

## Thèse de doctorat

# Géochimie et Géomécanique des Interactions Solides-Solutions en Milieux Non-Saturés. Perspectives pour le Stockage de Déchets Nucléaires

**Majda BOUZID**

soutenue le Vendredi 11 Juin 2010, devant le jury composé de :

<b>A. Bruand</b>	Professeur, Université d'Orléans
<b>J.-M. Matray</b>	Co-encadrant, Ingénieur-chercheur, IRSN, Fontenay-aux-Roses
<b>L. Mercury</b>	Directeur de thèse, Professeur, Université d'Orléans
<b>M. Pagel</b>	Professeur, Université Paris Sud, Orsay
<b>M. Prat</b>	Rapporteur, DR CNRS, Institut de Mécanique des fluides, Toulouse
<b>L. Trotignon</b>	Rapporteur, Ingénieur-chercheur HDR, CEA, Cadarache
<b>P. Zuddas</b>	Professeur, Université Claude Bernard, Lyon



*A Ma mère*

*A la mémoire de mon père*

*A tous ceux qui me sont chers,...*



# Remerciements

*Que tous ceux qui m'ont aidé à mener ce travail à terme trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.*

*Je souhaite remercier en premier lieu mon directeur de thèse Lionel Mercury de m'avoir proposé le sujet de thèse et qui m'a encadré tout au long. Je lui suis également reconnaissante pour m'avoir fait confiance, pour son soutien et qui a su me laisser la liberté nécessaire à l'accomplissement de mes travaux, tout en y gardant un œil critique et avisé. Son aide, lors de la rédaction de cette thèse, a été particulièrement précieuse, ses propositions et corrections ont aidé à améliorer significativement la qualité de ce mémoire qui a permis cette délivrance formidable : la soutenance. Je salue aussi ses qualités pédagogiques et scientifiques, j'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse toute ma gratitude.*

*Je dois aussi un grand merci à Jean Michel Matray mon tuteur de thèse pour ses conseils ses remarques et son aide sans limite. Il n'a pas hésité à participer à certaines expériences délicates et son appui ne m'a jamais fait défaut. Au-delà de ses connaissances scientifiques, j'ai beaucoup apprécié sa gentillesse et ses grandes qualités humaines. Merci infiniment pour tout ça et le reste.*

*Merci à M. Maurice Pagel pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude, et pour l'honneur qu'il me fait en présidant le Jury de cette thèse, et à MM. Laurent Trotignon et Marc Prat d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Leurs remarques et suggestions lors de la lecture de mon rapport m'ont permis d'apporter des améliorations à la qualité de ce dernier. Aussi, je tiens vivement à les en remercier.*

*J'associe à ces remerciements MM. Ary Bruand et Pierpaolo Zuddas pour avoir accepté d'examiner mon travail et de faire partie de mon jury de thèse.*

*Je tiens à remercier aussi Denise Stammose, dont l'aide sur le plan technique et les grandes qualités humaines ont permis de mener à bout cette thèse.*

*Merci également à toute l'équipe du laboratoire IDES de m'avoir accueilli pour mes premiers pas dans l'univers de la recherche. Merci à : Christelle Marlin, Jean Luc Michelot, Florent Barbecot, Cécile Quantin, Laurent Bergonzini, Aurélie Noret, Thi-Kim-Ngan Ho...*

*Un merci particulier à Marc Massault de m'avoir fabriqué mes premiers matériaux (préférés) d'étude, mes capillaires.*

*Ma gratitude va aussi aux membres de l'institut de radioprotection et de sûreté nucléaire pour tous les moyens mis à ma disposition. J'adresse un remerciement tout particulier avec toute mon affection et ma reconnaissance à : Elisabeth Tinseau, Corinne Bauer, Angélique Bidault, Fethi Bensenouci, Sylvain Bassot, Charles Wittebroodt, Joachim Trémosa, Pierre Dick, Nathalie van Meir, Gilles Alcalde, Mathieu Dupuis, François Gaspari, Aurélie Mifsud, Lise Bardet, Claire-Marie Duluc, Laurent Guimier, Justo Cabrera, Isabelle Devol-Brown, Céline Roux, Jean-Dominique Barnichon ... Sans eux, mes conditions de travail auraient sans doute été très différentes et beaucoup moins agréables.*

*Je souhaite exprimer un merci tout particulier à Mohamed Azoural et Arnaut Lassin qui m'ont fait bénéficier de leurs compétences et de leurs précieux conseils en répondant à mes questions sans jamais perdre patience. Ils ont souvent été présents lors des mes réunions de thèse pour des discussions scientifiques efficaces, objectives et souvent décisives.*

*Merci aux personnes qui m'ont encadrée ou aidée lors de mes analyses réalisées au laboratoire. Merci à : Elisabeth Tinseau et Stéphane Gaboreau (pour les analyses MEB) ; Sylvain Bassot, Gilles Alcalde et François Gaspari (pour la presse à membrane, le BET et la centrifugeuse) ; Julia Hochstetter, Nadia Audouin et Aurélie Mifsud (pour la chromatographie et le spectrophotomètre UV).*

*Merci à d'autres personnes qui m'ont ouvert leurs labos pour différents essais. Je pense à : Philippe Penhoud et Daniele Bartier (pour les analyses DRX); Christelle Latrille et Cécile Blanc (pour les analyses MEB); Miriam Chligui et Aurélien Canizares (pour les essais Spectroscopie Raman).*

*De nombreux chercheurs m'ont aidée, par de fructueuses discussions, à avancer dans mes travaux de recherche. Merci à : Helmut Pitsch, Christelle Latrille, Luc Barbanson, Marc Prat, Ary Bruand, Laurent Trotignon, Pierre-Antoine Albouy, Sébastien Savoye...*

*J'en oublie certainement, je transmets donc mes remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidée de près ou de loin dans mes travaux.*

*J'en profite aussi pour remercier toutes les personnes ayant relu, corrigé et commenté mon manuscrit et ayant ainsi participé à son amélioration.*

*Merci aussi à tous les membres du laboratoire ISTO pour leurs conseils, leur soutien et la chaleur familiale avec laquelle ils m'ont entouré durant ma dernière ligne droite.*

*Je souhaite également saluer tous mes collègues présents ou passés avec qui j'ai partagé des moments inoubliables durant ces années de thèse. Merci à : Aurélie Noret, Magali Fournier, Daniel Valdes, David Picard, Mariem Ghayaza, Mouna Elmekji, Nour Hattab, Bernard Adiaffi, Mickael Laumonier, Carole Alcotte, Anne-Sophie Bouvier, Anasse Ait Lemkadem, Marion Gobillot, Phommavanh Vannapha, Nadia Audouin, Michel Pauline, Pierre Mazet, Marina Gillon... Et j'en oublie certainement d'autres.*

*Au-delà du labo, il existe une vie dans laquelle j'ai pu compter sur mes amis. Leur amitié a été le meilleur des réconforts et exutoire lorsque la fatigue et la lassitude rendaient toujours plus improbable ma soutenance. Merci à Miriam, Luisa, Mourad, Ibrahim, Julia, Ouafa, Elisabeth, Gonça, Malak, Jihane, Maha, DiK, Khadija, Salwa, Fatimaazahra... Merci aussi à tous mes amis au Maroc ou ailleurs et à tous ceux que j'oublie.*

*Cela va de soi, je remercie évidemment ma famille pour son irremplaçable et inconditionnel soutien. Ils ont été présents pour écarter les doutes, soigner les blessures et partager les joies. Cette thèse est un peu la leur, aussi. Je commence tout naturellement par ma Maman, Oumimti, ma Tati et mes sœurs Hassouna et Rïmo. Je n'oublie pas de remercier mes oncles Tonton Salah, Tonton Mjid, Tonton Khalid et Aziz ; mes tantes Rkïa, Malika, et Jalila et mes cousins et cousines.*





# Résumé

Les matériaux poreux, notamment les non saturés, sont des systèmes complexes où plusieurs paramètres physicochimiques (e.g. HR%, T°C, nature de la solution, géométrie du réseau poral) interagissent. La précipitation des phases secondaires et les modifications associées (e.g. espace poral) sont importants à comprendre dans plusieurs domaines d'applications : le génie civil, les sciences des sols ou la géologie du stockage profond.

Ce travail expérimental a été entrepris pour mieux comprendre les mécanismes qui lient les transitions de phase géochimique et les propriétés physicochimiques d'un milieu poreux multiphasique. La précipitation des sels dans des matériaux poreux synthétiques a permis de mettre en évidence deux types de couplage géochimie-géo mécanique : la pression de cristallisation (phénomène en compression, déjà connu), et la traction capillaire. Ces précipitations sont également responsables d'une hétérogénéisation du réseau poral qui modifie forcément les fonctions de transfert. Mais on a pu également montrer que des portions de liquide peuvent être isolées par des bouchons de sels et ainsi développer de nouvelles propriétés thermochimiques. En particulier, nous avons observé des cavitations dans certaines de ces solutions ocluses qui indiquent qu'elles étaient dans un état métastable surchauffé. Enfin, des expériences d'extraction différentielles ont montré que la solubilité change avec la taille de pores, et une interprétation basée sur la géométrie (courbure du solide) porale a été fournie.

Quelques indices montrant que ces phénomènes peuvent effectivement être des processus naturalistes actifs ont été rassemblés, cette extension au milieu naturel doit être maintenant approfondie.

**Mots clés** : géochimie capillaire, thermodynamique des milieux naturels, matériaux poreux, milieux poreux multiphasiques, zone non saturée.



# Abstract

Porous materials, especially the unsaturated ones, are complex systems in which several physicochemical parameters interact (eg relative humidity, T°C, pore solution composition, geometry of the pore network). The precipitation of secondary phases inside and the associated changes (e.g. topology of the porous spaces) are important to understand for several applied topics: civil engineering, soil science or geology of deep wastes disposal.

This experimental work was undertaken to better understand the mechanisms linking geochemical phase transitions and physicochemical properties of multiphasic porous media. The precipitation of salts in porous synthetic materials allowed us to identify two types of geochemistry-geomechanics coupling: the crystallization pressure (compression phenomenon, already known in the literature), and the capillary traction. These secondary precipitates are also responsible for a porous networks heterogenization which modifies the transfer functions. But we also show that the portions of liquid may be isolated by salts “corks” and thus develop new thermochemical properties. In particular, we have observed cavitation events in some of these occluded solutions which indicate that they underwent a metastable superheated state. Finally, differential extraction experiments showed that the solubility changes with the pore size, and an interpretation based on pore geometry (solid curvature) has been proposed.

Some evidence that these phenomena may actually be active in natural processes were collected, and this extension to the natural environment must now be treated extensively.

**Key Words:** capillary geochemistry, natural systems thermodynamics, porous materials, multiphasic porous media, unsaturated zone.



# *Sommaire*



# Sommaire

---

**Introduction générale.....- 1 -**

## **Chapitre I : Lois et principes fondamentaux**

**I.1 Physico-chimie de l'eau liquide ..... - 9 -**

**I.1.1 Eau libre : Généralité ..... - 9 -**

I.1.1.1 Réseau moléculaire : Géométrie et polarité de la molécule; liaisons hydrogène ..... - 9 -

I.1.1.1.1 Géométrie et polarité de la molécule d'eau ..... - 9 -

I.1.1.1.2 La liaison hydrogène dans l'eau ..... - 10 -

I.1.1.2 Propriétés chimiques de l'eau : Pouvoir dissolvant..... - 12 -

I.1.1.3 Propriétés physiques de l'eau..... - 12 -

**I.1.2 Eau non libre : trois états atypiques de l'eau ..... - 14 -**

I.1.2.1 Diagramme de phases de l'eau ..... - 15 -

I.1.2.2 Etat de stabilité, métastabilité et instabilité ..... - 17 -

I.1.2.3 Eau liquide métastable ..... - 18 -

I.1.2.4 Retour à la stabilité : Cavitation..... - 21 -

I.1.2.5 Eau capillaire ..... - 22 -

I.1.2.5.1 Equilibre mécanique : Loi de Young-Laplace..... - 23 -

I.1.2.5.2 Equilibre chimique : Loi de Kelvin (Activité de l'eau capillaire) ..... - 24 -

I.1.2.5.3 Tension de surface et courbure..... - 27 -

I.1.2.5.4 Interaction interface courbe/support : rôle de l'adhésion dans la cohésion ..... - 28 -

I.1.2.5.5 Traction capillaire ..... - 29 -

I.1.2.6 Eau adsorbée et confinée..... - 30 -

**I.2 Expression de la capillarité dans le milieu naturel : systèmes naturels non-saturés ..... - 33 -**

**I.2.1 Capillarité et zone non saturée (ZNS)..... - 33 -**

**I.2.2 Représentation schématique du milieu poral : Colonne capillaire discontinue ..... - 36 -**

**I.2.3 Humidité du milieu poreux non saturée : Moteur de la capillarité ..... - 37 -**

**I.2.4 Equilibres thermodynamiques et réactivité chimique d'un système capillaire ..... - 38 -**

I.2.4.1 Solution capillaire ..... - 39 -

I.2.4.2 Interaction liquide-solide (contextes anisobarie/isobarie)..... - 40 -

I.2.4.3 Code de calcul THERMO-ZNS ..... - 42 -

# Sommaire

---

I.2.4.4 Interaction liquide-gaz .....	- 43 -
<b>I.2.5 Conséquences géochimiques de la capillarité .....</b>	<b>- 44 -</b>
<b>I.3 Cristallisation dans un système capillaire : pierres mises en œuvre..</b>	<b>- 46 -</b>
<b>I.3.1 Cristallisation des sels dans les matériaux poreux : Observations .....</b>	<b>- 46 -</b>
I.3.1.1 Efflorescence/ Subflorescence à l'échelle macroscopique : Pierre de construction .....	- 47 -
I.3.1.2 Efflorescence/ Subflorescence à l'échelle microscopique.....	- 48 -
<b>I.3.2 Cristallisation des sels dans les matériaux poreux : Aspects théoriques.....</b>	<b>- 50 -</b>
I.3.2.1 Efflorescence/subflorescence : Évaporation vs capillarité .....	- 50 -
I.3.2.2 Efflorescence/subflorescence vs vitesses d'évaporation .....	- 51 -
I.3.2.3 Efflorescence/subflorescence vs nature de la solution .....	- 52 -
I.3.2.4 Efflorescence/Subflorescence vs taille de pore .....	- 53 -
I.3.2.5 Approximation thermodynamique d'une séquence de précipitation dans un pore.....	- 54 -
I.3.2.5.1 Activité de l'eau d'une solution porale concentrée .....	- 54 -
I.3.2.5.2 Solubilité et indice de saturation d'une solution porale.....	- 56 -
<b>I.3.3 Mécanismes de détérioration des matériaux poreux par précipitation de sel .....</b>	<b>- 58 -</b>
I.3.3.1 Changement volumique du solide .....	- 58 -
I.3.3.2 Pression d'hydratation.....	- 59 -
I.3.3.3 Pression de cristallisation.....	- 59 -
 <b>Chapitre II : Interaction solides-solution à l'échelle du pore</b>	
<b>II.1 Introduction .....</b>	<b>- 65 -</b>
<b>II.2 Approche expérimentale.....</b>	<b>- 67 -</b>
II.2.1 Filtres .....	- 67 -
II.2.2 Les solutions salines et les sels solides correspondants .....	- 68 -
II.2.3 Procédure expérimentale.....	- 71 -
<b>II.3 Résultats .....</b>	<b>- 72 -</b>
II.3.1 Précipitation de chlorure de sodium dans les pores .....	- 72 -
II.3.2 Précipitation de sulfate de sodium dans les pores : effet de l'humidité relative .....	- 74 -



## Sommaire

---

<b>II.4 Interprétation et discussion</b> .....	<b>- 76 -</b>
<b>II.4.1 NaCl et traction capillaire</b> .....	<b>- 76 -</b>
II.4.1.1 Estimation de la pression capillaire .....	- 76 -
II.4.1.2 Fossilisation des ponts capillaires liquides : Passage solution capillaire en solide capillaire .....	- 78 -
<b>II.4.2 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et pression de cristallisation (compression)</b> .....	<b>- 83 -</b>
<b>II.5 Perspectives d'application dans les systèmes naturels (stockage des déchets radioactifs)</b> .....	<b>- 85 -</b>
<b>II.6 Conclusion</b> .....	<b>- 88 -</b>
<b>Chapitre III : Interaction solides-solution à l'échelle du conduit</b>	
<b>III.1 Introduction</b> .....	<b>- 93 -</b>
<b>III.2 Approche expérimentale</b> .....	<b>- 95 -</b>
<b>III.2.1 Tubes capillaire</b> .....	<b>- 95 -</b>
<b>III.2.2 Les solutions salines</b> .....	<b>- 95 -</b>
<b>III.2.3 Procédure expérimentale</b> .....	<b>- 96 -</b>
<b>III.3 Résultats</b> .....	<b>- 97 -</b>
<b>III.3.1 Comportement des précipités en fonction des conditions physico-chimiques</b> .....	<b>- 97 -</b>
III.3.1.1 Observations dans les tubes capillaires.....	- 97 -
III.3.1.1.1 Précipitation en fonction de la nature du sel .....	- 97 -
III.3.1.1.2 Précipitation en fonction du diamètre des capillaires .....	- 100 -
III.3.1.1.3 Précipitation en fonction de l'humidité relative.....	- 103 -
III.3.1.2 Observations dans les boîtes de Pétri .....	- 103 -
III.3.1.3 Précipitation et évaporation.....	- 105 -
III.3.1.3.1 Evaporation en capillaire circulaire : théorie .....	- 106 -
III.3.1.3.2 Evaporation en capillaire circulaire : mesures .....	- 107 -
III.3.1.3.2 Evaporation vs phase cristalline : cas du sulfate de sodium .....	- 110 -
III.3.1.3.3 Débit d'évaporation et nature du sel .....	- 111 -
III.3.1.4 Discussion .....	- 112 -

## Sommaire

---

III.3.1.4.1 Précipitation et nature du sel.....	- 112 -
III.3.1.4.2 Précipitation et humidité relative .....	- 114 -
III.3.1.4.3 Précipitation et structure porale .....	- 117 -
<b>III.3.2 Relations structure du conduit-propriétés: cas du chlorure de sodium.....</b>	<b>- 119 -</b>
III.3.2.1 Heterogénéisation du milieu poreux (à l'échelle du conduit).....	- 120 -
III.3.2.2 Structure hétérogène et modification et modification thermochimique.....	- 120 -
III.3.2.2.1 Estimation de la pression capillaire responsable de la métastabilité du système .....	- 125 -
III.3.2.2.2 Estimation de la courbure de capillarisation .....	- 126 -
III.3.2.3 Système naturel analogue .....	- 128 -
<b>III.4 Conclusion .....</b>	<b>- 129 -</b>
 <b>Chapitre IV : Interactions solides-solution à l'échelle du réseau poreux</b>	
<b>IV.1 Introduction.....</b>	<b>- 133 -</b>
<b>IV.2 Synthèse bibliographique .....</b>	<b>- 135 -</b>
<b>IV.3 Approche expérimentale : Presse à membrane et centrifugation .</b>	<b>- 140 -</b>
IV.3.1 Méthode d'extraction par pression .....	- 140 -
IV.3.2 Description de la presse à membrane et principe de fonctionnement .....	- 141 -
IV.3.3 Protocole expérimental.....	- 145 -
IV.3.3.1 Caractérisation des matériaux étudiés : silices amorphes poudres .....	- 145 -
IV.3.3.2 Conduite des essais : préparation des pâtes.....	- 146 -
IV.3.3.2.1 Pâtes à l'équilibre vis-à-vis de la silice.....	- 146 -
IV. 3.3.2.2 Pâtes à différentes concentrations en LiCl.....	- 149 -
IV.3.3.3 Préparation de la membrane .....	- 149 -
<b>IV.4 Résultats expérimentaux et premières pistes d'interprétation .....</b>	<b>- 152 -</b>
IV.4.1 Variation de la teneur en silice des solutions extraites en fonction de la pression d'extraction : pâtes à l'équilibre vis-à-vis de la silice.....	- 152 -
IV.4.1.1 Résultats .....	- 152 -
IV.4.1.2 Interprétation.....	- 155 -
IV.4.2 Variation de la teneur en LiCl des solutions extraites en fonction de la taille des pores .....	- 160 -

## Sommaire

---

IV.4.2.1 Interprétation .....	- 160 -
IV.4.2.2 Interprétation .....	- 163 -
<b>IV.5 Conclusion .....</b>	<b>- 165 -</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>- 169 -</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>- 175 -</b>
<b>Listes des figures et des tableaux .....</b>	<b>- 191 -</b>
<b>Liste des équations.....</b>	<b>- 198 -</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>- 205 -</b>



# *Introduction générale*



## Introduction générale

---

Les milieux poreux non-saturés en eau sont une cible de plus en plus privilégiée des recherches environnementales. En effet, ils correspondent concrètement aux premiers mètres (hectomètres) sous nos pieds à l'interface entre l'atmosphère, la biosphère, la géosphère, l'hydrosphère et l'anthroposphère. C'est, au sens large, la Zone Critique, concept global développé ces dernières années, pour souligner l'importance de ces quelques dizaines de mètres pour la dynamique des cycles biogéochimiques et la biodiversité. L'eau dans cette zone joue un rôle essentiel, notamment dans ses propriétés de rétention et de transfert. Très particulièrement, sa capacité à rester présente et coexister avec l'air (contre la gravité) est déterminante pour les teneurs relatives eau-air, elles-mêmes décisives dans les cycles de végétalisation. C'est donc la physico-chimie des états multiphasiques (liquide, solide, gaz, sans même rentrer dans la complexité de chacun de ces compartiments, eux-mêmes hétérogènes et divisés) qui sera au cœur de la réflexion, de l'approfondissement, de la recherche. Mais cette définition en termes d'équilibres liquide-air, en terme de capacité de rétention en eau dans le milieu, offre bien d'autres perspectives notamment vers les bilans d'altération qui, couplés avec les constantes de temps de transfert de cette eau (presque) immobile, débouchent sur l'évaluation du transfert de matière (eau, éléments minéraux, carbone) associé aux cycles biogéochimiques. Des milieux spécialement vulnérables sous cet angle, comme les sols arides et semi-arides, sont des applications majeures des études et sur la physicochimie de l'équilibre multiphasique. On se rappellera utilement que 33% de la surface de la terre est considérée aride et semi aride ([Dregne, 1976](#)).

En ligne avec cette dernière remarque, la zone critique, dans son aspect intégrateur des compartiments vivants, organiques, minéraux, liquides, gazeux ou solides, ne doit pas faire oublier le rôle spécifique de l'anthropisation qui s'exerce prioritairement sur cette interface supergène. La pression anthropique, qu'elle soit d'occupation (cultures, cités), de prélèvements (biomasse, eau), de rejets (effluents industriels, déchets et polluants associés), donne une vulnérabilité particulière à ces milieux en les modifiant si fortement que cette modification est du même ordre de grandeur que les paramètres ou composants qui ont contribué à former ce milieu. Ces modifications affectent d'abord la composition et la structure des compartiments du milieu, prioritairement la charge solide et la composition de la solution aqueuse. On peut penser ici aux éléments traces métalliques dont l'adsorption, la complexation, la migration modifie en retour les états morphochimiques du milieu (structure, texture, chimie des agrégats). En modifiant ainsi la structure et la composition, ce sont les

## Introduction générale

---

fonctions même du milieu qui changent plus ou moins vite, et donc à terme le statut biophysico-chimique du milieu au sein du cycle.

La Zone Critique donne ainsi corps à l'importance environnementale de la non-saturation. Mais les sociétés modernes contribuent à élargir l'importance de cette propriété, au départ bien modeste, à d'autres contextes stratégiques pour leur évolution et la durabilité de leur développement, au sens où ce terme est aujourd'hui utilisé. Les milieux ciblés pour le stockage géologique du CO<sub>2</sub>, les aquifères salins profonds ou les réservoirs appauvris en huile ou gaz, deviennent s'ils ne le sont déjà des systèmes multiphasiques lors de l'injection forcée de milliards de tonnes (du moins le souhaite-t-on !) de gaz. L'évolution à très long terme de la sécurité du stockage, la quantité même de gaz stockable, les transformations induites dans l'aquifère d'accueil, leurs rétroactions sur les cycles associés, sont des enjeux complexes, que personne ne sous-estime, et où les équilibres multiphasiques jouent un rôle primordial. Les milieux très faiblement perméables ciblés pour accueillir les déchets radioactifs à vie longue sont un autre exemple de problème environnemental épineux. Ces milieux, souvent initialement saturés, sont perturbés lors de l'installation des galeries de stockage, et si le retour à l'état initial est prévu sur le très long terme, il reste à évaluer avec précision et fiabilité, la nature exacte de la perturbation diphasique introduite. L'aspect mécanique de ce changement est particulièrement présent dans ce souci, car il est directement corrélé à la continuité du matériau aquifère, et donc à ses capacités de barrière d'écoulement donc de frontière étanche, rôle essentiel de ce genre de massif, et la raison de leur choix. Un autre aspect des réflexions sur ces milieux, moins prégnant certes, est la thermochimie associée à ces états multiphasiques. Les propriétés de rétention de l'eau ne sont qu'une des conséquences d'un changement énergétique qui a aussi des conséquences en termes de réactivité intrinsèque (e.g. Mercury et al., 2003, 2004 ; Lassin et al., 2005 ; Pettenati et al., 2008). Qui dit réactivité dit évolution potentielle de la structure tri-dimensionnelle, porosité, tortuosité, connectivité, du milieu. Qui dit réactivité dit aussi spéciation des éléments, donc modification des propriétés de rétention-migration du « substrat cible ».

Au fil de ce panorama vite brossé, on voit bien apparaître un fil rouge assez fondamental mais non moins déterminant : la compréhension fine, et la modélisation fiable des lois physico-chimiques essentielles des équilibres eau-solide-air, dans leurs dimensions chimiques et physiques. Mais cette compréhension est compliquée à approfondir dans un milieu naturel qu'on regarde après perturbation (e.g. creusement de galerie dans un système saturé). La(les) perturbation(s) entraîne(nt) des modifications mesurables de la structure et a



(ont) des conséquences sur les propriétés (transferts et thermochimiques) mal connues, car difficile à quantifier in situ (Matray et al., 2007a, Massmann et al., 2009 ; Matray et al., 2007b ; Rejeb et Cabrera, 2004). La relation structure-propriétés, la stabilité et l'intensité des interactions dans le temps, spécialement quand on fait de la prédiction est pourtant essentiel, on se rappelle des enjeux sociétaux par exemple dans le cas le plus significatif qu'on ait cité : stockage de déchets dangereux, échelle de temps longue. Ce cas des milieux de stockage de déchets radioactifs est exemplaire de l'importance parallèle qu'il faut accorder aux dimensions réactive comme mécanique, lorsqu'on souhaite comprendre pour prédire les transferts de masse dans un milieu naturel non-saturé (au moins pendant un temps significatif). Mais comment traiter de ces questions mécanistes, et illustrer sainement les relations de cause à effet pertinentes ? Posée ainsi, la question nous semble difficilement traitable au niveau du milieu naturel, dont la complexité de milieu ouvert ne se prête pas à l'exercice.

L'objectif de cette thèse est de comprendre les mécanismes qui peuvent prendre place dans les milieux non-saturés, spécialement ceux dont la principale conséquence portera sur l'étanchéité du milieu continu. Pour cela, eu égard à la complexité des milieux naturels, nous avons choisi une approche par physico-chimie analogue, où les expériences seront simplistes au point de ne tester qu'une relation de cause à effet, autant que faire se peut (expériences en oui/non). Elles seront simplistes par le matériel utilisé (rien à voir avec le matériau réel), simplistes par le paramètre d'environnement suivi, mais leur interprétation devra être étendue jusqu'à sa cohérence complète, dans ses aspects thermochimiques comme mécaniques. La trame d'interprétation sera donc thermodynamique, pour chercher à identifier les moteurs, les potentiels chimiques qui règlent les transferts, les modifications de propriétés. On observera et on cherchera l'interprétation thermodynamique de tous les effets possibles (interaction solide-solutions ; gaz-solutions ; modes d'interaction et intensité). Cet objectif se traduit par une nécessité tout à fait évidente : observer la géochimie porale en direct, avec des contraintes physicochimiques contrôlées pour remonter aux mécanismes de transitions de phase et aux effets physiques, sans trop ajouter d'hypothèses aux hypothèses.

On va donc s'intéresser au long de cette thèse plutôt aux matériaux poreux, à leur comportement, aux événements qu'ils abritent, qu'aux milieux naturels qui sont pourtant le cadre général dans lequel s'inscrit ce travail.

## Introduction générale

---

De nombreux matériaux poreux, tant naturels qu'artificiels, sont des matériaux des systèmes réactifs, sensibles aux conditions atmosphériques (ambiantes) (systèmes ouverts), où plusieurs paramètres physicochimiques (température, humidité relative, géométrie porale, nature des phases constituantes de la matrice et celles occupantes les interstices) interagissent (systèmes dynamiques).

Par ailleurs, des observations recueillies dans plusieurs disciplines, notamment le domaine de la mécanique des monuments historiques (e.g. [Rodriguez et al., 1996](#) ; [Rodriguez et al., 1999 et 2000](#) ; [Benavente et al., 2004](#)), ou la mécanique des sols (e.g. [Mullins et Panayiotopoulos, 1984](#) ; [Fredlund et Rahardjo, 1993](#) ; [Mosadegghi et al., 2006](#)), indiquent que la modification des paramètres physicochimiques du système poral contrôlent des processus à l'échelle de l'échantillon tout à fait analogues à ceux qui sont connus dans les milieux naturels. Par exemple les séquences de précipitation/dissolution au sein des systèmes poreux dépendent directement de l'état non-saturé : coexistence de trois phases, solide-gaz-liquide (e.g. [Scherer, 2004](#) ; [Coussy, 2006](#) ; [Shahidzadeh et al., 2008](#)). Réciproquement, il a été démontré que l'apparition de précipités (cristaux) peut générer des contraintes mécaniques au sein du matériau poreux (pression de cristallisation), produisant ainsi une modification des propriétés de transfert et par conséquent de ses mécanismes d'évolution (e.g. [Rodriguez et al., 1999, 2000](#) ; [Scherer, 2004](#)).

Il sera ainsi intéressant de s'intéresser aux protocoles, observations, mesures et interprétations acquises dans ces communautés, pourtant étrangères aux questions de sûreté des sites de stockage. Mais les matériaux utilisés dans ces expériences portent déjà une complexité au regard de l'objectif en oui/non que nous recherchons sur le lien entre cause et effet.

L'objectif de ce travail est de développer une approche expérimentale (expériences en oui/non) permettant d'évaluer de façon mécaniste les conséquences des modifications des paramètres physicochimiques (taille de pores, humidité relative, nature de la solution) sur les interactions solides néoformé et hôte – solution, susceptibles de se produire au sein d'un système poreux. Ceci est fait dans le but de prédire des éventuels effets physiques sur l'intégrité du système poral. Les systèmes poreux naturels (ou industriels) étant très complexes (géométrie du réseau poral...) et donc inobservables, le choix des matériaux étudiés au cours de la présente étude a été basé sur l'utilisation de systèmes synthétiques simples mais permettent une analogie aux systèmes naturels. Les matériaux utilisés

## Introduction générale

---

permettent d'observer la géochimie porale en direct avec des contraintes physicochimiques contrôlées et par conséquent de remonter aux mécanismes qui en résultent.

Ce mémoire est organisé comme suit. Le premier chapitre est consacré aux rappels fondamentaux sur l'état de l'eau dans la nature et plus particulièrement l'eau capillaire. Ensuite, une seconde partie du chapitre détaille l'expression de la capillarité au sein d'un milieu poreux naturel (e.g. zone non saturée). La dernière partie du chapitre présente une revue bibliographique sur les phénomènes de précipitation de sel dans les pierres de construction ainsi que les mécanismes proposés pour expliquer la dégradation des matériaux qui en résulte. Le deuxième chapitre présente les résultats d'observations directes à l'échelle du pore des interactions entre le solide néoformé (sel précipité), le solide hôte (la paroi du pore) et la solution porale, en fonction des paramètres physicochimiques contrôlés du système. Le troisième chapitre exploite les observations du processus de précipitation et des interactions entre le solide néoformé, le solide hôte (paroi du conduit) et la solution porale, à l'échelle du conduit. Les résultats présentés au cours de ce chapitre complètent ceux récoltés au cours du chapitre précédent en intégrant quelques aspects de la dynamique des fluides au sein d'un réseau poral. Le quatrième chapitre concerne l'étude de la variation chimique des solutions porales extraites d'un réseau poral (en 3D ; échelle du réseau poral). Les variations chimiques des solutions extraites sont ensuite interprétées en termes de mécanismes et paramètres caractéristiques de la taille de pores. Après cet exposé des relations causales étudiées, des mécanismes mis au jour, la conclusion générale tentera de réinvestir l'échelle du milieu naturel pour définir en quoi cette approche analogue a permis d'avancer dans notre vision du problème exposé ci-dessus. On s'attachera également à souligner les limites du travail réalisé ainsi que les perspectives concrètes et pratiques que l'on peut proposer. Au-delà, perspectives scientifiques seront présentées autour de la démarche utilisée qui semble susceptible d'être étendue de façon fructueuse au-delà de l'étude des états multiphasiques qui est le thème de la thèse présentée ci-après.



*Chapitre I : Principes et lois  
fondamentaux*



## I.1 Physico-chimie de l'eau liquide

### I.1.1 Eau libre : Généralité

L'eau est la condition primordiale de la vie. Elle a existé sur Terre bien avant toute forme de vie, puisque la vie est apparue dans l'eau. Sans l'eau la vie n'aurait sans doute jamais pu se développer. L'eau couvre 70% de la planète : 97 % d'eau salée, essentiellement des océans, et 3 % d'eau douce dans différents réservoirs. Elle est par ailleurs d'une étonnante stabilité, persistant même dans des environnements hyper-arides, par exemple dans les déserts terrestres ou la croûte profonde, où les conditions de température et d'humidité ou de pression sont extrêmes.

L'eau est la seule substance chimique qui se présente naturellement sous les trois états de la matière : solide, liquide et gaz. L'eau, le liquide le plus répandu dans la nature, a servi de référence pour définir un nombre important d'unités de mesure (le kilogramme, la calorie, la densité,...).

L'eau est déterminante et omniprésente. Certaines de ses caractéristiques font d'elle une molécule remarquable, aux particularités complexes. Ces caractéristiques, surtout liées à sa nature dipolaire, sont explicitées dans ce qui suit. On citera dans un premier temps quelques caractéristiques de l'eau libre (i.e. l'eau libre est l'eau qui s'écoule sous l'effet de la gravité), ensuite on présentera quelques états atypiques de l'eau liquide.

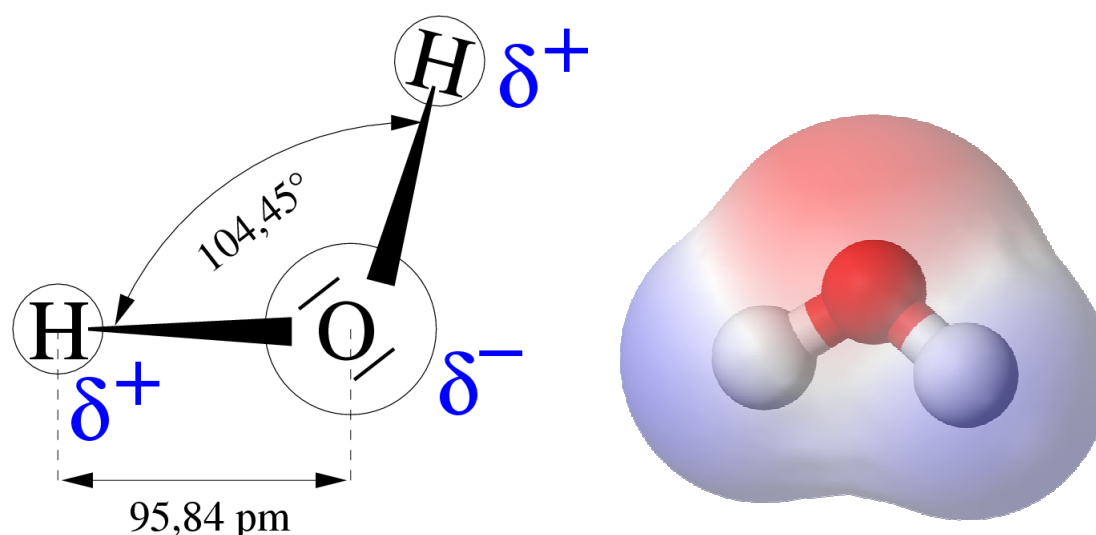
#### I.1.1.1 Réseau moléculaire : Géométrie et polarité de la molécule; liaisons hydrogène

##### I.1.1.1.1 Géométrie et polarité de la molécule d'eau

L'eau est une molécule en forme de V de formule brute  $H_2O$  dont le diamètre moléculaire est d'environ  $2,75 \text{ \AA}$ . Les hydrogènes sont liés à l'oxygène par des liaisons de covalence : chaque hydrogène a en commun deux électrons avec l'atome d'oxygène, ce qui sature l'orbitale de l'hydrogène avec deux électrons et la deuxième orbitale de l'oxygène à 8 électrons (6 initiaux et un apporté par chacun des 2 hydrogènes) de l'oxygène. L'angle entre les deux liaisons H-O est de  $104,45^\circ$  (Figure I.1).

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

Les propriétés électroniques et géométriques de la molécule d'eau ont une conséquence importante dans la liaison covalente H-O. La différence d'électronégativité (capacité pour les atomes à attirer le nuage électronique) entre l'oxygène et l'hydrogène fait apparaître un excédent de charge négative autour de l'oxygène, créant ainsi une dissymétrie dans la distribution des charges (Figure I.1). Il y a deux charges négatives provenant de deux paires d'électrons libres et deux charges positives provenant des atomes d'hydrogène, qui en se liant à l'oxygène, partagent leur électron et compensent cette perte par un caractère positif. La molécule d'eau présente donc 2 pôles chargés de signes opposés (charges partielles). La polarité de la molécule d'eau dépend donc de la distribution des charges et de la longueur de liaison.



**Figure I.1. (A gauche) Représentation géométrique de la molécule d'eau. (A droite) représentation schématique de la densité électronique dans la molécule d'eau, elle est 10 fois plus importante autour de l'atome d'oxygène (en rouge) qu'autour des atomes d'hydrogène (en bleue).**

### I.1.1.1.2 La liaison hydrogène dans l'eau

Une conséquence capitale de la polarité de la molécule d'eau est l'attraction qu'elle exerce sur les molécules d'eau avoisinantes: l'atome d'hydrogène d'une molécule subit l'attraction de l'atome d'oxygène d'une autre molécule. Ainsi il s'établit une liaison hydrogène. La nature de la liaison hydrogène a été définie par [Pauling \(1948\)](#), elle est à 90% de nature électrostatique et à 10% de nature covalente ([Isaacs et al., 2000](#)). Ces liaisons hydrogène sont de faible énergie mais elles confèrent à l'eau une pseudo-structure très souple. En effet ces liaisons maintiennent la cohésion entre molécules d'eau dans tous ses états ; qu'elle entre en



## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

ébullition ou se cristallise, les liaisons hydrogène agissent comme un élastique qui se détend ou se tord pour conserver la stabilité et la cohésion entre molécules. Par contre, une faible variation de la force des liaisons hydrogène peut provoquer de grands changements dans les propriétés physiques de l'eau comme les points d'ébullition, ou encore la densité et la viscosité (Figure I.2). Et quand la résistance physique de ces liaisons est dépassée par les conditions énergétiques de milieu, les liaisons hydrogène cèdent et la cohérence moléculaire (donc l'état solide ou liquide) disparaît.

Cependant, cette stabilité de la liaison ne signifie pas qu'elle est permanente, sinon l'eau serait extrêmement visqueuse. En fait, la durée de vie d'une liaison d'hydrogène entre deux molécules données varie de 1 à 20 ps (Keutsch et Saykally, 2001). Ainsi, les molécules d'eau se lient et se libèrent des milliards de fois par seconde : c'est ce qui permet la fluidité de l'eau liquide, liquide pourtant « associé », c'est-à-dire structuré ce que rend évident le contraste de densité solide-liquide. Cette dualité solidité-fragilité se traduit par bien d'autres propriétés physico-chimiques qui se révèlent souvent atypiques.

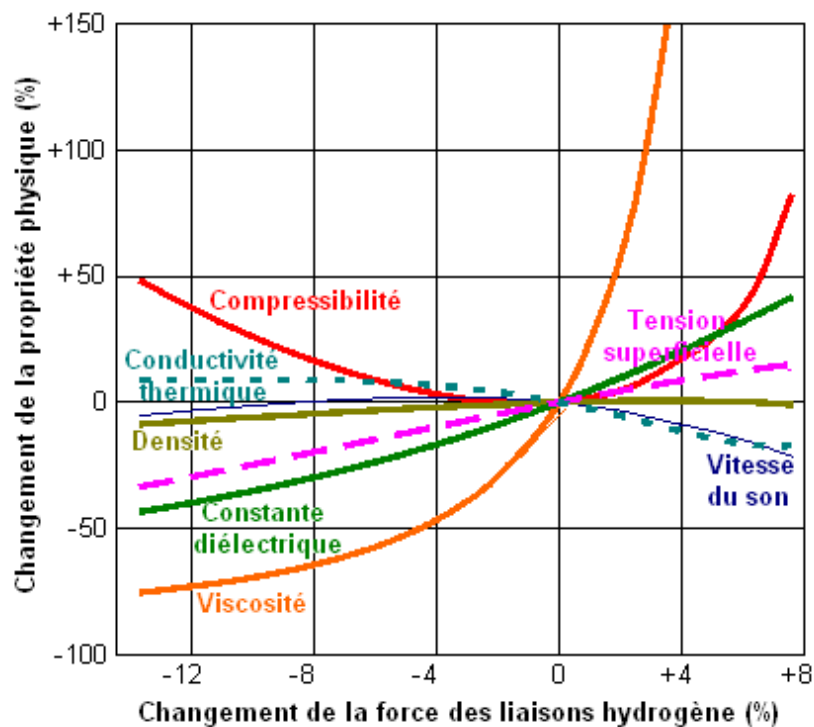


Figure I.2. Evolution des propriétés physiques de l'eau avec la force des liaisons hydrogène (<http://www1.lsbu.ac.uk/water/>).

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

---

### I.1.1.2 Propriétés chimiques de l'eau : Pouvoir dissolvant

L'eau est un solvant naturel universel, qui dissout les substances ioniques (e.g. sel), les gaz ainsi que certaines substances constituées de molécules polaires. Dans la vie de tous les jours, cette capacité offre l'avantage de faciliter notre alimentation (et celles des autres espèces vivantes) ainsi que le transfert des substances dans l'organisme sous forme liquide qui autrement seraient difficiles voire désagréables à manger ou à assimiler. Mais tout avantage à son inconvénient. Sur les continents terrestres, l'eau altère les roches, lessive les sols mais elle dissout et dissémine également les substances toxiques dans la nature, jouant le rôle moins flatteur de vecteur de pollution. Dans le même temps, elle contribue à la dynamique des paysages et participe au tampon anthropique par la dilution permise par ses quantités et flux importants aux échelles courtes de temps.

Le fort pouvoir solvant de l'eau s'explique principalement par la combinaison de deux effets : (i) une forte constante diélectrique et (ii) l'hydratation des solutés, appelée aussi solvation. La constante diélectrique mesure la diminution des forces électriques qui existent entre les ions lorsqu'ils sont immergés dans le liquide, par rapport à celles qui existent entre eux lorsqu'ils sont dans le vide ([Angell, 1982](#)). La forte constante diélectrique du solvant limite les forces d'attraction, empêchant ainsi l'élaboration de liaisons ioniques. La constante diélectrique est une fonction décroissante de la température et croissante de la pression ([Fernández et al., 1997](#) ; [Mercury et Tardy, 2001](#) ; [Yoshii et al., 2001](#)). L'hydratation est une interaction électrostatique (de type Van der Waals) entre le solvant et le soluté dissous. La molécule d'eau s'oriente, sous l'effet de sa charge, autour des ions formant des sphères d'hydratation. Elle a pour conséquence d'isoler chaque ion les uns par rapport aux autres, en les maintenant dans des sphères d'hydratation. Les cations sont souvent plus hydratés que les anions car le pôle positif de la molécule d'eau est plus diffus que le pôle négatif.

### I.1.1.3 Propriétés physiques de l'eau

L'eau a des températures de fusion, d'ébullition et critique anormalement élevées. L'eau est l'une des rares substances qui existe à l'état liquide sous une telle gamme de températures (0-100°C). Cette gamme importante de température indique que les forces sont importantes dans l'eau liquide. Ceci est confirmé par la chaleur latente de fusion qui est faible

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

---

(5,98 kJ/mol) par rapport à la chaleur latente d'évaporation (40,5 kJ/mol, soit environ 15%) et suggère que l'eau liquide conserve une grande partie de la structure de l'état solide. Cette structure est détruite seulement au point d'ébullition (Franks 2000). Le coefficient de compressibilité isotherme de l'eau est petit ( $4,9 \text{ (Nm}^2\text{)}^{-1}$ ) et, en première approximation, on peut considérer l'eau comme incompressible (la compressibilité mesure les forces intermoléculaires répulsives (Franks 2000)).

D'une manière générale quand un corps liquide refroidit sa densité augmente et devient maximale à la température de solidification. De plus le corps solide est généralement plus dense que le corps liquide. L'eau fait exception : sa densité maximale est atteinte non pas à 0 °C mais à 4°C, et la glace est moins dense que l'eau liquide. Cette particularité permet à l'eau tiède, à l'eau très froide et à la glace de flotter sur de l'eau à 4°C. Si l'eau se comportait comme la plupart des autres corps, la glace tomberait au fond des [lacs](#), des [rivières](#) et des [océans](#), où la vie serait alors pratiquement impossible, du moins sous la forme que nous connaissons. La capacité calorifique, exceptionnellement élevée, est probablement la propriété la plus anormale de l'eau : une petite augmentation de la température de l'eau nécessite une très forte absorption de chaleur. Comme plusieurs d'autres propriétés de l'eau, cette extraordinaire forte capacité calorifique explique la grande inertie thermique de l'eau et son rôle régulateur de la température de la surface terrestre. Les océans emmagasinent une énorme quantité de chaleur qu'ils redistribuent par les courants marins (exemple de Gulf Stream).

L'eau est caractérisée par une forte tension de surface avec la vapeur d'eau ( $0,07198 \text{ Nm}^{-1}$  à 25°C), son propre gaz, mais aussi avec l'air atmosphérique en général. Ce sont les forces intermoléculaires (dus essentiellement aux liaisons hydrogène) qui confèrent à l'eau une grande cohésion et une grande tension de surface. En effet, une interface est un lieu de dissymétrie énergétique pour les molécules qui s'y trouvent, car il manque une composante d'attraction inter-moléculaire du côté de l'air. Ainsi, la tension de surface traduit l'aptitude d'une substance à maintenir une interface alors même qu'elle est en excès de potentiel chimique par rapport à la partie volumique. Mais inversement, cette forte tension de surface représente une barrière à l'ébullition, c'est-à-dire à la formation de bulles dans une eau liquide monophasée (pas d'interface). Ce phénomène est illustré souvent dans notre vie quotidienne ; lorsqu'on chauffe l'eau dans une casserole, l'évaporation se réalise bien à l'interface eau-air, mais la formation de bulles à l'intérieur du liquide s'effectue lorsque l'eau a dépassé la température d'ébullition (eau surchauffée). La formation de bulles (donc d'interface liquide/vapeur) coûte de l'énergie : c'est l'énergie de surface, qui doit être compensée par un

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

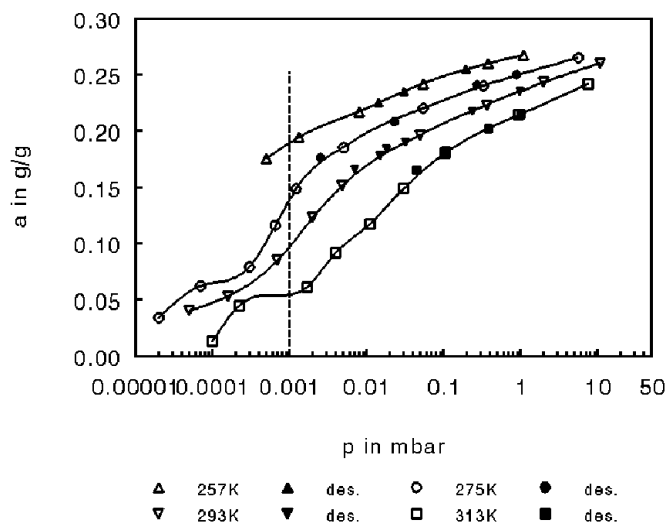
---

gain d'enthalpie libre au moins égal, d'où la grande facilité de l'eau à persister dans des états métastables (surchauffe, surfusion, sursaturation).

La forte tension de surface de l'eau a une autre conséquence importante : la mouillabilité. Beaucoup de solides naturels sont dits de haute énergie, c'est-à-dire qu'ils ont, comme l'eau, une forte tension de surface solide-air. Or l'adhésion entre deux objets est en proportion de leur différence de tension de surface : plus elle est faible, plus l'adhésion (et donc la mouillabilité) est forte. On voit donc que la tension de surface permet à l'eau de pénétrer aisément dans tous les interstices et pores des roches et sols hydrophiles en accentuant son pouvoir solvant : l'eau est un bon mouillant, les surfaces d'interactions eau-solide seront fortes.

### I.1.2 Eau non libre : trois états atypiques de l'eau

On peut commencer par constater que l'eau, dans la nature, existe dans des conditions extrêmes de température et d'humidité dans lesquelles elle devrait être absente. Sur terre par exemple dans des régions à priori arides il est possible de trouver des lacs souterrain de plusieurs milliers de km<sup>2</sup> ; c'est le cas dans le désert de Kartoum ([Chubarov, 1972](#)). Sur Mars dans des conditions d'humidité très faibles ( $P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 10^{-3}$  mbar) des études (spectres OMEGA) relèvent l'existence de l'eau (e.g. [Jougllet et al., 2007](#)), même si, ici, on peut légitimement s'interroger sur la provenance de cette eau, qui peut simplement exprimer l'évaporation continue de la glace profonde, ou enregistrer simplement des évènements de condensation/évaporation diurne/nocturne. Egalement, les matériaux poreux contiennent de l'eau même sous une très faible humidité relative. Par exemple, certaines zéolites comme la chabazite peuvent contenir une quantité d'eau relativement importante (Figure I.3) à des pressions relatives en eau très faibles.



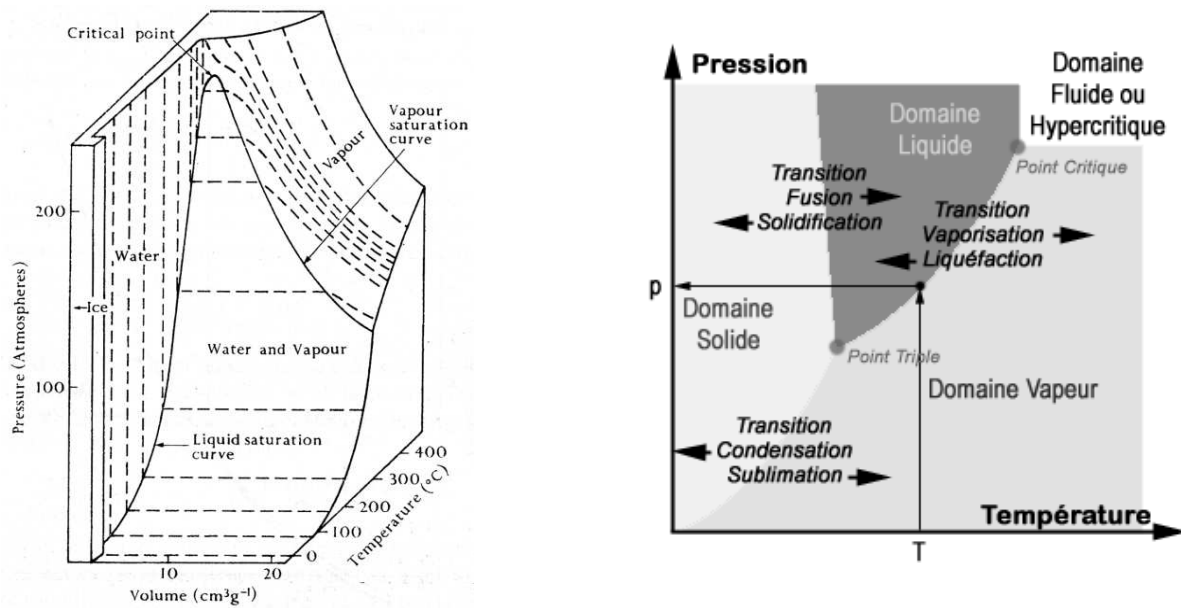
**Figure I.3. Teneur en eau pondérale ( $a$  en g/g) dans la chabazite (zéolite) en fonction de la pression de vapeur ( $p$  en bars) et de la température (°K). Le trait vertical représente les conditions martiennes. (Jänchen et al., 2005).**

D'après le graphe de la Figure I.3, une chabazite peut contenir dans les conditions martiennes de 5 à 20% en masse d'eau selon la température. Les argiles compactées (dont le diamètre moyen des pores est de l'ordre de la dizaine de nanomètres, cf. par exemple les argiles du Callovo-Oxfordien dans l'Est de la France (Dossier Argile 2005 <http://www.andra.fr/download/andra-international-en/document/editions/266va.pdf>) peuvent également contenir de l'eau liée comme le montre souvent les isothermes d'adsorption-désorption.

La présence de l'eau dans ces conditions extrêmes (permettant difficilement sa présence) nous pousse à nous interroger sur son état, et sur ses caractéristiques particulières. Son état ne peut être décrit en termes d'eau libre, bien qu'il s'agisse toujours d'un liquide.

### I.1.2.1 Diagramme de phases de l'eau

Pour comprendre pourquoi l'eau peut se trouver dans des conditions si particulières, nous pouvons aborder le problème d'un point de vue thermodynamique. Les domaines de stabilité des trois états principaux de l'eau peuvent être représentés sur des diagrammes de phases suivant trois paramètres usuels contrôlant les variations d'état : pression, volume et température. On obtient ainsi une image tridimensionnelle des relations entre les propriétés mécaniques, thermiques et volumétriques de l'eau (Figure I.4). D'autres représentations, plus communes et plus aisées à manipuler, sont données par des diagrammes divariants, ( $P,V$ ) ou ( $P,T$ ) (Figure I.4).



**Figure I.4.** (A gauche) diagramme de phase PVT de l'eau (Eisenberg et Kauzmann, 1969). (A droite) diagramme de phase à 2 variables PT d'une substance pure.

Les domaines de stabilité des trois phases d'eau sont délimités par des courbes d'équilibre. Les domaines d'existence de l'eau liquide et de l'eau vapeur sont séparés par une courbe de saturation (équilibre liquide-vapeur). Les courbes de fusion (équilibre liquide-glace) et sublimation (équilibre glace-vapeur) limitent pareillement les domaines respectifs des phases en jeu. On peut passer d'un domaine à l'autre en faisant varier la température ou la pression de vapeur saturante. Par exemple, si on s'éloigne des conditions d'équilibre (de la courbe de saturation) et que l'on se place dans le domaine de stabilité de la vapeur, le liquide s'évapore jusqu'à ce que l'équilibre soit rétabli.

Quand les trois courbes se coupent, les trois phases coexistent et le système devient invariant. Le point où les trois courbes se croisent est appelé le point triple. Dans le cas de l'eau pure, ce point est à 273,16 K et  $6,1173 \cdot 10^{-3}$  bar. Contrairement aux deux autres courbes univariantes, la courbe de saturation (binodale) se termine en un point, le point critique. Dans le cas de l'eau, il est localisé à  $T_c = 674$  K et  $P_c = 210,8$  bar. Au voisinage de ce point, les conditions P-T sont suffisamment élevées pour que l'on ne puisse pas distinguer les deux phases liquide et vapeur, qui sont intimement mélangées. En ce point, l'interface entre les 2 phases s'estompe.

Au-delà du point critique, s'ouvre le domaine supercritique (Figure I.4). Dans cette zone, l'eau supercritique représente un mélange liquide-vapeur où les fluctuations de densité sont rapides et importantes, de sorte que statistiquement on n'a jamais ou l'un ou l'autre. D'autres propriétés physiques, telles que la viscosité et la diffusivité, sont intermédiaires entre

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

---

celles des liquides et celles des gaz. Dans les laboratoires de chimie, l'eau supercritique est utilisée comme un agent chimique pour les réactions redox ou acide-base, soit pour la synthèse ou bien la dégradation de substances particulièrement résistantes.

### I.1.2.2 Etat de stabilité, métastabilité et instabilité

Les notions de stabilité, métastabilité et instabilité appliquées à une phase, un état ou un équilibre sont rendues plus claires par la représentation classique des équilibres mécaniques (Figure I.5). Une phase stable se distingue de toutes les autres par le fait qu'elle a la plus faible énergie interne  $U$  possible (l'énergie interne d'un corps est la somme de toutes les formes d'énergie qu'il peut contenir hors l'énergie cinétique). A l'état stable, l'énergie prend la valeur la plus basse possible : on dit qu'on est à l'équilibre thermodynamique, dont on ne peut sortir que par un changement des conditions (qui va définir un nouvel état d'équilibre). Par contre, il n'est nullement garanti qu'on puisse gagner l'état stable le long d'un état instable, toujours défavorable car au sommet ou le long d'une « pente énergétique ». Il existe bien des situations où on ne peut gagner un état stable qu'en franchissant des barrières d'énergie, c'est-à-dire en augmentant transitoirement l'énergie du système : c'est le propre des états métastables, maintenus dans cette situation intermédiaire par une contrainte particulière qui oblige à augmenter l'énergie pour en sortir. Typiquement, le coût de fabrication d'une aire d'interface eau-air à partir d'un liquide monophasé doit être « payé », et dépend de la valeur de la tension de surface. Plus cette dernière est élevée, plus la nucléation coûte de l'énergie, plus c'est difficile d'atteindre un état stable biphasé (par exemple) à partir d'un liquide monophasé, pourtant moins stable que le mélange.

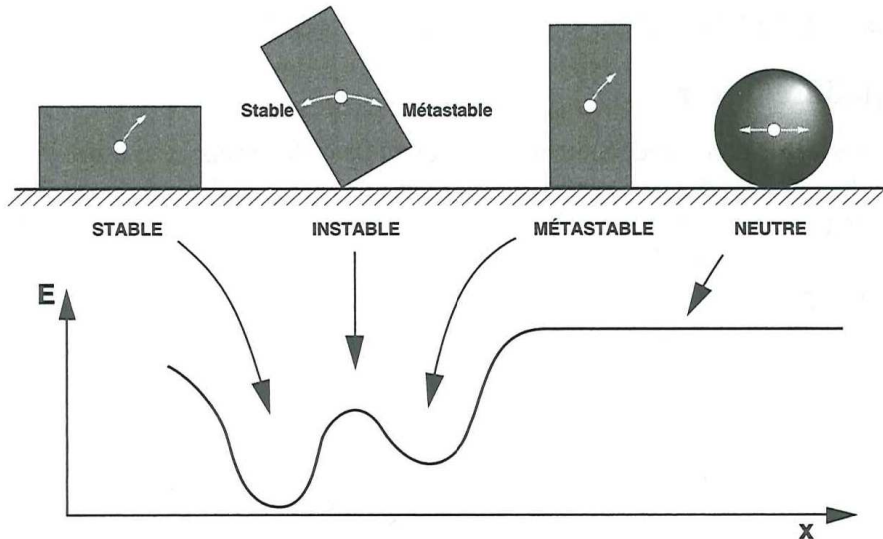


Figure I.5. Exemples d'équilibres mécaniques stable, métastable, instable et neutre. Les flèches blanches indiquent comment l'énergie change lorsqu'on fait varier la coordonnée  $x$  (Richt, 2000).

### I.1.2.3 Eau liquide métastable

La métastabilité est donc la persistance d'une phase dans le domaine de stabilité d'une autre phase. Lorsqu'on fait chauffer un liquide jusqu'à dépasser sa température d'ébullition (par exemple l'eau chauffée au-delà de  $100^{\circ}\text{C}$  sous 1 atmosphère) l'apparition de bulles de vapeur, pourtant plus stables, n'est pas immédiate. Ainsi, le liquide peut persister au-delà de cette température, il se trouve alors dans un état métastable. Du fait qu'il existe une barrière d'énergie au-delà de laquelle la transition est réalisée, statistiquement, il existe toujours un moment où le système va recevoir cette quantité nécessaire d'énergie. C'est donc un état transitoire, bien entendu d'autant plus long que la barrière est élevée.

Deux grands types de métastabilité de l'eau sont connus, celle vis-à-vis de la glace (sursaturation), et celle vis-à-vis de la vapeur (surchauffe). L'eau dans le cas de sursaturation est dite eau sursaturée, et dans le cas de surchauffe est dite surchauffée. L'eau sursaturée est une eau métastable vis-vis de la glace : elle est refroidie en-dessous de la température de prise en gel sans qu'on observe de solidification. La température extrême de sursaturation atteinte étant de  $-42^{\circ}\text{C}$  sous 1 bar (Debenedetti, 1996). L'eau surchauffée est une eau portée à une température supérieure à la température de vaporisation (par exemple,  $100^{\circ}\text{C}$ ) sans transition de phase. La surchauffe limite expérimentale est de  $302^{\circ}\text{C}$  (Skripov, 1980) à pression atmosphérique et de



## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

---

298,16°C à 7,439 MPa (Skripov et al., 1980). La surchauffe s'acquiert dans un système monophasé, soit par chauffage à pression de vapeur constante, soit par diminution de la pression de vapeur à température constante (Figure I.6). Lorsqu'on augmente la température du liquide au dessus de la température d'ébullition il est surchauffé et lorsqu'on détend la pression du liquide sous la pression de vaporisation, le liquide est sous tension. On peut donc avoir de l'eau surchauffée à haute et basse température. On peut noter que l'eau sous pression négative est un cas particulier d'eau surchauffée. Globalement, le comportement de l'eau liquide correspond à une dilatation du réseau inter-moléculaire de l'eau, et donc à un étirement de la structure.

La surchauffe expérimentale limite à basse température est actuellement de -140 MPa à 42°C (Zheng et al., 1991) pour l'eau pure, et de -146 MPa à 100°C pour une solution CaCl<sub>2</sub> 5 m (Shmulovich et al., 2009).

Le domaine de l'eau métastable dans le plan PV ou PT est le champ compris entre les courbes binodale et spinodale (Figure I.6). Ce domaine s'estompe au point critique, et au-delà le liquide devient instable. La spinodale est la limite de stabilité à la surchauffe ou à la détente d'un liquide. La métastabilité est donc obtenue en franchissant la courbe d'équilibre, et sans conversion de phase (Figure I.6).

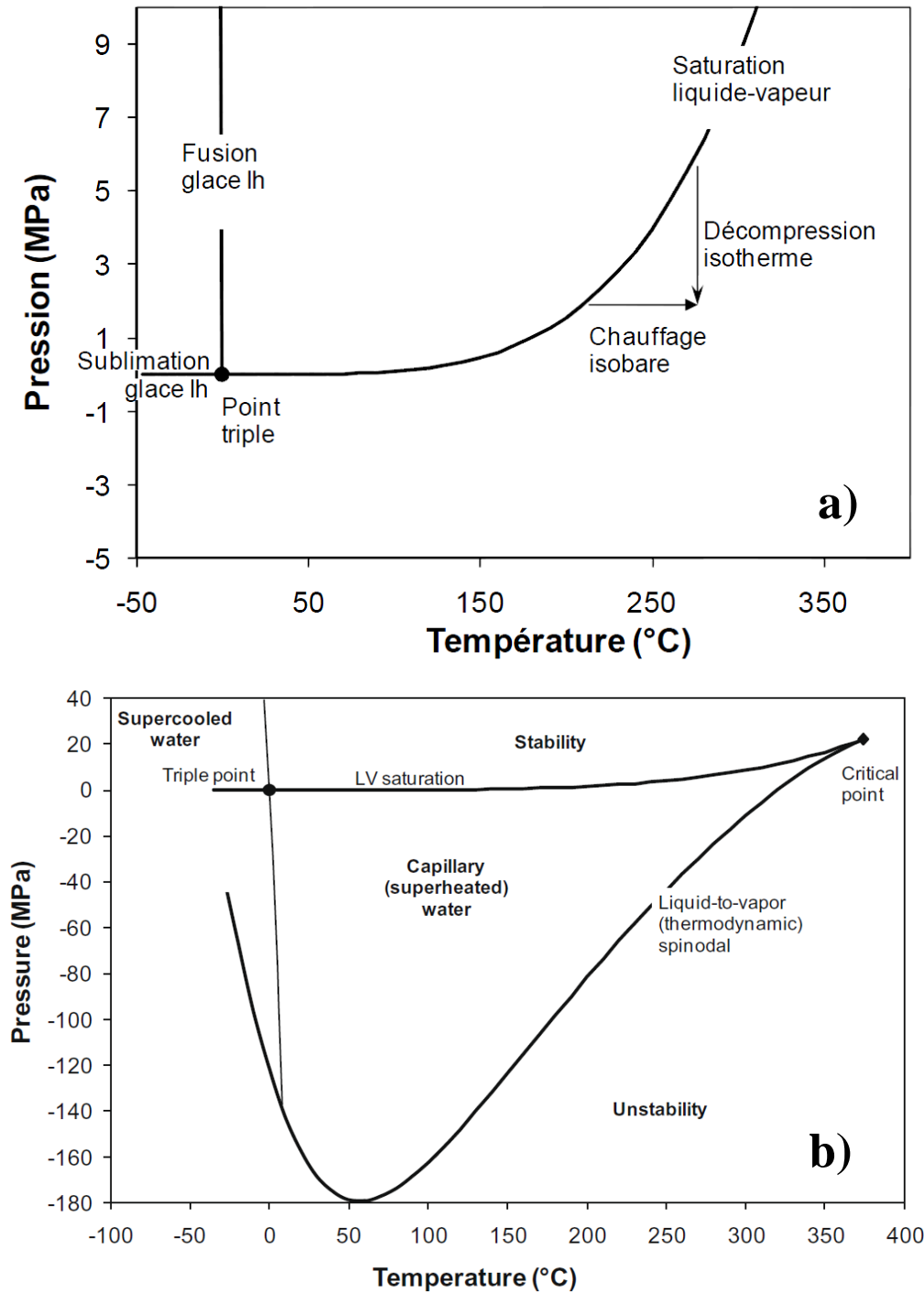


Figure I.6. a) Extension du diagramme de phase de l'eau pure au domaine métastable (Shmulovich et al., 2009) ; b) deux trajets expérimentaux (décompression isotherme ou chauffage isobare) permettant d'avoir l'état surchauffé métastable de l'eau.

### I.1.2.4 Retour à la stabilité : Cavitation

Un état métastable est un état de stabilité ayant un temps fini d'existence. Les fluctuations thermiques et les agitations moléculaires spontanées peuvent à tout instant faire revenir le système à son état d'équilibre (Debenedetti, 1996). L'état métastable est un état transitoire, dont la durée de vie est plus ou moins longue mais finie : la métastabilité est une affaire cinétique.

L'origine de l'existence des états métastables est liée au coût énergétique nécessaire pour faire apparaître la nouvelle phase. Le système doit franchir une barrière d'énergie (Figure I.7), dont l'origine est liée à l'existence d'une interface entre les deux phases ayant une tension de surface  $\gamma$  non nulle. L'apparition de la phase stable est appelée nucléation. Dans le cas de la surfusion, la cristallisation doit vaincre la barrière de formation d'un nucleus cristallin. Dans le cas de la surchauffe, les fluctuations de densité (dues aux fluctuations thermiques) dans le liquide permettent la nucléation de la vapeur à partir de la phase liquide, on parle de cavitation (Zheng et al., 1991). Cependant, les plus petites bulles tendent à disparaître du fait du coût élevé de la création d'interface liquide-gaz. Seuls les nucleus d'une taille supérieure à une taille critique pourront grossir car l'avantage énergétique de créer un grand volume de la phase la plus stable est supérieure au coût d'enthalpie libre de surface.

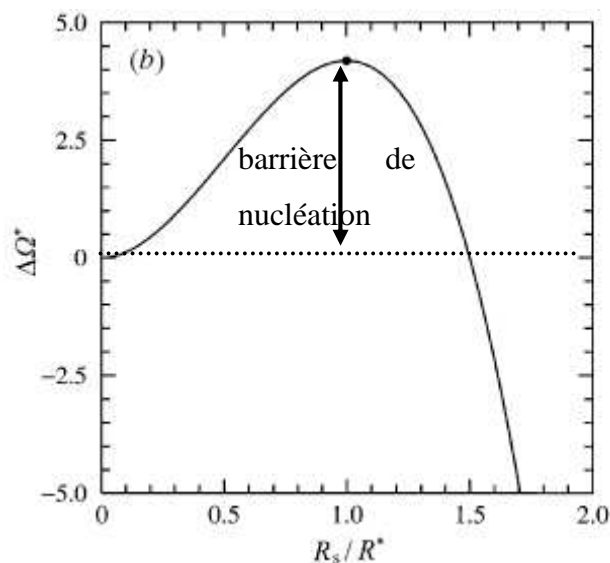


Figure I.7. Energie de nucléation ( $\Delta\Omega^*$ ) en fonction du rayon de la cavité de nucléation ( $R_s$  : rayon de la sphère ;  $R^*$  : rayon critique) (adaptée de Xiao et Heyes, 2002).

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

On distingue deux types de types de cavitation ou nucléation : la cavitation hétérogène et la cavitation homogène. Dans le cas de la cavitation hétérogène, ce sont les impuretés (particules, parois, gaz dissous...) présentes dans l'eau qui vont augmenter brutalement et rapidement les fluctuations de la densité et provoquer la cavitation. Au contraire si l'on s'affranchit de la présence d'impuretés, la nucléation ne dépend que des fluctuations thermiques, elle est alors dite homogène.

A proximité de la courbe spinodale, les fluctuations augmentent d'une manière anormale et la moindre fluctuation se trouve alors amplifiée (Skripov, 1974). En fait, à cause de la diminution de la tension de surface eau-air, la spinodale thermodynamique (tension de surface eau-air nulle) n'est jamais atteinte expérimentalement car la nucléation est inévitable lorsque la barrière d'énergie est du même ordre de grandeur que l'énergie thermique : la nucléation n'a plus à être activée, elle devient spontanée. Ainsi, une nouvelle limite appelée spinodale cinétique est alors calculée (Kiselev et Ely, 2001) (Figure I.8)

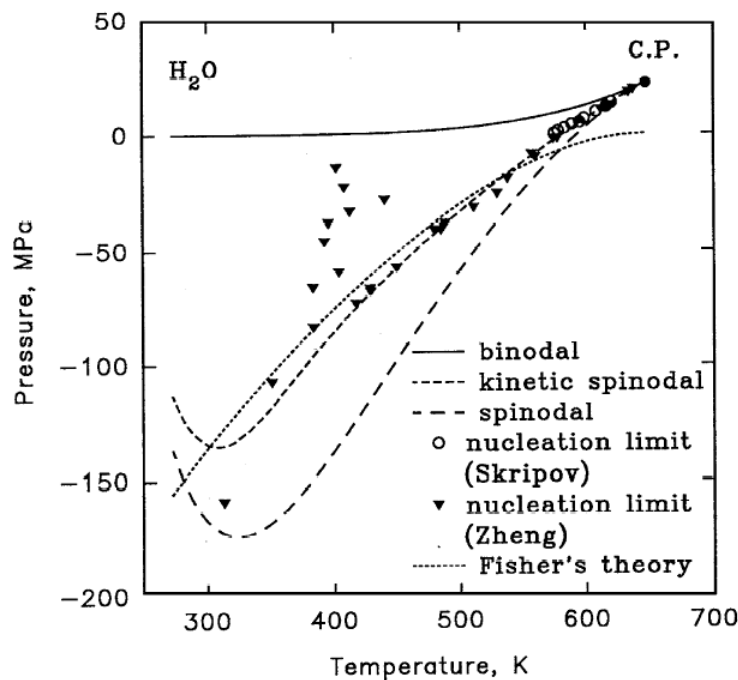


Figure I.8. Diagramme de phase PT de l'eau liquide avec les spinodales thermodynamique et cinétique (Kiselev, 1999).

### I.1.2.5 Eau capillaire

Lorsque l'eau liquide se trouve dans le domaine de stabilité de la vapeur (eau surchauffée métastable), le retour à l'équilibre est représenté par un mélange diphasique d'eau liquide et de vapeur d'eau. Dans d'un système monophasé le liquide peut métastabiliser puis

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

---

caviter (apparition d'une bulle de gaz au sein du liquide). Dans le cas d'un système biphasé, le liquide s'évapore jusqu'à ce que l'équilibre soit rétabli. Cependant, il existe une autre façon de rétablir l'équilibre : le liquide peut diminuer sa pression interne (composante VdP du potentiel chimique) pour baisser son potentiel chimique et le rendre égal à celui de la vapeur sous-saturée qui provoque l'évaporation. La difficulté est alors que l'interface n'est plus à l'équilibre mécanique avec la pression atmosphérique, elle va plier, se courber, pour ajuster la différence de pression entre l'atmosphère et le liquide volumique. Cela est possible si cette interface courbée a un support de la taille adéquate pour s'y accrocher. L'introduction d'une courbure dans le système définit de nouvelles conditions d'équilibre.

### I.1.2.5.1 Equilibre mécanique : Loi de Young-Laplace

La courbure d'une interface dépend de sa capacité à résister à la rupture, que l'eau soit en surpression (goutte) ou en dépression (bulle) par rapport à l'air ambiant. Dans les deux cas, la surface doit s'étirer sans céder pour supporter la différence de pression.

Dans le cas d'une interface eau-air plane (l'eau libre, comme par exemple une surface d'un lac ...), il existe un équilibre mécanique : l'eau et l'air ont la même pression (en général la pression atmosphérique).

En ce qui concerne une interface courbe, celle-ci signifie que la pression de l'eau et de la vapeur en équilibre mutuel ne sont plus égales. La différence de pression qui existe entre ces deux phases est exprimée par la loi de Young Laplace (cf. Figure I.9 pour le cas d'une interface courbe concave : ménisque capillaire) qui s'écrit :

$$P_{eau} - P_{vapeur} = \gamma_{eau-vapeur} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{I.1}$$

Avec  $\gamma$  la tension de surface entre les phases en interaction,  $r_1$  et  $r_2$  les rayons principaux de courbure d'une interface courbe quelconque. Par convention, ces rayons sont comptés positivement lorsque l'interface est convexe (liquide en goutte), et négativement lorsqu'elle est concave (liquide en bulle). Cette formule permet, par exemple, de calculer de combien l'eau liquide dans une goutte est en surpression par rapport à son homologue plane. Dans les milieux naturels de surface, sa pression sera supérieure à la pression atmosphérique, qui est celle des interfaces planes. Dans le cas de la bulle de vapeur piégée dans du liquide, la

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

pression de l'eau sera inférieure à la pression de la vapeur piégée. La relation de Young Laplace représente la condition d'équilibre mécanique, ce qui signifie que lorsqu'une interface satisfait la courbure ainsi définie, elle est stable vis-à-vis de la différence de pression. Autrement dit, tant que l'interface existe avec cette courbure, le système liquide-vapeur est stable. Si le rayon de courbure de l'interface obéit à la loi de Young-Laplace, l'eau capillaire est un liquide stable, elle ne cavitera pas.

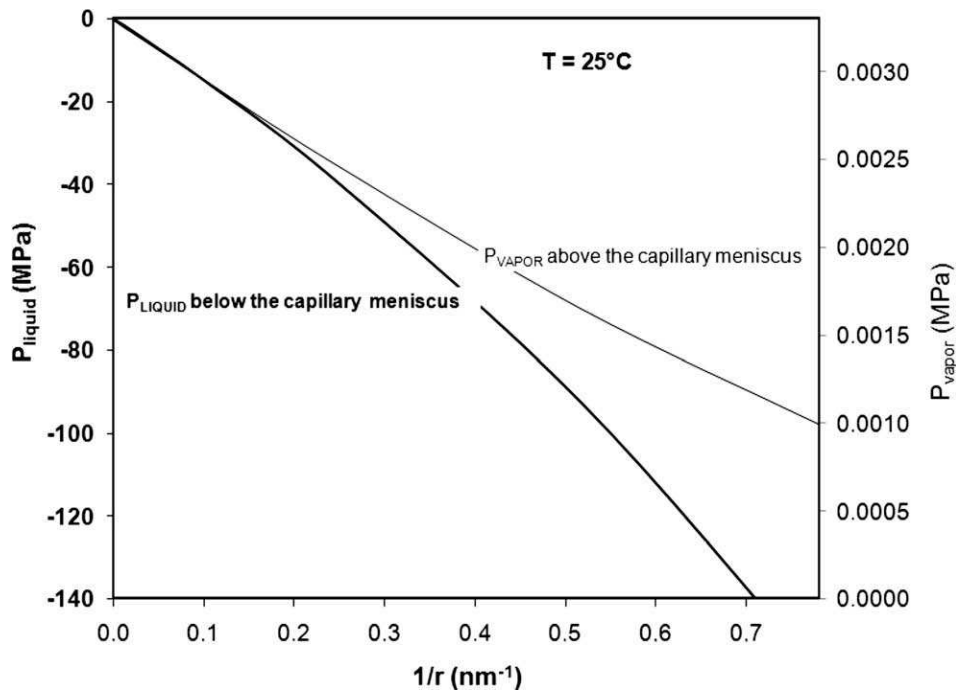


Figure I.9. Représentation graphique de la pression du liquide et de la vapeur en fonction du rayon de courbure de l'interface liquide-air, calculées à partir de la loi de Young-Laplace à 25°C (Pettenati et al., 2008).

### I.1.2.5.2 Equilibre chimique : Loi de Kelvin (Activité de l'eau capillaire)

En plus de la condition mécanique (loi de Young Laplace), les deux phases en contact doivent aussi satisfaire l'équilibre chimique pour exister simultanément.

Dans le cas d'une interface plane, l'équilibre est facilement calculé et représenté sur un diagramme PT de l'eau par la courbe de saturation (Figure I.6). Dans ce cas, l'eau et la vapeur ont le même potentiel chimique :

$$\mu_{\text{eau}}(P_{\text{eau}}, T) = \mu_{\text{vapeur}}(P_{\text{vapeur}}, T)$$

I.2

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

---

Dans le cas d'une surface courbe, l'eau liquide passe d'une pression à l'équilibre avec la pression de vapeur saturante  $P^\circ$ , à une pression plus (goutte) ou moins (bulle) importante, tandis que la vapeur d'eau de saturation passe d'une valeur  $P^\circ$  (saturation à interface plan) à une valeur  $P^\circ'$  (saturation à interface courbe). Les potentiels chimiques de l'eau et de la vapeur s'écrivent respectivement :

$$\mu_{eau}(P_{eau}, T) = \mu_{P^\circ, T}^{eau} + \int_{P^\circ}^{P_{eau}} V_{eau} dP \quad \text{I.3}$$

$$\text{Et } \mu_{vapeur}(P_{vapeur}, T) = \mu_{vapeur}^\circ + RT \ln \frac{P_{vapeur}}{P^\circ} \quad \text{I.4}$$

A l'équilibre de saturation, les deux potentiels chimiques de l'eau et de sa vapeur son égaux. On peut ainsi écrire :

$$\int_{P^\circ}^{P_{eau}} V_{eau} dP = RT \ln \frac{P_{vapeur}}{P^\circ} \quad \text{I.5}$$

Le rapport  $p_{vapeur}/p^\circ$  définit l'activité de l'eau ( $a_{eau}$ ) et donne également l'humidité relative de l'air (HR, en %) :

$$RT \ln \frac{P_{vapeur}}{P^\circ} = a_{eau} = \frac{HR}{100} \quad \text{I.6}$$

Ainsi, on déduit que l'eau liquide sous une surface courbe (avec courbure  $< 0$ ) ne s'évapore pas à une pression inférieure à la pression de saturation. Autrement dit, une interface courbe n'existe que si l'humidité de l'air au contact est sous-saturée, c'est-à-dire un air dont l'HR est inférieure à 100%.

En considérant que le volume molaire de l'eau liquide est incompressible, l'intégrale dans (éq. I.3) se réduit au produit :  $V_{eau}^*(P_{eau} - P^\circ)$ . Ainsi on retrouve la différence de pression de l'équation de Young-Laplace (éq. I.1). Puisque la variation de pression dans la phase gazeuse est négligeable devant la variation de pression dans la phase liquide (Figure I.9), on peut écrire par exemple  $P_{eau} - P^\circ \approx P_{eau} - P_{atmosphérique}$  (lorsque la pression de la phase vapeur est celle de l'atmosphère). En utilisant donc l'équation de Laplace, on obtient l'équation de Kelvin (Figure I.10):

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

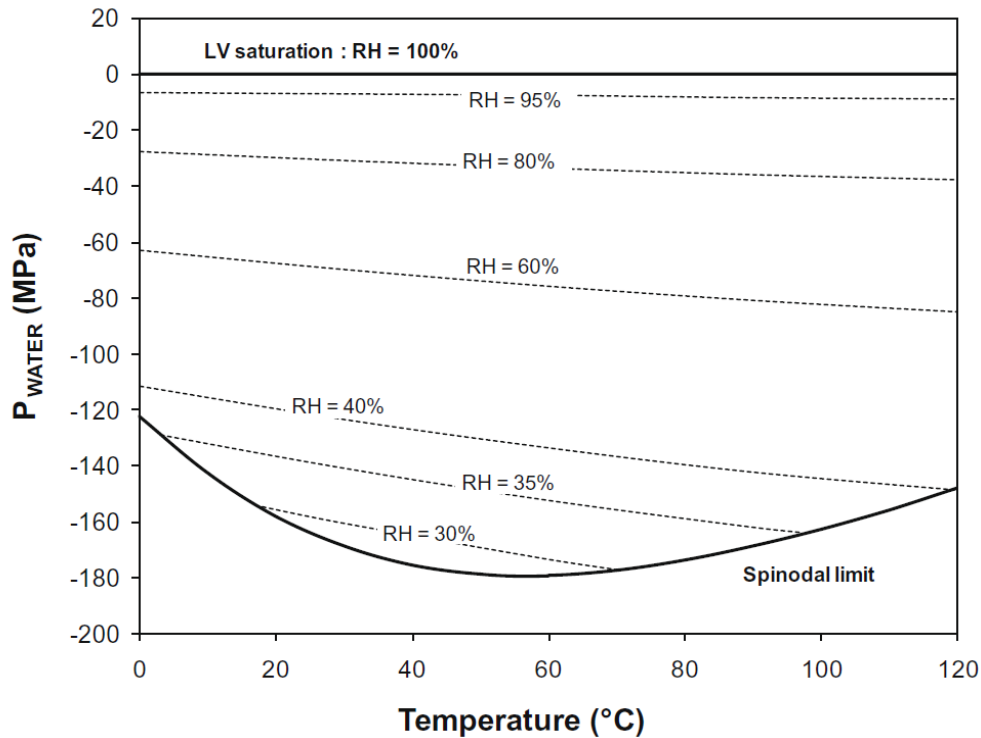
$$RT \ln \frac{RH}{100} = V_{eau} \gamma_{eau-vapeur} \cdot \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{I.7}$$

Pour une interface courbe cylindrique ( $r_2 \rightarrow \infty$ ) la loi de Kelvin s'écrit :

$$RT \ln \frac{RH}{100} = V_{eau} \cdot \frac{\gamma_{eau-vapeur}}{r} \quad \text{I.8}$$

Et pour une interface sphérique ( $r_1 = r_2$ ) :

$$RT \ln \frac{RH}{100} = V_{eau} \cdot \frac{2 \gamma_{eau-vapeur}}{r} \quad \text{I.9}$$



**Figure I.10. Pression interne de l'eau capillaire en fonction de l'humidité relative dans le domaine de l'eau liquide surchauffée métastable (Pettenati et al., 2008).**

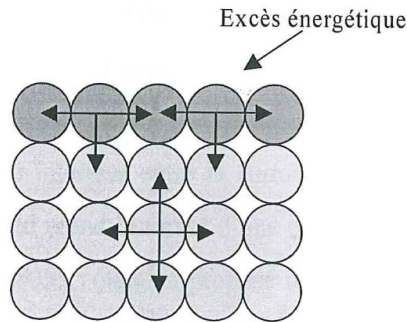
Comme de juste, toutes les propriétés thermodynamiques de l'eau liquide seront modifiées, en ligne avec les modifications de pression interne, ce qui peut se visualiser immédiatement en regardant la « position » de l'eau capillarisée dans le diagramme PT.



# Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

## I.1.2.5.3 Tension de surface et courbure

Au cœur d'un corps condensé, les liaisons et interactions avec les atomes voisins sont toutes de même nature, alors qu'à sa surface, un certain nombre de liaisons peuvent ne pas être satisfaites : il en résulte un excès d'énergie à la surface de division (Figure I.11).



**Figure I.11. Représentation schématique des forces intermoléculaires au cœur et la surface d'un corps condensé.**

La tension de surface est inversement proportionnelle à la température (Fredlund et Rahardjo, 1993). Elle permet d'assimiler le comportement de l'interface à celui d'une membrane élastique. Si une membrane souple bidimensionnelle est soumise à des pressions différentes de chaque côté, la membrane doit assumer une courbure concave vers la pression la plus élevée et exercer une tension sur elle-même pour rétablir son équilibre. La tension de surface change lorsque la courbure d'une interface devient importante (Figure I.12). Tolman (1949) a proposé une correction qui permet de calculer la tension de surface pour une interface courbe :

$$\frac{\gamma}{\gamma^{\circ}} = \frac{1}{1 + \frac{2\delta}{r}} \quad \text{I.10}$$

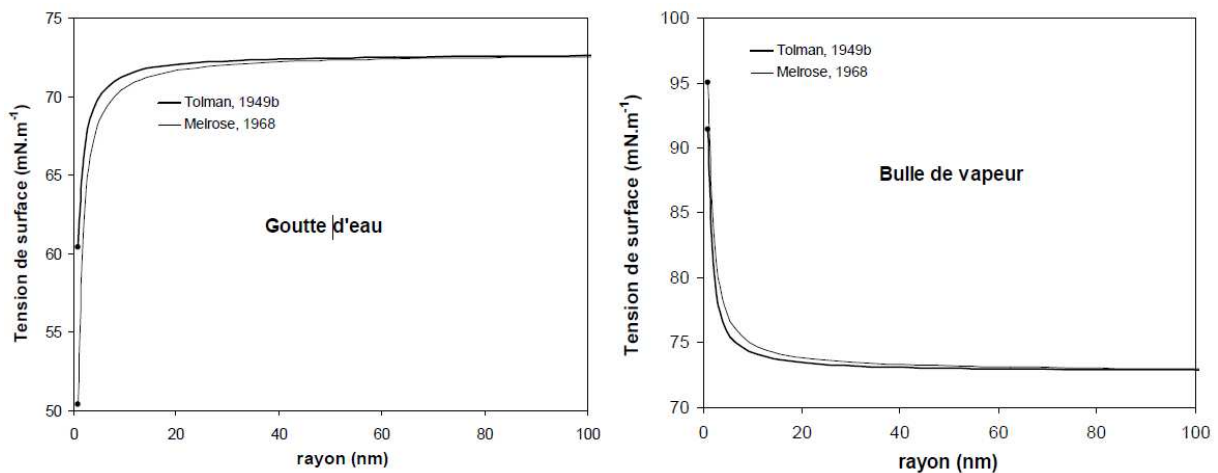
avec  $\gamma$  et  $\gamma^{\circ}$  la tension de surface pour une interface courbe et plane respectivement,  $r$  le rayon de courbure,  $\delta$  l'épaisseur de la région interfaciale supposée constante et égale à 0,1 nm. Cette relation montre que la tension de surface diminue avec le rayon de courbure  $r$ .

Melrose (1968) a repris ces travaux en considérant que la correction de la tension de surface par rapport à la courbure n'est significative que si l'épaisseur de la région interfaciale est de l'ordre des distances intermoléculaires, 0,2 à 0,4 nm. Il a ainsi proposé l'équation suivante :

$$\gamma = \gamma^\infty \left( 1 - \frac{\delta}{r} \right)$$

I.11

Les deux équations proposées donnent des résultats comparables, montrant en particulier que  $\gamma$  augmente quand la pression diminue (Mercury et Tardy, 2004).



**Figure I.12.** Tension de surface en fonction de la courbure ; à gauche d'une goutte de liquide dans l'air et à droite d'une bulle de vapeur dans du liquide avec deux formules.  $\delta$  vaut 0,3 nm dans la formule de Melrose car c'est l'épaisseur d'une couche mono-moléculaire pour l'eau liquide (Hagymassy et al., 1969).

### I.1.2.5.4 Interaction interface courbe/support : rôle de l'adhésion dans la cohésion

Prenons l'exemple d'une goutte d'eau déposée sur une surface sèche. Celle-ci va chasser le gaz initialement présent à la surface et va s'étaler sur le solide dans une certaine mesure dépendante des propriétés de mouillage de l'interface. Lorsque l'étalement cesse (équilibre), la goutte présente un angle de contact  $\theta$  avec la surface du solide (Figure I.13). Lorsque la goutte sur le solide est en équilibre avec le gaz et le solide, la somme des forces causées par les tensions de surfaces des trois phases est nulle. La loi d'Young-Dupré permet de relier les tensions interfaciales des ces trois phases en contact :

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta = \gamma_{SG}$$

I.12

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

où  $\gamma_{SL}$  est la tension interfaciale solide-liquide,  $\gamma_{LG}$  est la tension interfaciale liquide-gaz,  $\gamma_{SG}$  est la tension interfaciale solide-gaz. L'état d'équilibre est caractérisé par l'égalité de cette relation. La relation de Young-Dupré est la troisième loi capillaire, avec les lois de Young-Laplace et Kelvin.

Lorsque  $\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG}$ , l'angle de contact est nul, et le liquide mouille parfaitement le solide. Les cas de mouillage partiel par le liquide correspondent à des angles entre 0 et  $90^\circ$  ( $\gamma_{SL} < \gamma_{SG}$ ), tandis qu'un angle supérieur à  $90^\circ$  se forme entre un liquide non mouillant et son support solide, c'est-à-dire que le gaz mouille mieux le solide que n'est capable de la faire le liquide ( $\gamma_{SG} < \gamma_{SL}$ ).

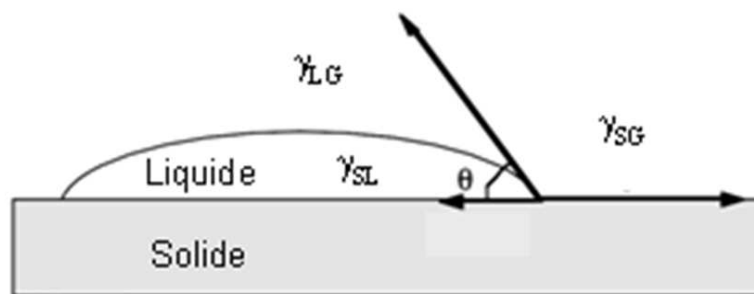


Figure I.13. Représentation schématique d'une interface triple solide-liquide-gaz.

### I.1.2.5.5 Traction capillaire

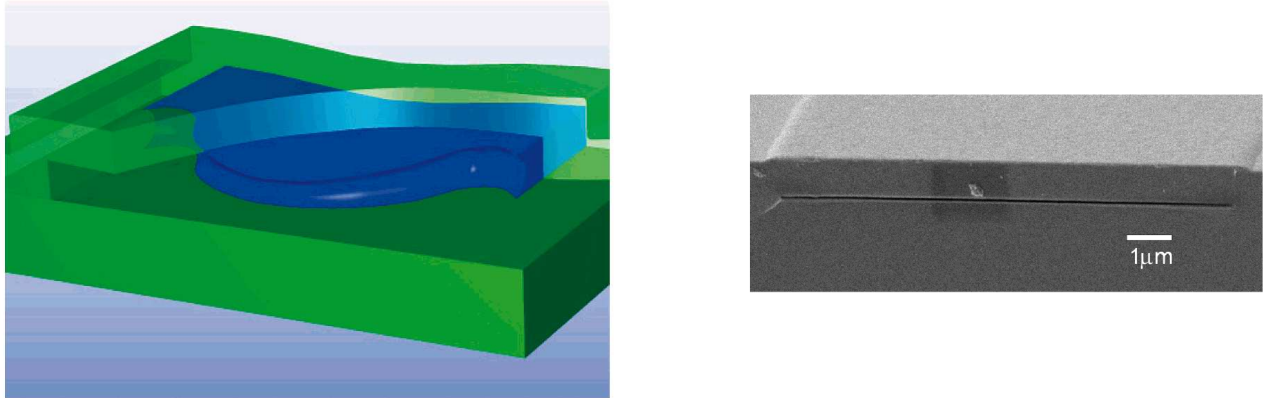
Une eau métastable peut persister dans le domaine de la métastabilité en diminuant sa pression en s'accrochant de part et d'autre de parois solides ; l'eau est capillarisée. Dans un système naturel, par exemple la zone non saturée, l'eau liquide peut coexister avec un air sec (où une eau libre s'évaporerait). L'eau capillaire peut atteindre des tensions capillaires très négatives (e.g. -100 MPa ; [Roedder, 1967](#) ; [Green et al., 1990](#) ; [Zheng et al., 1991](#) ; [Alvarenga et al., 1993](#) ; [Schmulovich et al., 2009](#)).

Un aspect mécanique de la capillarité est largement connu et mis en évidence dans le domaine de la physique des matériaux granulaires, où il a été conclu que la tension capillaire rend plus cohérent les solides proches, donc tirer sur deux grains voisins en les rapprochant. Ceci peut être bien illustré avec les châteaux de sable qui ne peuvent être réalisés correctement que lorsque le sable est humide.

En plus des matériaux granulaires, cet aspect mécanique de la capillarité a été mis en évidence dans le cas des matériaux cohérents continus. [Tas et al. \(2003\)](#) ont montré que sous l'effet de la diminution de la pression interne de l'eau occluse dans une fente d'une centaine

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

de nanomètre de hauteur mais très large (plusieurs centimètres), celle-ci exerce une traction sur le solide. Cette traction de l'eau capillaire se traduit par une courbure (déformabilité) du solide (Figure I.14). La pression interne de cette eau a été évaluée par [Tas et al. \(2003\)](#) à  $-17\pm 10$  bar. L'effet de la tension capillaire de l'eau capillaire sur le solide qui l'abrite dépend de la pression interne de cette eau et de l'adhésion entre celle-ci et le solide ([Tas et al., 2003](#)).

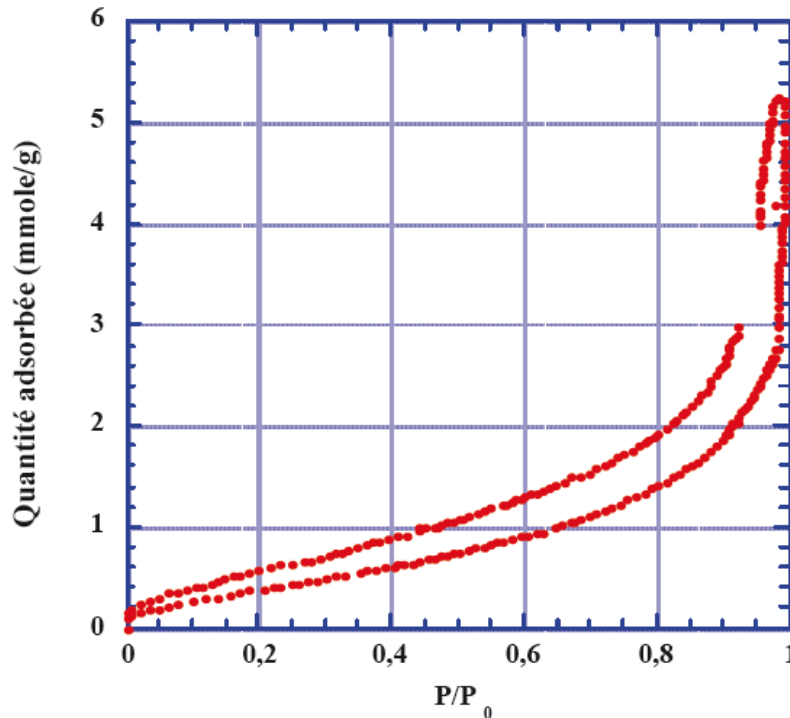


**Figure I.14. (A gauche) Représentation schématique de la courbure du ménisque liée à la déformation du solide. (A droite) micrographie MEB d'une section de la fente de silice utilisée pour l'expérience ([Tas et al., 2003](#)).**

Ce phénomène est aussi largement discuté dans le domaine de la pédologie, où la pression négative de l'eau capillaire piégée dans des pores (formant des ponts capillaires entre les grains) exerce une traction entre les grains qui peut être plus ou moins importante en fonction de la nature du sol (composition minéralogique...). Cette traction peut être responsable, notamment dans les régions arides, de l'auto-compaction (c'est un processus de compaction des sols sans contraintes externes) des sols (e.g. [Mosaddeghi et al., 2006](#) ; [Baumgart, 2002](#)).

### I.1.2.6 Eau adsorbée et confinée

La pression de l'eau capillaire peut descendre jusqu'à des valeurs très négatives et donc la pression de la vapeur d'équilibre baisse aussi (mais reste toujours positive), c'est ce que traduit l'équation de Kelvin (éq. I.7). On peut faire baisser la courbe de saturation jusqu'à une certaine limite théorique délimitée par la courbe spinodale (Figure I.10). En dessous de cette limite, l'eau liquide ne peut plus exister. Or on sait, notamment grâce aux isothermes d'adsorption, que de l'eau peut exister à la surface des solides sous forme adsorbée à des humidités bien inférieures (Figure I.15).



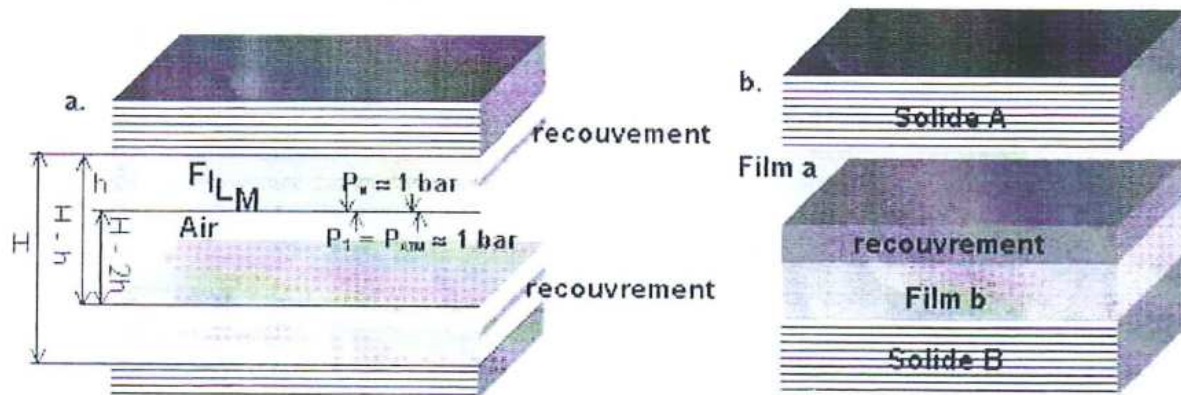
**Figure I.15.** Isotherme d'adsorption-désorption sur un échantillon d'argilite du Mont Terri. Les isothermes sont un moyen simple de montrer la présence de l'eau sur et dans les solides même à très basse humidité relative.

L'eau adsorbée et l'eau confinée sont deux états d'eau où les interactions eau-solide interviennent et changent les propriétés de l'eau qui serait soumise uniquement aux interactions eau-eau. Considérons deux solides A et B, ayant deux interfaces. On peut distinguer deux situations dans lesquelles les interfaces se recouvrent. Dans la première situation, on a un film d'adsorption formé par le recouvrement de deux interfaces solide-liquide et liquide-air (Figure I.16a). Cette eau adsorbée est gouvernée par les effets de la surface solide.

Dans la deuxième situation, on a une eau confinée entre deux solides, c'est-à-dire condensée dans un espace, entre les deux solides, suffisamment fin pour que les conditions de recouvrement des 2 interfaces solides-liquides soient satisfaites (Richard, 2006). Le recouvrement des interfaces créent des forces de répulsion ou d'attraction contre lesquelles il va falloir lutter pour conserver l'épaisseur du film d'eau à l'équilibre. Derjaguin et son équipe (Dejaguin et al., 1987) ont proposé de représenter ces forces de surfaces par des forces analogues de pression appelée pression de disjonction, notée  $\Pi$ . La pression de disjonction peut être soit négative (comme une tension capillaire) ou positive selon la nature des forces de surfaces. Lorsque les surfaces se repoussent, la pression de disjonction appliquée pour

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

maintenir l'équilibre est positive. Dans le cas où les surfaces sont attractives, la pression de disjonction appliquée pour conserver l'équilibre est négative (Richard, 2006).



**Figure I.16. a) films minces d'eau absorbée d'épaisseur  $h$ , recouvrement des interfaces solide-liquide et liquide-air ; b) : confinement de l'eau entre 2 solides, recouvrement des 2 films interfaciaux (interfaces solides liquides) en vis-à-vis, l'espacement entre les parois solide est inférieur à  $2h$  (Richard, 2006).**

A l'inverse de l'eau métastable et l'eau capillaire (et évidemment l'eau libre), l'eau adsorbée/confinée, du fait de son interaction avec le solide, présente un comportement thermodynamique qui n'est plus seulement dominé par les interactions liquide-liquide, mais plutôt par les interactions liquide-solide. Ainsi son comportement thermodynamique ne peut pas être prédit par l'équation d'état.

### **I.2 Expression de la capillarité dans le milieu naturel : systèmes naturels non-saturés**

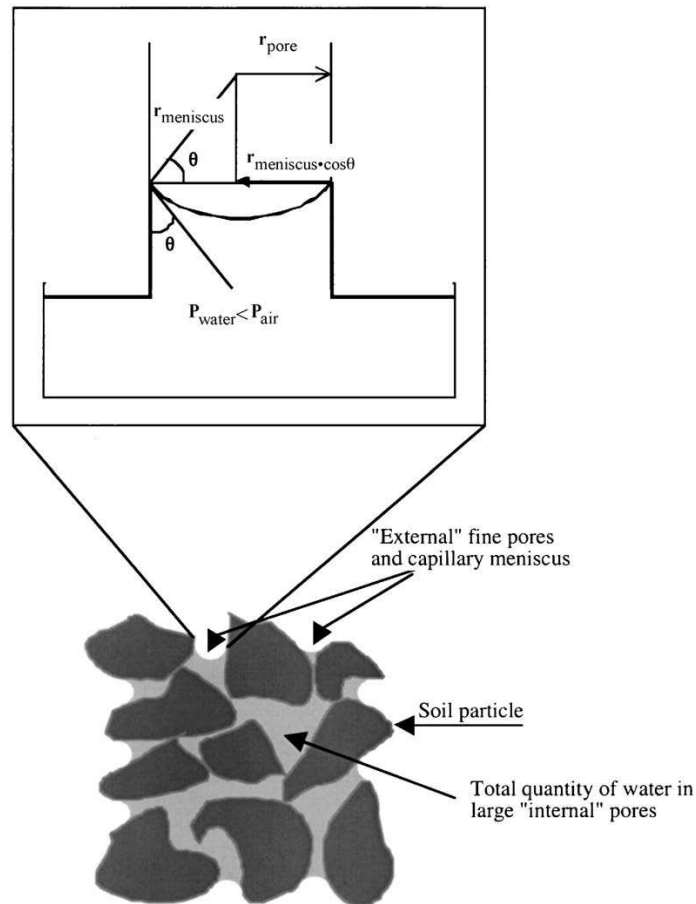
Après avoir détaillé quelques propriétés et lois de comportement de l'eau, venons-en à exposer dans quels milieux naturels ces faits physico-chimiques prennent du sens et permettent de mieux comprendre les phénomènes naturels.

#### **I.2.1 Capillarité et zone non saturée (ZNS)**

La zone non saturée est une zone complexe caractérisée par la coexistence des trois phases : liquide, solide et gaz.

La phase solide forme la matrice de la zone non saturée (du sol) et consiste en un arrangement complexe de particules hétérogènes aménageant des pores. Les particules peuvent être organiques ou minérales. La phase liquide, ou solution du sol, réside dans les pores de la matrice et contient toujours des substances dissoutes. Dans le cas de la zone non saturée, l'eau du sol ne s'écoule quasiment plus, résistant aux forces gravitationnelles et, de ce fait, souvent qualifiée d'eau suspendue ou eau capillaire. Ce terme « capillaire » signifie que l'eau du sol est dans le même état qu'une eau en ascension (contre la gravité) dans un tube capillaire fin : sa pression interne est inférieure à celle de l'eau libre. C'est cette eau caractéristique des conditions de non saturation en eau du milieu poreux, qui va retenir une grande partie de notre attention pour évaluer les propriétés géochimiques des interactions eau-minéraux dans les milieux poreux.

Dans la zone non saturée, l'eau peut être retenue dans les pores selon les lois de la capillarité. Le schéma classique employé pour décrire l'espace poral est un tube capillaire cylindrique (Figure I.17).



**Figure I.17. Représentation schématique de la capillarité : rayon et forme du ménisque air-eau capillaire et du ménisque air-eau dans les agrégats du sol (Mercury et al., 2004).**

Ce schéma permet de poser les lois physiques nécessaires dans un cas simplifié par rapport aux topologies réelles. Dans ce contexte, la loi de Laplace (loi fondamentale pour l'équilibre mécanique de l'eau capillaire) permettant de relier la géométrie du pore et la pression capillaire s'exerçant sur la phase liquide occluse s'écrit :

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{\text{eau-air}} \cos \theta}{r} \quad \text{I.13}$$

$\Delta P$  est la différence de pression entre l'eau et l'air ( $\Delta P = P_{\text{eau}} - P_{\text{atmosphère}}$ ) exprimée en Pa, et représente le degré de capillarisation de l'eau. Mercury et Tardy (2001) et Mercury et al. (2003) ont démontré, théoriquement, que l'eau capillaire peut atteindre des valeurs négatives, jusqu'à la résistance extrême à la traction de l'eau à -212,4 MPa à 30°C (Speedy, 1982).  $\gamma_{\text{eau-air}}$  est la tension de surface entre l'eau liquide capillaire et la vapeur d'eau dans l'air (des études expérimentaux ont montré que la tension de surface entre l'eau liquide et sa vapeur est similaire à celle avec l'air (Cini et al., 1972 ; IAPWS, 1994)), et s'exprime en  $\text{mJ/m}^2$ . La



## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

---

variation de ce paramètre avec la pression capillaire a été étudiée par Mercury et Tardy (2001).  $r$  est le rayon du pore (m) et  $\theta$  est l'angle de contact entre l'eau capillaire et les parois du solide ( $^\circ$ ). Si  $\theta$  n'est pas nul, le rapport  $r/\cos\theta$  correspond au rayon de courbure du ménisque. Ainsi, pour une différence de pression donnée, le rayon capable de soutenir la colonne d'eau capillaire peut être fixé : il y a une relation étroite entre la pression capillaire et la taille du pore ; plus la différence de pression est importante, plus la taille du pore doit être petite (pour supporter cette différence de pression) (Figure I.18).

Un point essentiel dans l'équilibre d'une eau capillaire est la dépendance de la pression interne de l'eau et son humidité relative équivalente. Nous avons vu au cours de la première partie de ce chapitre qu'une interface plane n'a pas la même pression partielle d'équilibre de la vapeur d'eau dans l'air qu'une interface courbe, c'est la loi de Kelvin :

$$\ln\left(\frac{RH}{100}\right) = \frac{2\gamma_{eau-air} \cos\theta}{V_{eau} RT r} \quad \mathbf{I.14}$$

Par exemple une atmosphère à l'équilibre avec une interface plane à 20°C est caractérisée par une humidité relative de 100%, alors que dans le cas d'équilibre avec une interface courbe (courbure négative) elle est caractérisée par une humidité relative inférieure à 100%. La pression capillaire dans les sols peut être évaluée par l'humidité relative enregistrée dans le sol. La relation entre l'humidité relative d'équilibre et la pression capillaire est représentée dans la Figure I.18.

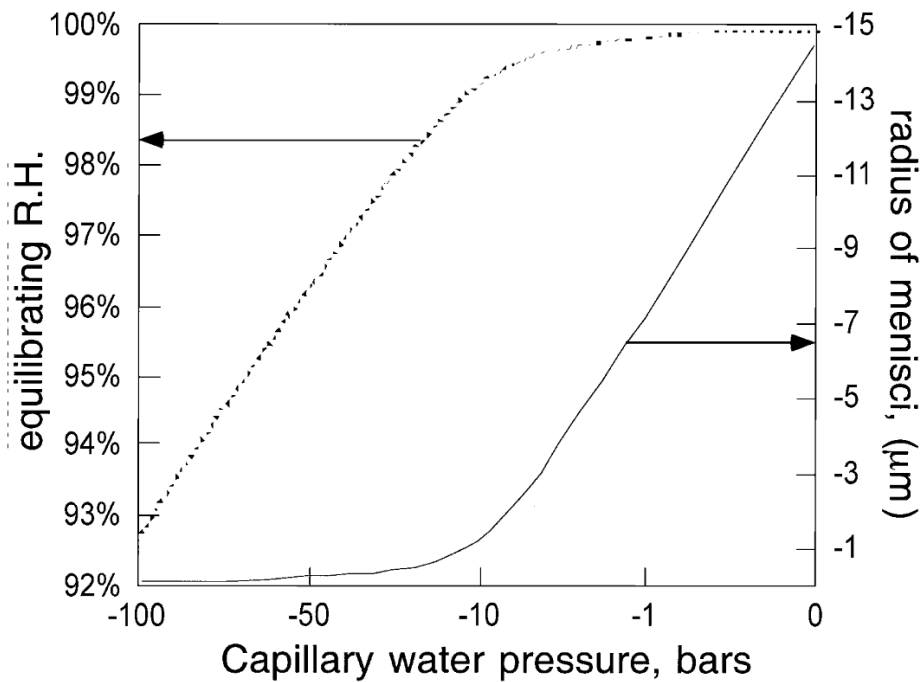
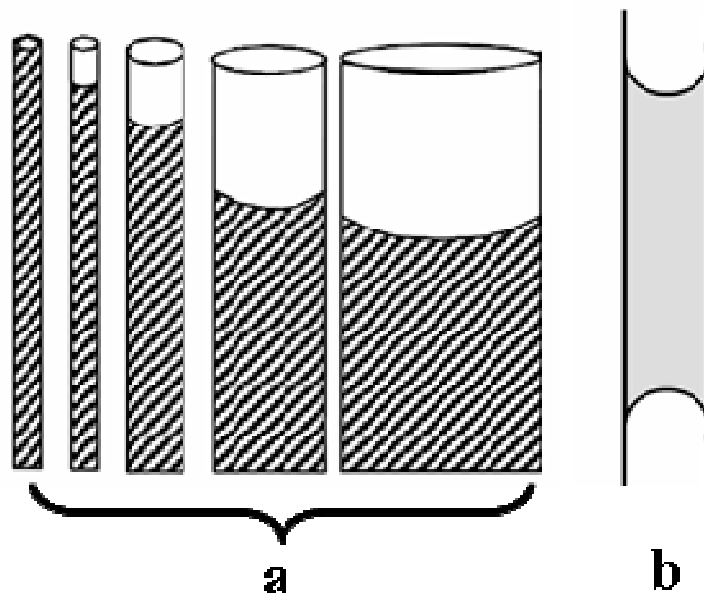


Figure I.18. Relation entre le changement de la pression capillaire, l'humidité relative d'équilibre et le rayon de courbure du ménisque de l'eau capillaire (Mercury et al., 2004).

### I.2.2 Représentation schématique du milieu poral : Colonne capillaire discontinue

Le milieu poreux constitué par l'arrangement tridimensionnel de la matrice solide est un réseau de structure géométriquement complexe. Cette structure complexe est caractérisée par des propriétés géométriques liées à la forme (morphologiques) et à la connexion (topologiques) entre les pores. Dans les sols par exemple, il existe une certaine hétérogénéité de la taille des pores, notamment à une profondeur donnée, ils sont souvent de tailles très différentes et leur continuité en Z est toujours douteuse. De ce fait, la représentation de différentes tailles de pores par analogie capillaire a été rapidement adoptée dans la communauté pédologique (Buckingham, 1907 ; Richards, 1928), où chaque classe de taille de pores est représentée par un tube capillaire de rayon correspondant. Cette analogie a donné naissance au modèle de « Bundle of Cylindrique Capillaries » (BCC) (e.g. Iwata et al., 1995) : les pores y sont représentés par une série de cylindres capillaires connectés et non connectés (Figure I.19a). La connexion ou la non connexion de ceux-ci dépendra du type de sol étudié. L'analogie de l'eau suspendue est représenté par un tube capillaire rempli de liquide mais caractérisé par la présence de ménisques aux deux embouchures, c'est-à-dire qu'il n'est pas en continuité capillaire avec le réservoir (Figure I.19c).



**Figure I.19. a) Représentation de capillaires cylindriques en série, non connectés (Modifié de Iwata et al., 1995). b) Représentation de l'eau suspendue par analogie capillaire.**

Dans d'autres domaines, par exemple celui de la mécanique des monuments historiques, la communauté utilise souvent un empilement de billes en verre pour représenter le milieu poreux. Cela se traduit par une répartition à peu près homogène des tailles de pores, donc des propriétés de rétention capillaire, de sorte que la complexité de répartition tri-dimensionnelle de l'eau et l'air en est (un peu) diminuée.

Il existe différentes techniques expérimentales permettant de mesurer la distribution de la taille de pores, comme la porosimétrie à intrusion de mercure (PIM) ou le BET à adsorption de gaz inertes comme l'azote. De nombreuses propriétés du milieu poreux, notamment celles de transfert des fluides (air, eau, soluté), sont contrôlées par sa complexité géométrique. Concrètement, chaque taille de pore permet ou non à l'eau de résider (capillarisation) ou non (remplissage d'air).

### **I.2.3 Humidité du milieu poreux non saturée : Moteur de la capillarité**

Les forces qui retiennent l'eau suspendue (échappant aux forces gravitationnelles et/ou à la succion évaporatoire) dans la zone non saturée sont les forces capillaires définies par les énergies de surface. L'eau est capillaire car plus stable que l'eau libre dans les conditions ambiantes. Cela signifie que le potentiel chimique imposé dans le système par l'air du sol

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

---

(contrôlé par des phénomènes extérieurs) est celui d'un air sous-saturé en vapeur d'eau. Le moteur de la baisse de pression dans l'eau des sols est l'humidité relative de l'air au contact (Mercury et al., 2003, 2004) ; l'humidité relative est le moteur de « la capillarisation » lorsqu'elle devient inférieure à 100%. L'existence de l'eau capillaire dans le sol dépend donc de l'humidité relative qui y règne, mais aussi de la distribution porale car la capillarisation obéit à une condition de rayon (Young-Laplace). On peut donc dire qu'une eau est plus capillarisée sous air sec, donc persiste dans des pores plus petits, où elle est plus fortement immobilisée.

Plus la rétention est forte, plus le ménisque est petit et plus la pression sous le ménisque est inférieure à la pression de l'air (l'eau est sous tension). L'eau est donc à la fois fortement tenue mais aussi dans un « espace thermodynamique » différent de l'eau libre (pression interne différente de 1). Bien qu'elle soit stable (si les conditions de Young-Laplace et Kelvin sont remplies simultanément), ses propriétés sont celles d'une phase étendue métastable, il s'agit d'eau capillaire. Pour être complet et précis, on notera que l'eau suspendue d'un sol englobe à la fois l'eau capillaire, mais aussi les films d'eau adsorbés.

La capacité de rétention de l'eau d'un sol, c'est-à-dire l'intensité avec laquelle elle est retenue, peut être mesurée. On l'exprime généralement par le potentiel matriciel  $\Psi$ , paramètre qui exprime la ténacité à laquelle l'eau est retenue dans le sol, expression directe de la différence de pression entre la pression atmosphérique et la pression interne de la solution capillaire selon l'équation suivante :

$$\Psi = \Delta P = P_{\text{solution}} - P_{\text{atmosphère}} \longrightarrow P_{\text{solution}} = \Psi - P_{\text{atmosphère}} \quad \text{I.15}$$

La mesure de potentiel matriciel s'accompagne d'une mesure de volume d'eau associé : c'est la relation  $\Psi$  (potentiel) -  $\theta$  (teneur en eau) qui décrit le contenu en eau du sol pour le potentiel matriciel correspondant (Childs, 1947 ; Bruce et Luxmoore, 1986 ; Klute, 1986).

### I.2.4 Equilibres thermodynamiques et réactivité chimique d'un système capillaire

La diminution de la pression interne de l'eau capillaire modifie ses propriétés thermodynamiques (Mercury et Tardy, 2001 ; Mercury et al., 2003, 2004 ; Lassin et al., 2005 ; Pettenati et al., 2008). En conséquence, la spéciation des solutés et la solubilité des

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

---

solides et des gaz dans de telles solutions capillaires changent. La modélisation de la géochimie des réactions capillaires nécessite de connaître les propriétés thermodynamiques des composés capillaires, et en premier celles de l'eau capillaire. Comme noté précédemment l'eau capillaire est dans le même état que l'eau surchauffée en termes de potentiel chimique. En supposant que l'équation d'état peut être extrapolée dans la gamme des pressions négatives (hypothèse discutée dans [Mercury et Tardy, 2001](#) ; [Mercury et al., 2003](#), et [Mercury et Tardy, 2004](#)), les propriétés thermodynamiques de l'eau capillaire ont été ainsi calculées jusqu'à la traction maximale de l'eau liquide définie par la spinodale (e.g. [Mercury et Tardy, 2001](#)). Une fois connu ces propriétés on doit souligner qu'on travaille en fait avec des solutions aqueuses où les états du solvant (eau liquide) mais aussi des solutés sont à considérer. Si le solvant est sous tension capillaire, quelle en est la conséquence sur les solutés qui y sont dissous ?

### I.2.4.1 Solution capillaire

Les propriétés thermodynamiques des solutés dans une solution capillaire sont calculées en supposant qu'ils sont à la même pression que le solvant. Cela repose sur l'idée qu'une solution est un continuum physico-chimique, sans interface pouvant générer localement une différence de pression. Le formalisme utilisé pour décrire le comportement des propriétés thermodynamiques des solutés dissous en fonction de la température et de la pression est le formalisme du modèle TH ([Tanger et Helgeson, 1988](#) ; [Shock et al., 1992](#)). Le modèle TH a été développé pour une application dans le domaine des pressions positives et est donc directement extrapolé au domaine des pressions négatives ([Mercury et al, 2003](#)). Ces modèles permettent de calculer les variations en pression des propriétés des solutés à dilution infinie sous le seul effet capillaire.

Cependant, la dissolution des solutés dans l'eau génère une tension (pression osmotique) dans le solvant qui vient s'ajouter à la tension capillaire (pression capillaire). Ces deux tensions agissent sur la pression de la vapeur au contact de la solution capillaire, c'est-à-dire que ces deux tensions sont indiscernables en termes de potentiel chimique. Toutefois, à humidité relative équivalente, la tension osmotique dépend de la nature et de la concentration des solutés dissous, tandis que la tension capillaire dépend de la taille des pores. L'état capillaire d'une solution est assuré par la diminution de sa pression interne. Ceci implique que l'eau capillaire est une eau pure ( $a_{\text{eau}} = 1$ ) à l'état standard si celui-ci est défini à toutes pressions ([Mercury et Tardy, 2001](#)).

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

---

Par contre, dans le cas des solutions salines capillaires, l'effet osmotique change l'activité chimique de l'eau dans la solution. Cela se traduit par une diminution d'activité sur le solvant, et donc d'humidité relative au contact de la solution, mais aussi par un changement d'activité des solutés, qui est mesuré par la variation des coefficients d'activité qui prennent en compte autant la force ionique que la pression de la solution capillaire (Lassin et al., 2005). Pour découpler les deux effets (effet osmotique et effet capillaire) Lassin et al. (2005) ont proposé d'écrire la dépendance capillaire en pression et la dépendance en salinité à l'aide de l'activité. L'équation de Kelvin s'écrit alors :

$$RT \ln\left(\frac{RH}{100}\right) = RT \ln\left(\frac{P_{eau}}{P^{\circ}}\right) = RT \ln a_{eau} + \int_{P_r}^P V_{eau} .dP \quad \text{I.16}$$

le premier terme de droite tient compte de la variation de salinité, et le deuxième tient compte de la variation capillaire.

Un point important à prendre en compte dans le cas d'une solution capillaire est la variation de la tension de surface en fonction de la pression (pris en compte avec l'effet de courbure, (cf. § I.1.2.5.3) mais aussi en fonction des modifications induites avec les solutés dissous. Pour tenir compte de ce dernier effet, nous avons utilisé le modèle de Li et al. (1999) non détaillé ici, mais utilisé un peu plus tard dans ce travail.

### I.2.4.2 Interaction liquide-solide (contextes anisobarie/isobarie)

La constante réactionnelle dans le cas d'une réaction de dissolution-précipitation dépend de la variation de pression dans un système liquide-solide. Ainsi pour la réaction suivante :



## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

La variation de la constante d'équilibre général de la réaction en fonction de la pression s'écrit :

$$\ln \frac{K_p}{K^\circ} = -\frac{1}{RT} \int_1^{P_{solution}} \Delta_R V .dP \quad \text{I.18}$$

avec :  $\Delta_R V = V_{cat} + V_{an} + V_Y - (V_X + V_{eau})$

les volumes des espèces chimiques de la réaction (I.17) varient donc avec la pression capillaire. Ils subissent tous un étirement avec la baisse de l'HR. De la même façon que l'eau liquide et les espèces aqueuses, les propriétés thermodynamiques des phases minérales peuvent être calculées dans les conditions capillaires en utilisant le terme d'énergie mécanique  $VdP$  (Lassin et al., 2005). L'équation I.18 peut être développée comme suit :

$$\ln \frac{K_p}{K^\circ} = -\frac{1}{RT} \int_1^{P_1} (V_{cations} + V_{anions} - V_{eau}) dP + \int_1^{P_2} V_{cristalY} dP - \int_1^{P_3} V_{cristalX} dP \quad \text{I.19}$$

$P_1$  est la pression de la solution capillaire,  $P_2$  et  $P_3$ , les pressions des deux solides (cristal Y et cristal X), que la pression soit capillaire ou non. Ainsi on définit plusieurs scénarii de conditions de pression au sein du système liquide-solide.

En condition anisobare, la pression interne des minéraux est différente de la pression de la solution, alors que dans le cas isobare, la pression interne des minéraux est identique à la pression interne de la solution (comme dans le cas des espèces dissoutes).

Ces deux conditions peuvent être décomposées en 3 scénarii distincts (Mercury et al., 2003 ; Lassin et al., 2005 ; Pettenati et al., 2008) :

- Scenario1 : précipitation d'une phase minérale à partir, d'une solution capillaire, sur un minéral préexistant (précipitation épitaxiale). La phase néoformée sera soumise à la contrainte structurale de son substrat plutôt que celle de la solution capillaire. Le substrat étant, selon le contexte, soit à la pression atmosphérique, soit à la pression lithostatique, ce type de nucléation hétérogène induit donc un scenario anisobare ( $P_1 \neq P_2 = P_3$ ).
- Scenario2 : une phase minérale peut précipiter au cœur de la solution capillaire de façon homogène. La phase néoformée est soumise à la pression capillaire, elle doit donc avoir une interface courbée par rapport à son habitus « normal ». Dans ce cas nous avons un scenario isobare.

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

- Scenario3 : les phases minérales primaires sont à une pression différente de la solution capillaire (contexte anisobare), alors que les minéraux secondaires précipitent à la pression de la solution (contexte isobare).

### I.2.4.3 Code de calcul THERMO-ZNS

Le code de calcul THERMO-ZNS a été développé (Lassin et al., 2003) pour calculer les propriétés thermodynamiques de l'eau, des espèces aqueuses, des minéraux et des gaz dans les systèmes capillaires. Ce logiciel est basé sur deux codes informatiques préexistants : « Supcrt92 » (Johnson et al., 1992) et « Eqtest » (Span et Wagner, 2000). « Supcrt92 » permet de calculer les propriétés thermodynamiques standards dans le domaine de la zone saturée en eau et des domaines supercritiques. « Eqtest » calcule les propriétés thermodynamiques de l'eau dans les domaines de la zone saturée en eau et supercritique, en utilisant l'équation d'état la plus récente de Wagner et Pruss (2002). Dans THERMO-ZNS, le domaine d'application est étendu au champ de métastabilité de l'eau capillaire (Figure I.20). Les nouvelles possibilités de données d'entrée par rapport à Supcrt92, sont l'HR, le choix du contexte de pression pour les minéraux impliqués, qui donne ainsi le scénario réactionnel comme il a été défini ci-dessus.

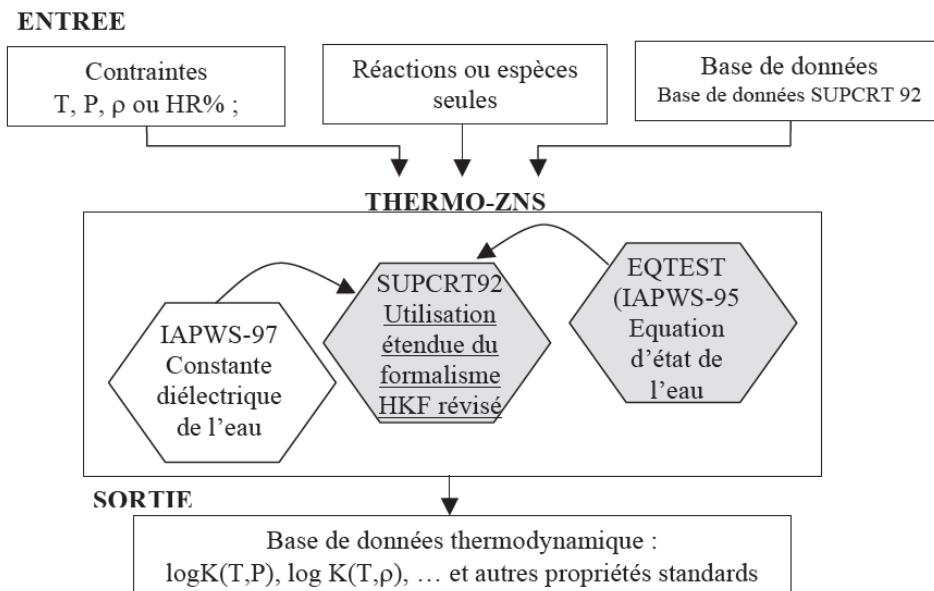


Figure I.20. Schéma de la structure du logiciel THERMO-ZNS. Les cellules grisées représentent le noyau des codes informatiques existants utilisés pour construire THERMO-ZNS. Les lignes soulignées indiquent les unités modifiées à partir des codes préexistants (d'après Lassin et al., 2005).



## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

### I.2.4.4 Interaction liquide-gaz

Les équilibres de l'eau avec l'atmosphère vont provoquer la mise en solution de solutés neutres. La loi de Henry décrit la distribution à l'équilibre des espèces volatiles entre le liquide et la phase gazeuse :

$$P_{gaz} = K.C_{\text{espèces-aqueuses}} \quad \text{I.20}$$

$P_{gaz}$  est la pression partielle,  $C$  est la concentration de l'espèce étudiée dans la phase aqueuse.  $K$  est la loi d'action de masse de l'équilibre espèce aqueuse  $\leftrightarrow$  espèce volatile dans l'air.

La constante de Henry est donc :

$$k_H = \frac{P_{gaz}}{X_{\text{espèces-aqueuses}}} \quad \text{I.21}$$

$P_{gaz}$  est la pression du gaz étudié et  $X_{\text{espèces-aqueuses}}$  est la fraction molaire de l'espèce neutre dissoute.

Afin de caractériser le comportement des gaz en zone non saturée, il est nécessaire de considérer l'impact de la diminution de la pression interne de l'eau capillaire sur la constante de Henry (éq. I.21) (Figure I.21).

$$\ln \frac{k_H(T, P)}{k_H(T, 1)} = -\frac{1}{RT} \int_1^P \Delta_R V_{T,P}^\circ dP \quad \text{I.22}$$

$\Delta_R V_{T,P}^\circ$  est la variation de volume de la réaction étudiée et  $dP$  le changement de pression de la solution relatif à la capillarité.

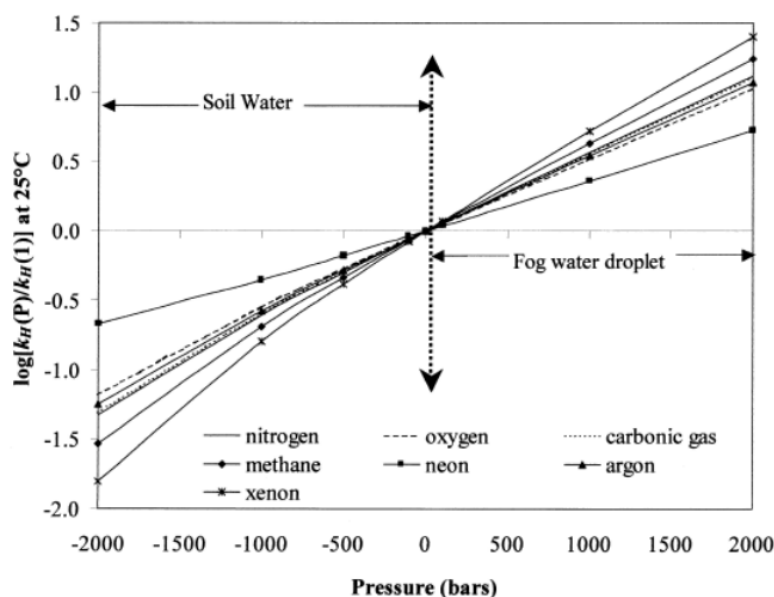


Figure I.21. Constantes de Henry à 25°C en fonction de la pression vis-à-vis des constantes à 25°C, 0,1 MPa pour 7 gaz atmosphériques (Mercury et al., 2003).

La variation du volume en fonction de la variation de pression, a été calculée à toute pression en considérant la pression des espèces aqueuses, égale à celle de l'eau, et la pression partielle du gaz donnée dans l'air, ne changeant pas. La pression du gaz restant insensible à la capillarisation de la solution capillaire (le gaz est dans l'atmosphère ...), elle est donc différente de la pression de la solution et des solutés, de fait, le calcul est effectué en contexte anisobare. Le modèle TH (Tanger et Helgeson, 1988) a été choisi afin de calculer les variations de volume des espèces aqueuses en fonction de la pression capillaire (Lassin et Azaroual, 2001 ; Mercury et al., 2003).

Les calculs réalisés pour quelques gaz montrent que l'eau capillaire les dissout mieux que l'eau libre. Certaines observations relevées par Mercury (2004) et Mercury et al. (2004) pour les gaz rares, les hydrates de gaz et le CO<sub>2</sub> sont compatibles avec ces calculs.

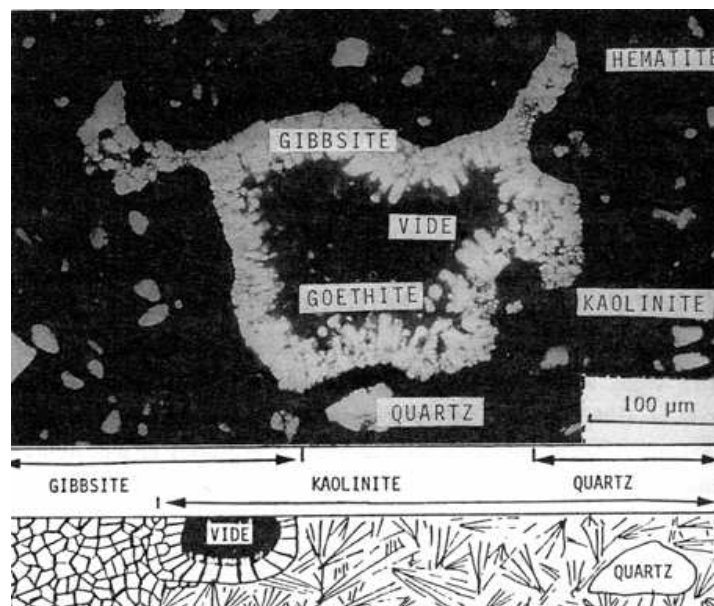
### I.2.5 Conséquences géochimiques de la capillarité

Cette géochimie capillaire peut être défendue par des arguments venant de l'observation des milieux naturels. Tardy (1993) a proposé que la succession des paragenèses minérales le long d'un profil de sol renvoyait à l'humidité du sol au moment de leurs formations. En s'appuyant sur une analyse thermodynamique basée sur l'activité de l'eau, Trolard et Tardy (1987 et 1989) démontrent que les paragenèses à goethite par exemple, doivent s'être formées à des humidités inférieures à 72%. Par ailleurs, la répartition des

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

paragenèses le long d'un profil vertical présente souvent des séquences hydraté-anhydre-hydraté. Tardy (1993) interprète ce fait comme indiquant une stratification de l'HR de l'air du sol avec la profondeur, en lien avec la dynamique du climat.

Ces remarques à l'échelle du profil pédologique ont été renforcées par des observations minéralogiques à l'échelle de l'échantillon. Les minéraux les plus anhydres apparaissent en micro-cristallites dans les plus petits pores, tandis que les minéraux les plus hydratés, bien cristallisés, se répartissent dans les gros pores (Figure I.22). C'est ce que Tardy (1993) a systématisé et approfondi par les termes de concrétion (précipitation des phases anhydres dans les petits pores) et excrétion (précipitation des phases hydratées dans les géodes et les gros pores).



**Figure I.22. Concrétion de l'hématite dans les pores fins et paragenèse gibbsite-goéthite dans un grand pore (Tardy, 1993).**

De même, des observations accumulées sur les pierres de construction des monuments historiques, milieux micro- à nano-poreux non saturés, souvent chargés en sels, ont conduit aussi à conclure que la taille des pores conditionne la géochimie des précipités, tant en terme de comportement de précipitation (dans le matériau ou loin de l'interface) que de formes cristallines précipitées (anhydre/hydratée) (e.g. Rodriguez et al., 2000 ; Benavente et al., 2004) (cf. § I.3 ci-dessous).

Ces observations/interprétations supposent ainsi que l'humidité d'un sol n'est pas corrélée de façon simple avec les conditions atmosphériques, elle est même très locale, car

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

---

très fortement liée à la fois à la dynamique de la vapeur d'eau et à la topologie du milieu poral.

Cette localisation de l'humidité, moteur de la capillarisation, au sein d'un sol, est responsable d'une variation des conditions géochimiques des paragenèses, que ce soit à l'échelle d'un profil ou bien au sein d'un même horizon (même échantillon).

### I.3 Cristallisation dans un système capillaire : pierres mises en œuvre

Les milieux poreux sont des systèmes complexes et hétérogènes dans lesquels l'apparition des phases néoformées est contrainte par leur hétérogénéité (physique et chimique). Réciproquement, l'apparition des cristaux va modifier les paramètres physico-chimiques des milieux poreux (espace poral, propriétés de transfert) et par conséquent leurs mécanismes d'évolution.

La cristallisation dans les milieux poreux est un processus très étudié par la communauté des physico-chimistes qui se préoccupe principalement des dégradations liées aux précipitations de sels dans les pores. L'un des objectifs majeur est d'identifier et hiérarchiser les mécanismes physico-chimiques agissant sur la cristallisation dans les milieux poreux afin de mieux contrôler la durabilité des matériaux poreux.

#### I.3.1 Cristallisation des sels dans les matériaux poreux : Observations

Les sels solubles limitent considérablement la durabilité des matériaux poreux de construction. Ils ont un effet dévastateur sur divers domaines concernés par la désintégration de pierre: archéologie, architecture, génie civil, géomorphologie, géologie du pétrole, les sciences de l'environnement ... La cristallisation des sels est un mécanisme complexe qui dépend de plusieurs facteurs différents liés à l'environnement (température, humidité relative,...), la pierre (réseau poreux et sa structure, la connectivité, tortuosité ...) et le sel (énergie de surface, angle de contact, hypothétiques phases hydratées et leurs conditions de stabilité ...). Il est donc nécessaire d'étudier tous ces aspects séparément afin de les aborder de manière simplifiée et ainsi mieux contraindre les phénomènes.

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

---

Plusieurs études ont été effectuées dans le domaine de la mécanique des monuments historiques (e.g. [La Iglesia et al., 1997](#) ; [Lopez-Acevedo et al., 1997](#) ; [Benavente et al., 1999, 2004](#) ; [Scherer, 1999, 2004](#) ; [Rodriguez-Navarro et al., 2000, 2002](#) ; [Thaulow et Sahu, 2004](#) ; [Steiger, 2005 a et b](#)) dans le but de détailler les mécanismes par lesquels les sels cristallisent et détruisent ces matériaux.

### **I.3.1.1 Efflorescence/ Subflorescence à l'échelle macroscopique : Pierre de construction**

Des expériences portant sur la précipitation de solutions salines dans les pierres de construction ont mis en évidence deux catégories de précipitation : la subflorescence et l'efflorescence. L'efflorescence indique la précipitation en surface du matériau alors que la subflorescence désigne plutôt la précipitation dans le matériau. Cette dernière est connue pour produire plus de dégât sur les pierres de construction (e.g. [Scherer, 2004](#) ; Figure I.23). Différents paramètres physico-chimiques, tels que la taille des pores, la nature de la solution saline et l'humidité relative, semblent déterminer l'occurrence de l'un ou l'autre de ces deux phénomènes.

Dans ce paragraphe, nous allons décrire brièvement l'influence de ces différents paramètres. Ceux-ci seront plus approfondis au cours de ce travail lors de l'interprétation de nos propres résultats.

- influence de la taille des pores et nature du sel

Il a été montré que pour des conditions identiques d'humidité relative et de température, les chlorures de sodium précipitent en surface des pierres alors que les sulfates de sodium précipitent à l'intérieure de celle-ci ([Benavente et al., 2004](#)). Ainsi les dommages causés dans le cas des sulfates de sodium sont beaucoup plus importants que ceux produits par les chlorures de sodium. De plus, la distance de précipitation par rapport à la surface est directement liée à la porosité de la pierre : plus la distribution porale est fine et plus la précipitation s'effectue en profondeur de la pierre (loin de la surface de la pierre).

- influence de l'humidité relative

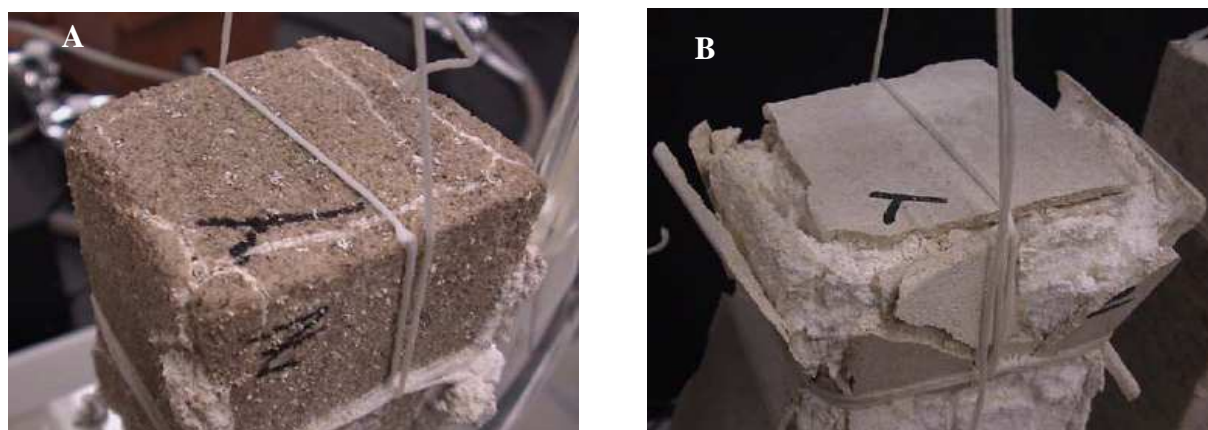
Pour un même matériau et en tenant compte des vitesses d'évaporation, les sulfates de sodium efflorescent à 60% d'HR (sous forme de mirabilite (phase hydratée du sulfate de sodium)) alors qu'ils subflorescent à 40% d'HR (apparition de cristaux de thénardite (phase anhydre du sulfate de sodium :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) dans les petits pores) ([Rodriguez et al., 1999, 2000](#)). Comme nous l'avons précisé plus haut, la subflorescence est plus destructrice puisqu'elle est

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

responsable d'une destruction de l'ordre de 24.4% en poids de la pierre alors qu'elle n'est que de 7.1% en poids de la pierre pour l'efflorescence.

Cependant, malgré les nombreuses études réalisées, il n'existe pas à l'heure actuelle de bonne séparation ni de hiérarchisation des différents paramètres qui gouvernent ces deux phénomènes.

Dans la partie suivante, les approches seront abordées pour expliquer la différence de ces deux comportements de précipitation vis-à-vis des paramètres physico-chimiques impliqués.



**Figure I.23. Crystallisation des sulfates de sodium dans les pierres (Scherer, 2004) : (a) précipitation en surface, « efflorescence » et (b) précipitation à l'intérieur de la pierre, « subflorescence ».**

### I.3.1.2 Efflorescence/ Subflorescence à l'échelle microscopique

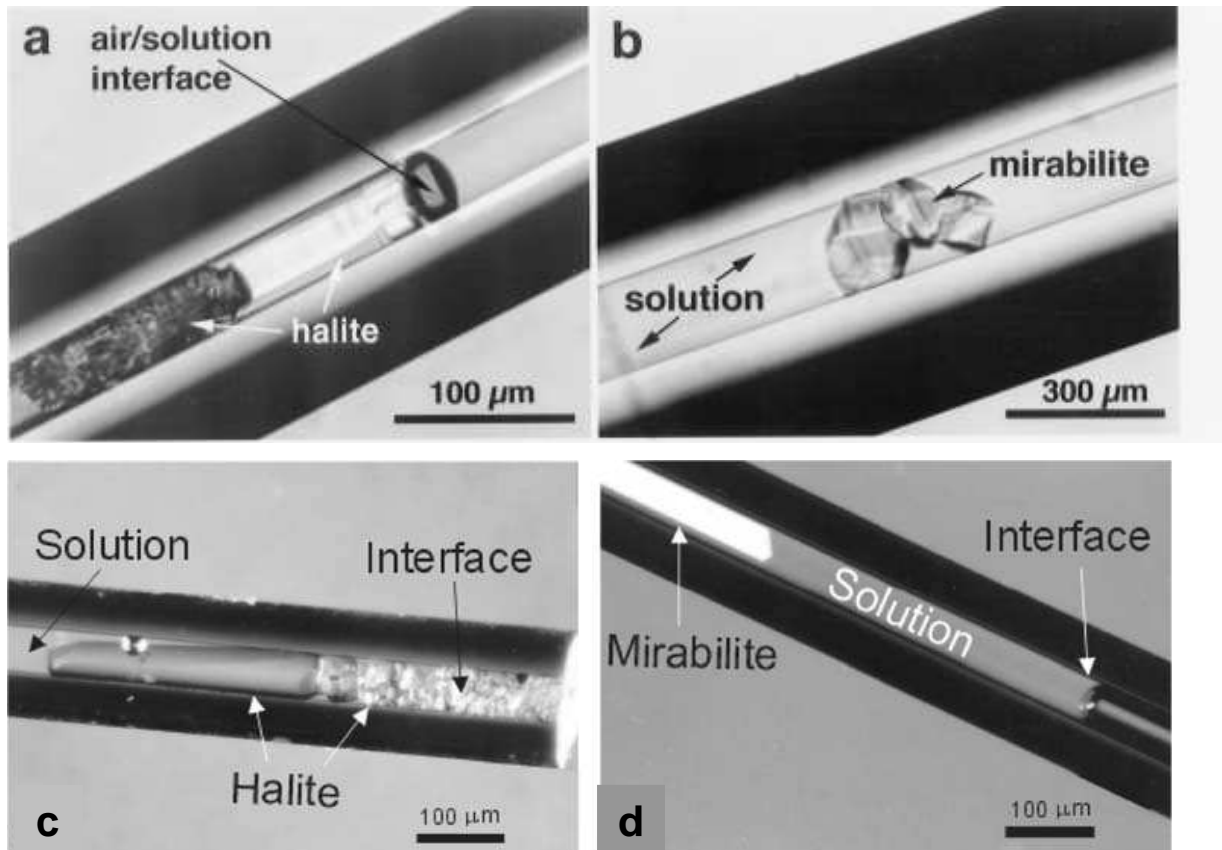
En parallèle des études réalisées sur la précipitation dans la pierre de construction, d'autres travaux ont été consacrés à la précipitation dans des matériaux analogues permettant de simplifier la complexité du réseau poreux et avoir une vision des mécanismes de précipitation à l'échelle du pore (Rodriguez et al., 1996 et 1999 ; Benavente et al., 2004). Les matériaux analogues les plus étudiés sont les tubes capillaires. L'objectif de ces expériences est de caractériser la cristallisation et la croissance des sels dans les milieux poreux et non-poreux (Rodriguez et al., 1999).

La précipitation dans les tubes capillaires a permis de retrouver les comportements observés à l'échelle macroscopique, c'est-à-dire une précipitation en surface des chlorures de

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

sodium alors que les sulfates de sodium précipitent dans la solution, à l'intérieur du tube capillaire (Rodriguez et al., 1996 et 1999 ; Benavente et al., 2004) (Figure I.24). L'humidité relative n'a pas été étudiée au cours de ces expériences. Les diamètres capillaires utilisés sont supérieurs à 50  $\mu\text{m}$  (50  $\mu\text{m}$  dans le cas de Benavente et al., 2004 ; 50 à 400  $\mu\text{m}$  dans les deux cas de Rodriguez et al., 1996 et 1999).

Rodriguez et al. (1996) ont mentionné une dépendance entre les dimensions des capillaires et les précipités formés. Lorsque la solution de départ est diluée (25%), ils voient la précipitation de larges cristaux de sulfate de sodium dans les capillaires fins (50  $\mu\text{m} \leq \text{diamètre} \leq 250 \mu\text{m}$ ). Alors que lorsque la solution de départ est saturée, ils observent, indépendamment de la taille des capillaires, la précipitation de petits cristaux de mirabilite (phase hydratée des sulfates de sodium :  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).



**Figure I.24. Précipitation de sel dans les tubes capillaires : a) et c) précipitation de la halite à l'interface solution-air du tube capillaire ; b) et d) précipitation de la mirabilite loin de l'interface solution-air (a et b : Benavente et al., 2004 ; c et d : Rodriguez et al., 1999)**

Ces expériences de précipitation dans les tubes capillaires ont été réalisées pour étudier principalement la nature de la solution saline. Cependant une partie des paramètres reste négligée, notamment l'effet de l'humidité relative et de la taille des pores.

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

---

### I.3.2 Cristallisation des sels dans les matériaux poreux : Aspects théoriques

#### I.3.2.1 Efflorescence/subflorescence : Évaporation vs capillarité

Certaines études (e.g. Scherer, 2004) traitent la différence des deux comportements d'efflorescence/subflorescence comme étant une compétition entre deux processus : l'évaporation et la remontée capillaire. La remontée capillaire a été définie par Scherer (2004) selon l'équation suivante :

$$J_c = \frac{k (-p_c - \rho_L g h)}{\eta h} \quad \text{I.23}$$

Avec  $h$  la hauteur de la remontée capillaire (en m),  $p_c$  la pression capillaire (en Pa),  $\rho_L$  la densité du liquide ( $\text{Kg m}^{-3}$ ),  $\eta$  la viscosité du liquide (en Pa s),  $k$  la perméabilité du matériau (en Darcy) et  $g$  la constante gravitationnelle (en  $\text{m}^3 \text{Kg}^{-1} \text{s}^{-2}$ ).

Cette équation (I.23) indique que le flux du liquide diminue avec l'augmentation de la hauteur  $h$ . Scherer (2004) a défini une hauteur  $h_s$  à partir de laquelle le flux évaporatoire est égal au flux de la remontée capillaire. Lorsque le matériau est caractérisé par une porosité fine (perméabilité faible) (faible flux de remontée capillaire), le front d'évaporation pénètre dans le matériau poreux (pour compenser son flux évaporatoire). Ainsi  $h_s$  est plus petit (par exemple  $h_s=13$  m à  $r_p = 0.5 \mu\text{m}$  et  $h_s = 2.3$  m à  $r_p = 50$  nm ( $r_p$  le rayon du pore)) dans le cas d'un matériau caractérisé par une porosité fine. Dans ce cas la précipitation peut se produire à l'intérieur du matériau (subflorescence) (Figure I.25).



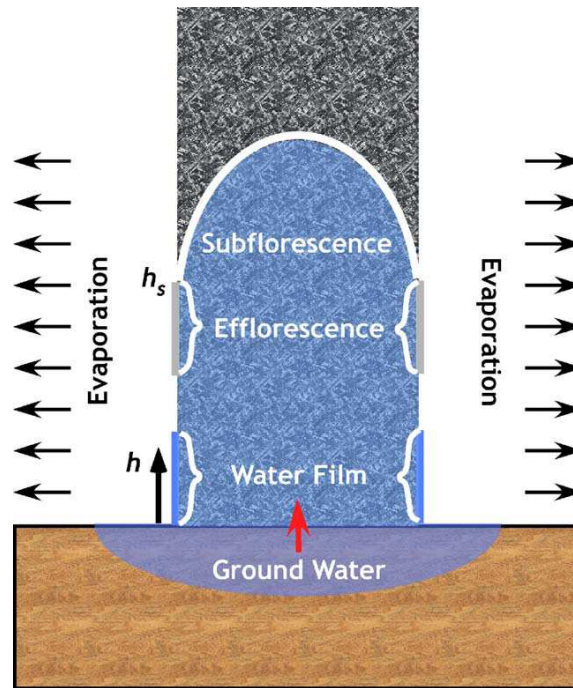


Figure I.25. Schéma représentatif de l'ascension capillaire et de l'évaporation au sein d'un matériau poreux au contact d'un sol humide. La remontée capillaire de l'eau dans ce matériau s'effectue avec une vitesse décroissante en fonction de la hauteur, alors que l'évaporation se produit avec une vitesse presque constante. A  $h = h_s$ , le flux de la remontée capillaire devient égal à celui de l'évaporation, au-dessus l'eau s'évapore à l'intérieur du matériau provoquant ainsi la subflorescence (Scherer, 2004).

Les travaux de Scherer (2004) ont permis de confirmer la subflorescence des sulfates de sodium lorsque le matériau a une fine distribution porale (sorptivité =  $0.06 \text{ cm/s}^{1/2}$ ). De même, ils ont également mis en évidence l'efflorescence à la base et la subflorescence au sommet de matériau à grande sorptivité (=  $0.18 \text{ cm/s}^{1/2}$ ).

### I.3.2.2 Efflorescence/subflorescence vs vitesses d'évaporation

L'humidité relative est le moteur de l'évaporation. Rodriguez et al. (2000) ont réalisé des expériences sur des pierres de construction et ont montré que, pour un même échantillon de pierre de construction (blocs de calcaire poreux) les dommages causés par la précipitation des sulfates de sodium à 40% d'HR sont beaucoup plus importants que ceux observés à 60%. Les observations rapportent aussi que, dans le cas de 60% d'HR, une forte précipitation de mirabilite en efflorescence est observée sur l'échantillon. Cependant, dans le cas de 40% d'HR une précipitation de la thénardite dans les petits pores ( $r_p < 1\mu\text{m}$ ) est observée.

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

---

En termes de vitesse d'évaporation, la solution à 40% d'HR s'évapore avec une vitesse de 7,5 cm<sup>3</sup>/jour, alors qu'à 60% elle s'évapore à 5,6 cm<sup>3</sup>/jour. La vitesse d'évaporation élevée favorise ainsi une bonne pénétration du front évaporatoire dans la pierre, ce qui se manifeste par la subfloreescence, localisée à une distance d'environ 3 mm de la surface. Lorsque la vitesse d'évaporation est plus faible, le front d'évaporation resterait localisé en surface, provoquant l'efflorescence.

### I.3.2.3 Efflorescence/subfloreescence vs nature de la solution

De nombreuses observations, à l'échelle microscopique (e.g les tubes capillaires) ou macroscopique (e.g. pierres de constructions) (Rodriguez et al., 1996 et 1999 ; Benavente et al., 2004), ont montré que, pour des pierres similaires, le chlorure de sodium précipite en surface (« efflorescent ») alors que les sulfates de sodium précipitent dans le matériau (« subfloreescence ») (Coussy, 2006). Par ailleurs, la précipitation des chlorures de sodium est toujours observée en surface du matériau quels que soient les paramètres physico-chimiques. Cette différence de comportement (de précipitation) en fonction de la nature de la solution a été expliquée par Coussy (2006) comme un résultat de la différence des tensions de surface liquide/vapeur entre les deux solutions.

Les éléments poreux d'une roche/pierre (matériau poreux) proches de la surface s'évaporent en premier, augmentant ainsi la concentration en sel et produisant un gradient dans celle-ci. A contrario, la diffusion de sels dans la solution tend à faire disparaître ce gradient.

Lorsqu'un gradient d'humidité relative s'installe au niveau d'un matériau, un gradient de pression capillaire se produit, selon la loi de Kelvin. Ce dernier induit le transport des solutés, par advection, des éléments poreux internes vers la surface. Le gradient de pression capillaire tend à ramener les sels en surface alors que le gradient de concentration tend à les ramener au cœur de la pierre.

La différence de tensions de surface liquide/vapeur entre les solutions salines peut être responsable d'une différence de pression capillaire (loi de Young-Laplace). La tension de surface liquide/vapeur associée aux chlorures de sodium ( $\gamma_{\text{NaCl}} = 84 \text{ mN/m}$ ) est plus importante que celle des sulfates de sodium ( $\gamma_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 81 \text{ mN/m}$ ). Lorsque la tension de surface est importante, elle contribue à augmenter le gradient de pression capillaire. Ce dernier étant responsable du transport de la solution vers la surface, peut être l'une des conséquences de l'efflorescence. Dans les cas des sulfates de sodium l'écoulement (le flux) de

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

---

la solution est plus lent. L'évaporation est alors beaucoup plus importante au sein du matériau, entraînant la subflorescence.

### I.3.2.4 Efflorescence/Subflorescence vs taille de pore

Un paramètre important et qui revient souvent au cours de ces études est la taille des pores. Il a été démontré que les flux d'évaporation (e.g. [Benavente et al., 2003](#)) et les flux capillaires (e.g. [Rodriguez et al., 1999](#) ; [Scherer, 2004](#)) dépendent de la taille des pores. Ces deux processus sont moins importants (défavorables) lorsque la distribution porale du matériau est fine. Les observations à l'échelle macroscopique indiquent que les dommages causés par la précipitation de sel sont beaucoup plus importants lorsque la distribution porale est fine (e.g. [Rodriguez et al., 1999](#)). [Punuru et al. \(1990\)](#) ont développé un modèle pour étudier la durabilité des pierres naturelles basé sur la distribution de la taille porale. Ils constatent que les pierres dont la distribution porale est inférieure à 0.5  $\mu\text{m}$  sont moins durables que celles ayant une distribution supérieure.

La distance de précipitation des sulfates de sodium par rapport à la surface dépend de la taille des pores (à l'inverse des chlorures de sodium qui précipitent en surface) ([Benavente et al., 2004](#)). L'éloignement par rapport à la surface est beaucoup plus prononcé lorsque la distribution porale est fine. Les dégâts résultants sont beaucoup plus importants lorsque la précipitation est loin de l'interface.

D'autres observations à l'échelle des pores dans les pierres de construction (échelle microscopique) indiquent que la distribution porale peut être responsable d'une différence de distribution de phases minéralogiques au sein d'un même matériau poreux. [Benavente et al. \(2004\)](#) ont observé que la quantité de thénardite précipitée au sein d'un matériau poreux dépend de sa distribution porale. Les pierres ayant une distribution porale fine montrent une large précipitation de thénardite, alors que les autres pierres, caractérisées par une taille porale plus importante, montrent une précipitation de thénardite beaucoup plus rare. Ceci montre donc l'influence de la taille des pores sur les séquences de précipitation thénardite-mirabilite au sein d'un matériau poreux. Les séquences de précipitation hydratée/anhydre au sein d'un milieu poreux ont été expliquées par différents modèles : la variation de (i) l'activité de l'eau en fonction de la taille des pores (e.g. [Tardy et Nahon, 1985](#)), (ii) la constante d'équilibre avec la pression capillaire (e.g. [Zilberbrand 1999](#)). Ces deux modèles supposent que l'interface liquide-air dans un matériau poreux produit une pression capillaire qui modifie, à la fois, l'activité de l'eau et la constante d'équilibre.

## I.3.2.5 Approximation thermodynamique d'une séquence de précipitation dans un pore

### I.3.2.5.1 Activité de l'eau d'une solution porale concentrée

Dans une solution présentant une interface plane, l'activité de l'eau  $a_{H_2O}(\infty)$  dépend, à pression constante, de la force ionique et de la température. Elle peut être définie comme la différence des potentiels chimiques entre l'eau pure  $\mu_{H_2O}(P^\circ, pure)$  et la solution  $\mu_{H_2O}(P^\circ, sol)$  (e.g. [Benavente et al., 2004](#)) :

$$\mu_{H_2O}(P^\circ, sol) - \mu_{H_2O}(P^\circ, pure) = RT \ln a_{H_2O}(\infty) \quad \text{I.24}$$

Cette équation représente l'effet de la salinité, à pression constante, sur le potentiel chimique de la solution via la baisse d'activité de l'eau. Si les deux potentiels chimiques sont connus, l'équation (I.24) permet de déterminer l'activité de l'eau d'une solution.

Dans le cas d'un matériau non saturé et caractérisé par la présence d'une pression capillaire, on peut exprimer la variation de pression seule (effet capillaire) en utilisant la variation du potentiel chimique avec la pression, reliée, à température constante, par l'équation de Gibbs Duhem :

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T, ni} = V \quad \text{I.25}$$

Ce qui donne par intégration :

$$\mu_P = \mu_{P^\circ} + \int_{P^\circ}^P V dP \quad \text{I.26}$$

où  $P^\circ$  est la pression de "départ" de la solution et  $P$  la pression "d'arrivée". Cette relation est valable quelle que soit la nature de la différence de pression, que l'on comprime (la pression augmente de  $P^\circ$  à  $P$ ) ou que l'on étire ( $P^\circ$  est plus élevée que  $P$ ).

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

L'équation (I.26) se simplifie pour les milieux incompressibles, ou considérés comme tels sur la gamme de pression envisagée, ce qui sera notre cas :

$$\mu_p = \mu_{p^0} + V \cdot (P - P^0) \quad \text{I.27}$$

on notera que la différence de pression s'écrit, dans le cas d'une solution qui passe d'une interface plane infinie (à  $P^0 \approx 1$  bar, c'est-à-dire la pression atmosphérique) à une interface courbe (« capillarisation », l'eau est à  $P = P_{\text{cap}}$ ) de la façon suivante :  $P - P^0 = \Delta P$ ,  $\Delta P$  étant ici le même que dans la loi de Young-Laplace (éq. I.13).

L'équation (I.24) peut ainsi être complétée en faisant bien apparaître les deux effets :

$$\mu_{H_2O}(P, \text{sol}) - \mu_{H_2O}(P^0, \text{pure}) = RT \ln a_{H_2O}(\infty) + V_{\text{eau}} \cdot \Delta P \quad \text{I.28}$$

Si on veut écrire  $\Delta P$  en suivant l'équation (I.13), il vient pour un pore cylindrique hydrophile (angle de contact nul) l'expression proposée par [Lassin et al. \(2005\)](#) :

$$\mu_{H_2O}(P, \text{sol}) - \mu_{H_2O}(P^0, \text{pure}) = RT \ln a_{H_2O}(\infty) - V_{\text{eau}} \cdot \frac{2\gamma_{LV}}{r} \quad \text{I.29}$$

L'équation (I.29) permet de calculer la variation du potentiel chimique, en prenant en compte l'influence à la fois de la taille des pores et de la concentration de la solution d'une façon distincte. Le deuxième terme à droite de ces équations représente la correction de l'effet de capillarité (présence de ménisque concave). Ce terme est nul lorsque l'interface de la solution est plane (c'est-à-dire lorsque  $r$  tend vers l'infini). Pour une solution diluée ou de l'eau pure, c'est le premier terme qui est négligeable ou nul.

On peut donner quelques valeurs pour se familiariser avec les ordres de grandeur :

- Pour une solution (caractérisée par une interface plane) de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentration 2M, l'activité de l'eau est égale à 0,9350.
- l'activité de l'eau pour une eau pure confinée dans un pore de rayon 1  $\mu\text{m}$  (rayon moyen de pore dans les calcarénites) est de 0,99895, mais atteint 0,8112 pour des rayons de 5nm (rayon moyen de pore dans une argilite).
- Une solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dans un milieu non confiné (surface plane) de concentration 3,68M est caractérisée par une activité d'eau égale à 0,8687. Lorsque celle-ci se trouve

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

confinée dans un pore, l'activité due à la solution est diminuée de l'activité due à la capillarité et son activité devient : 0,86765 pour un pore micronique et 0,6799 à 5 nm. D'après ces calculs, on constate que l'activité de l'eau d'une solution porale est très fortement influencée par l'effet de concentration, alors que l'effet de capillarité reste faible pour des tailles de pores assez faibles. Seuls les pores nanométriques vont voir la contribution capillaire devenir importante.

L'activité de l'eau diminue avec la diminution de la taille des pores. Concrètement cela signifie que l'eau liquide est moins disponible pour réagir chimiquement avec le milieu, ce qui va favoriser les phases les moins hydratées ne mobilisant pas ou peu d'eau. Ceci rend bien compte du fait que [Rodriguez-Navarro et al. \(2000\)](#) ou [Tardy \(1993\)](#), pour ne citer qu'eux, observent la localisation des minéraux anhydres (tels que la thénardite et l'hématite) dans les pores les plus fins. La précipitation des minéraux plus ou moins hydratés est dépendante de l'activité de l'eau.

### I.3.2.5.2 Solubilité et indice de saturation d'une solution porale

La précipitation d'un cristal à partir d'une solution s'écrit de la façon suivante :



avec n le nombre de molécules d'eau dans le cristal.

Dans un matériau saturé en eau (caractérisé par une courbure infinie), l'indice de saturation s'écrit sous la forme suivante:

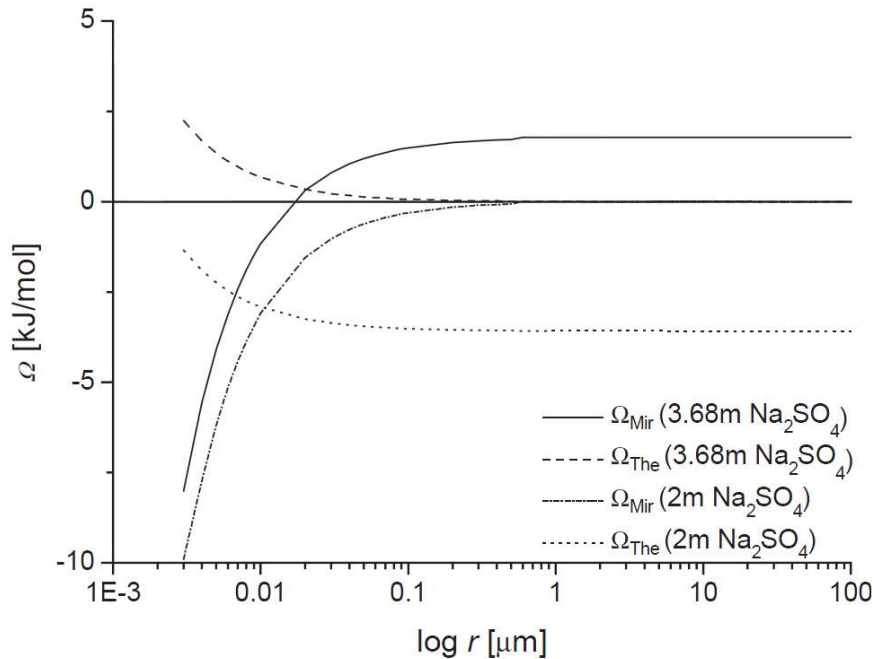
$$\Omega(\infty) = RT \ln \frac{Q}{K_{P^\circ}} = RT \ln \frac{a_A^a a_B^b a_{H_2O}(\infty)^n}{K_{P^\circ}} \quad \text{I.31}$$

avec Q le produit d'activité ionique,  $K_{P^\circ}$  la constante d'équilibre à une pression de référence  $P^\circ$  (par ex. 1bar pour les problèmes de capillarité),  $a_{ion} = \gamma_{ion} \cdot m_{ion}$  avec  $\gamma$  le coefficient d'activité du soluté et m sa molalité.

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

Dans une solution confinée dans un matériau non saturé (pression capillaire), l'indice de saturation dépend de la pression capillaire car elle fait varier la constante d'équilibre  $K$  avec la pression (cf § I.2.4.2). L'équation (I.31) devient donc :

$$\Omega(r) = RT \ln \frac{Q}{K_P} = RT \ln \frac{a_A^a a_B^b a(\infty)_{H_2O}^n}{K_P} \quad \text{I.32}$$



**Figure I.26. Influence du rayon de pore sur l'indice de saturation de la mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) et de la thénardite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) pour différentes concentrations (Benavente et al., 2004).**

Cette figure I.26 montre bien que, quelque soit la concentration, les indices de saturation de la thénardite et de la mirabilite évoluent pareillement, lorsque la taille de pores diminue (= lorsque la pression capillaire augmente). Par contre, l'effet capillaire est d'augmenter l'indice de saturation du minéral anhydre (stabilisation de la phase solide), et de diminuer celui de la phase hydratée (mirabilite plus soluble). Ainsi, une solution sursaturée vis-à-vis de la mirabilite dans l'eau libre, sera sous-saturée en fait si elle est capillarisée dans un pore de 10 nm. Mais l'inverse est vrai pour la thénardite, de sorte que la capillarisation sera un facteur sur-saturant pour ce minéral.

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

### I.3.3 Mécanismes de détérioration des matériaux poreux par précipitation de sel

Les travaux cités auparavant rapportent que les sels représentent une cause majeure de dégradation des matériaux poreux. La précipitation des sels dans le réseau poral produit une pression (un stress) souvent supérieure à la résistance du matériau, provoquant sa fissuration. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer ces dommages de cristallisation, et trois sont largement évoqués en littérature :

- Variation en volume du solide néoformé au cours d'une transition de phase anhydre/hydratée (Chatterji et Thaulow, 1997 Hime et al., 2001 ; Thaulow et Sahu, 2004).
- Pression d'hydratation des sels
- Pression de cristallisation

#### I.3.3.1 Changement volumique du solide

Le principe de ce mécanisme est que lorsque le solide néoformé subit une transition de phase et passe d'une phase anhydre à une phase hydratée son volume augmente et produit une pression au sein du pore (Hime et al., 2001). Ce mécanisme a été considéré comme étant le plus probable dans les milieux poreux. Cependant l'un des points faibles de cette hypothèse est qu'elle ne prend pas en compte le volume d'eau dans le calcul, en considérant uniquement les volumes des solides (avec le volume de la phase hydratée supérieure à celui de la phase anhydre). Supposons le cas d'une transition de phase thénardite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) en phase mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) (éq. I.33). Si le volume d'eau n'est pas pris en compte une augmentation du volume de l'ordre de 315% est remarquée, alors que lorsque le volume d'eau est pris en compte, une diminution de 5,6% du volume de la réaction est obtenue (Thaulow et Sahu, 2004)



De plus, des travaux expérimentaux permettent de conclure que cette hypothèse n'est pas du tout générale. Par exemple Chatterji et Thaulow (1997) démontrent que la précipitation des thiosulfates ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) dans des tubes en verre provoque leur fissuration, pourtant ce sel ne possède pas de phase anhydre.



## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

---

### I.3.3.2 Pression d'hydratation

Selon cette hypothèse, lorsque l'humidité relative d'un système augmente une phase anhydre peut s'imbiber (absorber l'eau) et par conséquent produire une pression dite d'hydratation dans le réseau poral (Hime et al., 2001). Cette hypothèse est techniquement impossible, puisque les phases cristallines des deux solides hydraté et anhydre sont différentes. Par exemple la thénardite (phase anhydre des sulfates de sodium) est orthorhombique alors que la mirabilite (phase hydratée) est monoclinique. Cette transformation dans le réseau cristallin ne peut se produire par une simple imbibition sous l'effet de l'humidité relative (Folliard et Sandberg, 1994). Rodriguez et al. (2000) ont démontré que pour toute transition de phase thénardite/mirabilite, la thénardite se dissout produisant une sursaturation vis-à-vis de la mirabilite qui précipite par la suite. Ceci suggère que les transitions de phases passent forcément par l'étape solution. De plus ce mécanisme ne peut expliquer les dommages liés à la précipitation des chlorures de sodium (Winkler et Singer, 1972).

### I.3.3.3 Pression de cristallisation

Le mécanisme adopté comme étant le plus important dans la détérioration des pierres de construction est la pression de cristallisation. Ce mécanisme a été abordé par Correns (1949) qui a proposé que la croissance d'un cristal confiné génère une pression contre les parois du solide qui l'abritent. Cette pression serait transmise par l'intermédiaire d'un film de solution occlus entre le cristal en croissance et la paroi du pore, et que la croissance cristalline est impuissante à « consommer », d'où l'effet de compression sur les parois si le cristal continue malgré tout à croître. On voit par là que le système est forcément sursaturé puisque le cristal doit croître alors que la pression de la solution mère augmente. Beaucoup de réflexions se sont concentrées sur la compréhension du moteur de la sursaturation nécessaire à cette pression de cristallisation. Pour ne citer qu'un exemple, historique, Correns et Steinborn (1939) ont proposé une équation permettant de calculer directement la pression de cristallisation en prenant en compte la sursaturation de la solution mère ( $C/C_s$ ) :

$$P = \frac{RT}{V_s} \cdot \ln\left(\frac{C}{C_s}\right)$$

I.34

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

---

Avec  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température de la solution en K,  $V_s$  le volume molaire du cristal,  $C$  la concentration de la solution et  $C_s$  la concentration de la solution à saturation. Les premières applications de cette approche ont été assez controversées du fait de l'improbabilité d'atteindre les sursaturations supposées (Steiger, 2005a).

Everett (1961) et Wellman et Wilson (1965) ont adopté une deuxième approche exploitant les propriétés de l'interface courbe entre le cristal et la solution. Le travail nécessaire pour qu'une surface du cristal croisse est  $(P_L - P_S) dV$ ,  $P_L$  étant la pression du liquide et  $P_S$  celle du solide et  $dV$  l'augmentation du volume du cristal. Cette quantité doit être égale au travail nécessaire pour étendre la surface qui est  $\sigma dA$ , avec  $\sigma$  la tension de surface entre le cristal et la solution, et  $dA$  l'augmentation de l'aire de la surface du cristal. La dépendance entre  $\sigma$  et  $V$  s'écrit :

$$P_l - P_s = \sigma \frac{dA}{dV} \quad \text{I.35}$$

Ils ont conclu, comme indiqué précédemment qu'en raison de cette minimisation de l'énergie, les dommages sont produits par la croissance des cristaux dans les gros pores qui sont alimentés par les solutions concentrées par la dissolution des petits pores.

Quelques années plus tard ils ont complété leur étude en proposant une équation pour le cas particulier où le cristal croît dans un gros pore de rayon  $R$  connecté à un petit pore de rayon  $r$  (Wellman et Wilson 1968) :

$$\Delta P = 2\sigma \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{r} \right) \quad \text{I.36}$$

Ces deux approches (Everett et Correns), ont constitué la base de réflexion des études qui ont suivies.

Il existe aujourd'hui encore des discussions sur ces questions, mais la pression de cristallisation nécessite toujours deux conditions :

- l'existence d'un film de solution, entre le cristal (surface sous contrainte) et la paroi du pore, permet au cristal de continuer à croître. Sans ce film le dépôt de la matière sur la surface proche de la paroi, et par conséquent la croissance du cristal, seraient impossibles (Scherer, 2004). Il représente un chemin de diffusion pour les solutés.

## Chapitre I : Principes et lois fondamentaux

---

L'existence de ce film est liée aux forces de surface répulsives entre les deux solides, et son épaisseur a été estimée à quelques nanomètres (Rodriguez et al., 2000 ; Scherer, 1999 et 2000). Pour les cristaux de sel, les forces répulsives (ou forces de disjonction) résultent probablement d'une combinaison de forces électrostatiques et de solvations (Scherer, 2004).

- la sursaturation de la solution, notamment le film de solution piégé entre les deux solides (cristal et paroi du pore). Le degré de saturation change entre la surface sous contrainte (côté paroi) et celle libre (côté perpendiculaire, ou sécant, à la paroi). La croissance de la surface sous contrainte ne peut exercer une pression si la surface n'est pas en contact avec une solution sursaturée (Scherer, 2004).

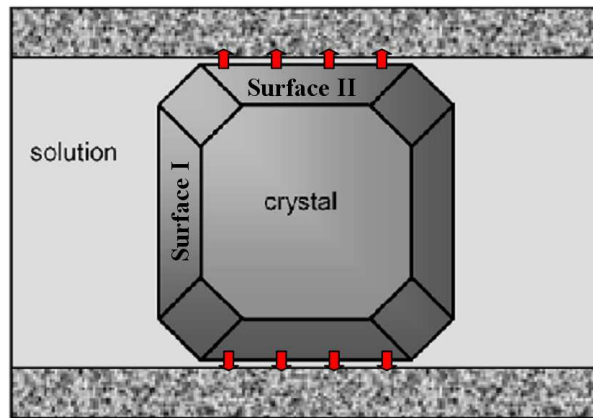


Figure I.27. Illustration schématique du confinement d'un cristal et pression qui s'exerce si le cristal continue de croître (modifiée d'après Steiger (2005a)).



*Chapitre II : Interaction solides-solution*  
*à l'échelle du pore*



### II.1 Introduction

Les systèmes poreux, ou finement fracturés, non saturés peuvent contenir à la fois de l'air et de l'eau, à condition que le liquide ait la capacité, d'une part de s'accrocher au solide, et d'autre part de résister à la gravité. Comme écrit précédemment, la capillarité permet de mettre l'eau liquide à l'équilibre avec un air sec ( $RH < 100\%$ ), tout en lui permettant de résister à l'attraction gravitaire. Et l'adhésion sur les parois permet de réaliser une continuité entre le liquide et le solide.

Ce phénomène est fréquent dans les systèmes poreux non saturés naturels ou artificiels : pierres de constructions, sols, galeries destinés au stockage profond des déchets nucléaires. Dans le chapitre I nous avons dit que les propriétés thermodynamiques du liquide pouvaient changer fortement ([Mercury and Tardy, 1997a et b, 2001](#); [Zilberbrand, 1997, 1999](#); [Mercury et al., 2003, 2004](#); [Lassin et al., 2005](#)) lorsque la tension capillaire devenait importante, et qu'elle peut atteindre facilement -100MPa ([Roedder, 1967](#); [Green et al., 1990](#); [Zheng et al., 1991](#); [Alvarenga et al., 1993](#); [Shmulovich et al., 2009](#)).

Mais la capillarité n'a pas qu'une conséquence thermochimique sur l'eau. Il existe également un aspect mécanique au pont capillaire. Ceci est dû au fait qu'un pont capillaire s'appuie toujours sur deux ou plusieurs grains : comme l'eau capillaire est sous traction, les grains pontés ont tendance à être attirés les uns vers les autres. De fait, les physiciens des matériaux granulaires connaissent bien cette expression mécanique de la capillarité, qui peut s'illustrer par un château de sable. Ce type de château se tient toujours mieux (pour ne pas dire ne se tient que ...) lorsque le sable est humide : le contact grain-grain est plus résistant en présence d'eau grâce aux ponts capillaires qui les relie. Ce fait est parfaitement confirmé lorsqu'on en augmente la rugosité de la surface des grains : on favorise alors la formation de multiples (petits) ponts capillaires, qui renforcent la résistance mécanique du système, comparé au cas dans lequel un seul (grand) pont capillaire s'établit entre deux surfaces lisses ([Hasley and Levine, 1999](#); [Frayssé et al., 1999](#)). Ces faits très simples et bien connus permettent de conclure que la tension capillaire du liquide agit aussi sur le solide proche en tirant dessus, donc en exerçant une contrainte mécanique. Cette conclusion découle des observations et des mesures réalisées sur des matériaux poreux non cohérents, mais on peut s'attendre à ce que cet aspect mécanique de la capillarité soit aussi actif au sein d'un matériau continu et cohérent. D'ailleurs, [Tas et al. \(2003\)](#) ont montré une déformation d'une matrice de

## Chapitre II : Interaction solides-solution à l'échelle du pore

---

silicium lorsque de l'eau était capillarisée à l'intérieur de fentes préalablement creusées dans ce matériau.

Evidemment, la capillarité génère des tractions généralement faibles car elles dépendent du rayon du pont formé (loi de Laplace) : dans des matériaux cylindriques, sans coin, il est difficile de mettre en place des ponts susceptibles d'exercer un effet significatif, donc visible. Par exemple, [Tas et al. \(2003\)](#) ont atteint -17 bars dans des nano-fentes de silicium, de 100 nm d'ouverture. Au contraire, en milieu naturel, l'abondance des formes en coin favorise la mise en place de ponts à toutes les tailles possibles. Bien plus, toute transition de phase, et notamment toute précipitation de sels, va favoriser une hétérogénéité de l'espace poral propre à favoriser la capillarisation à toutes tailles. A ce sujet, on peut relever que la géochimie capillaire prédit un changement du diagramme de phases dans les systèmes non saturés ([Zilberbrand, 1999](#); [Mercury et al., 2003](#)), en favorisant la précipitation de solide au sein du milieu poral d'origine, généralement avec des zones favorables à la mise en place de ponts capillaires ([Or and Tuller, 2000](#); [Tuller and Or, 2003](#)). Ainsi, la précipitation de sels/minéraux dans des pores (e.g. cylindriques) peut être responsable de l'apparition des ponts capillaires qui peuvent à leur tour exercer une traction sur le solide.

Le but de cette étude est d'identifier les paramètres et les mécanismes contrôlant les interactions solides (hôte et néoformé)-solution dans les systèmes capillaires. Par une observation directe à l'échelle du pore, on cherche à imager la rétroaction mécanique des solides néoformés dans l'espace poral pour ainsi pouvoir envisager l'effet de la capillarité à l'échelle d'un système poreux naturel. Pour ce faire, nous avons imbibé des systèmes poreux synthétiques, membranes polycarbonates percées au laser, avec des solutions salines sous conditions d'humidité et de température contrôlées. Les humidités fixées permettent une évaporation des solutions d'imbibition jusqu'à mener à une précipitation des sels correspondants. Cette précipitation s'effectue à l'intérieur d'un pore individuel (cylindrique), dont les parois sont flexibles donc susceptibles de se déformer aisément si une contrainte s'exerçait. Les résultats obtenus sont interprétés grâce à la théorie capillaire, détaillée dans le chapitre I, en utilisant le code de calcul THERMO-ZNS.

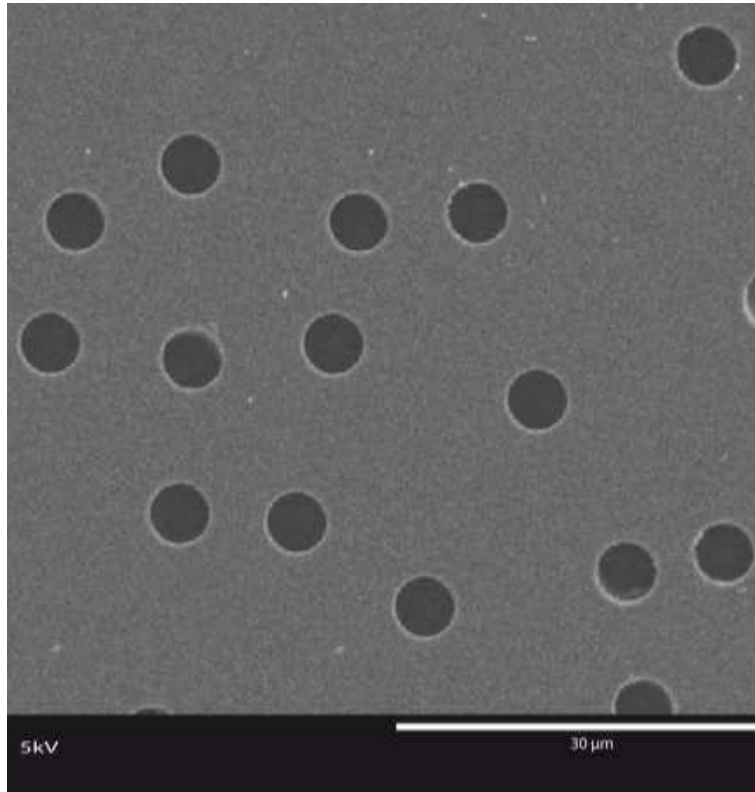


### II.2 Approche expérimentale

Le principe expérimental de cette étude est de faire précipiter des solides à partir de solutions salines, dans les pores de filtres (souvent nommés membranes dans ce chapitre). Les précipités formés sous des conditions contrôlées d'humidité et de température, sont par la suite observés, à l'échelle du pore, à l'aide d'un microscope électronique à balayage.

#### II.2.1 Filtres

Les filtres utilisés au cours de cette étude sont ceux destinées, généralement, pour la filtration chimique (Whatman©). Ils sont en polycarbonates caractérisés par une porosité bien définie. Les pores dans ces membranes (filtres) ont été percés par un laser. Leur forme, parfaitement ronde, permet à toute déformation d'être perçue (Figure II.1). Nous avons étudié des membranes ayant différentes tailles de pores, chaque membrane étant caractérisée par une taille de pores homogène. Les diamètres de pores étudiés sont : 0,2 ; 5 et 10  $\mu\text{m}$ . Cependant, les résultats seront présentés uniquement pour les diamètres de 5 et 10  $\mu\text{m}$ , les membranes de diamètre de pore de 0,2  $\mu\text{m}$  n'ayant pu être observées du fait de la limite de résolution de la technique d'observation utilisée. Les pores sont répartis sur toute la surface de la membrane (diamètre membrane : 47 mm), et la profondeur de chaque pore est égale à l'épaisseur de la membrane qui est de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ .



**Figure II.1. Micrographie MEB montrant la géométrie ronde des pores percés au laser de la membrane référence (avant utilisation).**

### **II.2.2 Les solutions salines et les sels solides correspondants**

Les sulfates de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) et les chlorures de sodium ( $\text{NaCl}$ ) sont souvent présents dans les problèmes d'altération de pierres poreuses par cristallisation de sel. On peut se demander si la fracturation provoquée n'est pas en partie due à des effets capillaires, bien que la littérature en matière de pierres mises en œuvre ne cite pas cet effet. Rappelons que les sulfates de sodium sont simplement connus pour précipiter dans les pores les plus internes des matériaux poreux (subflorescence), alors que les chlorures de sodium semblent plutôt précipiter à la surface des pierres, au niveau du débouché des pores vers l'extérieur (efflorescence) (e.g. [Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999](#) ; [Scherer, 1999, 2004](#) ; [Flatt, 2002](#) ; [Benavente et al., 2004](#) ; [Steiger, 2005a et b](#) ; [Steiger et Asmussen, 2008](#)). De plus, la cinétique de précipitation de ces sels étant rapide, ces solutions sont fréquemment étudiées dans les tests de cristallisation ([Sperling et Cooke, 1985](#) ; [Goudie, 1993](#)).

Ainsi, nous avons choisi d'utiliser ces deux solutions (non mélangées) pour effectuer nos expériences, dans l'espoir de favoriser la déformation de nos pores. Les membranes sont imbibées par l'une de ces deux solutions salines, dont les concentrations sont suffisamment

## Chapitre II : Interaction solides-solution à l'échelle du pore

proches de la solubilité de ces sels pour atteindre rapidement la saturation et donc la précipitation des cristaux dans les pores. Le choix des solutions ainsi que leurs concentrations sont basés sur les études réalisées dans le domaine de la mécanique des monuments historiques (e.g. Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Benavente et al., 2004 ; Steiger, 2005a).

Dans les conditions de température et d'humidité relative ambiantes, le système sulfate de sodium-eau est caractérisé par deux phases stables : la mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) et la thénardite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (V)) et deux phases métastables :  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (e.g. Rijniers et al., 2005) et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (III) (e.g. Steiger and Asmussen, 2008). La mirabilite est la phase la plus stable dans les conditions ambiantes ( $T < 32,4^\circ\text{C}$ ,  $\text{HR} > 50\%$  ; Steiger et Asmussen, 2008). La stabilité de ses phases dépend principalement de la force ionique de la solution, de la température et de l'humidité relative de l'air (Figure II.2 et II.3). En effet, une augmentation de la concentration de la solution (force ionique et effets osmotiques) réduit fortement l'activité de l'eau et favorise donc la précipitation de la phase minérale anhydre (thénardite) par rapport à celle hydratée (mirabilite).

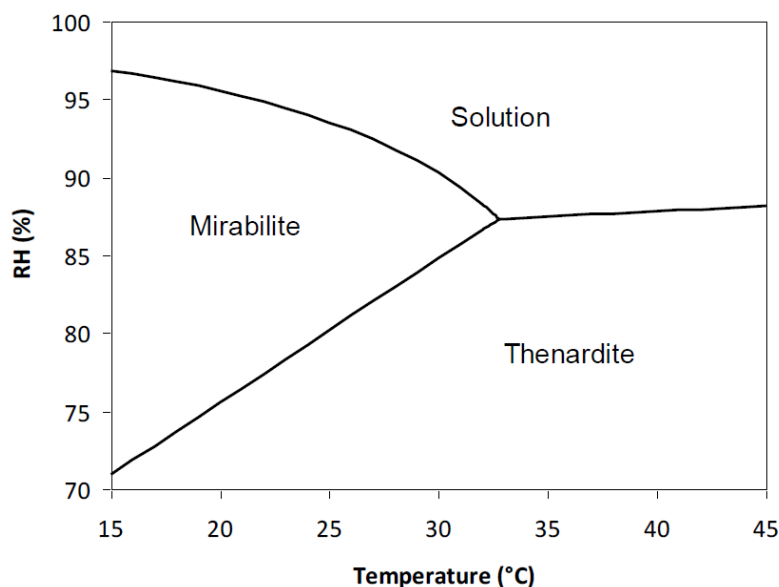
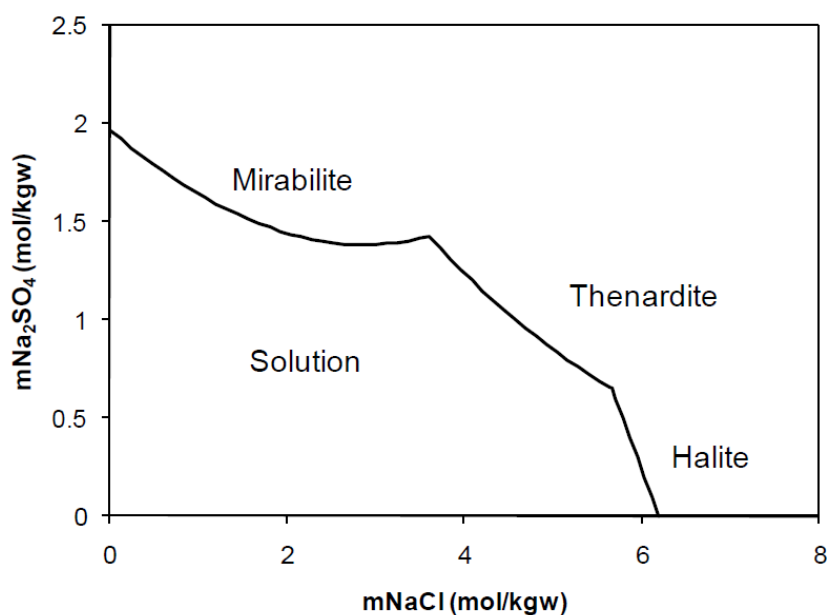


Figure II.2. Domaines de stabilité thermodynamique de deux phases solides, hydratée et anhydre, des sulfates de sodium en fonction de la température et de l'humidité relative calculés avec le code Thermo-ZNS (les propriétés thermodynamiques utilisées sont disponibles sur le site Thermodem : <http://thermoddem.brgm.fr/>).

## Chapitre II : Interaction solides-solution à l'échelle du pore

Le NaCl est fréquemment trouvé dans les matériaux de construction et d'autres réseaux poreux, ses principales sources sont l'eau de mer (les zones côtières) et le salage lors de période de déneigement (climat froid). Dans les conditions ambiantes, le système chlorure de sodium-eau est caractérisé par une seule phase stable : la halite (NaCl). La solubilité des chlorures de sodium, comme pour les sulfates de sodium, dépend des conditions de température, d'humidité relative et de la composition et la force ionique de la solution (Figure II.3 ; uniquement effet de la force ionique).



**Figure II.3. Diagramme de phases du système Na-Cl-SO4 indiquant les domaines de stabilité de la halite et les différentes formes solides des sulfates de sodium (calculé en utilisant le formalisme de Pitzer et les propriétés thermodynamiques de [Christov \(2000\)](#) et [Christov et Møller \(2004\)](#)).**

Les solutions utilisées dans nos expériences sont proches de la saturation vis-à-vis des solides. La concentration de la solution des sulfates de sodium est de 1,5 mol/kg<sub>H2O</sub> : à cette concentration la solution est proche de l'équilibre thermodynamique vis-à-vis de la mirabilite (SI = 0,01 ; à 20°C et 0,1 MPa), mais sous-saturée par rapport à la thénardite (SI = -0,76 ; à 20°C et 0,1 MPa). Son activité de l'eau est égale à 0,95. La concentration choisie de NaCl est égale à 5,5 mol/kg<sub>H2O</sub> : à cette concentration la solution est légèrement sous-saturée vis-à-vis de la halite (SI = -0,1 ; à 20°C et 0,1 MPa), et l'activité de l'eau est égale à 0,77. Ces concentrations sont couramment utilisées dans les essais de cristallisation en laboratoire. En termes de contrôle chimique, la figure II.3 montre les différents domaines de stabilité des solides par rapport aux activités des solutés correspondants, en prenant en compte les

## Chapitre II : Interaction solides-solution à l'échelle du pore

---

corrections des coefficients d'activités calculées grâce au formalisme de Pitzer (Christov, 2000; Christov et Møller, 2004).

### II.2.3 Procédure expérimentale

Les membranes sont imbibées individuellement (sous filtration) par l'une des solutions salines. Puis elles sont empilées dans des récipients cylindriques adaptés au diamètre des membranes. Ces récipients sont par la suite placés dans des dessiccateurs où la température et l'humidité relative sont contrôlées.

Pour chaque solution, nous avons utilisé deux humidités relatives : une à l'équilibre avec la solution saturée ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{nH}_2\text{O} \approx 95\%$  et  $\text{NaCl} \approx 75\%$ ) et une à 24% qui représente des conditions sèches et favorise à la fois une forte évaporation ou une très forte capillarisation (voir loi de Kelvin). Toutes ces humidités ont été fixées à une température de 20°C.

Après 20 jours passés dans les dessiccateurs, les membranes sont sorties et rincées (sous filtration), une par une, avec un solvant apolaire, le cyclohexane. Cette étape nous paraît cruciale, puisqu'elle permet d'éliminer la solution résiduelle des pores et donc de figer le système tel qu'il était à l'équilibre dans le dessiccateur. En effet, on évite ainsi la précipitation de phases néoformées au cours de l'étape de préparation des échantillons pour l'observation (sous vide). De la sorte, on conservera uniquement les solides formés lors de l'étape dessiccateur, aux conditions désirées. Pour vérifier l'efficacité de ce protocole de préparation des échantillons, nous avons également fait des observations à l'aide du microscope électronique à balayage environnemental (MEBE). Ces observations ont été effectuées à l'école des mines d'Alès en utilisant un FEI Quanta 200F. Un tel appareil permet l'observation des échantillons sous les mêmes conditions que celles imposées dans les dessiccateurs, sans perturbation du système. On a pu ainsi vérifier que l'étape « cyclohexane » fossilisait bien le système dans son état.

Hormis le test sur le MEBE, l'observation des membranes a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) classique. Les observations ont été effectuées au laboratoire LAME à l'IRSN avec un HITACHI S-3500 N. Les observations ont été faites sous vide d'air après métallisation des échantillons à l'or/palladium. Or, cette métallisation provoquerait une précipitation en masse de la solution résiduelle si elle n'avait été préalablement ôtée.

### II.3 Résultats

#### II.3.1 Précipitation de chlorure de sodium dans les pores

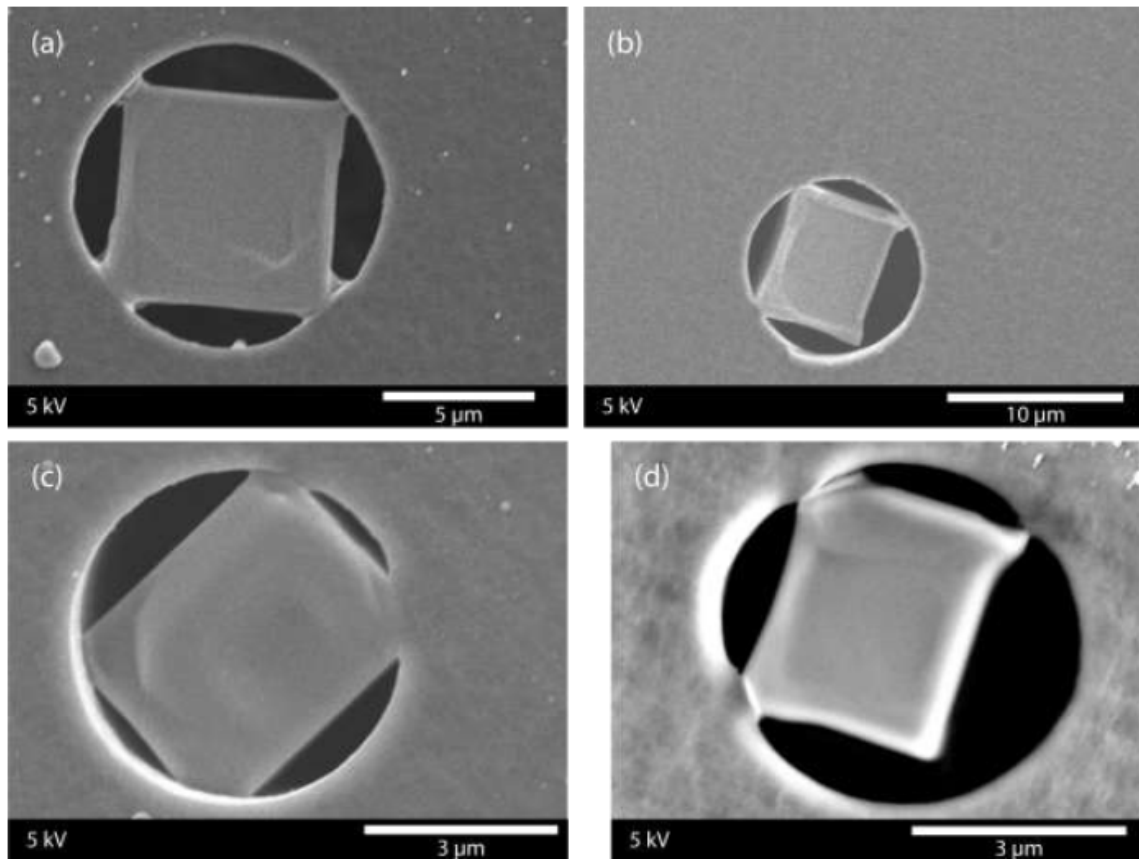
Les observations sur les membranes imbibées au chlorure de sodium, montrent un comportement de précipitation largement reproductible : il s'agit de la précipitation d'un cristal cubique automorphe formé au centre du pore (Figure II.4). Le cristal interagit, via ses coins, avec la paroi du pore. La figure 4 montre aussi les résultats d'observation au MEB après rinçage au cyclohexane (Figure II.4a, b et c) et celles avec le MEBE sans cyclohexane (Figure II.4d). On constate que les observations sont similaires ce qui nous permet de conclure que les cristaux précipitent avant l'étape de rinçage et que l'interaction cristal-membrane ne résulte pas d'une altération ni par le solvant ni par la métallisation sous vide. Cependant, malgré cette étape de rinçage les observations obtenues grâce au MEB classique présentent une meilleure qualité que celles acquises avec le MEB environnemental.

La halite précipitée dans les pores des filtres montre un comportement très reproductible, indiquant une forte interaction entre celle-ci et la membrane confinante. Cette forte interaction entre les deux solides résulte de la mise en place des ponts capillaires, bien imagée sur les micrographies de la figure II.4a et d. On note que ces ponts que l'on voit aux coins du cube de halite sont eux-mêmes composés de halite. Nous interprétons ces structures comme provenant d'une précipitation de halite fossilisant la forme des ponts capillaires liquides, eux-mêmes résultant de la conjonction de conditions asséchantes et d'une distance caractéristique solide-solide favorable. On peut donc souligner deux points corrélés :

- La forme des ponts capillaires observée correspond exactement à celle attendue en supposant une « capillarisation », sous une atmosphère sèche, du liquide piégé dans un espace restreint entre le cristal de NaCl et la membrane. Toutefois, il est clair que le solide NaCl observé sous forme de ponts capillaires a précipité selon la forme des ponts capillaires liquides.
- La déformation de la membrane s'effectue au niveau de la zone d'ancrage entre celle-ci et le pont capillaire. Ce comportement est certainement lié à la tension du liquide initialement présent à l'intérieur des ponts capillaires, qui exerce une traction sur les deux solides adjacents. Cette traction est bien imagée par la déformation visible permise par la souplesse des filtres.

## Chapitre II : Interaction solides-solution à l'échelle du pore

Grâce à ces observations directes, et avant toute interprétation, on constate que la croissance du cristal de NaCl au sein du pore favorise l'apparition de zones de « capillarisation ». Ces zones capillaires ont généré une traction mécanique sur la matrice (membrane). On peut conclure que l'association grain-grain liée à la présence de ponts capillaires (capillarisation) peut générer une tension (traction) qui se transmet au sein du système capillaire lorsque celui-ci est cohérent et continu.



**Figure II.4. Micrographies MEB (a, c et b) et MEBE (d) des précipités de chlorures de sodium : précipitation des cristaux cubiques de NaCl à humidité relative et diamètre poral différents; a) RH = 75% et  $\text{Øpore} = 10\mu\text{m}$  ; b) RH = 24% et  $\text{Øpore} = 10\mu\text{m}$  ; c) RH = 24% et  $\text{Øpore} = 5\mu\text{m}$  et d) RH = 75% et  $\text{Øpore} = 5\mu\text{m}$**

### II.3.2 Précipitation de sulfate de sodium dans les pores : effet de l'humidité relative

Toutes les expériences réalisées au sulfate de sodium sont effectuées, comme pour celles au chlorure de sodium, à une température de contrôle de 20°C.

Dans le cas des sulfates de sodium, deux formes de précipités ont été observées selon l'humidité relative de contrôle de l'expérience (Figure II.5). Une forme globuleuse (petits cristaux globuleux) a été observée pour une humidité égale à 24%, et une forme massive pour une humidité égale à 95%. En termes d'équilibre thermodynamique, les formes observées à 95% correspondraient à la forme hydratée des sulfates de sodium : la mirabilite (Figure II.2), tandis que dans les conditions les plus arides (24%), on favorise la précipitation de la thénardite (phase anhydre des sulfates de sodium). Cependant, en raison des difficultés à extraire le précipité des pores et à l'insuffisance d'échantillon (peu de matériau précipité dans le pore), nous n'avons pas pu identifier précisément les phases précipitées dans les pores par diffraction des rayons X. Ceci est d'autant plus compliqué dans le cas des précipités observés à 24% d'humidité relative. Les transitions de phases dans le cas des sulfates de sodium sont très sensibles aux variations des conditions physico-chimiques du système. Par exemple, la figure II.3 démontre qu'un mélange relatif entre des solutions de NaCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> combiné à des faibles conditions d'évaporation, devrait permettre d'atteindre facilement le domaine de précipitation de la thénardite. Ceci étant précisé, les deux humidités choisies sont l'une dans le domaine de la mirabilite, et l'autre dans le domaine de la thénardite (voir figure II.2). La seule inconnue est que ces solides observés soient plutôt des phases métastables (heptahydrate, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> III) que des stables. Toutefois, on peut difficilement lier l'observation des formes globuleuses à une transition de phase hydraté-anhydre (comme mirabilite-thenardite). Nous pensons plutôt que ces formes doivent être reliées à l'indice de sursaturation (lui-même dû aux conditions très sèches) existant dans la solution au moment de la précipitation : la théorie classique de la nucléation permet de postuler l'apparition de petits cristaux à forte sursaturation.

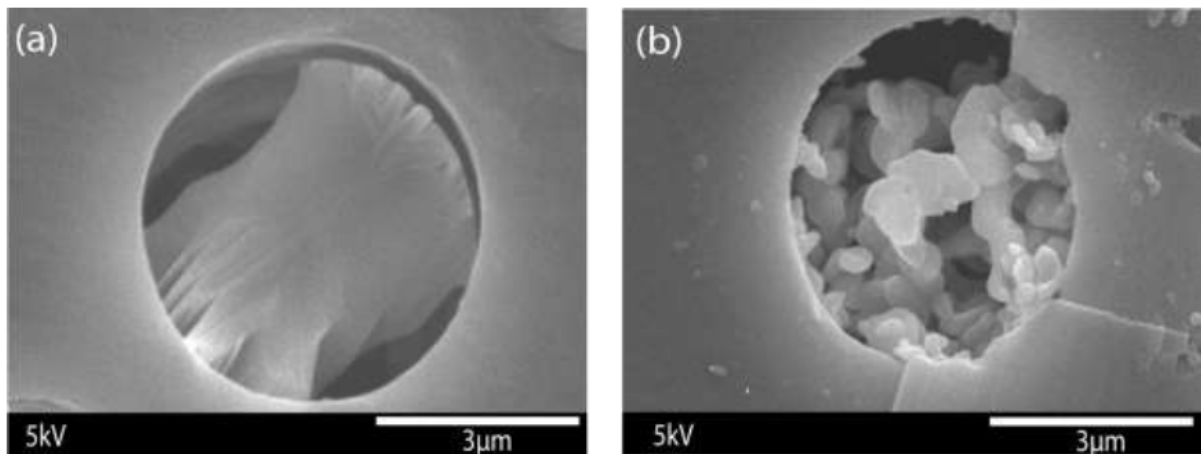
Ces questions de forme minérale sont déterminantes pour le lien géochimie-géomécanique que nous étudions. Nous verrons par la suite (partie interprétation), que le précipité massif fournit des conditions propices à la génération d'une contrainte mécanique sur le solide hôte, ce qui n'est pas le cas des précipités globuleux (en tout cas pas à notre échelle d'observation). Par contre, la précipitation de cristaux, globuleux ou massif, réduit



## Chapitre II : Interaction solides-solution à l'échelle du pore

sensiblement la porosité efficace au sein du pore, et a donc forcément une conséquence en terme de transfert.

La précipitation de la mirabilite (la phase la plus probable dans ces conditions) solide massif à 95% ne montre pas de mise en place de ponts capillaires, malgré sa croissance proche de la paroi du pore (membrane). En outre, les solides ne sont pas automorphes, et leur forme semble être contrôlée par la géométrie locale : le solide massif des sulfates de sodium (à 95%) représente quasiment un moulage (à distance) de la forme interne du pore et ce, sans aucune déformation visible de la paroi. On peut ainsi conclure de ces observations que la croissance du solide précipité à 95% intègre une interaction à distance avec la paroi du pore (de la membrane), mais n'exerce aucune contrainte particulière. L'idée serait que le cristal croît progressivement jusqu'à une distance donnée (constante) de la paroi, à partir de quoi la géométrie du pore contrôle la forme du solide.



**Figure II.5. Micrographies MEB des précipités de sulfates de sodium : a) précipité hydraté formé à 95% et  $\text{Øpore} = 5\mu\text{m}$  ; b) précipité anhydre formé à 24% et  $\text{Øpore} = 5\mu\text{m}$**

### II.4 Interprétation et discussion

#### II.4.1 NaCl et traction capillaire

Dans le but d'évaluer l'interaction observée entre les cristaux de NaCl et la paroi des pores, nous allons nous baser sur l'équation de Young-Laplace (équation I.1 ; détaillée dans le chapitre I), permettant de relier la pression capillaire du liquide piégé sous le ménisque concave (pont capillaire) à sa courbure.

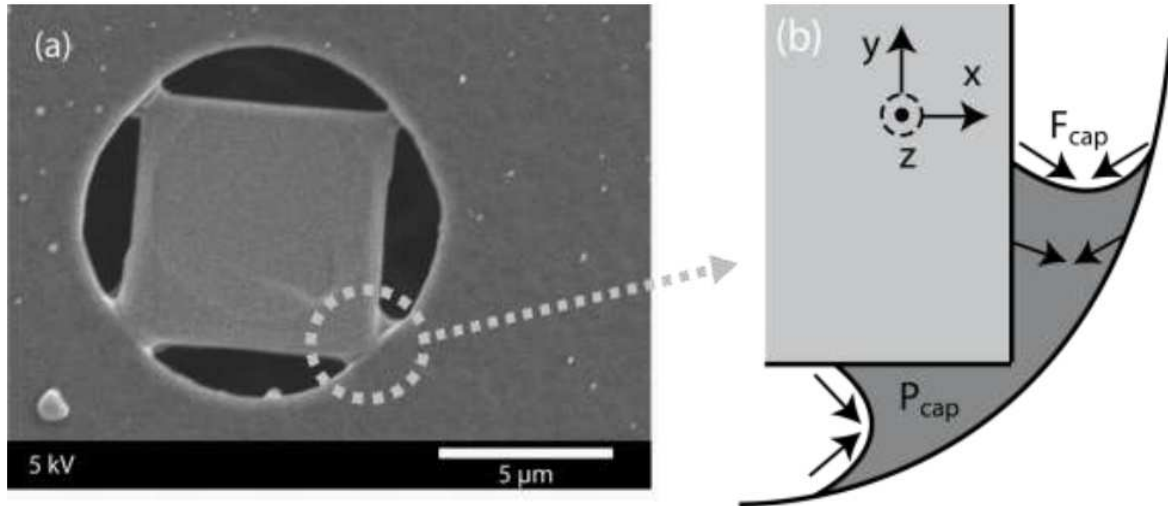
Supposant que le liquide piégé initialement entre le cristal cubique de NaCl et la paroi du pore obéit à la loi de Young-Laplace (liquide capillaire), sa pression interne peut être déduite de la courbure du pont capillaire en utilisant l'équation I.1. La deuxième supposition faite dans ce cas est que le solide observé en forme de pont capillaire sur les micrographies MEB correspond exactement à la forme que présentait le liquide avant la précipitation : il s'agit de la fossilisation du pont capillaire liquide.

##### II.4.1.1 Estimation de la pression capillaire

Dans la présente étude, les termes  $r_1$  et  $r_2$  de l'équation I.1 (Young-Laplace) correspondent, respectivement, aux rayons de courbure du pont capillaire dans le plan-xy, et dans le plan-yz (Figure II.6a et b). Par application géométrique sur la figure II.7, on déduit que la courbure  $r_1$  dans le plan-xy est reliée à la distance  $h$  séparant les deux solides, le cristal et la paroi du pore, par la relation suivante :

$$r_1 = \frac{h}{2\cos(\alpha + \theta)} \quad \text{II.1}$$

avec  $\theta$  l'angle de contact entre la solution capillaire et la paroi du pore ou le cristal du NaCl et  $\alpha$  l'angle entre le cristal de la halite automorphe et la paroi du pore au point de jonction (Figure II.7a).



**Figure II.6. a) Micrographie MEB montrant l'interaction entre le cristal cubique de NaCl et la paroi du pore ; b) Illustration schématique de la solution piégée entre le cristal cubique de NaCl et la paroi du pore (juste avant la précipitation).**

Etant donné que la profondeur du pore ( $e$ ) est largement supérieure au diamètre ( $h$ ) du pont capillaire (Figure II.7b), et en raison de l'absence des solides perpendiculaires sur le plan- $yz$  (permettant le maintien de la courbure du pont capillaire dans ce plan), la courbure  $r_2$  est largement supérieure à  $r_1$  ; ainsi le terme  $1/r_2$  tend vers 0.

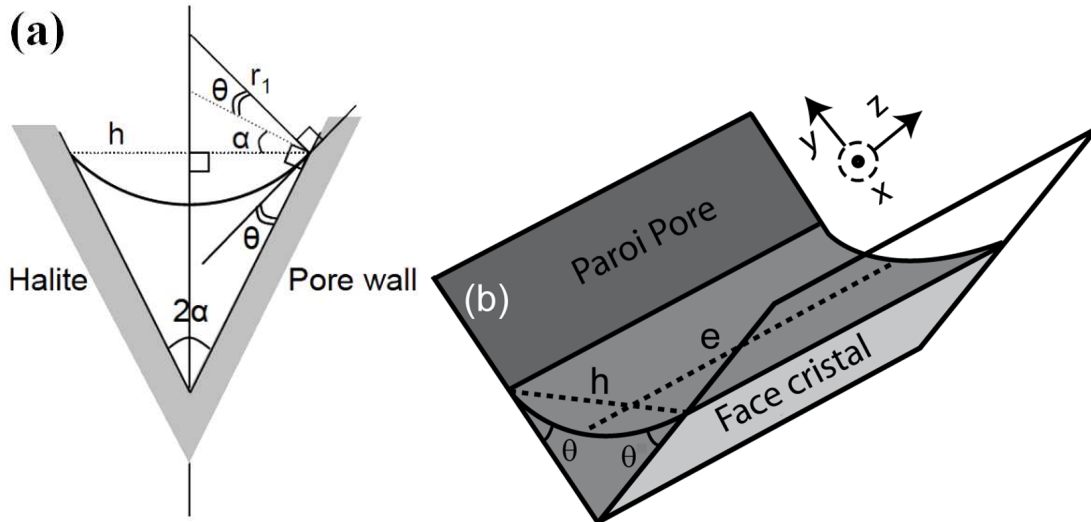
En combinant les deux équations I.1 et II.1 on obtient la pression interne du liquide piégé sous le pont capillaire (pression capillaire  $P_{cap}$ ) :

$$P_{cap} = P_{liquide} - P_{vapeur} = \frac{2 \gamma \cos(\alpha + \theta)}{h} \quad \text{II.2}$$

En se basant sur des mesures effectuées à partir des micrographies MEB (notamment Figure II.6a) : la distance  $h$  entre les deux solides a été estimée à environ  $0,7 \pm 0,1 \mu\text{m}$ , l'angle de contact  $\theta$  entre les solides et la solution capillaire étant difficilement mesurable elle a été supposée égale à  $0^\circ$  et l'angle  $\alpha$  a été mesurée à environ  $21^\circ$ . Le terme  $\gamma$  est la tension de surface NaCl-air pour la solution NaCl dont la concentration est égale à  $5,5 \text{ mol/kg}_{\text{H}_2\text{O}}$  (non pas pour l'eau pure). Une correction par rapport à l'effet de la salinité a été proposée par [Li et al., \(1999\)](#) en utilisant le model de Pitzer pour calculer la tension de surface d'une solution saline. A  $20^\circ\text{C}$  de température et  $5,5 \text{ mol/kg}_{\text{H}_2\text{O}}$  de concentration, la tension de surface est égale à  $82 \text{ mN/m}$  comparée à  $72 \text{ mN/m}$  dans le cas de l'eau pure à  $20^\circ\text{C}$  ([IAPWS, 1994](#)).

## Chapitre II : Interaction solides-solution à l'échelle du pore

En se basant sur ces valeurs, l'équation II.2 prédit une pression capillaire de -0,22 MPa. Pour une pression ambiante atmosphérique ( $P_{\text{vapeur}} = 0,1 \text{ MPa}$ ), la pression du liquide est égale à -0,12 MPa.



**Figure II.7. Courbure du ménisque entre les deux solides (cristaux de NaCl et de la paroi des pores). a) Paramètres géométriques de la loi de Young Laplace appliquée à cette courbure ; b) Courbure du ménisque entre les deux solides (paroi du pore et cristal du NaCl) dans le plan-yz.**

Cette diminution de pression interne du liquide correspond à un étirement intrinsèque de celui-ci qui tire à son tour sur le support solide : on a donc une traction capillaire généralisée qui affecte le solide-support. De ce fait, la traction est transmise au solide via la zone d'adhésion ; c'est-à-dire le point d'ancrage du liquide sur le solide (représenté par l'angle de mouillage  $\theta$ ). Cependant, il n'est pas évident que la totalité de la traction du liquide tensile s'exerce sur le solide, ou si une partie est absorbée au niveau de la zone d'adhérence liquide-solide. Malgré cette incertitude, la déformation du solide par le pont capillaire est clairement visible (Figure II.4). On retrouve donc l'effet contractant de ponts capillaires, mis en évidence par [Tas et al., \(2003\)](#) sur des fentes nanométriques en silicium.

### II.4.1.2 Fossilisation des ponts capillaires liquides : Passage solution capillaire en solide capillaire

Mais l'interprétation n'est ici que visuelle et une question-clé reste pendante : comment expliquer la transition des ponts capillaires de l'état liquide à l'état solide puisqu'on suppose que ces ponts solides se sont formés à l'équilibre ? Comment expliquer que l'on passe d'un

## Chapitre II : Interaction solides-solution à l'échelle du pore

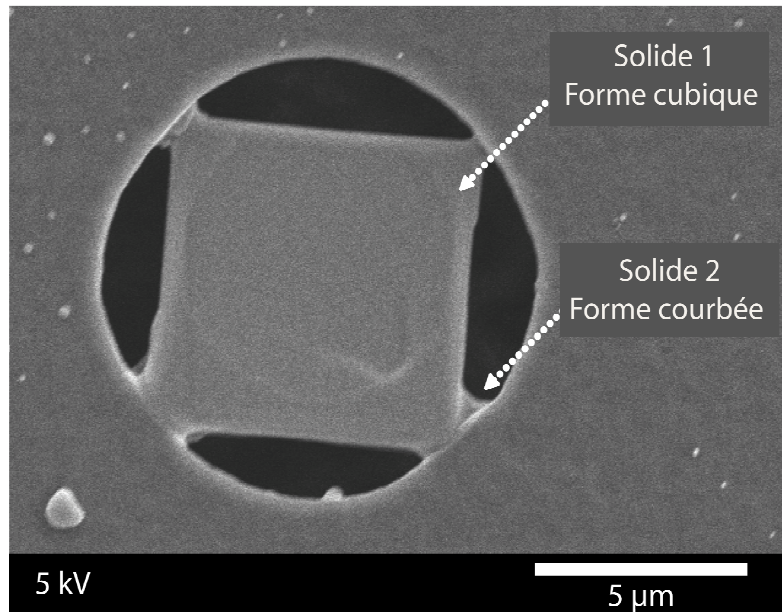
---

solide automorphe favorisant une croissance cristalline (épitaxiale) régulière de tout nouveau précipité, à un solide courbé, capillarisé ? Pour répondre à cette question nous devons repartir de ces deux faits bien imagés sur la micrographie (Figure II.8) ; à savoir que la précipitation du NaCl dans le pore montre la formation de deux formes différentes de solides :

- Une forme cubique (solide 1 ; cf. Figure II.8) qui caractérise une précipitation automorphe à l'équilibre sous les conditions standards ; sans effet de capillarité.
- Et une forme massive courbe (solide 2 ; cf. Figure II.8), au contact du solide NaCl cubique. Cette forme correspond à la fossilisation du pont capillaire liquide. Ce solide semble avoir été formé dans des conditions capillaires.

En termes de schéma physico-chimique, il est probablement fort possible que ces deux formes n'ont pas été précipitées dans les mêmes conditions. Deux étapes de précipitation sont à considérer :

- (i) Dans un premier temps, l'évaporation (séchage) concentre et sature la solution volumique du pore vis-à-vis de la phase minérale, produisant ainsi la précipitation de la forme cubique du NaCl (solide 1) sous les conditions homogènes standards (20°C ; 0,1 MPa dans l'air et dans le liquide). Le cristal cubique précipité au centre du pore continue de croître (alimenté par des éléments poreux voisins) et occupe l'espace poral.
- (ii) Dans un second temps, le cristal cubique touche la paroi du pore via ses coins, en réduisant de plus en plus l'espace porale, et piège de la solution contre la paroi du pore. La solution continue de s'évaporer et diminue son volume dans l'espace poral jusqu'à ce que les conditions géométriques rencontrent la condition de Laplace, de sorte que la solution porale peut éviter l'évaporation en se capillarisant.

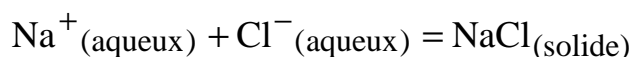


**Figure II.8. Micrographie MEB montrant la précipitation de deux formes différentes de NaCl. Le solide 1 est précipité à partir de la solution volumique du pore et conduit à un scénario anisobare lorsque la solution au contact se capillarise (voire texte). Le solide 2 de forme courbe précipite directement de la solution capillarisée et conduit à un scénario isobare (cf. le texte)**

Une fois la solution capillarisée, une nouvelle situation d'équilibre est fixée par le pont capillaire (le ménisque). La solution capillarisée est supposée à l'équilibre chimique avec le cristal cubique : le rapport surface liquide-solide est important et le volume de la solution capillaire est petit. Ainsi ces deux faits favorisent un état d'équilibre solide-solution qu'on qualifiera d'anisobare, puisque le minéral automorphe ( $P_{\text{solide}} = 1 \text{ bar}$ ) est à l'équilibre avec une solution capillaire ( $P_{\text{liquide}} < P_{\text{atm}}$ ).

Toutefois, il est clair d'après les observations que la halite précipitée secondairement cristallise à partir du pont capillaire en « endossant » cet état capillaire. Ainsi, la précipitation de cette halite (solide 2) est soumise aux contraintes thermodynamiques et physiques de la solution capillaire, le scénario de précipitation est isobare, dans les conventions de la géochimie capillaire.

Voyons la traduction thermodynamique de cette succession. La réaction correspondante s'écrit :



II.3

Selon la théorie de la géochimie capillaire (cf. chapitre I), (e.g. [Mercury et Tardy, 1997b](#) ; [Mercury et al., 2003](#); [Lassin et al., 2005](#); [Pettenati et al., 2008](#)) un scénario anisobare se

## Chapitre II : Interaction solides-solution à l'échelle du pore

traduit par la solution capillaire (eau + solutés) soumise à une pression capillaire (donc -0,1 MPa) qui interagit avec le cristal cubique non affecté par la pression capillaire ( $P_{\text{solide 1}} = 0,1$  MPa). Ainsi la constante d'équilibre de la réaction II.3 s'écrit :

$$d\Delta_R G_{\text{cap}} = \int_{P_{\text{réf}}=0,1}^{P_{\text{cap}}=-0,1} -(V_{\text{Na}^+} + V_{\text{Cl}^-})dP = RT \ln \frac{K^\circ}{K_{\text{cap}}} \quad \text{II.4}$$

avec R la constante des gaz parfaits (en J/mol.K), T la température (en K),  $d\Delta_R G_{\text{cap}}$  la variation de l'énergie libre de Gibbs due à la capillarisation de la solution (en J/mol),  $V_i$  le volume molaire de l'espèce i (en  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ), P la pression de la phase considérée (en MPa),  $K_{\text{cap}}$  et  $K^\circ$  sont les constantes d'équilibre de la précipitation de la halite, respectivement, à une pression capillaire de solution (contexte anisobare) et à la pression de référence 0,1 MPa.

L'équation (II.4) indique que l'énergie libre de Gibbs du solide n'est pas modifiée par la capillarisation de la solution, ainsi la variation de l'énergie libre de Gibbs de la réaction (II.3) est liée seulement à la variation du volume molaire des espèces dissoutes. Le code de calcul THERMO-ZNS, construit pour les calculs thermodynamiques dans les contextes capillaires (e.g. [Lassin et al., 2005](#)), nous a permis d'estimer la variation de la constante d'équilibre en fonction de la pression capillaire (Figure II.9). Nous remarquons que la concentration des espèces dissoutes capillaires augmente lorsque la phase solide n'est pas contrainte par la capillarité : le NaCl automorphe est plus soluble dans une solution capillaire (solution sous le pont capillaire) que dans une solution à interface plane.

La deuxième étape de précipitation (fossilisation du pont capillaire) est caractérisée par la formation du solide contrôlé par la capillarité (géométrie capillaire : pont capillaire). Ce scénario correspond au contexte isobare (c.f chapitre I) qui est associé souvent à la précipitation des solides secondaires à partir d'une solution capillaire (e.g. [Lassin et al., 2005](#)). De la même façon que la réaction (II.3) et l'équation (II.4) on écrit :

$$d\Delta_R G_{\text{cap}} = \int_{0,1}^{P_{\text{cap}}} V_{\text{NaCl}_{\text{solide}}} dP - \int_{0,1}^{P_{\text{cap}}} (V_{\text{Na}^+} + V_{\text{Cl}^-}) dP \quad \text{II.5}$$

avec  $V_{\text{NaCl}}$  le volume molaire du solide capillaire précipité à partir de la solution capillaire (en  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ).

## Chapitre II : Interaction solides-solution à l'échelle du pore

En utilisant le même code de calcul THERMO-ZNS, on remarque que la constante d'équilibre cette fois augmente en fonction de la pression capillaire (Figure II.9). Ainsi, la solution à l'équilibre avec le cristal cubique de NaCl (contexte anisobare) est de plus en plus sursaturée vis-à-vis d'un précipité secondaire capillaire (contexte isobare) au fur et à mesure que la solution se capillarise. Sa sursaturation ne se mesure plus par le rapport  $K_{cap}/K^\circ$ , mais par le rapport  $K_{cap,anisobare}/K_{cap,isobare}$ . Ce rapport a été estimé (pour avoir un ordre de grandeur) à 1,005 pour une pression capillaire égale à -0,4MPa et à 1,012 pour une pression capillaire égale à -1 MPa (cf. Figure II.9).

Nous concluons que la force motrice de la précipitation du NaCl secondaire, sous forme de pont capillaire (solide 2), est l'équilibre de la solution capillaire avec le minéral primaire (cristal cubique). Cet équilibre conduit à sursaturer la solution par rapport au solide secondaire isobare (Figure II.9). La figure II.9 montre bien que la sursaturation provoquée dans les conditions de l'expérience (à pression capillaire égale à -0,22MPa) reste faible, mais d'une part il s'agit de sels solubles à faible énergie d'activation et d'autre part cette explication rend compte complètement des observations réalisées, en identifiant le moteur du changement d'habitats minéral.

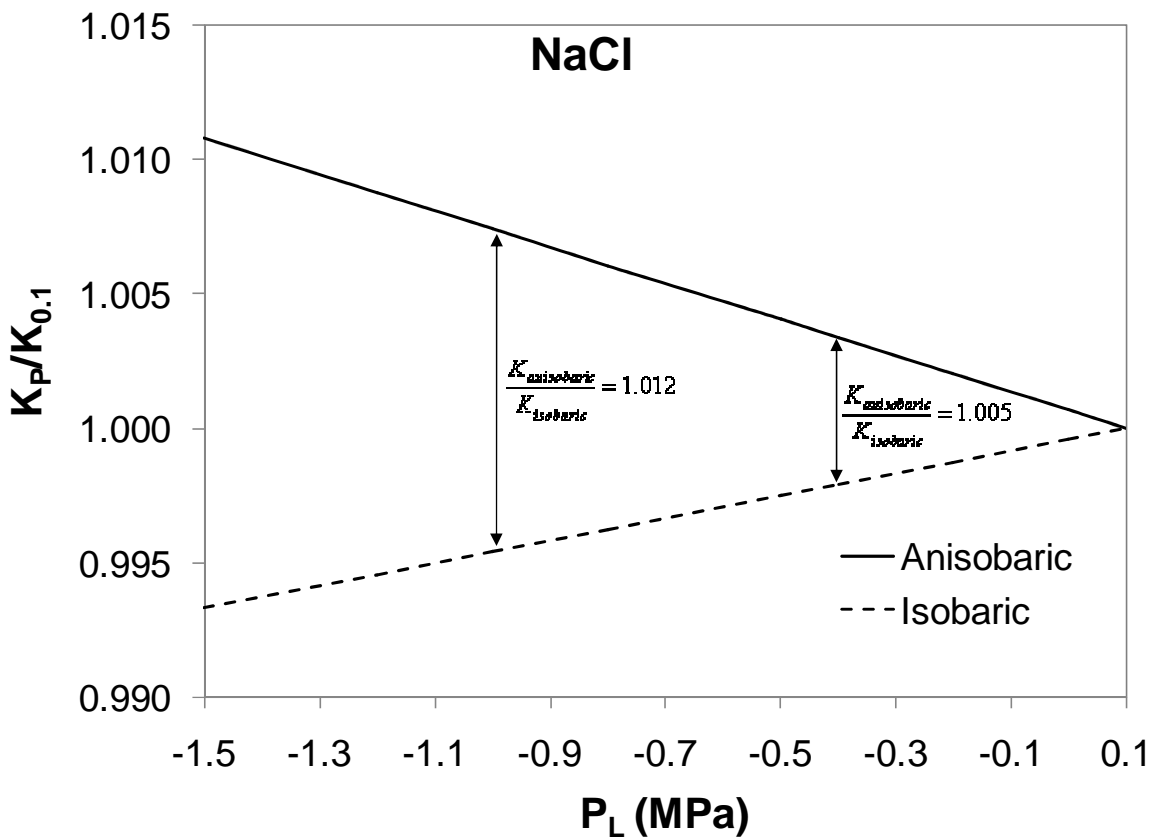


Figure II.9. Variation du rapport  $K_p/K^\circ$ , pour la réaction de précipitation de NaCl, en fonction de la pression capillaire (ou pression interne du liquide), selon les contextes isobare et anisobare (cf. texte ; propriétés thermodynamiques de [Christov, 2000](#) et [Christov et Moller, 2004](#)).



### II.4.2 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et pression de cristallisation (compression)

L'observation du solide massif de sulfates de sodium, précipité à 95% d'humidité relative, moulant la forme du pore, indique que celui-ci interagit pendant sa croissance avec la paroi du pore (Figure II.5). Cette interaction physique ne se produit pas à travers un pont capillaire. En effet, la distance entre le cristal en croissance et la paroi du pore est gardée constante et continue tout autour de la rotondité du pore.

Nous interprétons ce moulage comme le résultat de la présence d'un film liquide entre les deux solides, caractérisé par une épaisseur suffisamment fine pour qu'une interaction répulsive de type van der Waals se mette en place. L'épaisseur de ce film, d'après la littérature, serait de l'ordre de quelques nanomètres (La Iglesia et al., 1997; Benavente et al., 1999; Scherer, 1999). En effet, cette situation est analogue à la répulsion des grains, d'un sol par exemple, par la croissance cristalline : la répulsion interfaciale entre les grains, liée aux interactions de van der Waals, empêche les deux solides de s'approcher à une distance finie, sauf si une force externe les pousse à se joindre. C'est ce qui se passe dans les phénomènes de gonflement de sols gelés, qui ne sont pas dus essentiellement à la différence de volume molaire entre la glace et l'eau liquide, mais à ces phénomènes de répulsion interfaciale entre particules et cristaux de glace. C'est aussi probablement ce qui se passe pour les grains de sable piégés à l'intérieur de cristaux de gypse (roses des sables). Cette répulsion empêche la croissance cristalline de mettre les deux solides au contact, tant que la pression entre les deux solides est plus faible que l'effet répulsif. Pour la plupart des solides, cette pression limite permettant de surmonter la répulsion de van der Waals est de l'ordre de -20 MPa, valeur qui peut être supérieure à la résistance intrinsèque du matériau confinant : une pression de rupture peut ainsi être atteinte, c'est la pression de cristallisation.

Si on s'intéresse maintenant à la croissance cristalline dans un pore de taille limitée, on considère des phénomènes dans un milieu cohérent (continu) où le cristal ne peut déplacer les particules constitutives de la matrice porale. Dans ce cas, il est évident que l'espace poral va limiter la croissance du cristal. Si les tensions de surface sont telles que le cristal peut adhérer à la paroi du pore, les deux solides s'approchent (se touchent). Cependant, lorsque le cristal en croissance n'a pas d'affinité d'adhésion pour le substrat, il devient impossible de consommer le film aqueux résiduel en raison de l'effet de répulsion entre les faces des deux solides : ce contexte génère une pression de disjonction entre les deux solides. Pour vaincre cette pression de disjonction et consommer le liquide, une pression compressive supérieure à l'effet de disjonction est nécessaire. Cette pression compressive (positive), agissant sur la

## Chapitre II : Interaction solides-solution à l'échelle du pore

---

paroi du pore, peut excéder la résistance mécanique du matériau confinant, avant de vaincre l'effet de disjonction : c'est la pression de cristallisation, connue pour produire la dégradation des pierres poreuses (e.g. Scherer, 1999, 2000 ; Steiger, 2005a et b). Cette pression peut atteindre des valeurs d'environ 20 à 30 MPa ; qui sont souvent supérieures aux résistances des pierres de construction (La Iglesia et al., 1997 ; Benavente et al., 1999; Scherer, 1999; Steiger and Asmussen, 2008).

Evidemment, ce processus est contraint par un certain nombre de paramètres (cf. chapitre I ; Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Scherer, 1999, 2004 ; Steiger, 2005a et b), notamment la sursaturation de la solution et l'épaisseur du film résiduel, qui ne seront pas évoqués ici.

Cependant, il est à noter que la sursaturation de la solution est un paramètre assez délicat à considérer. En première approximation, les auteurs tels que Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Tsui et al., 2003 prédisent qu'un fort degré de sursaturation peut être responsable d'une importante pression de cristallisation. Toutefois, notre expérience de précipitation des sulfates de sodium à 24% d'humidité relative semble montrer que la précipitation à fort degré de saturation (fort degré d'évaporation : sursaturation instantanée) se manifeste par la formation de petits cristaux globuleux. Ces cristaux consomment la solution sans pour autant présenter de conditions favorables à la mise en place de période de pressions de cristallisation.

On peut supposer, que le moulage du précipité massif des sulfates de sodium de la forme du pore peut s'expliquer par un effet d'interaction de van der Waals. La distance entre les deux solides (le précipité et la paroi du pore) a été estimée ici sur les micrographies du MEB, à environ 50 à 100nm. Cette épaisseur est trop importante pour avoir un effet de disjonction significatif (et donc provoquer une quelconque pression de cristallisation), mais semble toutefois suffisante pour agir sur la forme du cristal en croissance. Malgré tout, il est intéressant de souligner que le précipité de sulfates de sodium observé à 95% réunit les conditions optimales pour la production d'une potentielle pression de cristallisation (Figure II.10).

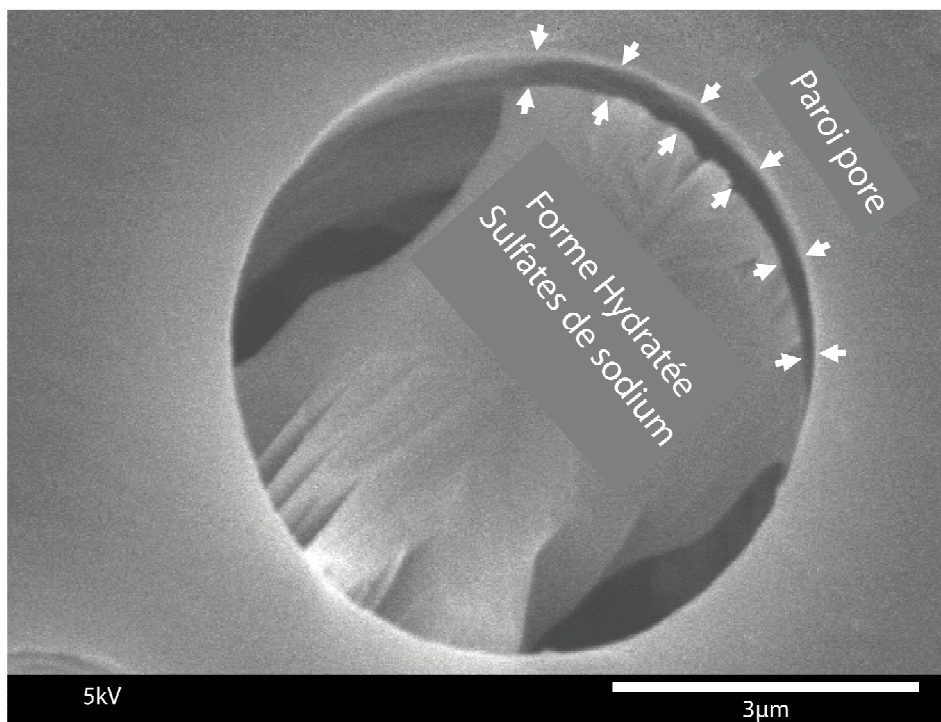


Figure II.10. Micrographie MEB du précipité sulfate de sodium (formé à 95%), montrant des conditions favorables, la forme et l'interaction avec la paroi du pore, à la mise en place d'une potentielle pression de cristallisation.

### II.5 Perspectives d'application dans les systèmes naturels (stockage des déchets radioactifs)

Les effets décrits ci-dessus à partir des observations de précipitation de sel dans les pores des membranes mettent en relation des événements physicochimiques avec des conséquences mécaniques, de contrainte/déformation dans des pores. Les deux mécanismes évoqués, la traction capillaire et la pression de cristallisation, peuvent détériorer l'intégrité mécanique d'un milieu poreux cohérent, selon l'évolution des processus géochimiques et l'état des conditions locales. Ainsi, un couplage géochimie/géomécanique est mis en évidence, et peut agir au sein des zones non saturées. Toutefois, à l'exception des études réalisées dans le domaine de la mécanique des monuments historiques, qui se concentrent sur les effets de la pression de cristallisation, aucune information ou observation directe évoquant ces processus n'ont été relevés dans le cas de milieux poreux naturels, non-saturés, ou saturée d'ailleurs. Pourtant, on peut relever des observations en lien avec ces effets, ce qui tend à indiquer que cette absence d'observation pourrait plus venir d'une ignorance sur ces mécanismes que de leur absence complète dans la nature.

## Chapitre II : Interaction solides-solution à l'échelle du pore

---

Dans les sciences des sols, la résistance et la compaction des sols agricoles est depuis longtemps étudiée, en raison du rôle de la propagation des fissures, de l'altération des structures, etc. ...sur le rendement des cultures (e.g. [Mullins et Panayiotopoulos, 1984](#); [Fredlund et Rahardjo, 1993](#)). En fait, la compaction des sols est contrôlée par la physique des ponts capillaires, comme n'importe quel milieu granulaire plus ou moins humide et hétérogène. Les mesures ont démontré que les particules fines dans un sol améliorent rapidement et de façon significative sa compétence en termes de compaction, et que la teneur en humidité optimale d'un sol par rapport à cet effet de compaction n'est pas en relation linéaire avec l'humidité relative de l'air ([Mosadegghi et al., 2006](#)). En effet, à faible humidité relative et donc faible teneur en eau dans le sol, la génération de ponts capillaires responsables de traction capillaire est favorisée. L'apparition de ces ponts capillaires dépend aussi de la rugosité de la surface à l'échelle grain-grain, permettant ou pas de former de multiples petits ponts capillaires ([Hasley et Levine, 1998](#)). On voit ainsi que l'approche évoquée par cette étude est finalement similaire à la question classique de la stabilité et des contraintes mécaniques au sein d'un tas de sable. A l'heure actuelle, il n'existe pas de travaux montrant le rôle du potentiel matriciel, de ces ponts capillaires, non plus seulement sur la cohésion grain-grain, mais sur la formation et la propagation de microfissures au sein d'un poreux tri-dimensionnel. Pourtant, cette question nous paraît légitime et ouvre la discussion sur les modes de fracturation/fissuration au sein de systèmes cohérents. Si la capillarité est un acteur évident de la compaction, il nous semble important d'aller au-delà, vers des rôles mécaniques plus complexes, en lien avec la grande continuité des poreux naturels, et la présence fréquente d'une matrice continue, rigidifiant l'ensemble.

D'autres situations naturelles pourraient probablement être sous l'influence des processus développés ci-dessus, comme la zone perturbée (EdZ) par le creusement de galeries minières, de tunnels (routiers) ou bien de laboratoires de recherche souterrains (URL) comme ceux dédiés aux études concernant le stockage des déchets radioactifs. Cela est maintenant bien connu que le creusement de galeries provoque plusieurs types de perturbations, changeant les propriétés hydrologiques, géochimiques et mécaniques initiales de la roche mère. Parmi ces perturbations, il est clairement identifié que l'apparition d'une zone non saturée au sein d'un système initialement saturé provoque une grande variation de l'espace poral et du degré de saturation. C'est le cas, par exemple, des argilites du Toarcien étudiées dans le tunnel du laboratoire de recherche souterrain de Tournemire, et qui montrent une variation de taille des pores de quelques nanomètres (roche mère non perturbée) à quelques millimètres à centimètres (dans la zone endommagée fracturée). Accompagnée de cette variation de taille

## Chapitre II : Interaction solides-solution à l'échelle du pore

---

porale, une variation d'humidité relative de 50% (hiver) à 100% (été) est enregistrée. Ceci est supposé provoquer une diminution des paramètres petro-physiques comme la teneur en eau, la porosité et le degré de saturation, dans les premiers décimètres autour du matériau initialement saturé (Matray et al., 2007a, Massmann et al., 2009). Cette désaturation serait la conséquence de la ventilation naturelle du tunnel (la valeur moyenne annuelle de l'humidité relative est de 70%) conduisant à une pression capillaire appliquée sur la paroi des espaces poreux estimée à -30 MPa (Matray et al., 2007b). Cette ventilation saisonnière est aussi supposée responsable de l'ouverture-fermeture mécanique des fissures observées in situ dans les argilites du Toarcien (Rejeb et Cabrera, 2004). Ces fissures, souvent parallèles aux plans stratigraphiques, ont une ouverture millimétrique pendant l'hiver (froid et sec), et une fermeture en été (chaud et humide) (Rejeb et Cabrera, 2004, Massman et al., 2009). Ce fait est interprété par un gonflement-retrait saisonnier entraînant une variation de teneur en eau le long des plans des strates. Toutefois, cette explication n'est pas en accord avec d'autres observations, comme le cas des fissures secondaires qui ne sont pas alignées le long des strates (Valès et al., 2004), et aussi le comportement ouverture-fermeture au cours du temps : il apparaît que pendant certaines saisons légèrement moins humides, la fermeture des fissures n'est pas complète (Rejeb et Cabrera, 2004). La traction capillaire au sein de la roche, liée à l'humidité relative et la topologie de l'espace poral, peut être proposée comme un processus alternatif (bien que non exclusif) de fissuration mécanique. Dans ce cas la fissuration n'est pas nécessairement alignée avec les strates et capable de se maintenir ouverte si l'été est saisonnièrement moins humide.

Entre-temps, les analyses chimiques effectuées dans les URL ont prouvé que les solutions interstitielles peuvent être concentrées et que la désaturation peut mener à la précipitation du sel. Ce type de processus est visible, par exemple, dans le site de Mont Terri (en Suisse), autre laboratoire de recherche souterrain, où les argiles à Opalinus sont étudiées comme roche hôte potentielle pour le stockage des déchets radioactifs. Des précipités de sulfates de calcium (i.e. gypse) ont été observés tout le long des fissures de désaturation, certainement en raison de l'évaporation de la roche initialement saturée (Matray et al., 2007b). Trois points extraits d'une étude récente très intéressante sur le gypse dans pierres poreuses (Charola et al., 2007) soulignent que :

- Le gypse présente des formes (habitus) différentes selon les conditions d'humidité relative et de température : de formes tabulaires aux agrégats-rosette (roses des sables);

## Chapitre II : Interaction solides-solution à l'échelle du pore

---

- Il s'accumule au front d'évaporation et il a tendance à produire l'efflorescence, tout à fait comme le NaCl;
- Le gypse est caractérisé par une haute sensibilité aux changements des conditions d'humidité relative et par une mobilité très faible, ce qui favorise son accumulation dans les pores.

Après les expériences présentes, on pourrait supposer que le gypse détecté en association avec les fissures secondaires agit par un mécanisme semblable à celui mis en évidence dans le cas de la précipitation des chlorures de sodium dans les pores de la membrane. Ainsi, la croissance du gypse au sein de l'espace poral de ces fissures devrait potentiellement produire des zones « capillarisées », selon sa morphologie (notamment la forme tabulaire), entre le cristal du gypse et la roche hôte. D'après les présentes expériences, le gypse pourrait représenter une source de la traction capillaire au sein de la roche, en augmentant ainsi la contrainte (stresse) globale à l'intérieur du système, et donc, la propagation des fissures sans tenir compte des strates (c.f. la traction anisotrope dans la membrane). Une telle microfissuration devrait avoir une rétroaction sur le rôle barrière-liquide de la roche hôte des déchets nucléaires, ainsi que sur l'ampleur des processus de transport réactifs déclenchés par cette perturbation.

### II.6 Conclusion

Les observations récoltées par la présente étude montrent que la précipitation des sels solubles (synthétiques) dans les pores des membranes (matériau synthétique simple) peut avoir des conséquences géomécaniques. La première conclusion est de savoir comment la forme du cristal interagit avec la paroi du pore (matériau hôte) lorsque la distance entre les solides est petite et la teneur en eau du système est faible. La seconde et la plus surprenante est la génération de la traction capillaire sur les parois des pores, contrôlée par la mise en place des ponts capillaires liée à la forme cubique (dans notre cas d'étude) du solide croissant dans le pore. Ce mécanisme pourrait être responsable d'une microfissuration (non uniforme) ainsi que sa propagation au sein de la roche hôte. Cet effet, s'il est confirmé par des observations et des études à grande échelle, devrait contribuer à l'augmentation de la perméabilité globale (rétroaction négative dans le cas du stockage souterrain de déchets

## Chapitre II : Interaction solides-solution à l'échelle du pore

---

radioactifs en formation argileuse) ou bien à sa compaction (rétroaction négative pour le domaine agricole : sols granulaires).

Le deuxième aspect géomécanique potentiel de la précipitation des sels dans les pores est l'apparition d'un film d'épaisseur constante entre le sel et le solide, qui d'après plusieurs études représente l'une des conditions nécessaires pour la mise en place d'une potentielle pression de cristallisation (pression de compression). Cette pression de compression n'a pas été détectée au cours de nos expériences. Toutefois ce processus est largement documenté dans la littérature sur la précipitation des sels, notamment les sulfates de sodium dans les pierres poreuses non saturées, et les conditions nécessaires pour son apparition semblent réunies dans nos observations. Les roches non saturées montrant une croissance cristalline au sein de leur réseau poral peuvent être susceptibles de subir des contraintes mécaniques déterminées par les paramètres externes.

Au cours de cette étude nous avons aussi observé deux formes différentes de chlorures de sodium précipitées dans un même pore (sous évaporation en continue). Un précipité de forme cubique automorphe, caractérisant une précipitation à partir d'une solution volumique, et un précipité de forme courbée témoignant d'une précipitation à partir d'une solution capillaire. Ces observations ont été quantifiées, en se basant sur un processus en deux étapes, par le biais d'une simulation réalisée à l'aide du code THERMO-ZNS, qui exige de prendre en compte les contextes isobare et anisobare.

Cette étude met en évidence que la mécanique des systèmes poreux peut être couplée à la géochimie des solutions résiduelles, qui se concentrent souvent en saumures sous l'effet de l'évaporation, et sont également capables de se capillariser en fonction de la géométrie locale. Au-delà des espaces nanoporeux, où en règle générale, les effets capillaires acquièrent une influence significative, différents contextes naturels peuvent être touchés par ces phénomènes. Finalement, il est utile de souligner à nouveau que la présence possible de tels phénomènes pourrait renouveler significativement notre compréhension de la dynamique de sites où se posent des questions environnementales de grand intérêt pour nos sociétés modernes.





*Chapitre III : Interaction solides-solution  
à l'échelle du conduit*



### III.1 Introduction

Selon de nombreuses études, notamment celles effectuées dans le domaine de la mécanique des monuments historiques, il est clair que la cristallisation dans les milieux poreux est un mécanisme complexe contraint par plusieurs paramètres liés : à l'environnement (température, l'humidité relative...), à la topologie du milieu poreux (structure porale, la taille de l'espace poral ...) et à la nature de la solution (tension de surface, les phases précipitées et leurs domaines de stabilité...). D'ailleurs sous l'influence de ces paramètres, la précipitation peut être plus ou moins endommageante pour le système poreux. Les recherches menées sur les mécanismes contrôlant la cristallisation dans un réseau poreux sont souvent confrontées au problème de la complexité structurale de celui-ci (e.g. pierres de construction). De ce fait, certaines études se sont intéressées à l'utilisation de matériaux synthétiques, par exemple les tubes capillaires, comme un moyen simple pour mieux illustrer ces mécanismes. Cependant, l'exploitation de ces résultats est restée assez limitée.

Dans ce chapitre, et toujours dans le but de simplifier la complexité structurale du réseau poral, nous avons repris les travaux réalisés sur la précipitation dans les tubes capillaires, en profitant de la possibilité de travailler sur différentes tailles microniques (5 à 180 $\mu$ m). Nous nous sommes intéressés à l'étude des comportements de cristallisation en fonction de certaines conditions physico-chimiques, qui semblent jouer un rôle primordial sur le processus de cristallisation dans un matériau poreux : par exemple, l'humidité relative, la nature de la solution saline, et les dimensions de l'espace poral. La précipitation dans les tubes capillaires nous permet aussi d'évaluer plus globalement la rétroaction de la taille de l'espace poral sur le phénomène de cristallisation, et les conséquences que cette nouvelle phase peut entraîner sur l'espace poral.

Les études réalisées dans ce chapitre sur la précipitation dans les tubes capillaires viennent compléter celles réalisées dans le cadre du chapitre II, sur la précipitation dans les pores des membranes, en intégrant quelques aspects de la dynamique des fluides au sein d'un réseau poral. Ce processus est évoqué principalement sous deux angles, la capacité de la solution à migrer vers l'intérieur du tube capillaire, et la vitesse de transfert de l'eau depuis la

### **Chapitre III : Interaction solides-solution à l'échelle du conduit**

---

phase liquide vers la phase vapeur, qui vont déterminer la position et la vitesse du front évaporatoire.

### III.2 Approche expérimentale

L'objectif de cette étude est d'observer le comportement solide/solution au sein d'un conduit en fonction à la fois de la taille des capillaires, de l'humidité relative et de la nature de la solution saline.

#### III.2.1 Tubes capillaire

Nous avons travaillé sur des tubes capillaires, à section cylindrique, en verre, calibrés (<http://www.polymicro.com>), recouverts par une couche de polyimide (située à l'extérieur des tubes) leur donnant une meilleure résistance. Nous avons pu obtenir des tailles capillaires microniques, ainsi pouvoir intégrer l'effet de l'espace poral sur le processus de précipitation, en utilisant différents diamètres capillaires. Dans notre cas d'études nous avons surtout travaillé sur les diamètres suivants : 5, 10, 20, 75, 100 et 180  $\mu\text{m}$ . Cependant, les premiers essais ont été réalisés sur des tubes capillaires (non calibrés) fabriqués au sein du laboratoire IDES (par Marc Massault), les diamètres correspondants vous seront indiqués au fur et à mesure de la présentation des observations les concernant. Nous avons aussi testé la précipitation dans des tubes capillaires à section carrée de 75  $\mu\text{m}$  de diamètre, mais les résultats obtenus pour ceux-ci ne montrent pas (à notre échelle) de différences par rapport à ceux obtenus pour les capillaires cylindriques. De ce fait les résultats présentés ci-dessous concernent surtout les capillaires cylindriques.

#### III.2.2 Les solutions salines

Pour les mêmes raisons citées dans le chapitre II et en complément de l'étude de précipitation de sel dans les pores des membranes, nous avons utilisé les deux solutions salines NaCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Cependant au cours de cette étude de précipitation dans les tubes capillaires, et à la différence de celle effectuée dans les pores des membranes (concentration à saturation), les solutions ont été diluées. Nous n'avons pas pu travailler à saturation car à saturation l'évaporation s'effectue au moment du remplissage des tubes capillaires provoquant ainsi une précipitation sous des conditions ambiantes non contrôlées (les tubes sont vidés avant leurs dépôt dans les dessiccateurs). Les concentrations des solutions ont été

## Chapitre III : Interaction solides-solution à l'échelle du conduit

---

analysées par chromatographie ionique (Laboratoire LAME de l'IRSN). Les concentrations des solutions de sulfate de sodium et de chlorure de sodium sont respectivement, 0,5 et 2,9 mol/kg<sub>H2O</sub>. La solution de sulfate de sodium à cette concentration est sous-saturée vis-à-vis, à la fois, de la mirabilite (IS = -0,73) et de la thénardite (IS = -1,68). Celle de chlorure de sodium est sous-saturée vis-à-vis de la halite (IS = -0,96). A ces concentrations, les activités de l'eau de ces deux solutions sont 0,98 pour le sulfate de sodium et 0,89 pour le chlorure de sodium (calcul basé sur l'approche de Pitzer).

### III.2.3 Procédure expérimentale

Les tubes capillaires sont remplis, par capillarité, avec les solutions salines (NaCl ou Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) filtrées (à 0,2 μm). Ils sont ensuite déposés dans des dessiccateurs où les conditions de température et d'humidité relative sont contrôlées. Les humidités relatives sont fixées à l'aide de solutions salines (e.g. LiCl) mises au fond des dessiccateurs. La stabilité de la température au sein des dessiccateurs est assurée grâce à une armoire thermostatée. Ces deux paramètres, température et humidité relative, sont contrôlés (suivis) avec des hygromètres à mémoire placés dans les dessiccateurs.

Durant nos expériences, nous n'avons pas fait varier la température, elle été fixée à 20°C. Alors que, pour chaque solution, nous avons travaillé sur deux humidités relatives : une humidité à l'équilibre avec celle de la solution introduite dans les capillaires (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ≈ 98% et NaCl ≈ 89%), celle-ci est assurée en mettant, la même solution introduite dans les capillaires, au fond des dessiccateurs, et une autre humidité de 24% permettant des conditions plus sèches, celle-ci est fixée en mettant une solution LiCl (10,25 mol/kg<sub>H2O</sub>) au fond du dessiccateur.

Les phénomènes ultérieurs à l'intérieur des tubes capillaires sont observés directement en microscopie optique (Leica).

### III.3 Résultats

#### III.3.1 Comportement des précipités en fonction des conditions physico-chimiques

##### III.3.1.1 Observations dans les tubes capillaires

###### *III.3.1.1.1 Précipitation en fonction de la nature du sel*

La précipitation dans les tubes capillaires montre différents comportements selon la nature du sel.

Sulfate de sodium : une fois la saturation atteinte dans les solutions des tubes capillaires, le sulfate de sodium montre une précipitation dans la solution, c'est-à-dire loin de l'interface solution/air (Figure III.1). Les précipités ne montrent pas d'interaction avec la paroi du capillaire (Figure III.1b et c), présentant ainsi une nucléation homogène. Ceci est indiqué d'ailleurs par le mouvement du ménisque (le front d'évaporation) qui continue à reculer (en s'évaporant) malgré la précipitation dans le capillaire (en abandonnant les précipités derrière lui).

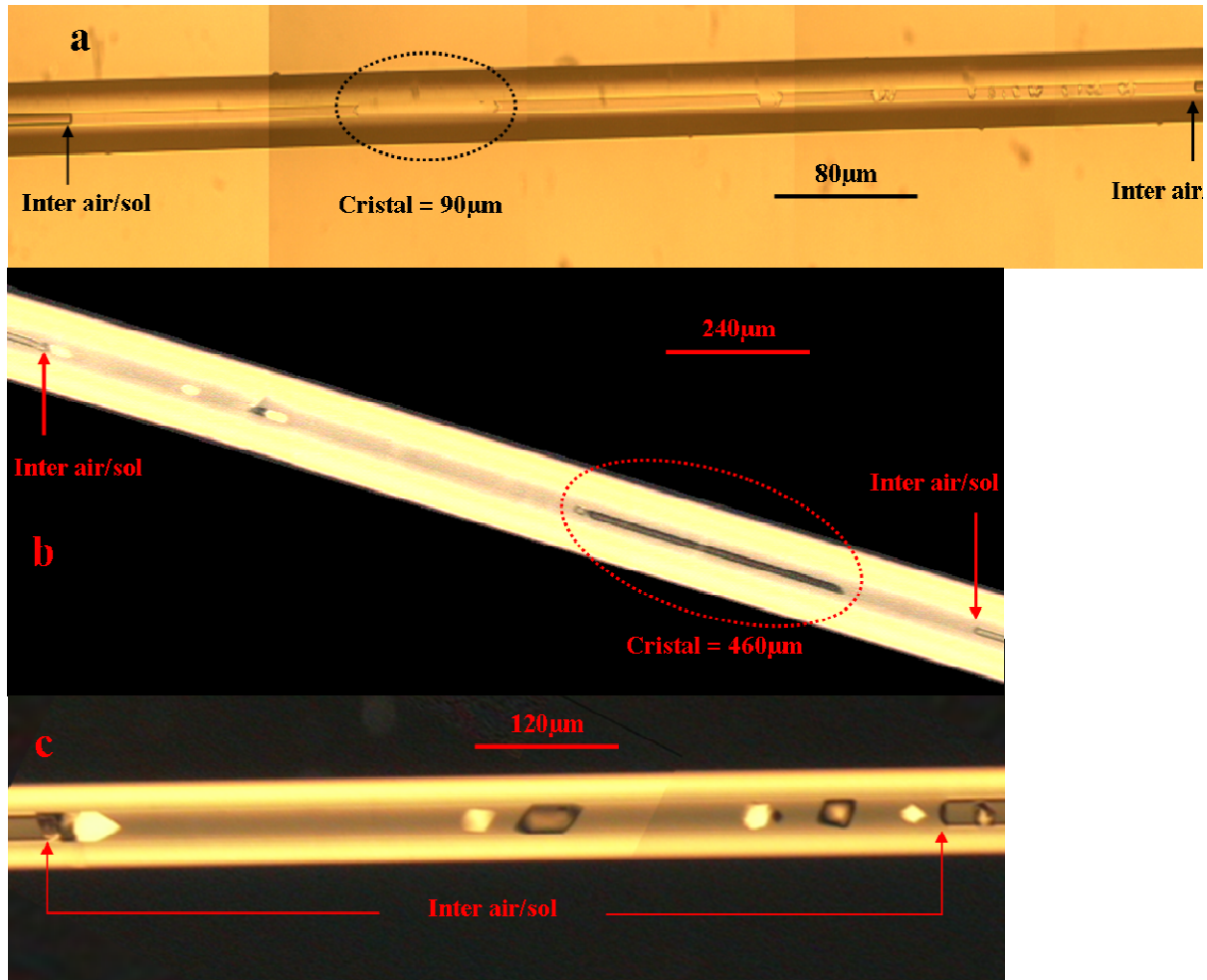


Figure III.1. Précipitation des sulfates de sodium dans les tubes capillaires à 24% d'humidité relative : a)  $\text{Ø}_{\text{capillaire}} = 20\mu\text{m}$  (Lumière Naturelle) ; b)  $\text{Ø}_{\text{capillaire}} = 10\mu\text{m}$  (Lumière polarisée) ; c)  $\text{Ø}_{\text{capillaire}} = 20\mu\text{m}$  (Lumière polarisée)

Chlorure de sodium : contrairement au sulfate de sodium, le chlorure de sodium montre une précipitation en surface, c'est-à-dire à l'interface solution/air.

Cette précipitation s'effectue :

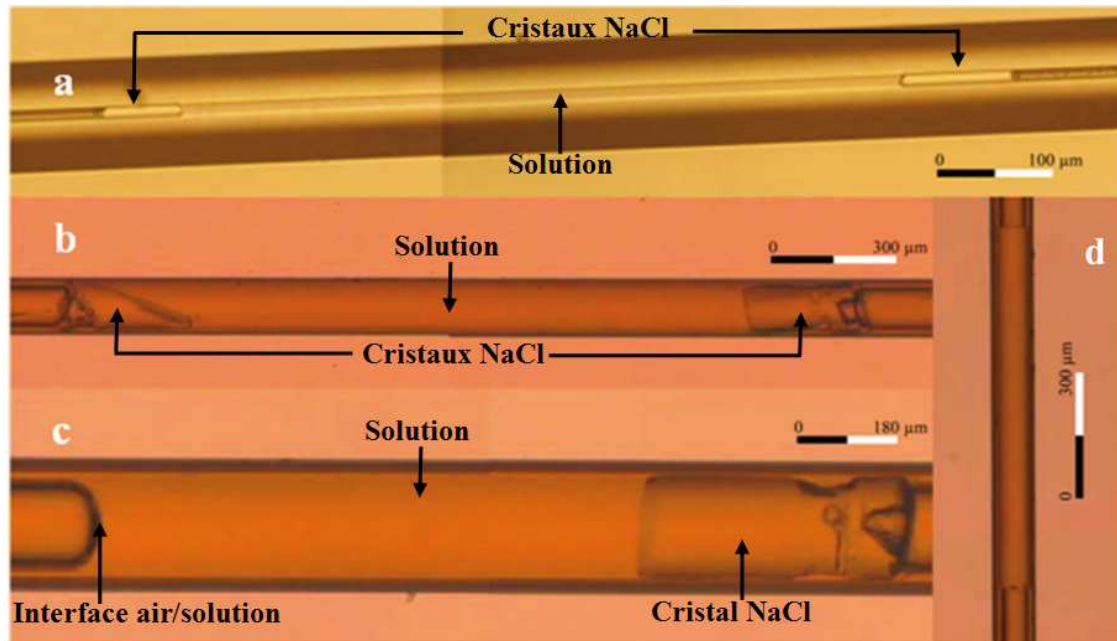
- soit d'un seul côté de la solution (Figure III.2c), montrant par la suite une consommation totale de la solution (Figure III.2d),
- soit des deux côtés de la solution (Figure III.2a, b).

Dans ce dernier cas, les deux précipités provoquent un effet bouchon sur la solution. Ils isolent la solution et forment un système fermé, isolé du reste du tube capillaire. La précipitation d'un seul côté ou bien des deux côtés de la solution semble dépendre, dans pas



### Chapitre III : Interaction solides-solution à l'échelle du conduit

mal de cas, de l'éloignement du ménisque par rapport à l'embouchure. Autrement dit la précipitation des deux côtés est souvent observée lorsque les deux ménisques de la solution se trouvent à, plus au moins, équidistance de l'embouchure.



**Figure III.2. Précipitation de chlorure de sodium dans les tubes capillaires à 24% HR (Lumière naturelle) : a)  $\text{\O}^{\text{capillaire}} = 10\mu\text{m}$  ; b)  $\text{\O}^{\text{capillaire}} = 100\mu\text{m}$  ; c)  $\text{\O}^{\text{capillaire}} = 180\mu\text{m}$  ; d)  $\text{\O}^{\text{capillaire}} = 75\mu\text{m}$**

Le mode de nucléation du chlorure de sodium reste incertain (car il s'effectue rapidement), mais se fait certainement en plusieurs étapes.

Par exemple, au cours de certaines observations, le chlorure de sodium, avant de former le précipité massif, commence par la formation de petits cristaux cubiques à partir de l'interface solution/air (Figure III.3a), et ce sont ces cristaux qui fusionnent entre eux (observation dans certains cas sous le microscope optique), par la suite, pour former le précipité massif.

D'autres observations (Figure III.3b, c, d, e) révèlent que le solide NaCl n'interagit pas avec la paroi du capillaire (contrairement à ce que semble dire [Benavente et al., 2004](#)), puisque elles montrent la présence de la solution entre le solide et la paroi du capillaire, ce qui signifie que le solide ne précipite pas à partir de la paroi.

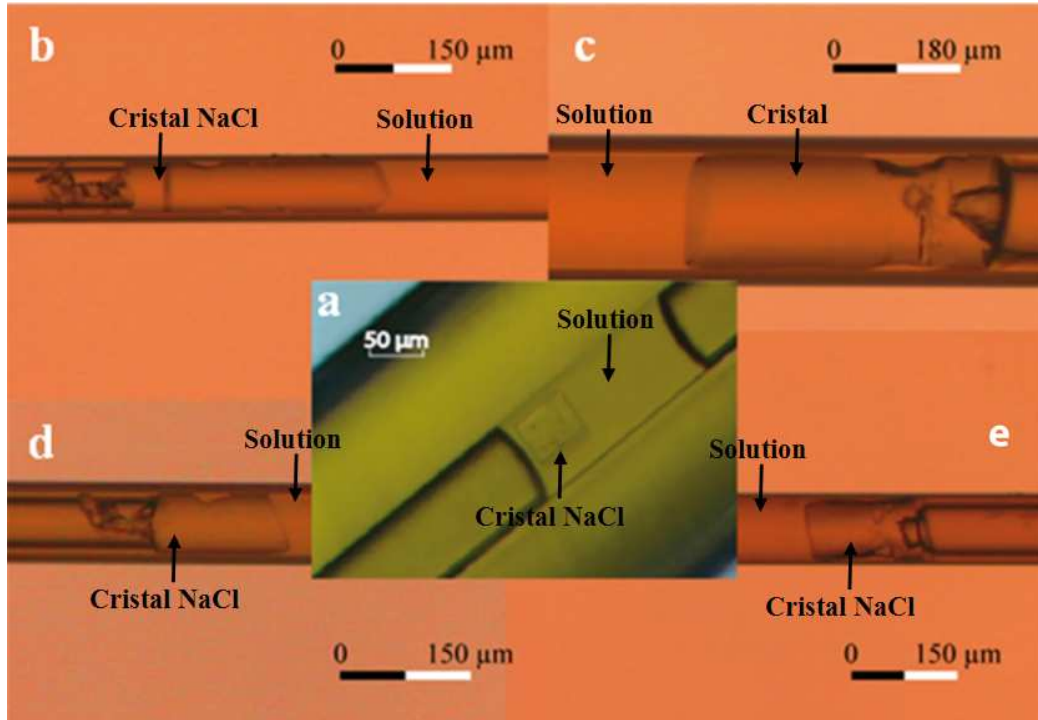


Figure III.3. Précipitation en forme massive, à l'interface solution/air, des chlorures de sodium (à 24% HR et 20°C) : a) cristal cubique à l'interface sol/air,  $\varnothing_{\text{capillaire}} = 75\mu\text{m}$  ; les autres présentent la forme massive final du précipité b)  $\varnothing_{\text{capillaire}} = 75\mu\text{m}$ , c)  $\varnothing_{\text{capillaire}} = 180\mu\text{m}$ , d)  $\varnothing_{\text{capillaire}} = 75\mu\text{m}$ , e)  $\varnothing_{\text{capillaire}} = 100\mu\text{m}$

#### III.3.1.1.2 Précipitation en fonction du diamètre des capillaires

Sulfate de sodium : les observations différencient plusieurs formes (et/ou tailles) de précipités en fonction du diamètre du capillaire.

Les capillaires ayant un diamètre  $\leq 20\mu\text{m}$  montrent la précipitation des formes de tailles importantes alors que les capillaires de diamètre  $\geq 20\mu\text{m}$  font état d'une précipitation de petits cristaux tout le long de la solution (Figure III.4).

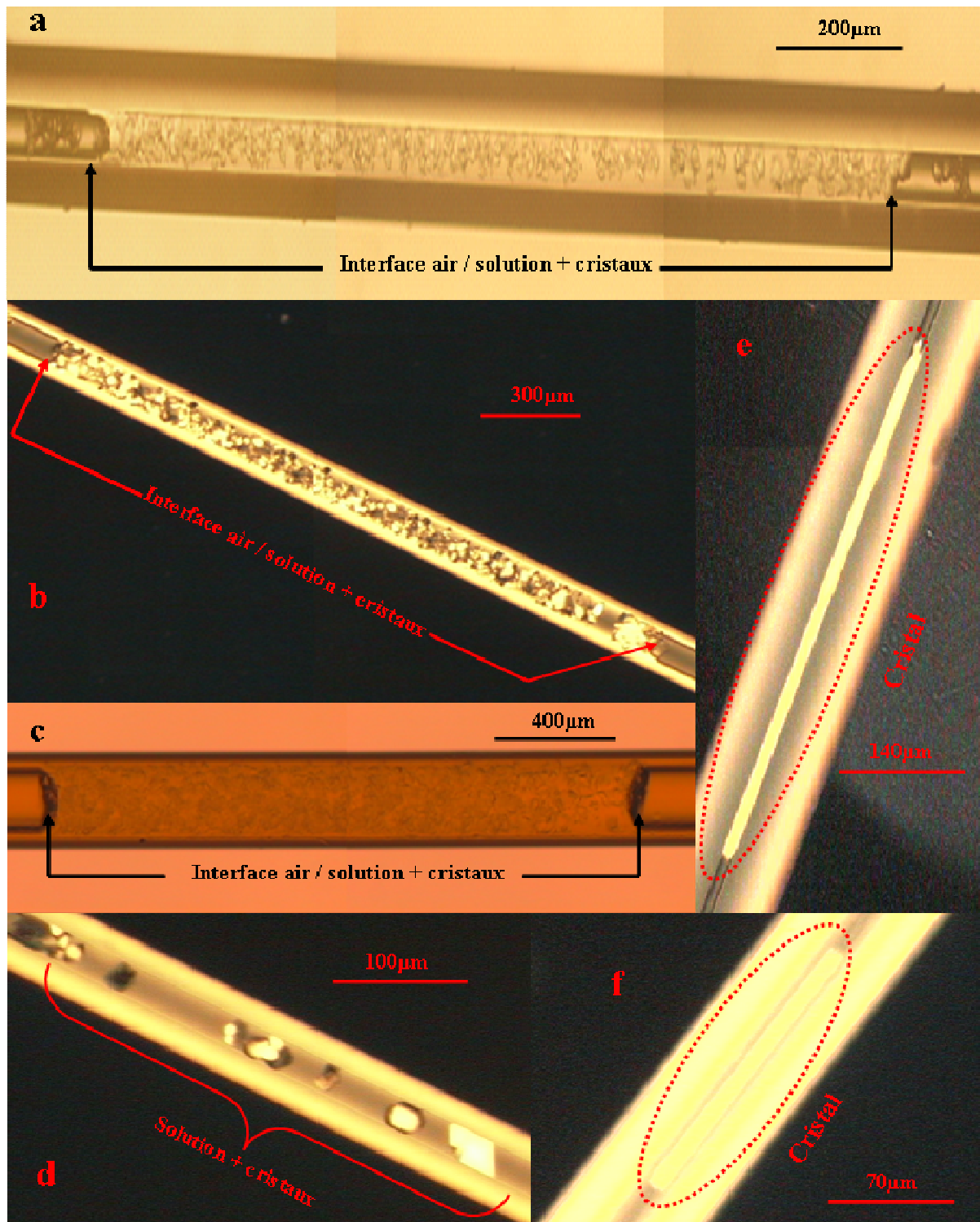


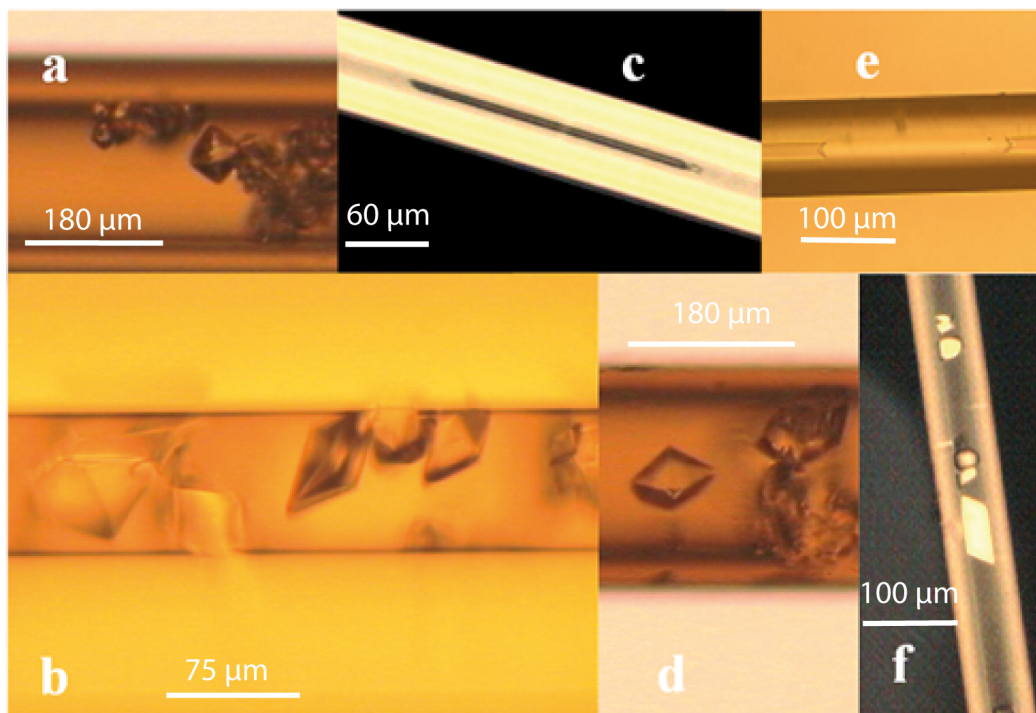
Figure III.4. Précipitation de différentes tailles de cristaux des sulfates de sodium en fonction du diamètre capillaire (à 24% HR et 20°C) :a)  $\text{Ø}_{\text{capillaire}} = 80\mu\text{m}$ , b)  $\text{Ø}_{\text{capillaire}} = 75\mu\text{m}$ , c)  $\text{Ø}_{\text{capillaire}} = 180\mu\text{m}$ , d)  $\text{Ø}_{\text{capillaire}} = 20\mu\text{m}$ , e)  $\text{Ø}_{\text{capillaire}} = 10\mu\text{m}$ , f)  $\text{Ø}_{\text{capillaire}} = 5\mu\text{m}$ .

Les formes des cristaux précipités sont plus au moins difficiles à distinguer, cependant, dans certaines observations on arrive à distinguer (différencier) une forme

### Chapitre III : Interaction solides-solution à l'échelle du conduit

losangique des cristaux, notamment dans les gros capillaires  $\geq 20\mu\text{m}$  (Figure III.5). Néanmoins, il reste difficile d'identifier les phases précipitées (mirabilite : monoclinique et thénardite : orthorhombique) à partir des formes observées dans les tubes capillaires.

Concernant les cristaux de grande taille observés dans les petits capillaires  $\leq 20\mu\text{m}$ , on ne sait pas exactement s'il s'agit de monocristaux ou bien s'ils résultent de la fusion de plusieurs cristaux (même si, les observations en lumière polarisée ne montrent pas d'hétérogénéité de teinte d'un même cristal).



**Figure III.5. Précipitation de cristaux losangiques de sulfates de sodium dans les tubes capillaires (à 24% HR et 20°C) : a)  $\text{Ø}_{\text{capillaire}} = 180\mu\text{m}$ , b)  $\text{Ø}_{\text{capillaire}} = 75\mu\text{m}$ , c)  $\text{Ø}_{\text{capillaire}} = 10\mu\text{m}$ , d)  $\text{Ø}_{\text{capillaire}} = 180\mu\text{m}$ , e)  $\text{Ø}_{\text{capillaire}} = 20\mu\text{m}$ , f)  $\text{Ø}_{\text{capillaire}} = 20\mu\text{m}$**

### III.3.1.1.3 Précipitation en fonction de l'humidité relative

Tous les précipités, de sulfate et de chlorure de sodium ont été observés seulement pour l'humidité de 24%. Contrairement à ce qui a été observé dans le cas de la précipitation dans les pores de membranes (Chapitre II), les tubes capillaires ne montrent pas de précipitation à humidité équivalente à celle de la solution. C'est-à-dire que, dans un premier temps, on observe un léger retrait du ménisque, montrant une évaporation, mais une fois que l'humidité dans le tube capillaire est à l'équilibre avec celle de la solution, le système n'évolue plus et reste stable (sans évaporation ni précipitation).

### III.3.1.2 Observations dans les boîtes de Pétri

De même que pour la précipitation dans les tubes capillaires, la précipitation dans les boîtes de Pétri ne montre pas de précipitation de sels à des humidités équivalentes à celles des solutions. Là encore, toutes les précipitations ont été observées pour une humidité de 24%.

Sulfate de sodium : les cristaux précipités représentent des géométries bien définies (Figure III.6). Ces formes « losangiques » sont plus au moins semblables à celles observées dans le cas des gros capillaires ( $\geq 20\mu\text{m}$ ).

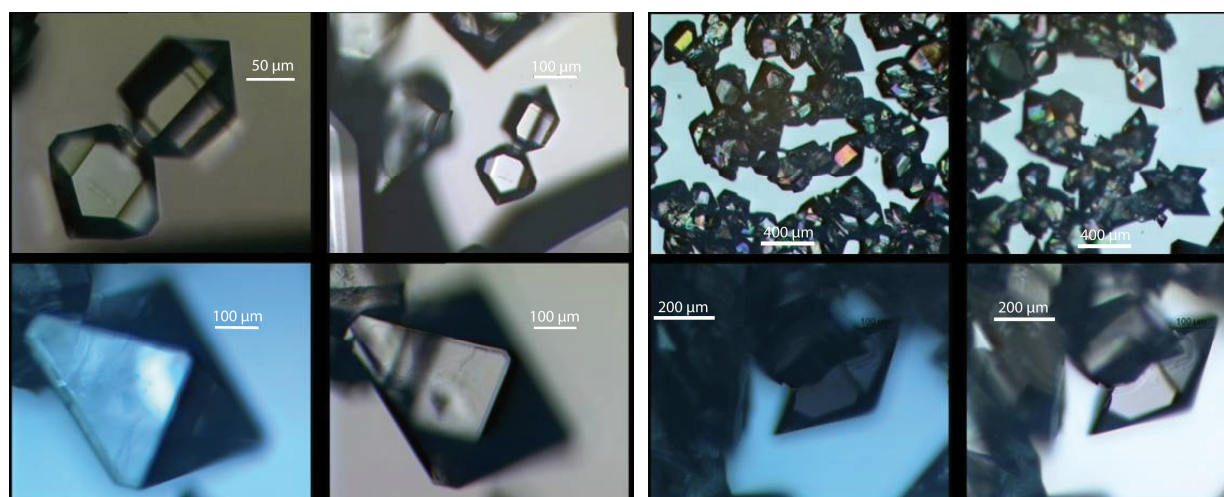


Figure III.6. Précipitation des sulfates de sodium dans la boîte de Pétri (à 24% HR, 20°C).

### Chapitre III : Interaction solides-solution à l'échelle du conduit

---

Afin d'identifier la phase précipitée dans ces conditions de contrôle (24%, 20°C), nous avons passé ce même échantillon (Figure III.6) à la DRX. Cette analyse a mis en évidence une précipitation de la phase cristalline « thénardite ».

En se basant sur cette analyse ainsi que par analogie de formes observées dans les deux expériences (tubes capillaire et boîte de Pétri), on peut avancer que les précipités observés dans les capillaires, du moins les gros capillaires, représentent vraisemblablement de la thénardite.

Chlorure de sodium : on observe la précipitation de cristaux cubiques (automorphes) caractéristiques d'une précipitation à l'équilibre de la halite (Rodriguez et al., 1999) (figure III.7). Dans certains cas les cristaux cubiques fusionnent entre eux (e.g. thèse Sghaier-Ben Chiekh, 2006).

Ces cristaux sont semblables à ceux observés au début de la précipitation, à l'interface solution/air, dans le cas des tubes capillaires.

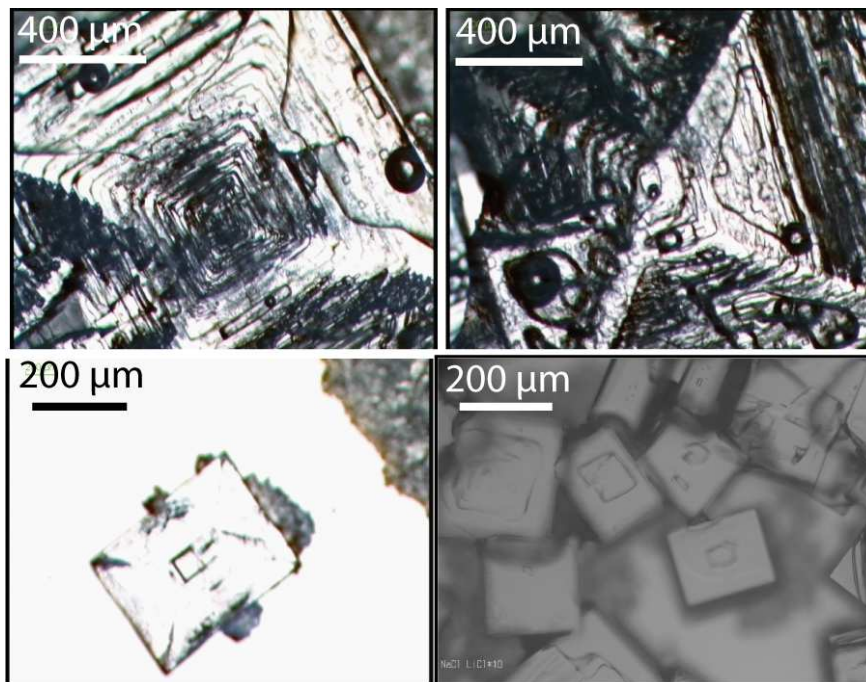


Figure III.7. Précipitation de chlorure de sodium dans la boîte de Pétri (à 24% HR et 20°C).

## Chapitre III : Interaction solides-solution à l'échelle du conduit

---

### III.3.1.3 Précipitation et évaporation

La cristallisation dans les milieux poreux est principalement induite par l'évaporation, qui provoque une sursaturation de la solution. Quand une solution saturant partiellement l'espace des pores d'un milieu poreux s'évapore, la concentration du sel dissous dans l'eau contenue dans les pores croît. Quand la concentration du sel devient suffisamment importante, c'est-à-dire atteint ou dépasse la concentration de saturation, le sel cristallise.

L'évaporation se produit principalement en deux étapes ([Ghezzehei, 2004](#)) :

- la première concerne une transition de la phase liquide en phase vapeur à l'interface liquide/vapeur (vaporisation),
- et la deuxième désigne l'étape du transport de la vapeur produite de l'air concentré (à l'interface liq/vap) vers le moins concentré.

Comprendre comment ce processus se produit et notamment les différents paramètres qui l'influencent (la structure du pore, l'humidité relative et la nature de la solution saline...) (e.g. [Rodriguez et al., 2000](#) ; [Benavente et al., 2003](#)), fait partie des questions d'intérêt majeur en relation avec la cristallisation dans les milieux poreux.

Au cours de nos expériences, dans les tubes capillaires, nous avons mené une évaporation, à température constante (20°C), comme moteur de la saturation de nos solutions. Durant cette section nous nous sommes intéressés au processus d'évaporation pour essayer de comprendre les différents comportements de précipitation entre les sels étudiés.

La cristallisation dans les milieux poreux est principalement induite par l'évaporation, qui provoque une sursaturation de la solution. Quand une solution saturant partiellement l'espace des pores d'un milieu poreux s'évapore, la concentration du sel dissous dans l'eau contenue dans les pores croît. Quand la concentration du sel devient suffisamment importante, c'est-à-dire atteint ou dépasse la concentration de saturation, le sel cristallise.

L'évaporation se produit principalement en deux étapes ([Ghezzehei, 2004](#)) :

- la première concerne une transition de la phase liquide en phase vapeur à l'interface liquide/vapeur (vaporisation),

## Chapitre III : Interaction solides-solution à l'échelle du conduit

---

- et la deuxième désigne l'étape du transport de la vapeur produite de l'air concentré (à l'interface liq/vap) vers le moins concentré.

Comprendre comment ce processus se produit et notamment les différents paramètres qui l'influencent (la structure du pore, l'humidité relative et la nature de la solution saline....) (e.g. [Rodriguez et al., 2000](#) ; [Benavente et al., 2003](#)), fait partie des questions d'intérêt majeur en relation avec la cristallisation dans les milieux poreux.

Au cours de nos expériences, dans les tubes capillaires, nous avons mené une évaporation, à température constante (20°C), comme moteur de la saturation de nos solutions. Durant cette section nous nous sommes intéressés au processus d'évaporation pour essayer de comprendre les différents comportements de précipitation entre les sels étudiés.

### *III.3.1.3.1 Evaporation en capillaire circulaire : théorie*

Le problème de l'évaporation en capillaire de section circulaire est un problème classique (cf. [Bird, 2002](#)) et souvent démontré par la loi de Stefan. Cette dernière est utilisée pour prédire la diminution du niveau du liquide en regardant l'évolution de la position du ménisque (liquide/air) et réécrit, par [Chauvet, 2009](#), de la façon suivante :

$$z - z^0 = \sqrt{\frac{2M_v p_a D}{\rho_l RT} \ln\left(\frac{1}{1 - x_e}\right)} (t - t^0) \quad \text{III.1}$$

Avec  $z^0$  la position du ménisque liquide-air à l'instant  $t^0$  (0s) ;  $z$  (en mètre) la position à l'instant  $t$  (en secondes) ;  $M_v$  la masse molaire de l'espèce volatile (en kg/mol) ;  $p_a$  la pression atmosphérique ( $10^5$  Pa) ;  $\rho_l$  la masse volumique du liquide (en  $\text{kg/m}^3$ ) ;  $R$  la constante des gaz parfaits (en J/mol.K) ;  $T$  la température (en K) ;  $x_e$  la fraction molaire d'équilibre de la vapeur ;  $D$  le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air (en  $\text{m}^2/\text{s}$ ).

On notera que l'équation de Stefan est indépendante de la taille du capillaire. Par ailleurs, il a été démontré dans la littérature que cette loi n'est valable que sous l'hypothèse classique d'un régime quasi-stationnaire (l'effet convectif est négligeable) dans le ciel du tube capillaire ([Sghaier, 2006](#) ; [Chauvet, 2009](#)).



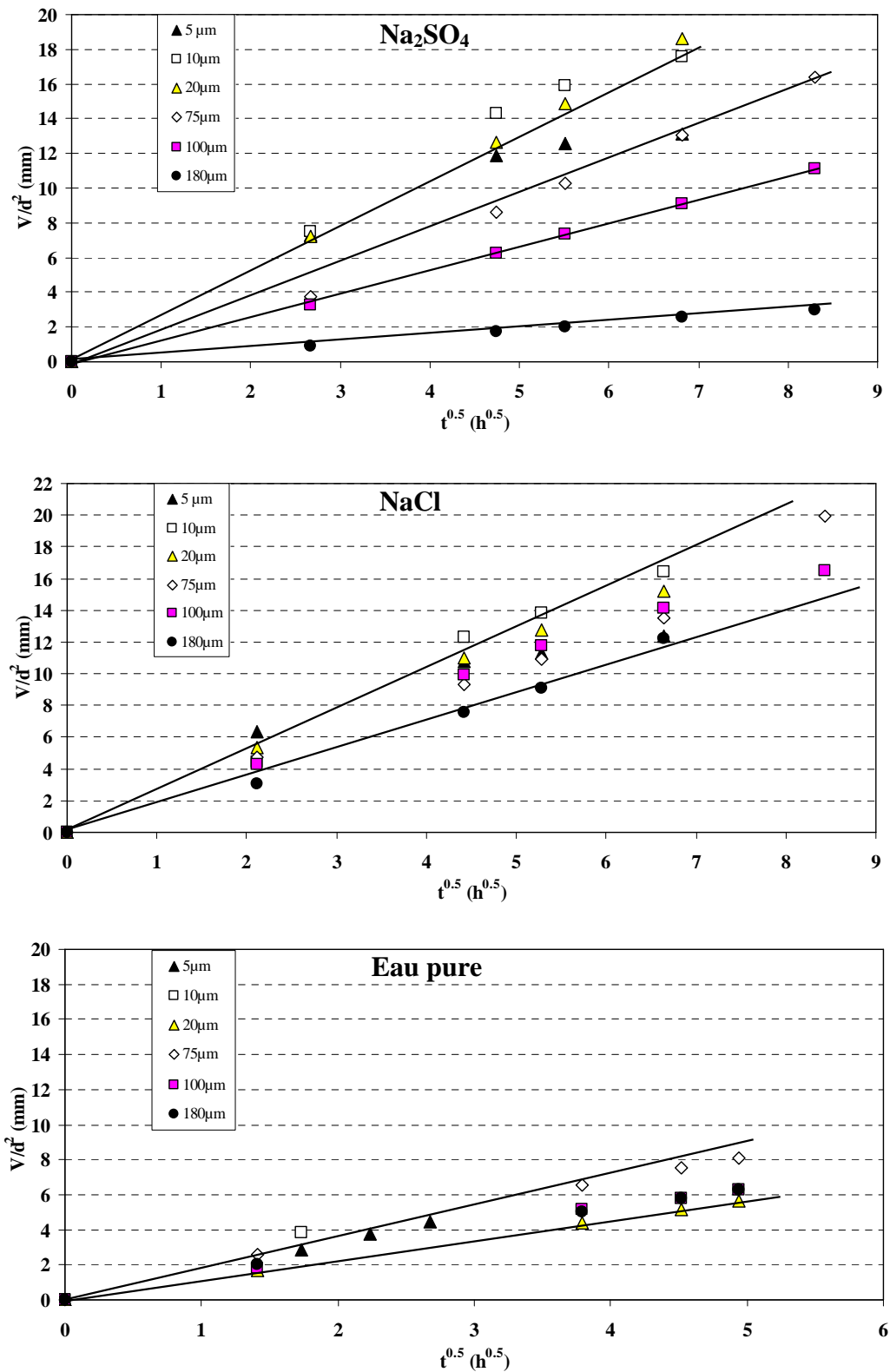
## Chapitre III : Interaction solides-solution à l'échelle du conduit

---

### *III.3.1.3.2 Evaporation en capillaire circulaire : mesures*

Dans notre cas d'étude, l'évaporation au sein des tubes capillaires a été évaluée en mesurant les volumes évaporés pour chaque solution saline (avant précipitation). Ces mesures au cours du temps ont été effectuées en fonction de la taille des tubes capillaires. Les volumes évaporés ont été mesurés en suivant l'évolution des deux ménisques qui limitent la solution (on mesure la longueur de la solution restante et on calcul le volume correspondant).

Les volumes évaporés mesurés ont été représentés par la suite en se basant sur la loi de Stefan (Figure III.8). À la différence d'une représentation directe de celle-ci, nous avons représenté la distance de recul du ménisque ( $z-z^0$ ) sous la forme  $V/d^2$  (volume évaporé/diamètre capillaire). Cette dernière permet d'intégrer la dimension du capillaire (diamètre  $d$ ). Dans le but de distinguer l'effet de la nature du sel de celui de la dimension du capillaire nous avons réalisé à la fois des mesures sur l'évaporation des solutions salines et de l'eau pure (Figure III.8).



**Figure III.8.** Représentation graphique du retrait du ménisque (processus d'évaporation) exprimé en  $V/d^2$  (mm) en fonction de la racine du temps : a) pour la solution de chlorure de sodium  $NaCl$  ; b) solution de sulfate de sodium  $Na_2SO_4$  et c) pour l'eau pure. La corrélation linéaire des points, ceci quel que soit la nature de la solution ou bien le diamètre capillaire, correspond à une validation de la loi de Stefan. Cette dernière est valable lorsque le processus d'évaporation est contrôlé par un comportement purement diffusif.

### Chapitre III : Interaction solides-solution à l'échelle du conduit

---

La figure III.8 montre une corrélation linéaire des rapports  $V/d^2$  (correspondants à la distance de recul du ménisque) en fonction de la racine au carré du temps. Ceci est valable à la fois pour les solutions salines et pour l'eau pure. Cependant, cette condition de linéarité n'est pas tout à fait respectée dans le cas des capillaires à 5 et 10  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas du sulfate de sodium (Figure III.8a : triangles noirs et carrés blancs) qui montre un léger plateau après un temps ( $t$ ) proche de 10 h. Excepté ce dernier comportement, les points expérimentaux mesurés vérifient la condition de linéarité de la loi de Stefan, ce qui indique que la dynamique de l'évaporation au sein des tubes capillaires (que ce soit pour les solutions salines ou bien pour l'eau pure) est contrôlée par un régime diffusif (Chauvet, 2009). En outre, le processus d'évaporation obéit à la loi de Stefan ce qui signifie que le profil de la vapeur depuis l'interface liquide-air jusqu'à la sortie du tube capillaire est purement diffusif et diminue de façon linéaire depuis la valeur presque saturée (75% HR) jusqu'à l'air externe qui est à 24% RH.

D'autre part, on peut remarquer que la linéarité entre les points mesurés montre une dépendance de la taille des capillaires (augmentation de la pente avec la diminution du diamètre capillaire), ce qui est inattendu par la loi de Stefan (éq. III.1). Dans le cas du chlorure de sodium cette dépendance est faible et du même ordre de grandeur que dans le cas de l'eau pure (l'étalement des droites représentatives de chaque diamètre capillaire est du même ordre de grandeur que dans le cas de l'eau pure (Figure III.8b et c). Cependant, dans le cas du sulfate de sodium cette dépendance est beaucoup plus significative, indiquant que le processus d'évaporation est dépendant de la taille du capillaire.

Le comportement de l'évaporation en deux temps (i.e. un taux d'évaporation croissant et constant suivi par un léger plateau vers un  $t \sim 10$  h) observé dans le cas des petits capillaires (5 et 10  $\mu\text{m}$ ) peut être expliqué par des effets visqueux qui entrent en jeu vers un  $t \sim 10$  h (e.g. Salcedo-Diaz et al., 2008). À part ce comportement, on peut estimer que les pentes sont presque constantes et ainsi calculer les coefficients de diffusion correspondants en se basant sur la loi de Stefan (éq. III.1). Le coefficient de diffusion estimé pour le chlorure de sodium est de l'ordre de  $4 \pm 1 \cdot 10^{-5}$  et dans le cas des chlorures de sodium il a été estimé à  $3,7 \pm 1 \cdot 10^{-5}$ . Ces deux valeurs se comparent favorablement à la valeur usuelle du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air ( $D_{\text{H}_2\text{O-air}} = 2,42 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $20^\circ\text{C}$ , Lide, 2006).

## Chapitre III : Interaction solides-solution à l'échelle du conduit

---

Ces mesures sur la dynamique évaporatoire dans nos systèmes capillaires vont dans le même sens que les observations sur les précipités. L'évaporation dans le cas du chlorure de sodium semble ne pas (ou très peu) dépendre de la taille des capillaires, ceci corrélant bien avec les observations sur la précipitation de ce sel et se manifestant toujours par une précipitation à l'interface solution/air indépendamment de la taille des capillaires (évaporation et précipitation indépendantes de la taille des capillaires). Dans le cas du sulfate de sodium la dépendance de l'évaporation de la taille des capillaires est beaucoup plus significative. De même la précipitation de ce sel montre une dépendance de la taille des capillaires, à savoir la précipitation de petits cristaux dans les capillaires à diamètre  $\geq 20\mu\text{m}$  et la précipitation de gros cristaux dans les capillaires à diamètres  $\leq 20\mu\text{m}$ . Nous avons aussi remarqué un comportement d'évaporation différent (en deux temps) dans le cas des petits capillaires et qui est beaucoup plus prononcé dans le cas du sulfate de sodium.

### *III.3.1.3.2 Evaporation vs phase cristalline : cas du sulfate de sodium*

Dans le but d'identifier les phases précipitées dans les tubes capillaires, notamment pour les sulfates de sodium, nous avons tenté d'utiliser deux techniques : la DRX et la Spectroscopie Raman. Suite à l'insuffisance du matériel précipité dans les tubes capillaires et au masquage du signal par ceux-ci (l'absorbance du signal par le tube en verre), les essais n'ont pas permis d'identifier les phases précipitées. Cependant, les mesures des volumes évaporés montrent une diminution de ceux-ci au cours du temps et au sein d'un même capillaire (Figure III.9 ; cf. Annexe III.1 pour les données brutes). Cette diminution est représentée par une forme en plateau des courbes des volumes évaporés vers la fin de l'expérience (Figure III.9), indiquant ainsi que la solution ne s'évapore plus ou peu vers la fin de l'expérience.

## Chapitre III : Interaction solides-solution à l'échelle du conduit

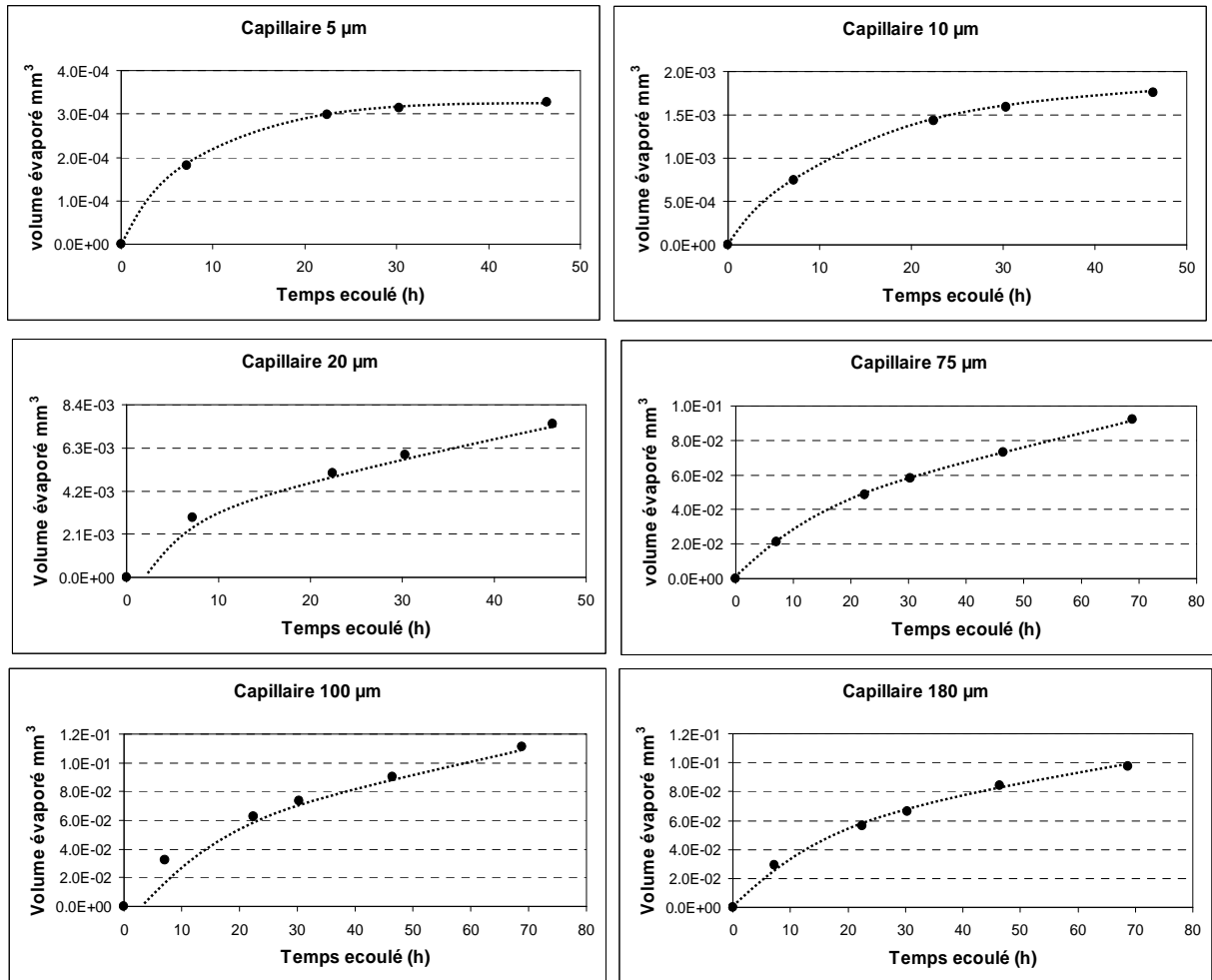


Figure III.9. Courbes d'évaporation des sulfates de sodium pour chaque diamètre capillaire

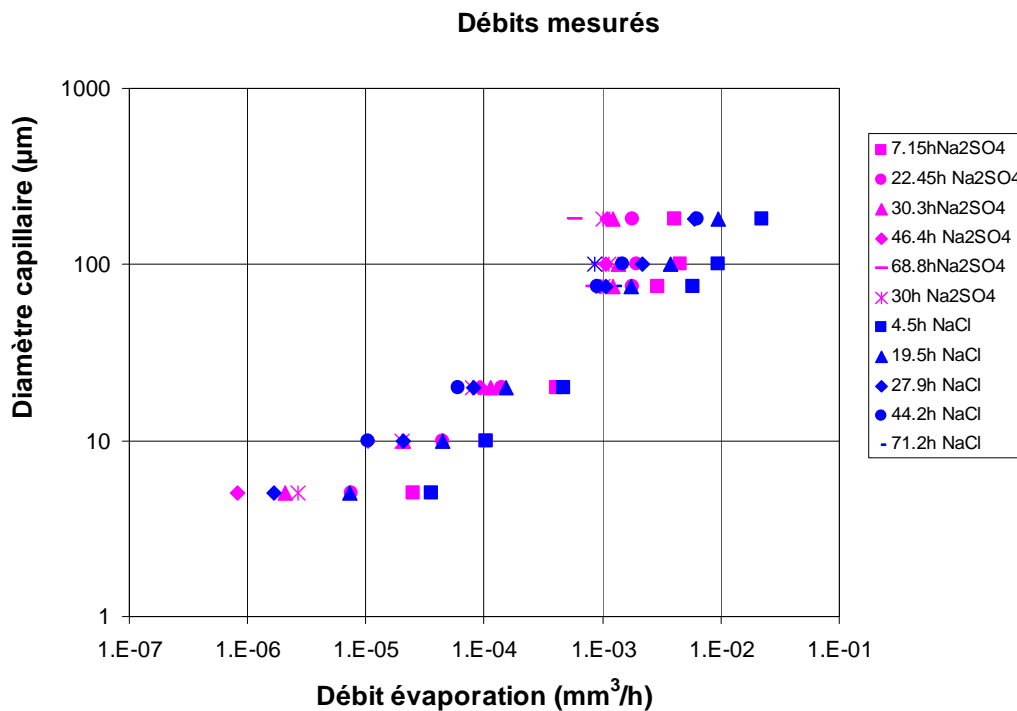
A noter que les volumes évaporés diminuent d'une façon beaucoup plus significative dans le cas des petits capillaires. Par exemple, pour le capillaire à 5  $\mu\text{m}$  de diamètre, le débit diminue de  $2.10^{-5}$  à  $8.10^{-7}$   $\text{mm}^3/\text{h}$ , alors que dans le cas du capillaire à 180  $\mu\text{m}$ , il passe de  $4.10^{-3}$  à  $6.10^{-4}$   $\text{mm}^3/\text{h}$ . Ceci signifie que plus le ménisque s'éloigne de l'embouchure, plus l'humidité augmente au sein du capillaire. C'est-à-dire que la précipitation dans les tubes capillaires, notamment les petits, n'est plus contrôlée par l'humidité imposée dans le dessiccateur (24%) mais plutôt par l'humidité régnant dans ceux-ci, ce qui suggère que la phase précipitée dans les petits tubes capillaires (surtout 5 et 10  $\mu\text{m}$ ) peut correspondre à la phase hydratée du sulfate de sodium.

### III.3.1.3.3 Débit d'évaporation et nature du sel

En comparant les débits mesurés pour les deux solutions salines étudiées (Figure III.10), on remarque que ceux-ci sont beaucoup plus importants pour le chlorure de sodium

## Chapitre III : Interaction solides-solution à l'échelle du conduit

que pour le sulfate de sodium, notamment au début des expériences. Ceci est inattendu surtout que l'humidité relative de la solution NaCl introduite dans les capillaires est égale à 89% alors que celle de la solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est égale à 98%. Sachant que la température est fixée à 20°C et que l'humidité relative de contrôle (dans le dessiccateur) est égale à 24%, on aurait du observer l'inverse, c'est-à-dire que les débits d'évaporation du sulfate de sodium soient plus importants que ceux du chlorure de sodium. Les mêmes observations ont été signalées par [Rodriguez et Doehne, 1999](#), cependant, aucune explication n'est évoquée.



**Figure III.10. Débits d'évaporation pour chaque diamètre capillaire en fonction de la nature de la solution et des paliers de temps de l'expérience**

### III.3.1.4 Discussion

#### *III.3.1.4.1 Précipitation et nature du sel*

La précipitation dans les tubes capillaires nous a fourni des informations sur la localisation des cristaux dans les tubes capillaires et apporté des idées sur le mode de nucléation.

### Chapitre III : Interaction solides-solution à l'échelle du conduit

---

Les observations dans les tubes capillaires ont permis de mettre en évidence deux comportements de précipitation selon la nature de la solution saline. Le sulfate de sodium précipite dans la solution (loin de l'interface solution/air) alors que le chlorure de sodium précipite à l'interface solution/air. La compréhension de ces mécanismes est essentielle car ils sont à l'origine de la différence entre deux phénomènes, efflorescence (précipitation en surface) et subflorescence (précipitation dans le matériau), largement étudiés dans la littérature. Rappelons que les dommages causés sont beaucoup plus importants dans le cas de la subflorescence. En effet, dans les mêmes conditions environnementales (HR% et T°C) et pour un même matériau (pierre de construction) la précipitation du sulfate de sodium provoque plus de dégâts que celle du chlorure de sodium. Toutefois il n'existe aucune explication aboutie à la différence entre ces deux mécanismes. La précipitation en surface du chlorure de sodium peut être considérée comme tout à fait naturelle car, sous l'effet de l'évaporation, la concentration en surface solution/air est plus élevée que dans la solution volumique (à l'intérieur du tube capillaire) (Benavente et al., 2004). De plus NaCl est un sel très soluble, il ne peut atteindre de forts indices de saturation, notamment en présence d'une surface (paroi du solide ou du capillaire ; l'interface solution/air) permettant une nucléation hétérogène. Ceci est compatible avec nos observations, qui montrent la précipitation de formes cubiques de NaCl indiquant une précipitation à faible degré de saturation (Rodriguez et Doehne, 1999). Des études plus récentes (Shahidzadeh et al., 2008) ont montré que les chlorures de sodium se forment préférentiellement à partir des surfaces non-polaires, telles que l'air et les solides hydrophobes.

A l'inverse du chlorure de sodium, la précipitation de sulfate de sodium dans la solution et donc loin de l'interface solution-air reste beaucoup moins évidente. Cependant, le sulfate de sodium montre souvent des morphologies caractéristiques d'une précipitation sous forte condition de saturation. La cristallisation dans le cas de sulfate de sodium est caractérisée par l'existence d'un large domaine de métastabilité entre la saturation et la saturation maximale (Rodriguez et Doehne, 1999).

Regardons ce problème d'un point de vue dynamique, c'est-à-dire en comparant la vitesse de diffusion des ions par rapport à celle d'évaporation. NaCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont des systèmes électrolytiques simples, ainsi le coefficient de diffusion peut être considéré identique pour tous les ions dans ces deux systèmes. Par ailleurs nous nous sommes plutôt focalisés sur la différence de vitesse d'évaporation entre ces deux solutions salines. Comme nous venons

## Chapitre III : Interaction solides-solution à l'échelle du conduit

---

de le voir précédemment, le sulfate de sodium précipite souvent à des degrés de saturation relativement élevés. De plus, les mesures des débits d'évaporation ont montré qu'au départ de l'expérience le chlorure de sodium s'évapore plus rapidement que le sulfate de sodium. Par conséquent, pour une même vitesse de diffusion des ions, l'interface solution-air dans le cas du chlorure de sodium se sursature rapidement et précipite alors que dans le cas du sulfate de sodium les ions auraient le temps de diffuser dans la solution. Mais cette explication ne serait valable, de toute façon, que dans le cas de précipitation de petits cristaux de sulfate de sodium tout le long de la solution. Ainsi la précipitation de forme massive de sulfate de sodium dans la solution reste à expliquer.

### *III.3.1.4.2 Précipitation et humidité relative*

Plusieurs études (e.g. [Rodriguez et al., 1999 et 2000](#)) notent une influence de l'humidité relative sur les dommages causés par la précipitation des sels. Cette influence est beaucoup plus prononcée dans le cas du sulfate de sodium, car d'importants niveaux de dommages ont été observés après leur cristallisation dans des conditions variables d'humidité relative. L'influence de ce dernier paramètre peut s'expliquer en partie par (i) une différence de phases précipitées et (ii) une différence de vitesse d'évaporation.

- i. Le sulfate de sodium est caractérisé par deux phases cristallines stables, mais il n'est pas encore établi laquelle des deux phases (hydratée ou anhydre) est responsable de plus de dommages ([Shahidzadeh, 2008](#)).
- ii. La différence de vitesses d'évaporation est probablement responsable d'une différence de degré de saturation de la solution.

Selon [Sperling et Cooke \(1985\)](#), les fortes pressions de cristallisation (dommages importants) sont favorisées par les vitesses d'évaporation élevées, en augmentant ainsi la sursaturation de la solution (précipitation sous forte saturation).

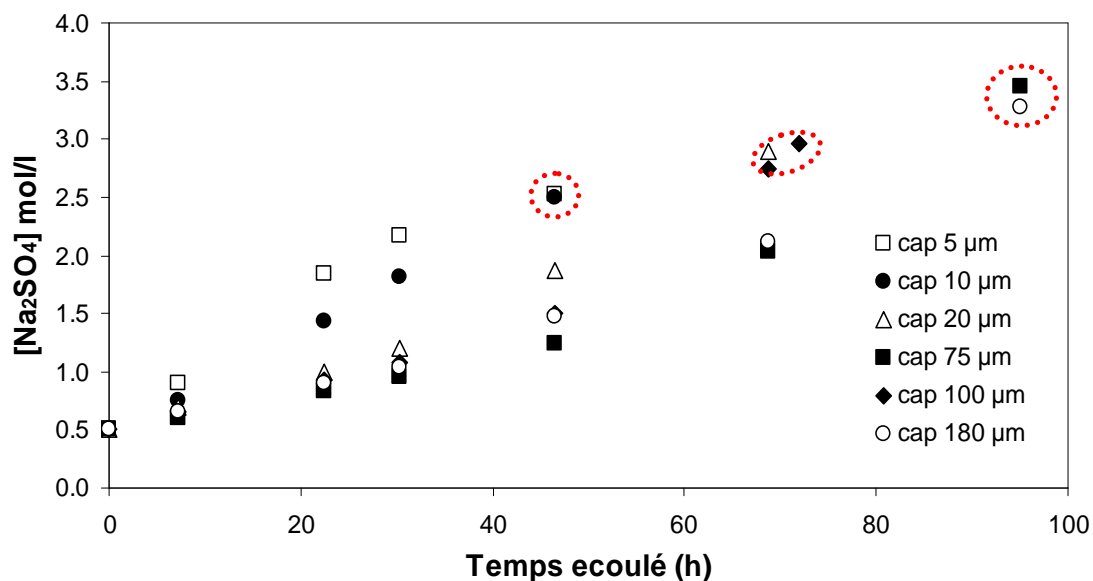
Les observations microscopiques sur les formes des précipités ont mis en évidence, dans le cas du sulfate de sodium, la précipitation de petits cristaux dans les gros capillaires (diamètres  $\geq 20\mu\text{m}$ ) comparés à ceux observés dans les petits capillaires (diamètres  $\leq 20\mu\text{m}$ ). Ceci peut être lié à une différence de degré de saturation au moment de la précipitation. Ainsi, en parallèle de ces observations, nous avons aussi cherché à suivre les concentrations des



### Chapitre III : Interaction solides-solution à l'échelle du conduit

---

solutions dans les tubes capillaires en fonction du temps. Le but de ce suivi est de déterminer la concentration au moment de la précipitation en fonction de la taille du capillaire. Cette expérience s'est avérée rapidement délicate, car nous n'avons pas pu suivre en continu les variations des volumes dans les tubes capillaires. Les observations se font par tranches de temps assez espacées afin de ne pas trop perturber les conditions de d'humidité relative et de température (le capillaire est extrait du dessiccateur pour l'observation). Par défaut, les concentrations sont souvent obtenues avant la précipitation (difficile de tomber exactement sur le moment de la précipitation), elles ne sont pas tout à fait significatives, il faut les considérer avec précaution. La figure III.11 représente un suivi des concentrations en fonction du temps et du diamètre capillaire. Les points entourés en rouge représentent les concentrations maximales (d'après les volumes observés) atteintes dans les solutions avant la précipitation, pour chaque diamètre capillaire. On remarque que ces concentrations dans le cas des capillaires 5 et 10  $\mu\text{m}$  ( $\approx 2,5 \text{ mol/l}$ ) sont plus faibles que celles obtenues pour les gros capillaires, notamment 75 et 180  $\mu\text{m}$  (respectivement 3,5 et 3,3  $\text{mol/l}$ ). La concentration obtenue pour le capillaire 20  $\mu\text{m}$  est d'environ 2,9  $\text{mol/l}$ . cette valeur représente une valeur moyenne entre les petits capillaires ( $\approx 2,5 \text{ mol/l}$ ) et les gros capillaires ( $\approx 3 \text{ mol/l}$ ). Ceci est en accord avec les observations concernant les tailles des précipités. Les précipités observés dans les capillaires de 20  $\mu\text{m}$  représentent des tailles moins importantes que ceux observés dans les petits capillaires, mais plus importantes que celles observées dans les gros capillaires. Cette observation indique la relation qui existe entre la taille du capillaire et la sursaturation dans la solution au moment de la précipitation. Plus celle-ci est élevée, plus les cristaux formés sont de petite taille, si on applique directement la théorie classique de la nucléation. Les gros capillaires favorisent donc la sursaturation globale de la solution piégée (voir le rapport vitesse diffusion des ions vs. vitesse d'évaporation) et donc les petits cristaux.



**Figure III.11. Suivi des concentrations de la solution des sulfates de sodium pour chaque diamètre capillaire au cours du temps ; les points entourés en rouge représentent les dernières concentrations mesurées avant la précipitation**

Malgré de nombreuses difficultés (e.g. observations en continu) rencontrées au cours de ces mesures, les concentrations obtenues vont dans le même sens que les observations microscopiques des précipités. En effet, les cristaux observés dans les gros capillaires semblent être précipités sous des degrés de saturation moins forts que ceux des petits capillaires, où l'on observe des cristaux de petite taille.

Bien que les degrés de saturation dans les gros capillaires ( $\geq 20 \mu\text{m}$ ) doivent être plus élevés que ceux mesurés dans les petits capillaires, les gros cristaux qui s'y développent représentent des formes plus favorables à la production de la pression de cristallisation. Les cristaux représentés sur la figure III.12 montrent des facettes favorables à la mise en place de films de solution entre le cristal et la paroi, ce qui représente une condition idéale pour la mise en place d'épisodes de pression de cristallisation (e.g. [Steiger, 2005a](#)).

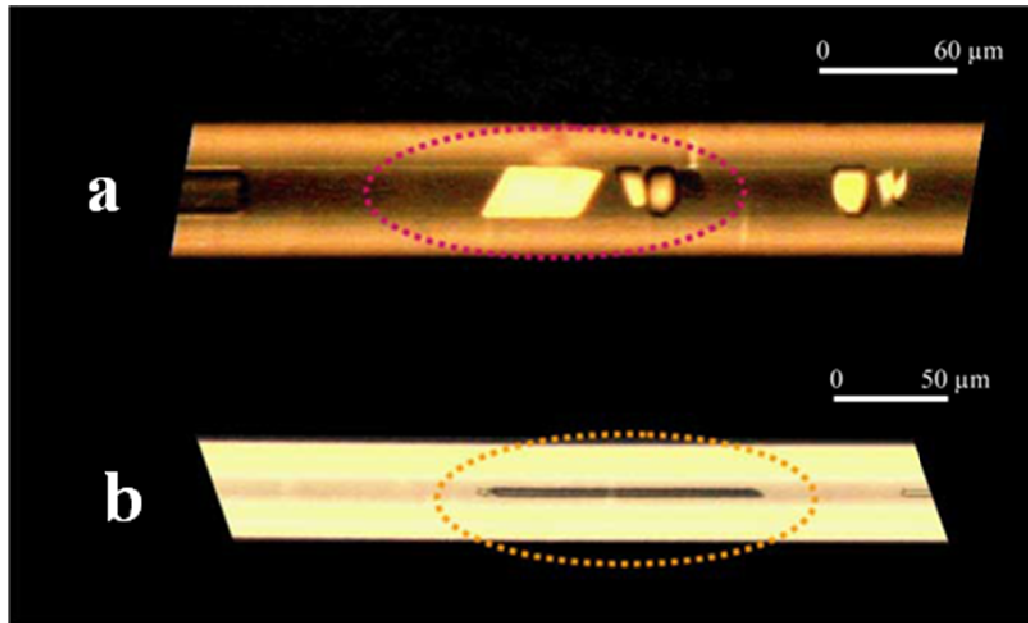


Figure III.12. Précipités de sulfate de sodium montrant des facettes favorables à la production de la pression de cristallisation, en lumière polarisée (à 24% HR et 20°C) : a)  $\text{Øcapillaire} = 20\mu\text{m}$  ; b)  $\text{Øcapillaire} = 10\mu\text{m}$

### III.3.1.4.3 Précipitation et structure porale

L'effet de la taille des capillaires sur la précipitation apparaît uniquement dans le cas du sulfate de sodium, avec l'observation d'une différence de formes de cristaux en fonction du diamètre capillaire. Les capillaires utilisés dans notre cas d'étude ont des diamètres loin de ceux cités comme potentiellement responsables d'une influence sur les propriétés thermodynamiques du système solide/solution (e.g. [Mercury et Tardy, 2001](#) ; [Benavente et al., 2004](#)). Ainsi les différences de formes observées ne semblent pas être liées à des différences de propriétés thermodynamiques (tels que l'activité de l'eau, les constantes d'équilibres,...).

L'effet de la taille des capillaires dans notre cas d'étude, semble être plutôt lié à une influence de celle-ci sur le processus d'évaporation, par conséquent sur la distribution du profil de l'humidité relative au sein du capillaire. Cet effet est loin d'être négligeable car il peut représenter une influence sur les séquences (hydratée/anhydre) de précipitation.

Dans le cas où la différence de précipités est liée à une différence de phases cristallines (hydraté/anhydre), je rappelle deux observations intéressantes dans ce cas, récoltées lors du suivi du processus d'évaporation :

### Chapitre III : Interaction solides-solution à l'échelle du conduit

---

- Dans le cas des petits capillaires, le processus d'évaporation est caractérisé par un léger plateau (Figure III.8) vers la fin de l'expérience (mais toujours avant la précipitation), montrant ainsi que la solution ne s'évapore plus ou très peu. Ceci signifie que l'humidité régnante au dessus de la solution est à l'équilibre avec celle-ci (à saturation proche de 95%).
- Alors que dans le cas des gros capillaires le taux d'évaporation reste constant et croissant (Figure III.8) montrant ainsi que la solution continue de s'évaporer et que l'humidité régnante au dessus de la solution n'est pas à l'équilibre avec celle de la solution (donc inférieur à 95%).

D'après ces deux cas il est possible que les formes précipitées dans le cas des petits capillaires correspondent à des formes hydratées de sulfate de sodium alors que dans le cas des gros capillaires peuvent correspondre à la phase anhydre de celui-ci.

Cependant, il est tout à fait possible que la différence de formes observée dans le cas du sulfate de sodium peut être liée aussi à une différence de degré de saturation au moment de la précipitation (petits cristaux précipitation sous un fort degré de saturation alors que les gros cristaux peuvent correspondre à une précipitation sous un plus faible degré de saturation, cf. § III.3.1.4.2).

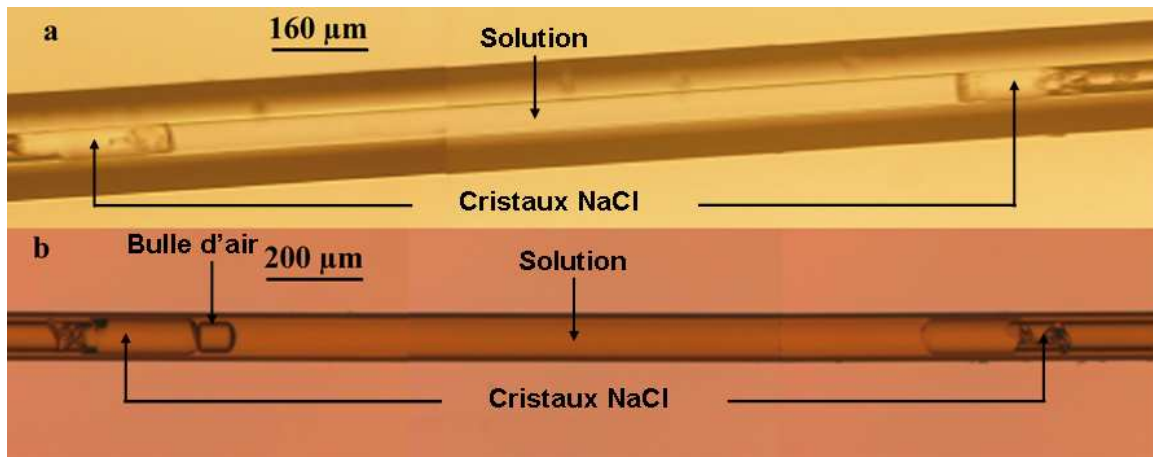
La précipitation des cristaux semble dépendre de la structure porale. En comparant les observations entre la précipitation dans les tubes capillaires et dans les pores des filtres, on remarque que lorsque l'humidité est équivalente à celle de la solution, on précipite dans les pores des filtres mais pas dans les tubes capillaires. Dans le cas des pores de filtre, l'équilibre est difficile à atteindre, une faible variation des conditions physico-chimiques (HR% et T°C) peut provoquer la précipitation dans les pores. Alors que dans le cas des capillaires la solution commence à s'évaporer, mais on atteint facilement l'équilibre dans le conduit (tube capillaire), le système se stabilise.

### III.3.2 Relations structure du conduit-propriétés: cas du chlorure de sodium

Les observations de précipitation dans les tubes capillaires montrent, en fonction de la nature de la solution saline utilisée, des comportements distincts, je traiterai plus particulièrement dans cette partie qui suit le cas du chlorure de sodium (NaCl).

La précipitation des chlorures de sodium s'effectue toujours à l'interface solution/air. Cette précipitation à l'interface est exprimée de deux façons, soit une précipitation des deux côtés, soit d'un seul côté de la solution. Lorsque la précipitation s'effectue d'un seul côté de la solution, le solide continue à croître jusqu'à la consommation totale de la solution. Quand la précipitation apparaît des deux côtés de la solution, le système solide-solution-solide (Halite-solution-Halite) présente deux comportements :

- le système n'évolue plus, c'est-à-dire que les deux solides NaCl forment des bouchons et isolent la solution de l'extérieur (Figure III.13a);
- une bulle apparaît dans la solution piégée entre les deux solides au bout d'un temps plus ou moins long, montrant ainsi une évolution du système (Figure III.13b).



**Figure III.13. Précipitation du NaCl à l'interface des deux côtés de la solution (à 24% et 20°C) :**  
a) le système Halite-Solution-Halite n'as pas évolué (diamètre capillaire =50µm) ; b) le système Halite-Solution-Halite a évolué en montrant l'apparition d'une bulle (diamètre capillaire =75µm).

## Chapitre III : Interaction solides-solution à l'échelle du conduit

---

### III.3.2.1 Hétérogénéisation du milieu poreux (à l'échelle du conduit)

La précipitation du NaCl sous forme de bouchons isole la solution de l'extérieur du système, entre ces deux bouchons, donnant ainsi naissance à un micro-système au sein du tube capillaire. Ces micro-systèmes, et contrairement à ceux montrant l'apparition d'une bulle décrits ci-après ne montrent pas d'évolution et peuvent être considérés comme stables (immobiles) aux conditions de contrôle imposées (20°C et 24%). Certains ont été suivis pendant une durée de près de 3 ans. La formation de ces bouchons d'halite est responsable de l'apparition de ces micro-systèmes géochimiquement stables ainsi que d'une modification de la topologie (effet bouchon) du conduit. Cette modification de l'espace poral modifie les propriétés de transport relatives à l'advection et à la diffusion.

### III.3.2.2 Structure hétérogène et modification et modification thermo-chimique

L'apparition de la bulle dans les systèmes « halite-solution-halite » n'est pas systématique mais se produit de manière assez récurrente et doit être considérée avec intérêt. Les études de [Rodriguez et al. \(1996\)](#) et [Rodriguez et Doehene \(1999\)](#) font également état d'observation de ce phénomène mais sans aucune discussion ni interprétation (Figure III.14a et b). Le lieu et le moment (la période) d'apparition de la bulle varient d'un système à un autre. A 20°C et sous condition d'humidité de 24%, l'apparition de la bulle a été estimée, approximativement, entre 6 à 10 mois après le début des expériences. Durant cette période, le système halite-solution-halite demeure stable. Ces faits nous laissent à penser que les deux précipités (halite), ne bouchent pas complètement le capillaire, deux hypothèses sont considérées :

- Hypothèse1 : soit une évaporation de la solution,
- Hypothèse2 : soit une cavitation du système.

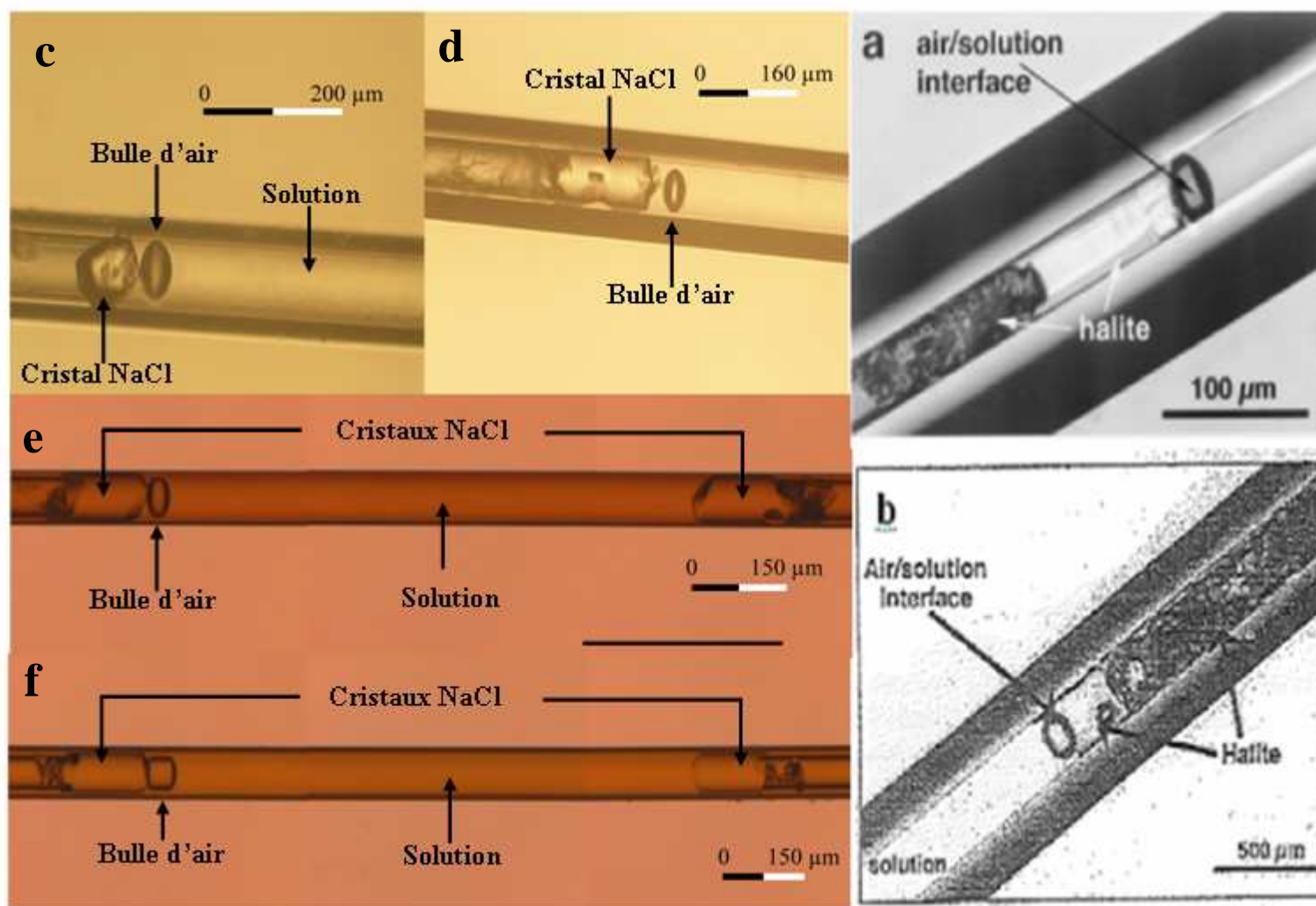


Figure III.14. Précipitation des chlorures de sodium à l'interface de la solution sous forme de bouchons avec l'apparition de la bulle : a) et b) observations récoltées en littérature a) Rodriguez et al., 1999 et b) Rodriguez., 1996 ; c),d),e) et f) représentent nos observations (à 24% et 20°C), c)  $\varnothing$ capillaire = 100 $\mu$ m , d)  $\varnothing$ capillaire = 80 $\mu$ m , e) et f)  $\varnothing$ capillaire = 75 $\mu$ m

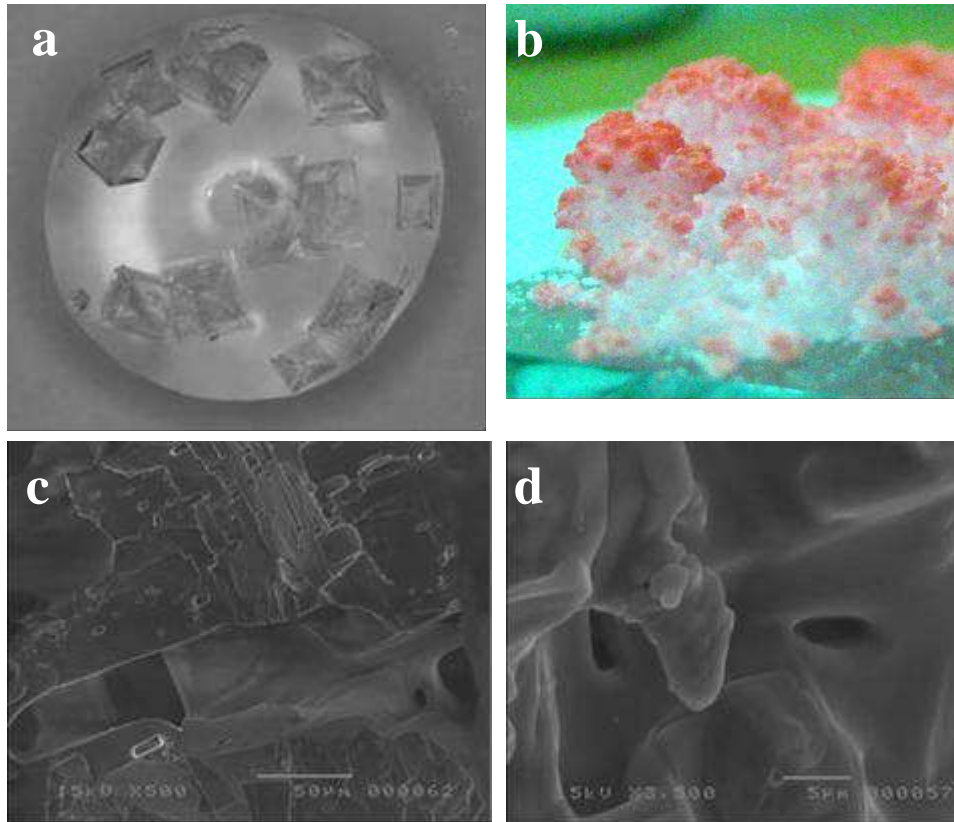
### Chapitre III : Interaction solides-solution à l'échelle du conduit

---

Hypothèse1 : Une évaporation de la solution piégée se produit entre les deux bouchons de sel. Aucune interaction entre les bouchons de halite formés et la paroi du capillaire n'a été constatée. Nous avons remarqué au cours des observations que les solides formés piègent de la solution contre la paroi du capillaire (Figure III.3). Cette solution peut être considérée comme un moyen de communication avec le milieu extérieur où l'humidité relative est assez faible (24%). Elle peut s'évaporer au cours du temps et entraîner à son tour l'évaporation de la solution piégée entre les deux solides. L'apparition de la bulle peut donc se produire suite à l'évaporation de la solution sous l'effet de l'humidité relative extérieure.

Par ailleurs, certaines études indiquent que la halite formée est un milieu poreux ([Sghaier-Ben Chiekh, 2006](#)). Sa porosité varie selon la structure précipitée (e.g. structures pyramidales, structures en choux-fleurs). La structure la plus intéressante pour notre étude est la structure pyramidale, résultant du fusionnement des cristaux cubiques. Dans ce cas, la porosité peut être associée principalement aux interstices entre deux cristaux cubiques. Cependant la littérature sur les propriétés poreuses de la halite est pauvre. Les valeurs des perméabilités de la halite reportées dans la littérature concernant la halite rencontrée dans les formations souterraines sont très faibles, typiquement de l'ordre [ $10^{-22} \text{ m}^2$  à  $10^{-19} \text{ m}^2$ ], voir par exemple [Berest et al., 2001](#). Les valeurs des porosités sont aussi très faibles, généralement de l'ordre de [1%-5%]. Cette porosité peut présenter un milieu d'échange avec l'air du milieu extérieur (24%) vers le système halite-solution-halite, provoquant ainsi l'évaporation de la solution et l'apparition de la bulle.





**Figure III.15. Précipités de chlorures de sodium (Sghaier-Ben Chiekh, 2006) : a) en forme cubique sur une plaque en verre, b) en forme « Chou fleur », c) est la micrographie ESEM des cristaux cubiques de la halite et d) la micrographie ESEM des cristaux de la halite en forme de chou-fleur**

Les études antérieures (Sghaier, 2006) sur la porosité de la halite ont été menées sur des plaques en verre (Figure III.15), c'est-à-dire sans contrainte sur l'espace de la précipitation. Dans notre cas d'étude, la précipitation est contrainte par la paroi du capillaire, ce qui peut conditionner la porosité du solide.

D'autres observations récoltées dans nos expériences contestent cette hypothèse d'évaporation, elles seront présentées dans la section suivante (hypothèse 2).

Hypothèse2 : nous avons mis en évidence d'autres observations, présentées sur la figure III.16, qui montrent que l'apparition de la bulle dans le système halite-solution-halite s'effectue dans la solution, loin des deux bouchons de NaCl. En se basant sur ceci, l'explication fournie dans cette deuxième hypothèse évoque une cavitation du système halite-solution-halite.

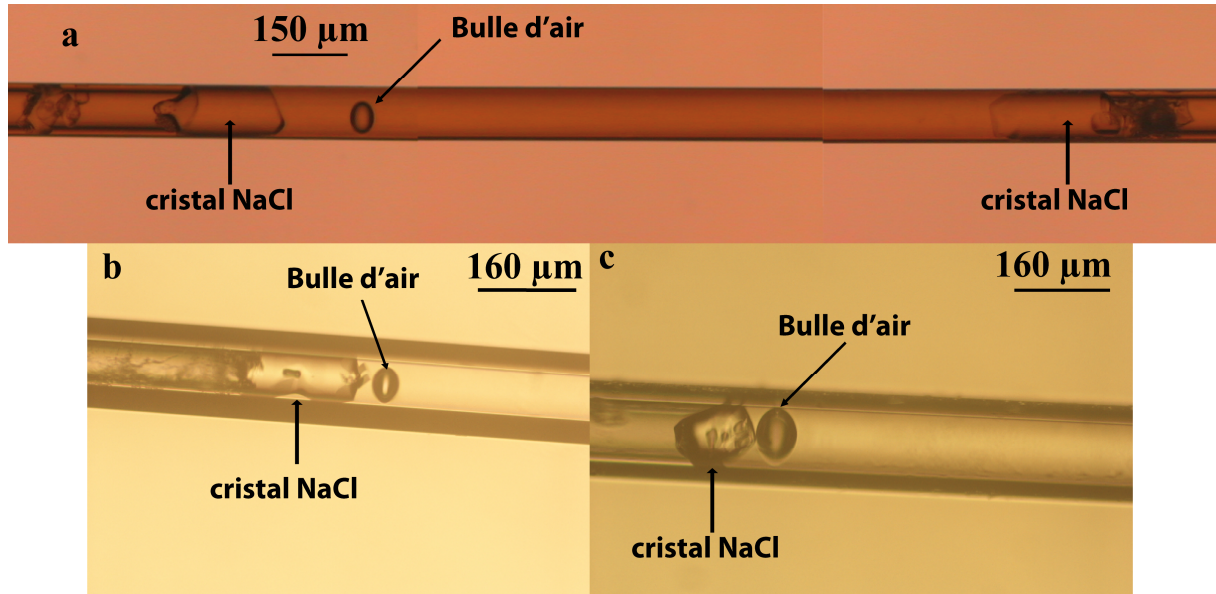


Figure III.16. Apparition de la bulle d'air dans la solution piégée entre les bouchons de NaCl (précipitation à 24% et 20°C) : a)  $\varnothing$ capillaire = 75 $\mu$ m ; b)  $\varnothing$ capillaire = 80 $\mu$ m ; c)  $\varnothing$ capillaire = 100 $\mu$ m.

Comme il a été montré précédemment, les solides formés dans le cas du système halite-solution-halite piègent de la solution contre la paroi du capillaire. Ces condensats de solution (figure III.17 a) peuvent se trouver, sous l'effet de l'humidité relative extérieure, « capillarisés », c'est-à-dire à l'équilibre avec l'humidité (basse) de l'air mais avec une pression interne inférieure à celle de l'atmosphère. Ils sont donc courbés (ménisques capillaires), et selon leurs épaisseurs (courbure), ils peuvent être à la fois stables et sous pression négative.

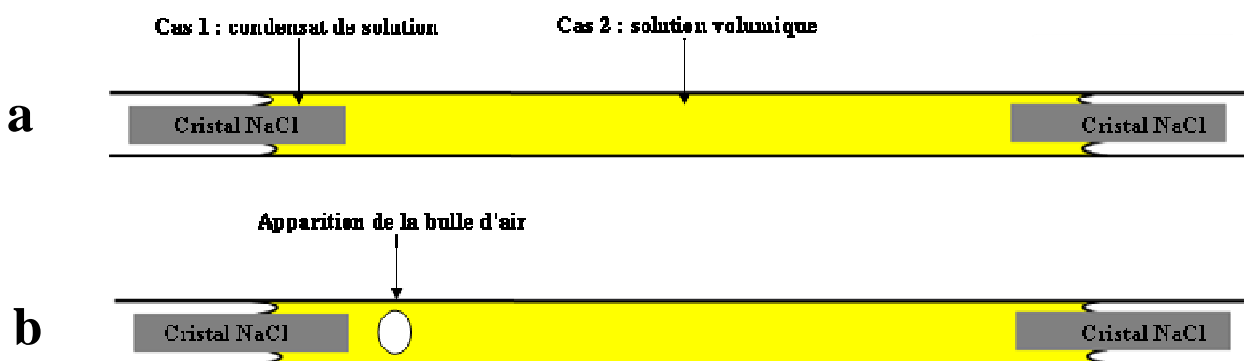


Figure III.17. Représentation schématique des microsystems halite-solution-halite : a) avant l'apparition de la bulle et b) après l'apparition de la bulle.

## Chapitre III : Interaction solides-solution à l'échelle du conduit

---

L'humidité relative à l'extérieur du tube capillaire (dans le dessiccateur) est fixée à 24%. De manière générale, l'apparition des bulles dans les systèmes halite-solution-halite concerne les capillaires de grandes tailles (e.g. 75 et 100  $\mu\text{m}$ ), ce qui nous permet de considérer que l'humidité relative est assez bien renouvelée et égale à 24% au sein de ceux-ci. Si les condensats de solution, en s'évaporant atteignent une épaisseur (une courbure) suffisamment petite et permettant un équilibre à la fois chimique (loi de Kelvin) et mécanique (loi de Young-Laplace), ils ne s'évaporent plus et se trouvent à l'équilibre thermodynamique avec l'humidité relative de 24%. Ces condensats se « capillarisent » et se trouvent sous une pression interne négative.

### *III.3.2.2.1 Estimation de la pression capillaire responsable de la métastabilité du système*

Pour calculer cette pression interne des condensats, nous allons aussi prendre en compte leur salinité qui se manifeste par la pression osmotique. C'est-à-dire que la dissolution des solutés dans l'eau génère une tension dans le solvant qui vient s'ajouter à la tension capillaire. L'irruption de la pression osmotique dans le schéma capillaire nécessite ainsi de clarifier le rôle de chacune des ces deux tensions sur les propriétés d'une solution donnée. Elles agissent toutes les deux sur la pression de vapeur et donc font varier l'activité de l'eau. Dans [Lassin et al. \(2005\)](#), ces deux effets ont été découplés en écrivant la dépendance capillaire en pression et la dépendance en salinité à l'aide de l'activité de l'eau, l'équation de Kelvin s'écrit alors :

$$RT \ln \frac{RH}{100} = RT \ln a_{\text{eau}} + \int_1^{P_{\text{cap}}} V_{\text{eau}} \cdot dP \quad \text{III.2}$$

Le premier terme tient compte de la variation de la salinité et le deuxième de la variation capillaire.

Dans notre cas d'étude l'humidité à l'équilibre de la solution est égale à 24%. L'activité de l'eau de la solution est supposée égale à 0,75 (calculée par PhreeqC à 25°C) ; puisque la solution a été piégée au moment de la précipitation des bouchons de halite et donc

## Chapitre III : Interaction solides-solution à l'échelle du conduit

---

à saturation (le condensat de solution ne précipite pas car comme vu dans le chapitre I, le  $\log K_{\text{cap}}$  de la halite augmente avec la diminution de la pression capillaire). En intégrant ces données dans l'équation (III.2) on obtient :

$$\int_1^P V_{\text{eau}} \cdot dP = RT \ln \frac{0,24}{0,75} \quad \text{III.3}$$

Nous avons par la suite, calculé cette intégrale par itération en utilisant l'expression polynomiale du volume cité dans [Mercury et Tardy \(2001\)](#).

A 20°C, on obtient une pression interne de la solution égale à -1479 bar, proche de la valeur maximale possible (limite spinodale).

### III.3.2.2 Estimation de la courbure de capillarisation

Les condensats de solution (cas1) sont en continuité avec la solution volumique piégée cette fois-ci entre les deux bouchons de sel (cas2). Par conséquent, la pression interne se transmet tout le long de la solution piégée entre les deux bouchons de NaCl.

En plus de cet équilibre chimique (loi de Kelvin), les condensats de solution doivent satisfaire également la condition mécanique (loi de Young-Laplace) afin d'assurer leur stabilité vis-à-vis de la différence de pression. Ainsi nous avons déduit le rayon de courbure permettant la stabilité du condensat, en appliquant la relation de Young-Laplace :

$$P_L - P_0 = \gamma_{\text{solution-vapeur}} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{III.4}$$

$P_L$  est la pression interne de la solution, uniquement de nature capillaire,  $P_0$  est la pression atmosphérique (1 bar),  $\gamma$  est la tension de surface liquide/vapeur de la solution NaCl,  $r_1$  et  $r_2$  sont les principaux rayons de courbure de l'interface courbe.

En supposant que le condensat de solution (cas 1) entoure tout le bouchon de la halite, le  $r_2$  est égal au périmètre du tube capillaire, il est largement supérieur à  $r_1$ , donc le terme  $1/r_2$  est négligeable.

### Chapitre III : Interaction solides-solution à l'échelle du conduit

---

La tension de surface dans notre cas d'étude est égale à 82,5 mN/m, représentant ainsi la tension de surface de la solution de NaCl à saturation ( $a_{\text{eau}}=0,75$ ) à 20°C (Li et al., 1999). En plus de cette correction de la salinité (tension de surface de l'eau pure 72,74 mN/m à 20°C), la tension de surface dépend aussi de la courbure de l'interface, notamment lorsque celle-ci devient importante. Il existe des expressions (Tolman, 1949 ; Melrose 1968) permettant cette correction, dans notre cas nous allons prendre en compte celle de Tolman, 1949 :

$$\frac{\gamma}{\gamma^{\circ}} = \frac{1}{1 + (2\delta/r)} \quad \text{III.5}$$

avec  $\gamma$ ,  $\gamma^{\circ}$  la tension de surface liquide/vapeur pour une interface courbe et plane respectivement,  $r$  le rayon de courbure,  $\delta$  l'épaisseur de la région interfaciale supposée constante et égale à 0,1 nm (Tolman, 1949).

En remplaçant ces données dans l'équation (III.5) on obtient la formule suivante permettant ainsi de calculer le rayon de courbure du condensat de la solution:

$$r_1 = \frac{\gamma^{\circ}}{P_L - 1} - 2\delta \quad \text{III.6}$$

Ainsi on obtient un rayon de courbure égale à 0,8 nm, celui-ci correspond au rayon de courbure permettant la stabilité du condensat de solution vis-à-vis de la différence de pression ( $P_L - P_0$ ).

Passons maintenant au cas 2 de la solution volumique (Figure III.17a). Cette solution est soumise à la même pression interne transmise par les condensats (cas 1), mais ne respecte pas la condition de stabilité par un rayon fin. La solution volumique est caractérisée par un rayon du tube capillaire, est donc dans un état métastable, il s'agit d'une solution surchauffée métastable dont il n'est pas surprenant de voir qu'elle a une durée de vie finie qui se traduit par un retour à la stabilité (fluide diphasique) par cavitation (Shmulovich et al., 2009). Donc l'apparition de la bulle de gaz dans les capillaires (Figure III.16) traduit ici le retour du système à la stabilité.

### III.3.2.3 Système naturel analogue

Un exemple naturel analogue, au fonctionnement du système halite-solution-halite avec métastabilisation de la solution en arrière des bouchons, est le système de la remontée de la sève dans les arbres. On assimile le système conducteur de l'arbre à une série de capillaires continus de la base de l'arbre, où se fait l'absorption d'eau, jusqu'à la surface des feuilles où l'eau s'évapore, contrôlée par l'ouverture des stomates et le fait que l'atmosphère est généralement sous saturée en eau. Le moteur de l'ascension capillaire est l'humidité atmosphérique au niveau des stomates qui en mettant l'eau liquide à l'intérieur sous tension, permet "d'aspirer" l'eau depuis les racines. Des mesures de tension de sève ont donné des valeurs entre -1 et -3 MPa pour les espèces tempérées, -6 MPa pour les méditerranéennes et jusqu'à -8 MPa pour certaines espèces résistantes ("creosote bush", [Scholander et al., 1965](#)). La taille du xylème excède largement la taille méniscale définie par Young-Laplace, ainsi la sève se trouve dans un état métastable, et donc des bulles critiques doivent apparaître statistiquement au bout d'un certain temps. La remontée de la sève peut être empêchée par la cavitation qui rompt la continuité capillaire (embolie du xylème) et donc le transport provoquant ainsi la sécheresse des végétaux ([Cruziat et Tyree, 1990](#) ; [Tyree et Zimmermann, 2002](#)). Le principal mécanisme permettant de minimiser l'effet de l'embolie est d'ordre structural. En fait, les vaisseaux sont constitués d'éléments similaires posés les uns sur les autres. Le contact, la continuité, sont assurés par l'ajustement régulier de ces éléments. Le point-clé est qu'au niveau de ces jonctions et sur les parois des vaisseaux, il existe des pores dits de ponctuation (Figure III.18), sorte de petits tamis (analogie par rapport aux condensats du système halite-solution-halite) dont le diamètre est de l'ordre de la centaine de nm, une taille obéissant à la condition de Young-Laplace pour une tension de 1,3 MPa. Bien qu'ils freinent l'écoulement, ces pores de ponctuations permettent de stabiliser un peu l'eau en plaçant très régulièrement des ménisques obéissant à la condition d'équilibre mécanique. Ainsi la répartition régulière des ponctuations contribue à stabiliser la sève vis-à-vis de la cavitation. Le fonctionnement de ces petits pores de ponctuations peut être assimilé à celui des condensats observés dans le système halite-solution-halite, qui permettent la stabilité de la solution volumique, piégée entre les deux bouchons de la halite, mais à une durée de vie limitée.

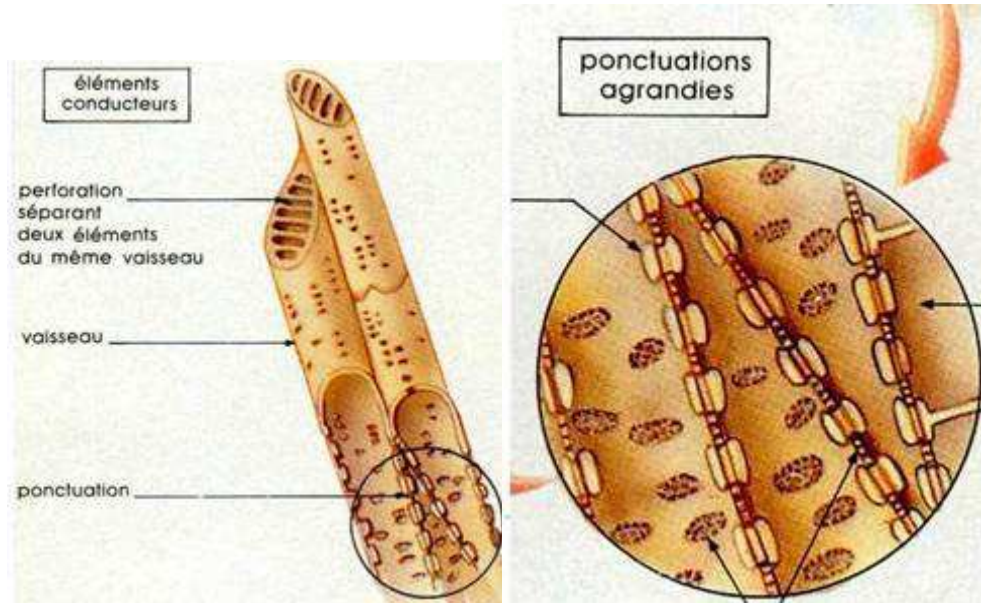


Figure III.18. Anatomie du système conducteur des arbres, vaisseau et ponctuation (Cochard, 2005)

### III.4 Conclusion

La précipitation dans les tubes capillaires nous a permis de retrouver les deux différents comportements de précipitation selon la nature du sel, déjà connu par la littérature : une précipitation à l'interface solution-air (phénomène d'efflorescence) du chlorure de sodium et une précipitation dans la solution, loin de l'interface solution-air (phénomène de la subflorescence) dans le cas du sulfate de sodium. Nous avons aussi mis en évidence dans le cas du sulfate de sodium un effet de la taille des capillaires sur les précipités formés. Pour une même humidité relative de contrôle (24% imposée), nous avons observé différentes formes de précipités, à savoir que les précipités observés dans les gros capillaires ( $\varnothing \geq 20\mu\text{m}$ ) représentent des formes beaucoup plus petites que ceux observés dans les petits capillaires. Cet effet de la structure des capillaires sur les précipités formés semble être lié au profil de l'humidité relative au sein de ceux-ci, c'est-à-dire que la taille des capillaires joue un rôle dans la distribution de l'humidité relative au sein de celui-ci. Plus le capillaire est caractérisé par un grand diamètre et mieux l'humidité est renouvelée au sein de celui-ci (taux d'évaporation croissant et constant). A noter aussi que les formes précipitées dans les petits

### Chapitre III : Interaction solides-solution à l'échelle du conduit

---

capillaires représentent des facettes favorables à la mise en place de films de solution, ce qui représente une condition idéale pour la mise en place d'épisodes de pression de cristallisation.

A l'inverse du sulfate de sodium, le chlorure de sodium ne montre aucune dépendance vis-à-vis des paramètres physico-chimiques (humidité relative et taille du capillaire).

En revanche, la précipitation de chlorure de sodium dans les tubes capillaires sous forme de bouchons isole la solution entre les solides. Ainsi, des microsystemes « halite-solution-halite » apparaissent au sein des tubes capillaires, indiquant une rétroaction du processus de précipitation sur la structure du conduit. La précipitation de chlorures de sodium hétérogénéise la topologie du capillaire, ce qui influence probablement ses propriétés de transferts.

De plus, certains de ces microsystemes montrent une cavitation au sein de la solution occluse entre les deux bouchons de halite. La cavitation indique que cette solution est surchauffée métastable. Ainsi la cristallisation au sein du conduit peut être responsable d'un changement des propriétés thermo-chimiques du système : tout le temps où la solution est « métastabilisée » entre les bouchons d'halite, elle interagit avec son environnement chimique (paroi, air) avec des propriétés d'une eau sous traction.

Les résultats obtenus dans le cas du chlorure de sodium conduisent assez naturellement à s'intéresser au couplage cristallisation / propriétés de transferts et thermo-chimiques.



*Chapitre IV : Interactions solides-solution à  
l'échelle du réseau poreux*



### IV.1 Introduction

Au cours des deux précédents chapitres sur la précipitation dans les pores des membranes et dans les tubes capillaires (systèmes microniques) nous nous sommes intéressés aux paramètres et mécanismes par lesquels les interactions solides (hôte et néoformé)-solution sont caractérisés dans les systèmes capillaires où 3 phases coexistent : gaz-solide-liquide. Les mécanismes ainsi identifiés (e.g. traction capillaire et cavitation) comme leurs paramètres de contrôle (HR, salinité des solutions, vitesse de dessiccation) ont été observés à l'échelle du pore et du conduit. Les relations mécanistes ainsi illustrées ont l'avantage d'être très simples (expériences en oui/non) et démonstratives (très peu de causes actives vu la simplicité des systèmes et des paramètres les faisant évoluer). Au cours de ce chapitre nous nous sommes concentré sur la dimension porale (la taille des pores) et son influence au sein d'un système (finement) poreux (paramètre récurrent au sein de ces systèmes). Les matériaux poreux étudiés dans ce chapitre sont des systèmes triphasiques sans effet de pression capillaire, nous regardons uniquement l'effet de la variation de la dimension porale (paramètre important dans les systèmes capillaires). Nous avons aussi cherché à intégrer la complexité topologique du réseau poral tout en préservant une approche la plus mécaniste possible autour des effets de la dimension porale ou/et de la salinité sur les interactions entre solution occluse et parois du pore, en fonction du rayon des pores de piégeage. Par ces deux objectifs, on cherche à obtenir une image thermochimique en 3D des systèmes poreux (pas d'effet de pression capillaire), qui fassent ressortir le rôle de la taille des pores.

Le principe expérimental utilisé au cours de ce chapitre est d'extraire et de mesurer la composition chimique des solutions porales en fonction de la taille des pores d'où elles sont extraites, par des procédures d'extraction séquentielle, depuis les grands pores jusqu'aux plus petits. Par la suite, on tâchera de remonter par calcul d'équilibre chimique à ces compositions mesurées, de manière à identifier les mécanismes ou paramètres qui contrôlent cette chimie. Pour ceci nous avons utilisé la technique de la presse à membrane qui permet d'extraire des solutions occluses dans des pâtes de silices amorphes poreuses à taille variable (systèmes poreux synthétiques). Au départ saturées en liquide, ces pâtes évoluent au cours de l'extraction en systèmes poreux non saturés (sans effet de pression capillaire). La pression de gaz exercée sur la pâte se fait de façon successive, par paliers croissants de sorte que les solutions viennent de pores de plus en plus petits, mais de taille connue en supposant

## **Chapitre IV : Interactions solides-solution à l'échelle du réseau poreux**

---

l'équilibre de Laplace. Les variations chimiques des solutions extraites sont ensuite interprétées en termes de mécanismes et paramètres caractéristiques de la taille de pores.

Comme il sera dit dans ce qui suit, ces expériences ne sont qu'initiales, et laissent une certaine incertitude liée aux qualités et précision du protocole (démarche comme matériels utilisés). Néanmoins, nous sommes en mesure de proposer une explication des variations le plus souvent observées. Avant d'exposer notre méthode et nos résultats, je passerai en revue la bibliographie déjà existante sur ce type de techniques, avec les interprétations majeures.

### IV.2 Synthèse bibliographique

Plusieurs études expérimentales (e.g. [Dandurand et al., 1982](#) ; [Edmunds et Bath, 1976](#) ; [Azcue et al., 1997](#) ; [Gérard et al., 2003](#)) montrent une variation de la chimie des solutions en fonction de la taille des pores d'où elles sont extraites, par des méthodes différentes. L'objectif de ces études est d'identifier les processus géochimiques associés à ces variations.

La centrifugation est l'une des techniques largement utilisée pour extraire le liquide des pores de divers matériaux géologiques (e.g. [Edmunds et Bath, 1976](#) ; [Kinniburgh et Miles, 1983](#) ; [Reynolds, 1984](#) ; [Carignan et al., 1985](#) ; [Saager et al., 1990](#) ; [Ankley et Schubauer-Berigan, 1994](#) ; [Bufflap et Allen, 1995](#) ; [Azcue et al., 1997](#) ; [Winger et al., 1998](#) ; [Gérard et al., 2003](#)). Pour extraire le liquide des pores, une large gamme de vitesses de centrifugation est employée. En effet, plusieurs études ont montré que les concentrations d'ions changent en fonction de la vitesse de centrifugation. Par exemple, [Edmunds et Bath \(1976\)](#) montrent des variations de compositions chimiques jusqu'à 20% (Figure IV.1), pour des vitesses croissantes jusqu'à 14000 tours/min (extraction de la solution de pores d'une vingtaine de nm). Les tendances ne sont cependant pas régulières et dépendent du type de cations analysés.

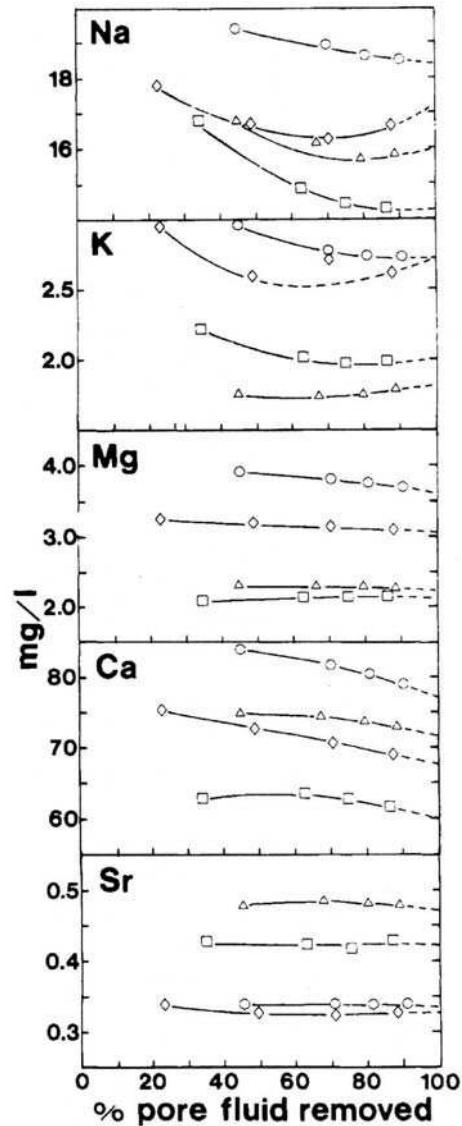
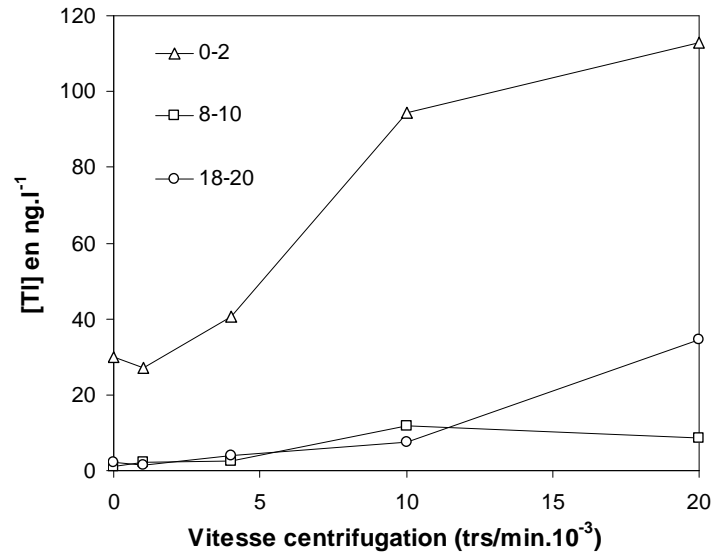


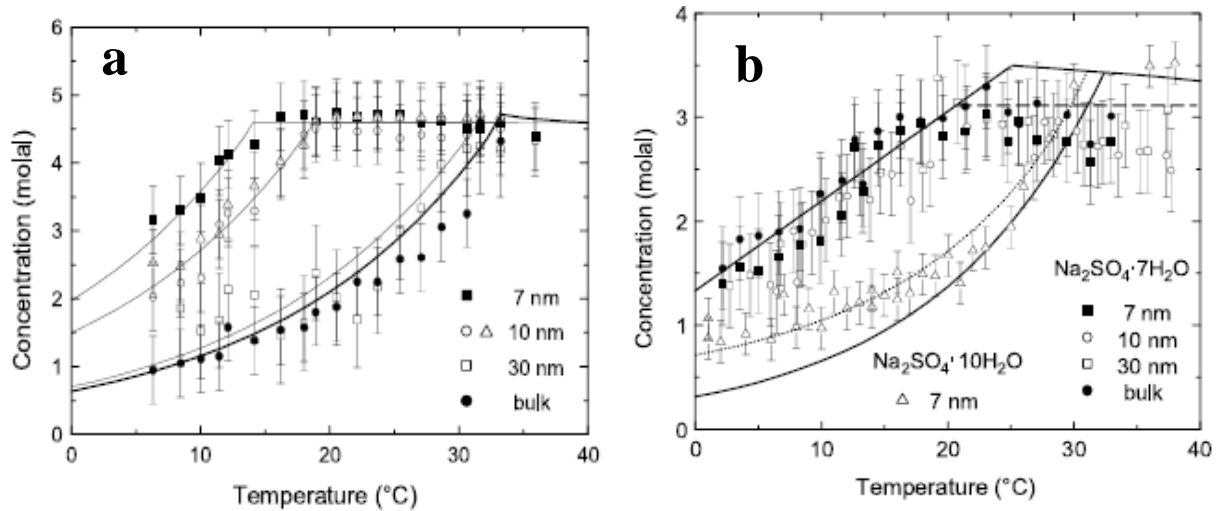
Figure IV.1. Concentrations en fonction du pourcentage de liquide extrait, ce qui correspond à une diminution de la taille des pores de confinement (Edmunds et Bath, 1976).

Ankley and Schubauer-Berigan (1994) ont signalé que les concentrations en Cu, Pb et Zn dans les eaux interstitielles extraites à faible force de centrifugation (2500 xg) sont plus fortes que celles obtenues par forte centrifugation (10000 xg). A l'inverse, Azcue et al., 1997 ont montré que les concentrations en Thallium ( $Tl^+$ ) dans les eaux interstitielles extraites, à partir des sédiments marins, à des vitesses de 10000 tours/min et 20000 tours/min sont plus importantes que celles extraites à 1000 tours/min et 4000 tours/min (Figure IV.2).



**Figure IV.2. Représentation graphique des données de concentration en TI en fonction de la vitesse de centrifugation d’Azcue et al. (1997). Chaque courbe correspond à une profondeur de sédiment donnée (indiquée en cm).**

Rijniers et al. (2005) ont étudié la variation des concentrations en sels dans des gels de silice de différentes tailles de pores. Pour ce faire, ils ont utilisé la technique RMN (la résonance magnétique nucléaire), qui permet un suivi de la concentration sans pénétration ni perturbation du système. Le principe est d’imbiber des gels de silice (taille porale entre 7 et 30 nm) avec une solution ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  saturée à 60°C ou bien  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  saturée à 40°C) jusqu’à rejet (matériaux saturés en solution). Les échantillons ainsi préparés sont ensuite refroidis de 2°C, provoquant la précipitation. La dernière étape de leur manœuvre consiste à réchauffer légèrement, provoquant ainsi la dissolution (en quasi-équilibre) des solides formés. La concentration dans les gels est suivie par RMN à différentes températures (Figure IV.3). La figure IV.3 a montre que la solubilité, pour une distribution porale voisine de 30 nm, est presque similaire à celle dans le liquide libre. Cependant, la solubilité dans le cas des distributions porales voisines de 7 et 10 nm est significativement plus élevée par rapport au liquide volumique. Une augmentation de la solubilité est expérimentalement visible (notamment dans le cas de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) lorsque la taille des pores est inférieure à 30 nm (Figures IV.3), en tout cas jusqu’à 30°C.



**Figure IV.3. variation de solubilité de sels solubles dans des nucléosils de différentes tailles nanométriques : a) pour une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ; b) pour une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Rijniers et al., 2005).**

- Dans le but d'identifier les causes de ces variations chimiques des solutions poreuses, plusieurs mécanismes peuvent être évoqués, soit par les expérimentateurs eux-mêmes, soit par d'autres auteurs. Iler (1973, 1979) Rimstidt et Cole (1983) sont repartis du rapport entre solubilité et taille des cristallites, bien connu en théorie classique de nucléation, qui favorise les gros cristaux par rapport aux petits toujours plus solubles (effet Matthieu ou équation d'Ostwald-Freundlich). En effet, les grands cristaux peuvent être assimilés à des interfaces solide-solution planes, tandis que les cristaux de plus en plus petits ont des courbures de plus en plus convexes. Cela revient en fait à appliquer la loi de Kelvin (c'est l'équation d'Ostwald-Freundlich) aux interfaces solide-solution et cela permet de conclure que la solubilité augmente avec la convexité de l'interface solide-solution (e.g. De Boer, 1977 ; Iler, 1979 ; Rimstidt et Cole, 1983). Maintenant, on peut considérer qu'un pore (cylindrique, par exemple) exprime le fait que le solide est en courbure négative vis-à-vis de la solution occluse. Cela suppose seulement d'avoir un solide dont la texture est assez variable et dépendant des conditions physico-chimiques locales, ce qui est le cas de la silice amorphe (Iler, 1973, 1979). Alors, en utilisant un raisonnement symétrique à celui qui est rappelé ci-dessus, on aboutit à la conclusion que la solubilité dans un pore suffisamment concave vers la solution (50-100 nm) doit être plus faible comparée à celle dans l'eau libre. Plusieurs auteurs (Mizele, 1984 ; Putnis et Mauthe, 2001 ; Emmanuel et Berkowitz, 2007) ont



## Chapitre IV : Interactions solides-solution à l'échelle du réseau poreux

---

ainsi présumé que la taille des pores joue un rôle sur la solubilité par ce biais et ainsi sur la géochimie des solutions porales.

- [Gerard et al. \(2003\)](#) ont interprété les variations de la chimie des solutions extraites, par centrifugation, à partir des sols, en termes de cinétique des interactions eau-roche ; c'est-à-dire qu'ils supposent que les solutions extraites à fortes vitesses de centrifugation sont contrôlées, essentiellement, par le solide altéré dans les pores, alors que les solutions extraites à faibles vitesses de centrifugation sont plus influencées par la lixiviation (advection verticale) et la diffusion moléculaire dans le réseau poreux. Ainsi ils ont introduit le facteur transport en fonction de la taille porale pour expliquer ces variations chimiques des solutions porales.
- Cependant leur raisonnement peut être développé dans un sens thermodynamique. Lorsque l'intensité de la capillarité augmente (liquide piégée dans des pores fins), la pression interne du liquide ainsi que son potentiel chimique évoluent (e.g. [Zilberbrand, 1999](#) ; [Sanfeld et al., 2000](#) ; [Mercury et Tardy, 2001](#)). Par conséquent la constante d'équilibre de toute réaction impliquant un tel liquide doit changer ainsi que son état thermodynamique de cristallisation-dissolution. L'état actuel de cette thermodynamique capillaire (e.g. [Mercury et al., 2003, 2004](#) ; [Lassin et al., 2005](#) ; [Pettenati et al., 2008](#)) prévoit, en général, une baisse de la solubilité du solide en fonction de la diminution de la taille des pores. Néanmoins, on a vu dans les chapitres précédents que le contexte isobare ou anisobare de l'équilibre solides-solution avait une rétroaction qui pouvait conduire à des effets inverses d'augmentation de solubilité. D'ailleurs, on observe que l'eau surchauffée (qui a les mêmes propriétés thermochimiques que l'eau capillaire) est un meilleur solvant pour les matières organiques (augmentation de la solubilité) que l'eau libre ([Chienthavorn et Su-In, 2006](#) ; [Smith, 2006](#)).
- [Richard et Kump \(2003\)](#) ont interprété les variations chimiques des solutions par l'existence d'une large gamme des taux d'altération dans un sol. Ces environnements microchimiques hétérogènes résultent de différences de surface spécifique et du temps de résidence de l'eau en fonction de la taille des pores : de toute évidence, ce sont les petits pores (drainés par des fortes vitesses de centrifugation) qui sont caractérisés par un fort rapport surface/volume et ainsi sont plus enrichis de solutés. De la même façon [Steeffel et Lichtner \(1998\)](#) ont démontré que, pour un autre site de stockage nucléaire (site de Maqarin en Jordanie), les fractures se sont minéralisées et scellées avant la matrice rocheuse, ce qui exige un taux de précipitation dans les fractures plus élevé

## Chapitre IV : Interactions solides-solution à l'échelle du réseau poreux

---

que celui dans la roche. Fondamentalement, on retrouve l'aspect cinétique des choses, avec le couple temps de résidence-taille de pores.

Un autre type de facteur à considérer est lié aux mécanismes contrôlés par les surfaces des solides, comme par exemple le processus d'adsorption et de complexation de surface. Cet effet résulte de l'existence d'une surface solide chargée (très fréquent dans les matériaux naturels) : lorsque la surface d'un solide est chargée négativement, celle-ci tend à exclure les anions et attirer les cations. De cette disposition résulte l'élaboration en surface de la double couche électrique (EDL). Lorsque la surface d'un pore fin est recouverte par la double couche, celle-ci réduit son espace poral. La porosité chimique (hors EDL, donc) peut être significativement plus faible que la porosité physique, en fonction de l'épaisseur de la double couche et la taille du pore. On notera finalement que l'épaisseur de la double couche est prioritairement contrôlée par la salinité du liquide piégé : plus elle est importante, plus la double couche est fine. Les mécanismes associés aux variations chimiques des solutions porales sont multiples. En plus de la complexité du couplage entre ces mécanismes s'ajoutent les artefacts expérimentaux : par exemple, il est nécessaire d'empêcher l'évaporation des échantillons en utilisant, dans le cas de la centrifugation, des tubes fermés et en contrôlant la température des échantillons pour éviter la perturbation de la chimie des solutions porales. Mais d'autres aspects expérimentaux sont certainement à intégrer, comme les effets de dégazage de gaz dissous en fonction de la pression exercée (Dahlgren et al., 1997) ou encore d'impuretés de composition chimique de la matrice porale. Pour éviter ces problèmes liés à l'utilisation de solutions naturelles, il est nécessaire de calibrer une méthode en utilisant des solutions artificielles de concentration connues imbibant des échantillons « propres » et dont la surface totale, le spectre de pores, et la charge moyenne de surface soient bien connus.

### IV.3 Approche expérimentale : Presse à membrane et centrifugation

#### IV.3.1 Méthode d'extraction par pression

Elle consiste à appliquer à un échantillon poreux plus ou moins saturé une pression par l'intermédiaire d'un gaz. L'échantillon étant introduit dans une enceinte, toute phase liquide retenue dans les micropores se trouve affectée par la phase gazeuse portée à une certaine pression. La source de pression le plus souvent utilisée est l'air comprimé. Ce dernier présente cependant des inconvénients si les extractions d'eau sont faites en vue d'analyse chimique.

## **Chapitre IV : Interactions solides-solution à l'échelle du réseau poreux**

---

Afin d'éviter toute perturbation chimique pouvant provenir de l'oxygène ou du gaz carbonique de l'air, il est conseillé dans ce cas d'utiliser de l'azote (utilisé pour nos expériences). Cette méthode permet d'atteindre des pressions d'extraction supérieures à 100 bars. La porosité initiale de l'échantillon est pratiquement conservée.

Au cours de cette étude nous avons employé cette méthode en utilisant la technique de la presse à membrane.

### **IV.3.2 Description de la presse à membrane et principe de fonctionnement**

La presse à membrane utilisée provient de SOILMOISTURE Equipment Corp (Figure IV.4a). L'extracteur employé (Extracteur 100 bar modèle 1020) permet d'atteindre des pressions d'extraction de 100 bar (Figures IV.4b et c).

L'extracteur est constitué d'un corps cylindrique de 5 cm de haut et de diamètre intérieur de 25 cm (son volume utile est d'environ  $2450 \text{ cm}^3$ ), de deux plaques inférieure (socle de l'extracteur) et supérieure (couvercle de l'extracteur), d'une trame métallique (tamis de drainage) sur laquelle vient se poser la membrane cellulosique, d'une vanne d'exhaure (valve de purge), le tout maintenu solidement par 16 boulons pour résister à la pression exercée (100 bars). Entre le couvercle de l'extracteur et le corps cylindrique se trouve un joint torique en caoutchouc, qui s'insère dans une rainure de la paroi. Un joint torique similaire assure l'étanchéité de la liaison entre le cylindre et la trame métallique drainante. La connexion de pression à l'extracteur est assurée à l'aide d'un tuyau (flexible de liaison) en laiton chromé de type C (azote seulement), qui se connecte via l'entrée de gaz comprimé. La solution extraite est récoltée via une tubulure référencée HP (60"-152 cm) connectée à la tige de sortie.

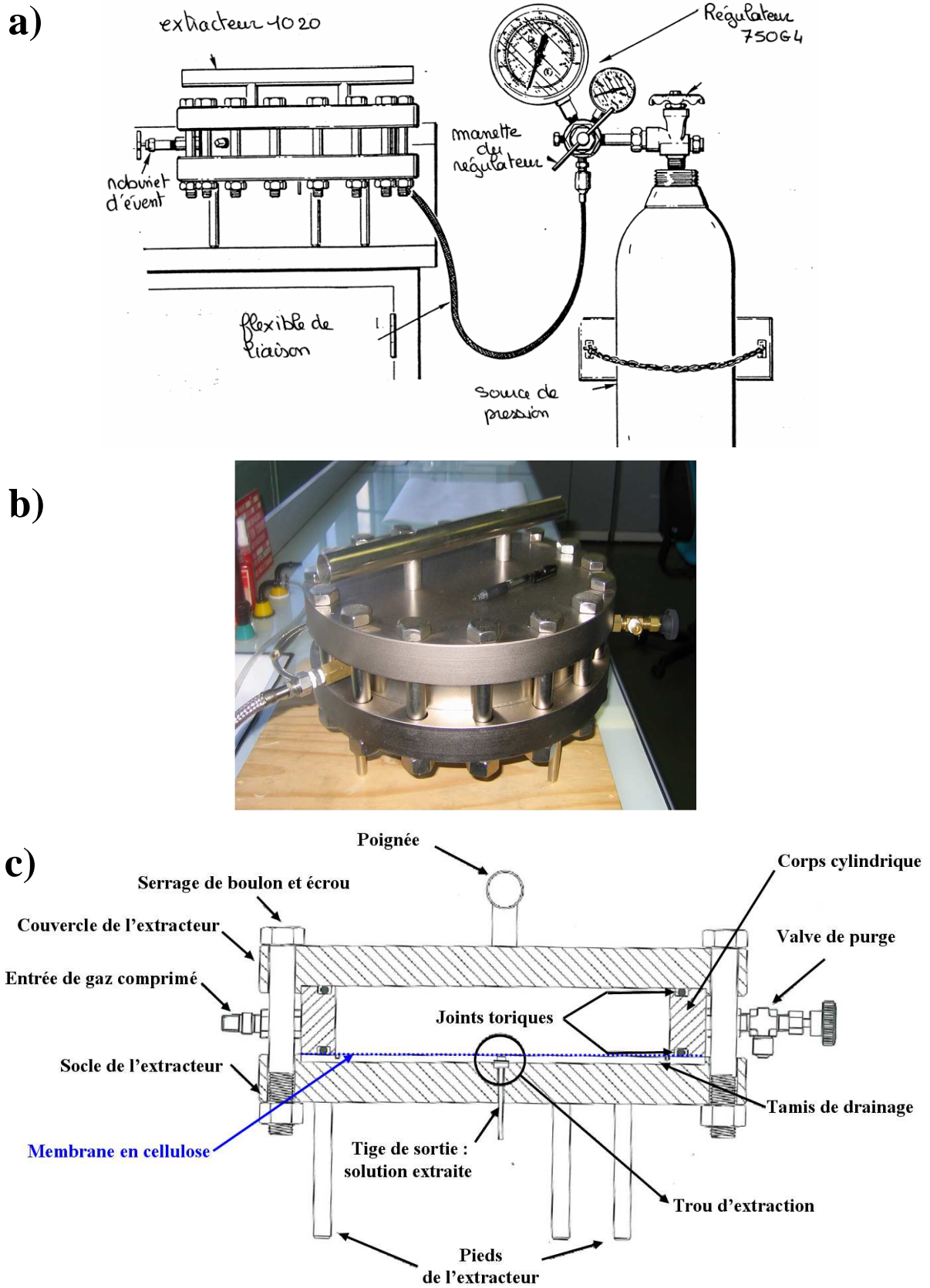


Figure IV.4. a) Schéma de la presse à membrane ; b) Photographie de l'extracteur utilisé ; c) Description des composants de l'extracteur.

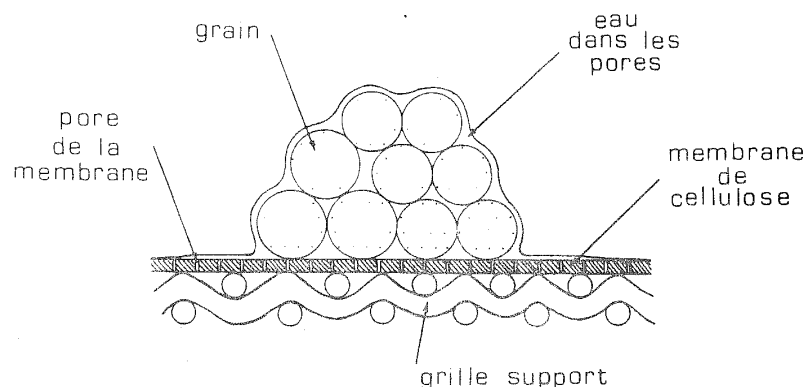
## Chapitre IV : Interactions solides-solution à l'échelle du réseau poreux

Une bouteille d'azote comprimé a été utilisée comme source de pression. Celle-ci est mesurée à l'aide d'un régulateur à deux manomètres : 0-250 bar (connecté à la bouteille d'azote) et 0-100 bar connecté à la presse, au niveau de l'extracteur.

Les membranes de cellulose utilisées (modèle Numéro 1041D12) sont faites de lames de cellulose régénérée ; elles présentent une épaisseur de 20  $\mu\text{m}$  et un rayon de pore de 2,4 nm. La pression d'air maximum qu'un milieu poreux (tel que la membrane) peut supporter lorsqu'il est imprégné d'eau avant de permettre le passage d'air à travers ses pores est déterminée en fonction du rayon des pores  $r$  par la relation de Laplace (éq. I.13). En considérant un angle de contact  $\theta$  nul et une tension de surface  $\gamma_{\text{eau-air}}$  d'eau égale à 72,74 mN/m (à 20°C), la pression d'air maximale que peut supporter la membrane (rayon de pore = 24 Å) avant de laisser passer l'air à travers ses pores est voisine de 600 bars. Ces membranes de cellulose doivent être manipulées délicatement afin d'éviter des froissements ou des craquelures qui risqueraient de causer par la suite le passage d'air au cours l'opération d'extraction, à des pressions inférieures à 100 bars.

Pour nos extractions, nous avons utilisé des membranes de cellulose saturées par trempage dans l'eau déminéralisée et minutieusement rincées tel qu'il est conseillé par le fabricant.

Dans une presse à membrane, la membrane est, jusqu'à une certaine pression (~600bars), perméable à l'eau et imperméable au gaz. On considère alors que les filets liquides sont continus au travers de l'échantillon et au travers de la membrane avec l'extérieur (via la tige de sortie, cf. figure IV.4 c), comme le montre la figure IV.5. Ceci signifie que la pression du liquide en sortie de presse à membrane est constante et égale à la pression atmosphérique (1 bar).



**Figure IV.5. Disposition des filets d'eau au travers de l'échantillon et au travers de la membrane de cellulose.**

## Chapitre IV : Interactions solides-solution à l'échelle du réseau poreux

---

Dans ces conditions et au départ de l'extraction tout le système (pâte à l'intérieur de l'extracteur) est à pression atmosphérique de 1 bar, car la pâte est saturée et comme mentionné ci-dessus, la solution est continue au travers de l'échantillon et au travers de la membrane et donc en contact avec l'atmosphère extérieure (via la tige de sortie cf. Figure IV.4 C). Après extraction de l'eau libre (surnageant de la pâte) et à mesure que la pression augmente, le liquide se réfugie dans les pores. Ainsi, les pores sont pleins de solution séparée du gaz par des ménisques. La courbure des ménisques permettant de supporter la différence de pression, entre la pression interne du liquide qui reste constante (égale ou légèrement inférieure à la pression atmosphérique) et la pression du gaz appliquée (qui augmente), change avec la pression appliquée et en fonction de la taille des pores (plus la pression augmente plus la taille des pores qui abritent la solution est petite). La différence de pression dans ces conditions (pour un pore sphérique) s'écrit selon la loi de Young Laplace entre la pression du gaz appliquée  $P_G$  et la pression constante ( $\sim 1$ bar) du liquide interne  $P_L$  :

$$\Delta P = P_G - P_L = \frac{2\gamma}{r} \quad \text{IV. 1}$$

Avec  $\gamma$  la tension de surface entre les deux phases liquide-air et  $r$  le rayon du pore. La surpression nécessaire pour chasser la solution des pores (sphériques), ayant un rayon supérieur à  $r$ , doit être supérieure ou égale à  $2 \gamma/r$ . A mesure que la pression d'extraction croît, la solution contenue dans les pores de plus en plus fins est chassée.

Le diamètre des pores (sphériques) atteints en fonction de la pression d'extraction  $P$  s'écrit (e.g. Dandurand et al., 1982 ; Mizele, 1984) :

$$d = \frac{4\gamma \cos \theta}{P} \quad \text{IV. 2}$$

avec  $\gamma$  la tension de surface entre les deux fluides,  $\theta$  l'angle de contact entre la solution et le solide (pour nos calculs nous avons considéré un angle de contact égale à 0).

## Chapitre IV : Interactions solides-solution à l'échelle du réseau poreux

### IV.3.3 Protocole expérimental

Au cours de cette étude nous avons repris les travaux précurseurs de [Dandurand et al. \(1982\)](#) sur la solubilité de la silice en fonction de la taille des pores.

Le principe expérimental consiste à préparer des pâtes de silice amorphe de différentes porosités (à l'état sec), qui seront par la suite soumises à l'extraction. Les solutions récoltées sont analysées chimiquement (spectrophotomètre UV-visible et chromatographie ionique) ce qui permet d'avoir le marquage chimique en fonction de la taille des pores d'où elles sont extraites.

#### IV.3.3.1 Caractérisation des matériaux étudiés : silices amorphes poudres

Les pâtes de silices sont préparées à base de silice amorphe poudre et une solution de mélange (sera expliquée ci-dessous). Avant de préparer ces pâtes nous avons tout d'abord procédé à la caractérisation de quelques propriétés physiques des poudres de silice amorphe utilisées. À défaut de trouver un même type de silice amorphe (un même fabricant) à différentes porosités, nous avons fait appel à différents fabricants. Les propriétés que nous avons mesurées (laboratoire LAME de l'IRSN) sur les poudres utilisées sont reportées sur le tableau IV.I.

Fournisseur	Référence	Surface Spécifique	Distribution porale (diamètre des pores)	Taille des grains (fournie par le fabricant)
ICN-Silica Biomedicals	ICN 100-200	402,5 m <sup>2</sup> /g	6 nm	100 à 200 μm
Grace Davison	<ul style="list-style-type: none"><li>• DAVISIL LC1 60-200</li><li>• DAVISIL LC2 60-200</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• 310,3 m<sup>2</sup>/g</li><li>• 299,5 m<sup>2</sup>/g</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• 15 nm</li><li>• 25 nm</li></ul>	60 à 200 μm
VWR (Prolabo)	Gel de silice CHAMELEON	589,2 m <sup>2</sup> /g	Non identifiée par l'appareil	1 à 3 mm

Tableau IV.1. Propriétés physiques des poudres de silice amorphe utilisées

## Chapitre IV : Interactions solides-solution à l'échelle du réseau poreux

---

La taille des grains des poudres de silice amorphe utilisées nous ont été fournies par les fabricants (la taille des grains a été vérifiée pour certaines poudres par granulométrie laser et donne les mêmes valeurs fournies). Les mesures de surface spécifique et distribution porale ont été réalisées par la méthode de BET (Appareil COULTER SA3100 ; adsorption d'azote). Les poudres ont été toutes séchées à 140°C pendant 2 h, avant d'être analysées.

Les pâtes préparées à base de silice amorphe de porosité égale à 25 nm ne seront pas présentées par la suite, car leurs extractions ne sont pas exploitables. Ceci est dû à des fuites (au niveau des joints toriques) qui se manifestent de façon systématique à 20 bar de pression d'extraction. Ces fuites peuvent être liées à un effet de granulométrie. Ces poudres montraient en effet une granulométrie plus fine. Les grains étant très fins, peuvent avoir gêné l'étanchéité de l'extracteur.

### IV.3.3.2 Conduite des essais : préparation des pâtes

Deux sortes de pâtes ont été étudiées au cours de nos expériences :

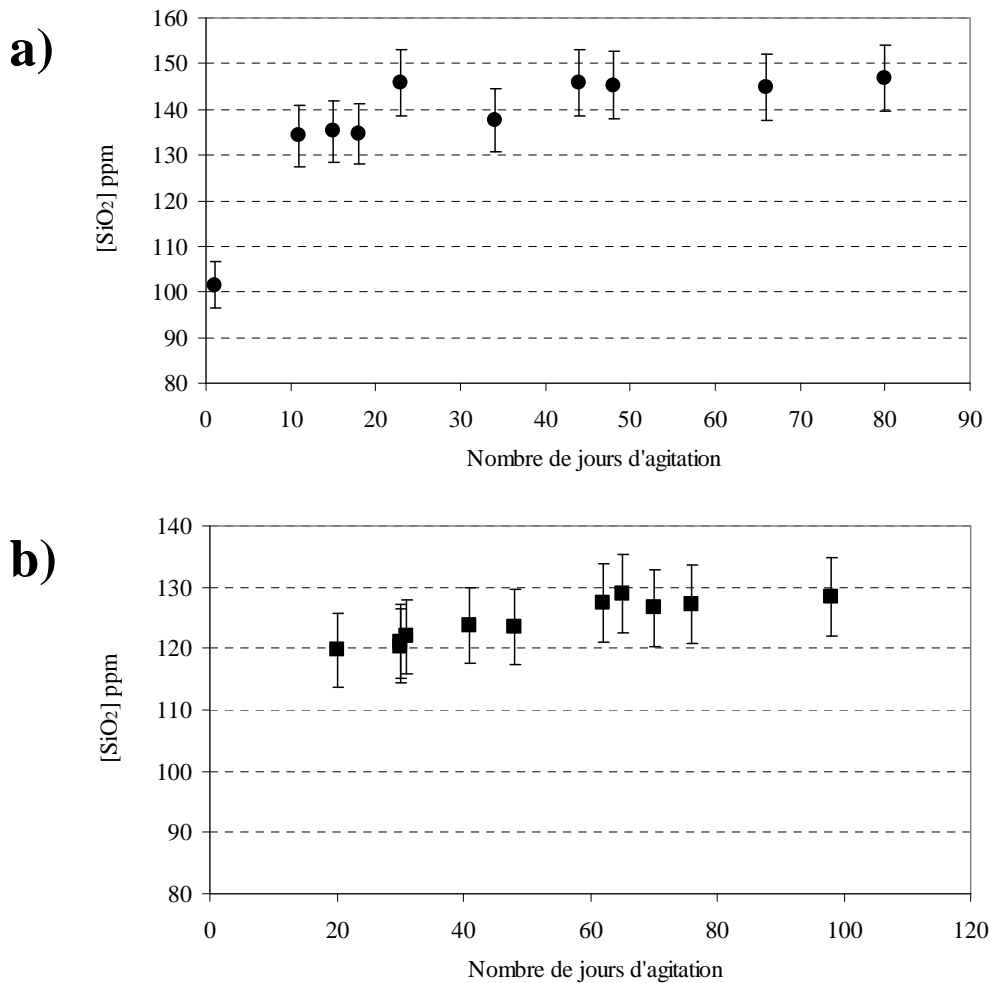
- des pâtes composées de poudre de silice amorphe et une solution saturée vis-à-vis de la silice : pâtes à l'équilibre vis-à-vis de la silice amorphe
- des pâtes constituées de mélange de silice amorphe en poudre et d'une solution de LiCl (à différentes concentrations) : ces pâtes ne sont pas à l'équilibre ni avec la silice amorphe ni avec le chlorure de lithium.

#### IV.3.3.2.1 Pâtes à l'équilibre vis-à-vis de la silice

Les pâtes à l'équilibre vis-à-vis de la silice sont préparées en deux étapes :

- i. on prépare dans un premier temps des solutions saturées en silice. Ces solutions sont préparées par agitation continue en turbulat, à partir de 150 g de silice amorphe (poudre) dans 1000 cm<sup>3</sup> d'eau déminéralisée. L'équilibre vis-à-vis de la silice est relativement long à atteindre, il est normalement reporté dans la littérature à 120 mg/kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> (Mizele, 1984). Cependant, dans notre cas d'étude on estime que l'équilibre est atteint lorsque la concentration mesurée de la solution atteint un plateau en fonction du temps (Figure IV.6).





**Figure IV.6. Equilibration des solutions de silice : a) solution préparée à partir de la silice amorphe CHAMELEON ; b) solution préparée à partir de la silice amorphe ICN 100-200.**

- ii. une fois l'équilibre atteint, les solutions sont mélangées avec des poudres de silice amorphe de différentes porosités pour préparer les pâtes. Une pâte est préparée avec 75% de solution saturée en silice et de 25% de poudre de silice amorphe (Mizele, 1984). La pâte ainsi constituée est homogénéisée par agitation en continu en turbulats. Un temps suffisant d'agitation est ainsi nécessaire pour que l'équilibre soit à nouveau atteint ; il est en moyenne de 20 jours. L'équilibre est vérifié de la même façon que pour les solutions de silice ; c'est-à-dire en analysant le surnageant des pâtes en fonction du temps, jusqu'à l'obtention d'un plateau. Cependant, la concentration d'équilibre atteinte est différente selon la pâte préparée. Pour les pâtes 6 nm et 15 nm (cf. tableau IV.2), les concentrations d'équilibre atteintes sont environ 122ppm. Cependant, pour les pâtes 6 nm bis et 15 nm bis (cf. tableau IV.2) les concentrations d'équilibre sont de l'ordre de 220 ppm. Cette forte concentration peut être liée à la

## Chapitre IV : Interactions solides-solution à l'échelle du réseau poreux

présence de micro- ou nano-colloïdes. Toutefois, ces concentrations ont été obtenues pour des solutions centrifugées (à 40000 tours/min) et filtrées (à 0,2  $\mu\text{m}$ ). Un effet à prendre en compte, mais qui n'a pas été considéré dans notre étude, est celui de la taille des grains sur la solubilité de la silice amorphe (Misra et al., 2009). Néanmoins, il ne suffirait pas à expliquer ces différences puisque les pâtes 6 nm et 15 nm sont conformes aux valeurs attendues. De plus, les grains sont tous de taille macroscopique (au moins 60  $\mu\text{m}$ ) pour lesquels on ne prévoit pas d'effet en termes de solubilité. Des compléments de caractérisation seraient à conduire sur ce point.

Au cours de notre étude deux solutions ont été préparées et quatre pâtes étudiées. Le tableau IV.2 récapitule les compositions des solutions et des pâtes étudiées.

	Compositions
Solution I	300 g de silice poudre CHAMELEON dans 2000 $\text{cm}^3$ d'eau déminéralisée
Solution II	300 g de silice ICN 100-200 dans 2000 $\text{cm}^3$ d'eau déminéralisée
Pâte 6 nm	300 g de la solution II + 100 g de la silice ICN 100-200
Pâte 15 nm	300 g de la solution II + 100 g de la silice DAVISIL LC1 60-200
Pâte 6 nm bis	300 g de la solution I + 100 g de la silice ICN 63-200
Pâte 15 nm bis	300 g de la solution I + 100 g de la silice DAVISIL LC1 60-200

**Tableau IV.2. Compositions des pâtes de silice amorphes étudiées**

Une fois les pâtes à l'équilibre, elles sont positionnées dans l'extracteur et la procédure d'extraction est mise en place. Les extractions sont réalisées à par paliers de pression croissante allant de 10 à 100 bars (10, 20, 40, 60, 80 et 100 bar). Chaque palier est maintenu jusqu'à ce que la solution cesse de s'écouler.

Les durées d'extraction sont variables suivant les pressions et suivant les pâtes. Elles varient généralement de 8 à 14 h pour les pressions à 10 bar et de 6 à 8 h pour les pressions supérieures à 10 bar. La durée totale d'une extraction est donc au maximum de 2,5 jours. On considère donc que, même si l'équilibre n'est pas parfaitement atteint dans la pâte, son effet

## Chapitre IV : Interactions solides-solution à l'échelle du réseau poreux

---

chimique serait d'augmenter la quantité de silice dissoute. Or nous verrons que l'effet de l'extraction est de diminuer les concentrations en silice : savoir si on est ou non à l'équilibre thermodynamique avant de commencer n'est donc pas important.

Les solutions extraites sont centrifugées à 40000 tours/min et filtrées ensuite à 0,2  $\mu\text{m}$ . La silice aqueuse dans les solutions est analysée à l'aide du spectrophotomètre UV-visible (SPECTRONIC INSTRUMENTS et le modèle GENESYS 5).

### *IV. 3.3.2.2 Pâtes à différentes concentrations en LiCl*

De la même manière que pour les pâtes à l'équilibre vis-à-vis de la silice, les pâtes à différentes concentrations en LiCl sont préparées en deux étapes :

- i. la première étape consiste à préparer des solutions de LiCl ayant différentes concentrations. les concentrations utilisées sont 179 mmol/l, 14 mmol/l et 0,7 mmol/l (la saturation du LiCl est à environ 19,5 mol/l à 20°C ([Cuisinier, 2002](#))). Cette variation de concentration a pour but d'étudier la sensibilité du signal mesuré par rapport à l'épaisseur de la couche diffuse, qui diminue lorsque la concentration de la solution augmente.
- ii. la pâte dans ce cas est composée de 75% de solution de LiCl et 25% de poudre de silice amorphe : aucun équilibre entre silice dissoute et silice amorphe poudre n'est donc attendu. La pâte ainsi constituée est homogénéisée par agitation continue pendant environ 20 jours.

Les pâtes ainsi préparées ne sont à l'équilibre, ni avec la silice ni avec les chlorures de lithium. La silice poudre n'est utilisée dans ce cas que pour constituer la matrice porale de la pâte.

Les solutions extraites centrifugées et filtrées sont analysées en LiCl à l'aide de la chromatographie ionique (METROHM, modèle Compact IC 861).

### **IV.3.3.3 Préparation de la membrane**

Les membranes de celluloses utilisées sont connues pour libérer de la silice dans les solutions qui les traversent. [Mizele \(1984\)](#) a fait remarquer que lorsque une eau déminéralisée percole à travers une membrane non traitée (à une pression de 1 bar), les solutions recueillies contiennent de la silice. Par contre, il a constaté que la libération de la silice n'est plus

## Chapitre IV : Interactions solides-solution à l'échelle du réseau poreux

---

décelable dans le cas d'une membrane ayant préalablement subi une imbibition (pendant ~ 24 h) dans l'eau déminéralisée suivie de rinçages successifs à l'eau froide.

Inversement, lorsqu'on fait percoler (à 1bar) une solution riche en silice à travers une membrane traitée ou non, celle-ci retient de la silice (jusqu'à 20 mg/kg<sub>H2O</sub> pour une solution ayant une concentration initiale supérieure à 100 mg/kg<sub>H2O</sub>). Cette rétention ne devient nulle qu'après un certains temps de percolation. Par ailleurs, il a été constaté que lorsque la membrane dûment rincée est mise en contact, pendant au moins 15 h, avec une solution de concentration en silice aussi voisine que possible à celle de la pâte à extraire, recueillie par percolation lente, celle-ci ne retient plus de silice.

Au cours de nos expériences toutes les membranes utilisées ont été, dans un premier temps imbibées (pendant ~ 24 h), puis rincées abondamment avec de l'eau déminéralisée. Ensuite et pour chaque essai, on a laissé la membrane (pendant près de 20 h) au contact d'une solution de concentration proche de celle du surnageant de la pâte. Cependant nous n'avons pas fait percoler cette solution d'imbibition par extraction après avoir constaté que cela les fragilisait pour la suite avec donc des fuites de pression au cours de l'extraction des pâtes.

Malgré le traitement que subissent les membranes celles-ci montrent souvent un comportement de rétention et de libération de la silice au cours des extractions (Figure IV.7). La rétention peut être très forte au départ de l'extraction (à 10 bar) : elle peut atteindre jusqu'à 20%. La rétention est suivie par une libération de la silice qui a été retenue, elle est donc toujours réversible, et ne devrait être corrigée que pour les faibles valeurs de pression d'extraction. A 100 bar, pression d'extraction qui nous intéresse particulièrement puisque l'effet en solubilité doit y être le plus fort (plus petit rayon de pores), elle ne dépasse pas 6%. Par contre, c'est un effet en rétention qui donne donc une image de baisse de solubilité : cela relativisera nos interprétations.

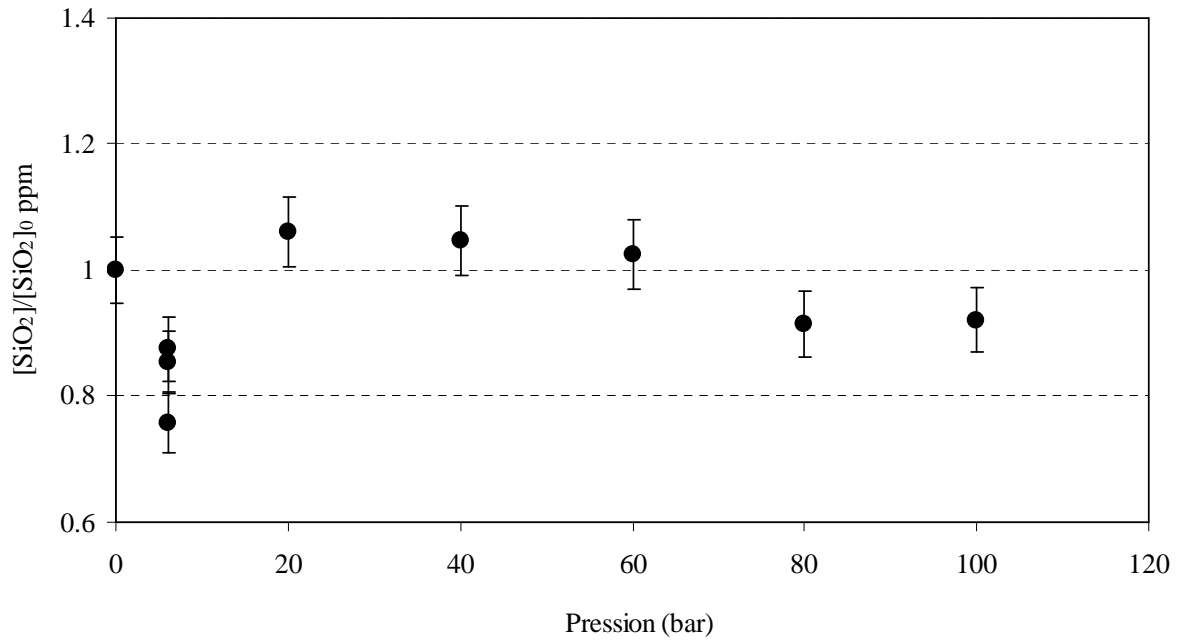


Figure IV.7. Variation de la teneur en silice, des solutions recueillies par percolation à travers la membrane de cellulose, en fonction de la pression d'extraction.

### IV.4 Résultats expérimentaux et premières pistes d'interprétation

#### IV.4.1 Variation de la teneur en silice des solutions extraites en fonction de la pression d'extraction : pâtes à l'équilibre vis-à-vis de la silice

##### IV.4.1.1 Résultats

Les résultats des extractions des pâtes de silice à l'équilibre vis-à-vis de la silice sont reportés sur la figure IV.8 (cf. Annexe IV.1 et 2 pour les données brutes) ; celle-ci regroupe les extractions de quatre pâtes ayant deux porosités différentes de 6 et 15 nm (tableau IV.2). Sur les figures IV.8a et b nous avons représenté les teneurs en silice des solutions extraites des pâtes en fonction de la pression d'extraction. Les figures IV.8c et d représentent les teneurs en silice normalisées à la teneur initiale en fonction de la pression d'extraction. La teneur initiale correspond à la concentration de la pâte juste avant l'extraction (c'est-à-dire à pression ambiante). Sur les graphiques de la figure IV.8 nous avons aussi indiqué le diamètre des pores équivalent à chaque palier de pression. Celui-ci est calculé en utilisant l'équation IV.2 (avec  $\gamma = 72,74$  mN/m et  $\cos \theta = 1$ ).

Nous interprétons la diminution brusque de la teneur en silice à 10 bars par la rétention de celle-ci par la membrane. On notera que la diminution enregistrée correspond bien aux valeurs de rétention mesurées avec la membrane cellulosique seule (comparer les figures IV.7 et IV.8). Pour affiner cette conclusion, la récolte des solutions extraites à ce palier de pression (10 bars) a été réalisée de manière fractionnée dans le temps. Le premier échantillon récolté montre une diminution de la teneur en silice (rétention), cependant pour les échantillons suivants, la teneur en silice commence à remonter, traduisant une libération de la silice retenue au départ, conformément au constat souligné par [Mizele \(1984\)](#). Sur les graphiques de la figure IV.8 on représente uniquement (pour le palier à 10bar) deux valeurs de teneur en silice, une faible teneur mesurée au début de la récolte, et une plus forte teneur mesurée à la fin de la récolte. La libération de la silice peut être observée même pour des solutions extraites à 20 bar. L'effet de la membrane (rétention puis libération) est donc supposé agir sur les solutions extraites à 10 et 20 bar.

## Chapitre IV : Interactions solides-solution à l'échelle du réseau poreux

Cependant, aux pressions supérieures à 20 bar, la teneur en silice des solutions extraites décroît lorsque la pression d'extraction augmente (Figure IV.8) ; et ce quelque soit la concentration initiale de la pâte. Cette diminution est de l'ordre de 20 à 74% à 100 bars selon la pâte extraite (tableau IV.3). Pour la pâte 6nm bis, nous n'avons pas récupéré de solution à 100 bar.

Pâte	$[\text{SiO}_2]/[\text{SiO}_2]_0 \times 100$ à 100bar
6nm	33%
15nm	74%
6nm bis	23% (à 80bar)
15nm bis	20%

**Tableau IV.3. Pourcentages de diminution des teneurs en silice en fonction des pâtes étudiées**

Cette diminution de la teneur en silice en fonction de la pression d'extraction ne peut pas s'expliquer seulement par une rétention de la membrane, si on s'en tient à nos tests précédents (maximum 6% à 100 bars). De plus, nous avons aussi remarqué que la membrane se sature à la fin de l'extraction à 10 bar.

Deux axes d'interprétation s'offrent à nous maintenant : rapporter cette diminution systématique à des écarts à l'équilibre dus à des conditions locales (hétérogénéité chimique, double couche électrochimique, autres ?), ou au contraire supposer qu'on extrait toujours des solutions qui caractérisent l'équilibre chimique poral. En considérant que les solutions extraites sont à l'équilibre avec la silice de la pâte dans les pores où elles sont logées, il s'ensuit que cette diminution de la teneur en silice correspond à une baisse de la solubilité de la silice amorphe avec la diminution de la taille des pores (augmentation de la pression d'extraction) d'où les solutions sont extraites.

La diminution de la teneur en silice en fonction de la pression d'extraction varie très significativement lorsqu'on utilise la pâte 15nm. Seule cette expérience a montré une telle diminution (jusqu'à  $[\text{SiO}_2]/[\text{SiO}_2]_0 = 0,4$ ) et nous n'avons pas identifié de points particuliers donnant des indices d'explication. Très clairement, cette pâte est similaire à la 15 nm bis, et sa solution d'imbibition (solution II, Tableau IV.2) est similaire à celle utilisée avec la pâte 6 nm. Or ces deux expériences ont respecté des rapports  $[\text{SiO}_2]/[\text{SiO}_2]_0$  jusqu'à 0,7-0,8 (tableau IV.3).

## Chapitre IV : Interactions solides-solution à l'échelle du réseau poreux

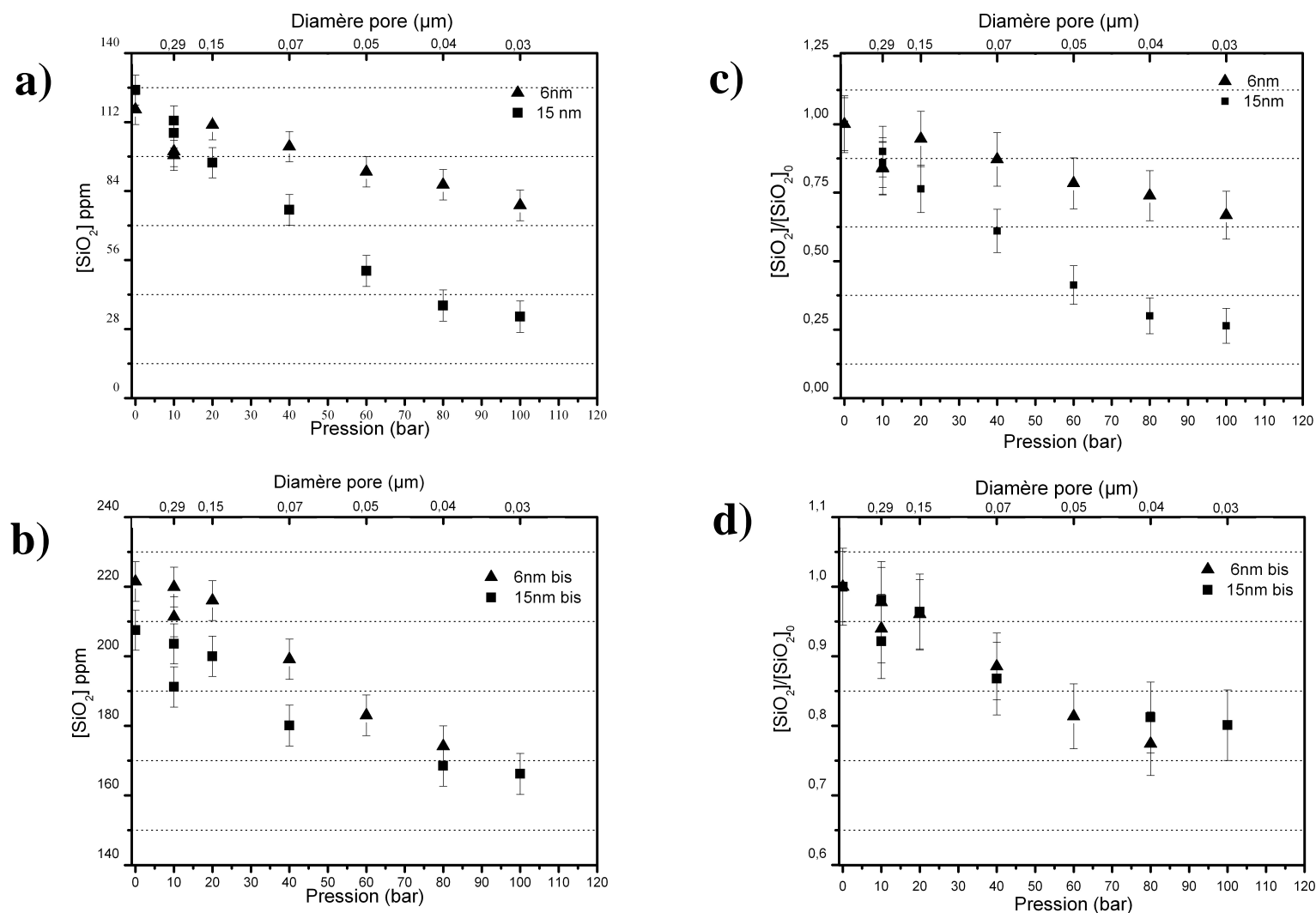


Figure IV.8. a) et b) Variations des teneurs en silice des solutions extraites, en fonction de la pression d'extraction, pour différentes pâtes. c) et d) variations des teneurs en silice normalisées aux teneurs initiales.



## Chapitre IV : Interactions solides-solution à l'échelle du réseau poreux

---

L'effet de la porosité de la poudre sèche sur les variations de la teneur en silice n'a pas été identifié de façon claire dans nos résultats. De plus, il est difficile de vérifier ce paramètre pour des silices amorphes qui ne sont pas synthétisées de la même façon (i.e. même fabriquant).

### IV.4.1.2 Interprétation

Les résultats expérimentaux exposés ci-dessus permettent de mettre en évidence que lorsqu'un milieu poreux, constitué de silice amorphe, imprégné d'une solution aqueuse saturée vis-à-vis de la silice (système à l'équilibre) est soumis à des extractions à pression croissante, la concentration en silice des solutions extraites diminue lorsque la pression d'extraction augmente. En supposant que les teneurs extraites caractérisent un état d'équilibre chimique dans chaque pore ( $IS = 1$  ;  $Q = K$ ), ces résultats signifient que la solubilité diminue avec la diminution de la taille des pores.

Ces résultats sont en accord avec les remarques d'Iler (1973, 1979) sur la forme concave des ménisques silice-eau, qui l'ont conduit à postuler une baisse de solubilité avec la concavité de plus en plus forte de pores de plus en plus petits (Figure IV.9).

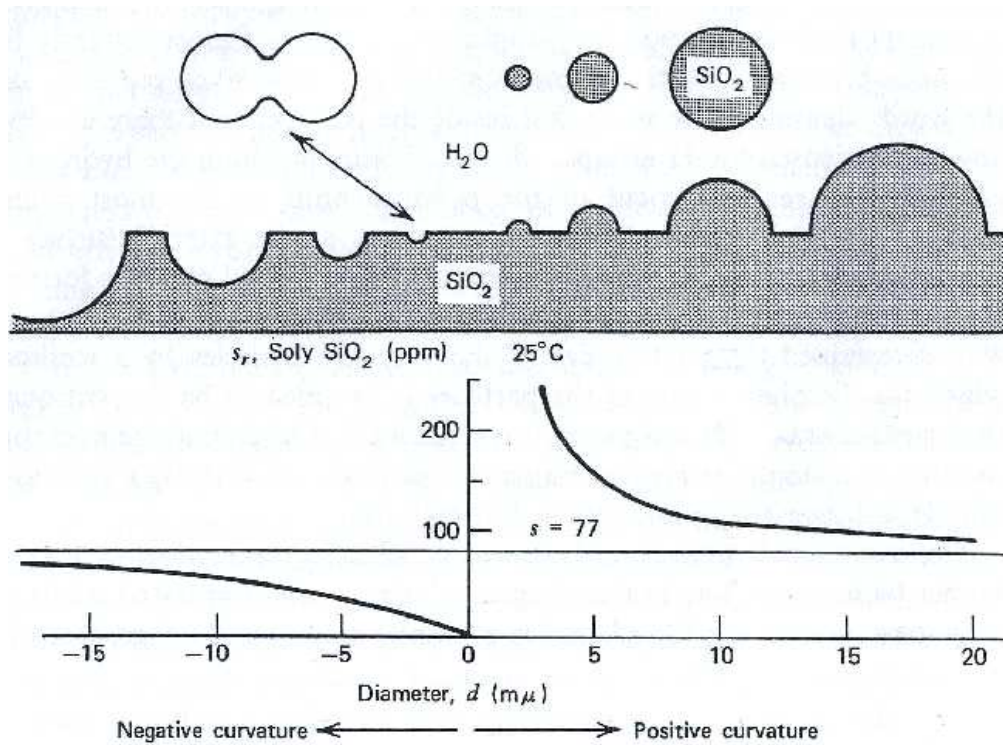


Figure IV.9. Evolution de la solubilité de la silice au niveau de rugosités de surface plus ou moins volumineuses ou à l'intérieur de pores plus ou moins fins (Iler, 1979).

C'est donc une approche où la taille (la géométrie) du pore est traduite en termes de courbure minérale. C'est d'autant plus facile à envisager quand on travaille sur la silice amorphe dont les tailles et les formes de pores sont connues pour être très « mobile » (Iler, 1979).

La variation de la constante de l'équilibre  $\text{SiO}_2(\text{solide}) \leftrightarrow \text{SiO}_2(\text{aqueux})$  dans ce contexte ne dépend pas de la pression de la solution logée dans le pore (à 1 bar) mais dépend de la pression du solide et s'écrit :

$$\ln \frac{Kp}{K^o} = -\frac{1}{RT} \left[ \int_1^{P_s} V_{\text{SiO}_2(\text{solide})} dP \right] \quad \text{IV. 3}$$

avec  $V_{\text{SiO}_2(\text{solide})}$  le volume molaire de la silice solide à l'équilibre avec la solution porale à 1 bar. R et T sont la constante des gaz parfait et la température.  $P_s$  correspond à la pression du solide. En se basant sur l'approche d'Iler (1979), la pression du solide  $P_s$  peut être estimée en appliquant la loi de Young-Laplace, qui décrit dans ce cas un état d'équilibre solide-liquide. Considérant le cas d'un pore en silice amorphe en équilibre avec une solution de silice, la loi de Young-Laplace s'écrit :

$$\Delta P = P_s - P_L = \gamma_{SL} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{IV. 4}$$

## Chapitre IV : Interactions solides-solution à l'échelle du réseau poreux

avec  $P_S$  la pression du solide,  $P_L$  la pression du liquide (égale à la pression atmosphérique de 1 bar),  $\gamma_{SL}$  la tension de surface solide-liquide et  $r_1$  et  $r_2$  les rayons principaux de courbure du solide.

Le calcul de la pression du solide peut être mené avec deux valeurs extrêmes de tension de surface solide-liquide données par [Iler \(1979\)](#) ( $133 \text{ mJ/m}^2 < \gamma_{SL} < 275 \text{ mJ/m}^2$ ).

Rayon pore cylindrique (nm)	62	34	18	12	10	8
Rayon pore sphérique (nm)	124	67	35	24	19	15
Pression solide (r cylindrique) (bars)	-31	-60	-115	-168	-219	-269
Pression solide (r sphérique) (bars)	-21	-40	-78	-115	-151	-186

**Tableau IV.4. Relation entre le rayon du pore et la pression du solide avec  $\gamma_{LV} = 72,74 \text{ mJ/m}^2$  et  $\gamma_{SL} = 133 \text{ mJ/m}^2$**

Dans le cas où les pores sont considérés cylindriques, l'équation IV.4 s'écrit en  $\gamma/r$ , tandis que dans le cas sphérique, l'équation s'écrit en  $2\gamma/r$ . Quoiqu'il en soit de ce point, on voit dans le tableau VI.4 que la pression du solide devient de plus en plus négative avec la diminution du rayon du pore.

Muni de cette pression, et à l'aide de l'équation IV.3, il est possible de regarder la conséquence sur la solubilité de la taille du pore (courbure du solide) (tableau VI.5). L'accord entre valeurs calculées et mesurées est très satisfaisant, d'autant plus que l'on sait que l'effet de la rétention est de nouveau actif à 100 bars (6 %).

Sur la figure IV.10 nous avons reporté les variations de la solubilité de la silice en fonction de la pression du solide, normalisée à celle de la solution libre, dans le cas mesuré et calculé. On remarque que les solubilités calculées (les deux droites en noir) en utilisant les deux valeurs extrêmes de tension de surface, encadrent bien nos résultats mesurés, à l'exception du cas de la pâte 15nm qui reste inexplicable. Nous avons aussi représenté le calcul de la variation de la solubilité en utilisant une valeur moyenne de la tension de surface ( $200 \text{ mJ/m}^2$ ) (la droite hachurée). Cette droite représente aussi bien nos valeurs mesurées que celles de [Dandurand et al., \(1982\)](#).

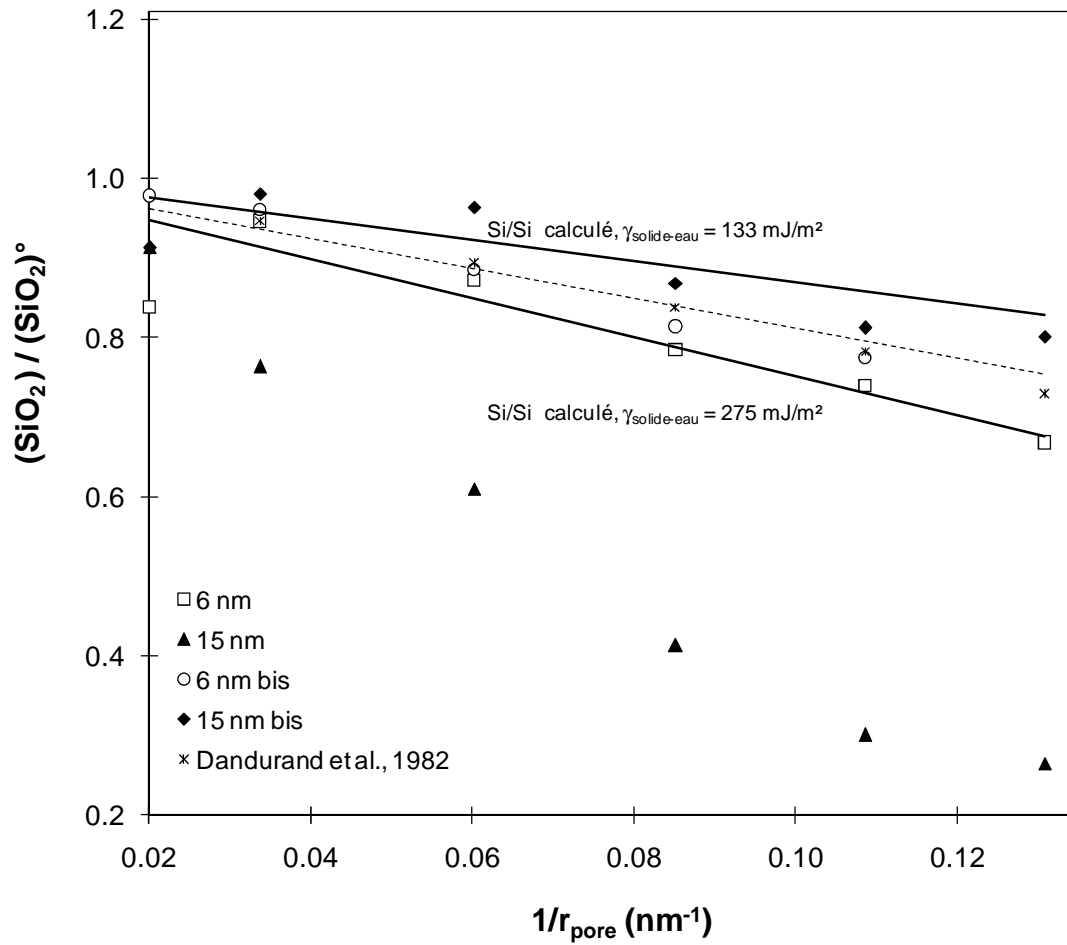


Figure IV.10. Variation des solubilités de la silice calculées pour différentes tensions de surfaces en fonction de la pression comparées à celles mesurées à partir des extractions des pâtes.

## Chapitre IV : Interactions solides-solution à l'échelle du réseau poreux

Rayon pore cylindrique (nm)			62	34	18	12	10	8
[SiO <sub>2</sub> ]/[SiO <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> calculé	Pore cylindrique	$\gamma_{SL} = 133$ mJ/m <sup>2</sup>	0,98	0,96	0,92	0,89	0,86	0,83
		$\gamma_{SL} = 200$ mJ/m <sup>2</sup>	0,97	0,94	0,88	0,84	0,79	0,76
		$\gamma_{SL} = 275$ mJ/m <sup>2</sup>	0,95	0,91	0,84	0,78	0,73	0,68
	Pore sphérique	$\gamma_{SL} = 133$ mJ/m <sup>2</sup>	0,99	0,98	0,96	0,94	0,92	0,91
[SiO <sub>2</sub> ]/[SiO <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> mesuré	Pâtes étudiées	6 nm	0,838	0,946	0,871	0,784	0,739	0,668
		15 nm	0,913	0,764	0,611	0,413	0,300	0,264
		6 nm bis	0,978	0,961	0,885	0,814	0,774	-
		15 nm bis	0,913	0,981	0,964	0,868	0,812	0,801

**Tableau IV.5. Concentrations relatives ([SiO<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = concentration initiale à la pression atmosphérique) en silice dissoute calculées et mesurées. Le calcul est fait en fonction du rayon de pore exprimé en pression du solide, pour différentes valeurs de  $\gamma_{SL}$ .**

### IV.4.2 Variation de la teneur en LiCl des solutions extraites en fonction de la taille des pores

#### IV.4.2.1 Interprétation

En parallèle des pâtes à l'équilibre avec de la silice, nous avons réalisé aussi des pâtes de silice dans des solutions présentant différentes teneurs en LiCl. Ces pâtes ne sont pas à l'équilibre vis-à-vis de la silice, ainsi la solubilité de la silice amorphe ne sera pas traitée dans ce cas. Les résultats du suivi des teneurs en  $\text{Li}^+$  et  $\text{Cl}^-$  des solutions extraites de la même pâte sont reportés sur la figure IV.11 (cf. Annexe IV.3 pour les données brutes). Vu l'influence de la nature de la silice sur le comportement chimique (voir précédent), nous nous sommes concentrés sur les résultats obtenus avec des pâtes préparées avec une même poudre de silice de 6nm de distribution porale. La figure IV.11a et b montrent, respectivement, les variations des concentrations en  $\text{Li}^+$  et  $\text{Cl}^-$  des solutions en fonction de la pression d'extraction et de la concentration initiale de la pâte. Les courbes marquées « pâtes 1, 2 et 3 » traduisent chacune cette variation dans le cas des essais menés sur trois pâtes ayant des concentrations initiales en LiCl, respectivement, de 179 mmol/l, 14 mmol/l et 0,7 mmol/l. Pour les extractions à 10 bar (récolte fractionnée) nous avons représenté sur la figure IV.11 les teneurs correspondant à la première et la dernière analyse de la récolte.

On remarque que les concentrations relatives décroissent avec l'augmentation de la pression d'extraction, et donc avec la diminution de la taille des pores d'où les solutions sont extraites. Cependant, la diminution des teneurs en  $\text{Li}^+$  et  $\text{Cl}^-$  dépend de la concentration de la solution. Les concentrations décroissent de façon d'autant plus importantes que la concentration initiale de la pâte est plus faible.

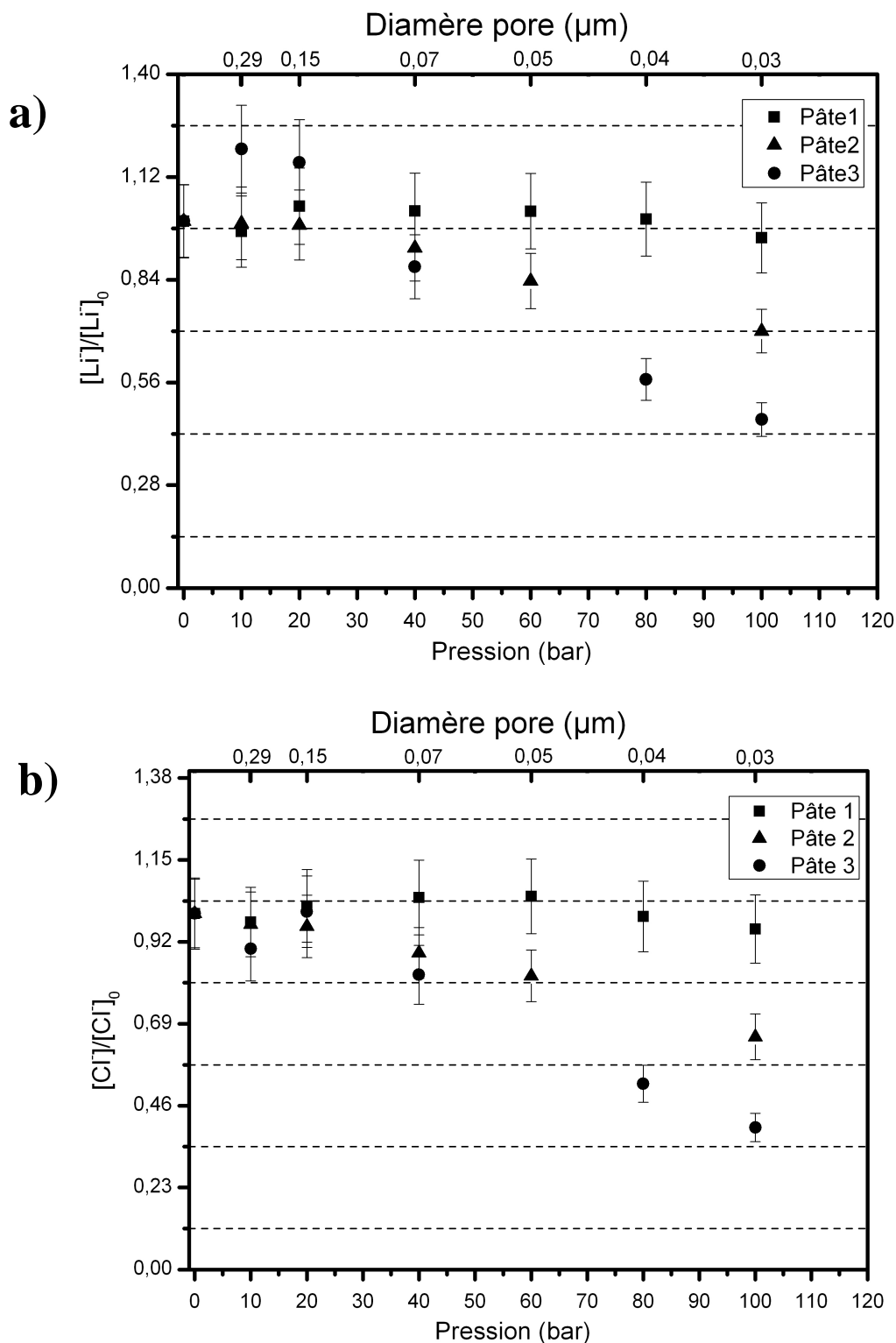
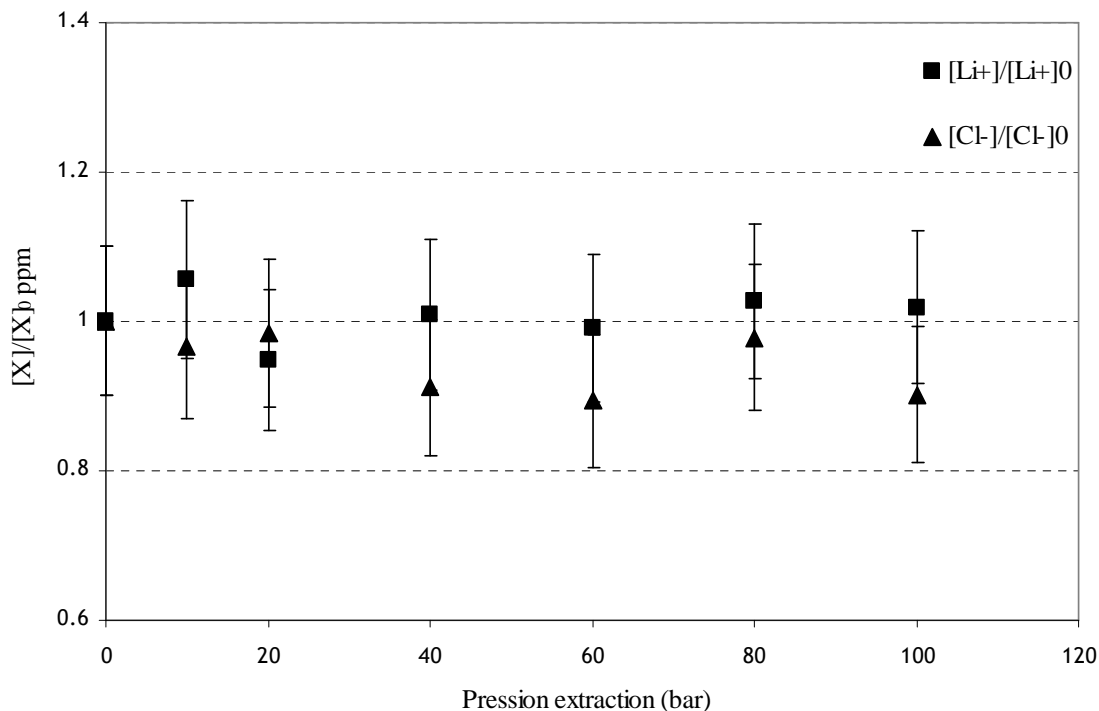


Figure IV.11. Variations des concentrations en a)  $Li^+$  et b)  $Cl^-$  des solutions extraites de la même pâte en fonction de la pression d'extraction (les concentrations sont normalisées à la concentration initiale de la pâte). Pâte 1, 2 et 3 correspondent à des concentrations initiales, respectivement, de 179 mmol/l, 14 mmol/l et 0,7 mmol/l

## Chapitre IV : Interactions solides-solution à l'échelle du réseau poreux

Dans ce cas aussi nous avons vérifié le comportement de la membrane vis-à-vis du LiCl (Figure IV.12). Cependant, nous n'avons pas remarqué de comportement discernable, à l'exception d'une légère libération du lithium au début de l'extraction et une légère rétention des chlorures au cours de l'extraction. La libération du lithium par la membrane peut d'ailleurs correspondre à l'augmentation de la teneur en Li observée au départ de l'extraction de certaines pâtes (e.g. pâte 1 Figure IV.11a). Cependant, la rétention des chlorures par celle-ci ne peut pas expliquer les diminutions des teneurs en  $\text{Cl}^-$  observées pour les pâtes. On peut considérer que l'effet de la membrane sur la variation des teneurs en LiCl est négligeable. Les membranes utilisées pour les extractions des pâtes de LiCl sont préparées de la même façon que dans le cas des pâtes à l'équilibre avec la silice ; c'est-à-dire imbibées et rincées avec de l'eau déminéralisée et pour les saturer en  $\text{Li}^+$  et  $\text{Cl}^-$  elles sont mises au contact d'une solution de concentration en LiCl proche de celle de la pâte. Bien entendu, chaque expérience est menée avec une membrane spécialement préparée.



**Figure IV.12. Variation des teneurs en  $\text{Li}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , des solutions recueillies par percolation à travers la membrane de cellulose, en fonction de la pression d'extraction.**



### IV.4.2.2 Interprétation

Contrairement au cas de la silice amorphe, on ne peut pas expliquer la diminution de la teneur en LiCl en fonction de la pression d'extraction par une diminution de la solubilité de LiCl avec la dimension des pores, puisque la pâte ne contient pas de LiCl solide. D'autre part, les concentrations initiales sont très éloignées de la saturation, qui est de l'ordre de 19,5mol/l à 20°C (Cuisinier, 2002) : il n'y a pas de précipitation possible.

Du point de vue de la charge de surface, la silice est caractérisée par un point de charge nulle au voisinage d'un pH = 2 : au dessus de ce pH les surfaces de silice sont chargées négativement, ce qui doit être notre cas.

La diminution de la teneur en lithium en fonction de l'augmentation de la pression peut alors être expliquée par son adsorption sur les surfaces de la silice chargées négativement : il contribue à la double couche électrochimique (Figure IV.13 a). La double couche occupe une partie de l'espace porale, ainsi son effet devient de plus en plus perceptible avec la diminution de la taille des pores (Figure VI.13 b). D'ailleurs, l'effet de diminution dépend de la teneur de la solution initiale en LiCl : plus elle est concentrée et moins la diminution en Li<sup>+</sup> est perceptible. Cela est cohérent avec la mise en place d'une double couche qui est d'autant plus mince que la concentration de la solution porale est élevée (Pâte 1 ; Figure IV.11).

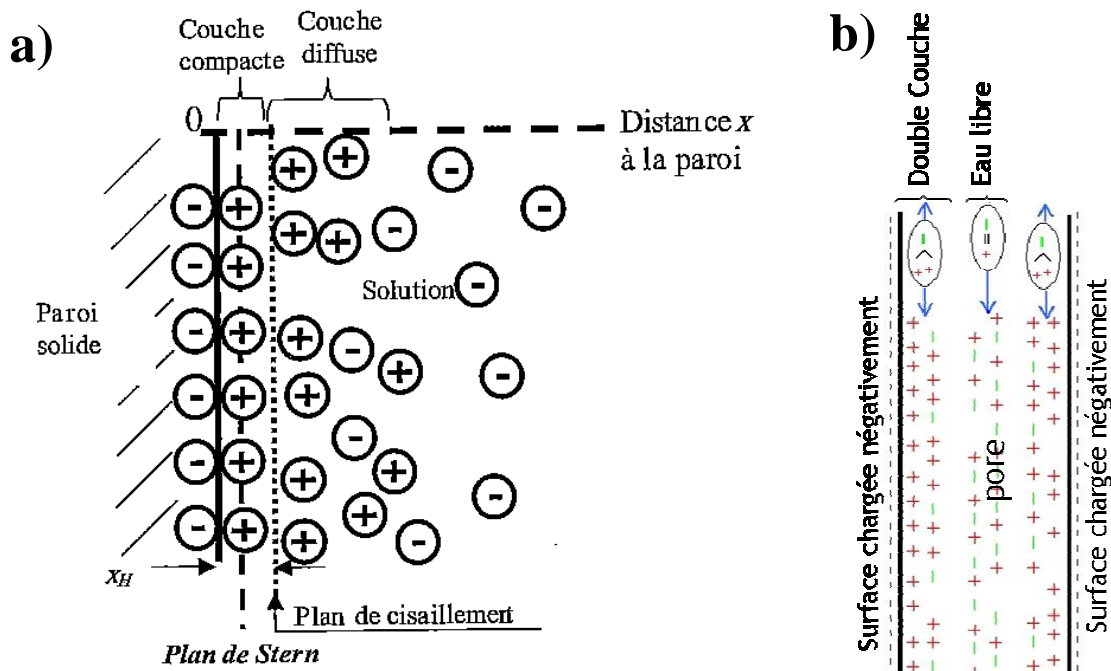


Figure IV.13. a) Modèle de la double couche d'après Stern (Lattes et al., 2006) ; b) Schéma représentatif de la mise en place d'une double couche à l'échelle du pore.

## Chapitre IV : Interactions solides-solution à l'échelle du réseau poreux

---

L'effet de la double couche, caractérisée par une adsorption cationique sur la surface chargée négativement et une exclusion anionique de cette même surface (figure IV.14), devrait se manifester par une augmentation de la concentration des chlorures à un moment ou l'autre de l'extraction. En effet, si le  $\text{Li}^+$  est retenu sur les surfaces, le  $\text{Cl}^-$  ne peut pas éviter d'être extrait. Mais, il faut faire attention et ne raisonner qu'à l'échelle d'un seul pore, indépendamment des autres. En effet, la presse à membrane n'extrait que la solution porale libre (et peut-être un peu de couche diffuse), car il a été montré (expériences de passage d'argiles) que ce n'est qu'au-delà de 60-70 MPa que la double couche est affectée. Or, cette solution porale libre est forcément électriquement neutre, donc la concentration en  $\text{Cl}^-$  y diminue logiquement pour suivre la valeur de  $\text{Li}^+$ , si on regarde un seul pore. Néanmoins, en bilan global, on a plus de  $\text{Li}^+$  que de  $\text{Cl}^-$  qui est entré dans les pores et cet excès doit bien se retrouver quelque part. Une première idée serait qu'il s'accumule dans le surnageant lors de l'imbibition, et on devrait donc trouver un excès de  $\text{Cl}^-$  lors des premières extractions : ce n'est pas le cas d'après la figure IV.11. L'hypothèse de la double couche ne rend donc pas compte des mesures de façon complètement satisfaisante.

Mais on doit ici souligner un inconvénient de notre protocole : l'absence de bilan de masse avant et après la phase d'extraction. Cela nous aurait certainement aidé à cadrer le débat de façon plus précise.

Pour aller plus loin, on s'est intéressé au profil chimique en  $\text{Na}^+$ , que nous avons mesuré alors que nous n'étions pas censés en observer. En effet, le LiCl utilisé est un produit NormaPur, avec moins de 0.05% d'impureté Na. Pourtant, nous avons retrouvé 10 mmol/l de  $\text{Na}^+$  (à 10 bars) dans nos solutions d'extraction. Cela pointe vers une source de chlorure (e.g. NaCl) extrinsèque à notre système qui pourrait bien gommer les effets dont on parlait juste précédemment, et fausser le raisonnement de cause à effet, direct que nous défendons.

Ce dernier fait jette un certain voile sur l'ensemble des conclusions que l'on peut tirer de cette expérience. Elle devra être reprise et discutée à la lumière de ce point précis avant de pouvoir trancher sur le contrôle par les pressions conjuguées du solide et de la solution occluse sur la chimie dissoute.

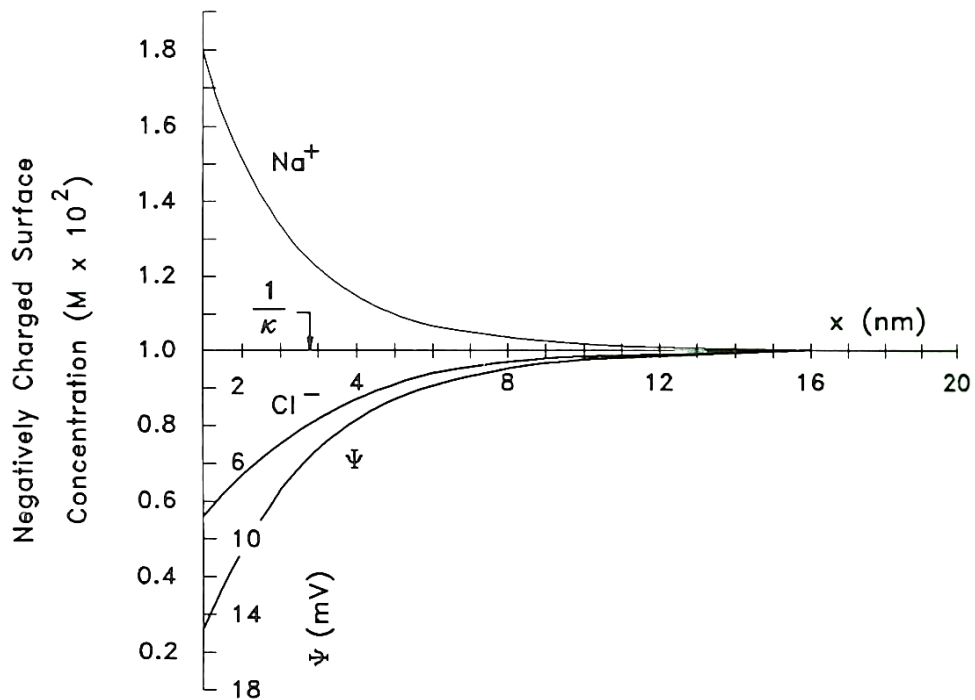


Figure IV.14. Distribution théorique de la concentration en ions et du potentiel électrique proche de la surface chargée (Morel et Hering, 1993).

### IV.5 Conclusion

L'utilisation de la presse à membrane nous a permis d'extraire les solutions porales, de façon séquentielle, dans le but d'avoir un traçage chimique en fonction de la géométrie de l'espace poral d'où ces solutions sont extraites. L'augmentation de la pression d'extraction permet d'extraire les solutions des pores de plus en plus fins.

Les solutions extraites des pâtes à l'équilibre vis-à-vis de la silice montrent une baisse de la teneur en silice avec la diminution de la taille des pores d'où elles sont extraites. Cette diminution de la teneur en silice peut correspondre à une baisse de la solubilité de celle-ci en fonction de la taille des pores d'où sont extraites les solutions. Ces pâtes sont initialement saturées vis-à-vis de la silice, cependant les solutions porales deviennent sursaturées, à composition chimique constante (effet de  $\log K$ , et non de composition) au fur et à mesure de l'extraction, et donc déposent leur silice excédentaire : la concentration en silice dissoute diminue. L'interprétation fournie est basée sur la géométrie des pores qui est traduite en terme

## Chapitre IV : Interactions solides-solution à l'échelle du réseau poreux

---

de courbure solide-liquide et donc en terme d'effet de la pression du solide sur la solubilité de la silice. Nos calculs de variation de la solubilité de silice, à partir de cette considération, encadrent bien les résultats expérimentaux de la solubilité mesurée en fonction de la taille porale, ce qui souligne l'effet de la pression du solide dans la géochimie porale et donc l'importance de préciser les contextes isobare/anisobare dans le cas d'un système capillaire.

Les essais menés en présence de LiCl montrent une diminution de la teneur en  $\text{Li}^+$  et  $\text{Cl}^-$  des solutions extraites de pores de plus en plus fins. Cette diminution ne peut s'expliquer, comme dans le cas de la silice, par une diminution de la solubilité de celui-ci, car les concentrations utilisées sont loin de la saturation. Nous avons tenté d'expliquer la diminution de la teneur en  $\text{Li}^+$  par un effet de la double couche (surfaces de silice des pâtes sont chargées négativement). Cet effet se traduit par une adsorption de cations ( $\text{Li}^+$ ) sur la surface, et donc une diminution de leur teneur en solution volumique, et une exclusion simultanée des anions ( $\text{Cl}^-$ ), avec donc une augmentation de leur teneur en solution volumique, ceci en raisonnant à l'échelle globale du matériau. Cependant, si on raisonne à l'échelle du pore, les solutions extraites des pores sont forcément électrochimiquement neutres et cela explique la diminution de la teneur en  $\text{Cl}^-$  qui suit celle de  $\text{Li}^+$ .

*Conclusion générale*  
*et perspectives*



## Conclusion générale et perspectives

---

Ce travail a été entrepris pour mieux comprendre les relations mécanistes qui lient les transitions de phase géochimique et les propriétés physicochimiques d'un milieu poreux hôte d'un système multiphasique. Notre cible principale est dans la sécurité environnementale de sites de stockage et, au terme de ce travail, on doit souligner que cette thèse ouvre une série de questions à traiter plutôt qu'elle ne donne une image exacte de ce qui se passe en milieu naturel. Les expériences menées ont consommé un temps beaucoup plus conséquent que prévu, et la recherche d'indices en milieu naturel de l'occurrence des phénomènes élémentaires observées n'a été menée que très ponctuellement, comme pour le cas de la micro-fissuration de la roche argileuse toarcienne étudiée par l'IRSN dans sa station expérimentale de Tournemire. Pourtant, et de façon un peu rapide, on peut dire que nous avons avancé en identifiant deux directions principales dans le couplage physique-chimie dans les matériaux poreux :

- Relation sels précipités-contrainte mécanique, avec la pression de cristallisation telle que la développent et la comprennent les chercheurs qui travaillent sur les pierres mises en œuvre. En effet, la précipitation des sulfates de sodium, à forte humidité relative (à l'échelle du pore) et à petite taille capillaire (à l'échelle du conduit), montre des morphologies représentant des conditions, décrites théoriquement par les auteurs dans le domaine de la mécanique des monuments historiques (e.g. [Scherer, 2004](#) ; [Steiger, 2005a](#)), comme étant favorables à la mise en place de pression de cristallisation. En ce qui concerne ce mécanisme, nos observations directes à l'échelle microscopique, ne font que de renforcer la théorie et les observations à grande échelle déjà existantes.

Mais aussi avec la traction capillaire qui est une nouvelle voie géomécanique de dégradation à explorer. La précipitation des chlorures de sodium à l'échelle du pore montre une forte interaction entre les cristaux cubiques et la paroi du pore au niveau des zones capillarisées. Cette interaction se manifeste par une déformation de la paroi du pore (membrane en polycarbonates) mettant ainsi le mécanisme de la traction capillaire en évidence. À l'inverse de la pression de cristallisation, la traction capillaire est un mécanisme beaucoup moins connu, même si, des observations relevées à grande échelle dans le domaine de sciences des sols sont en lien avec ce mécanisme (e.g. [Mosadegghi et al., 2006](#)).

- Relation entre transitions de phase et hétérogénéité du milieu. Il est clair que la topologie des pores est fortement diversifiée par la croissance de sels, tant en taille

## Conclusion générale et perspectives

---

possible d'espace poral, que dans les configurations géométriques dans cet espace. Ainsi, les expériences ci-dessus rappelées avec la croissance de cristaux cubiques dans un pore cylindrique montrent la genèse de précipités en coins, eux-mêmes à l'origine de capillarisation ultérieure de la solution. Egalement, les observations de la précipitation des chlorures de sodium à l'échelle du conduit ont montré la formation de bouchons de sels (NaCl) isolant parfaitement la solution et produisant ainsi un microsysteme fermé au sein du conduit.

Dans ces deux cas, ce sont les fonctions de transfert qui sont potentiellement les plus affectées par ces processus. Dans le cas de systèmes argileux qui peuvent présenter une grande variation des conditions physicochimiques (taille de pore, humidité relative, nature de la solution...) et qui sont aussi caractérisés par une topologie (i.e. en feuillets) favorable, il nous semble que cette thèse éclaire l'importance qu'il y a à reprendre les données de microfissuration pour les resituer par rapport aux conditions de développement de ponts, et donc de traction, capillaires.

L'intégrité matricielle dans les systèmes poreux représente un point important pour de nombreux domaines (qui en sont constitués), tels que les pierres mises en œuvre (génie civil), les sols ou encore le stockage profond. Les résultats récoltés au cours de cette étude, à l'échelle microscopique, ont mis en évidence la diversité potentielle des mécanismes, pas forcément exclusifs les uns des autres d'ailleurs, qui de ce fait complexifient l'interprétation par la multiplicité des effets et des causes.

Le deuxième axe de réflexion qu'offrent ces travaux pour la compréhension des milieux naturels est le lien entre les mécanismes précédents et l'état thermochimique de l'eau et des solides. Il nous semble avoir argumenté de façon convaincante sur la possibilité de générer de fortes capillarités dans des milieux microniques, spécialement par l'observation dans des microsystemes d'évènements de cavitation au sein de la solution occluse. Le processus de précipitation peut donc être responsable d'une hétérogénéisation de l'espace poral en modifiant à la fois les propriétés de transfert mais aussi les propriétés thermochimiques du système. La cavitation est un signe de retour à l'équilibre, précédé d'un long temps durant lequel l'interaction eau tensile-milieu hôte se fait au travers de propriétés thermochimiques différentes de celles usuellement considérées.

L'extraction des solutions porales et l'étude de leur variation chimique en fonction de la taille de pores (d'où elles sont extraites) a confirmé que la prise en compte explicite des



## Conclusion générale et perspectives

---

courbures (géométrie des pores) dans les systèmes poreux renouvelait notre compréhension. De plus, la technique de presse à membrane, malgré les multiples difficultés pratiques que nous avons du surmonter, représente une approche expérimentale assez unique pour intégrer la complexité topologique du réseau poral tout en préservant une approche la plus mécaniste possible des événements contrôlés par la taille des pores: on a là un moyen original de combiner l'échelle microscopique (pore et conduit) avec l'échelle macroscopique (réseau poral). La variation de la solubilité de la silice des solutions extraites en fonction de la taille des pores a été interprétée en termes de courbure minéral (géométrie du pore à paroi en silice amorphe) et donc en termes d'effet de pression du solide sur la solubilité. Ceci a mis en évidence l'effet que peut avoir la pression du solide dans un système capillaire. Néanmoins, la variation en chlorure de lithium des solutions extraites en fonction de la taille des pores souligne le fait que d'autres effets œuvrent dans ces contextes mais demandent à être complétés et approfondis.

Toutes ces observations nous mènent de façon convaincante à affirmer qu'il est tout simplement impossible d'ignorer l'état du liquide-solide dans les milieux poreux et de ne pas affiner notre compréhension des précipités secondaires, lorsque le milieu est le siège d'états multiphasiques solides-solution-air.

Le travail réalisé permet d'envisager un certain nombre de perspectives, depuis les perspectives de court terme, concernant l'amélioration des expériences réalisées, jusqu'à une prise de recul sur ce que serait l'évolution scientifique homogène d'un tel projet.

Dans un premier temps, il s'agirait de compléter les expériences à l'échelle du pore par une étude plus approfondie sur la pression de cristallisation dans le cas des sulfates de sodium. Certains filtres très abîmés ont peut-être subi cette contrainte (pression de cristallisation) et il s'agirait d'identifier ce point de façon claire. D'autre part, des protocoles donnant des pistes sur les raisons des comportements très différenciés entre les deux sels sont à établir. En deuxième viennent les expériences sur les conduits capillaires avec deux axes de travail:

- Identifier les phases cristallines des sulfates de sodium précipitées en fonction du diamètre capillaire, afin de mieux voir (expliquer) l'impact de la taille des capillaires sur les précipités formés.
- Assurer une continuité des observations, sans la moindre perturbation des systèmes, dans le but de suivre la concentration de précipitation en fonction du diamètre capillaire : un suivi du  $\log Q/K$  de la solution (à composition constante).

## Conclusion générale et perspectives

---

Enfin, le protocole expérimental de la troisième expérience a été à peine esquissé et cette technique de presse à membrane devra être utilisée de façon intensive avec un grand nombre de conditions expérimentales (spécialement la composition de la solution) pour réellement pouvoir conclure sur un certain nombre de questions posées au cours de cette thèse.

Au-delà de la simple continuité, il paraît utile de souligner combien l'approche par matériau analogues a été fructueuse durant cette thèse. L'analogie est toujours délicate à justifier mais il nous semble que nous avons réellement imagé des processus potentiellement critiques dans les milieux naturels, bien qu'aucun composant naturel n'ait été utilisé. Le point-clé de cette démarche est la simplicité expérimentale, c'est-à-dire d'étudier une relation de cause à effet vraiment directe et élémentaire. Cette démarche pourrait être étendue en s'intéressant à des matériaux similaires à ceux de la nanofluidique pour travailler dans des dimensions plus propices à des intensités capillaires élevées.

De façon non pas opposée mais symétrique à ce qui vient d'être dit, on pourrait utiliser les protocoles expérimentaux abordés au cours de cette étude comme outil d'observation directe de la géochimie capillaire, mais en matériaux naturels cette fois. En effet, il s'agit d'une méthodologie assez simpliste (matériaux utilisés simples), qui garde la possibilité de faire interagir les paramètres. Par exemple, à même humidité relative de contrôle (imposée dans le dessiccateur), les profils des humidités au sein des conduits (tubes capillaires) semblent dépendre de la dimension des capillaires. Il serait intéressant de garder cette même méthodologie mais en injectant au fur et à mesure la complexité du système naturel : faire précipiter dans les tubes capillaires et les pores des membranes des solutions ayant la même composition chimique que celle du milieu naturel (celles existantes par exemple dans les systèmes argileux étudiés dans le cadre du stockage profond).

La dernière grande perspective, tout à fait évidente, est de fonder les liens analogues ici argumentés à la réalité du terrain. Après ces observations à l'échelle microscopique, il semble essentiel de reprendre les observations récoltées sur le terrain (e.g. URLs du Mont terri et de Tournemire) afin d'étudier la cohérence entre prédictions et observations. Ce serait boucler la boucle qui part de l'observation de l'ubiquité des milieux non-saturés (multiphasiques) dans notre environnement, complètement naturels (sols) ou déjà anthropisés (laboratoire souterrain, stockage de CO<sub>2</sub>), va à la définition des lois physicochimiques déterministes qui règlent le comportement et donc la prédictivité de l'évolution de ces milieux, pour retourner observer la validité de ces prédictions.

## *Références bibliographiques*



### A

- Alvarenga A.D., Grimsditch M., and Bodnar R.J. (1993) Elastic properties of water under negative pressures. *J. Chem. Phys.* 98, 11, 8392-8396.
- Angell C.A. (1982) Les anomalies de l'eau. *La Recherche.* 15(133), 584-593.
- Ankley G. T. and Schubauer-Berigan M. K. (1994) Comparison of techniques for the isolation of sediment pore water for toxicity testing. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 27, 507–512
- Azcue J. M., Cheam V. and Lechner J. (1997) Effects of centrifugation speed on measurements of thallium in sediment pore water. *Int. J. Environ. Analytic. Chem.* 66, 61–70.

### B

- Baumgart T. (2002) Prediction of tensile stresses and volume change with hydraulic models. *Sustainable Land Management- Environment Protection- Volume 35.*
- Benavente D., Garcia del Cura M.A. et Ordonez S. (2003) Salt influence on evaporation from porous building rocks. *Construction and Building Materials* 17, 113-122.
- Benavente D., Garcia del Cura M.A, Garcia-Guinea J., Sanchez Moral S. et Ordonez S. (2004) Role of pore structure in salt crystallization in unsaturated porous stone. *J. Cryst. Growth* 260, 532-544.
- Benavente D., Garcia del Cura M.A., Fort. R., Ordonez S. (1999) Thermodynamic modelling of changes induced by salt pressure crystallization in porous media of stone. *Journal of Crystal Growth* 204, 168-178.
- Berest, P., Brouard, B. and Durup, J.G. (2001) Tightness tests in salt cavern-wells. *Oil & Gas*
- Bird, R.B., Stewart, W.E. & Lightfoot, E.N. 2002 *Transport Phenomena.* New-York : Wiley.
- Bruce, R. R., Luxmoore, R. J. (1986) Water retention : Field methods. In : Klute, A. (Ed.), *Methods of Soils Analysis : Part I. Physics and Mineralogy Methods.* Klute, A., Madison, Wisconsin, USA. American Society of Agronomy, Inc., Soil Science Society of America, Inc.
- Buckingham E. (1907) Studies on the movement of soil moisture. *US Depart. Agricult., Bur. Soils, Bull.* 38, 1-61.
- Bufflap S. E. and Allen H. E. (1995) Sediment pore water collection methods for trace metal analysis: a review. *Wat. Res.* 29, 165–177.

### C

- Carignan R., Rapin F. and Tessier A. (1985) Sediment porewater sampling for metal analysis: a comparison of techniques. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 2493–2497.
- Charola A.E., Pühringer J. and Steiger M. (2007) Gypsum: a review of its role in the deterioration of building materials. *Environ. Geol.* 52, 339-352.
- Chatterji S, Thaulow N. (1997) Unambiguous demonstration of destructive crystal growth pressure. *Cem Concr Res* 27, 811 – 6.
- Chauvet F. (2009) Effet des films liquides en évaporation. Thèse de Doctorat, Université Toulouse, Toulouse.
- Chienthavorn O. And Su-in P. (2006) Modified superheated water extraction of pesticides from spiked sediment and soil. *Anal. Bioanal. Chem.* 385, 83-89.
- Childs, E. C. (1947) The water table equipotentials and streamlines in drained land. *Soil Sci.* 63, 361-376.
- Christov C. (2000) Thermodynamic study of the Na-Cu-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodynamics* 32, 285–295.
- Christov C. and Møller N. (2004) A chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-Ca-OH-Cl-HSO<sub>4</sub>-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system to high concentration and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68(18), 3717–3739.
- Chubarov M.M. (1972) Feedind up of the ground water in a sand desert through an aeration zone. Publiée en russe par "Nedra". Référence citée dans Derjaguin B.V. (1989) Influence of the surface forces on the formation of structural peculiarities of the boundary layers of liquids and boundary phases. *Pure & appl. Chem.* 61, 1955-1958.
- Cini R., Loglio G. et Ficalbi A. (1972) Temperature dependence of the surface tension of water by the equilibrium ring method. *J. Colloid Interf. Sci.* 41(2), 287-297.
- Cochard H. (2005) La circulation de l'eau dans l'arbre : contraintes biophysiques et fonctionnelles. Conférence invitée, Ecole Normale Supérieure, Laboratoire de Physique Statistique, Décembre 2005. Hervé a mis en ligne sur son site web le diaporama de cette conférence (<http://herve.cochard.free.fr/talks.htm>).
- Correns C. W. (1949) Growth and dissolution of crystals under linear pressure, *Discuss. Faraday Soc.* 5, 267-271

## Références bibliographiques

---

- Correns CW and Steinborn W (1939) Über die Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft. *Zeitschrift für Kristallographie* A101, 117-135
- Coussy O. (2006) Deformation and stress from in-pore drying-induced crystallization of salt. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 54, 1517-1547.
- Cruziat P. et Tyree M.T. (1990) La montée de la sève dans les arbres. *La Recherche* 21, 406-414.
- crystallization pressure inside porous media. *Phys. Rev. Lett.* 94, 075503-1/075503-4.
- Cuisinier O. (2002) Comportement hydromécanique des sols gonflants compactés. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.

### D

- Dahlgren R. A., Percival H.J. et Parfitt R. L. (1997) Carbon Dioxide Degassing Effects on Soil Solutions Collected by Centrifugation. *Soil Science* 162(9), 648-655.
- Dandurand J. -L., Mizele J., Schott J., Bourgeat F., Valles V. and Tardy Y. (1982) Premiers résultats sur la solubilité de la silice amorphe dans les pores de petite taille. Variation du coefficient d'activité de la silice en fonction de l'activité de l'eau. *Sci. Géol. Bull.* 35, 71-79.
- de Boer R.B. (1977) On the thermodynamics of pressure solution - interaction between chemical and mechanical forces. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 249-256.
- Debenedetti P.G. (1996) *Metastable Liquids*. Princeton University Press, Princeton, New Jersey.
- Derjaguin B.V., Churaev N.V., Muller V.M. (1987) *Surface forces*. Consult. Bureau, Plenum Pub. Co., New York.
- Dregne H.E. (1976) *Soils in arid regions*. New York : American Elsevier.

### E

- Edmunds W. E. and Bath A. H. (1976) Centrifuge extraction and chemical analysis of interstitial waters. *Environ. Sci. Technol.* 10, 467-472.
- Eisenberg, D., Kauzmann, W. (1969) *The Structure and Properties of Water*. Oxford, New York.
- Emmanuel S. And Berkowitz B. (2007) Effects of pore-size controlled solubility on reactive transport in heterogeneous rock. *Geophys. Res. Lett.* 34, art. L06404.

## Références bibliographiques

---

Everett D. M. (1961) The thermodynamics of frost damage to porous solids. Transactions of the Faraday Society 57, 2205-2211

### F

Fernández, D. P., Goodwin, A. R. H., Lemmon, E. W., Levelt Sengers, J. M. H., Williams, R. C. (1997) J. Phys. Chem. Ref. Data. 26, 1135-1169.

Flatt R.J. (2002) Saly damage in porous materials: how high supersaturations are generated. J. Cryst. Growth 242, 435-454.

Folliard KJ, Sandberg P. (1994) Mechanism of concrete deterioration by sodium sulfate crystallization. In: Malhotra VM, editor. 3rd CANMET/ACI International conference on durability of concrete, Nice, France (SP-145). Detroit, MI7 American Concrete Institute. p. 933– 45.

Franks F. (2000) Water: 2nd Edition A matrix of life, Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Frayse N., Tomé H., and Petit L. (1999) Humidity effects on the stability of a sandpile. Eur. Phys. J. B, 11(4):615–619.

Fredlund D.G. and Rahardjo H. (1993) Soil mechanics for unsaturated soils. J. Wiley & Sons.

### G

Gauss, Karl Friedrich (1823) Theoria combinationis observationum erroribus minimis obnoxia (see explanations in <http://www.enpc.fr/HomePages/bouleau/confStat/ErreurStatUMLV.pdf>)

Gérard F., Ranger J., Ménétrier C. and Bonnaud P. (2003) Silicate weathering mechanisms determined using soil solutions held at high matric potential. Chem. Geol. 202, 443–460.

Ghezzehei T.A., Trautz R.C., Finsterle S., Cook P.J. et Ahlers C.F. (2004) Modeling Coupled Evaporation and Seepage in Ventilated Cavities. Vadose Zone Journal 3, 806-818.

Goudie AS (1993) Salt weathering simulation using a single-immersion technique. Earth Surf. Process. Landforms 18, 369-376.

Green J.L., Durben D.J., Wolf G.H. and Angell C.A. (1990) Water and solutions at negative pressure: Raman spectroscopic study to -80 Megapascals. Science 249, 649-652.

### H



## Références bibliographiques

---

Hagymassy J., Brunauer S. et Mikhail R.S. (1969) Pore structure analysis by water vapor adsorption. I. t-curves of water vapor. *J. Colloid Interf. Sci.* 29(3), 485-491.

Hasley T.C. and Levine A.J. (1998) How sandcastles fall. *Phys. Rev. Lett.* 80(14), 3141-3144.

Hime GH, Martinek RA, Backus LA, Marusin SL. (2001) Salt hydration distress observations-an unidentified or misidentified cause of concrete distress. *Concr Int* 10, 43-50.

### I

IAPWS, International Association for the Properties of Water and Steam (1994) IAPWS Release on Surface Tension of Ordinary Water Substance. Available at: <http://www.iapws.org/>.

Iler R. K. (1973) Colloidal silica. In *Surface and colloid science*, E. Matijevic (Ed.), vol. 6, J. Wiley & Sons, 1-100.

Iler R. K. (1979) *The chemistry of silica : solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*, Wiley, New York, 866 p.

Isaacs E. D., Shukla A., Platzman P. M, Hamann D. R., Barbiellini B., Tulk C. A. (2000) Compton scattering evidence for covalency of the hydrogen bond in ice. *J. Phys. Chem. Solids.* 61, 403-406.

Iwata S., Tabuchi T. et Warkentin B.P. (1995) *Soil-water interactions : mechanisms and applications*. Marcel Dekker, New York.

### J

Jänchen J., Bish D.L., Möhlmann D.T.F., Stach H., ZeoSys (2005) Experimental studies of the water sorption properties of Mars-Relevant porous minerals and sulfates. 36<sup>th</sup> Annual Lunar and Planetary Science Conference, in League City Texas, Abstract no. 1263 (XXXVI).

Johnson, J. W., Oelkers, E. H., Helgeson, H. C. (1992) SUPCRT92 : A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals gases and aqueous species from 1 to 5000 bars and 0° to 1000°C. *Comp.Geosci.* 18, 899-947.

Jouglet D., Poulet F., Milliken R.E., Mustard J.F., Bibring J.P., Langevin Y., Gondet B., et Gomez C. (2007) Hydration state of the Martian surface as seen by Mars Express

OMEGA: 1. Analysis of the 3  $\mu\text{m}$  hydration feature. *J. Geophys. Res.* 112, art. E08S06, 20 p.

### K

Keutsch F. N, Saykally R. J. (2001) Water clusters: Untangling the mysteries of the liquid, one molecule at a time, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 98, 10533-10540.

Kinniburgh, D. G and Miles D.L. (1983) Extraction and chemical analysis of interstitial water from soils and rocks. *Environ. Sci. Technol.* 17, 362–368.

Kiselev S.B. and Ely J.F. (2001) Curvature effect on the physical boundary of metastable states in liquids. *Physica A* 299, 357-370.

Kiselev, S. B. (1999) Kinetic boundary of metastable states in superheated and stretched liquids. *Physica A* 269, 252-298.

Klute, A. (1986) Water retention : Laboratory methods. In : Klute, A. (Ed.), *Methods of Soils Analysis : Part I. Physics and Mineralogy Methods.* Klute, A., Madison, Wisconsin, USA. American Society of Agronomy, Inc., Soil Science Society of America, Inc.

### L

La Iglesia A., Gonzalez V., Lopez-Acevedo V. et Viedma C. (1997) Salt crystallization in porous construction materials. I. Estimation of crystallization pressure. *J. Cryst. Growth* 177, 111-118.

Lassin A., Azaroual M., and Mercury L. (2005) Geochemistry of unsaturated soil systems: aqueous speciation and solubility of minerals and gases in capillary solutions. *Geochim.Cosmochim. Acta* 69, 22, 5187-5201.

Lassin, A., Azaroual, M. (2001) Thermodynamique de la zone non saturée en eau des systèmes géologiques. BRGM/RP-51306-FR, 1-138.

Lassin, A., Pinault, J.-L., Azaroual, M. (2003) Thermodynamique de la zone non saturée en eau des systèmes géologiques. BRGM/RP-52010-FR. 1-125.

Lattes C., Colin S., Geoffroy S. et Baldas L. (2006) Effets de la double couche électrique sur un écoulement de Poiseuille. *Houille Blanche* 3, 47-52.

## Références bibliographiques

---

- Li Z.-B., Li Y.-G., and Lu J.F. (1999) Surface tension model for concentrated electrolyte aqueous solutions by the Pitzer equation. *Ind. Eng. Chem. Res* 38, 1133-1139.
- Lide D.R. (Ed.) *Handbook of Chemistry and Physics*. 87th edition, CRC Press, Taylor & Francis, p. 6-194.
- Lopez-Acevedo V., Viedma C., Gonzalez V., La Iglesia A. (1997) "Salt crystallization in porous construction materials II. Mass transport and crystallization processes". *Journal of Crystal Growth* 182 103-110.

### M

- Massmann J., Uehara S.-I., Rejeb A., and Millard A. (2009) Investigation of desaturation in an old tunnel and new galleries at an argillaceous site. *Environ. Geol.* 57:1337–1345.
- Matray J.-M., Parneix J.-C., Tinseau E., Prêt D., Mayor J.-C. (2007b) Structural organization of porosity in the Opalinus Clay at the Mont Terri Rock Laboratory under saturated and unsaturated conditions. International meeting, September 17...>...18, Lille, France. *Clays in Natural & engineered barriers for radioactive waste confinement*. Book of abstracts, pp. 445-446.
- Matray J.-M., Savoye S., and Cabrera J. (2007a) Desaturation and structure relationships around drifts excavated in the well-compacted Tournemire's argillite (Aveyron, France). *Eng. Geology* 90, 1-16.
- Melrose J.C. (1968) Thermodynamic aspects of capillarity. *Ind. Eng. Chem.* 60(3), 53-70.
- Mercury L. and Tardy Y. (1997a) Negative pressure and thermodynamic properties of capillary water. *C. R. Acad. Sci. Paris* 324, 11, 863-873.
- Mercury L. and Tardy Y. (1997b) Physicochemical features of water in capillaries and fog water droplets. *C. R. Acad. Sci. Paris* 325, 12, 947-954.
- Mercury L. and Tardy Y. (2001) Negative pressure of stretched liquid water. *Geochemistry of soil capillaries*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 20, 3391-3408.
- Mercury, L. (2004) Gas solubilities in capillary water confined in finely dispersed systems. In *Encyclopedia of Surface and Colloid Science* ; Somasundara P. Ed.; Marcel Dekker, Inc. New York. 1, 1-14.
- Mercury L. and Tardy Y. (2004) Response to the Comment by J.V. Walther. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 2775–2780.

## Références bibliographiques

---

- Mercury L., Azaroual M., Zeyen H., and Tardy Y. (2003) Thermodynamic properties of solutions in metastable systems under negative or positive pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 1769–1785.
- Mercury L., Pinti D. L., and Zeyen H. (2004) The effect of the negative pressure of capillary water on atmospheric noble gas solubility in ground water and palaeotemperature reconstruction. *Earth & Planetary Sci. Lett.* 223, 147–161.
- Misra S.K., Dybowska A., Berhanu D., Boccaccini A.R., Luoma S.N., Plant J.A., and Valsami-Jones E. (2009) The solubility and reactivity study of silica nanoparticles. *Goldschmidt™2009 Conference "Challenges to Our Volatile Planet"*, June 21 - 26 in Davos, Switzerland.
- Mizele J. (1984) Etude de la solubilité de la silice amorphe dans un milieu microporeux imprégné d'eau et de solution salée. Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Morel F.M.M. et Hering J.G. (1993) Principles and applications of aquatic chemistry. J. Wiley & Sons.
- Mosaddeghi, M.R., Hajabbasi M.A., and Khademi H. (2006) Tensile strength of sand, palygorskite and calcium carbonate mixtures and interpretation with the effective stress theory. *Geoderma* 134, 160-170.
- Mullins C.E. and Panayiotopoulos K.P. (1984) The strength of unsaturated mixtures of sand and kaolin and the concept of effective stress. *J. Soil Sci.* 35, 459-468.

### O

- Or D. and Tuller M. (2000) Flow in unsaturated fractured porous media: Hydraulic conductivity of rough surfaces. *Water Resour. Res.* 36(5), 1165-1177.

### P

- Pauling L. (1948) *The Nature of the Chemical Bond*, 2nd ed. Cornell University Press, New York.
- Pettenati M. (2007) Mobilité chimique des polluants dans la zone non-saturée des sols. Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, Orsay.

## Références bibliographiques

---

- Pettenati M., Mercury L., and Azaroual M. (2008) Capillary geochemistry in non-saturated zone of soils. Water content and geochemical signatures. *Applied Geochem.* 23, 3799-3818.
- Punuru, A. R., Chowdhury, A. N., Kulshreshtha, N. P. and Gauri, K. L. (1990) Control of porosity on durability of limestone at the Great Sphinx, Egypt. *Environmental Geology and Water Science*, 15, 225±232.
- Putnis A. And Mauthe G. (2001) The effect of pore size on cementation in porous rocks. *Geofluids* 1, 37-41.

### R

- Rejeb A. and Cabrera J. (2004) DECOVALEX-THMC, Description for task C, Excavation Disturbed Zone (EDZ) in the argillaceous site (France). Technical report, Institute of Radioprotection and Nuclear safety (IRSN), France.
- Reynolds B. (1984) A simple method for the extraction of soil solution by high speed centrifugation. *Plant and Soil* 78, 437–440.
- Richard T., (2006) Etude infrarouge et isotopique de l'eau adsorbée et confinée. Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, Orsay.
- Richards L.A. (1928) The usefulness of capillary potential to soil moisture and plant investigators. *J. Agric. Res.* 37, 719-742.
- Richards P.L. and Kump L.R. (2003) Soil pore-water distributions and the temperature feedback of weathering in soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67(20), 3803-3815.
- Richet, P. (2000). Les bases physiques de la thermodynamique et applications à la chimie. Sciences Belin Sup.
- Rijniers L.A., Huinink H.P., Pel L., and Kopinga K. (2005) Experimental evidence of crystallization pressure inside porous media. *Phys. Rev. Lett.* 94, 075503-1/075503-4.
- Rimstidt, J.D., Cole, D.R., 1983. Geothermal mineralization, I. The mechanism of formation of the Beowawe, Nevada, siliceous Sinter Deposit. *Am. J. Sci.* 283, 861-875.
- Rodriguez-Navarro C. et Doehne E. (1999) Salt weathering : influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth Surf. Process. Landforms* 24, 191-209.

## Références bibliographiques

---

- Rodriguez-Navarro C., Doehne E., and Sebastian E. (2000) How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials. *Cement and Concrete Research* 30, 1527-1534.
- Rodriguez-Navarro C., Doehne E., Ginell W. and Sebastian E. (1996) Salt growth in capillary and porous media. In *Restoration of architectural heritage and building—*, Proc. of the 3rd Int. Congress, p. 509-514.
- Rodriguez-Navarro C., Linares-Fernandez L., Doehne E. et Sebastian E. (2002) Effects of ferrocyanide ions on NaCl crystallization in porous stone. *J. Cyst. Growth* 243, 503-516.
- Roedder E. (1967) Metastable superheated ice in liquid-water inclusions under high negative pressure. *Science* 155, 1413-1417.

## S

- Saager P. M., Sweerts J. P., and H.J. Ellermeijer (1990) A simple pore-water sampler for coarse, sandy sediments of low porosity. *Limnol. Oceanogr.* 35, 747–751.
- Salcedo-Díaz R., Ruiz-Femenia R., Kerkhof P.J.A.M. and Peters E.A.J.F. (2008) Velocity profiles and circulation in stefan-diffusion. *Chem. Eng. Sci.* 63(19), 4685–4693.
- Sanfeld A., Sefiane K., Benielli D., and Steinchen A. (1999) Does capillarity influence chemical reaction in drops and bubbles? A thermodynamic approach. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 86, 153-193.
- Scherer G.W. (1999) Crystallization in pores. *Cement Concrete Res.* 29, 1347-1358.
- Scherer G.W. (2004) Stress from crystallization of salt. *Cement Concrete Res.* 34, 1613-1624.
- Scholander P.F., Hammel H.T., Bradstreet E.D. et Hemmingsen E.A. (1965) Sap pressure in vascular plants. Negative hydrostatic pressure can be measured in plants. *Science* 148, 339-346.
- Sghaier-Ben Chiekh N. (2006) Evaporation en milieu poreux en présence de sel dissous. Influence des films liquides et des conditions de mouillabilité. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- Shahidzadeh-Bonn N., Rafai S., Bonn D. et Wegdam G. (2008) Salt crystallization during evaporation : impact of interfacial properties. *Langmuir* 24, 8599-8605.

## Références bibliographiques

---

- Shmulovich K.I., Mercury L., Thiéry R., Ramboz C. and El Mekki M. (2009) Experimental superheating of water and aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 2457-2470.
- Shock, E. L., Oelkers E. H., Johnson, J. W., Sverjensky, D. A., Helgeson, H. C. (1992) Calculation of the thermodynamic properties of aqueous species at high pressures and temperatures. Effective electrostatic radii, dissociation constants and standard partial molar properties to 1000°C and 5 kbar. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88, 803-826.
- Skripov V.P. (1974) *Metastable liquids*. J. Wiley & Sons, New York, and Israel program for scientific translations, Jerusalem, 272p.
- Skripov, V. P. (1980). Metastable states of water. superheating, supercooling and the boundary of thermodynamic stability. In "water and steam: their properties and current industrial application." Proc. of the 9<sup>th</sup> ICPWS. J. Straub and K. Scheffer (eds), Oxford, pergamon press. Oxford, 261-271.
- Smith R.M. (2006) Superheated water: the ultimate green solvent for separation science. *Anal. Bioanal. Chem.* 385,419-421.
- Span, R., Wagner, W. (2000) Das Software-Gruppenpaket zur Berechnung thermodynamischer Daten in Referenzqualität. Ruhr-Universität Bochum Report.
- Speedy R.J. (1982) Stability-limit conjecture. An interpretation of the properties of water. *J. Phys. Chem.* 86, 982-991.
- Sperling C.H.B. and Cooke R.U. (1985) Laboratory simulation of rock weathering by salt crystallization and hydration processes in hot, arid environment. *Earth Surface Processes and Landforms* 10, 541-555.
- Steeffel C.I. and Lichtner P.C. (1998) Multicomponent reactive transport in discrete fractures : Infiltration of hyperalkaline groundwater at Maqarin, Jordan, a natural analogue site. *J. Hydrol.* 209, 200-224.
- Steiger M. (2005a) "Crystal growth in porous materials-II: Influence of Crystal Size on the Crystallization Pressure". *Journal of Crystal Growth* 282 470-481.
- Steiger M. (2005b) "Crystal growth in porous materials-I: The crystallization pressure of large crystals". *Journal of Crystal Growth* 282 455-469.
- Steiger M. And Asmussen S. (2008) Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: the phase diagram  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and the generation of stress. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 4291-4306.

### T

- Tanger, J. C., Helgeson H. C. (1988) Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. *Am. J. Sci.* 288, 19-98.
- Tardy Y. (1993) *Pétrologie des latérites et des sols tropicaux*. Masson, Paris.
- Tardy, Y., Nahon, D., (1985) Geochemistry of laterites, stability of Al Goethite, Al-Hematite, and Fe<sup>3+</sup>-Kaolinite in bauxites and ferricretes: an approach to the mechanism of concretion formation. *Am. J. Sci.*, 285, 865-903.
- Tas N.R., Mela P., Kramer T., Berenschot J.W., and van den Berg A. (2003) Capillarity induced negative pressure of water plugs in nanochannels. *Nano Lett.* 3(11), 1537-1540.
- Thaulow N., Sahu S. (2004) Mechanism of Concrete Deterioration Due to Salt Crystallization. *Materials Characterization* 53 123-127.
- Tolman R.C. (1949) The effect of droplet size on surface tension. *J. Chem. Phys.* 17(3), 333-337.
- Trolard F. et Tardy Y. (1987) The stabilities of gibbsite, boehmite, aluminous goethites and aluminous hematites in bauxites, ferricretes and laterites as a function of water activity, temperature and particle size. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 945-957.
- Trolard F. et Tardy Y. (1989) A model of Fe<sup>3+</sup>-kaolinite, Al<sup>3+</sup>-goethite, Al<sup>3+</sup>-hematite equilibria in laterites. *Clay Miner.* 24, 1-21.
- Tsui N., Flatt R.J., and Scherer G.W. (2003) Crystallization damage by sodium sulfate. *J. Cultural Heritage* 4, 109-115.
- Tuller M. and Or D. (2003) Hydraulic functions for swelling soils: pore scale considerations. *J. Hydrol.* 272, 50-71.
- Tyree, M. T. and M. H. Zimmermann (2002) *Xylem Structure and the Ascent of Sap*, Springer.

### V

- Valès F., Nguyen Minh D., Gharbui H., and Rejeb A. (2004) Experimental study of the influence of the degree of saturation on physical and mechanical properties in Tournemire shale (France). *Applied Clay Sci.* 26, 197-207.



### W

- Wagner, W., Pruss, A. (2002) The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary substance for general and scientific use. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 31, 387-535.
- Wellman HW and Wilson AT (1965) Salt weathering, a neglected geological erosive agent in costal and arid environment. *Nature* 205, 1097-1098.
- Wellman HW and Wilson AT (1968) Salt weathering of fretting, in Fairbridge, RW. Eds, *The encyclopedia of geomorphology*, Stroudsburg, Pennsylvania, 968-970.
- Winger P. V., Lasier, P. J., Jackson. B. P. (1998) The influence of extraction procedure on ion concentrations in sediment pore water. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 35, 8–13.
- Winkler EM, Singer PC. (1972) Crystallization pressure of salts in stone and concrete. *Geol Soc Amer Bull* 83, 3509–14.

### X

- Xiao, C et Heyes, D. M. (2002) Cavitation in stretched liquids. *The Royal Society.* 458, 889-910.

### Y

- Yoshii N., Miura S., Okazaki S. (2001) A molecular dynamics study of dielectric constant of water from ambient to sub-and supercritical conditions using a fluctuating-charge potential model. *Chem. Phys. Lett.* 345, 195-200.

### Z

- Zheng Q., Durben D.J., Wolf G.H. and Angell C.A. (1991) Liquids at large negative pressures: water at the homogeneous nucleation limit. *Science* 254, 829-832.
- Zilberbrand M. (1997) A nonelectrical mechanism of ion exclusion in thin water films in finely dispersed media. *J. Colloid Interf. Sci.* 192, 471–474.
- Zilberbrand M. (1999) On equilibrium constants for aqueous geochemical reactions in water unsaturated soils and sediments. *Aquatic Geochem.* 5, 195-206.

## Références bibliographiques

---

*Listes figures, tableaux et équations*



## **Liste figures:**

### **Chapitre I : Chapitre I : Principes et lois fondamentaux**

Figure I.1. (A gauche) Représentation géométrique de la molécule d'eau. (A droite) représentation schématique de la densité électronique dans la molécule d'eau, elle est 10 fois plus importante autour de l'atome d'oxygène (en rouge) qu'autour des atomes d'hydrogène (en bleue).....	- 10 -
Figure I.2. Evolution des propriétés physiques de l'eau avec la force des liaisons hydrogène ( <a href="http://www1.lsbu.ac.uk/water/">http://www1.lsbu.ac.uk/water/</a> ).....	- 11 -
Figure I.3. Teneur en eau pondérale (a en g/g) dans la chabazite (zéolite) en fonction de la pression de vapeur (p en bars) et de la température (°K). Le trait vertical représente les conditions martiennes. (Jänchen et al., 2005). ....	- 15 -
Figure I.4. (A gauche) diagramme de phase PVT de l'eau (Eisenberg et Kauzmann, 1969). (A droite) diagramme de phase à 2 variables PT d'une substance pure.....	- 16 -
Figure I.5. Exemples d'équilibres mécaniques stable, métastable, instable et neutre. Les flèches blanches indiquent comment l'énergie change lorsqu'on fait varier la coordonnée x (Richet, 2000).....	- 18 -
Figure I.6. a) Extension du diagramme de phase de l'eau pure au domaine métastable (Shmulovich et al., 2009); b) deux trajets expérimentaux (décompression isotherme ou chauffage isobare) permettant d'avoir l'état surchauffé métastable de l'eau.....	- 20 -
Figure I.7. Energie de nucléation ( $\Delta\Omega^*$ ) en fonction du rayon de la cavité de nucléation ( $R_s$ : rayon de la sphère ; $R^*$ : rayon critique) (adaptée de Xiao et Heyes, 2002).....	- 21 -
Figure I.8. Diagramme de phase PT de l'eau liquide avec les spinodales thermodynamique et cinétique (Kiselev. 1999). ....	- 22 -
Figure I.9. Représentation graphique de la pression du liquide et de la vapeur en fonction du rayon de courbure de l'interface liquide-air, calculées à partir de la loi de Young-Laplace à 25°C (Pettenati et al., 2008). ....	- 24 -
Figure I.10. Pression interne de l'eau capillaire en fonction de l'humidité relative dans le domaine de l'eau liquide surchauffée métastable (Pettenati et al., 2008).....	- 26 -
Figure I.11. Représentation schématique des forces intermoléculaires au cœur et la surface d'un corps condensé. ....	- 27 -

## Listes des figures et des tableaux

---

Figure I.12. Tension de surface en fonction de la courbure ; à gauche d'une goutte de liquide dans l'air et à droite d'une bulle de vapeur dans du liquide avec deux formules. $\delta$ vaut 0,3 nm dans la formule de Melrose car c'est l'épaisseur d'une couche mono-moléculaire pour l'eau liquide (Hagymassy et al., 1969).....	- 28 -
Figure I.13. Représentation schématique d'une interface triple solide-liquide-gaz.....	- 29 -
Figure I.15. Isotherme d'adsorption-désorption sur un échantillon d'argilite du Mont Terri. Les isothermes sont un moyen simple de montrer la présence de l'eau sur et dans les solides même à très basse humidité relative.....	- 31 -
Figure I.16. a) films minces d'eau absorbée d'épaisseur h, recouvrement des interfaces solide-liquide et liquide-air ; b) : confinement de l'eau entre 2 solides, recouvrement des 2 films interfaciaux (interfaces solides liquides) en vis-à-vis, l'espacement entre les parois solide est inférieur à 2h (Richard, 2006). .....	- 32 -
Figure I.17. Représentation schématique de la capillarité : rayon et forme du ménisque air-eau capillaire et du ménisque air-eau dans les agrégats du sol (Mercury et al., 2004).....	- 34 -
Figure I.18. Relation entre le changement de la pression capillaire, l'humidité relative d'équilibre et le rayon de courbure du ménisque de l'eau capillaire (Mercury et al., 2004).-	36
-	
Figure I.19. a) Représentation de capillaires cylindriques en série, non connectés (Modifié de Iwata et al., 1995). b) Représentation de l'eau suspendue par analogie capillaire.....	- 37 -
Figure I.20. Schéma de la structure du logiciel THERMO-ZNS. Les cellules grisées représentent le noyau des codes informatiques existants utilisés pour construire THERMO-ZNS. Les lignes soulignées indiquent les unités modifiées à partir des codes préexistants (d'après Lassin et al., 2005). .....	- 42 -
Figure I.21. Constantes de Henry à 25°C en fonction de la pression vis-à-vis des constantes à 25°C, 0,1 MPa pour 7 gaz atmosphériques (Mercury et al., 2003).....	- 44 -
Figure I.22. Concrétion de l'hématite dans les pores fins et paragenèse gibbsite-goethite dans un grand pore (Tardy, 1993). .....	- 45 -
Figure I.23. Cristallisation des sulfates de sodium dans les pierres (Scherer, 2004) : (a) précipitation en surface, « efflorescence » et (b) précipitation à l'intérieur de la pierre, « subflorescence ». .....	- 48 -
Figure I.24. Précipitation de sel dans les tubes capillaires : a) et c) précipitation de la halite à l'interface solution-air du tube capillaire ; b) et d) précipitation de la mirabilite loin de l'interface solution-air (a et b : Benavente et al., 2004 ; c et d : Rodriguez et al., 1999).....	- 49 -

Figure I.25. Schéma représentatif de l'ascension capillaire et de l'évaporation au sein d'un matériau poreux au contact d'un sol humide. La remontée capillaire de l'eau dans ce matériau s'effectue avec une vitesse décroissante en fonction de la hauteur, alors que l'évaporation se produit avec une vitesse presque constante. A  $h = h_s$ , le flux de la remontée capillaire devient égal à celui de l'évaporation, au dessus l'eau s'évapore à l'intérieur du matériau provoquant ainsi la subfloreescence (Scherer, 2004). ..... - 51 -

Figure I.26. Influence du rayon de pore sur l'indice de saturation de la mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) et de la thénardite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) pour différentes concentrations (Benavente et al., 2004). ..... - 57 -

Figure I.27. Illustration schématique du confinement d'un cristal et pression qui s'exerce si le cristal continue de croître (modifiée d'après Steiger (2005a)). ..... - 61 -

## **Chapitre II : Interaction solides-solution à l'échelle du pore**

Figure II.1. Micrographie MEB montrant la géométrie ronde des pores percés au laser de la membrane référence (avant utilisation). ..... - 68 -

Figure II.2. Domaines de stabilité thermodynamique de deux phases solides, hydratée et anhydre, des sulfates de sodium en fonction de la température et de l'humidité relative calculés avec le code Thermo-ZNS (les propriétés thermodynamiques utilisées sont disponibles sur le site Thermodem : <http://thermoddem.brgm.fr/>). ..... - 69 -

Figure II.3. Diagramme de phases du système Na-Cl-SO<sub>4</sub> indiquant les domaines de stabilité de la halite et les différentes formes solides des sulfates de sodium (calculé en utilisant le formalisme de Pitzer et les propriétés thermodynamiques de Christov (2000) et Christov et Møller (2004)). ..... - 70 -

Figure II.4. Micrographies MEB (a, c et b) et MEBE (d) des précipités de chlorures de sodium : précipitation des cristaux cubiques de NaCl à humidité relative et diamètre poral différents; a) RH = 75% et  $\varnothing_{\text{pore}} = 10\mu\text{m}$  ; b) RH = 24% et  $\varnothing_{\text{pore}} = 10\mu\text{m}$  ; c) RH = 24% et  $\varnothing_{\text{pore}} = 5\mu\text{m}$  et d) RH = 75% et  $\varnothing_{\text{pore}} = 5\mu\text{m}$  ..... - 73 -

Figure II.5. Micrographies MEB des précipités de sulfates de sodium : a) précipité hydraté formé à 95% et  $\varnothing_{\text{pore}} = 5\mu\text{m}$  ; b) précipité anhydre formé à 24% et  $\varnothing_{\text{pore}} = 5\mu\text{m}$  ..... - 75 -

Figure II.6. a) Micrographie MEB montrant l'interaction entre le cristal cubique de NaCl et la paroi du pore ; b) Illustration schématique de la solution piégée entre le cristal cubique de NaCl et la paroi du pore (juste avant la précipitation). ..... - 77 -

Figure II.7. Courbure du ménisque entre les deux solides (cristaux de NaCl et de la paroi des pores). a) Paramètres géométriques de la loi de Young Laplace appliquée à cette courbure ; b)

---

Courbure du ménisque entre les deux solides (paroi du pore et cristal du NaCl) dans le plan- yz. ....	- 78 -
Figure II.8. Micrographie MEB montrant la précipitation de deux formes différentes de NaCl. Le solide 1 est précipité à partir de la solution volumique du pore et conduit à un scénario anisobare lorsque la solution au contact se capillarise (voire texte). Le solide 2 de forme courbe précipite directement de la solution capillarisée et conduit à un scénario isobare (cf. le texte).....	- 80 -
Figure II.9. Variation du rapport $K_p/K^\circ$ , pour la réaction de précipitation de NaCl, en fonction de la pression capillaire (ou pression interne du liquide), selon les contextes isobare et anisobare (cf. texte ; propriétés thermodynamiques de Christov, 2000 et Christov et Moller, 2004).....	- 82 -
Figure II.10. Micrographie MEB du précipité sulfate de sodium (formé à 95%), montrant des conditions favorables, la forme et l'interaction avec la paroi du pore, à la mise en place d'une potentielle pression de cristallisation. ....	- 85 -

### **Chapitre III : Interaction solides-solution à l'échelle du conduit**

Figure III.1. Précipitation des sulfates de sodium dans les tubes capillaires à 24% d'humidité relative : a) $\emptyset$ capillaire = 20 $\mu$ m (Lumière Naturelle) ; b) $\emptyset$ capillaire = 10 $\mu$ m (Lumière polarisée) ; c) $\emptyset$ capillaire = 20 $\mu$ m (Lumière polarisée).....	- 98 -
Figure III.2. Précipitation de chlorure de sodium dans les tubes capillaires à 24% HR (Lumière naturelle) : a) $\emptyset$ capillaire = 10 $\mu$ m ; b) $\emptyset$ capillaire = 100 $\mu$ m ; c) $\emptyset$ capillaire = 180 $\mu$ m ; d) $\emptyset$ capillaire = 75 $\mu$ m.....	- 99 -
Figure III.3. Précipitation en forme massive, à l'interface solution/air, des chlorures de sodium (à 24% HR et 20°C) : a) cristal cubique à l'interface sol/air, $\emptyset$ capillaire = 75 $\mu$ m ; les autres présentent la forme massive final du précipité b) $\emptyset$ capillaire = 75 $\mu$ m, c) $\emptyset$ capillaire = 180 $\mu$ m, d) $\emptyset$ capillaire = 75 $\mu$ m, e) $\emptyset$ capillaire = 100 $\mu$ m .....	- 100 -
Figure III.4. Précipitation de différentes tailles de cristaux des sulfates de sodium en fonction du diamètre capillaire (à 24% HR et 20°C) :a) $\emptyset$ capillaire = 80 $\mu$ m, b) $\emptyset$ capillaire = 75 $\mu$ m, c) $\emptyset$ capillaire = 180 $\mu$ m, d) $\emptyset$ capillaire = 20 $\mu$ m, e) $\emptyset$ capillaire = 10 $\mu$ m, f) $\emptyset$ capillaire = 5 $\mu$ m. ....	- 101 -
Figure III.5. Précipitation de cristaux losangiques de sulfates de sodium dans les tubes capillaires (à 24% HR et 20°C) : a) $\emptyset$ capillaire = 180 $\mu$ m, b) $\emptyset$ capillaire = 75 $\mu$ m, c) $\emptyset$ capillaire = 10 $\mu$ m, d) $\emptyset$ capillaire = 180 $\mu$ m, e) $\emptyset$ capillaire = 20 $\mu$ m, f) $\emptyset$ capillaire = 20 $\mu$ m ...	- 102 -



## Listes des figures et des tableaux

---

- Figure III.6. Précipitation des sulfates de sodium dans la boîte de Pétri (à 24% HR, 20°C)..... - 103 -
- Figure III.7. Précipitation de chlorure de sodium dans la boîte de Pétri (à 24% HR et 20°C). . - 104 -
- Figure III.8. Représentation graphique du retrait du ménisque (processus d'évaporation) exprimé en  $V/d^2$  (mm) en fonction de la racine du temps : a) pour la solution de chlorure de sodium NaCl ; b) solution de sulfate de sodium Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et c) pour l'eau pure. La corrélation linéaire des points, ceci quelques soit la nature de la solution ou bien le diamètre capillaire, correspond à une validation de la loi de Stefan. Cette dernière est valable lorsque le processus d'évaporation est contrôlé par un comportement purement diffusif. ....- 108 -
- Figure III.9. Courbes d'évaporation des sulfates de sodium pour chaque diamètre capillaire ... - 111 -
- Figure III.10. Débits d'évaporation pour chaque diamètre capillaire en fonction de la nature de la solution et des paliers de temps de l'expérience .....- 112 -
- Figure III.11. Suivi des concentrations de la solution des sulfates de sodium pour chaque diamètre capillaire au cours du temps ; les points entourés en rouge représentent les dernières concentrations mesurées avant la précipitation .....- 116 -
- Figure III.12. Précipités de sulfate de sodium montrant des facettes favorables à la production de la pression de cristallisation, en lumière polarisée (à 24% HR et 20°C) : a)  $\varnothing_{\text{capillaire}} = 20\mu\text{m}$  ; b)  $\varnothing_{\text{capillaire}} = 10\mu\text{m}$ .....- 117 -
- Figure III.13. Précipitation du NaCl à l'interface des deux côtés de la solution (à 24% et 20°C) : a) le système Halite-Solution-Halite n'as pas évolué (diamètre capillaire =50 $\mu\text{m}$ ) ; b) le système Halite-Solution-Halite a évolué en montrant l'apparition d'une bulle (diamètre capillaire =75 $\mu\text{m}$ ). ....- 119 -
- Figure III.14. Précipitation des chlorures de sodium à l'interface de la solution sous forme de bouchons avec l'apparition de la bulle : a) et b) observations récoltées en littérature a) Rodriguez et al., 1999 et b) Rodriguez., 1996 ; c),d),e) et f) représentent nos observations (à 24% et 20°C), c)  $\varnothing_{\text{capillaire}} = 100\mu\text{m}$  , d)  $\varnothing_{\text{capillaire}} = 80\mu\text{m}$  , e) et f)  $\varnothing_{\text{capillaire}} = 75\mu\text{m}$ ... - 121 -
- Figure III.15. Précipités de chlorures de sodium (Sghaier-Ben Chiekh, 2006) : a) en forme cubique sur une plaque en verre, b) en forme « Chou fleur », c) est la micrographie ESEM des cristaux cubiques de la halite et d) la micrographie ESEM des cristaux de la halite en forme de chou-fleur .....- 123 -

Figure III.16. Apparition de la bulle d'air dans la solution piégée entre les bouchons de NaCl (précipitation à 24% et 20°C) : a)  $\varnothing$ capillaire = 75 $\mu$ m ; b)  $\varnothing$ capillaire = 80 $\mu$ m ; c)  $\varnothing$ capillaire = 100 $\mu$ m. ....- 124 -

Figure III.17. Représentation schématique des microsystemes halite-solution-halite : a) avant l'apparition de la bulle et b) après l'apparition de la bulle.....- 124 -

Figure III.18. Anatomie du système conducteur des arbres, vaisseau et ponctuation (Cochard, 2005).....- 129 -

**Chapitre IV : Interactions solides-solution à l'échelle du réseau poreux**

Figure IV.1. Concentrations en fonction du pourcentage de liquide extrait, ce qui correspond à une diminution de la taille des pores de confinement (Edmunds et Bath, 1976). ....- 136 -

Figure IV.2. Représentation graphique des données de concentration en TI en fonction de la vitesse de centrifugation d'Azcue et al. (1997). Chaque courbe correspond à une profondeur de sédiment donnée (indiquée en cm). ....- 137 -

Figure IV.3. variation de solubilité de sels solubles dans des nucleosils de différentes tailles nanométriques : a) pour une solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ; b) pour une solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Rijniers et al., 2005).....- 138 -

Figure IV.4. a) Schéma de la presse à membrane ; b) Photographie de l'extracteur utilisé ; c) Description des composantes de l'extracteur. ....- 142 -

Figure IV.5. Disposition des filets d'eau au travers de l'échantillon et au travers de la membrane de cellulose. ....- 143 -

Figure IV.6. Equilibration des solutions de silice : a) solution préparée à partir de la silice amorphe CHAMELEON ; b) solution préparée à partir de la silice amorphe ICN 100-200. ....- 147 -

Figure IV.7. Variation de la teneur en silice, des solutions recueillies par percolation à travers la membrane de cellulose, en fonction de la pression d'extraction.....- 151 -

Figure IV.8. a) et b) Variations des teneurs en silice des solutions extraites, en fonction de la pression d'extraction, pour différentes pâtes. c) et d) variations des teneurs en silice normalisées aux teneurs initiales.....- 154 -

Figure IV.9. Evolution de la solubilité de la silice au niveau de rugosités de surface plus ou moins volumineuses ou à l'intérieur de pores plus ou moins fins (Iler, 1979). ....- 156 -

Figure IV.10. Variation des solubilités de la silice calculées pour différentes tensions de surfaces en fonction de la pression comparées à celles mesurées à partir des extractions des pâtes.....- 158 -

Figure IV.11. Variations des concentrations en a)  $\text{Li}^+$  et b)  $\text{Cl}^-$  des solutions extraites de la même pâte en fonction de la pression d'extraction (les concentrations sont normalisées à la concentration initiale de la pâte). Pâte 1, 2 et 3 correspondent à des concentrations initiales, respectivement, de 179 mmol/l, 14 mmol/l et 0,7 mmol/l .....- 161 -

Figure IV.12. Variation des teneurs en  $\text{Li}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , des solutions recueillies par percolation à travers la membrane de cellulose, en fonction de la pression d'extraction.....- 162 -

Figure IV.13. a) Modèle de la double couche d'après Stern (Lattes et al., 2006) ; b) Schéma représentatif de la mise en place d'une double couche à l'échelle du pore.....- 163 -

Figure IV.14. Distribution théorique de la concentration en ions et du potentiel électrique proche de la surface chargée (Morel et Hering, 1993). .....- 165 -

## **Liste Tableaux:**

### **Chapitre IV : Interactions solides-solution à l'échelle du réseau poreux**

Tableau IV.1. Propriétés physiques des poudres de silice amorphe utilisées .....- 145 -

Tableau IV.2. Compositions des pâtes de silice amorphes étudiées .....- 148 -

Tableau IV.3. Pourcentages de diminution des teneurs en silice en fonction des pâtes étudiées- 153 -

Tableau IV.4. Relation entre le rayon du pore et la pression du solide avec  $\gamma_{LV} = 72,74 \text{ mJ/m}^2$  et  $\gamma_{SL} = 133 \text{ mJ/m}^2$  .....- 157 -

Tableau IV.5. Concentrations relatives ( $[\text{SiO}_2]_0$  = concentration initiale à la pression atmosphérique) en silice dissoute calculées et mesurées. Le calcul est fait en fonction du rayon de pore exprimé en pression du solide, pour différentes valeurs de  $\gamma_{SL}$ . - 159 -

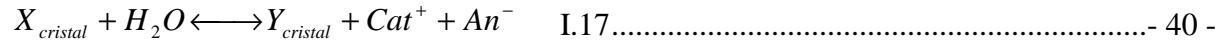
**Liste équations :**

**Chapitre I : Chapitre I : Principes et lois fondamentaux**

$P_{eau} - P_{vapeur} = \gamma_{eau-vapeur} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$	I.1 .....	- 23 -
$\mu_{eau}(P_{eau}, T) = \mu_{vapeur}(P_{vapeur}, T)$	I.2 .....	- 24 -
$\mu_{eau}(P_{eau}, T) = \mu_{P^\circ, T}^{eau} + \int_{P^\circ}^{P_{eau}} V_{eau} dP$	I.3 .....	- 25 -
Et $\mu_{vapeur}(P_{vapeur}, T) = \mu_{vapeur}^\circ + RT \ln \frac{P_{vapeur}}{P^\circ}$	I.4 .....	- 25 -
$\int_{P^\circ}^{P_{eau}} V_{eau} dP = RT \ln \frac{P_{vapeur}}{P^\circ}$	I.5 .....	- 25 -
$RT \ln \frac{P_{vapeur}}{P^\circ} = a_{eau} = \frac{HR}{100}$	I.6 .....	- 25 -
$RT \ln \frac{RH}{100} = V_{eau} \gamma_{eau-vapeur} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$	I.7 .....	- 26 -
$RT \ln \frac{RH}{100} = V_{eau} \cdot \frac{\gamma_{eau-vapeur}}{r}$	I.8 .....	- 26 -
$RT \ln \frac{RH}{100} = V_{eau} \cdot \frac{2\gamma_{eau-vapeur}}{r}$	I.9 .....	- 26 -
$\frac{\gamma}{\gamma^\circ} = \frac{1}{1 + 2\frac{\delta}{r}}$	I.10 .....	- 27 -
$\gamma = \gamma^\circ \left( 1 - \frac{\delta}{r} \right)$	I.11 .....	- 28 -
$\gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos \theta = \gamma_{SG}$	I.12 .....	- 28 -
$\Delta P = \frac{2\gamma_{eau-air} \cos \theta}{r}$	I.13 .....	- 34 -
$\ln \left( \frac{RH}{100} \right) = \frac{2\gamma_{eau-air} \cos \theta}{V_{eau} RT r}$	I.14 .....	- 35 -
$\Psi = \Delta P = P_{solution} - P_{atmosphère} \longrightarrow P_{solution} = \Psi - P_{atmosphère}$	I.15 .....	- 38 -

## Liste des équations

$$RT \ln \left( \frac{RH}{100} \right) = RT \ln \left( \frac{P_{eau}}{P^\circ} \right) = RT \ln a_{eau} + \int_{P^\circ}^P V_{eau} .dP \quad \text{I.16} \dots\dots\dots - 40 -$$



$$\ln \frac{K_p}{K^\circ} = - \frac{1}{RT} \int_1^{P_{solution}} \Delta_R V .dP \quad \text{I.18} \dots\dots\dots - 41 -$$

$$\ln \frac{K_p}{K^\circ} = - \frac{1}{RT} \int_1^{P_1} (V_{cations} + V_{anions} - V_{eau}) dP + \int_1^{P_2} V_{cristalY} dP - \int_1^{P_3} V_{cristalX} dP \quad \text{I.19} \dots\dots\dots - 41 -$$

$$P_{gaz} = K . C_{espèces-aqueuses} \quad \text{I.20} \dots\dots\dots - 43 -$$

$$k_H = \frac{P_{gaz}}{X_{espèces-aqueuses}} \quad \text{I.21} \dots\dots\dots - 43 -$$

$$\ln \frac{k_H(T, P)}{k_H(T, 1)} = - \frac{1}{RT} \int_1^P \Delta_R V^\circ_{T, P} .dP \quad \text{I.22} \dots\dots\dots - 43 -$$

$$J_c = \frac{k (-p_c - \rho_L gh)}{\eta h} \quad \text{I.23} \dots\dots\dots - 50 -$$

$$\mu_{H_2O}(P^\circ, sol) - \mu_{H_2O}(P^\circ, pure) = RT \ln a_{H_2O}(\infty) \quad \text{I.24} \dots\dots\dots - 54 -$$

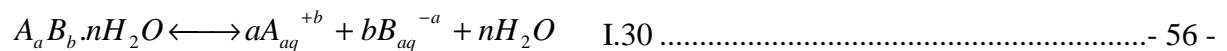
$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T, ni} = V \quad \text{I.25} \dots\dots\dots - 54 -$$

$$\mu_P = \mu_{P^\circ} + \int_{P^\circ}^P V dP \quad \text{I.26} \dots\dots\dots - 54 -$$

$$\mu_P = \mu_{P^\circ} + V . (P - P^\circ) \quad \text{I.27} \dots\dots\dots - 55 -$$

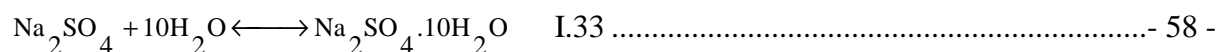
$$\mu_{H_2O}(P, sol) - \mu_{H_2O}(P^\circ, pure) = RT \ln a_{H_2O}(\infty) + V_{eau} . \Delta P \quad \text{I.28} \dots\dots\dots - 55 -$$

$$\mu_{H_2O}(P, sol) - \mu_{H_2O}(P^\circ, pure) = RT \ln a_{H_2O}(\infty) - V_{eau} . \frac{2\gamma_{LV}}{r} \quad \text{I.29} \dots\dots\dots - 55 -$$



$$\Omega(\infty) = RT \ln \frac{Q}{K_{P^\circ}} = RT \ln \frac{a_A^a a_B^b a_{H_2O}(\infty)^n}{K_{P^\circ}} \quad \text{I.31} \dots\dots\dots - 56 -$$

$$\Omega(r) = RT \ln \frac{Q}{K_P} = RT \ln \frac{a_A^a a_B^b a_{H_2O}(\infty)^n}{K_P} \quad \text{I.32} \dots\dots\dots - 57 -$$



## Liste des équations

$$P = \frac{RT}{V_s} \cdot \ln\left(\frac{C}{C_s}\right) \quad \text{I.34} \dots\dots\dots - 59 -$$

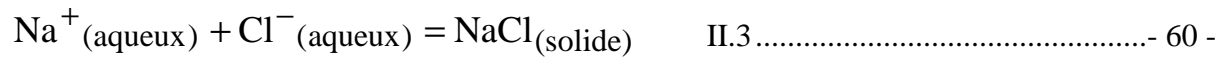
$$P_l - P_s = \sigma \frac{dA}{dV} \quad \text{I.35} \dots\dots\dots - 60 -$$

$$\Delta P = 2\sigma \cdot \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r}\right) \quad \text{I.36} \dots\dots\dots - 60 -$$

### Chapitre II : Interaction solides-solution à l'échelle du pore

$$r_1 = \frac{h}{2\cos(\alpha + \theta)} \quad \text{II.1} \dots\dots\dots - 60 -$$

$$P_{\text{cap}} = P_{\text{liquide}} - P_{\text{vapeur}} = \frac{2\gamma \cos(\alpha + \theta)}{h} \quad \text{II.2} \dots\dots\dots - 60 -$$



$$d\Delta_R G_{\text{cap}} = \int_{P_{\text{réf}}=0,1}^{P_{\text{cap}}=-0,1} - (V_{\text{Na}^+} + V_{\text{Cl}^-}) dP = RT \ln \frac{K^\circ}{K_{\text{cap}}} \quad \text{II.4} \dots\dots\dots - 60 -$$

$$d\Delta_R G_{\text{cap}} = \int_{0,1}^{P_{\text{cap}}} V_{\text{NaCl}_{\text{solide}}} dP - \int_{0,1}^{P_{\text{cap}}} (V_{\text{Na}^+} + V_{\text{Cl}^-}) dP \quad \text{II.5} \dots\dots\dots - 60 -$$

### Chapitre III : Interaction solides-solution à l'échelle du conduit

$$z - z^0 = \sqrt{\frac{2M_v p_a D}{\rho_l RT} \ln\left(\frac{1}{1 - x_e}\right)} (t - t^0) \quad \text{III.1} \dots\dots\dots - 60 -$$

$$RT \ln \frac{RH}{100} = RT \ln a_{\text{eau}} + \int_1^{P_{\text{cap}}} V_{\text{eau}} \cdot dP \quad \text{III.2} \dots\dots\dots - 60 -$$

$$\int_1^P V_{\text{eau}} \cdot dP = RT \ln \frac{0.24}{0.75} \quad \text{III.3} \dots\dots\dots - 60 -$$

$$P_L - P_0 = \gamma_{\text{solution-vapeur}} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \quad \text{III.4} \dots\dots\dots - 60 -$$

$$\frac{\gamma}{\gamma^\circ} = \frac{1}{1 + (2\delta/r)} \quad \text{III.5 ..... - 60 -}$$

$$r_1 = \frac{\gamma^\circ}{P_L - 1} - 2\delta \quad \text{III.6 ..... - 60 -}$$

**Chapitre IV : Interactions solides-solution à l'échelle du réseau poreux**

$$\Delta P = P_G - P_L = \frac{2\gamma}{r} \quad \text{IV.1 ..... - 60 -}$$

$$d = \frac{4\gamma \cos \theta}{P} \quad \text{IV. 2 ..... - 60 -}$$

$$\ln \frac{Kp}{K^\circ} = -\frac{1}{RT} \left[ \int_1^{P_s} V_{SiO_2(solide)} dP \right] \quad \text{IV. 3 ..... - 60 -}$$

$$\Delta P = P_S - P_L = \gamma_{SL} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{IV. 4 ..... - 60 -}$$

## Liste des équations

---



# *Annexes*



Annexe III.1 : Données brutes des volumes évaporés en fonction du temps écoulé de l'expérience, pour chaque solution

Solution	Temps de l'expérience (h)	Volumes évaporés (mm <sup>3</sup> ) en fonction du diamètre du capillaire					
		5 µm	10 µm	20 µm	75 µm	100 µm	180 µm
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	0	-	-	-	-	-	-
	7,15	1,81.10 <sup>-4</sup>	7,47.10 <sup>-4</sup>	2,89.10 <sup>-3</sup>	2,12.10 <sup>-2</sup>	3,27.10 <sup>-2</sup>	2,92.10 <sup>-2</sup>
	22,45	2,98.10 <sup>-4</sup>	1,43.10 <sup>-3</sup>	5,06.10 <sup>-3</sup>	4,84.10 <sup>-2</sup>	6,25.10 <sup>-2</sup>	5,65.10 <sup>-2</sup>
	30,3	3,14.10 <sup>-4</sup>	1,59.10 <sup>-3</sup>	5,96.10 <sup>-3</sup>	5,8.10 <sup>-2</sup>	7,33.10 <sup>-2</sup>	6,63.10 <sup>-2</sup>
	46,4	3,28.10 <sup>-4</sup>	1,76.10 <sup>-3</sup>	7,45.10 <sup>-3</sup>	7,33.10 <sup>-2</sup>	9,07.10 <sup>-2</sup>	8,39.10 <sup>-2</sup>
	68,8	-	-	-	9,22.10 <sup>-2</sup>	1,11.10 <sup>-1</sup>	9,72.10 <sup>-2</sup>
<b>NaCl</b>	0	-	-	-	-	-	-
	4,5	1,59.10 <sup>-4</sup>	4,46.10 <sup>-4</sup>	2,14.10 <sup>-3</sup>	6,65.10 <sup>-2</sup>	4,27.10 <sup>-2</sup>	9,98.10 <sup>-2</sup>
	19,5	2,69.10 <sup>-4</sup>	1,23.10 <sup>-3</sup>	4,4.10 <sup>-3</sup>	5,25.10 <sup>-2</sup>	9,93.10 <sup>-2</sup>	2,44.10 <sup>-1</sup>
	27,9	2,84.10 <sup>-4</sup>	1,39.10 <sup>-3</sup>	5,09.10 <sup>-3</sup>	6,13.10 <sup>-2</sup>	1,17.10 <sup>-1</sup>	2,94.10 <sup>-1</sup>
	44,2	3,09.10 <sup>-4</sup>	1,64.10 <sup>-3</sup>	6,08.10 <sup>-3</sup>	7,6.10 <sup>-2</sup>	1,41.10 <sup>-1</sup>	3,96.10 <sup>-1</sup>
	71,2	-	-	-	1,12.10 <sup>-1</sup>	1,65.10 <sup>-1</sup>	-
<b>Eau pure</b>	0	-	-	-	-	-	-
	2	-	-	6,75.10 <sup>-4</sup>	1,45.10 <sup>-2</sup>	1,81.10 <sup>-2</sup>	6,62.10 <sup>-2</sup>
	3	7,17.10 <sup>-5</sup>	3,81.10 <sup>-4</sup>	-	-	-	-
	5	9,33.10 <sup>-5</sup>	-	-	-	-	-
	7,15	1,12.10 <sup>-4</sup>	-	-	-	-	-
	9,15	-	-	-	-	-	-
	14,4	-	-	1,76.10 <sup>-3</sup>	3,68.10 <sup>-2</sup>	5,14.10 <sup>-2</sup>	1,62.10 <sup>-1</sup>
	20,4	-	-	2,06.10 <sup>-3</sup>	4,22.10 <sup>-2</sup>	5,77.10 <sup>-2</sup>	1,87.10 <sup>-1</sup>
	24,4	-	-	2,25.10 <sup>-3</sup>	4,53.10 <sup>-2</sup>	6,28.10 <sup>-2</sup>	2,02.10 <sup>-1</sup>

Annexe III.2 : Données brutes du suivi de la concentration (calculée à partir de la solution restante) en fonction du temps écoulé de l'expérience pour la solution Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Temps expérience (h)		0	7,15	22,45	30,3	46,4	68,8	95
		Øcapillaire (µm)						
5	Volume solution (mm <sup>3</sup> )	4,1.10 <sup>-4</sup>	2,3.10 <sup>-4</sup>	1,1.10 <sup>-4</sup>	9,4.10 <sup>-5</sup>	2.10 <sup>-1</sup>	-	-
	[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]solution (mol/l)	0,5	0,9	1,8	2,2	2,5	-	-
10	Volume solution (mm <sup>3</sup> )	2,2.10 <sup>-3</sup>	1,4.10 <sup>-3</sup>	7,7.10 <sup>-4</sup>	6,1.10 <sup>-4</sup>	4,4.10 <sup>-4</sup>	-	-
	[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]solution (mol/l)	0,5	0,8	1,4	1,8	2,5	-	-
20	Volume solution (mm <sup>3</sup> )	1.10 <sup>-2</sup>	7,3.10 <sup>-3</sup>	5,1.10 <sup>-3</sup>	4,2.10 <sup>-3</sup>	2,7.10 <sup>-3</sup>	1,8.10 <sup>-3</sup>	-
	[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]solution (mol/l)	0,5	0,7	1	1,2	1,9	2,9	-
75	Volume solution (mm <sup>3</sup> )	1,2.10 <sup>-1</sup>	1.10 <sup>-1</sup>	7,4.10 <sup>-2</sup>	6,4.10 <sup>-2</sup>	4,9.10 <sup>-2</sup>	3.10 <sup>-2</sup>	1,8.10 <sup>-2</sup>
	[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]solution (mol/l)	0,5	0,6	0,8	0,9	1,3	2	3,5
100	Volume solution (mm <sup>3</sup> )	1,4.10 <sup>-1</sup>	1.10 <sup>-1</sup>	7,4.10 <sup>-2</sup>	6,3.10 <sup>-2</sup>	4,5.10 <sup>-2</sup>	2,5.10 <sup>-5</sup>	-
	[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]solution (mol/l)	0,5	0,7	0,9	1,1	1,5	2,8	-
180	Volume solution (mm <sup>3</sup> )	1,3.10 <sup>-1</sup>	9,8.10 <sup>-2</sup>	7.10 <sup>-2</sup>	6.10 <sup>-2</sup>	4,3.10 <sup>-2</sup>	3.10 <sup>-2</sup>	1,9.10 <sup>-2</sup>
	[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]solution (mol/l)	0,5	0,6	0,9	1	1,5	2	3,3

Annexe IV.1 : Données brutes des teneurs en silice mesurées dans les pâtes en fonction de la pression d'extraction (cf. Annexe IV.2 pour le calcul d'erreur sur les valeurs mesurées)

Nom pâte	Pression	[SiO <sub>2</sub> ] ppm	Erreur [SiO <sub>2</sub> ]	[SiO <sub>2</sub> ]/ [SiO <sub>2</sub> ] <sub>0</sub>	Erreur
<b>6nm</b>	<b>0</b>	<b>117,1</b>	<b>6,07</b>	<b>1</b>	<b>0,1</b>
	<b>10</b>	<b>98,42</b>	<b>6,14</b>	<b>0,84</b>	<b>0,1</b>
	<b>10</b>	<b>100,02</b>	<b>6,14</b>	<b>0,84</b>	<b>0,1</b>
	<b>20</b>	<b>110,8</b>	<b>6,09</b>	<b>0,95</b>	<b>0,1</b>
	<b>40</b>	<b>102,02</b>	<b>6,12</b>	<b>0,87</b>	<b>0,1</b>
	<b>60</b>	<b>91,8</b>	<b>6,16</b>	<b>0,78</b>	<b>0,09</b>
	<b>80</b>	<b>86,53</b>	<b>6,18</b>	<b>0,74</b>	<b>0,09</b>
	<b>100</b>	<b>78,2</b>	<b>6,21</b>	<b>0,67</b>	<b>0,09</b>
<b>6nm bis</b>	<b>0</b>	<b>221,49</b>	<b>5,69</b>	<b>1</b>	<b>0,05</b>
	<b>10</b>	<b>211,37</b>	<b>5,74</b>	<b>0,94</b>	<b>0,05</b>
	<b>10</b>	<b>219,93</b>	<b>5,71</b>	<b>0,98</b>	<b>0,05</b>
	<b>20</b>	<b>216,03</b>	<b>5,72</b>	<b>0,96</b>	<b>0,05</b>
	<b>40</b>	<b>199,15</b>	<b>5,78</b>	<b>0,89</b>	<b>0,05</b>
	<b>60</b>	<b>183,04</b>	<b>5,84</b>	<b>0,81</b>	<b>0,05</b>
	<b>80</b>	<b>174,16</b>	<b>5,87</b>	<b>0,77</b>	<b>0,05</b>
	<b>100</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>15nm</b>	<b>0</b>	<b>125,03</b>	<b>6,04</b>	<b>1</b>	<b>0,1</b>
	<b>10</b>	<b>111,06</b>	<b>6,09</b>	<b>0,89</b>	<b>0,09</b>
	<b>10</b>	<b>112,52</b>	<b>6,09</b>	<b>0,9</b>	<b>0,09</b>
	<b>20</b>	<b>95,48</b>	<b>6,15</b>	<b>0,76</b>	<b>0,09</b>
	<b>40</b>	<b>76,34</b>	<b>6,22</b>	<b>0,61</b>	<b>0,08</b>
	<b>60</b>	<b>51,62</b>	<b>6,31</b>	<b>0,41</b>	<b>0,07</b>
	<b>80</b>	<b>37,57</b>	<b>6,36</b>	<b>0,3</b>	<b>0,07</b>
	<b>100</b>	<b>33,05</b>	<b>6,37</b>	<b>0,26</b>	<b>0,06</b>
<b>15nm bis</b>	<b>0</b>	<b>207,5</b>	<b>5,75</b>	<b>1</b>	<b>0,06</b>
	<b>10</b>	<b>191,2</b>	<b>5,81</b>	<b>0,92</b>	<b>0,05</b>
	<b>10</b>	<b>203,59</b>	<b>5,76</b>	<b>0,98</b>	<b>0,05</b>
	<b>20</b>	<b>200</b>	<b>5,78</b>	<b>0,96</b>	<b>0,05</b>
	<b>40</b>	<b>180,1</b>	<b>5,85</b>	<b>0,87</b>	<b>0,05</b>
	<b>60</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
	<b>80</b>	<b>168,53</b>	<b>5,89</b>	<b>0,81</b>	<b>0,05</b>
	<b>100</b>	<b>166,22</b>	<b>5,89</b>	<b>0,8</b>	<b>0,05</b>

## Annexe IV.2 : Méthode de calcul d'erreur.

### Calcul d'erreur sur [SiO<sub>2</sub>]

Le calcul d'erreur sur [SiO<sub>2</sub>] a été effectué en utilisant le calcul de la propagation des variances des erreurs (formule découverte par Gauss ; cf. [Gauss, 1823](#)) :

$$\sigma^2_x = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial X}{\partial Y_i} \sigma_{Y_i} \right)^2$$

Dans notre cas d'étude : [SiO<sub>2</sub>] = [SiO<sub>2</sub>]<sub>m</sub> \* (V<sub>1</sub>+V<sub>2</sub>/V<sub>1</sub>)

Avec [SiO<sub>2</sub>] la valeur calculée après la prise en compte du coefficient de dilution (ça correspond aux valeurs représentées sur le tableau de l'Annexe IV.1), [SiO<sub>2</sub>]<sub>m</sub> la valeur mesurée directement à partir l'appareil et le terme (V<sub>1</sub>+V<sub>2</sub>/V<sub>1</sub>) correspond au coefficient de dilution.

En appliquant la loi de Gauss dans notre cas on obtient :

$$\sigma^2[SiO_2] = \left[ \left( \frac{\partial[SiO_2]}{\partial[SiO_2]_m} \sigma[SiO_2]_m \right) + \left( \frac{\partial[SiO_2]}{\partial V_1} \sigma V_1 \right) + \left( \frac{\partial[SiO_2]}{\partial V_2} \sigma V_2 \right) \right]^2$$

En développant cette équation (ci-dessus) on abouti à :

$$\sigma^2[SiO_2] = \left[ \left( \frac{V_1 + V_2}{V_1} \sigma[SiO_2]_m \right) + \left( -\frac{V_2[SiO_2]_m}{V_1^2} \sigma V_1 \right) + \left( \frac{V_1 + [SiO_2]_m}{V_1} \sigma V_2 \right) \right]^2$$

avec  $\sigma[SiO_2]$  l'erreur sur la valeur calculée après la prise en compte du la dilution,  $\sigma[SiO_2]_m$  l'erreur sur la valeur lu directement de l'appareil (dans ce cas on considère l'erreur sur l'appareil qui est égale à 5%), V<sub>1</sub> le volume prélevé de la solution est destinée à la mesure, V<sub>2</sub> le volume d'eau ultra pure rajouter a V<sub>1</sub> pour permettre la dilution,  $\sigma V_1$  l'erreur sur le volume de solution prélevé (correspond à l'erreur sur la pipette utilisée pour ce prélèvement et qui est égale à 0,15%),  $\sigma V_2$  l'erreur sur le volume d'eau rajouté (correspond à l'erreur sur la pipette utilisée pour ce prélèvement et qui est égale à 0,22%).

### Calcul d'erreur sur [SiO<sub>2</sub>]/[SiO<sub>2</sub>]<sub>0</sub>

Ce calcul a été effectué en utilisant l'équation suivant (cf. [http://fr.wikipedia.org/wiki/Calcul\\_d%27incertitude](http://fr.wikipedia.org/wiki/Calcul_d%27incertitude))

Si c = a/b ; l'incertitude sur c ce calcul de la manière suivante :

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b}$$

En appliquant cette équation dans notre cas on obtient :

$$\sigma[SiO_2]/[SiO_2]_0 = \left[ \frac{\sigma[SiO_2]}{[SiO_2]} + \frac{\sigma[SiO_2]_0}{[SiO_2]_0} \right] \frac{[SiO_2]_0}{[SiO_2]}$$

$\sigma[SiO_2]$  et  $\sigma[SiO_2]_0$  sont les erreurs calculées selon la formule de la propagation d'erreur.

Annexe IV.1 : Données brutes des teneurs en lithium et en chlorure normalisées par rapport à la teneur de départ (la solution avant l'extraction). Le principe de calcul d'erreur est le même que celui présenté dans Annexe IV.2 pour la silice.

Nom pâte	Pression	$[\text{Li}^+]/[\text{Li}^+]_0$	Erreur $[\text{Li}^+]/[\text{Li}^+]_0$	$[\text{Cl}^-]/[\text{Cl}^-]_0$	Erreur $[\text{Cl}^-]/[\text{Cl}^-]_0$
Pâte1	0	1	0,1	1	0,1
	10	0,97	0,1	0,98	0,1
	20	1,04	0,1	1,02	0,1
	40	1,03	0,1	1,04	0,1
	60	1,03	0,1	1,05	0,1
	80	1,01	0,1	0,99	0,1
	100	0,95	0,1	0,96	0,1
Pâte2	0	1	0,1	1	0,1
	10	0,99	0,1	0,98	0,09
	20	0,99	0,1	0,96	0,09
	40	0,93	0,09	0,89	0,07
	60	0,84	0,08	0,82	0,07
	80	-		-	0,06
	100	0,7	0,06	0,65	0,06
Pâte3	0	1	0,1	1	0,1
	10	0,87	0,12	0,87	0,09
	20	1,16	0,12	1,16	0,1
	40	0,88	0,09	0,88	0,08
	60	-	-	-	-
	80	0,57	0,06	0,57	0,05
	100	0,46	0,05	0,46	0,04

