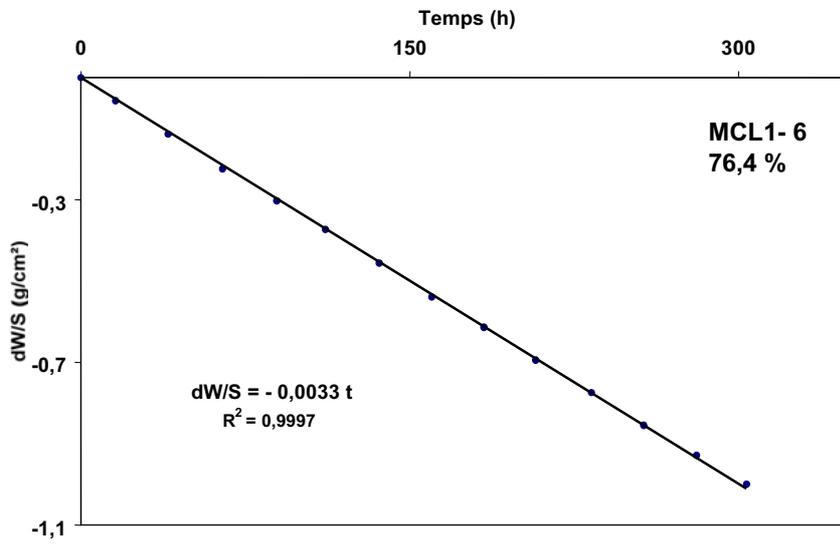
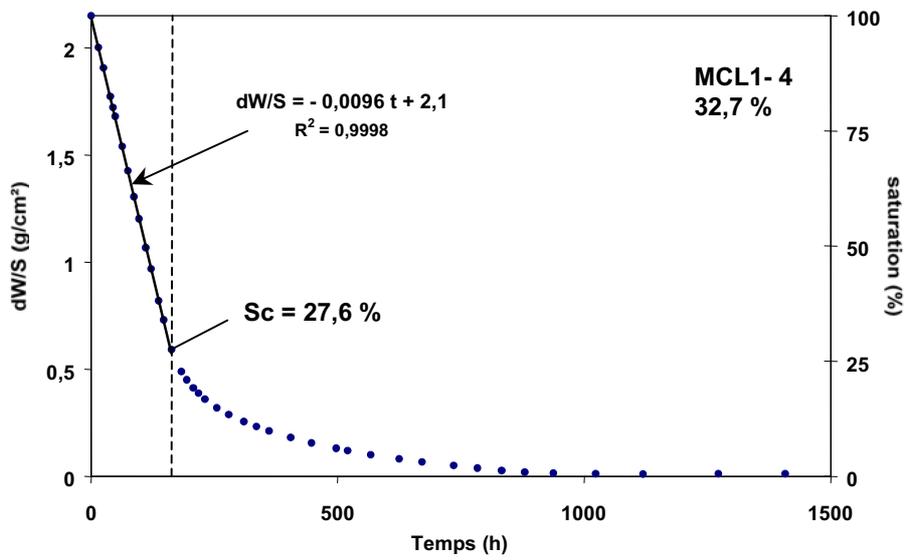
ANNEXE III

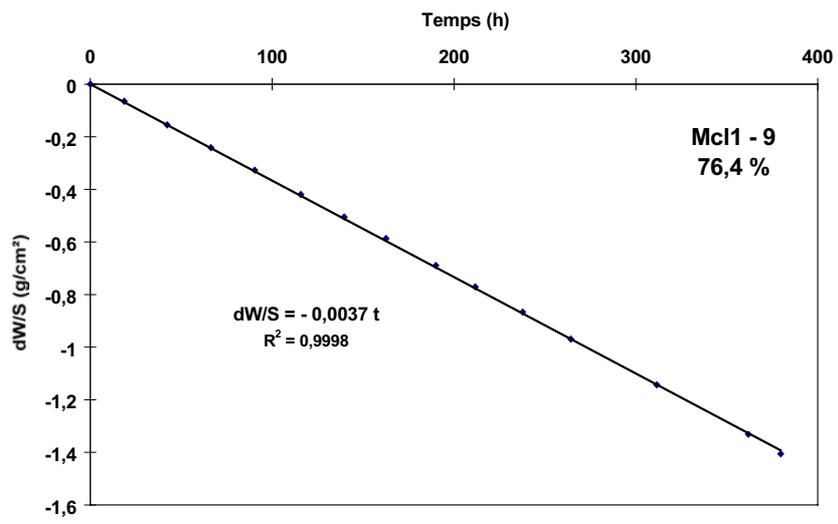


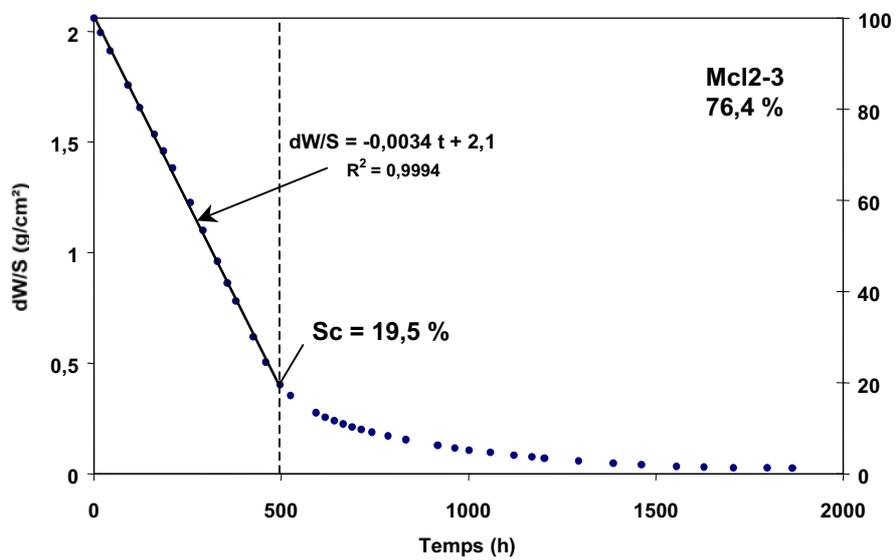
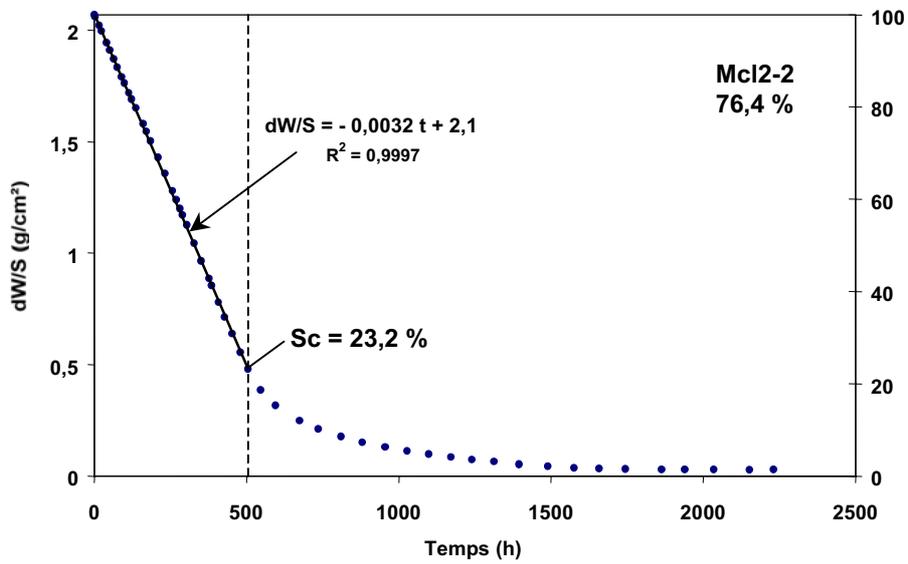
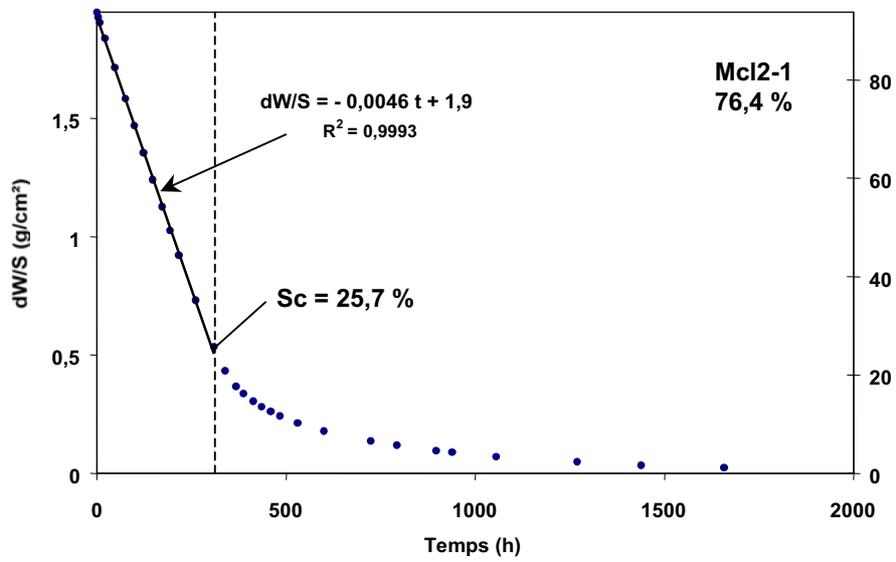


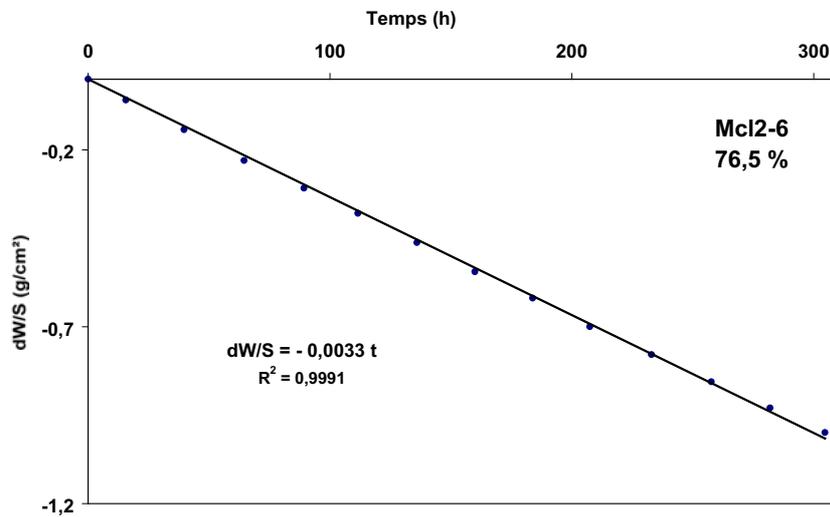
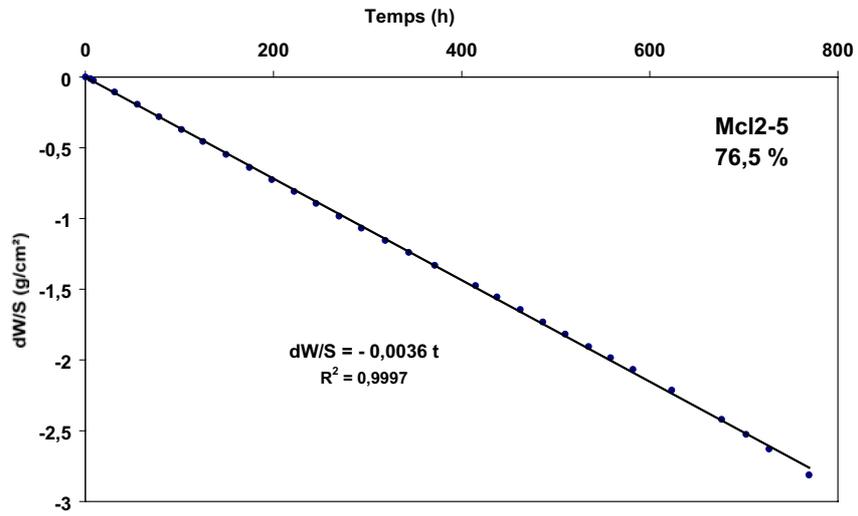
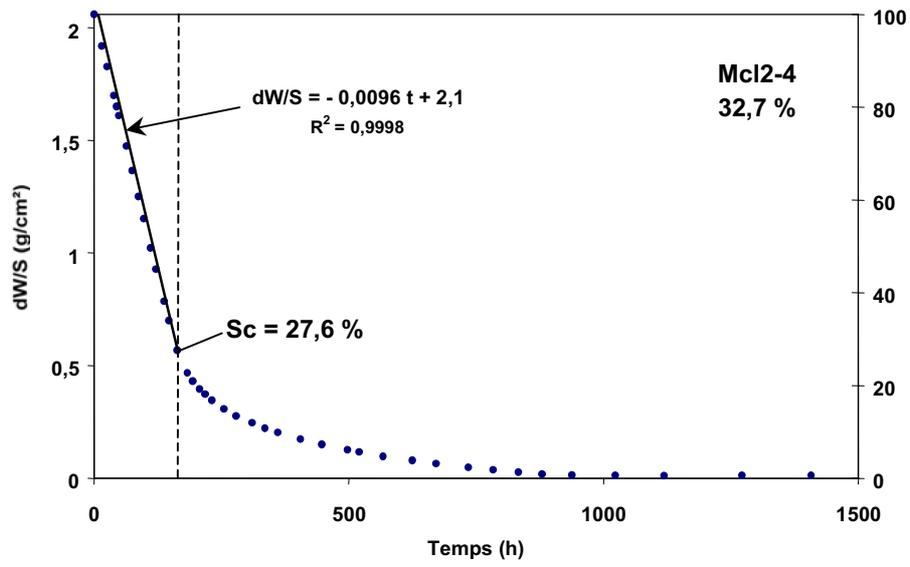


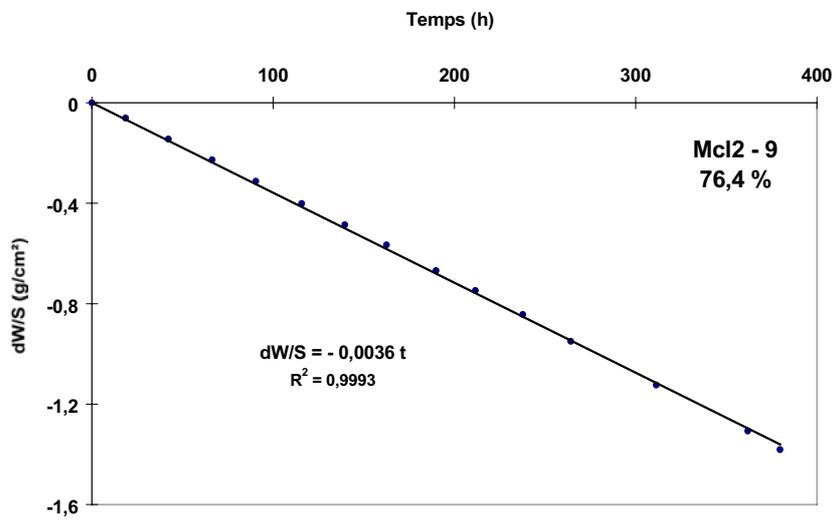
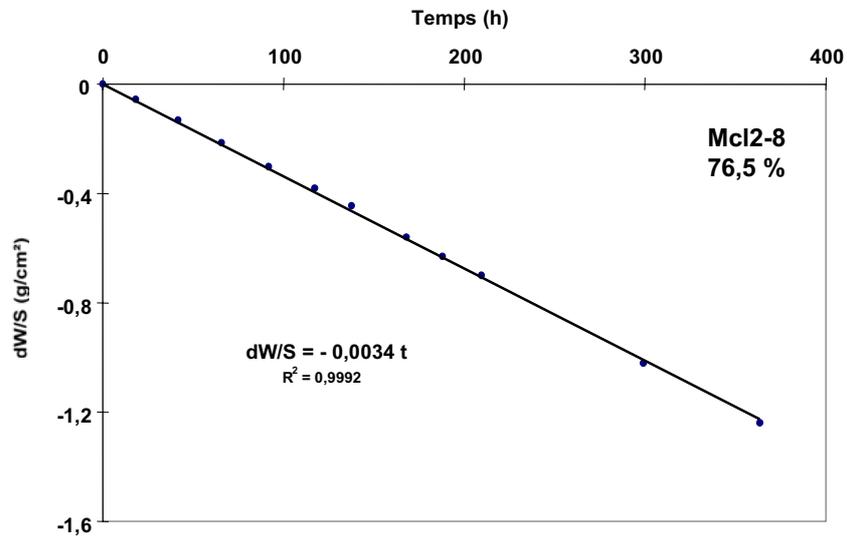
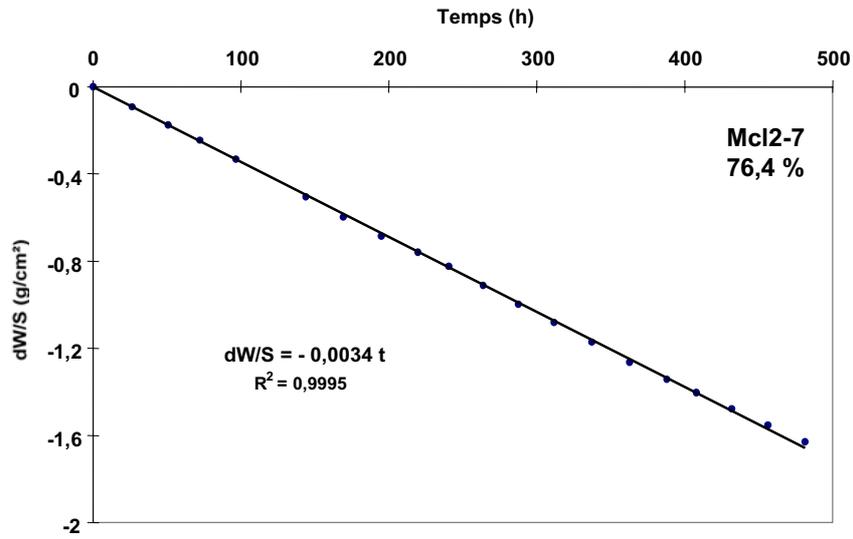


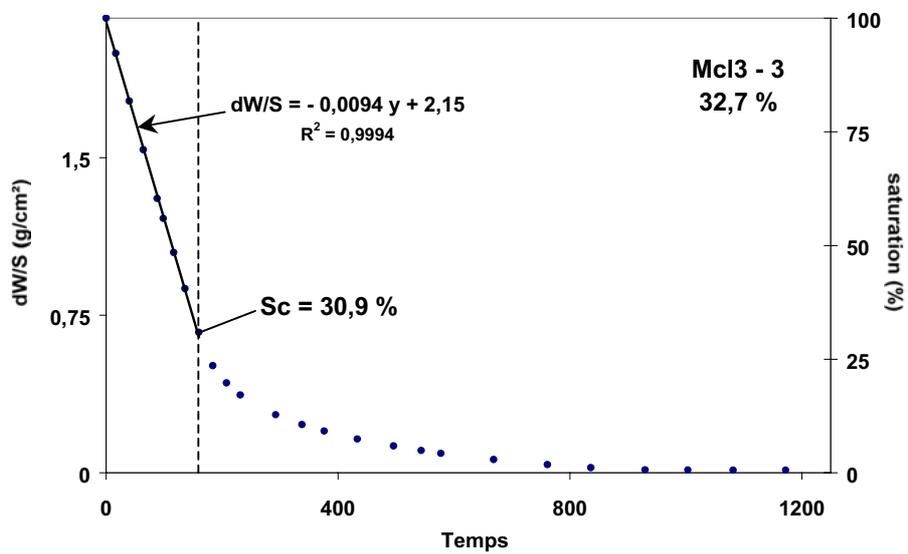
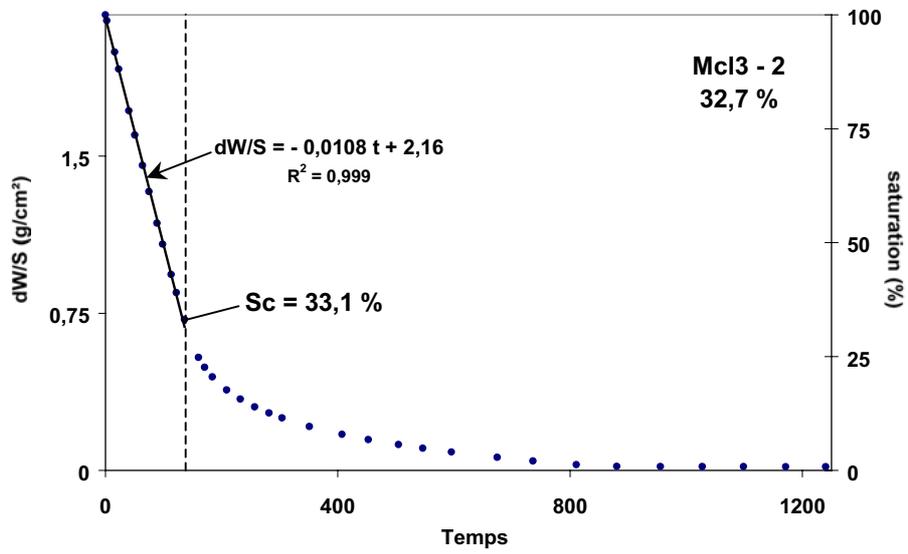
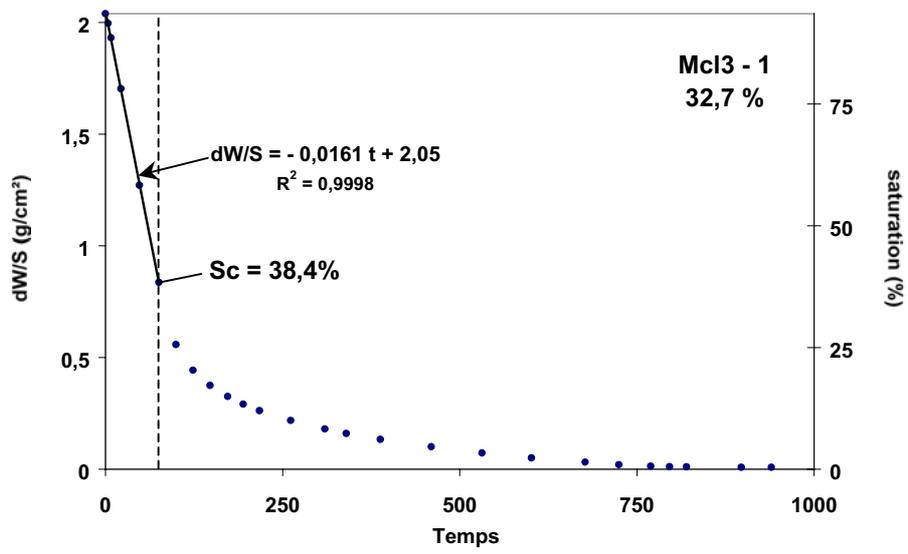


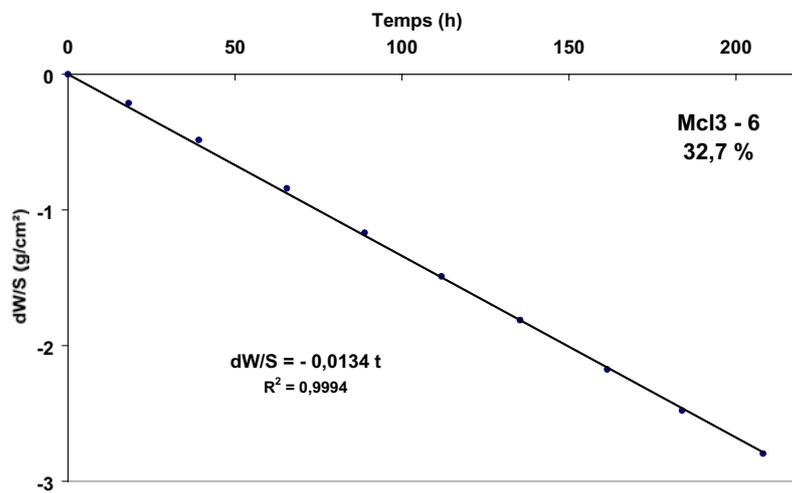
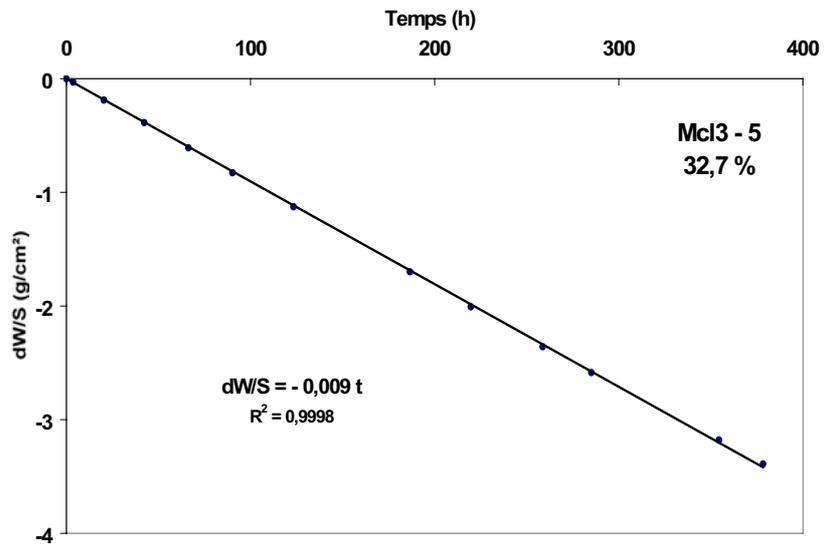
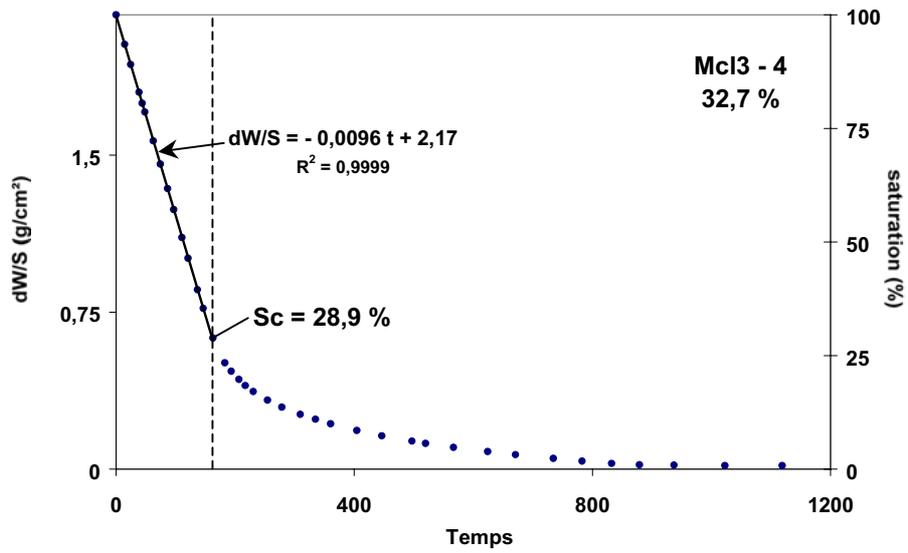


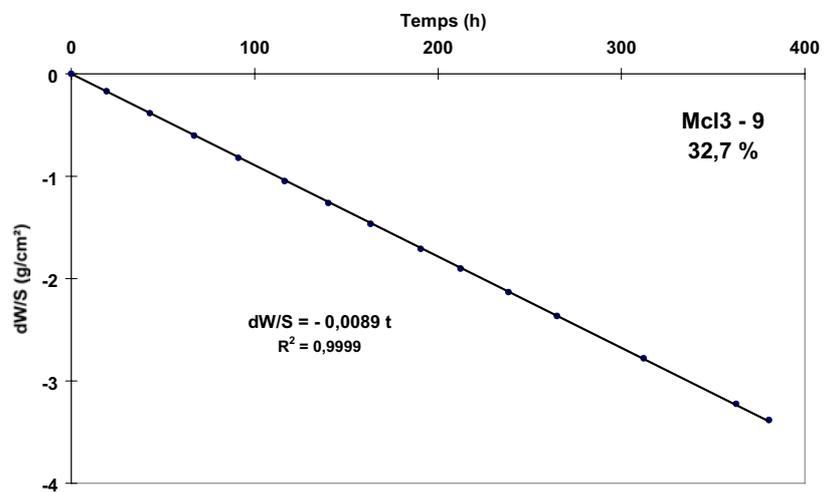
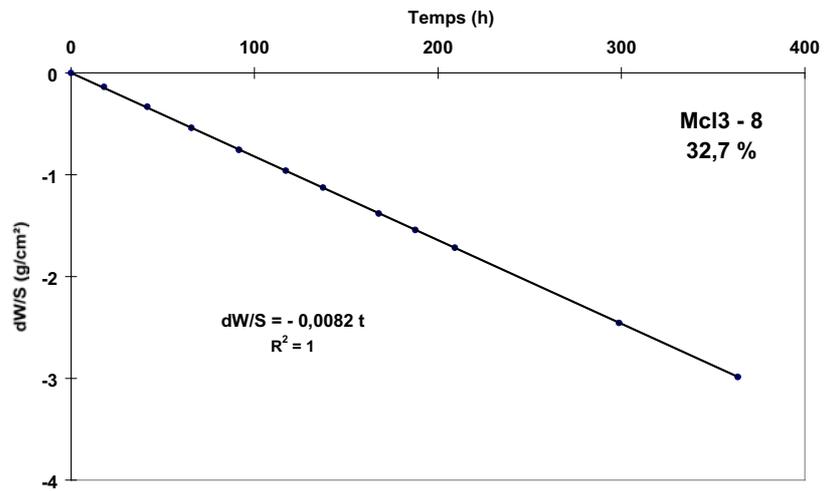
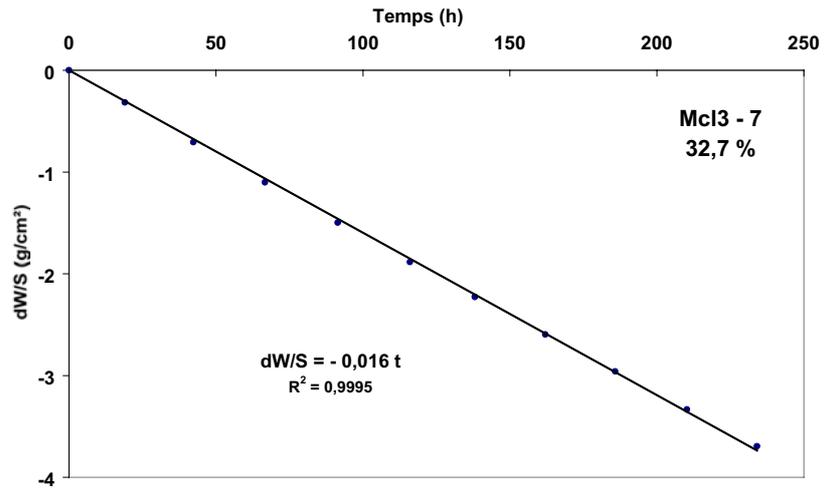


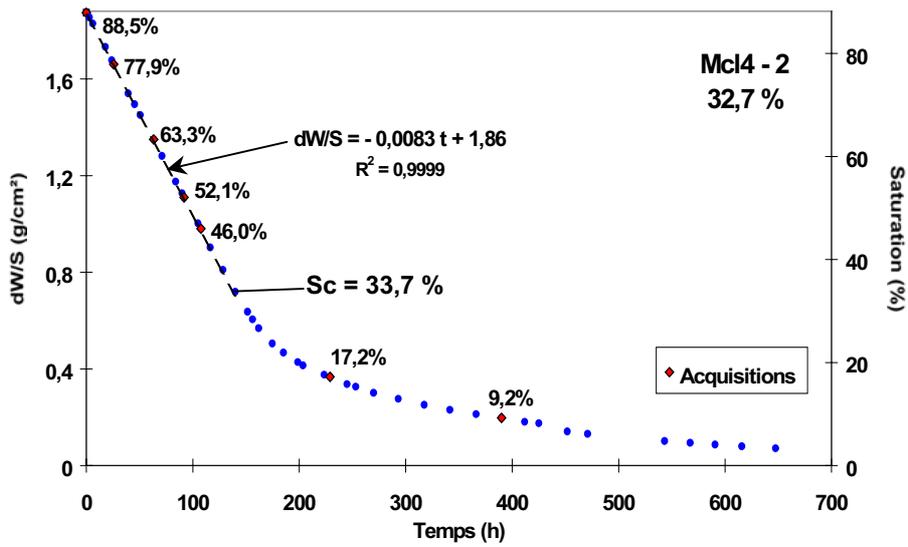
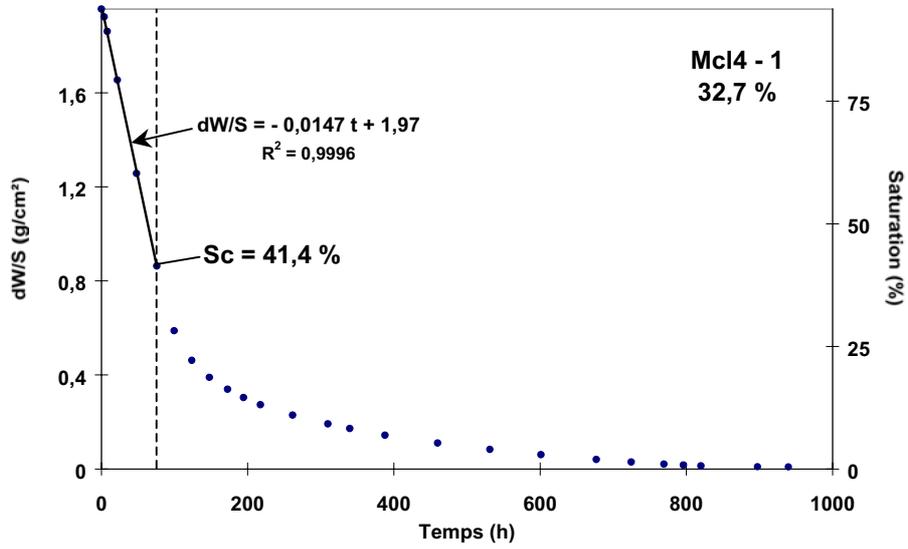


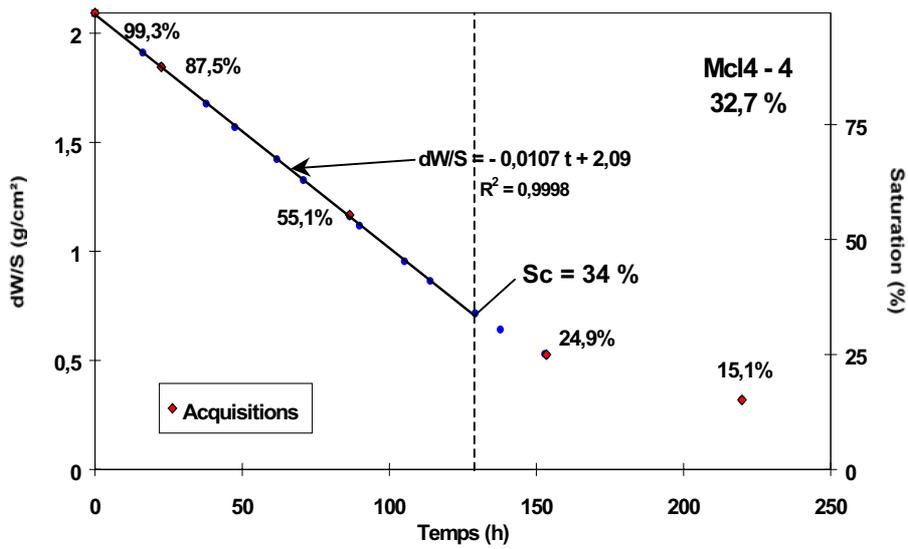
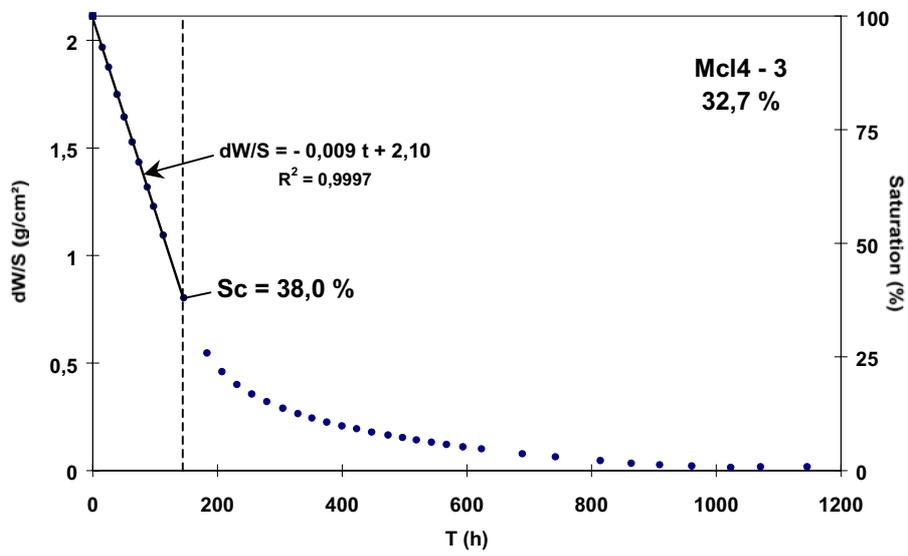


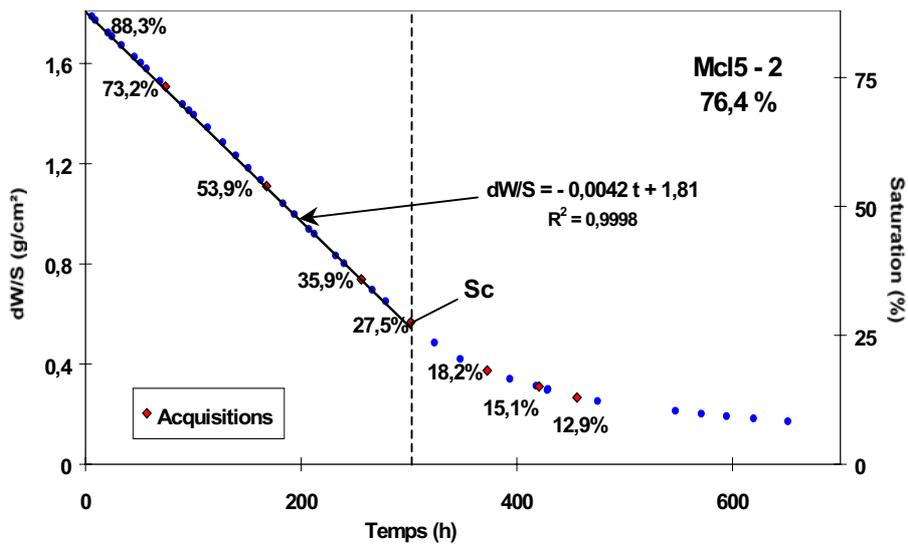
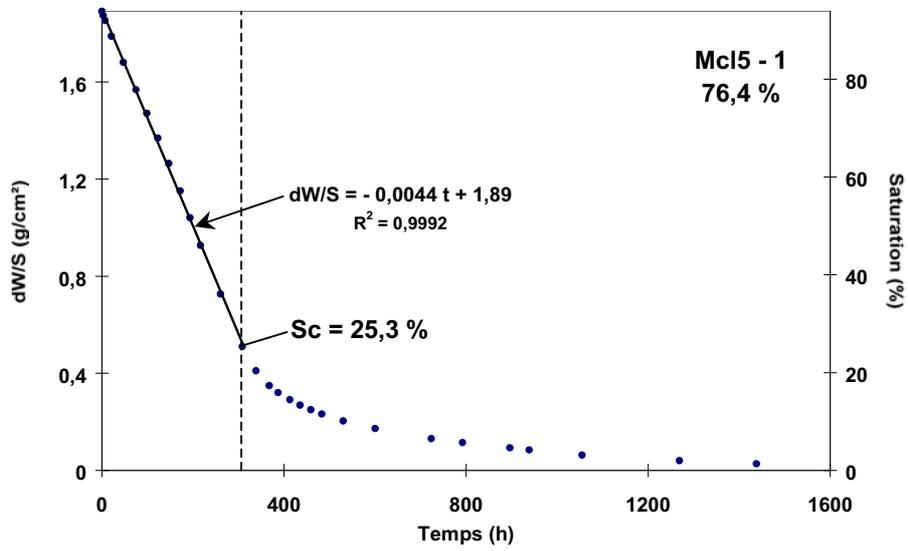


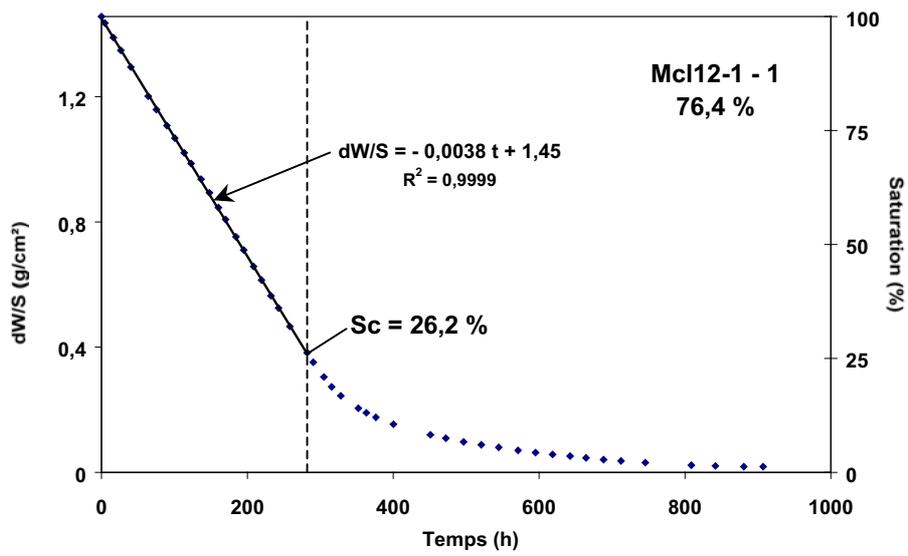
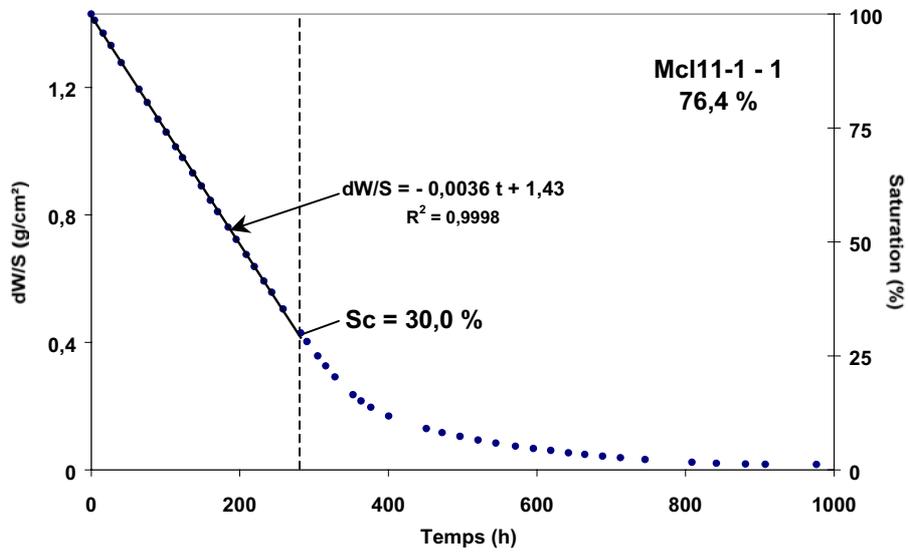


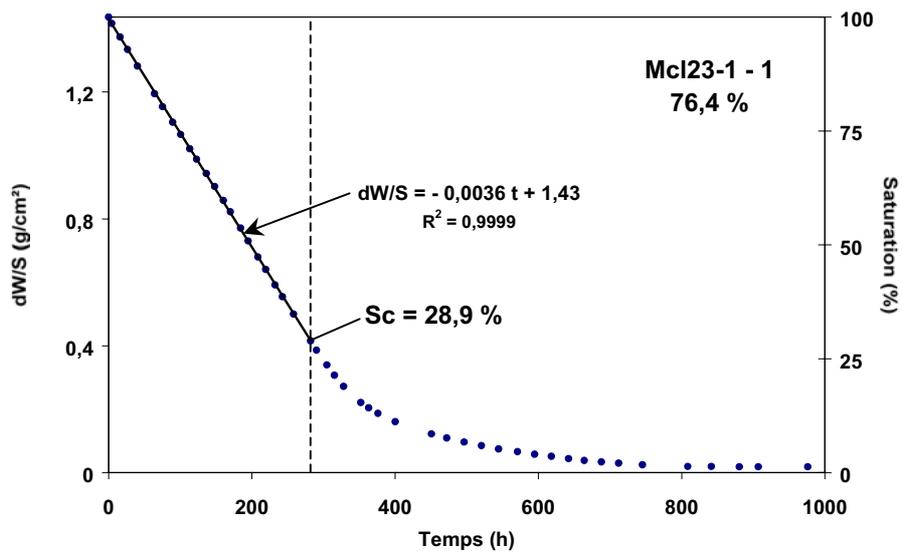
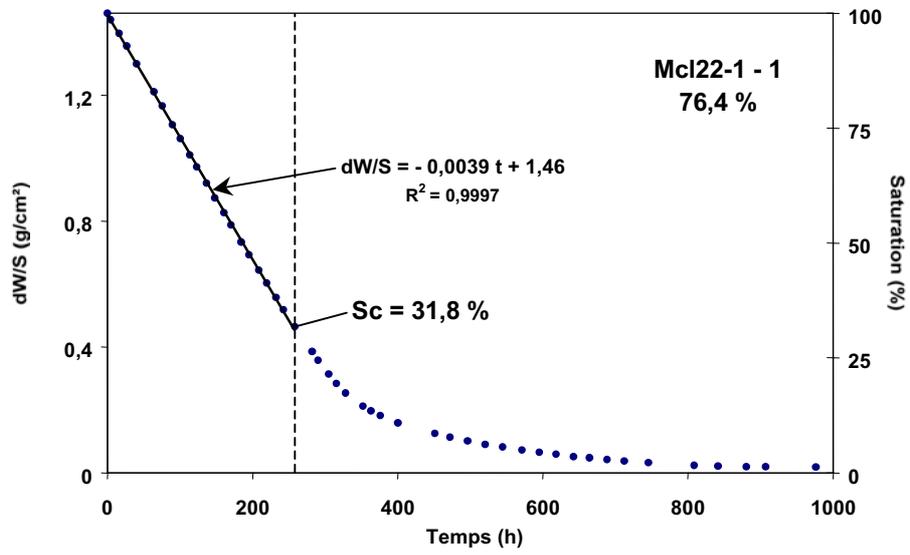


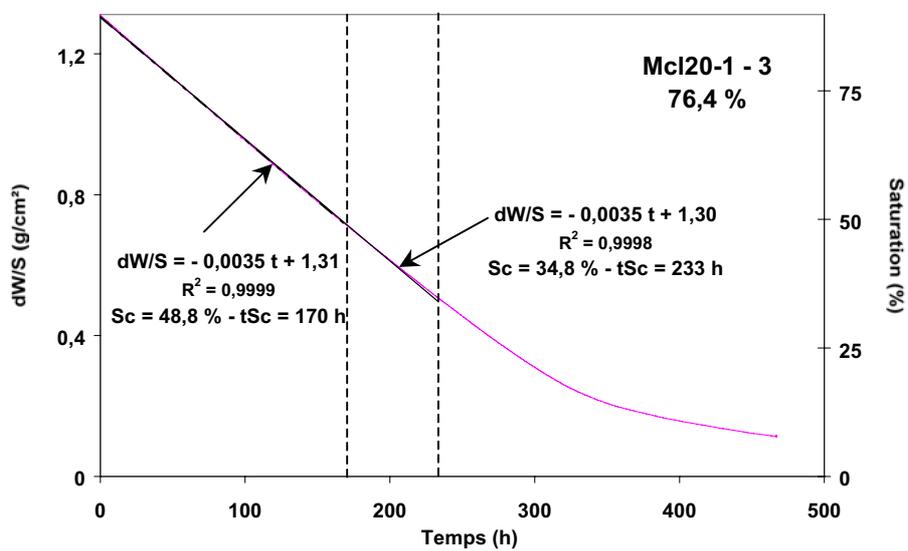
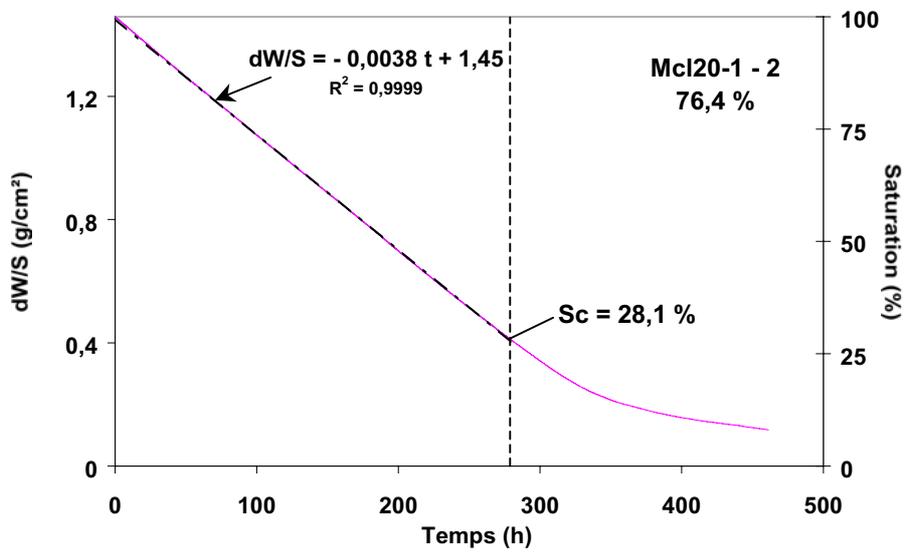
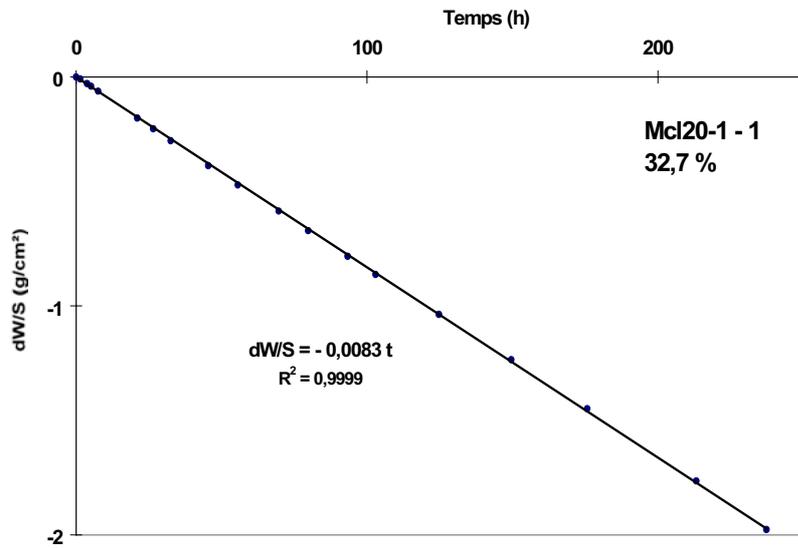


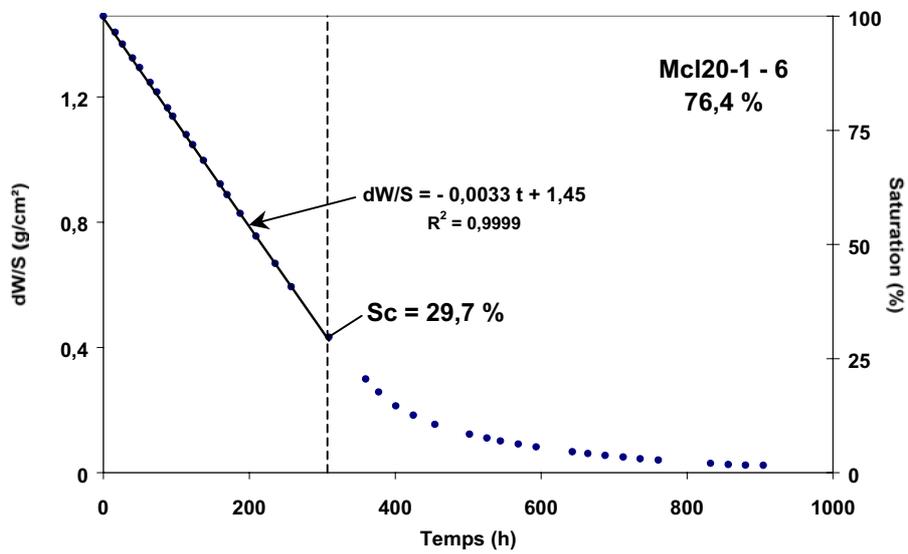
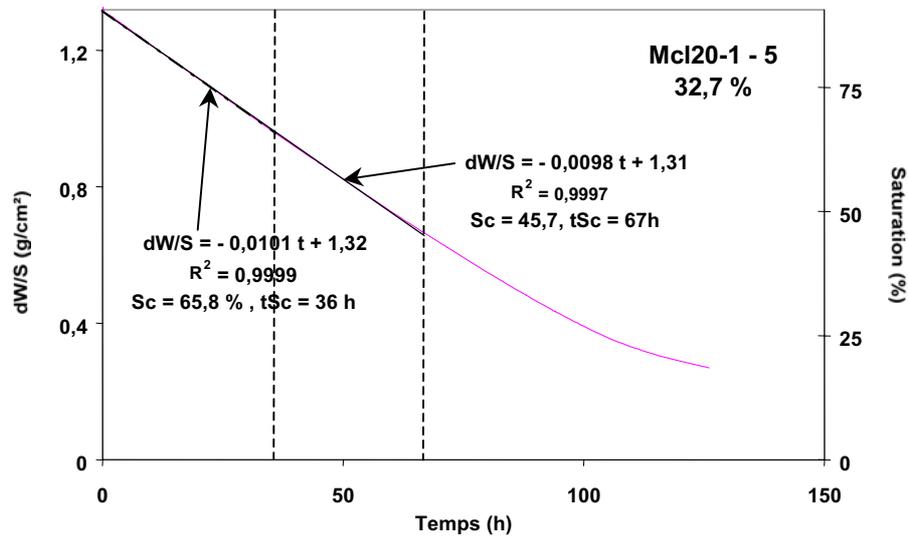
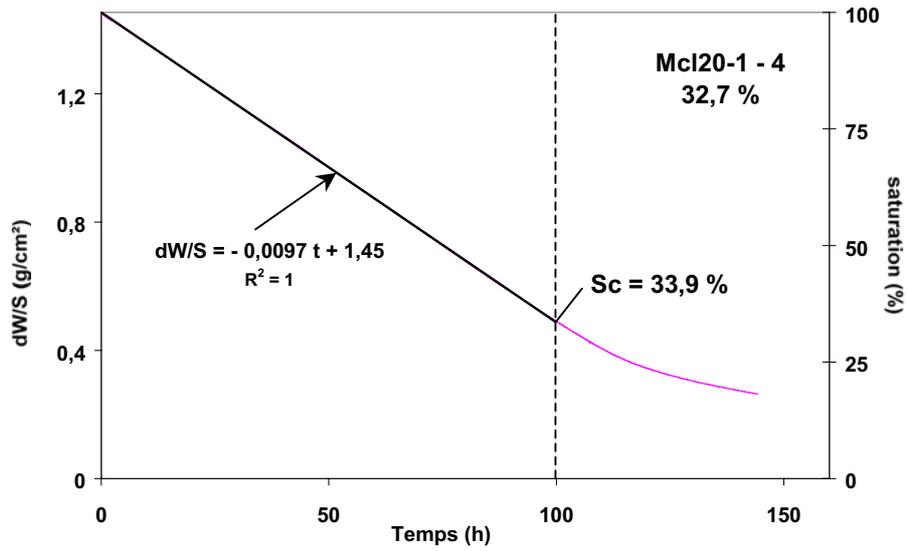


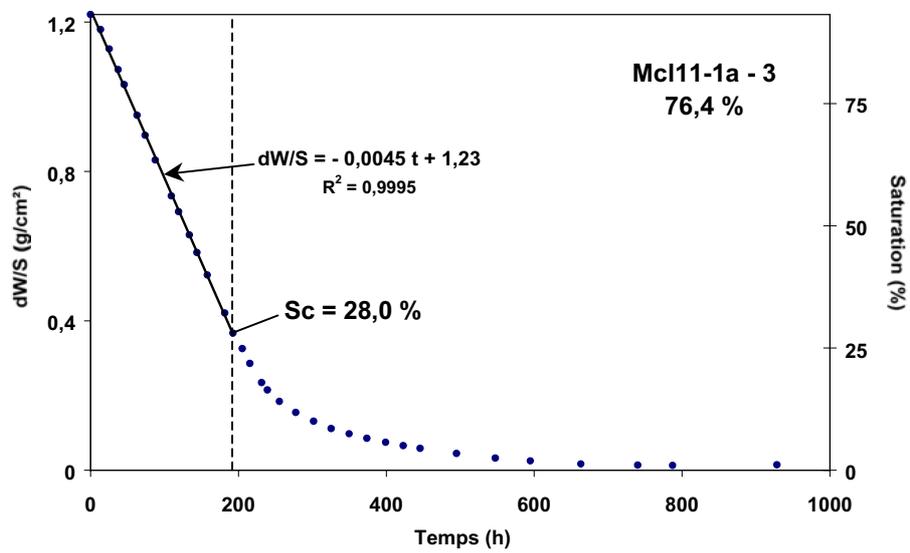
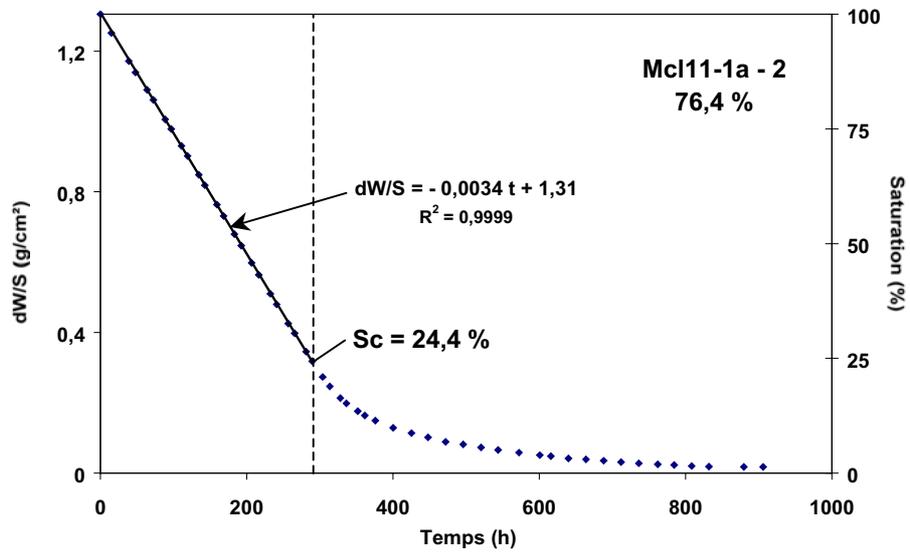
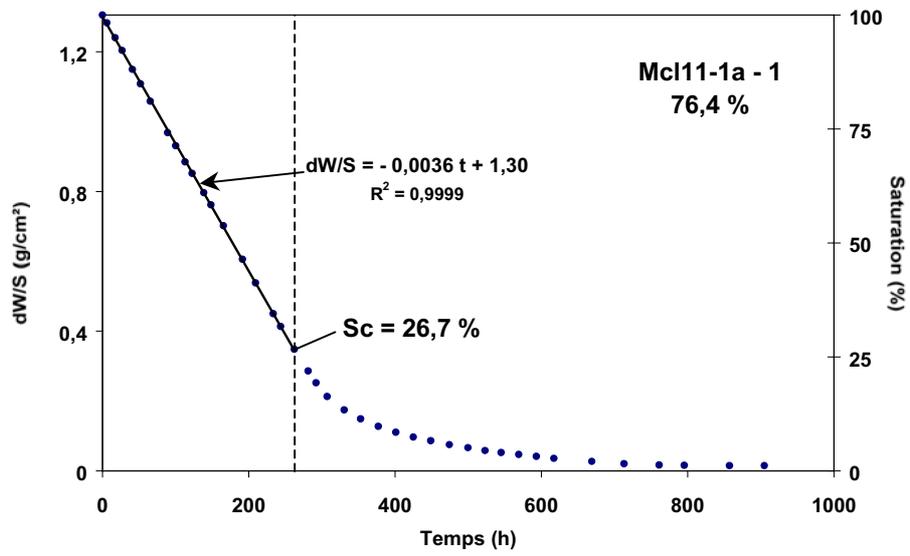


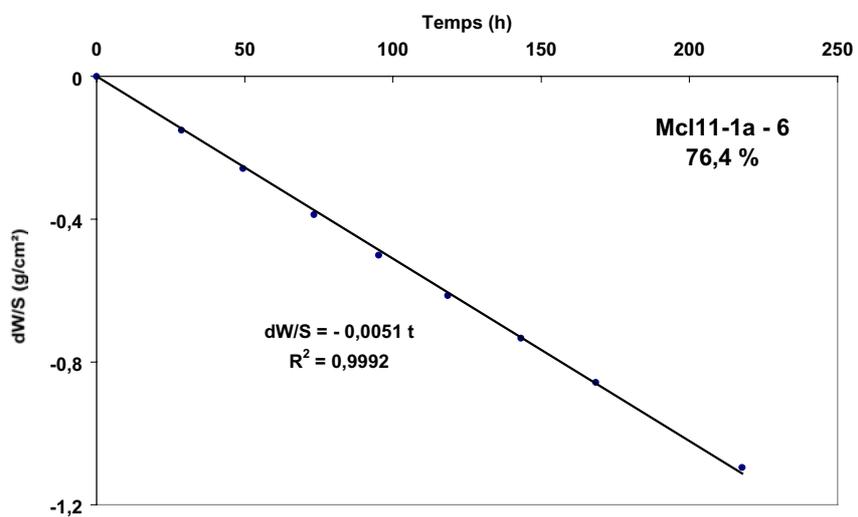
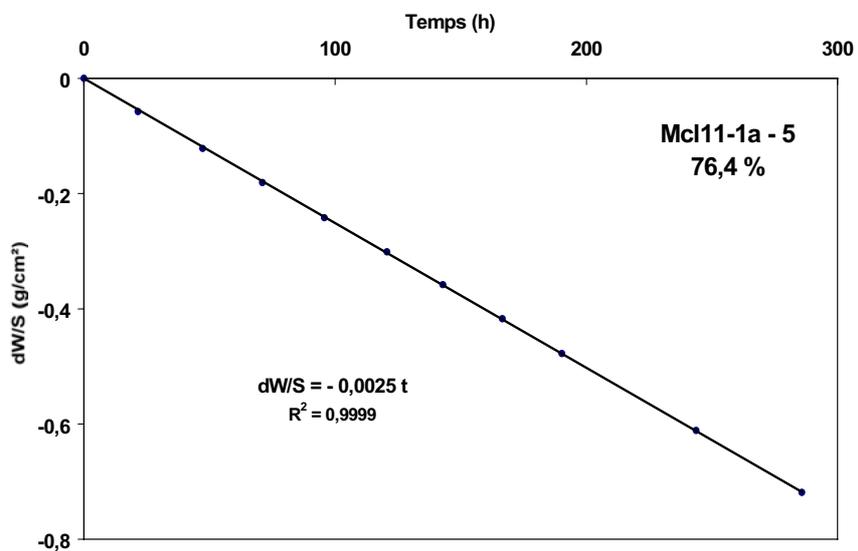
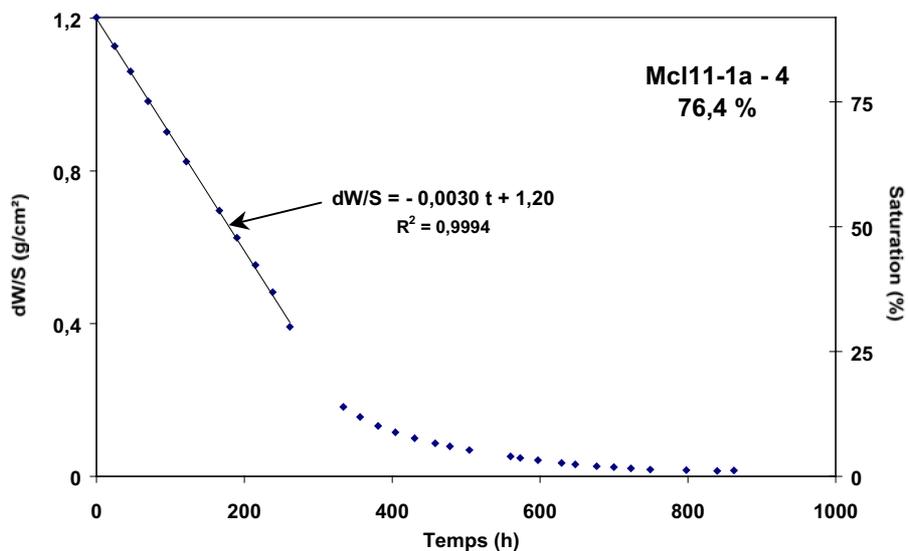


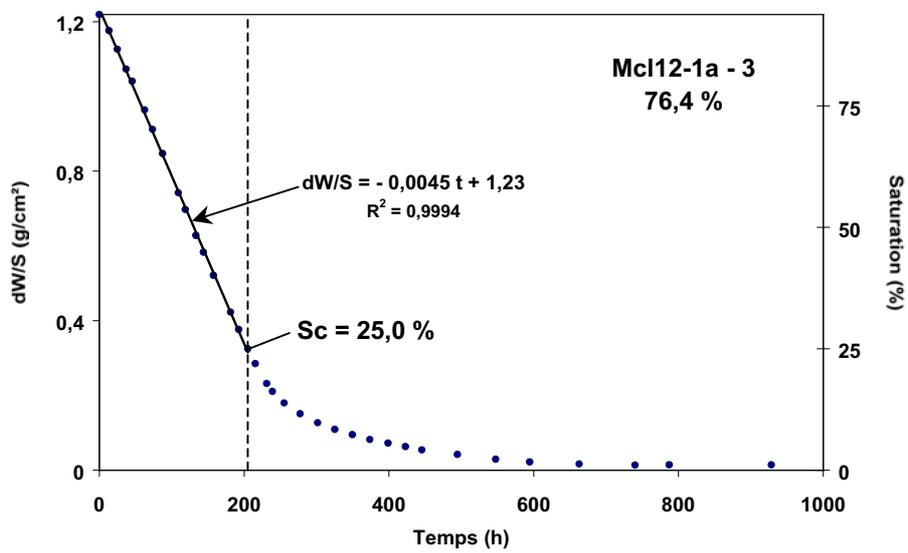
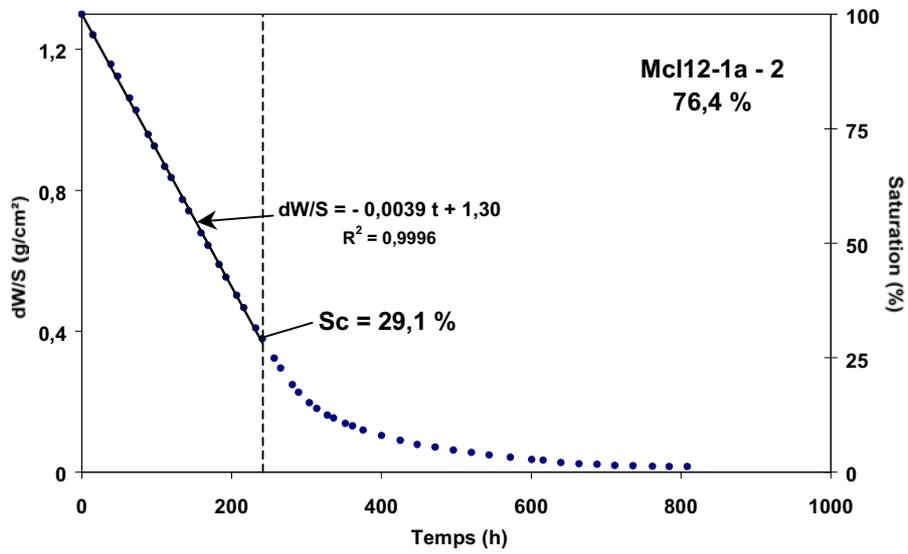
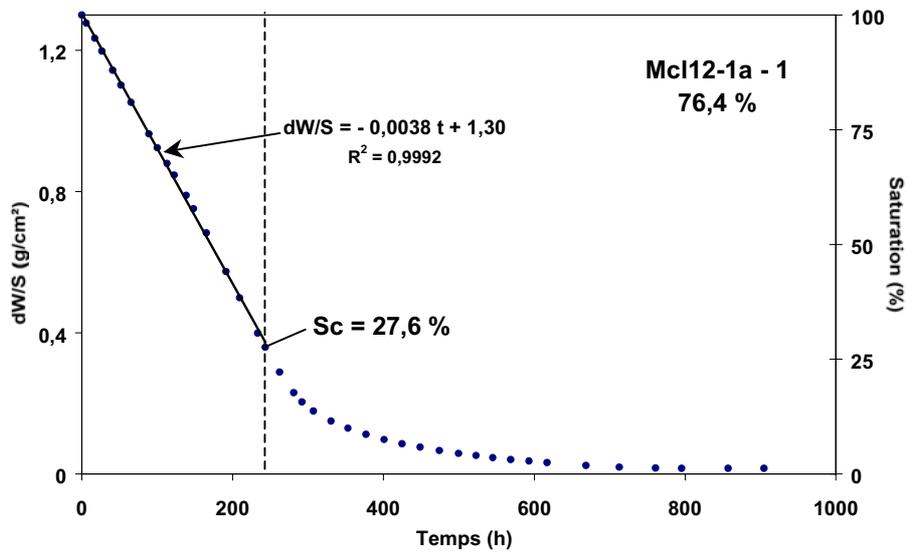


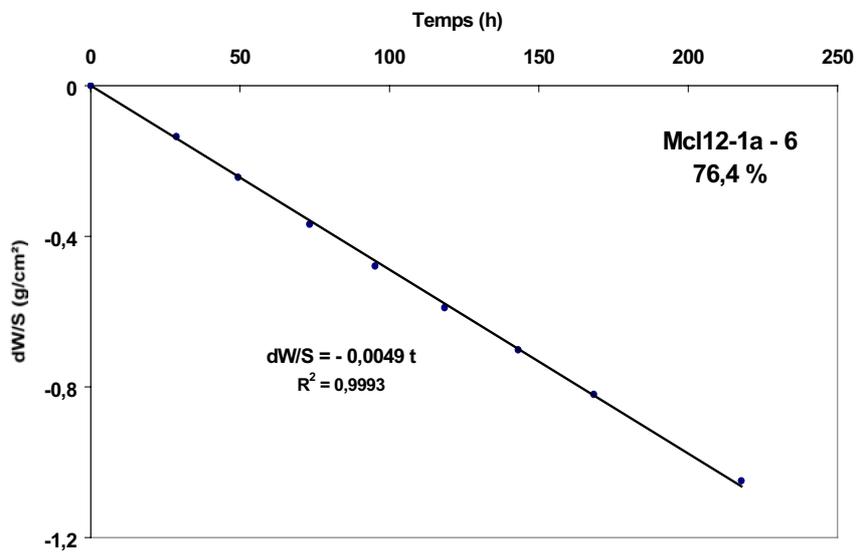
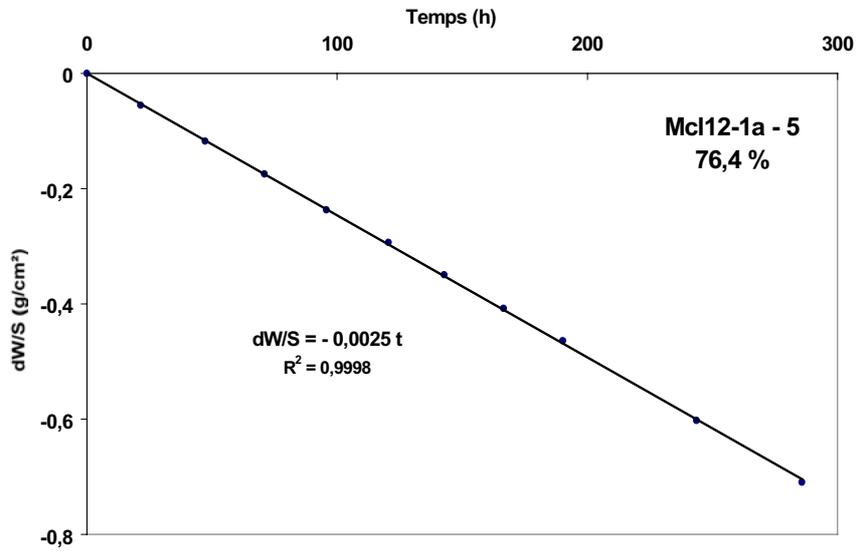
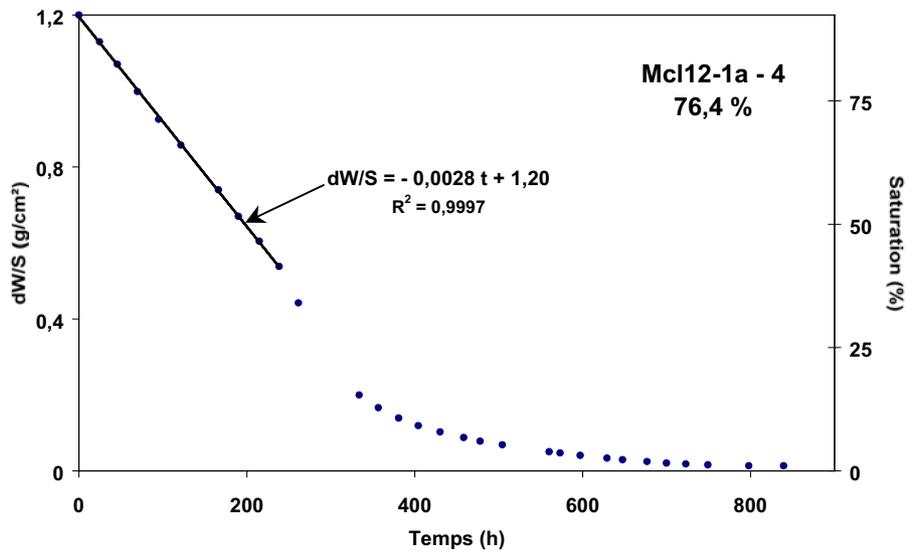


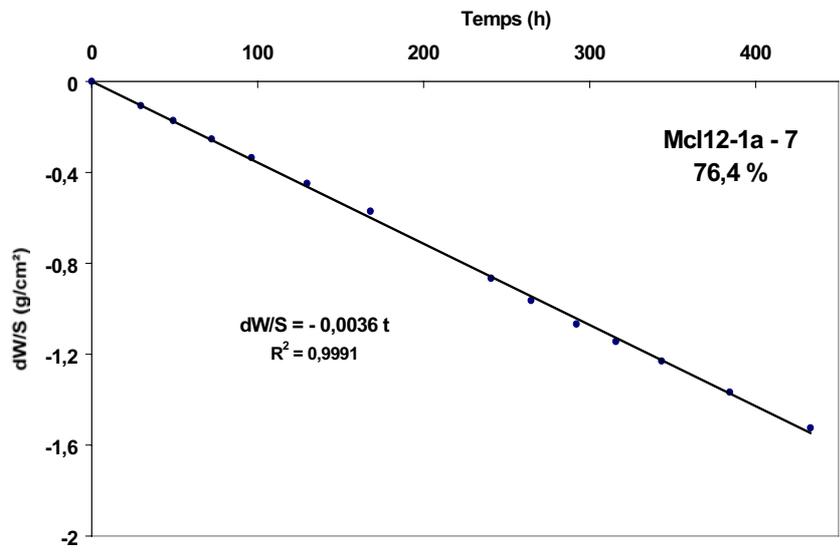


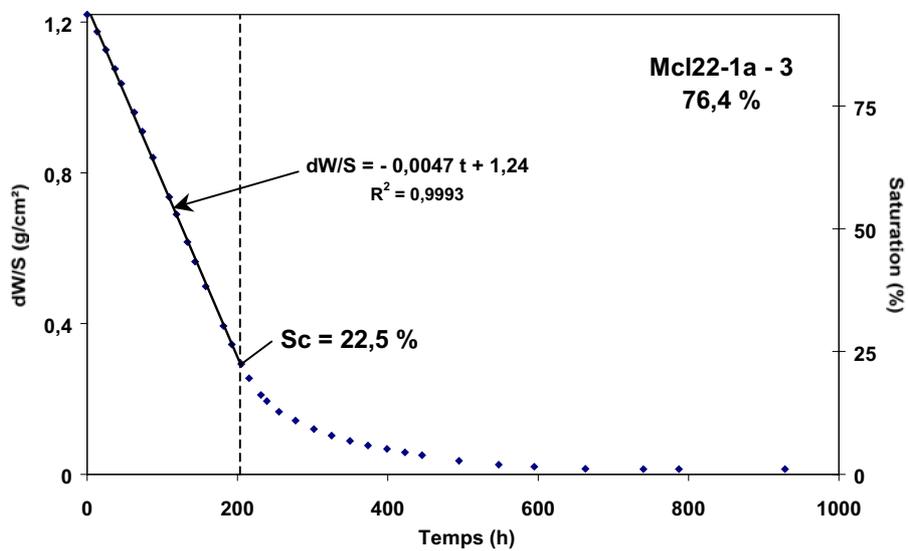
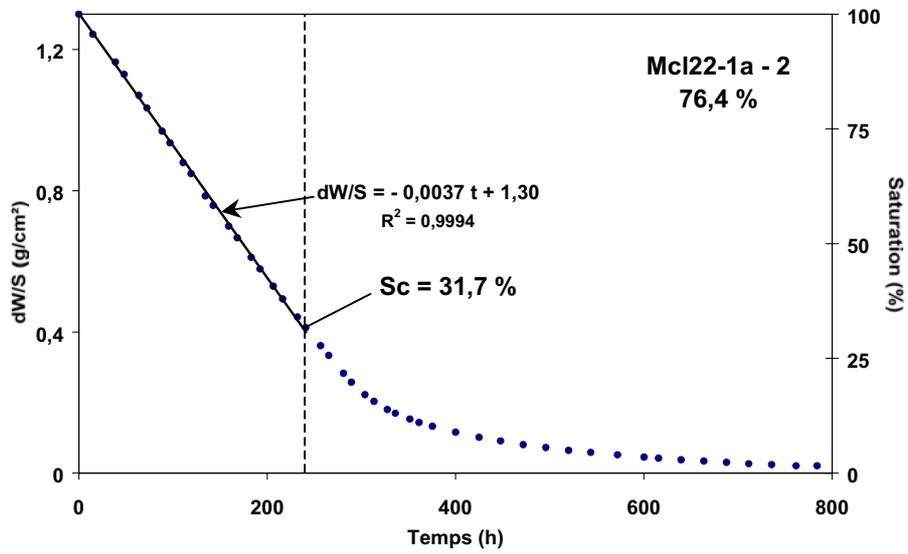
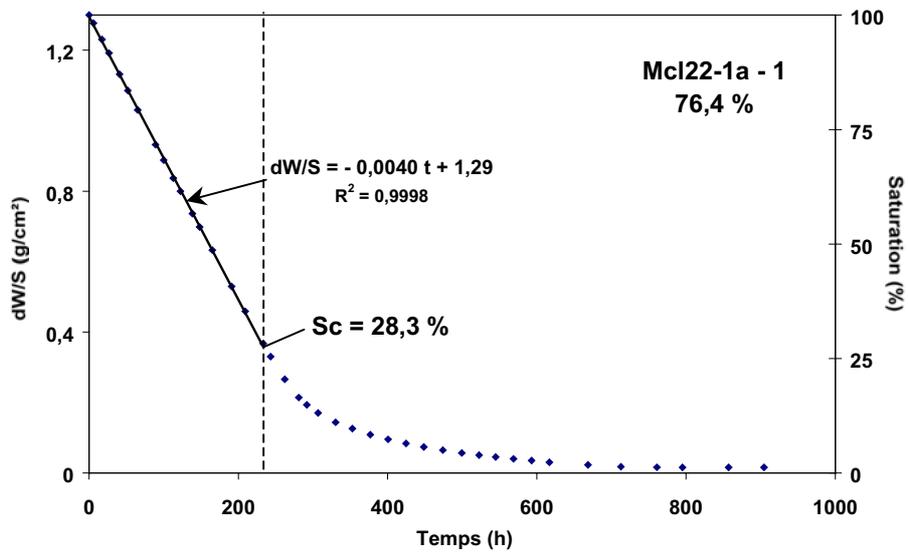


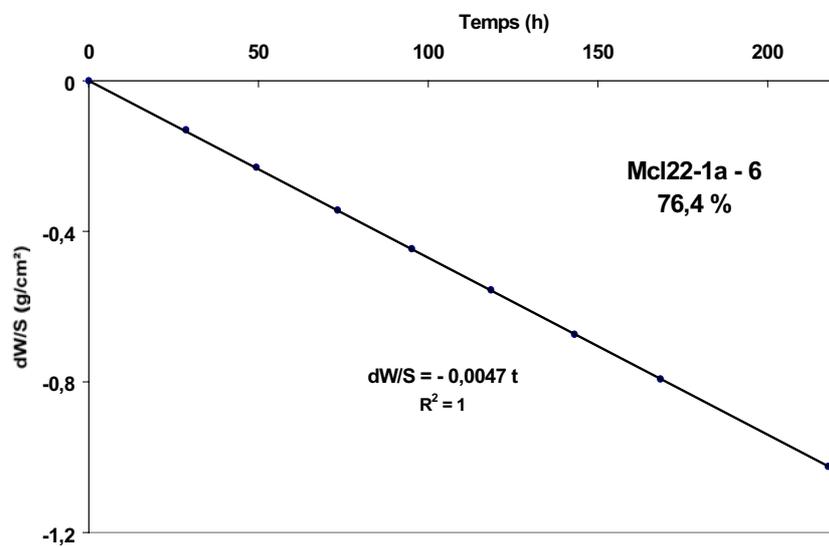
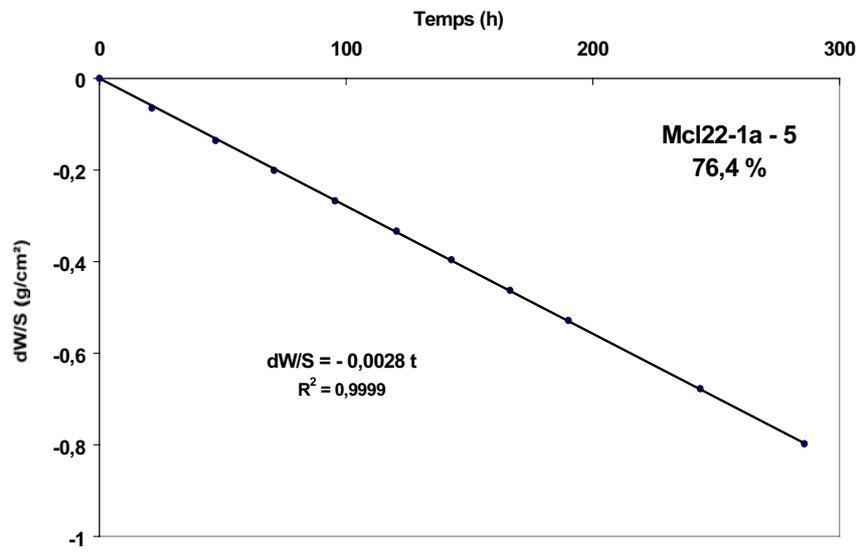
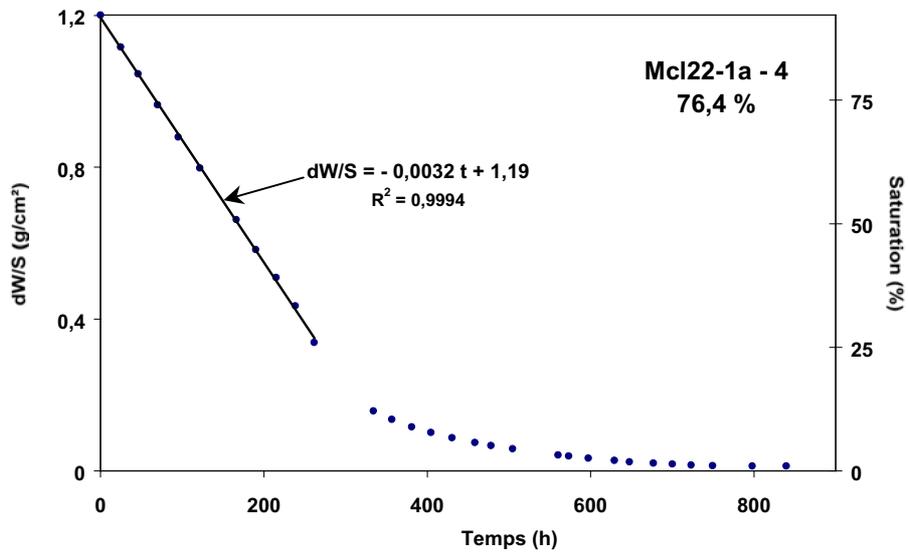


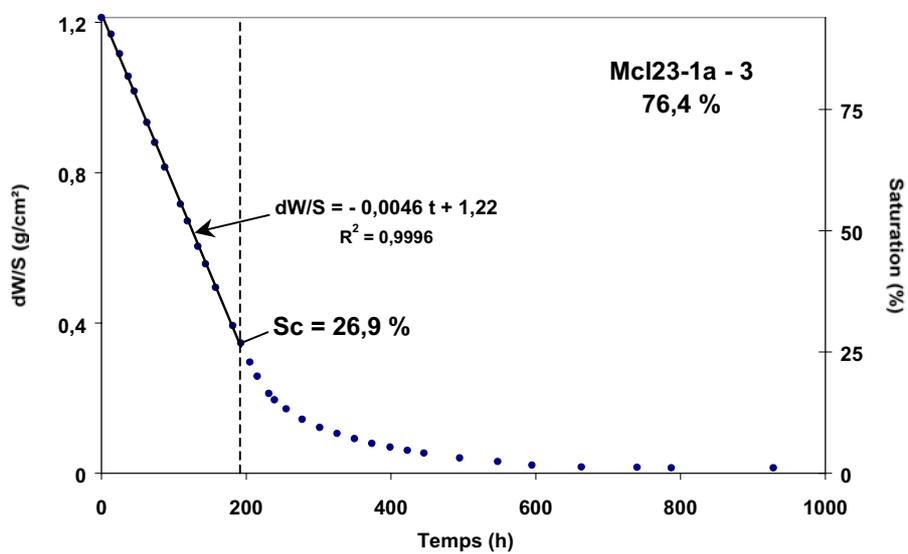
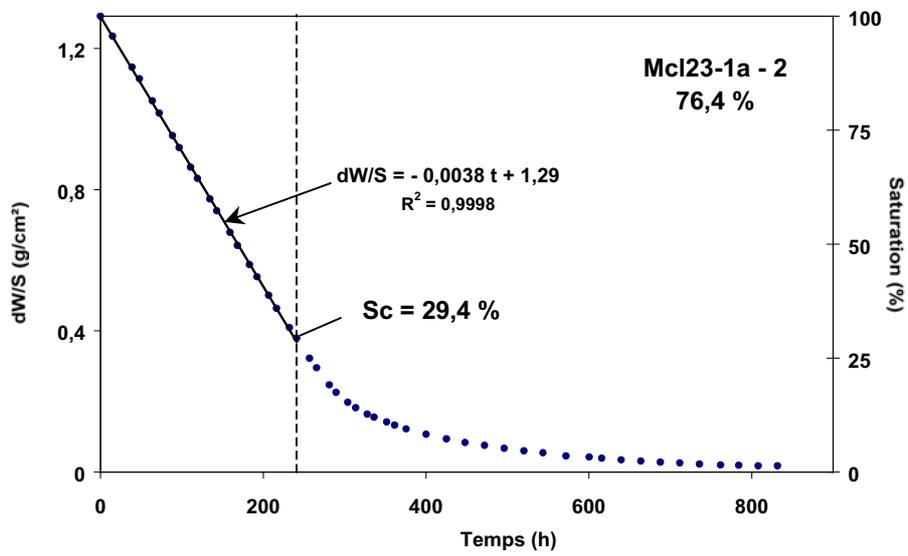
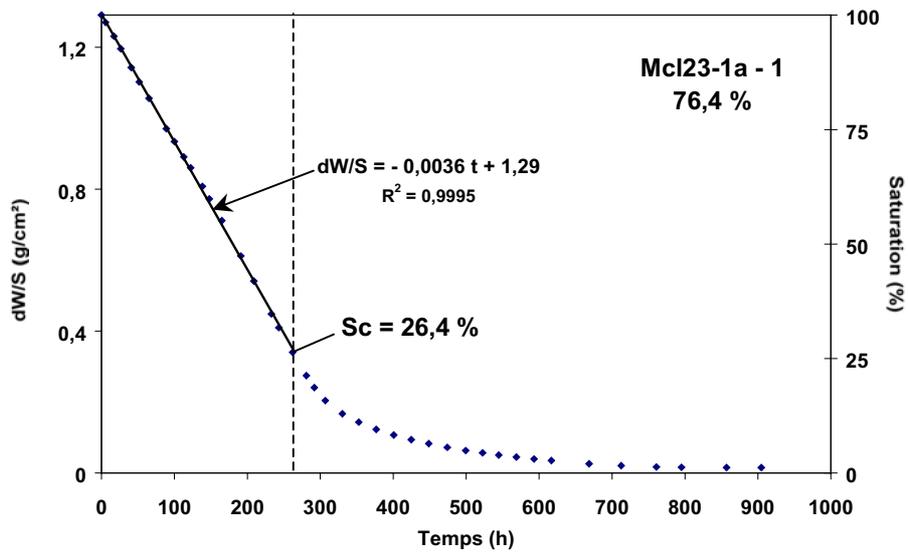


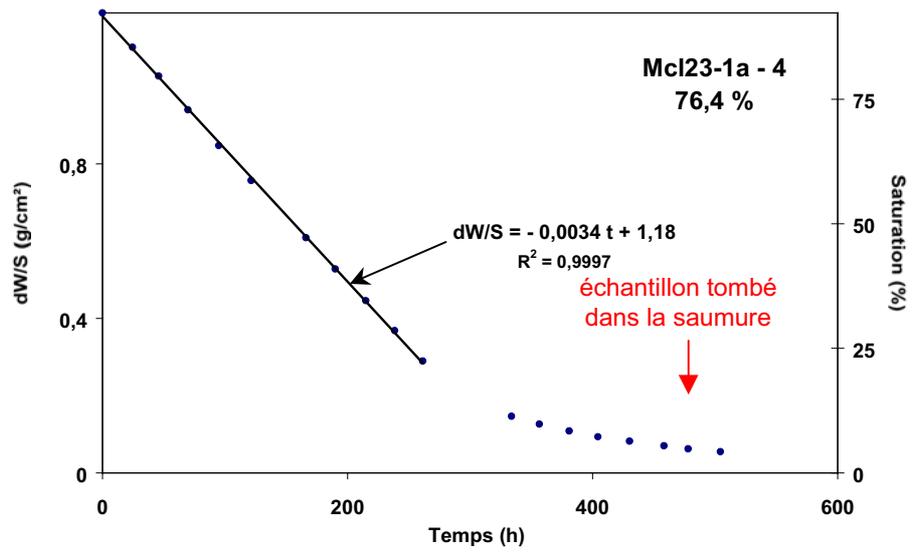


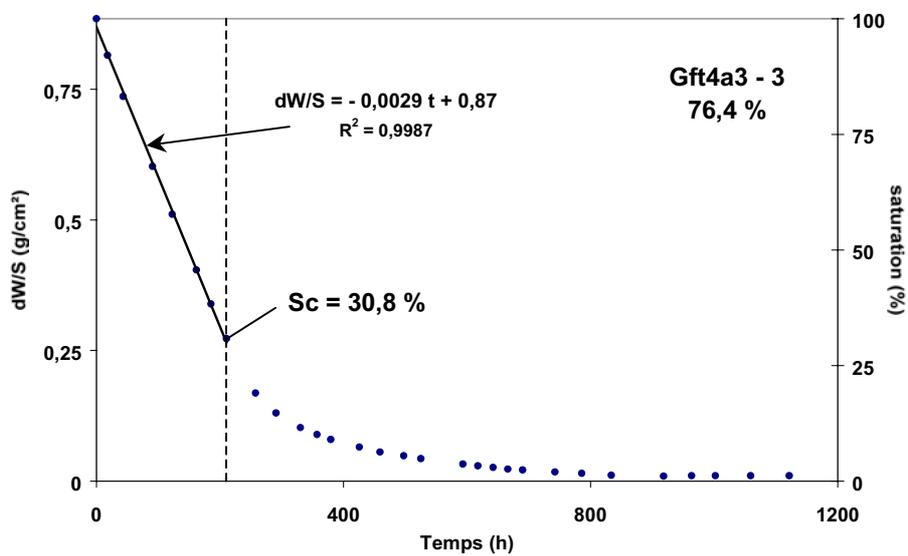
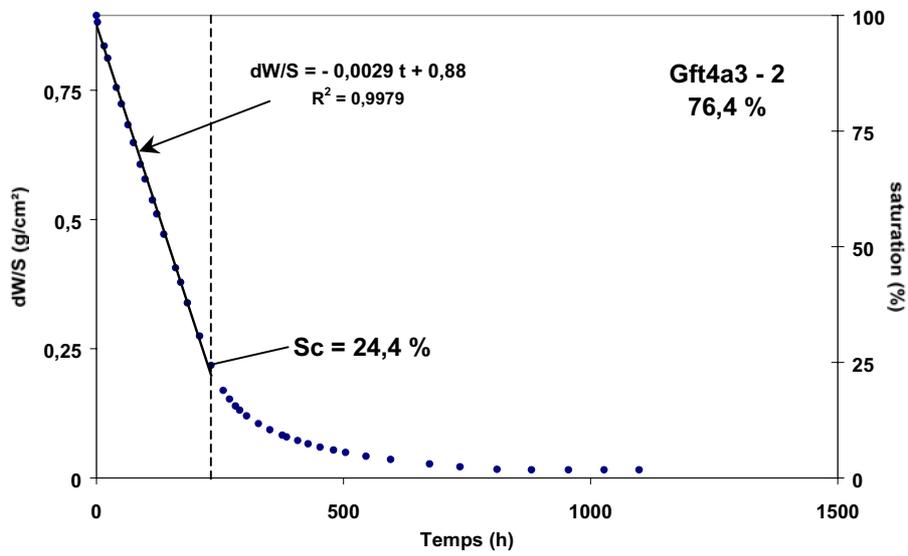
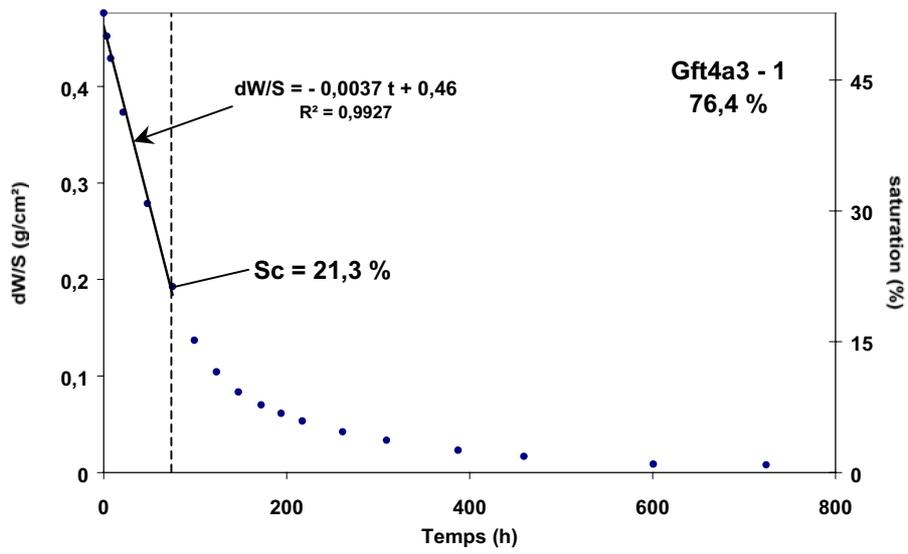


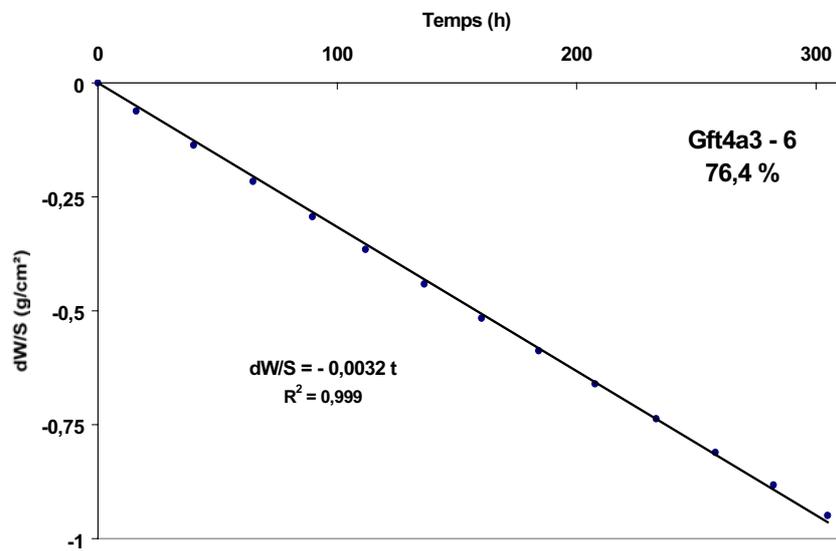
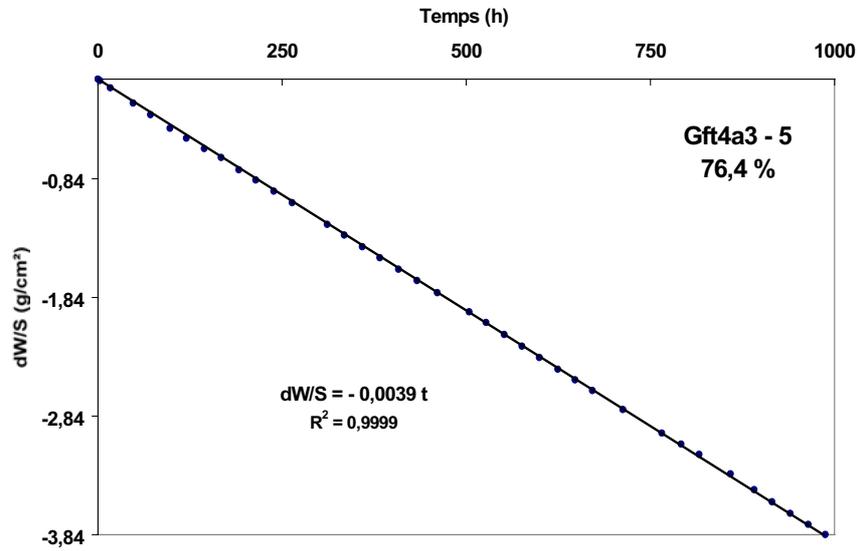
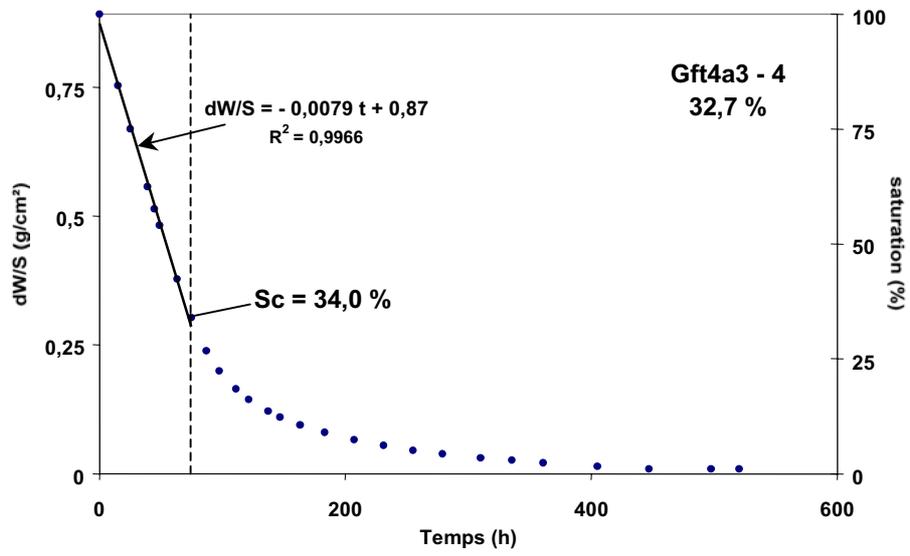


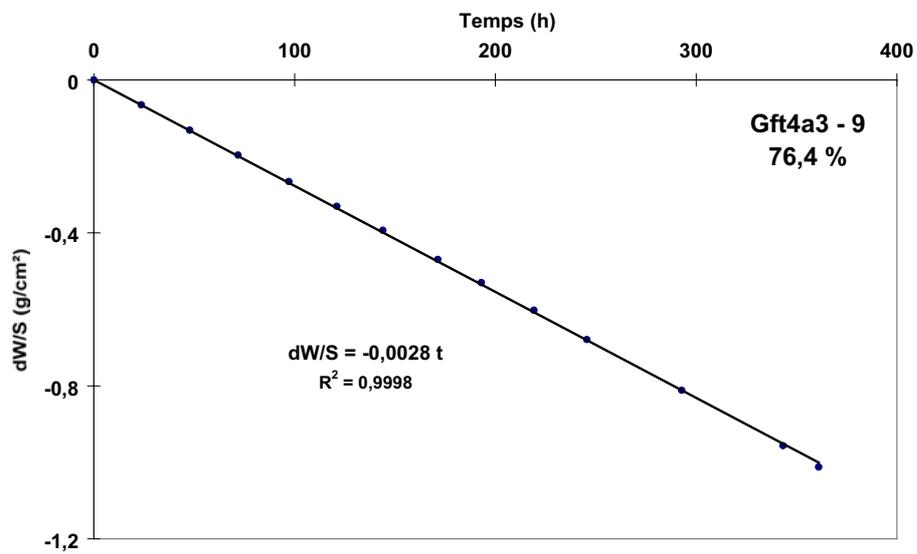
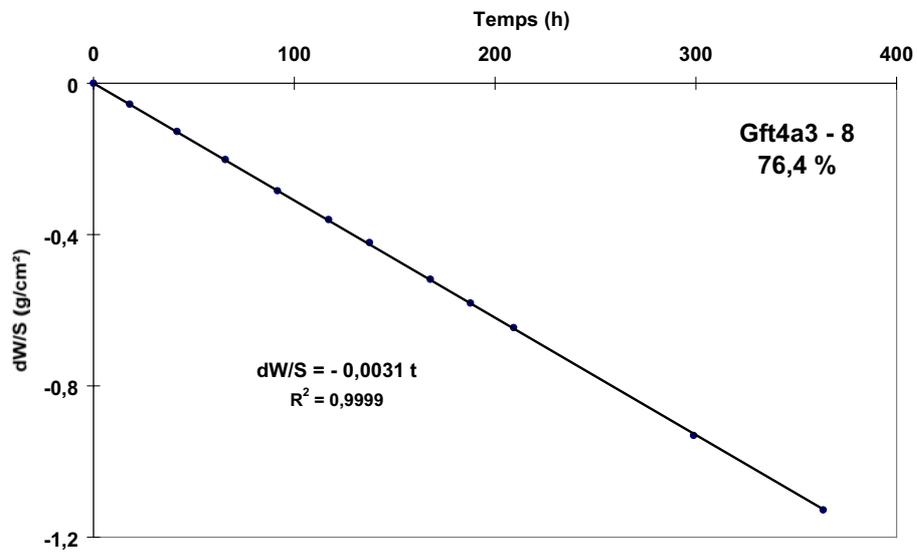


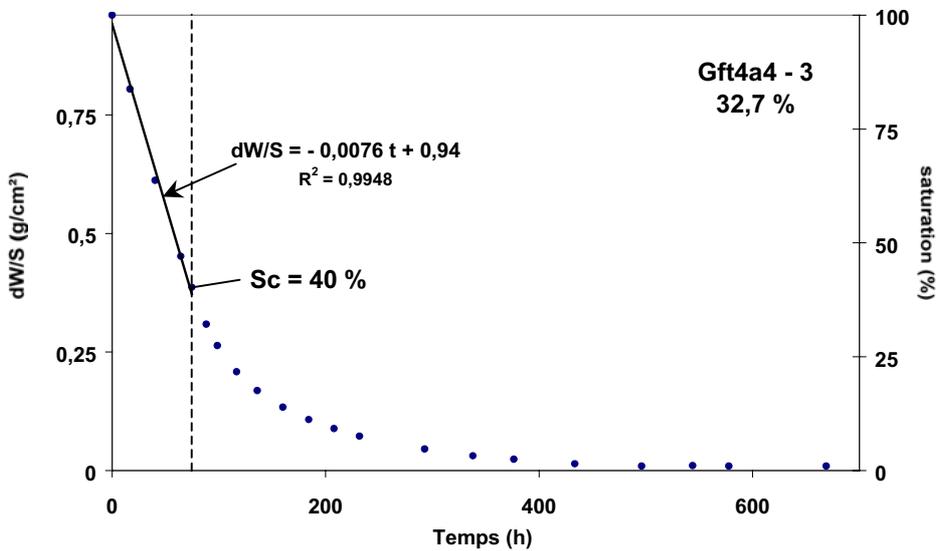
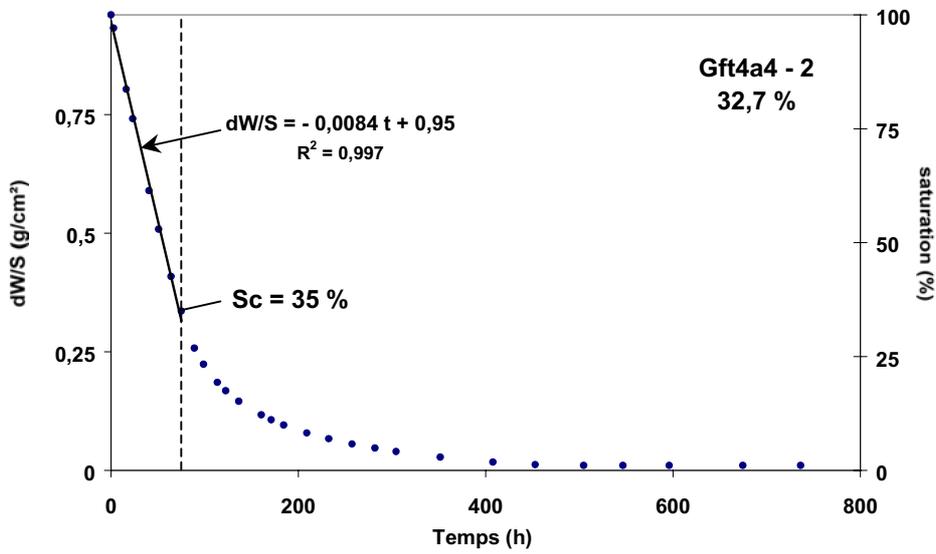
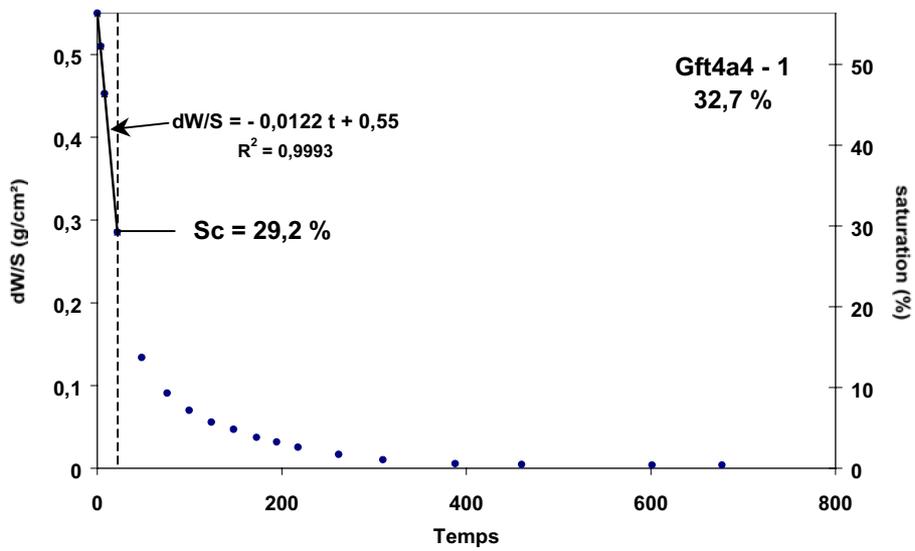


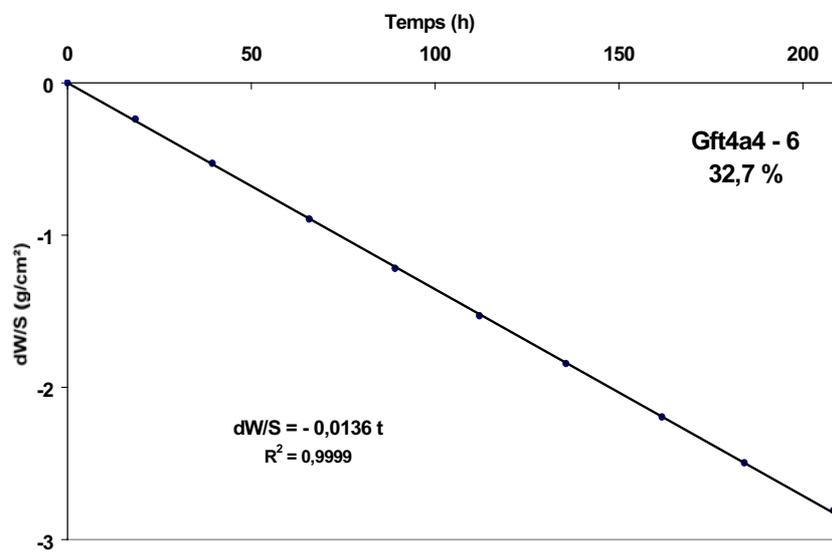
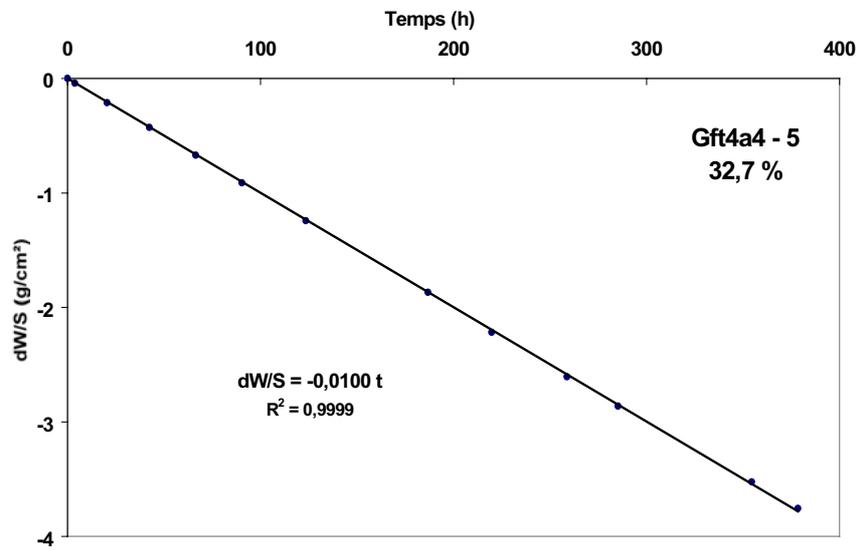
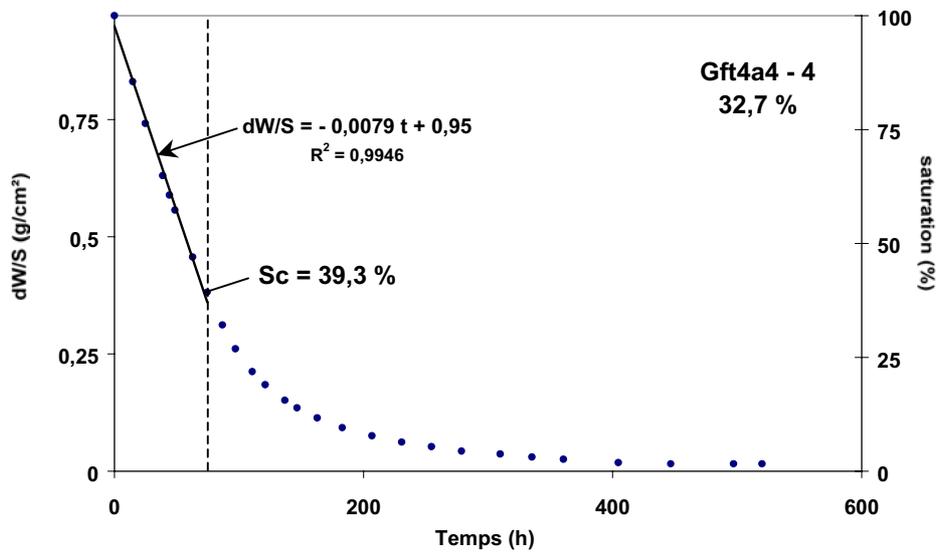


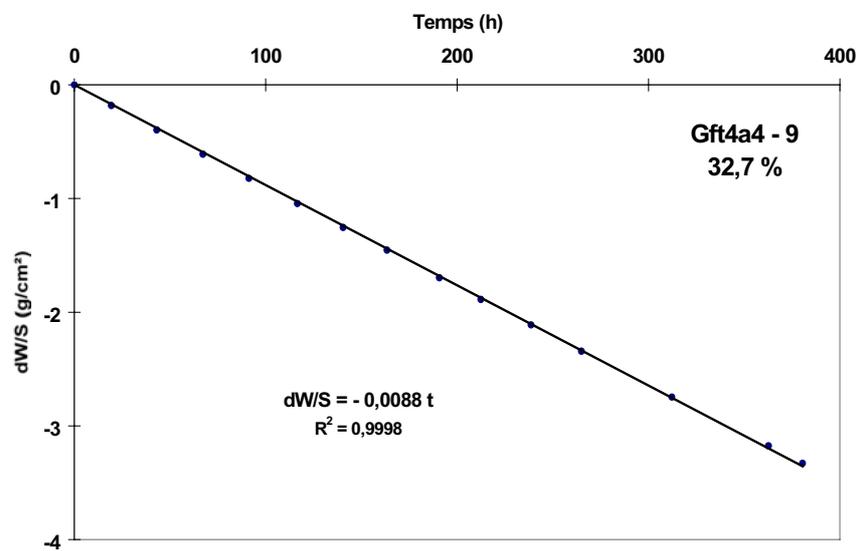
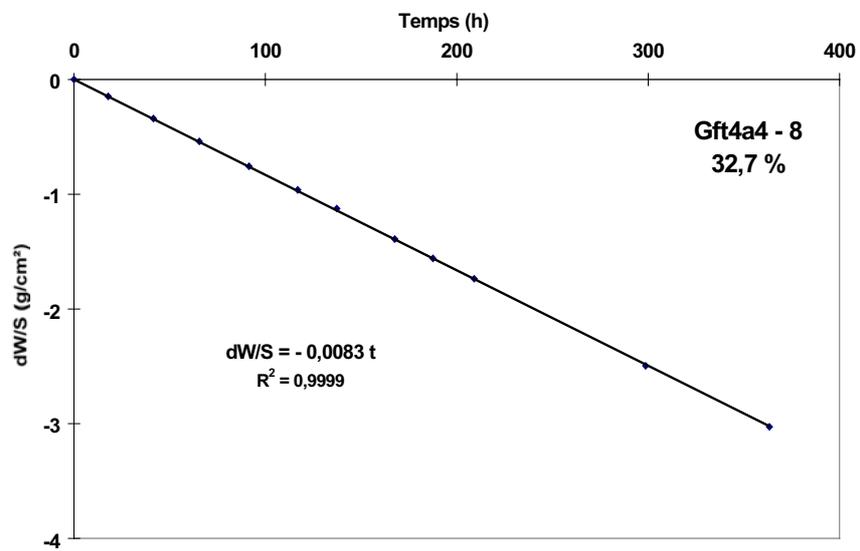
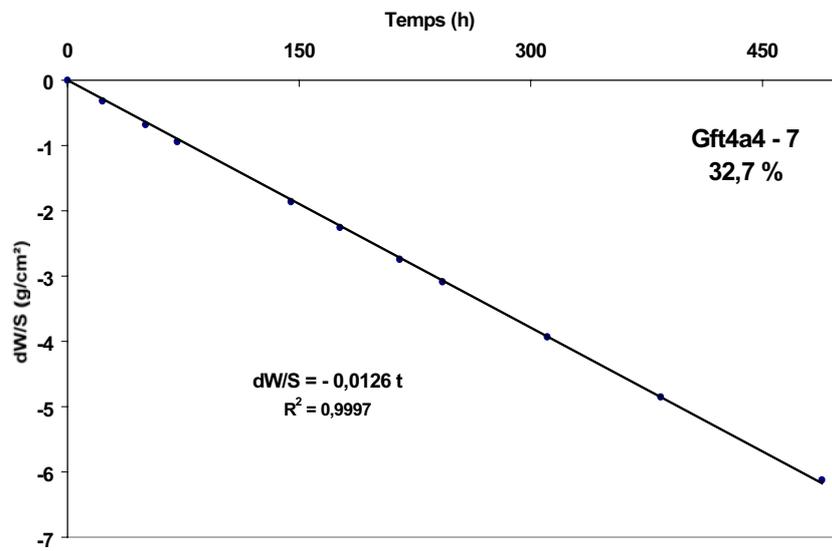


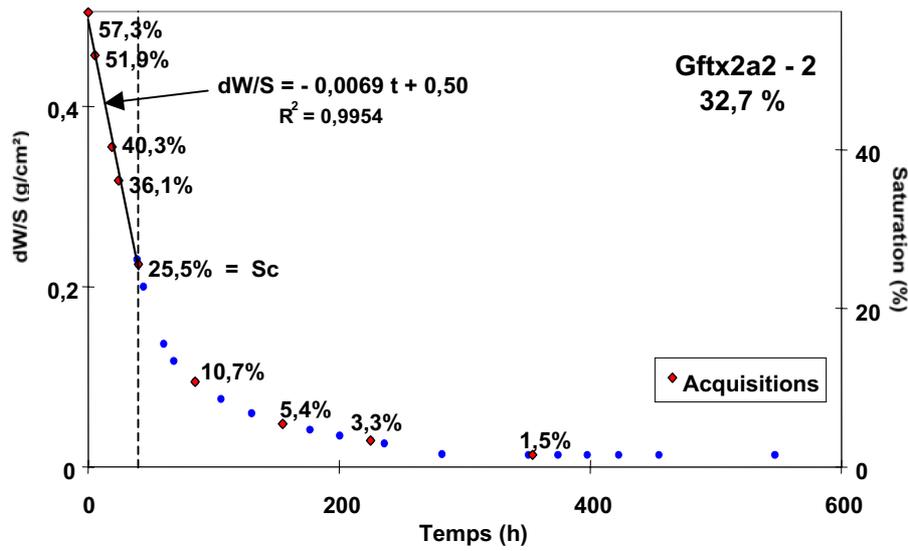
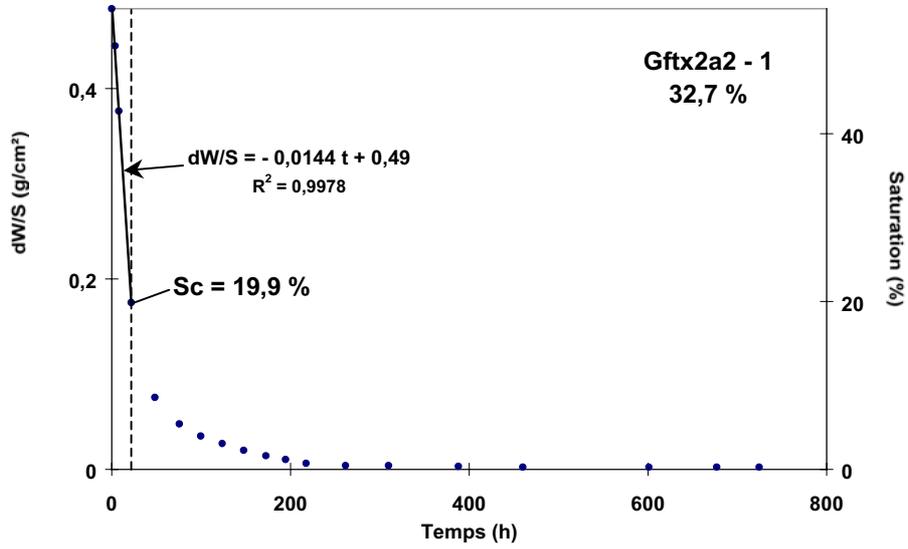


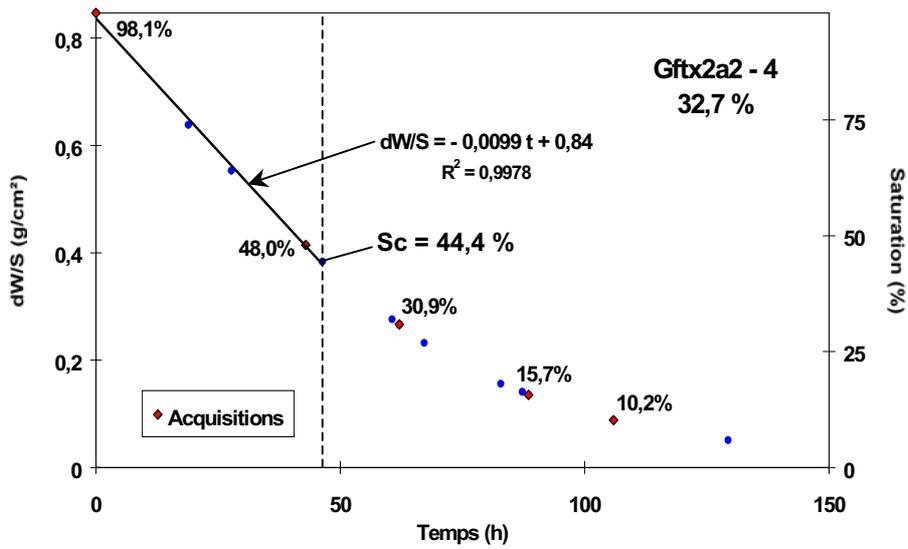
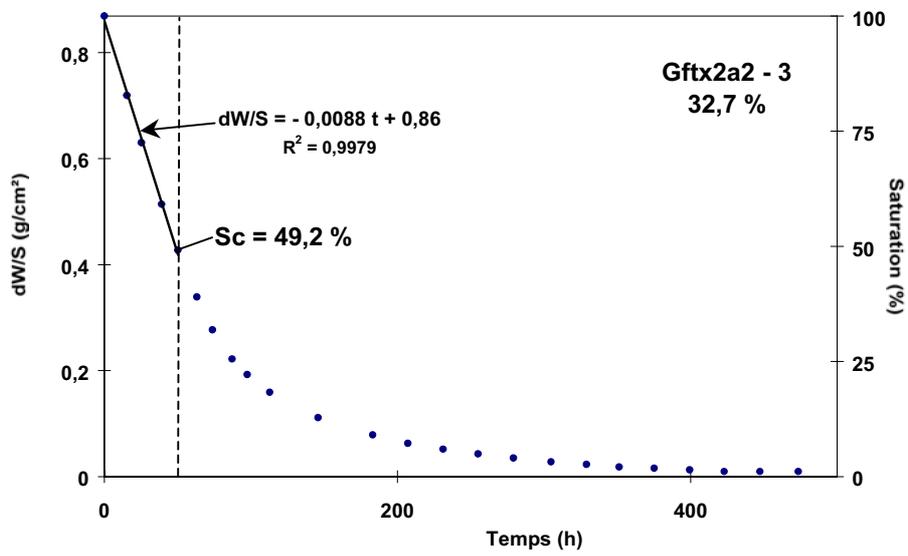


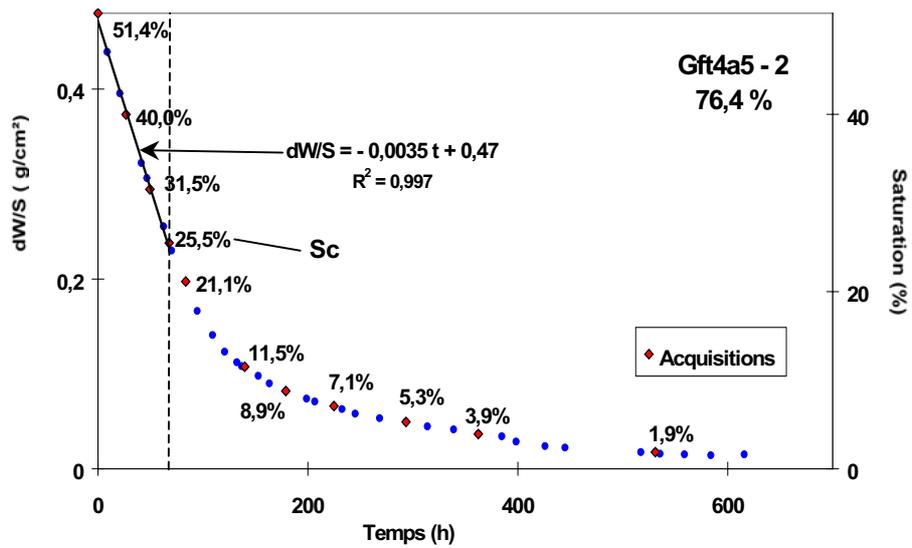
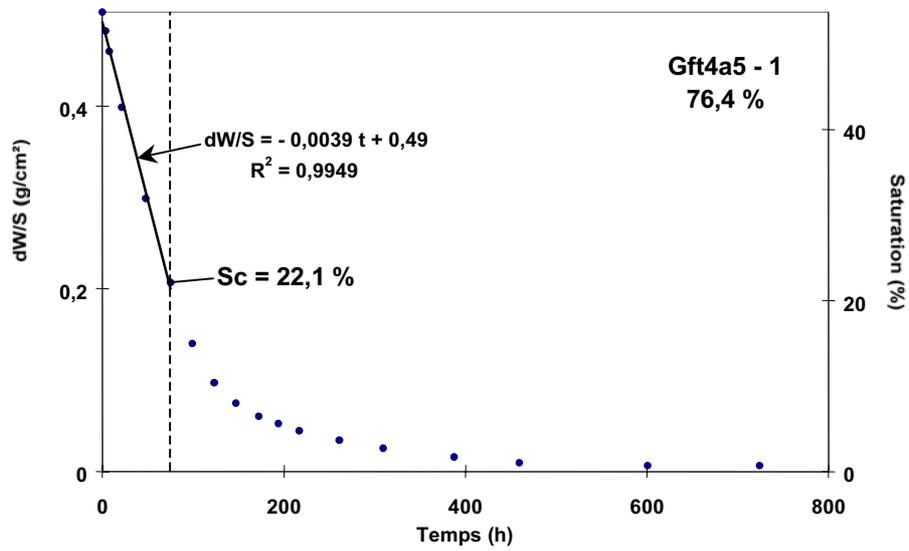


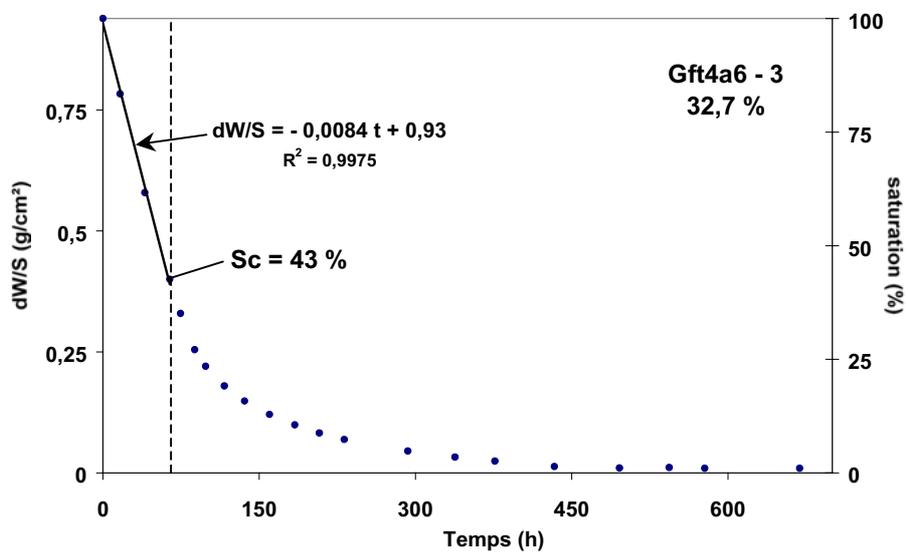
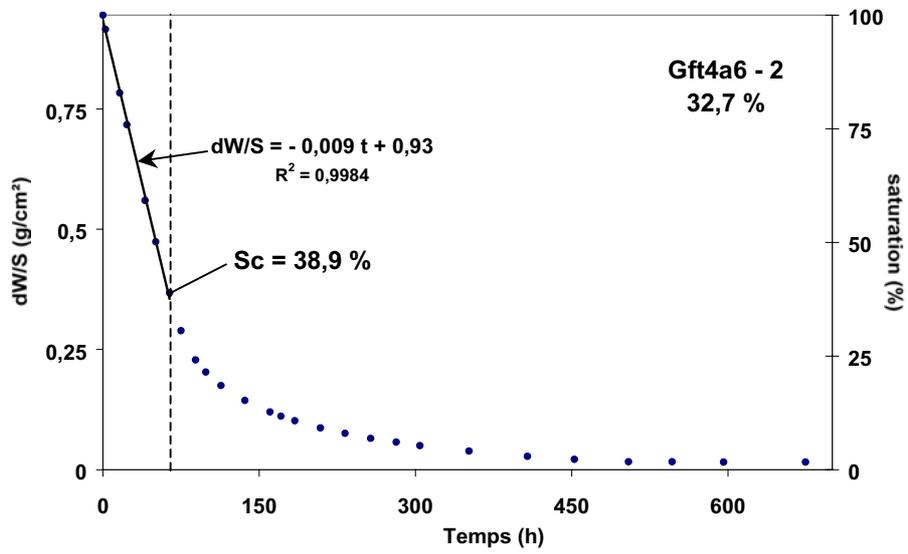
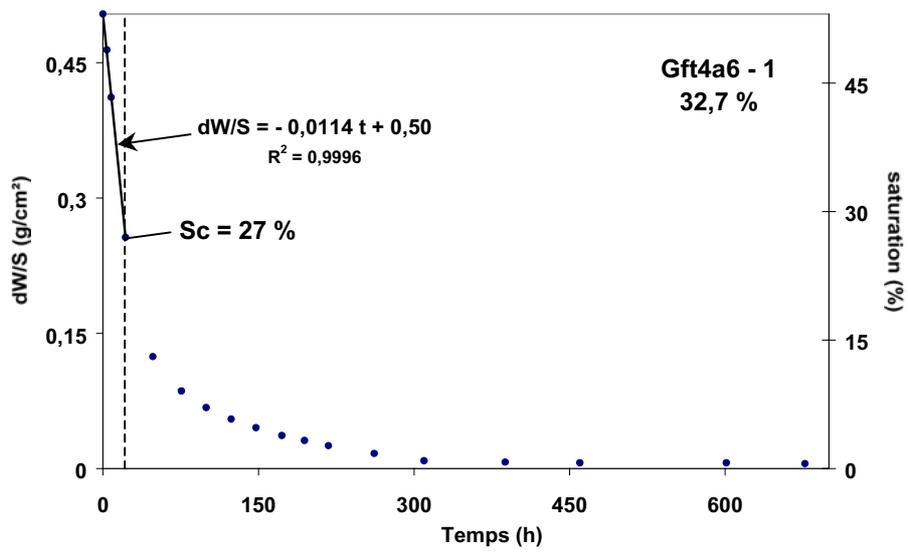


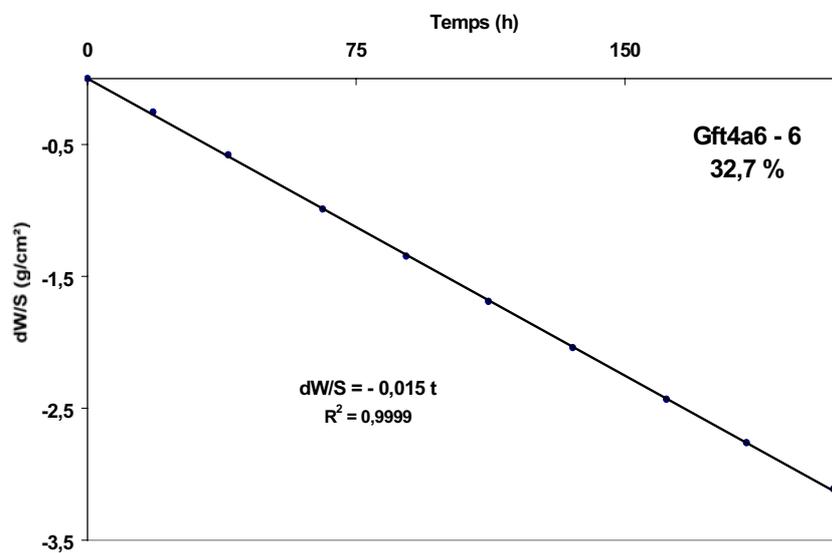
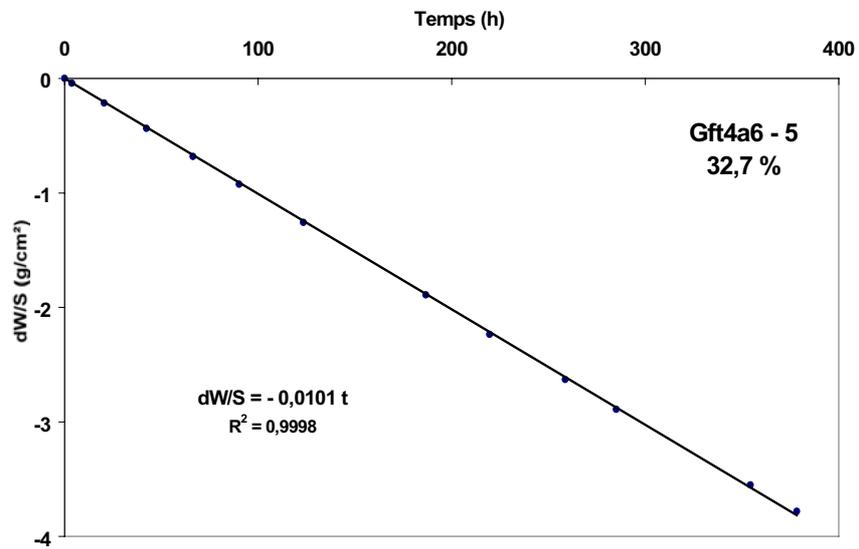
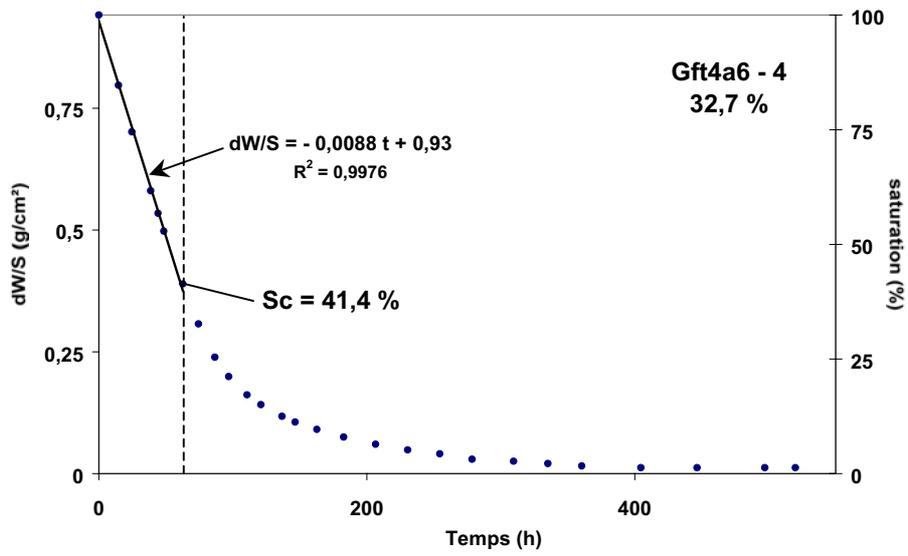


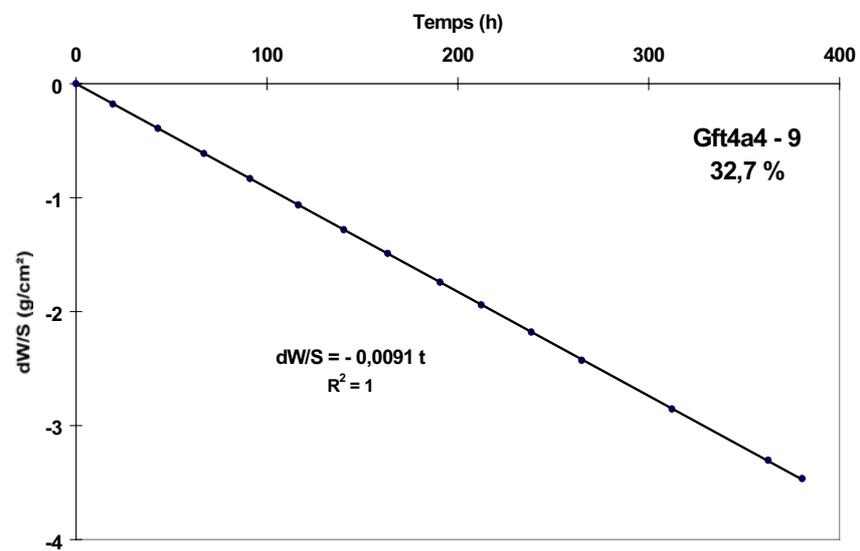
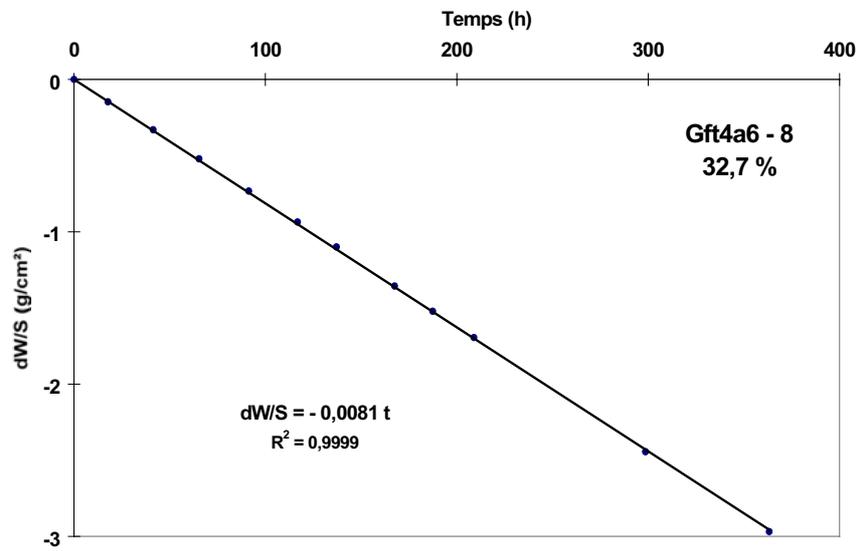
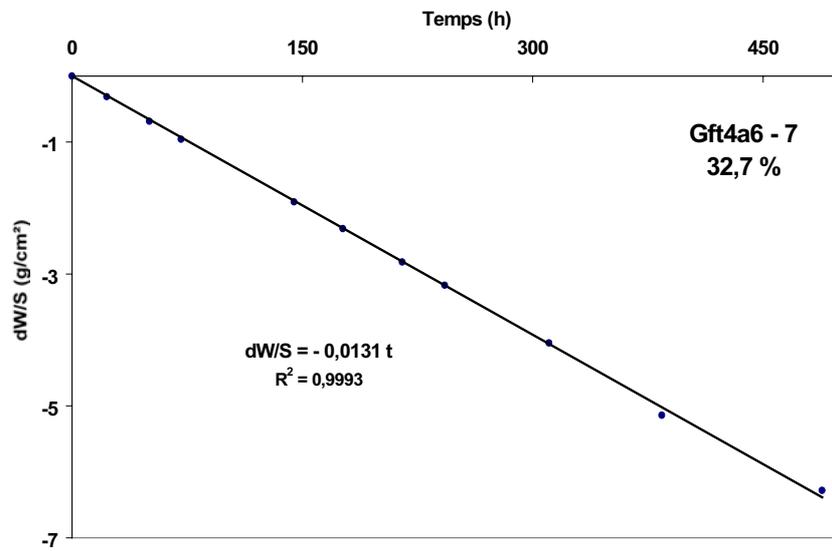


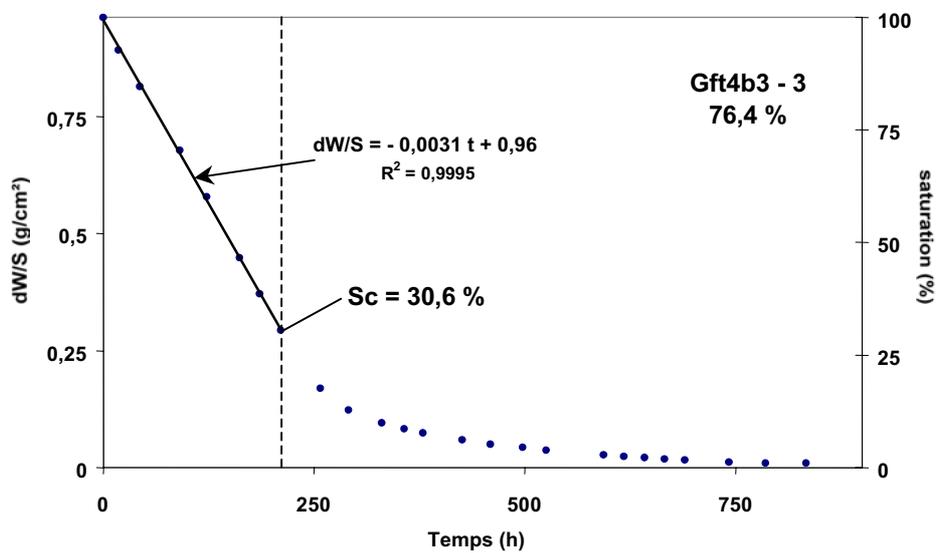
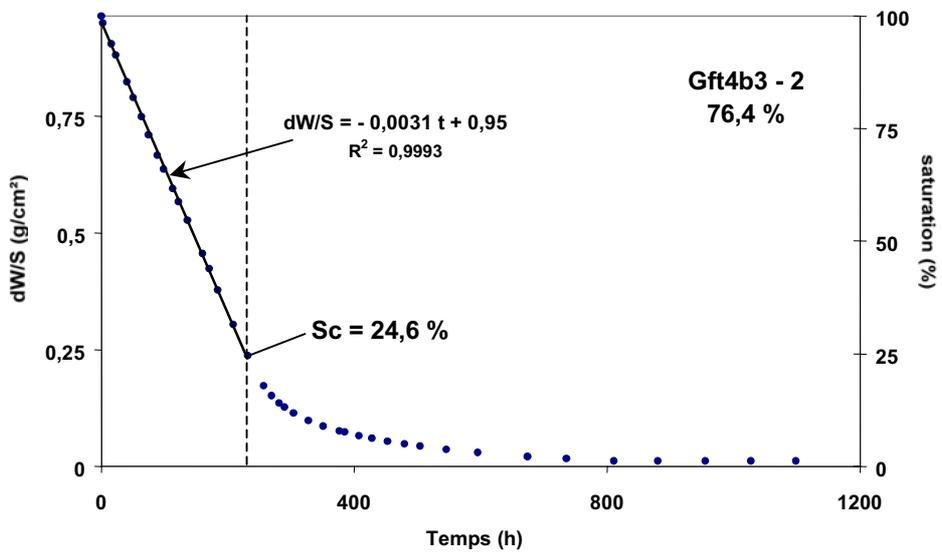
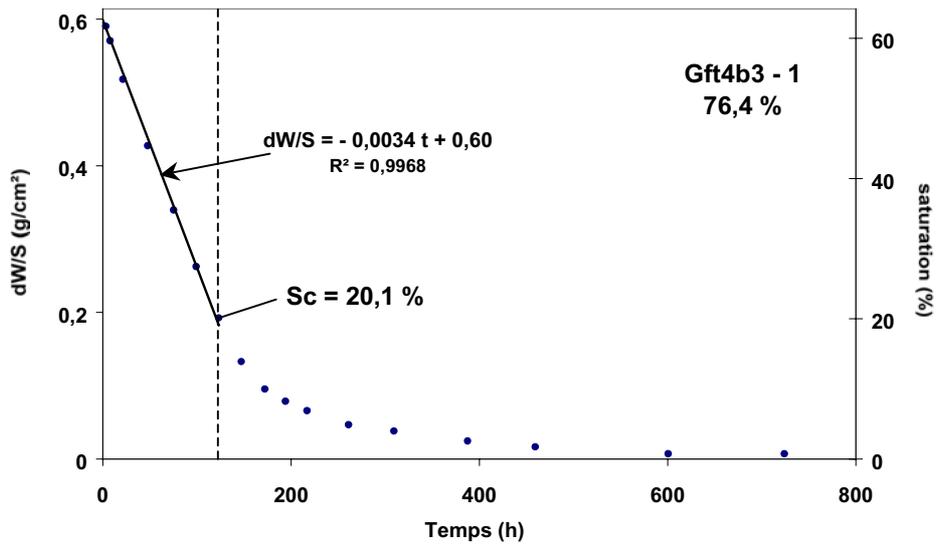


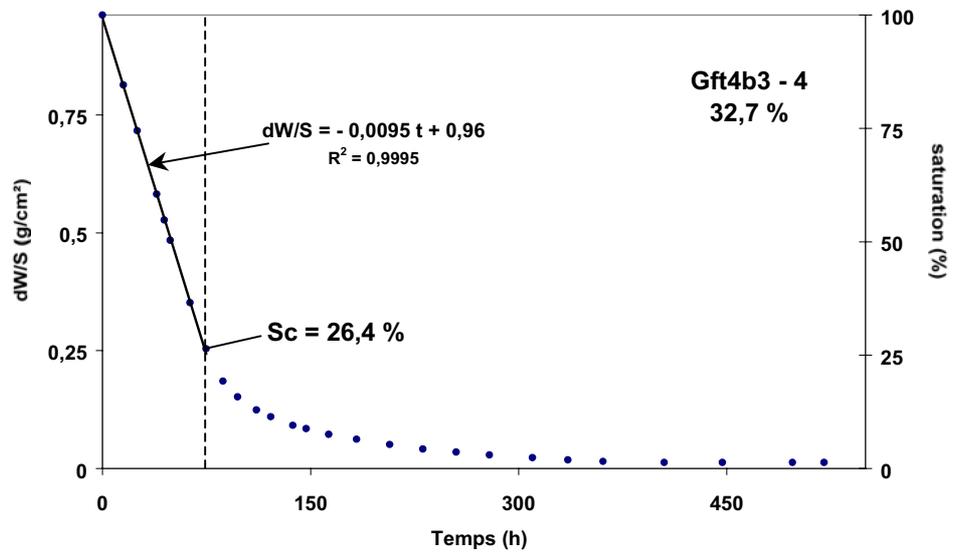


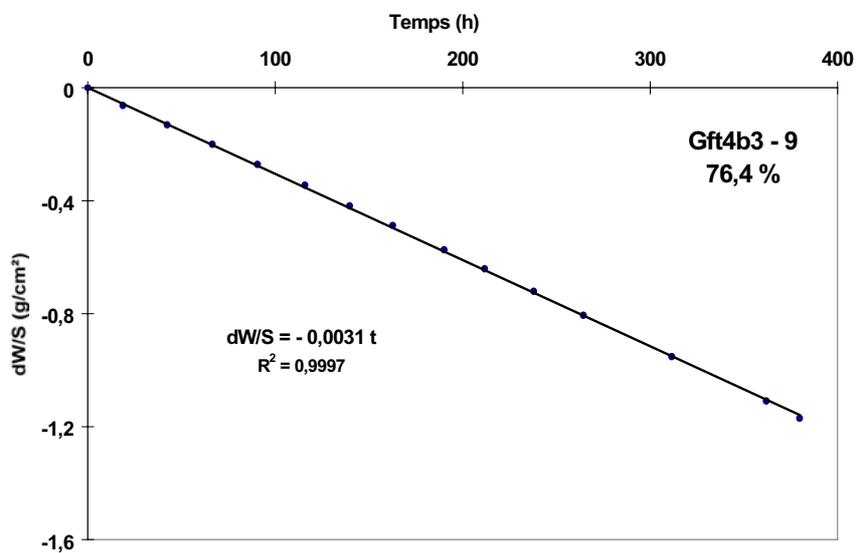
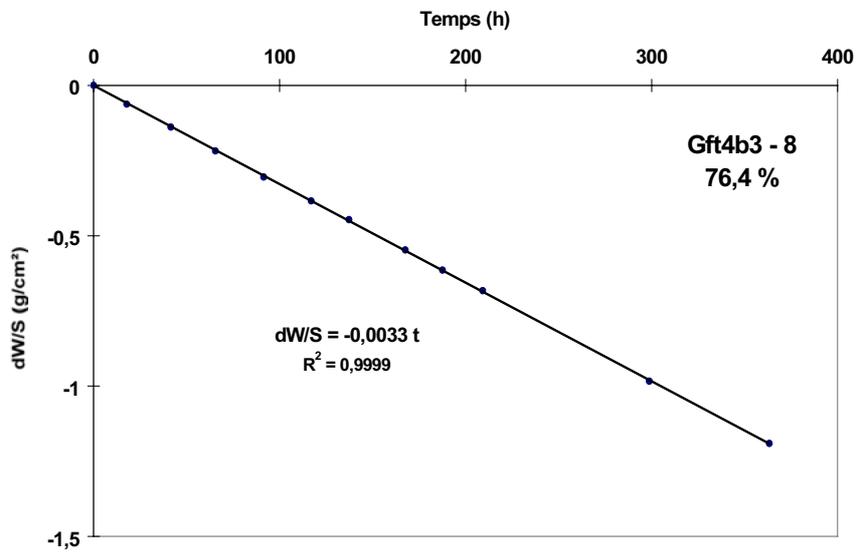
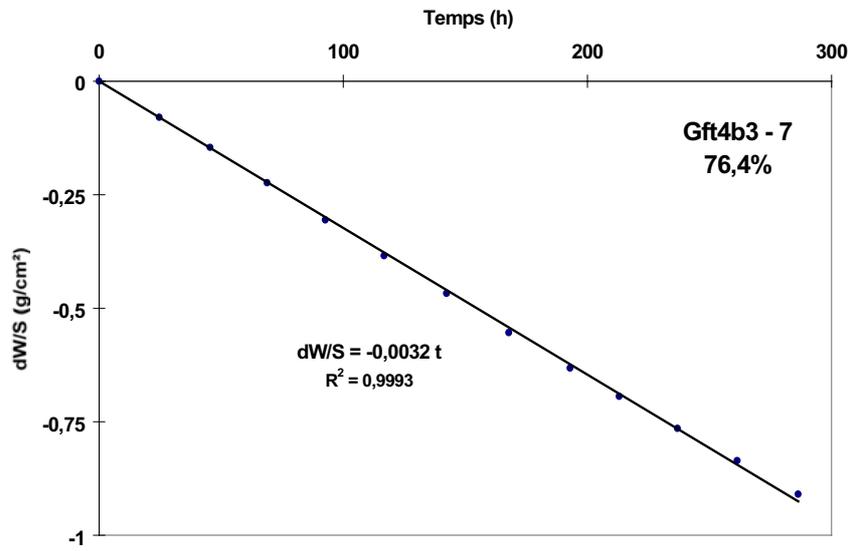


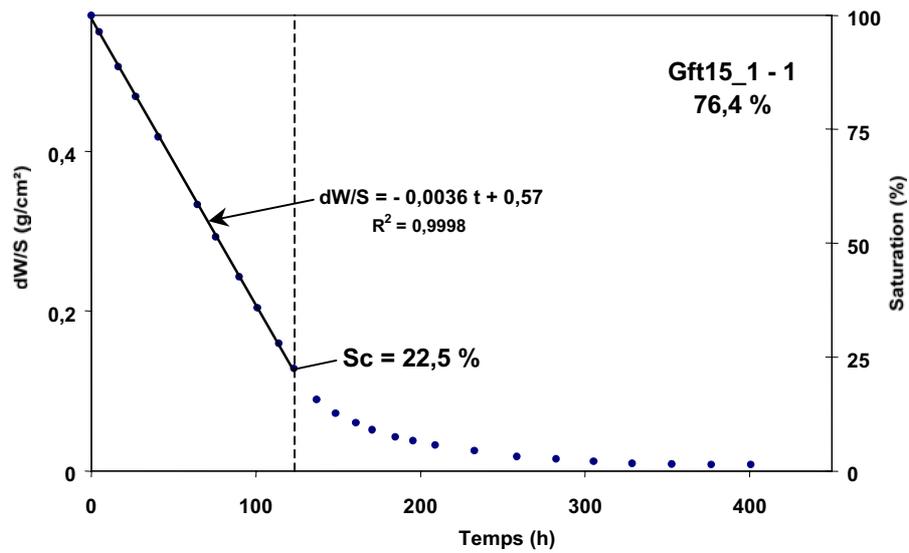
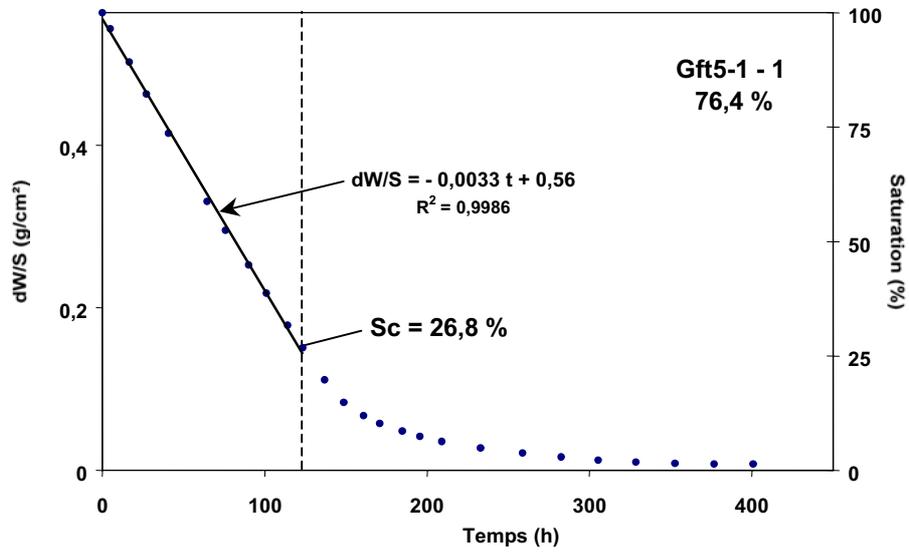


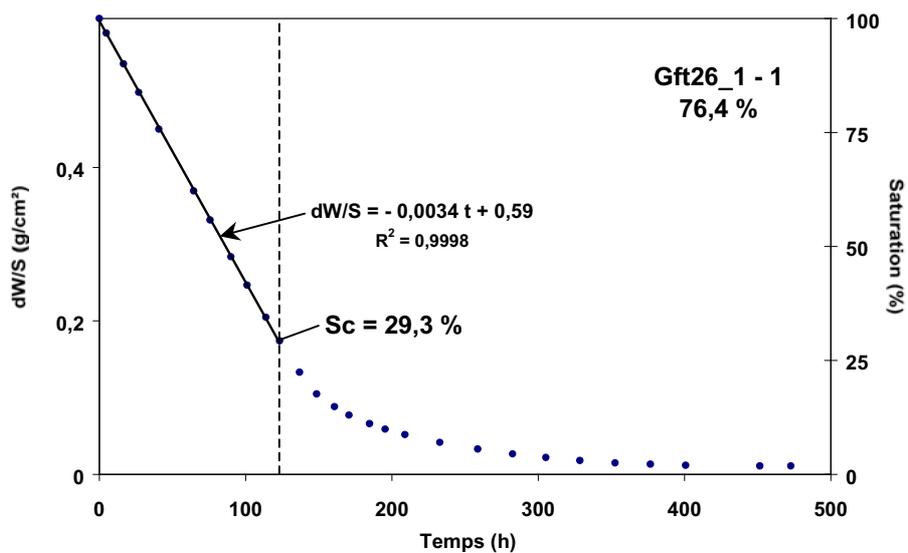
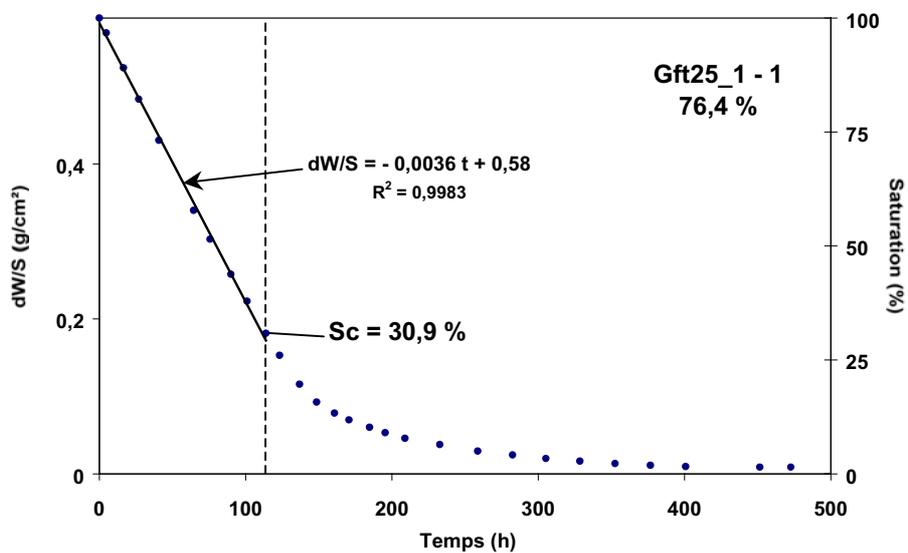


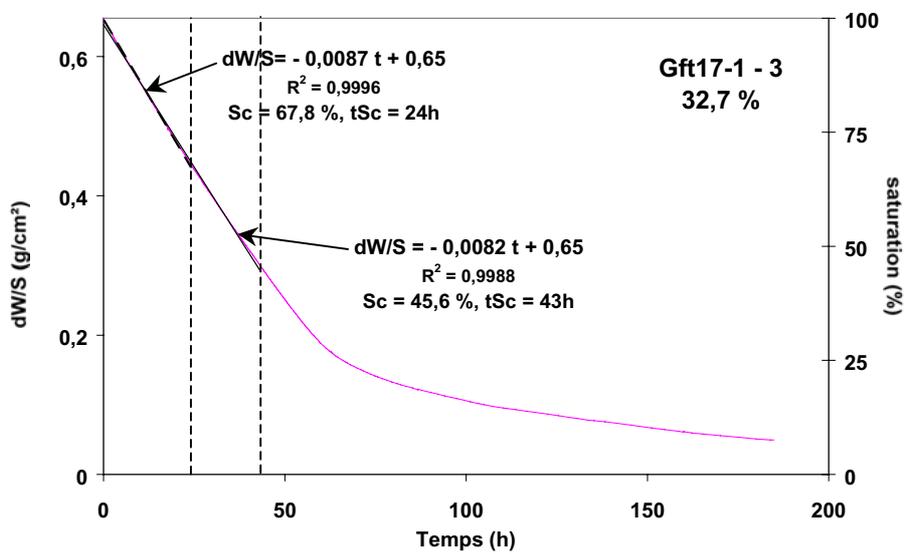
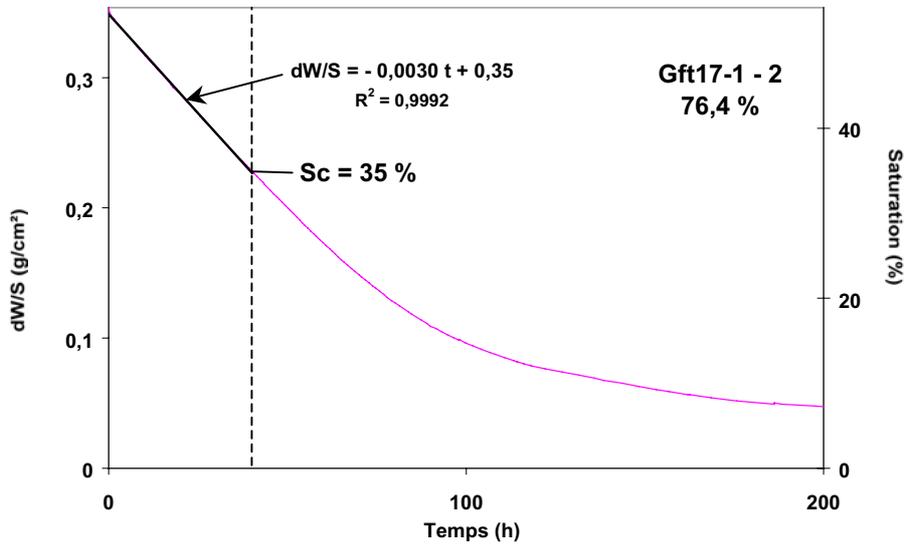
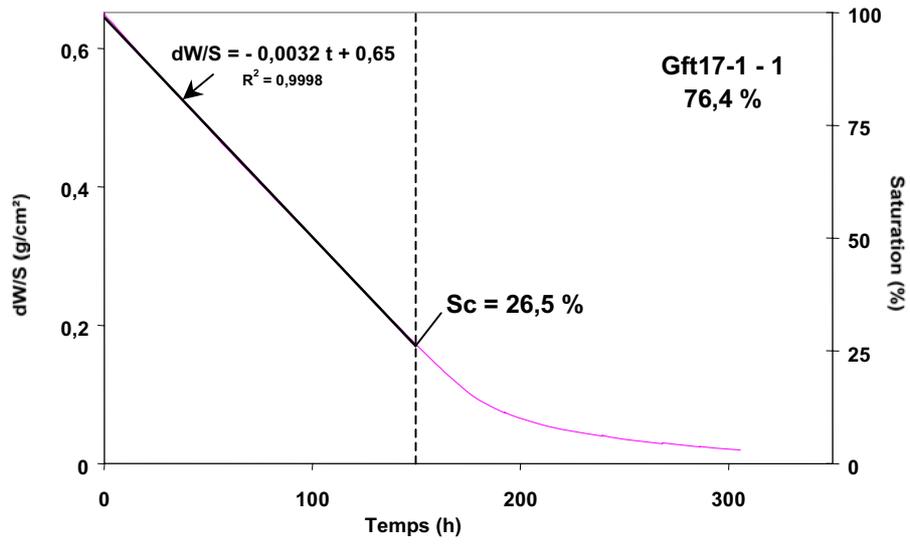


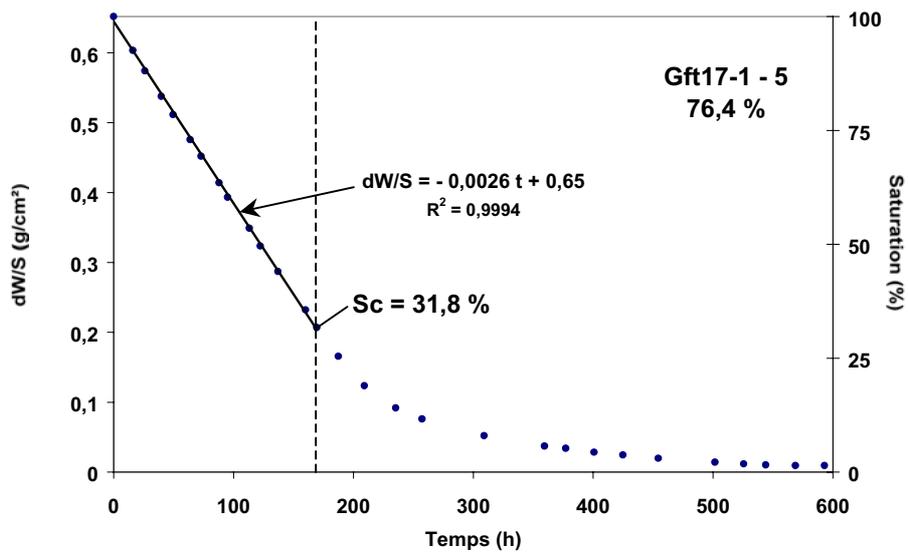
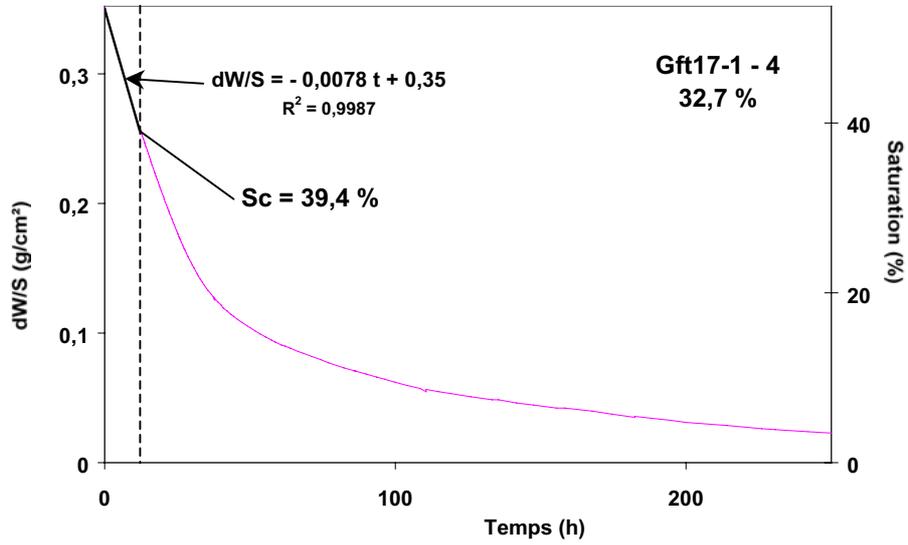


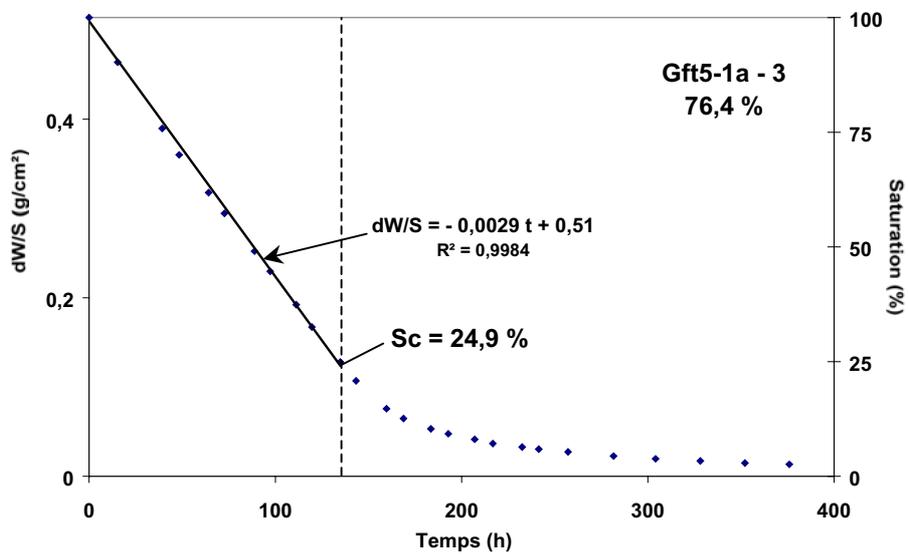
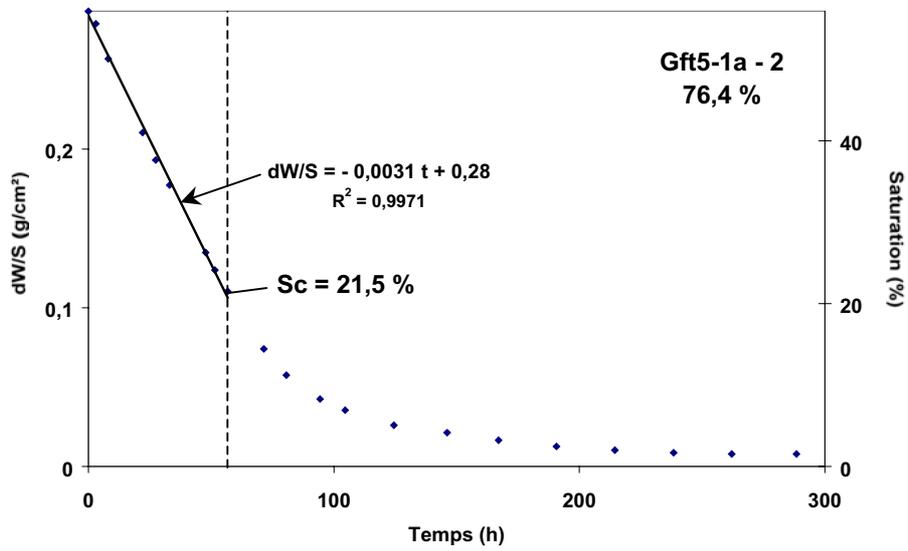
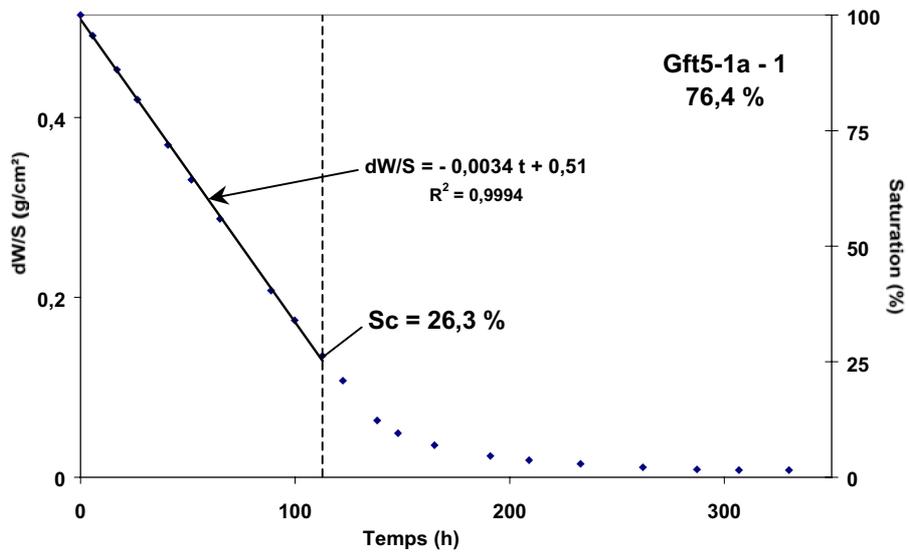


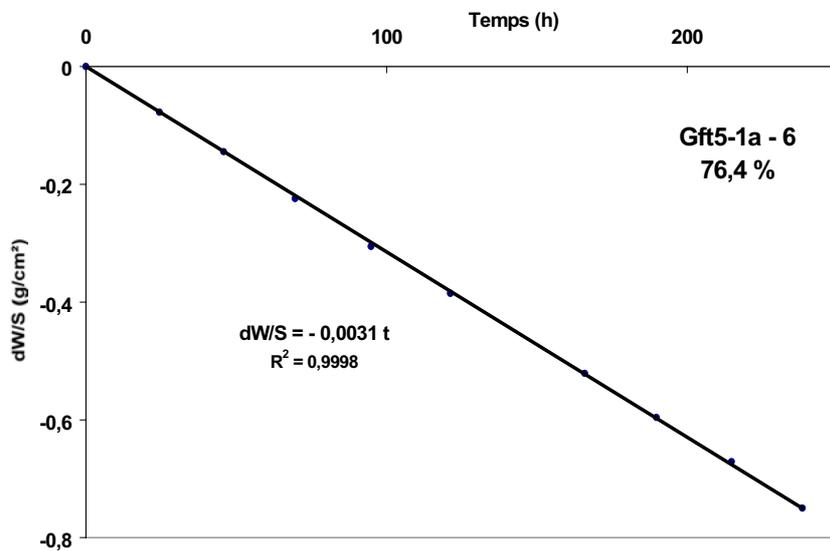
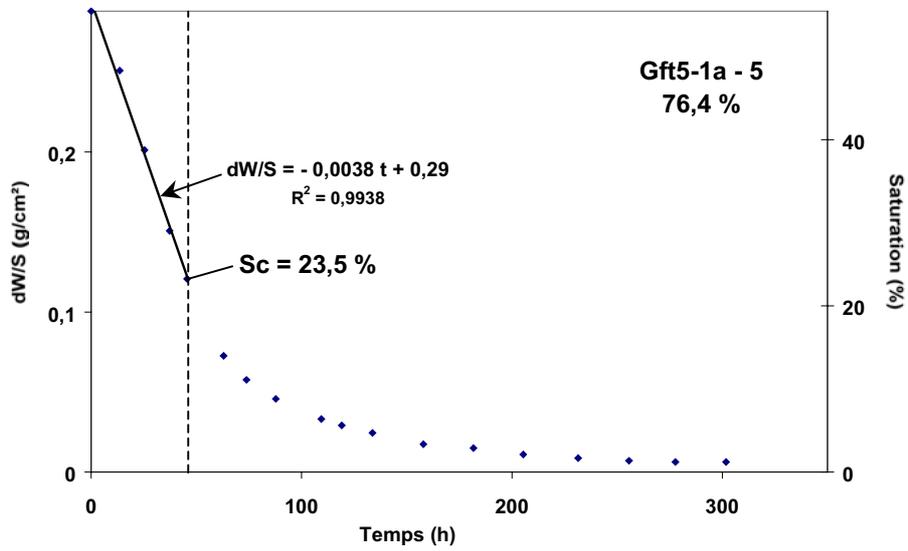
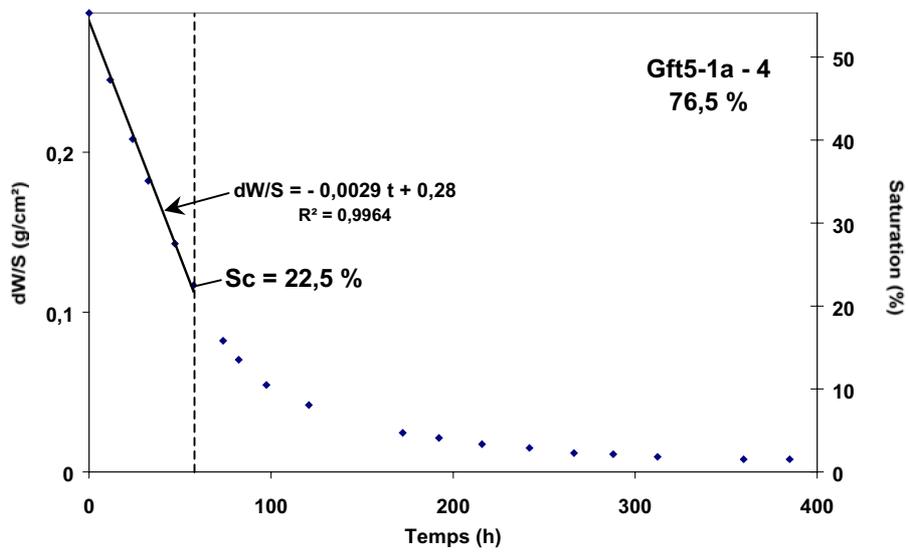


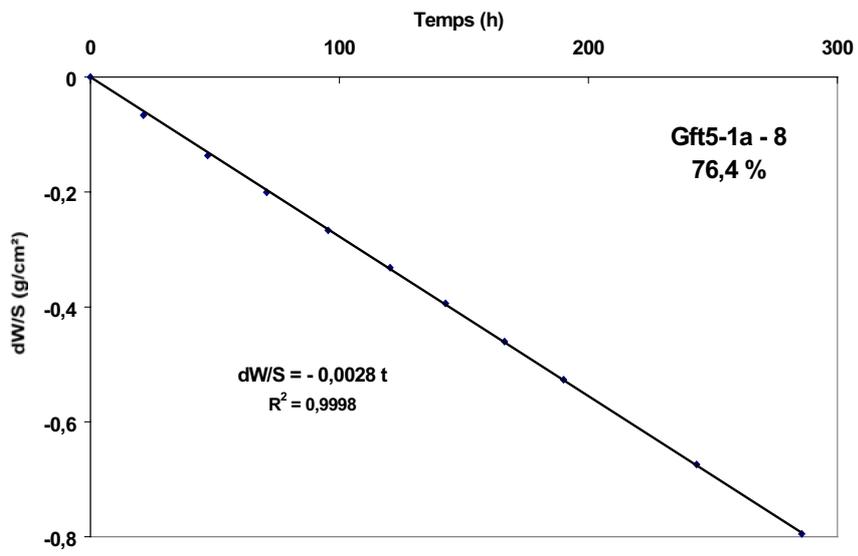


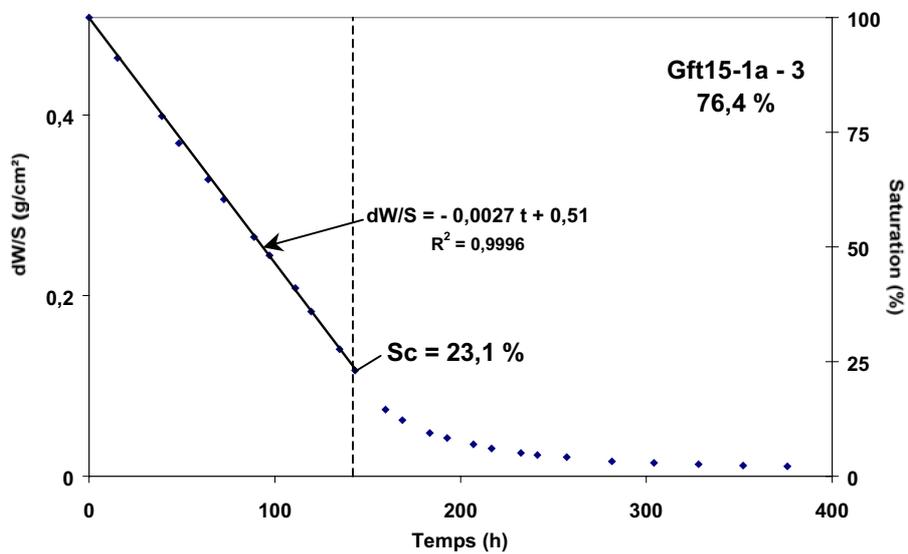
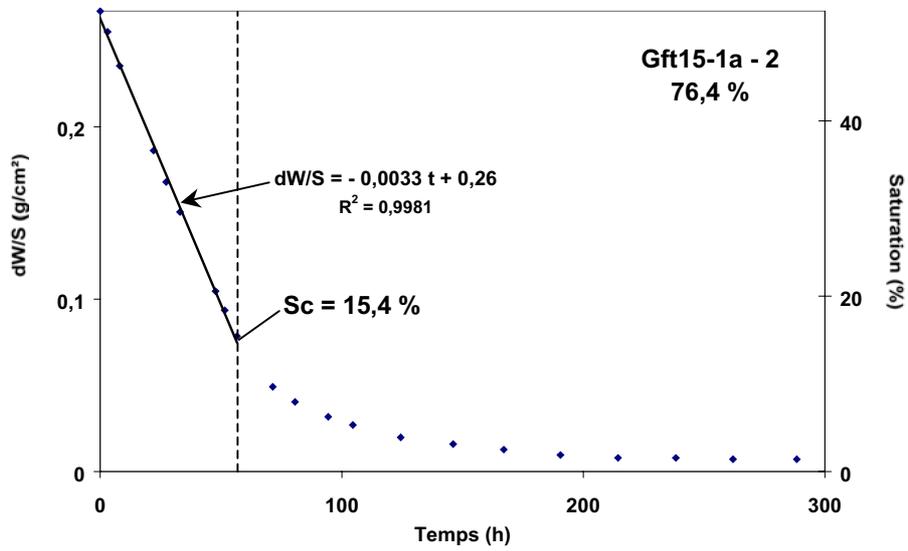
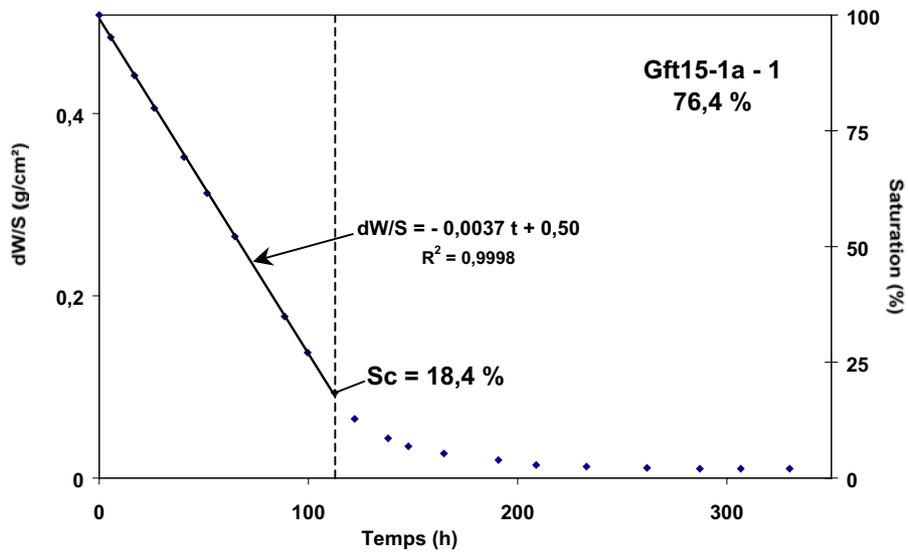


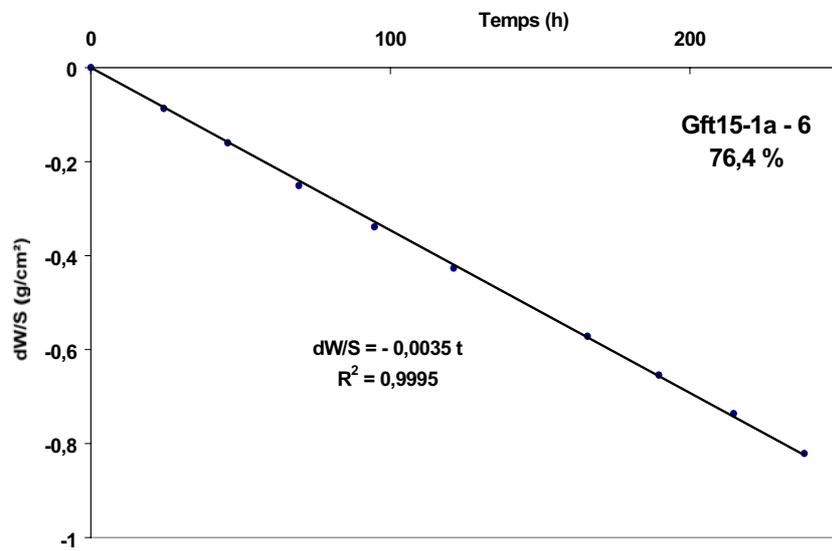
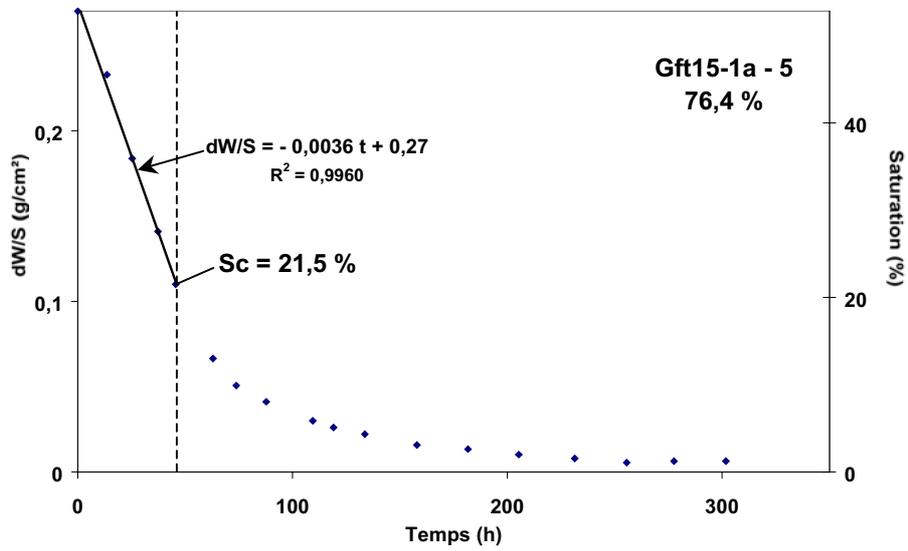
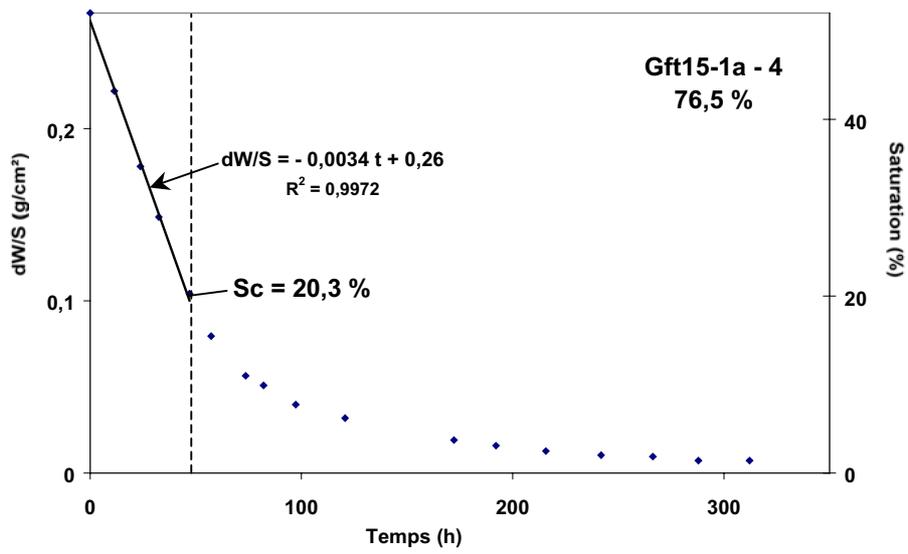


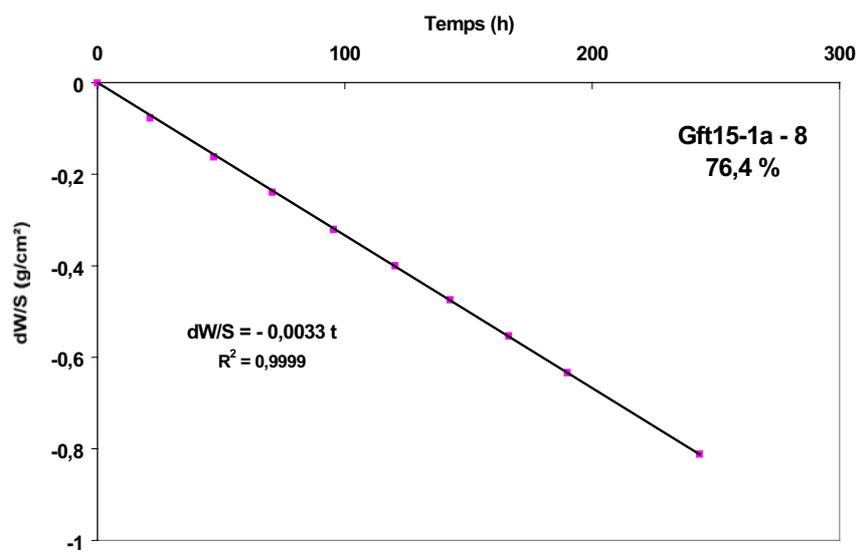
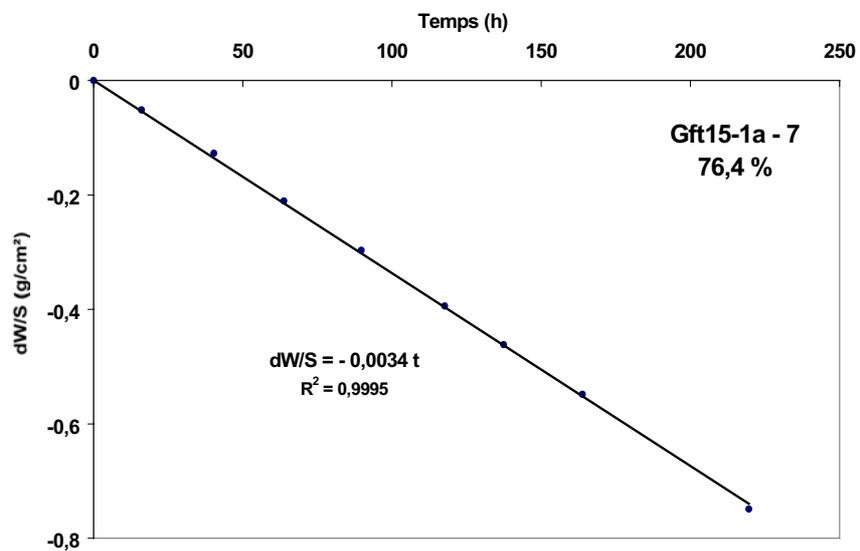


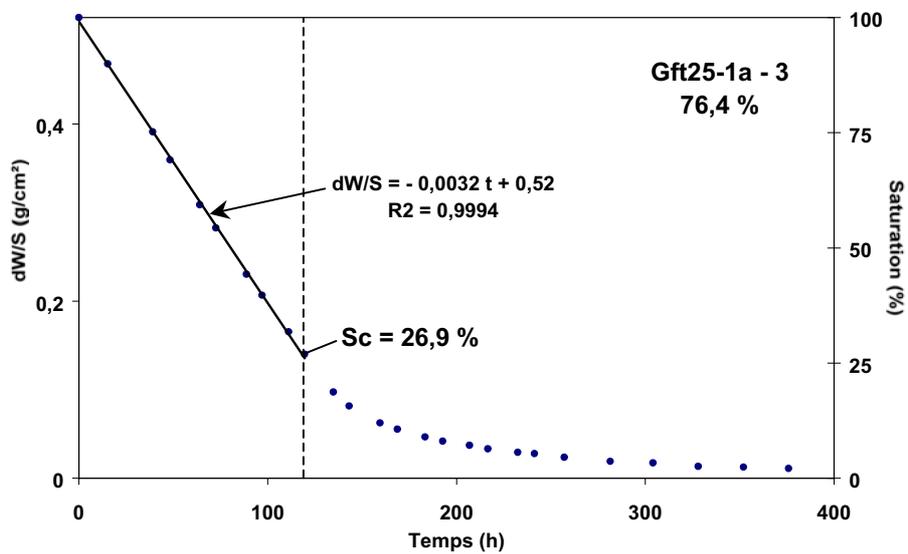
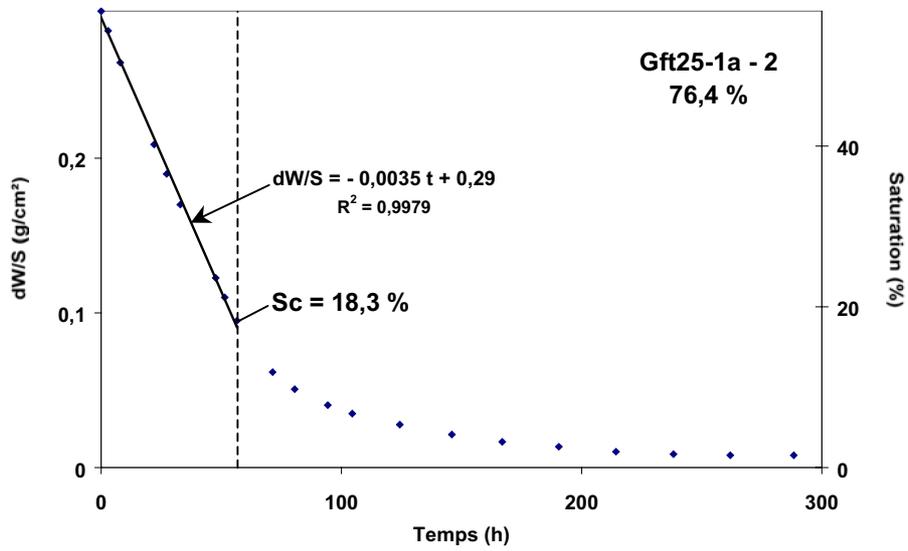
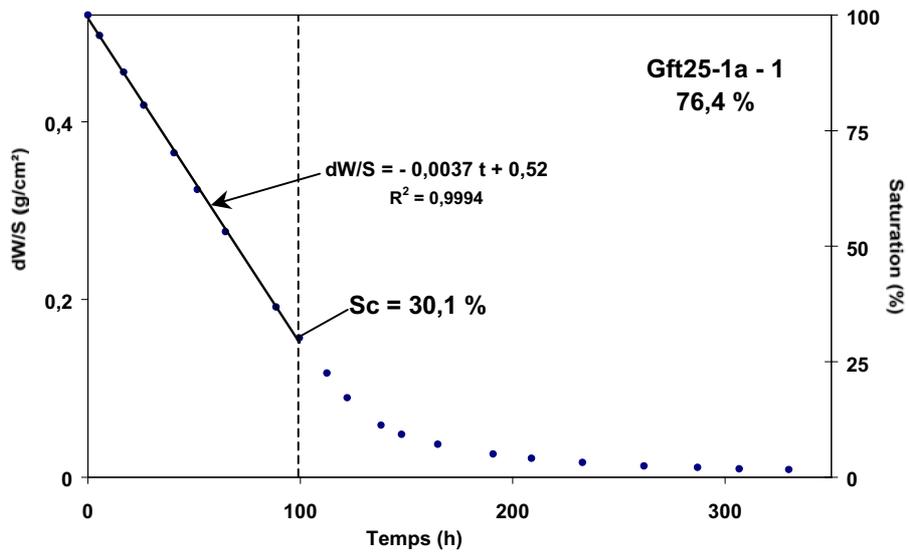


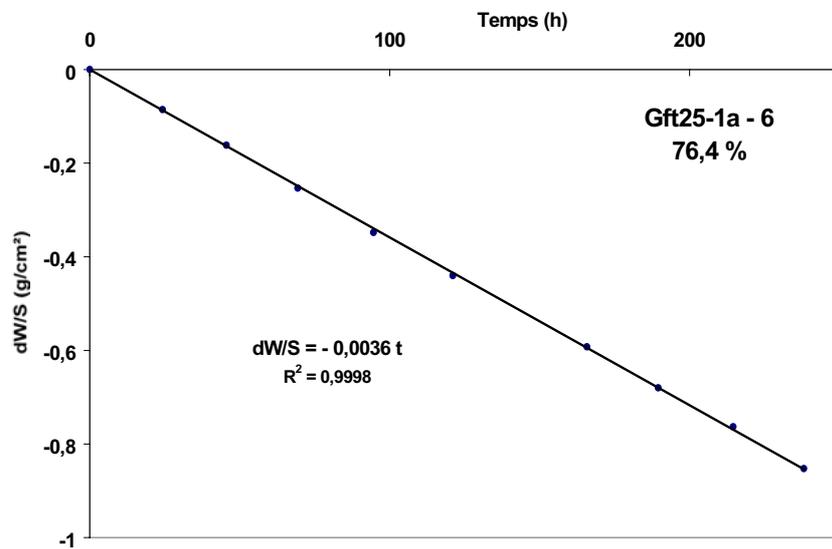
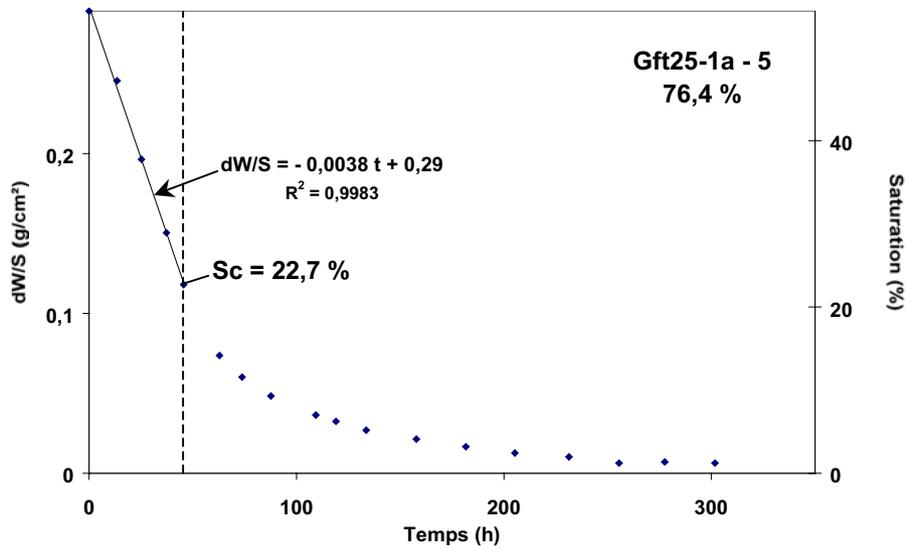
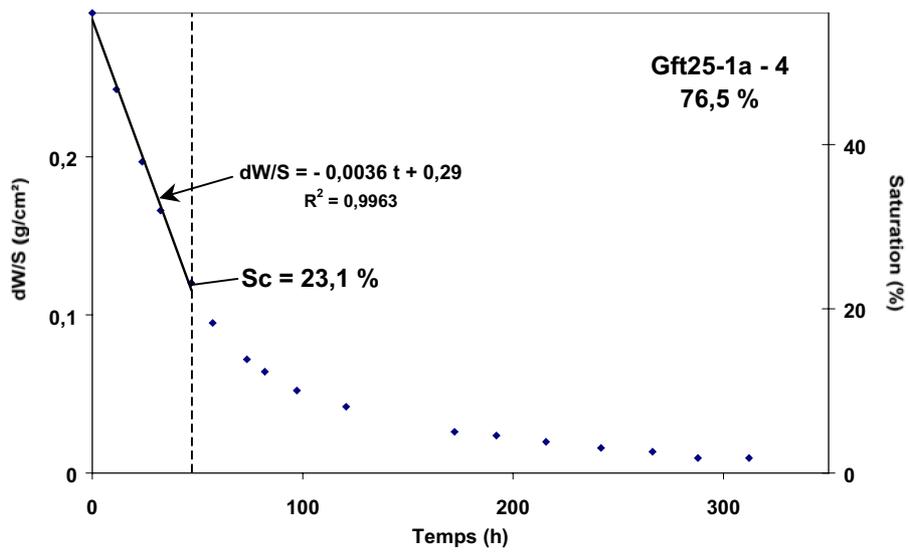


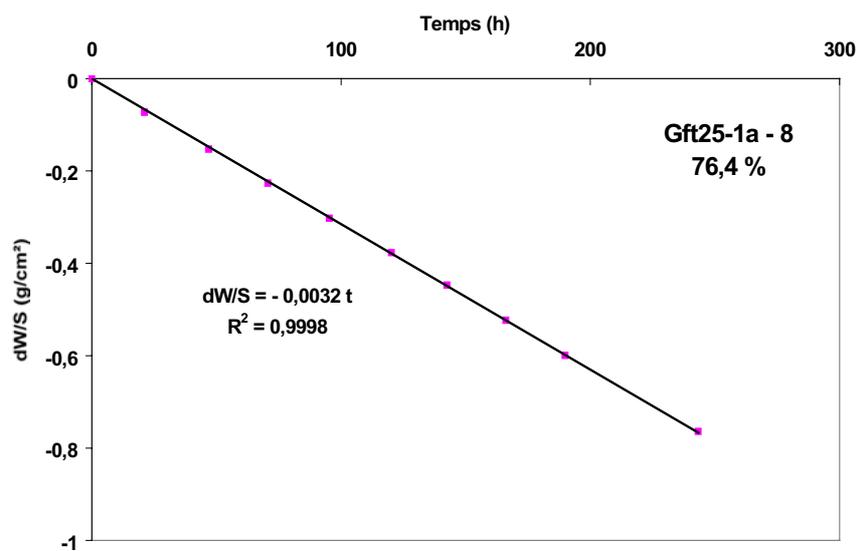
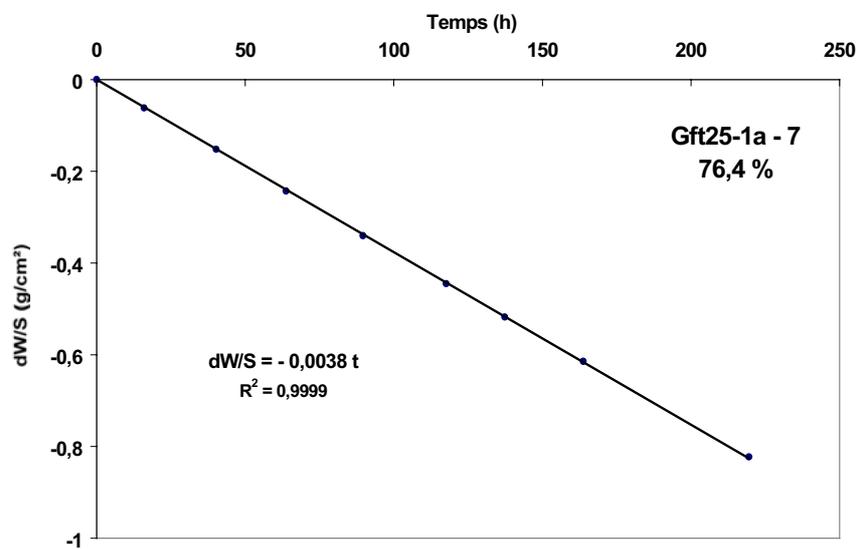


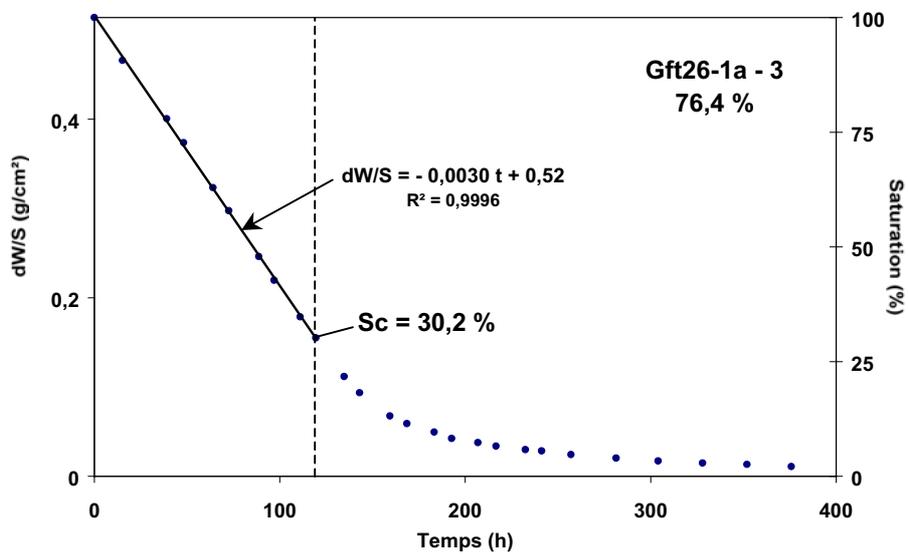
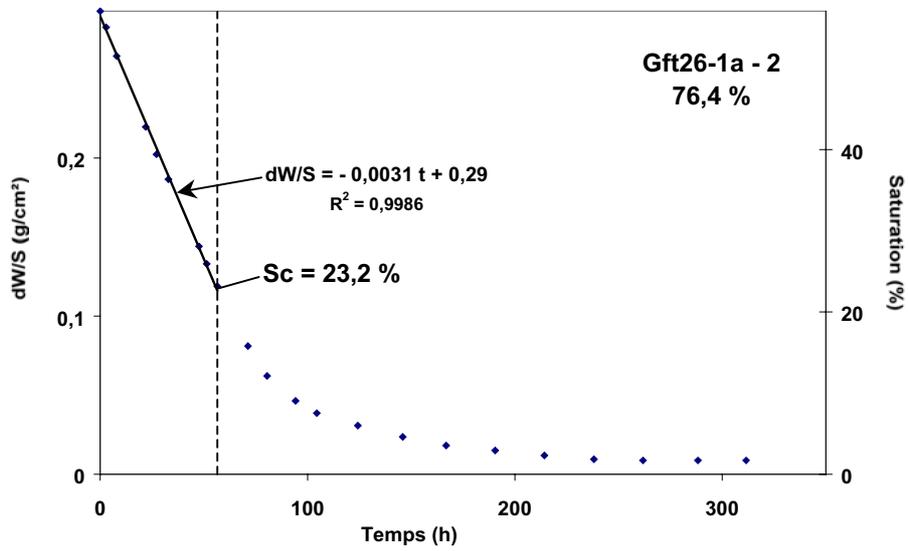
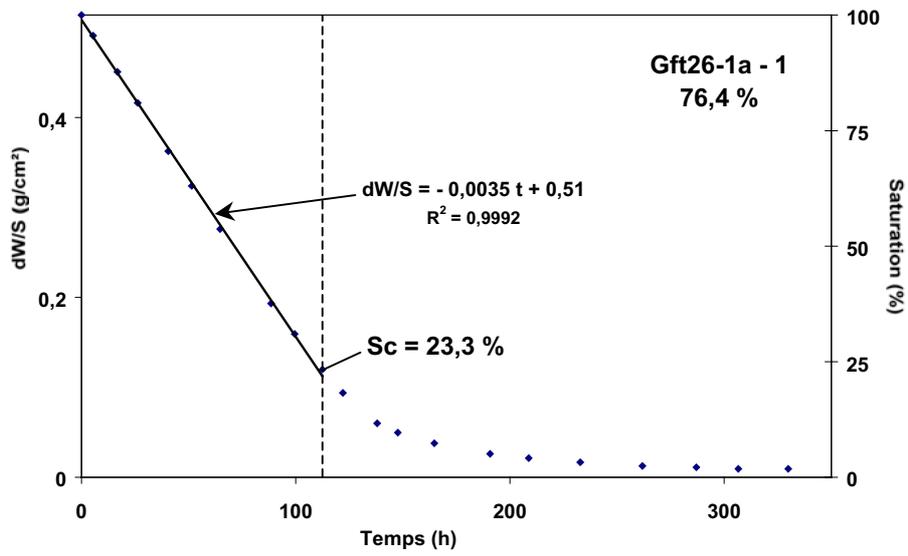


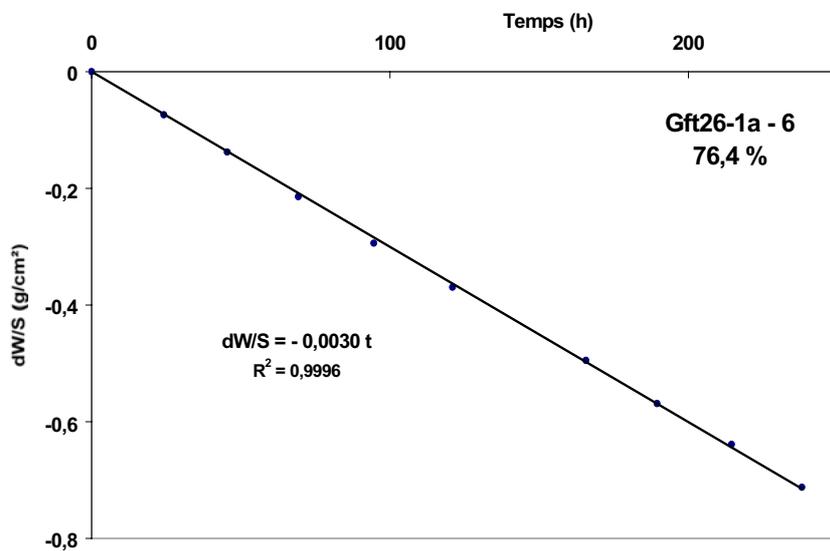
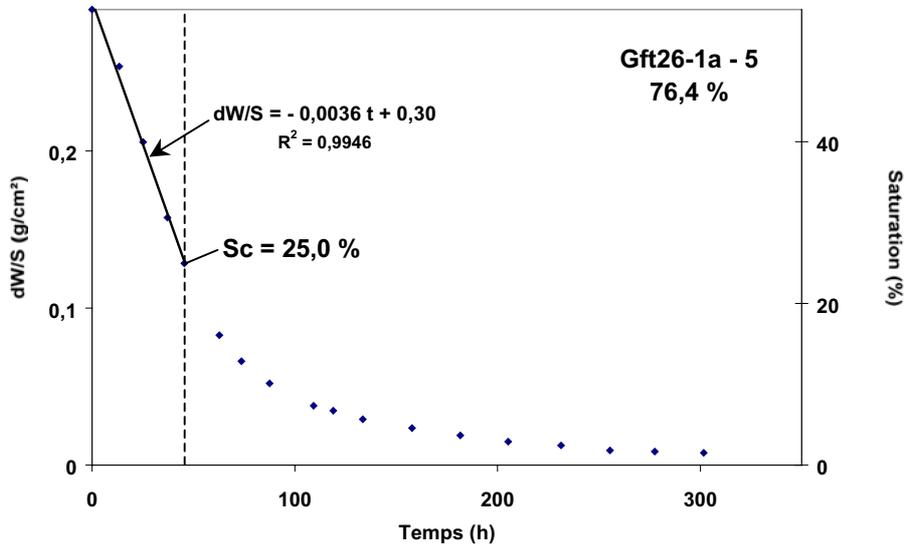
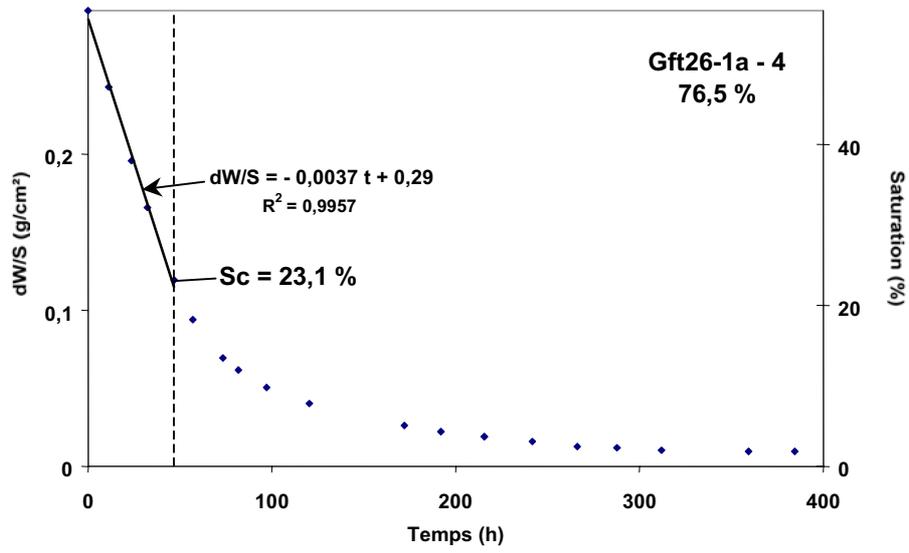


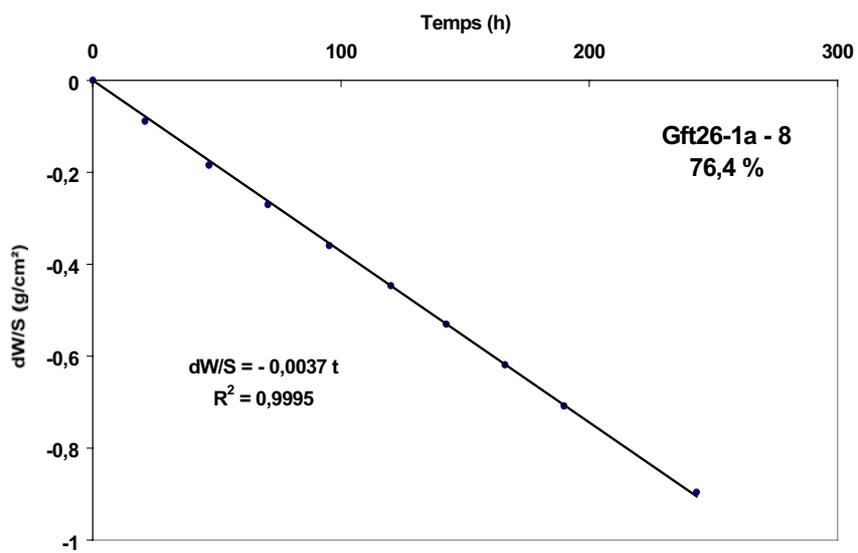
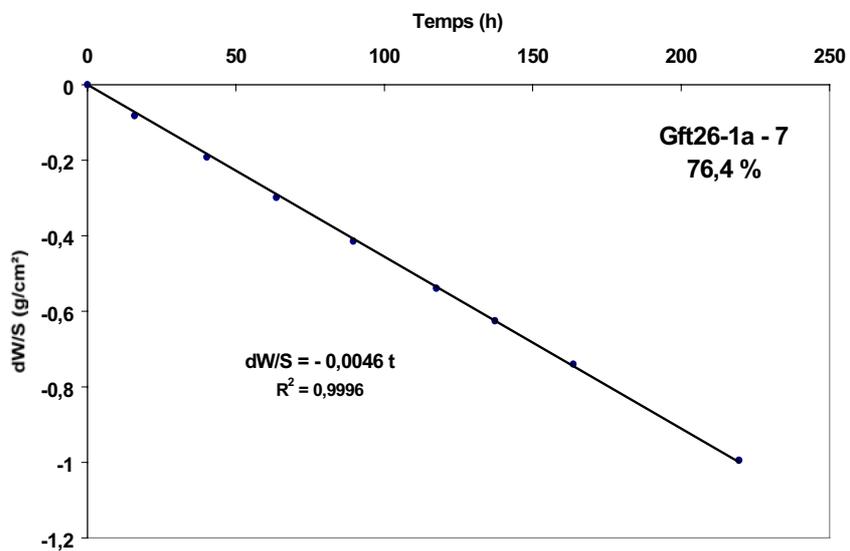












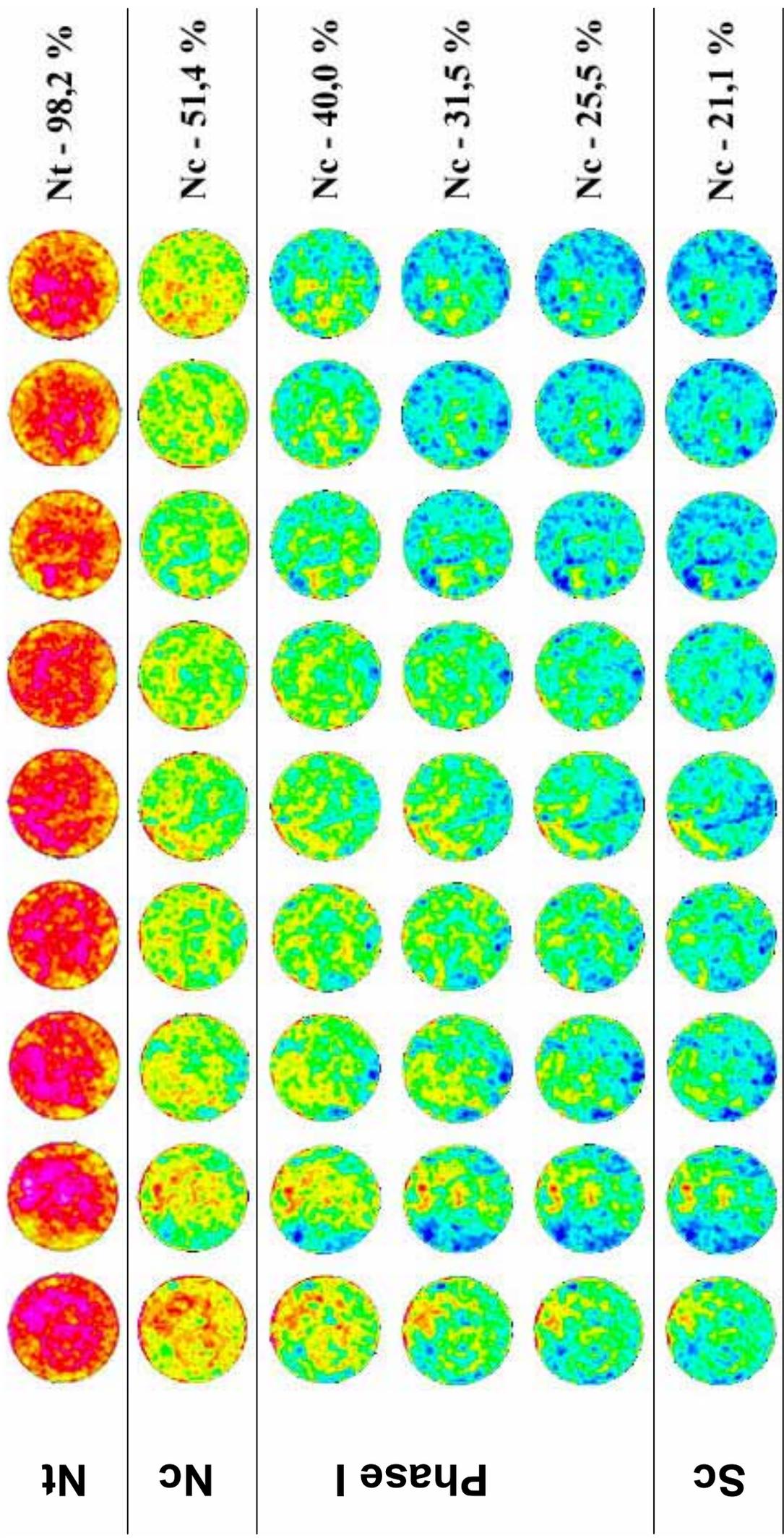
ANNEXE IV

Ft4a5



123

CT (UHM) = 1



Nt

Nc

Phase I

Sc

Nt - 98,2 %

Nc - 51,4 %

Nc - 40,0 %

Nc - 31,5 %

Nc - 25,5 %

Nc - 21,1 %

Nc - 11,5 %

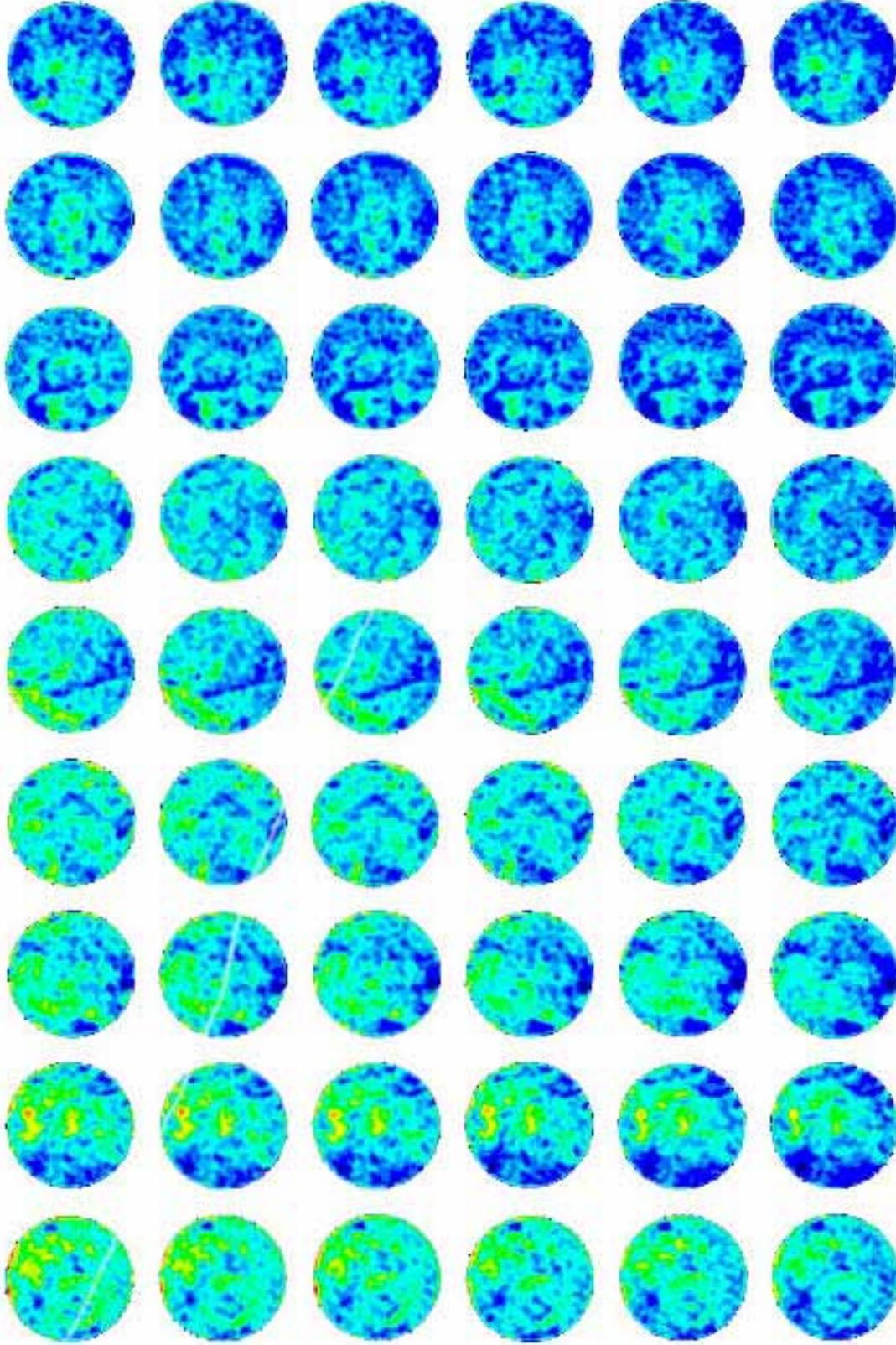
Nc - 8,9 %

Nc - 7,1 %

Nc - 5,3 %

Nc - 3,9 %

Sec - 0 %



Coupe 39

Coupe 35

Coupe 30

Coupe 25

Coupe 20

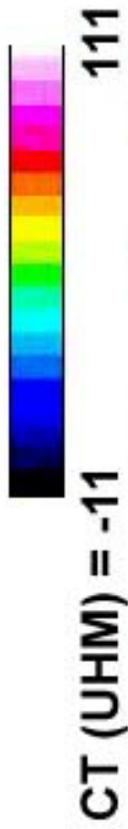
Coupe 15

Coupe 10

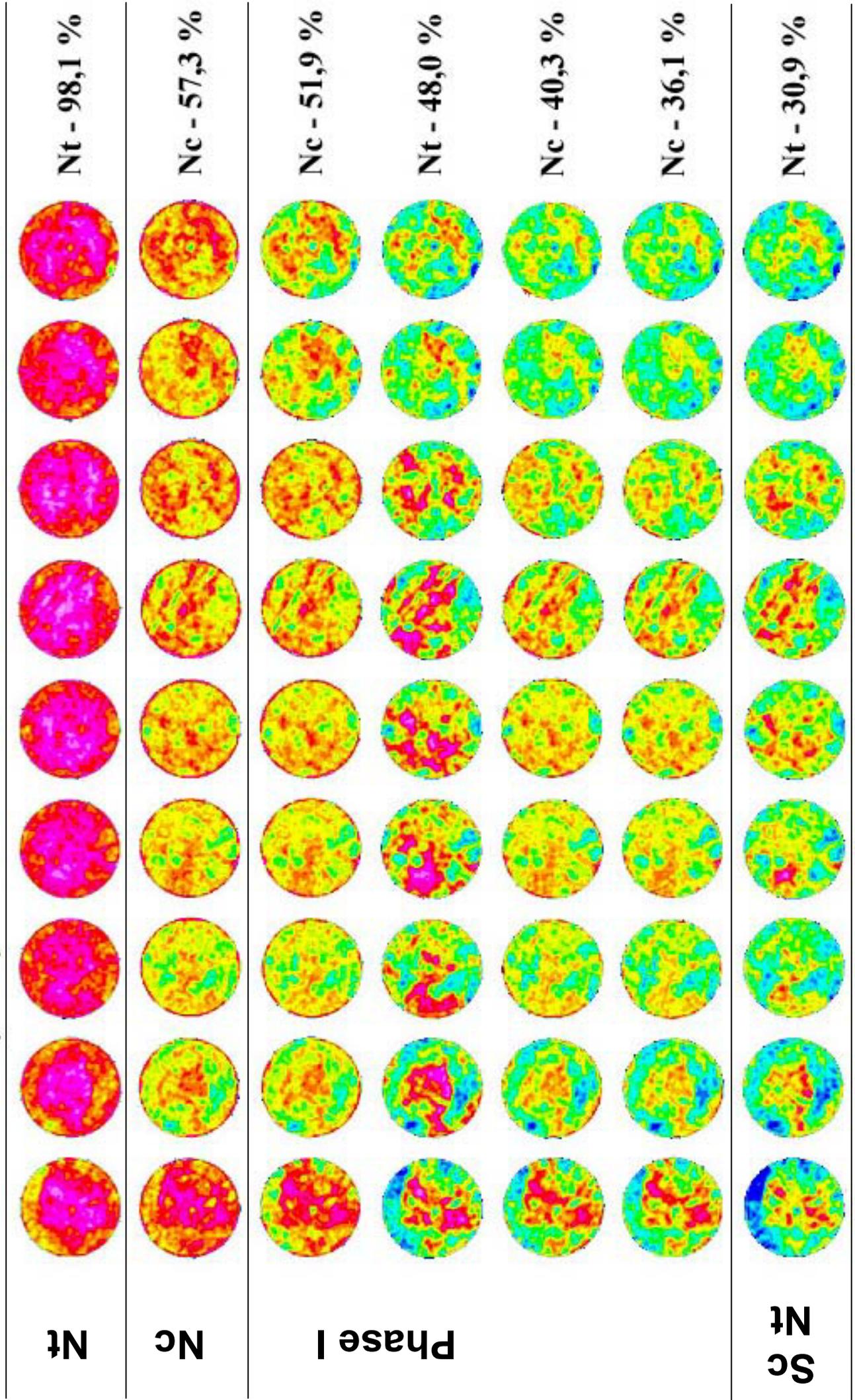
Coupe 5

Coupe 2

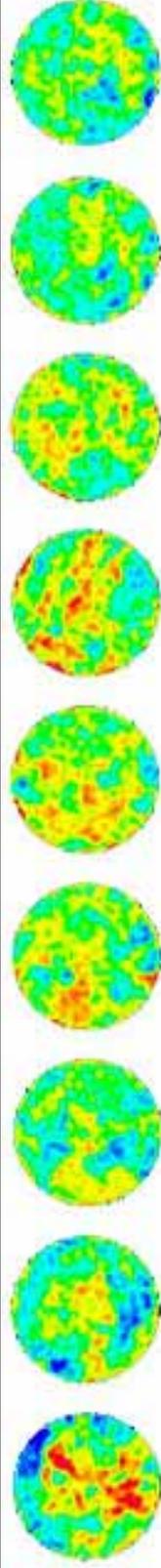
Phase II



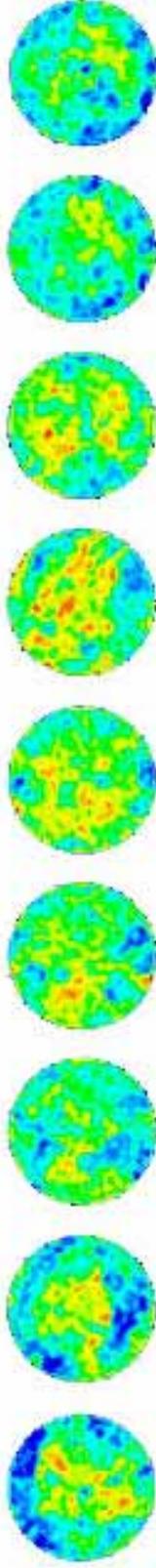
Ftx2a2



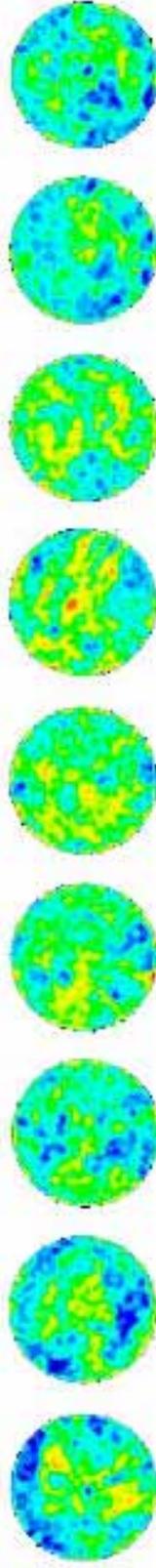
Sc
Nc



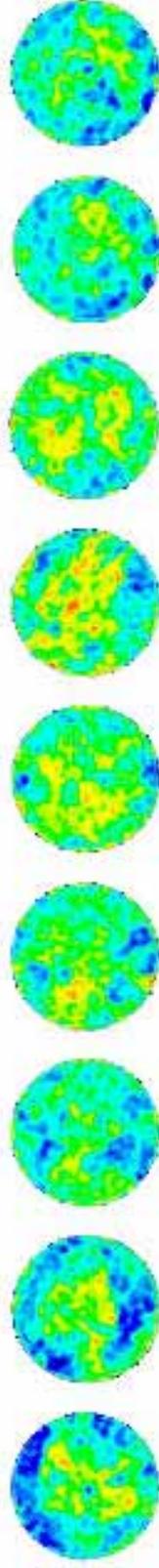
Nc - 25,5 %



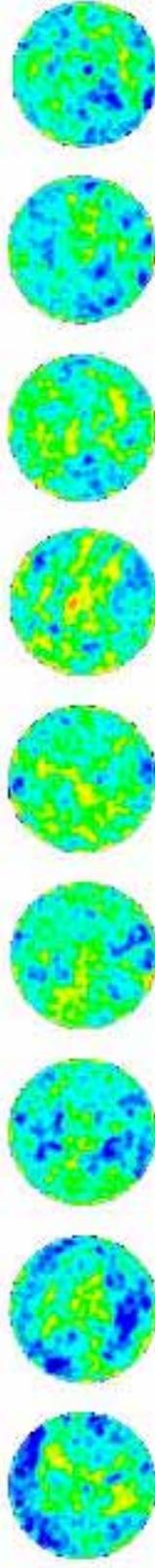
Nt - 15,7 %



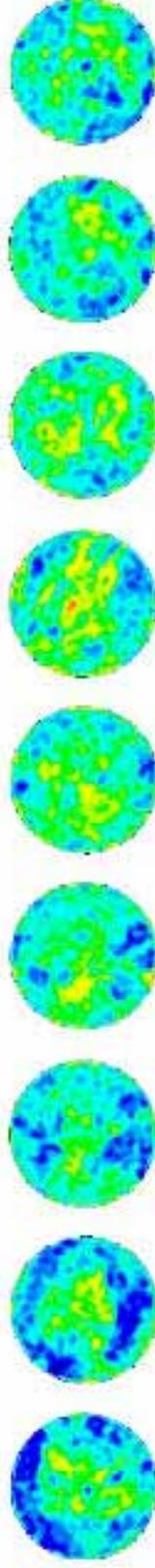
Nc - 10,7 %



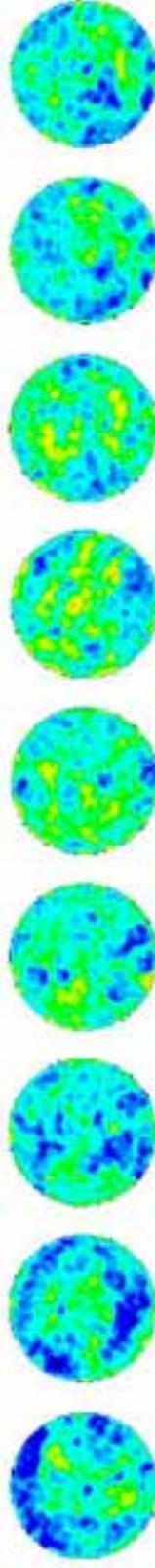
Nt - 10,2 %



Nc - 5,4 %



Nc - 3,3 %



Sec - 0 %

1

5

10

15

20

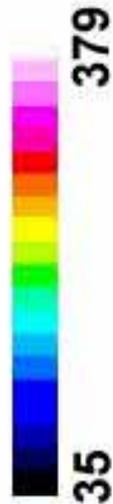
25

30

35

36

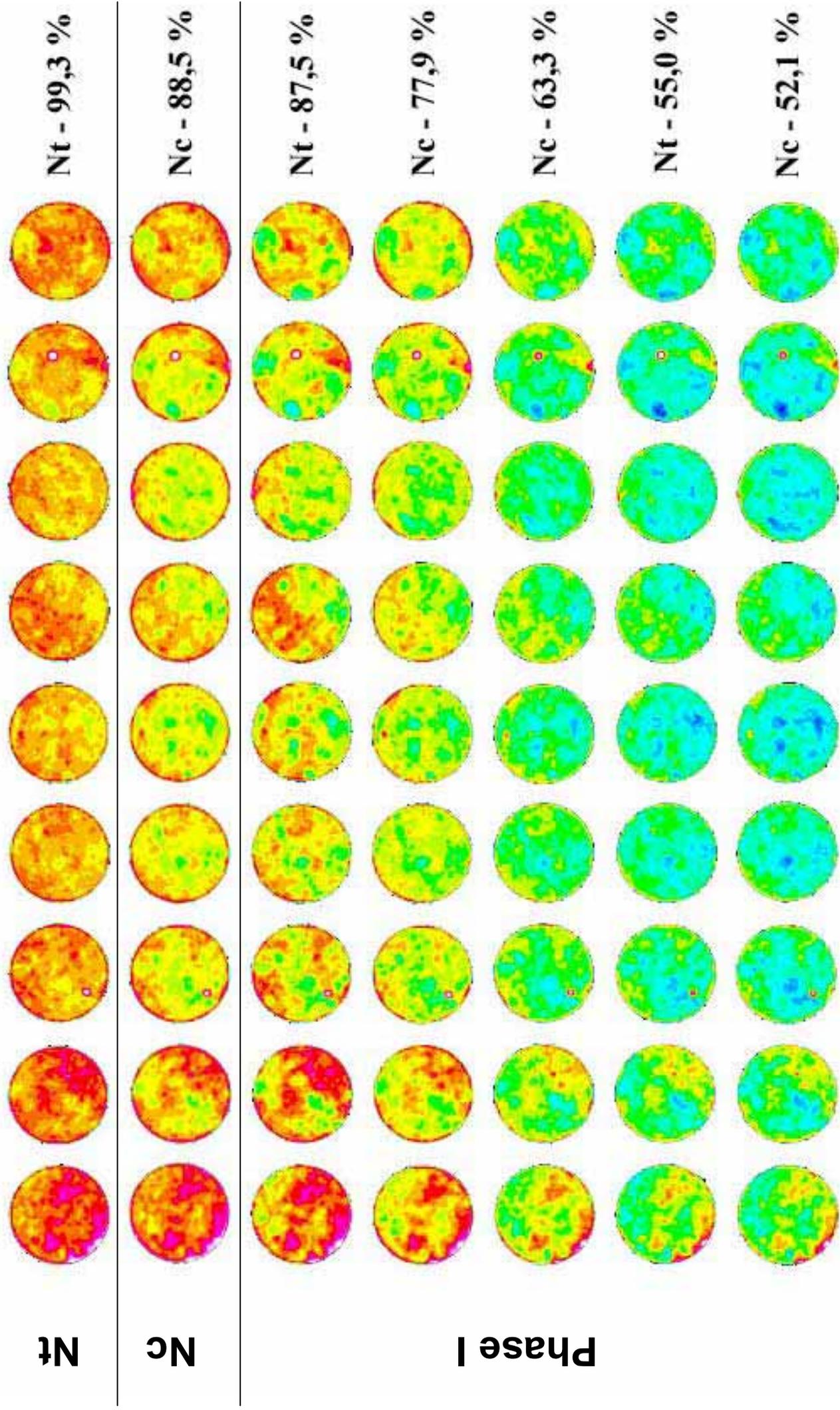
Ftx2a2

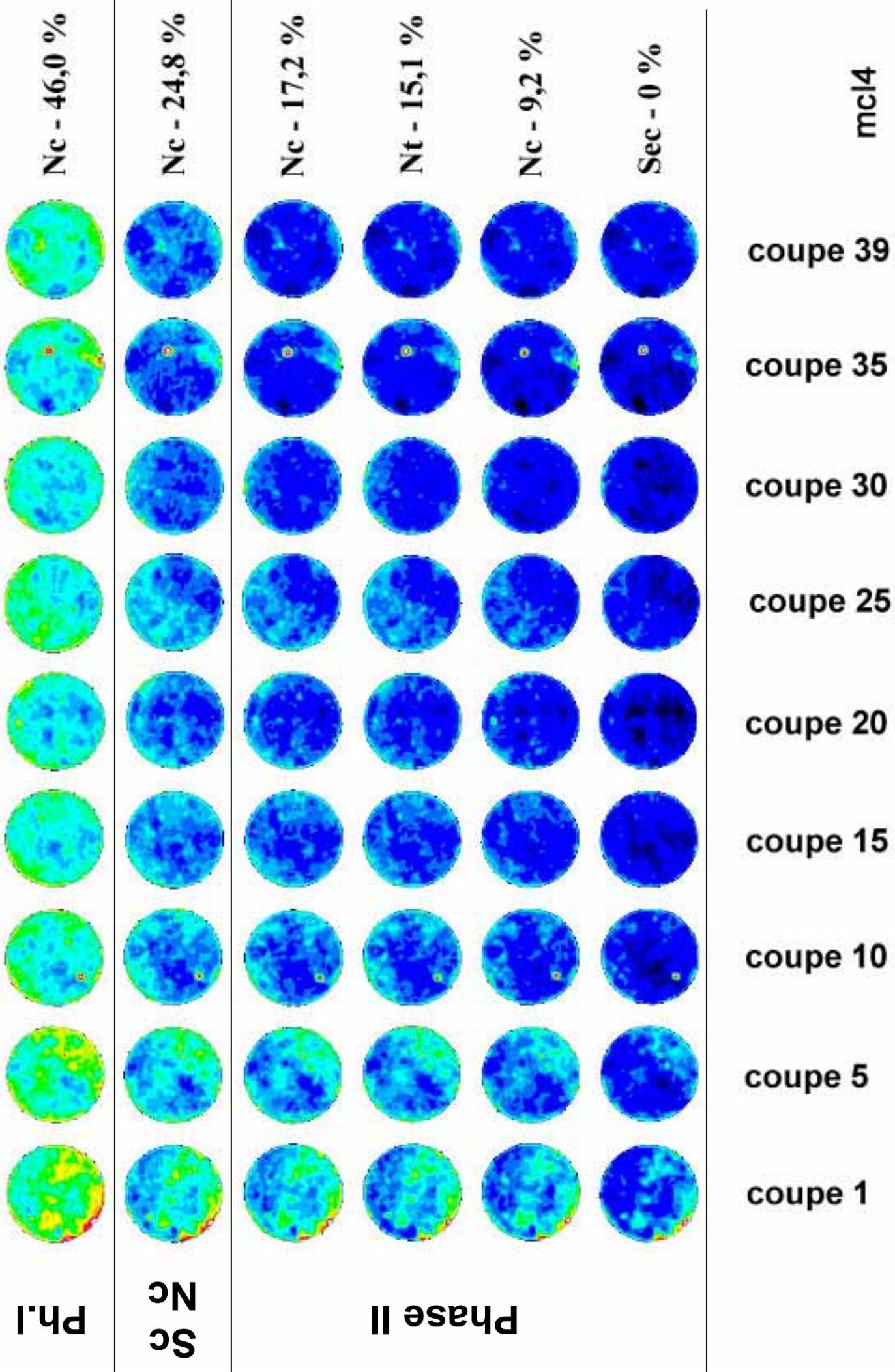


mcl4

CT (UHM) = 135

379



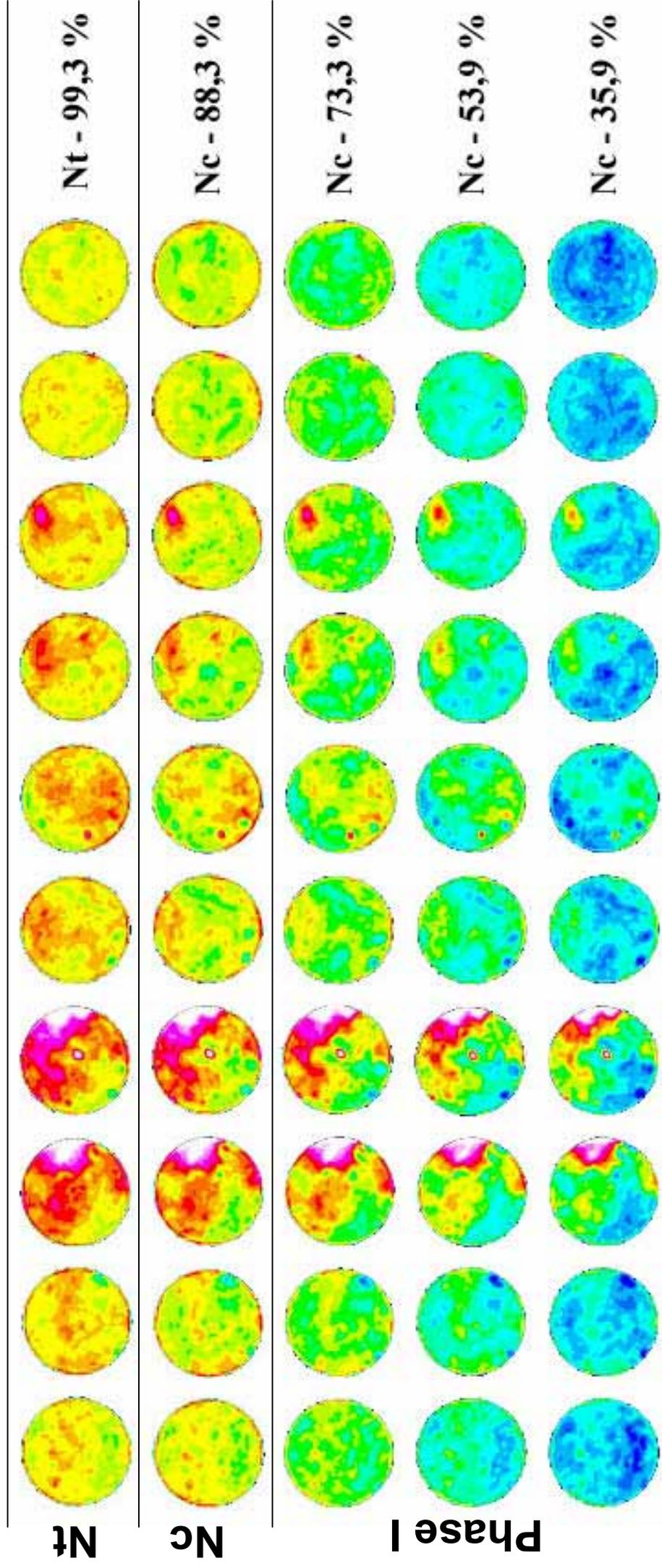


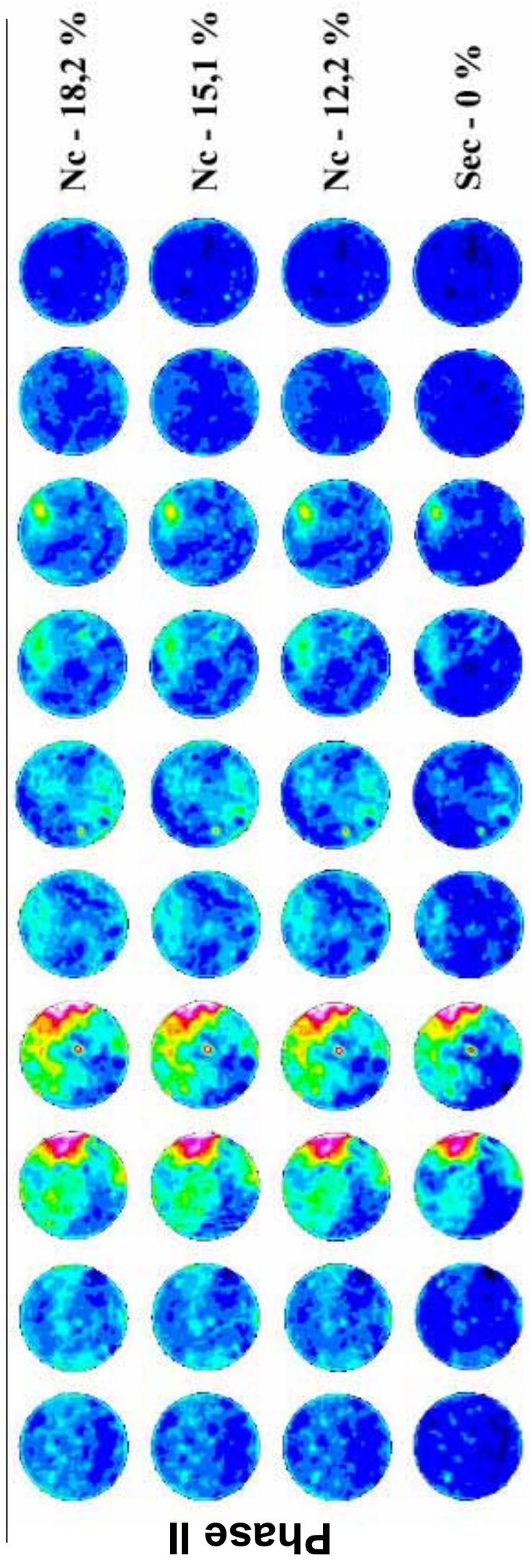
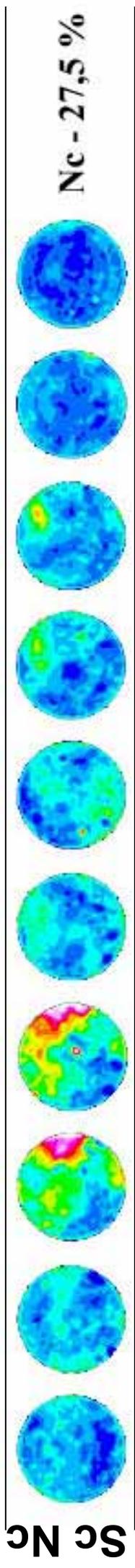


mcl5

CT (UHM) = 123

416





mcl5

coupe 39

coupe 35

coupe 30

coupe 25

coupe 20

coupe 15

coupe 12

coupe 9

coupe 5

coupe 1