



HAL
open science

Water retention and fine microstructure of Bure argillite

Yang Song

► **To cite this version:**

Yang Song. Water retention and fine microstructure of Bure argillite. Génie civil. Ecole Centrale de Lille, 2014. Français. NNT : 2014ECLI0008 . tel-01961762

HAL Id: tel-01961762

<https://theses.hal.science/tel-01961762>

Submitted on 20 Dec 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre: 247

ECOLE CENTRALE DE LILLE

THESE

Présentée en vue
d'obtenir le grade de

DOCTEUR

En

Spécialité : Génie Civil

Par

Yang SONG

DOCTORAT DELIVRE PAR L'ECOLE CENTRALE DE LILLE

Titre de la thèse :

Rétention d'eau et microstructure fine de l'argilite de Bure

Soutenue le 24 juin 2014 devant le jury d'examen :

Président	Jianfu Shao	Professeur, Polytech Lille
Rapporteur	Luc Dormieux	Professeur, ENPC
Rapporteur	Paul Sardini	Maître de conférences/ HDR, Hydrasa (Poitiers)
Membre	Jean Talandier	Docteur/ Ingénieur, Andra
Membre	Jean-Dominique Barnichon	Docteur, IRSN
Directeur de thèse	Frédéric Skoczylas	Professeur, EC-LILLE
Co-directrice de thèse	Catherine Davy	Maître de conférences/ HDR, EC-LILLE

Thèse préparée dans le Laboratoire LML
Ecole Doctorale SPI 072
PRES Université Lille Nord-de-France

Table des matières

Introduction générale	V
Contexte industriel.....	V
Contexte scientifique et objectifs de la recherche.....	VII
Plan du manuscrit.....	IX
Chapitre 1 Etat de l'art	1
1.1 Description de l'argilite du Callovo-Oxfordien (COx).....	2
1.1.1 Lithologie et minéralogie globale	2
1.1.2 Minéraux argileux.....	3
1.1.3 Structure porale de l'argilite.....	7
1.1.4 Gonflement	11
1.2 Processus physiques de transfert de fluides au travers d'un milieu poreux	14
1.2.1 Pression de vapeur et humidité relative de l'air.....	14
1.2.2 Diffusion	15
1.2.3 Sorption.....	15
1.2.4 Isothermes de sorption-désorption	18
1.2.5 Transport.....	21
1.3 Caractérisation indirecte de la structure porale	25
1.3.1 Porosimétrie au mercure	25
1.3.2 Résonance magnétique nucléaire	26
1.3.3 Adsorption de gaz	27
1.3.4 Densitométrie à l'hélium (ou au pétrole).....	29
1.3.4 Comparaison de méthodes indirectes de mesure de la distribution de taille des pores.....	30
1.4 Caractérisation par imagerie directe de l'argilite de Bure	31
1.4.1 Préparation des échantillons.....	31
1.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	33
1.4.3 Micro-tomographie aux rayons X	35
1.4.4 Faisceau Ionique focalisé/Microscopie Electronique à Balayage (FIB/MEB)	37

1.4.5 Microscopie électronique en transmission (avec balayage éventuel) (TEM et STEM)	39
Référence.....	40
Chapitre 2 Hystérésis de sorption-désorption	45
2.1 Introduction	46
2.2 Méthode expérimentale	46
2.2.1 Préparation des échantillons.....	46
2.2.2 Diffraction des rayons X	47
2.2.3 Mesure des perméabilités au gaz	49
2.3.4 Mesure des Imbibition-séchage classique	51
2.3.5 Mise en évidence des hystérésis de saturation.....	54
2.3 Résultats.....	54
2.3.1 Imbibition-séchage classique	54
2.3.2 Essais sur l'hystérésis	63
2.3.3 Essais de perméabilité au gaz.....	70
2.4 Conclusion.....	86
Référence.....	88
Chapitre 3 Porosité par injection du gaz	89
3.1 Introduction	90
3.2 Méthode expérimentale	91
3.2.1 Echantillons - origine.....	91
3.2.2 Diffraction des rayons X	91
3.2.3 Méthode d'injection de gaz.....	92
3.2.4 Mesure de la perméabilité à l'eau et au gaz	94
3.2.5 Conditions expérimentales thermiques.....	95
3.3 Résultats.....	98
3.3.1 Diffraction des rayons X	98
3.3.2 Porosité	98
3.3.3 Porosité sous différents HR	104
3.4 Analyse sur l'écart entre la porosité au gaz et à l'eau.....	105

3.4.1 Influence de l'adsorption sous haute pression.....	106
3.5 Conclusion.....	109
Référence.....	110
Chapitre 4 Caractérisation du réseau poreux tridimensionnel de l'argilite de Bure – conséquences pour la prédiction du transfert de fluides	113
4.1 Introduction	114
4.2 Méthodes expérimentales et numériques.....	115
4.2.1 Imagerie FIB/MEB et MET	115
4.2.2 Méthodes numériques pour le traitement des images FIB/MEB.....	117
4.2.3. Méthodes numériques de traitement des images MET	128
4.3 Résultats.....	129
4.3.1 Observations d'images 2D par FIB/MEB	129
4.3.2 Traitement d'images FIB/MEB en 3D.....	135
4.3.3 Observations de l'argilite de Bure au MET.....	146
4.3.4 Comparaison des PSD données par différentes techniques	151
4.4. Prédiction des propriétés de transfert de fluides	152
4.4.1 Perméabilité aux liquides.....	152
4.4.2 Migration de gaz au travers de l'argilite saturée en eau	154
4.5 Conclusion.....	155
Référence.....	157
Chapitre 5 Conclusion générale	160
Annexes : traitements de données d'imagerie FIB/MEB	163
Annexe.1 Diviser.exe	164
Annexe.2 Path.exe.....	165
Annexe.2.1 After-path.exe.....	169
Annexe.3 Distribution.exe	172
Annexe.4 Surface-connect.exe	176
Annexe.4.1 After-surface-connect.exe	179
Annexe.4.2 Shortest path.exe.....	180
Résumé.....	182

Introduction générale

Contexte industriel

Depuis le début de 20^{ème} siècle, nous profitons de nombreuses utilisations de la radioactivité dans la vie. Par exemple, actuellement, plus de 75% de l'énergie électrique produite en France est d'origine nucléaire. Cette utilisation de la radioactivité produit de grandes quantités de déchets, qui ne sont pas récupérables et sont nocifs pour l'humain et pour l'environnement. En France, les déchets nucléaires radioactifs sont classés en plusieurs catégories en fonction de leur niveau de radioactivité et de leur activité (tableau 1). Les déchets radioactifs de haute activité et à vie longue (HAVL) sont les plus difficiles à gérer, et ils sont essentiellement stockés à l'heure actuelle à La Hague et à Marcoule. Malgré la sécurité de ce mode de stockage, un traitement spécifique est nécessaire pour les déchets à vie longue.

Tableau 1 Classification et modes de gestion des déchets radioactifs (Andra, 2012, cité par Liu (2013)).

Activité	Période		
	Vie très courte (Période <100 jours)	Vie courte (Période <31 ans)	Vie longue (Période ≥ 31 ans)
Très faible activité (TFA)	Gestion par décroissance radioactive sur le site de production puis évacuation dans les filières conventionnelles	Stockage de surface (centre de stockage des déchets de très faible activité de l'Aube)	
Faible activité (FA)		Stockage de surface (centre de stockage des déchets de faible et moyenne activité de l'Aube)	Stockage à faible profondeur (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)
Moyenne activité (MA)			
Haute activité (HA)		Stockage réversible profond (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)	

L'Andra (Agence Nationale de gestion des Déchets Radioactifs) est l'établissement public chargé de la gestion à long terme de tous les déchets radioactifs produits en France. En particulier, la loi du 30 Décembre 1991 a missionné l'Andra afin d'évaluer la faisabilité du stockage des déchets de haute activité et vie longue (HAVL) dans des couches géologiques profondes et pour la réalisation de laboratoires souterrains (Andra, 2005b). Afin de garantir la sécurité des personnes et de l'environnement, un dépôt géologique en profondeur doit respecter un certain nombre de fonctions de sécurité, qui consistent à protéger les déchets

de l'érosion et la plupart des activités humaines sur les centaines de milliers d'années. Cependant, en profondeur, les eaux souterraines sont responsables du transfert de fluides, et potentiellement des radionucléides. Ainsi, le site de stockage profond doit résister à la circulation de l'eau souterraine, ainsi que retarder et réduire au maximum la migration de tous les radionucléides libérés par les déchets (Andra, 2005c).

Pour ces raisons, la couche géologique d'argilite du Callovo-Oxfordien (COx), située dans l'Est du bassin de Paris à environ -500m sous terre (figure 1), est le candidat retenu à l'heure actuelle du fait de ses propriétés adaptées au stockage : faible perméabilité, forte capacité de rétention d'eau, propriétés géochimiques et environnement hydro-géologique qui montrent une grande stabilité tout au long de l'histoire de la formation, une excellente stabilité tectonique et une localisation en profondeur. La couche géologique d'argilite du COx, qui a été formée il y a 152 - 158 millions d'années, est située dans les départements de Meuse et Haute-Marne. Elle couvre une superficie d'environ 200 km². Les tunnels sont situés dans la couche d'argilite du COx (ou de Bure) sur une épaisseur de 130-160 m, et s'étendent de - 420 m à 600 m de profondeur (Andra, 2005 ; Robinet, 2008). Lorsqu'ils seront remplis des conteneurs de déchets, les tunnels de stockage seront scellés à l'aide de bouchons d'argile gonflante (il s'agira principalement de bentonite MX80) et de béton. La barrière ouvragée (argilite du tunnel + bentonite et bouchons de béton) est conçue pour garantir un bon scellement et une étanchéité, et éviter les fuites de radionucléides sur de très longues durées. En particulier, les infiltrations d'eau souterraines permettront à la fois à l'argilite de s'auto-cicatriser (Davy et al., 2007) et à la bentonite de gonfler, ce qui devrait contribuer grandement à l'étanchéité du site (Davy CA et al., 2009).

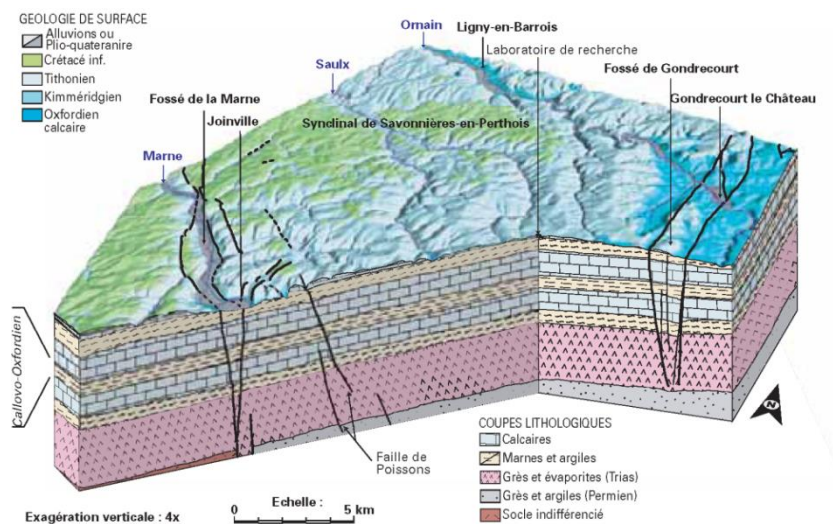


Figure 1 Schéma géologique 3D du site de Meuse / Haute Marne

Contexte scientifique et objectifs de la recherche

Lors des processus d'excavation des tunnels et de stockage des déchets nucléaires, le taux d'humidité relative (HR) dans les tunnels va fréquemment et fortement varier en raison de la ventilation nécessaire à ces activités (figure 2), ce qui va provoquer la déshydratation et la réhydratation de l'argilite, et donc des fluctuations de sa saturation en eau.

Par conséquent, pour anticiper les capacités de scellement de l'argilite du COx tout au long de l'exploitation, il est important de bien connaître les relations entre la rétention d'eau et l'humidité relative *in situ*, et la perméabilité relative (au gaz et à l'eau) en fonction de l'humidité relative. Cependant, des expériences directes d'adsorption-désorption *in situ* sont difficiles à réaliser. Par contre, en laboratoire, différentes recherches (M'jahad, 2012; Skoczylas, 2011) ont été réalisées sur des échantillons centimétriques de l'argilite du COx : ceux-ci sont obtenus à partir de carottages *in situ*, réalisés dans différents endroits de la couche géologique. La génération de fissures dans ces échantillons d'argilite placés à HR élevées et en volume libre est un problème commun pour les expériences en laboratoire, en raison du gonflement des minéraux argileux (smectite), qui n'existe a priori pas pour l'argilite *in situ*, qui est à volume constant loin des tunnels de stockage. Par conséquent, il est indispensable de réaliser les expériences d'adsorption-désorption de l'argilite du COx à volume constant, de manière à reproduire les conditions *in situ*. De plus, la comparaison de la saturation de l'argilite à HR donné, selon qu'elle est en volume libre ou à volume constant permet d'interpréter objectivement la saturation obtenue *in situ*. En outre, l'hystérésis de saturation de l'argilite est aussi un phénomène commun en cas d'imbibition ou de dessiccation, et une étude est aussi nécessaire, en particulier à HR élevée (entre 85-100%).

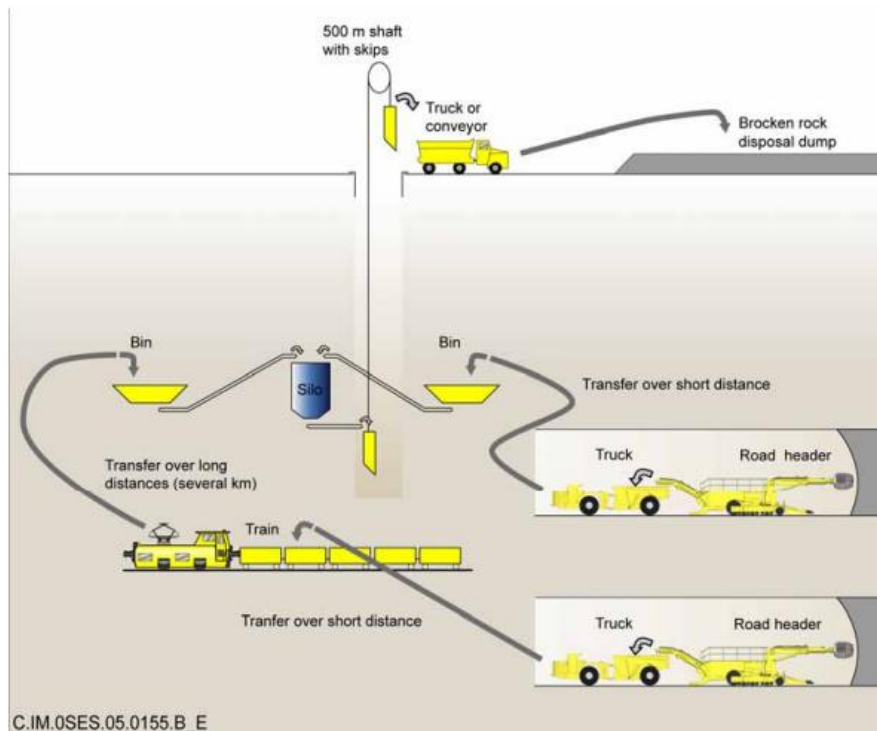


Figure 2 Processus d'excavation d'une cellule B (Andra, 2005b)

Un autre phénomène important est la production d'hydrogène, en raison de la décomposition des déchets radioactifs contenant du cuivre et/ou de l'acier par corrosion, et de la radiolyse de l'eau notamment (Davy et al., 2009). Ceci peut provoquer la montée en pression de gaz dans les tunnels de stockage, jusqu'à ce qu'elle soit suffisamment élevée pour permettre l'écoulement du gaz (et potentiellement, des radionucléides) au travers de l'argilite, la bentonite ou à l'interface bentonite/argilite (Gallé, 2000). Par conséquent, une compréhension du mécanisme de pénétration des gaz et/ou de l'écoulement des fluides (perméabilité), qui soit basé sur la connaissance des caractéristiques de la structure des pores (porosité, arrangement spatial), est également importante.

La porosité est le paramètre (a priori) le plus simple permettant de caractériser les capacités de rétention d'eau et de transfert de fluide de l'argilite. Lorsque le gaz est le médium envisagé pour la pénétration (comme dans le cas de l'hydrogène, voir ci-dessus), il est important de connaître la porosité accessible au gaz dans les conditions in situ. Nous nous intéressons aussi au volume accessible au gaz de l'argilite partiellement saturée, qui représente le volume « vrai » perméable au fluide et non pas celui déduit par méthode gravimétrique. Outre la porosité, la distribution de taille des pores, la connectivité du réseau poreux et la tortuosité sont tous des paramètres importants pour la prédiction de la perméabilité et de la pression de migration de gaz. Malgré l'abondance de mesures indirectes (par exemple, la porosimétrie au mercure, l'adsorption d'azote et la résonance magnétique nucléaire), toutes basées sur des modèles reliant les mesures et la taille des pores : il s'agit généralement de supposer les pores

cylindriques de révolution et débouchants. De plus, la tortuosité de l'arrangement spatial des pores n'est généralement pas mesurée du tout. Ainsi, l'imagerie 3D de l'argilite du COx, à une échelle adaptée, est nécessaire pour la compréhension de la connectivité du réseau de pores et les mécanismes de migration et de transport de gaz.

Plan du manuscrit

La description générale de l'argilite du COx et un état de l'art sur la rétention d'eau, le transport de fluides et la migration de gaz sont présentés dans le chapitre 1.

Le chapitre 2 étudie l'hystérésis de la saturation en eau lors de cycles d'imbibition – séchage partiels entre deux niveaux d'humidité relative. La fissuration étant un phénomène caractéristique aux hauts niveaux d'humidité, en lien avec le gonflement de certains minéraux argileux, nous avons conçu un dispositif destiné à bloquer l'essentiel de la déformation de l'échantillon en imbibition (qui est la phase cruciale, où se passe l'essentiel de la microfissuration lorsqu'on ne prend pas de précautions). Par conséquent, on étudie l'hystérésis de saturation à la fois sur des échantillons en volume libre et en volume « bloqué ». Dans ce contexte, les isothermes de sorption-désorption sont présentées et analysés sur deux séries d'échantillons. En parallèle, la perméabilité relative au gaz est évaluée lors des cycles de séchage-imbibition sur les mêmes échantillons (bloqués ou à volume libre).

Le chapitre 3 présente la mesure de la porosité accessible au gaz de l'argilite sèche, et la mesure du volume accessible au gaz de l'argilite partiellement saturée, sous chargement triaxial (similaire à celui subi *in situ*). Grâce à cette pression de confinement, on mesure une porosité plus proche de celle *in situ* que celle obtenue par adsorption d'eau. Par ailleurs, le volume accessible au gaz dans l'état partiellement saturé représente le volume réellement perméable au fluide gazeux, plutôt que celui déduit par méthode gravimétrique, ce qui nous permet de discuter les isothermes de sorption-désorption.

Le chapitre 4 présente les observations de la microstructure poreuse de l'argilite du COx au moyen du SIF/MEB (Sonde Ionique Focalisée/Microscopie Electronique à Balayage) et du MET (Microscopie Electronique en Transmission). Par imagerie SIF/MEB, nous avons non seulement obtenu des séries successives d'images en 2D (espacées de 10nm et d'une résolution de l'ordre de 5 à 7 nm chacune) et des volumes poreux reconstruits en 3D à une résolution de l'ordre de 20nm, mais nous avons également analysé la géométrie tridimensionnelle du réseau de pores : il s'agit notamment de la distribution de taille des pores, de leur orientation et de l'anisotropie du réseau des pores. À une résolution plus élevée (inférieure au nm), le MET révèle la structure fine de l'argilite du COx (sous forme d'agrégat d'argiles désordonnés principalement) et on mesure une quantité non négligeable de pores nanométriques (entre 4 et 6nm au pic). Ces mesures sont utilisées à la fois pour prédire la pression de migration de gaz et la perméabilité aux fluides neutres (non polaires, non

desséchants, par exemple l'éthanol), en bon accord avec les mesures au laboratoire sur échantillons centimétriques.

Chapitre 1 Etat de l'art

Chapitre 1 Etat de l'art	1
1.1 Description de l'argilite du Callovo-Oxfordien (COx)	2
1.1.1 Lithologie et minéralogie globale	2
1.1.2 Minéraux argileux.....	3
1.1.3 Structure porale de l'argilite	7
1.1.4 Gonflement	11
1.2 Processus physiques de transfert de fluides au travers d'un milieu poreux	14
1.2.1 Pression de vapeur et humidité relative de l'air	14
1.2.2 Diffusion.....	15
1.2.3 Sorption	15
1.2.4 Isothermes de sorption-désorption.....	18
1.2.5 Transport.....	21
1.3 Caractérisation indirecte de la structure porale	25
1.3.1 Porosimétrie au mercure	25
1.3.2 Résonance magnétique nucléaire	26
1.3.3 Adsorption de gaz.....	27
1.3.4 Densitométrie à l'hélium (ou au pétrole)	29
1.3.4 Comparaison de méthodes indirectes de mesure de la distribution de taille des pores	30
1.4 Caractérisation par imagerie directe de l'argilite de Bure.....	31
1.4.1 Préparation des échantillons	31
1.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	33
1.4.3 Micro-tomographie aux rayons X.....	35
1.4.4 Faisceau Ionique focalisé/Microscopie Electronique à Balayage (FIB/MEB)	37
1.4.5 Microscopie électronique en transmission (avec balayage éventuel) (TEM et STEM).....	39
Référence	40

1.1 Description de l'argilite du Callovo-Oxfordien (COx)

1.1.1 Lithologie et minéralogie globale

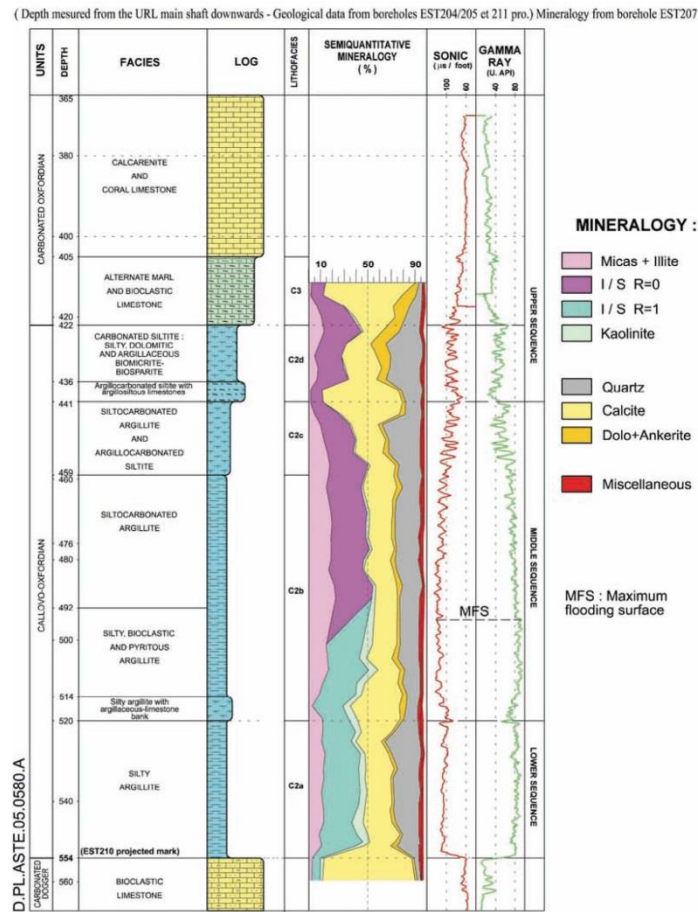


Figure 1.1 Lithologie et minéralogie de l'argilite du COx (Yven et al., 2007)

Le laboratoire souterrain de Bure s'étend sur 1200 km² au sein d'une couche géologique datant du Callovo-Oxfordien, et située entre -422 et -554m sous terre. L'analyse lithologique et minéralogique de cette couche géologique montre sa grande cohérence verticale (figure 1.1) (Yven et al., 2007). La couche du COx est en fait divisée verticalement en quatre portions, identifiées de bas en haut par C2a, C2b, C2c et C2d, selon leur proportion argileuse : les deux portions les plus basses (C2a et C2b) sont de plus en plus argileuses au fur et à mesure que la profondeur diminue, et la minéralogie évolue progressivement vers davantage de limon et de carbonates dans les unités C2c et C2d (Gaucher et al., 2004). La différence de composition minérale entre ces portions peut entraîner une certaine variabilité des propriétés de l'argilite : par exemple, la porosité et la distribution de taille de pores, et influencer ainsi le transport de masse et sa capacité de scellement.

Globalement, la composition minérale de l'argilite du COx est la suivante (Gaucher et al., 2004; Robinet, 2008.): (1) 20-60% de minéraux argileux, constitués principalement d'un mélange d'illite et d'interstratifiés illite/smectite, (2) 10-40% de tectosilicates, faits principalement de quartz et de feldspath (0,5 à 2%), (3) 10-75% de carbonates (principalement de la calcite et de la dolomie jusqu'à 8.2%) et (4) des minéraux annexes, principalement de la pyrite (0,5-1%) et de la sidérite (0,5-3%).

En raison de leurs propriétés physiques et chimiques particulières, les minéraux argileux sont ceux qui influencent le plus les propriétés mécaniques et osmotiques de l'argilite : une argilite riche en argile a généralement une structure porale plus fine (que celle qui est majoritairement carbonatée) et elle présente de bonnes capacités d'auto-cicatrisation (de bon scellement) à haute saturation en eau. Au contraire, l'argilite riche en carbonates est souvent associé à des pores plus larges et à une faible variation de volume (Robinet et al., 2012). Par exemple, l'observation au microscope électronique à balayage (MEB), montre la présence de divers minéraux (quartz, carbonate, pyrite etc.) pour un échantillon prélevé du carottage EST26095, stabilisé par une résine d'imprégnation (Robinet, 2008), voir figure 1.2. Divers grains de carbonates et de quartz de formes diverses sont présents, et ils sont entourés par une matrice argileuse ; des fossiles carbonatés (squelettes d'algues) sont également observés à proximité de pyrite framboïdale. D'autres minéraux, comme la pyrite FeS_2 ou les oxydes de fer existent également, et provoquent des macro-fissures lors de leur oxydation au contact de l'atmosphère (M'Jahad, 2012).

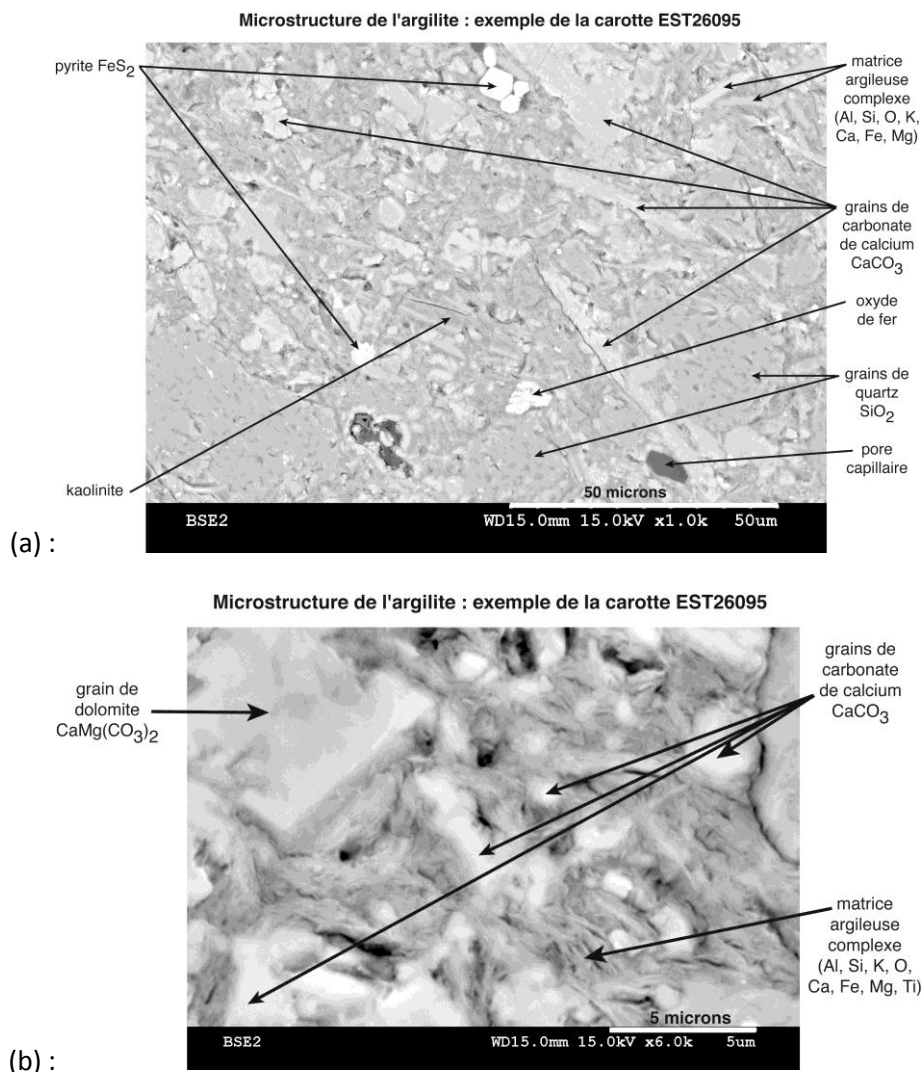


Figure 1.2 Microstructure d'argilite observée au MEB (auteur : C. Davy, LML)

1.1.2 Minéraux argileux

Les minéraux argileux occupent près de la moitié de la composition minérale de l'argilite (Robinet, 2008). De plus, le gonflement des minéraux argileux lors de leur hydratation permet une excellente

capacité de scellement et une faible perméabilité à l'eau de l'argilite du COx. Par conséquent, une bonne connaissance des minéraux argileux, depuis l'échelle de base de leurs feuillets élémentaires, est nécessaire. Les minéraux argileux dans l'argilite sont principalement composés d'illite, d'interstratifiés illite/smectite, de kaolinite et de chlorite.

Tous les minéraux argileux sont des phyllosilicates, qui sont caractérisés par des empilements de feuillets (ou couches) de silicates ou d'aluminates. Pour chaque argile, la composition du cristal élémentaire est différente, mais elle est basée sur l'arrangement ordonné, cristallin, de deux sous-couches identiques, dites T (tétraédriques) ou O (octaédriques). Les deux types de sous-couches existantes sont illustrés à la figure 1.3 et décrites comme suit :

- la sous-couche ou feuillet ou unité tétraédrique (T) de SiO_4^{4-} , est composée d'un ion de silicium (Si^{4+}) ou d'aluminium (Al^{3+}) entouré de quatre ions oxygène (O^{2-}). Il est de 0,46 nm d'épaisseur (Yang, 2008).

- la sous-couche ou feuillet ou unité octaédrique (O), est composée d'un cation central entouré de six ions hydroxydes (OH^-). Il a une épaisseur de 0,505 nm. Contrairement à la sous-couche T, le cation central est très variable : par exemple, Fe^{3+} , Al^{3+} et Mg^{2+} , ce qui influence fortement les propriétés de l'argile, notamment en terme de capacité de gonflement ou d'adsorption d'eau à sa surface (Yang, 2008; Cariou, 2010).

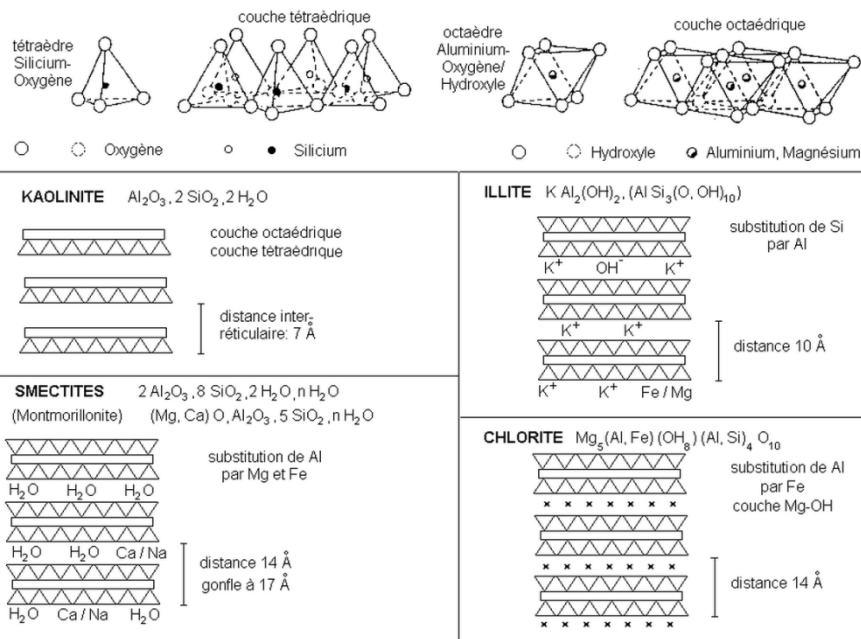


Figure 1.3 Arrangement atomique des quatre grandes familles de minéraux argileux (disponible sur <http://www.u-picardie.fr/beauchamp/mst/argiles.htm>) : argiles TO (comme la kaolinite), TOT (illites et smectites) et TOT-O (chlorites).

L'ensemble des argiles existantes possède un cristal élémentaire fait de l'empilement de deux sous-couches TO, ou TOT, ou TOT-O (trois grandes familles). A l'échelle de ce cristal élémentaire, on observe fréquemment des substitutions d'atomes au sein des feuillets O ou T. Ces substitutions provoquent un déficit de charge électrique permanent à l'échelle du cristal, qui fait de la plupart des argiles des minéraux stables chimiquement mais chargées négativement à la surface du cristal élémentaire. Alors que les argiles TO ont pour la plupart une charge permanente nulle, les argiles TOT ou TOT-O ont

généralement des cristaux élémentaires électronégatifs. L'électro-neutralité à l'échelle du cristal élémentaire est généralement assurée globalement, à sa surface (plutôt qu'au sein du feuillet et des sous-couches O ou T) : les cristaux élémentaires sont liés entre eux par des cations dits de compensation (Na^+ , Ca^{2+} , etc.), répartis de façon non homogène à la surface entre deux cristaux successifs.

De façon complémentaire, les groupements hydroxyles (OH^-) présents en bordure des feuillets O donnent à l'argile une capacité d'échange et d'adsorption d'ions ou de molécules polaires (eau en particulier). La charge à proximité de ces groupements dépend du pH de l'eau dans laquelle baigne l'argile, et de la présence ou non de protons H^+ (la charge est globalement positive sous pH acide, riche en H^+). On parle de charges variables, qui ont une influence beaucoup moins importante que la charge permanente du cristal élémentaire sur les capacités d'échanges ioniques et aqueuses de l'argile.

Les trois grandes familles d'argiles, classées selon la nature de leur cristal élémentaire, sont les suivantes :

1). TO ou 1:1. Dans ce mode, une sous-couche tétraédrique (T) est liée par liaison covalente (par substitution d'atomes) avec une sous-couche octaédrique (O) pour former le cristal élémentaire (aussi appelé feuillet). Parmi les minéraux argileux, il s'agit en particulier de la kaolinite et de la serpentine. Les liaisons inter-feuillets étant très fortes, l'eau ne peut y pénétrer: la distance inter-réticulaire, comptée entre un cristal élémentaire et le suivant (elle comprend l'épaisseur des feuillets TO et la distance entre deux cristaux successifs), est relativement constante avec une valeur moyenne de 0,7 nm (figure 1.3) (Yang, 2008). Il s'agit des argiles dont la microstructure est la plus fine (distance inter-réticulaire la plus faible), et qui ont le moins de capacités d'échanges ioniques ou aqueux.

2). TOT ou 2:1. Une grande partie des minéraux argileux (illite, smectite, et interstratifiés) est composée de cette façon : un feuillet octaédrique (O) est pris en sandwich entre deux unités tétraédriques (T), à nouveau par liaison covalente, pour constituer le cristal (feuillet) élémentaire. Ce sont elles qui sont le plus souvent électro-négatives à la surface du cristal élémentaire.

Au sein des argiles TOT, les cations de compensation permettent ou non la pénétration d'eau entre deux cristaux successifs. A saturation, l'eau inter-cristaux élémentaire est liée aux cations par divers types de liaisons (liaison hydrogène ou Van der Waals, sphère d'hydratation autour des cations, osmose), donc de façon moins forte que les liaisons au sein du cristal élémentaire (Pham, 2006). Pour les argiles comme l'illite ou les micas, aucune molécule d'eau ne peut s'insérer entre deux cristaux successifs, alors que c'est possible entre deux cristaux successifs des smectites, voir figure 1.3. La distance inter-réticulaire (toujours comptée comme la somme de l'épaisseur du cristal élémentaire et de la distance entre deux cristaux successifs) varie fortement selon la nature de l'argile, et aussi en fonction de la teneur en eau pour les smectites. Pour l'illite, l'épaisseur de la couche est de l'ordre de 1 nm, et elle varie peu en raison de sa faible capacité de gonflement. Par contre, la distance inter-réticulaire de la smectite varie selon sa nature exacte (nature des cations entre deux cristaux successifs) et selon sa teneur en eau : à faible saturation, la smectite avec des cations Mg^{2+} et Ca^{2+} permet l'adsorption de deux couches d'eau entre deux cristaux successifs (i.e. dans la couche intermédiaire), ce qui conduit à une épaisseur variant entre 1,4 à 1,7 nm, alors que la smectite au Na^+ est capable de n'accueillir qu'une seule couche d'eau, et a une distance inter-réticulaire moyenne d'environ 1,2 nm (Cariou, 2010).

3) TOT-O ou 2 :1 :1. Les chlorites sont constitués d'un cristal élémentaire TOT, comme les illites et les smectites, lié fortement avec une sous-couche O seule pour former le cristal élémentaire complet, voir figure 1.3. Ce sont des argiles non gonflantes, dont la distance inter-réticulaire est de l'ordre de 1,4nm.

Globalement, une argile est constituée d'un ensemble de feuillets (ou cristaux élémentaires) empilés de façon plus ou moins alignée les uns par rapport aux autres : c'est l'échelle de la particule argileuse, voir figure 1.4. Chaque particule argileuse (ou particule primaire) peut faire jusqu'à 10nm d'épaisseur et 100 à 1000nm de large. L'argile est constituée d'un ensemble plus ou moins désordonné de particules, formant un agrégat argileux de dimensions de l'ordre de 0,1 à 10 microns. Dans le cas de l'argilite, différentes argiles sont impliquées, et celles-ci entourent d'autres minéraux bien mieux cristallisés (tectosilicates, carbonates, autres), voir figure 1.2. Une zone de transition existe également à l'interface entre matrice argileuse et minéraux cristallisés.

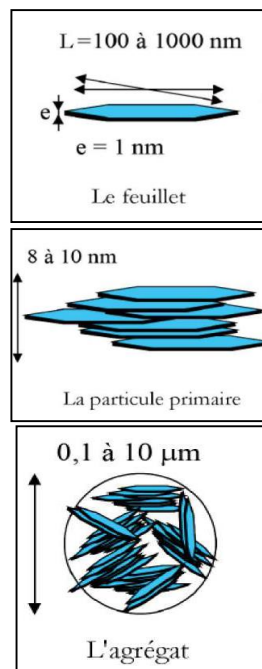


Figure 1.4 Structure multi-échelle d'une illite, d'après (Le Pluart et al. 2004)

1.1.3 Structure porale de l'argilite

1.1.3.1 Classification de la taille des pores de l'argilite

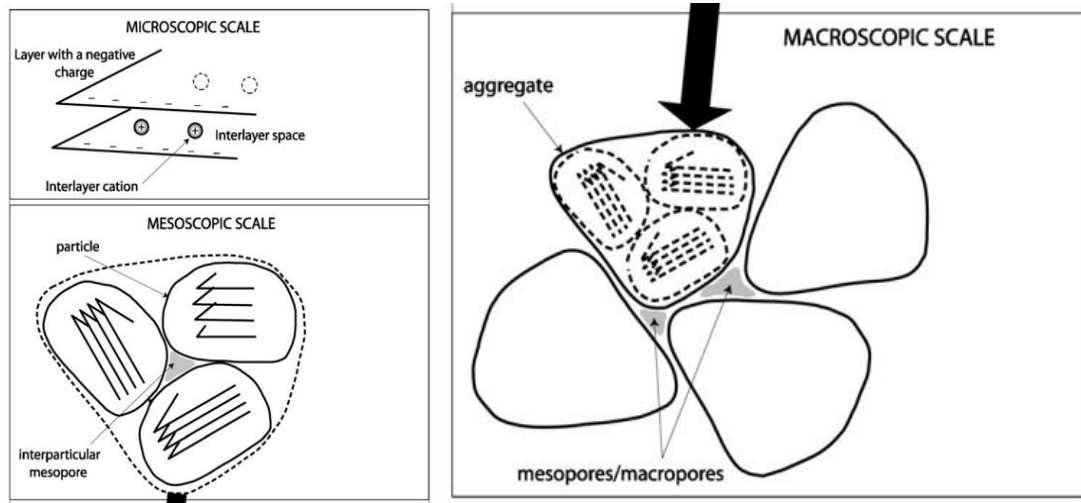


Figure 1.5 Représentation multi-échelle d'une argile (Salles et al., 2009)

L'argilite du COx est un milieu poreux fait d'un ensemble de pores situés à des échelles très différentes. Pour la matrice argileuse, Salles et al (2009) propose une classification selon les trois échelles suivantes, voir figure 1.5 :

- Les micropores, de diamètre inférieur à 2 nm, sont situés dans les espaces inter-foliaires et dans les espaces inter-particulaires, où ils sont de forme irrégulière. Cette porosité fine n'existe que dans les minéraux argileux et représente environ 4% du volume des pores (M'hajad, 2012).
- Les mésopores, de taille située entre 2 nm et 50 nm : ils représentent la majeure partie des pores de l'argilite, du fait qu'ils occupent environ 86% du volume total. Les mésopores sont situés entre les particules argileuses ou entre les agrégats argileux.
- Les macropores, supérieurs à 50 nm, existent principalement à l'interface entre la matrice argileuse et les minéraux cristallins (carbonates, tectosilicates), qui sont généralement supposés non poreux (Robinet, 2008). Ces pores représentent environ 10% du volume poreux total (Andra, 2005a).

De façon alternative, les différentes échelles de porosité de l'argilite du COx sont résumées dans la figure. 1.6, où la taille des pores n'est pas seulement associée aux minéraux, mais aussi à l'état de l'eau dans l'argilite, dont on parlera ci-dessous (Andra, 2005a dans Cariou, 2010).

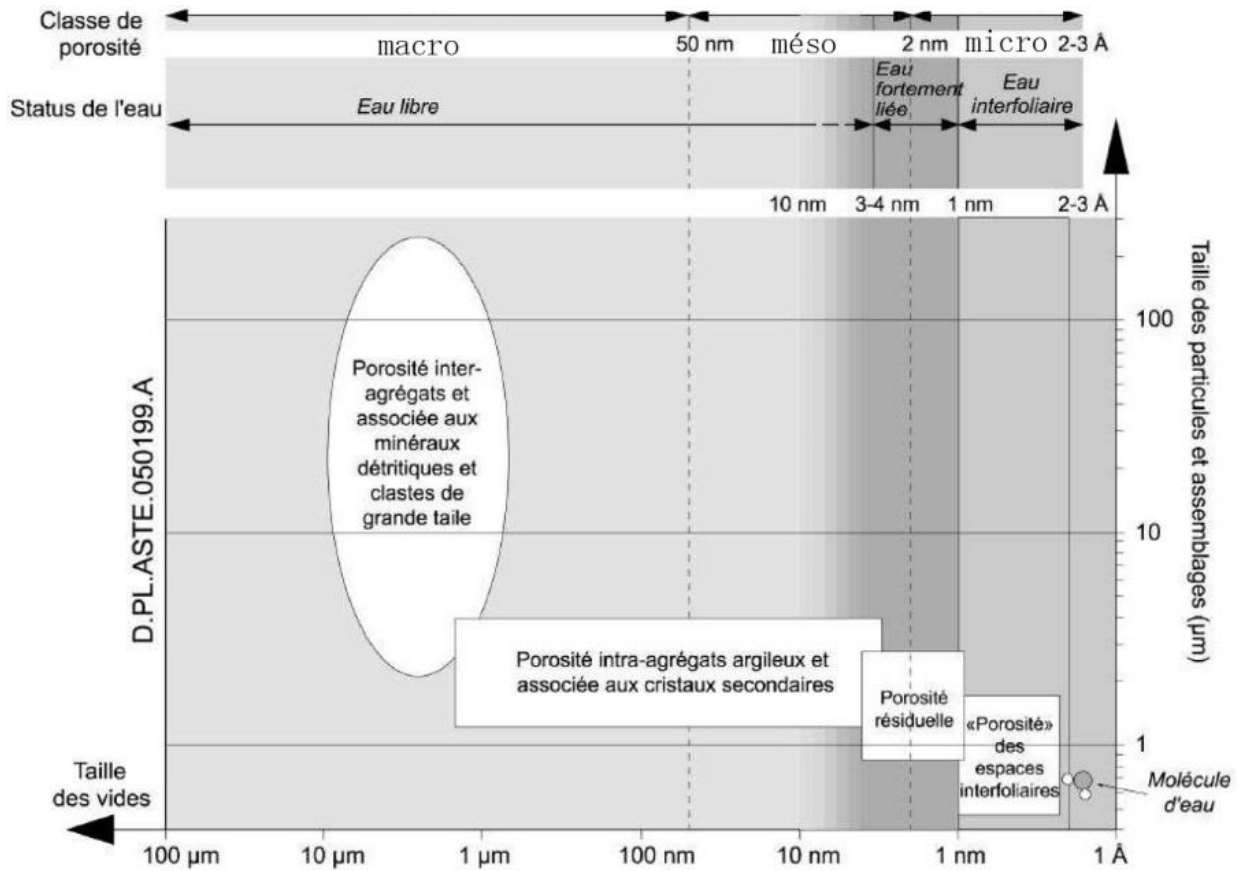


Figure 1.6 Les différentes échelles de porosité de l'argilite du COx (Andra, 2005a dans Cariou, 2010)

1.1.3.2 Classification de l'eau porale au sein de l'argilite

In situ, l'argilite du COx est supposée complètement saturée par l'eau souterraine. En lien direct avec ses différentes échelles de porosité, l'eau dans l'argilite est aussi classée selon sa localisation et la force de sa liaison avec le matériau solide :

- 1) l'eau capillaire ou eau de condensation capillaire. Cette partie de l'eau est absorbée en raison des effets capillaires (tension de surface) dans le réseau de pores, et n'a aucune interaction chimique avec la matrice argileuse. L'eau capillaire est principalement située dans les mésopores entre agrégats argileux et dans les macropores (figures 1.5, 1.6 et 1.7). Elle est également associée à la condensation capillaire de l'eau existant sous deux formes : l'eau liquide et la vapeur d'eau (équilibre thermodynamique décrit par la loi de Kelvin). A faible pression de vapeur d'eau, quelques molécules d'eau sont adsorbées à la surface des pores, et l'épaisseur de la couche adsorbée augmente en même temps que la pression partielle de vapeur d'eau. Lorsque la pression de vapeur est suffisamment élevée, les molécules d'eau adsorbées forment une couche à la surface des pores, qui finissent par se rencontrer et former un ménisque d'eau, à partir d'une dizaine de couches de molécules d'eau en parallèle (Pham, 2006, M'Jahad-2012).
- 2) L'eau adsorbée. Les molécules d'eau sont adsorbées à la surface des grains cristallins ou des agrégats argileux, à la surface des particules élémentaires argileuses ou même à la surface des cristaux élémentaires, via des liaisons hydrogène, Van der Waals ou par adsorption polaire (Yang, 2008). Cette partie de l'eau représente une très faible épaisseur (environ <math>< 3\text{ nm}</math>, i.e. moins de 10 molécules d'eau en parallèle) et elle est difficilement expulsée, ceci nécessitant des pressions

d'aspiration de plusieurs dizaines de MPa (Yang, 2008).

- 3) L'eau inter-lamellaire. Elle n'existe que dans l'espace inter-lamellaire (<1.7 nm) de certains minéraux argileux (smectite), en raison du gonflement de la couche inter-feuillet (ou inter-cristaux élémentaires). La quantité d'eau ainsi mobilisée dépend de l'état de saturation total du réseau poreux.

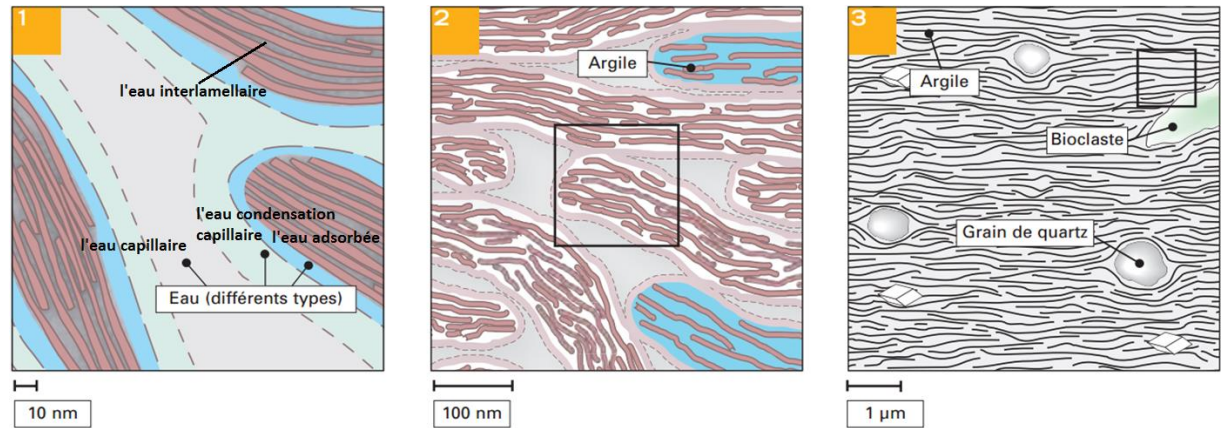


Figure 1.7 Cartographie de la texture et de la porosité du Callovo-Oxfordien, en lien avec la localisation de l'eau (Andra, 2005a)

Par ailleurs, l'analyse thermique à vitesse de chauffage contrôlée jusqu'à 1000°C illustre le processus de perte d'eau de la montmorillonite initialement saturée en eau, qui est la composante gonflante de la matrice argileuse de l'argilite du COx (figure 1.8). A 25 °C, une grande masse d'eau est perdue, ce qui est attribué à la perte de l'eau de condensation capillaire et l'eau adsorbée physiquement. Cette partie de l'eau est importante et a une liaison faible avec la matrice argileuse. Ensuite, dans l'intervalle de 25 à 600 °C, l'eau est perdue lentement, ce qui est attribué à de l'eau adsorbée par des cations inter-lamellaire, comme l'ont vérifié Berend et al (1995). La perte finale d'eau à plus de 800 °C est due à la déshydroxylation de la montmorillonite, i.e. à la perte de l'eau hydroxylique (liée chimiquement, par liaison covalente, dans les cristaux élémentaires) (Cases et al., 1992).

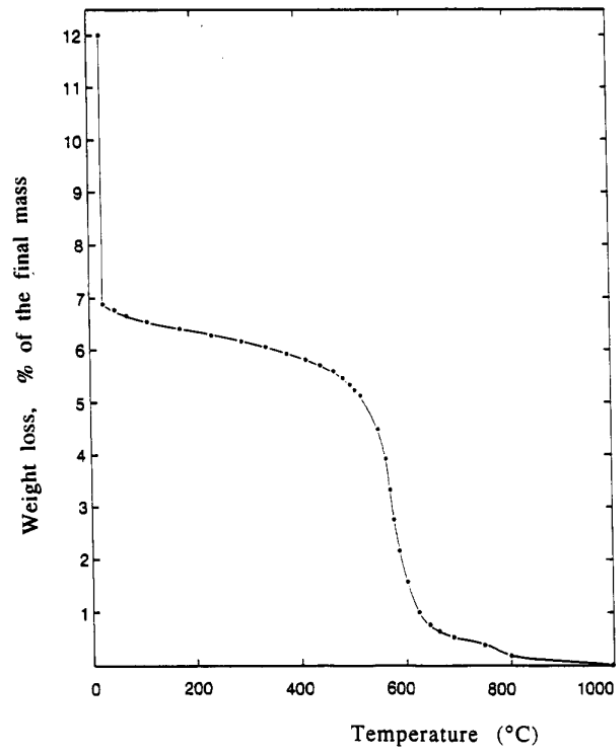


Figure 1.8 Résultat d'analyse thermique de la montmorillonite du Wyoming ou bentonite, à vitesse contrôlée (Cases et al., 1992).

1.1.3.3 Porosité et distribution de taille de pores

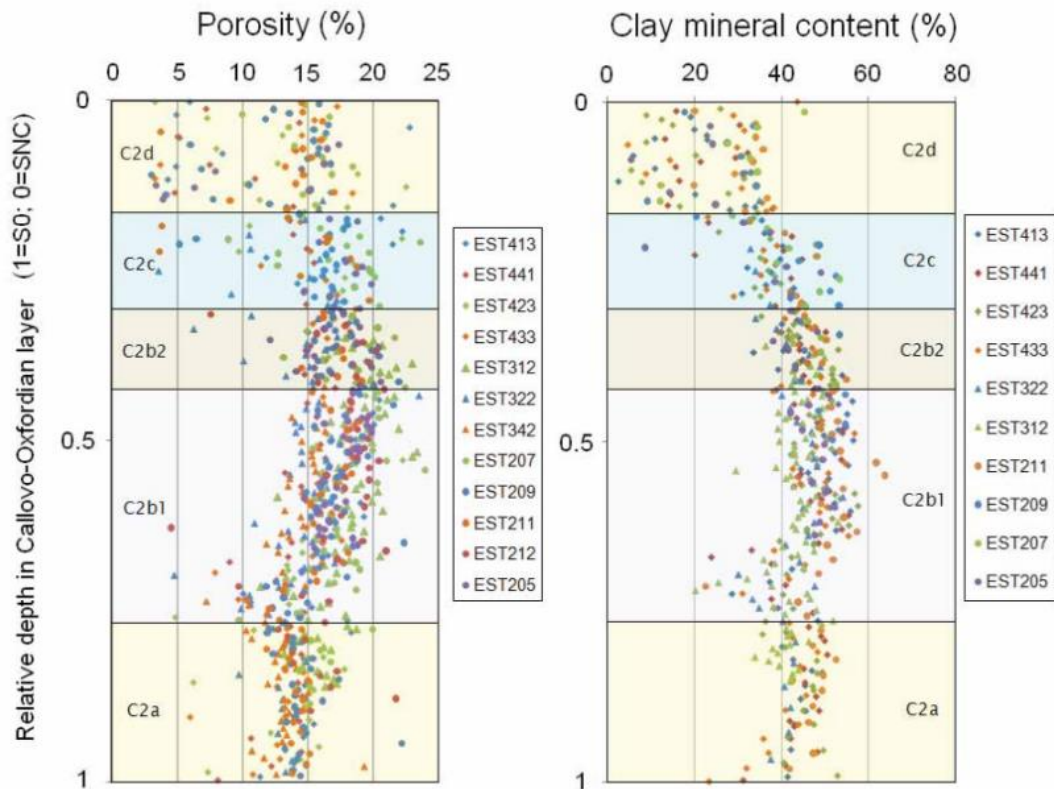


Figure 1.9 Evolution de la répartition verticale de la porosité (à gauche) et de la teneur en minéraux argileux (à droite) (Robinet, 2012)

Une compréhension des capacités de rétention d'eau, du transport de fluide et des processus de scellement reposent sur la connaissance de l'arrangement structurel des pores de l'argilite. A l'échelle de la couche géologique, la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) a été appliquée à l'argilite, et a permis de mesurer la porosité accessible à l'eau dans une plage de 3 à 24% (figure 1.9). En outre, la porosité de l'argilite est associée à une grande teneur en minéraux argileux: les portions C2a et C2b, riches en minéraux argileux, ont environ 5% de porosité en plus que les portions supérieures (C2c et C2d). Malgré une plus grande porosité observée au sein des portions C2a et C2b, le diamètre moyen des pores identifié par porosimétrie au mercure (PIM) PIM et par RMN est beaucoup plus petit dans l'argilite riche en matrice argileuse (par rapport à l'argilite riche en carbonates ou en tectosilicates), voir figure 1.10), du fait d'une plus grande quantité de pores fins présents dans la matrice argileuse.

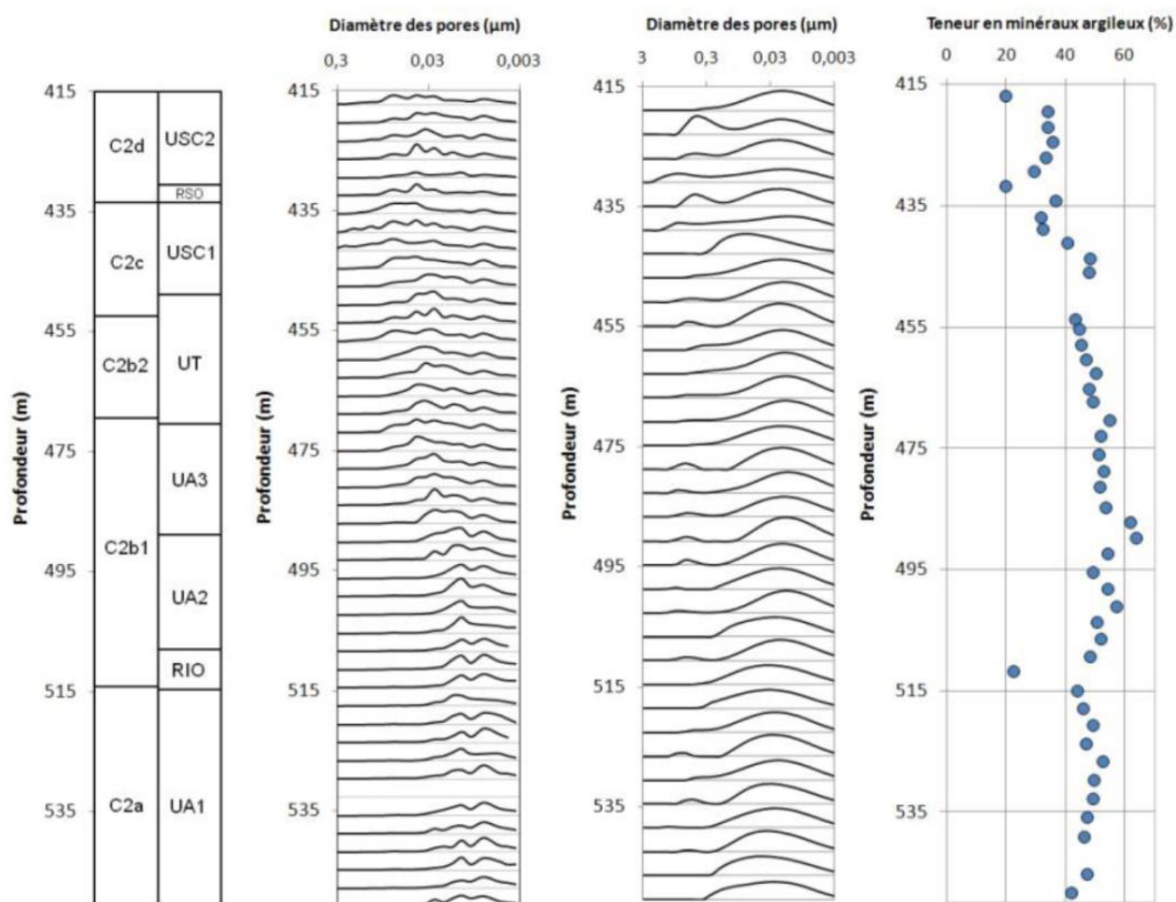


Figure 1.10 Evolution de la répartition verticale de la taille des pores de l'argilite par des courbes d'intrusion de mercure (à gauche) et de RMN au centre), en lien avec la teneur en minéraux argileux (à droite) pour le forage EST211. (Robinet et al., 2012)

1.1.4 Gonflement

Les propriétés de scellement et la faible perméabilité à l'eau de l'argilite sont attribuées au gonflement des minéraux argileux, principalement les smectites. Pour celles-ci, deux phases de gonflement dans

la couche inter-feuillet se produisent lors du processus de saturation : un gonflement cristallin et un gonflement osmotique.

À faible humidité relative (lorsque l'espace inter-feuillet n'est pas entièrement saturé en eau), l'adsorption d'eau se fait principalement par hydratation des cations, par liaison hydrogène ou de Van der Waals à la surface des feuillets (sur les sites électronégatifs). Ce gonflement de la couche inter-feuillet est limité : il est au maximum de l'ordre de 0,3-0,5 nm et est considéré comme un gonflement cristallin. Lorsqu'un grand nombre de molécules d'eau est accumulé dans l'espace inter-feuillet, les forces d'attraction électrostatiques sont réduites, i.e. l'attraction au niveau du feuillet électronégatif et au niveau des cations de compensation peut difficilement continuer à adsorber des molécules d'eau.

Parallèlement, la concentration en cations de compensation, sur les surfaces inter-feuillets, varie et est plus importante au voisinage du feuillet : plus on se rapproche de la surface chargée négativement du feuillet, plus la concentration des cations augmente. Cela aboutit à la diffusion de molécules d'eau à l'échelle inter-feuillet, de telle façon que les molécules d'eau ont tendance à diffuser vers les surfaces de la couche électronégative T pour annihiler le gradient de concentration (Pham, 2006). Ce processus est nommé gonflement osmotique.

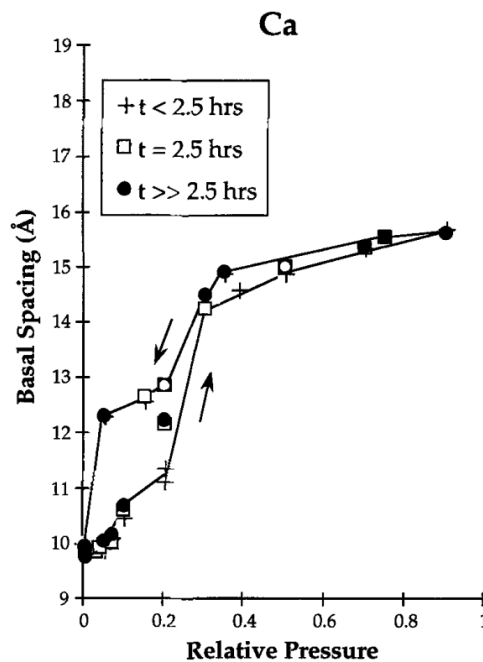


Figure 1.11 Evolution de l'espace inter-lamellaire $d(001)$ pour une smectite au Ca^{2+} lors de l'adsorption-désorption d'eau (Cases et al., 1997)

La quantité d'eau adsorbée et l'amplitude du gonflement inter-feuillet dépend à la fois de la taille du cation de compensation et de sa charge (+, 2+ ou 3+), ainsi que de la distribution des charges négatives à la surface des feuillets (Cases et al. 1997). A titre d'exemple, la Ca-smectite (smectite comprenant des cations de compensation Ca^{2+}) est capable d'adsorber jusqu'à deux couches de molécules d'eau au niveau des cations de compensation Ca^{2+} , alors que la Na-smectite n'est capable d'adsorber qu'une couche de molécules d'eau.

La figure 1.11 présente l'évolution de l'espace interlamellaire $d(001)$ mesuré par DRX (diffraction de rayons X) en fonction de l'humidité relative HR (ou *relative pressure*) pour une Ca-smectite : à l'état sec, l'espace basal $d(001)$ est de 1nm. Lorsque l'HR augmente, cet espace augmente significativement au-delà de HR=20%, jusqu'à une valeur de 1.42nm à HR=35%. En supposant la taille de la molécule d'eau comprise entre 2.6 et 3 Angströms (Badmann et al. 1981, Hagymassy et al. 1969, Odutola et al. 1980), cet essai montre qu'une couche d'eau s'est adsorbée à la surface des feuillets à HR entre 20 et 40%. Au delà de 40%HR, l'espace basal augmente encore, mais beaucoup plus lentement, jusqu'à 15.8 Angströms, soit une augmentation par rapport à l'état sec de 5.8 Angströms, ce qui correspond bien à deux couches de molécules d'eau en parallèle, adsorbées à la surface des feuillets. Lors d'une désorption à partir de l'état saturé, la perte de ces deux couches de molécules d'eau est beaucoup plus longue avec la baisse de l'HR, ce qui génère de l'hystérésis dans l'isotherme. Les molécules d'eau sont plus difficiles à évacuer des feuillets qu'à y être adsorbées.

En outre, à une plus grande échelle (plusieurs dizaines de microns), le gonflement de films de Ca-smectite est également observé par Microscopie Electronique à Balayage Environnementale (MEB-E), voir figure 1.12 (Carrier et al., 2013). La déformation transversale (perpendiculaire aux feuillets) déduite des images et mesurée à une humidité relative HR variant entre HR=35% et 95%, est de l'ordre de 13%, ce qui correspond au gonflement de l'espace inter-cristallin $d(001)$ (ou *basal spacing*) dans la même plage de HR (figure 1.11). Il faut noter que les déformations longitudinales augmentent aussi légèrement avec l'HR, mais elles sont d'un ordre de grandeur plus petites que la déformation transversale (Carrier et al., 2013).

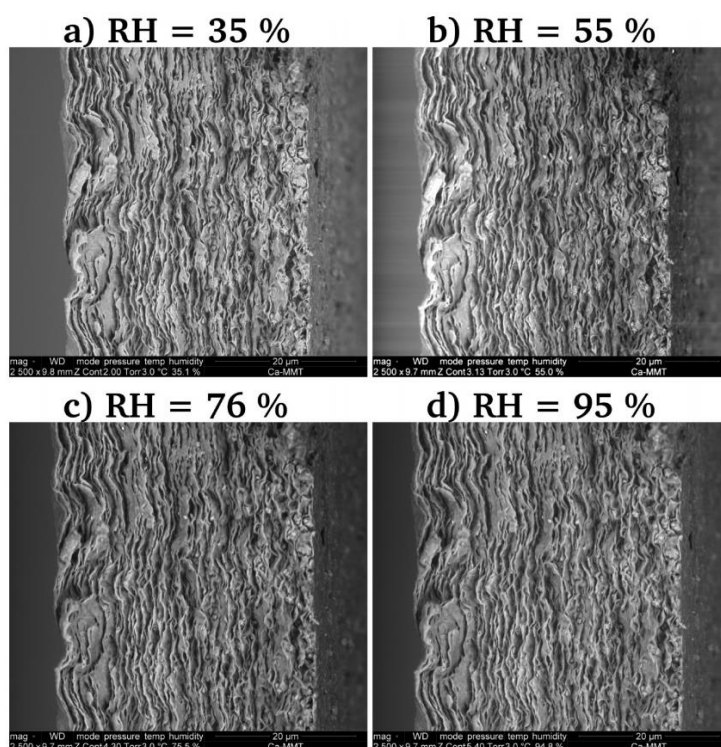


Figure 1.12 Observation au MEB-E (MEB Environnemental) du bord d'un film de Ca-smectite (au Ca^{2+}) à différentes humidités relatives (HR est notée RH) (Carrier et al., 2013).

Par comparaison, le gonflement de l'argilite du COx est relativement faible : il représente environ autour de 0,6% dans l'essai de (Pham, 2006) présenté à la figure 1.13, du fait de la présence non négligeable de minéraux non-gonflants (de 40 à 80%).

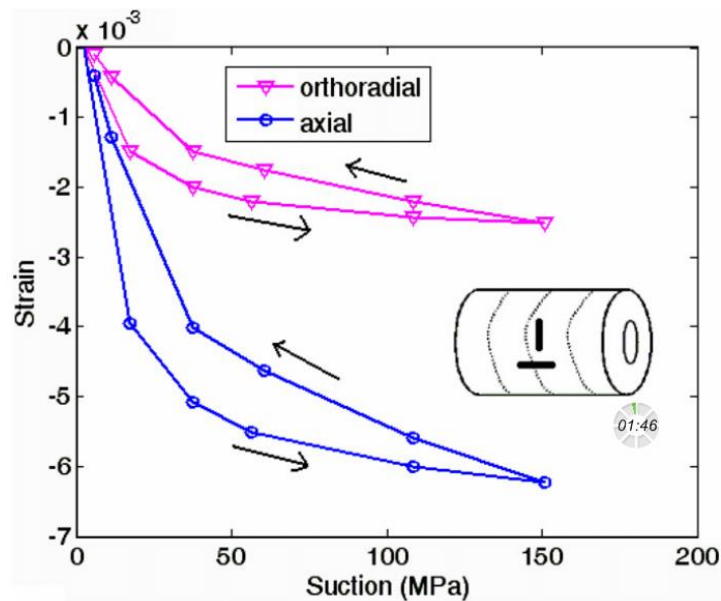


Figure 1.13 Déformation (axiale et orthoradiale) en fonction de la succion, ce qui correspond à des HR de 98% à 35%, lors d'un test sur cylindre creux (Pham, 2006)

1.2 Processus physiques de transfert de fluides au travers d'un milieu poreux

1.2.1 Pression de vapeur et humidité relative de l'air

Il existe différents gaz dans l'air, l'oxygène, l'hydrogène, le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau, etc. Selon la loi de Dalton, la pression totale d'un mélange gazeux est égale à la somme des pressions partielles des différents gaz qui le composent. Mathématiquement, la pression d'un mélange de gaz peut être définie par :

$$P_{total} = P_1 + P_2 + \dots + P_n \quad (1.1)$$

où P_{total} est la pression totale ; P_1, P_2, \dots, P_n sont les pressions partielles $P_{vap,i}$ relatives à chaque gaz. Pour chacun d'eux, la pression de vapeur saturante $P_{sat,i}$ définit le seuil au-delà duquel le gaz se condense en liquide : on a condensation dès que $P_{vap,i} > P_{sat,i}$.

Pour une température de 20 °C, la pression de vapeur saturante de l'eau est de 23,4 mbar, et elle chute à 6,10 mbar à 0°C, alors que la pression atmosphérique normale est de 1013 mbar. Dès que la pression de vapeur saturante de l'eau devient inférieure à la pression partielle de l'eau dans l'air, il y a condensation : ce phénomène est d'autant plus facile que la température est basse.

On utilise la notion de taux d'humidité relative ou humidité relative (HR) pour évaluer la saturation de la vapeur d'eau dans l'air :

$$HR = \frac{P_{vap}(T, P)}{P_{sat}(T)} \times 100 \quad (1.2)$$

Où HR est l'humidité relative ; P_{vap} est la pression de vapeur d'eau à une température T et pression totale P de l'air donnés ; P_{sat} est la pression de vapeur saturante de l'eau, qui ne dépend que de T. L'évolution de P_{sat} avec T est donnée dans un diagramme dit de Mollier : P_{sat} augmente avec T (plus la température augmente, plus la pression de vapeur pour avoir condensation est élevée).

1.2.2 Diffusion

La diffusion est le processus par lequel la matière est transportée d'une partie d'un système à l'autre, en raison d'une différence de concentration moléculaire, et par mouvement moléculaire aléatoire (mouvement brownien ou agitation thermique). Dans notre recherche, la diffusion se produit au cours de l'imbibition de l'argilite, où les molécules d'eau diffusent depuis l'extérieur du volume jusque dans le réseau poreux de l'argilite. La diffusion des molécules se fait des hautes concentrations vers les faibles concentrations, et en première approche, dans le cas stationnaire, elle est décrite par la première loi de Fick, qui s'écrit dans le cas unidimensionnel :

$$F = -D \cdot \partial C / \partial X \quad (1.3)$$

où F est le taux de transfert par unité de surface du matériau (en $s^{-1}m^{-2}$), C est la concentration de la matière diffusante, X repère l'axe privilégié de la diffusion (en m), mesuré perpendiculairement à la section du matériau au travers de laquelle la diffusion se produit, et D est le coefficient de diffusion (en m^2/s). Si la diffusion évolue avec le temps t , elle est généralement décrite par la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = div(D grad C) \quad (1.4)$$

1.2.3 Sorption

1.2.3.1 sorption moléculaire

À faible humidité relative, les molécules d'eau diffusent à partir de l'air extérieur jusque dans l'espace poreux de l'argilite, et sont adsorbées à la surface des parois des pores, en raison de l'adsorption physique ou chimique. Dès que la première couche de molécules d'eau est répartie sur toute la surface porale, une seconde couche se remplit et l'adsorption de l'eau peut atteindre 3-4 couches au maximum jusqu'à ce que les forces d'attraction de surface soient trop faibles pour adsorber une autre couche d'eau (figure 1.14).

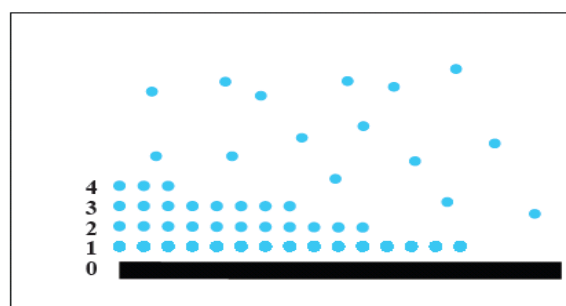


Figure 1.14 Schéma d'adsorption de l'eau (Daian, 2013)

Dans le cas de l'adsorption moléculaire, la théorie BET (Brunauer et al., 1938) permet de mesurer la surface des pores, en supposant que les couches de molécules adsorbées à la surface du solide poreux

sont infinies (adsorption complète), et l'interaction entre les couches d'eau est négligée ; les molécules d'eau sont adsorbées par les seules forces de Van der Waals. La théorie BET est alors généralement décrite par le modèle suivant :

$$\frac{1}{v[(p_0/p) - 1]} = \frac{c - 1}{v_m \cdot c} \left(\frac{p}{p_0}\right) + \frac{1}{v_m \cdot c} \quad (1.5)$$

Où p et p_0 sont respectivement la pression partielle et la pression de vapeur saturante à la température d'adsorption considérée (le rapport p/p_0 est donc l'humidité relative HR), v est la quantité de matière adsorbée (l'eau en particulier) et v_m est la quantité de matière adsorbée pour remplir seulement une monocouche. c est la constante spécifique BET, qui est exprimée par :

$$c = K \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (1.6)$$

Où K est une constante, E_1 est la chaleur d'adsorption pour la première couche et E_L est la chaleur d'adsorption pour la seconde couche ou plus, et elle est aussi égale à la chaleur de liquéfaction, R est la constante des gaz parfaits, et T est la température considérée.

1.2.3.2 Sorption capillaire

a) la loi de Laplace et la pression capillaire

La capillarité est la capacité d'un liquide à s'écouler dans des espaces étroits à température et pression donnés, et en opposition à des forces extérieures comme la gravité. Ce phénomène est dû à la combinaison de la tension superficielle et des forces d'adhésion entre le liquide et son contenant. La tension de surface d'un liquide comme l'eau est due au fait que les molécules en surface ont moins de liaison avec les autres molécules du liquide que si elles étaient dans le volume (figure 1.15) : afin de compenser cette situation, elles ont des liaisons attractives plus fortes avec leurs voisines en surface, c'est la tension de surface, qui s'exerce de façon tangente à la surface. Pour l'eau pure et l'air ($T = 293 \text{ K}$), la tension de surface est $72,75 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$.

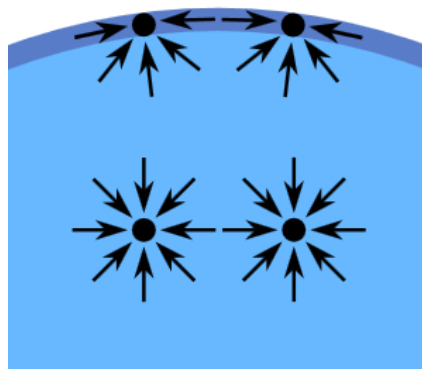


Figure 1.15 Schéma expliquant la tension de surface entre molécules de liquide : le nombre de liaisons entre molécules est plus réduit à la surface que dans le volume, les liaisons de surface sont donc plus fortes que dans le volume.

Lorsqu'on considère un contenant cylindrique de révolution, l'interface entre les deux fluides liquide (fluide mouillant)/gaz (fluide non mouillant) forme un ménisque de rayon a . La différence de pression à travers la surface est décrite par la loi de Laplace :

$$\Delta P = P_{non\ mouillant} - P_{mouillant} = \frac{2\gamma\cos\theta}{a} \quad (1.7)$$

Où a est le rayon du tube, θ est l'angle de contact, γ est la tension superficielle liquide/gaz. Cette équation montre que la pression capillaire est influencée par le rayon a du tube et l'angle de contact entre le gaz et le liquide : plus le rayon est petit, plus la pression capillaire augmente. La surface du fluide mouillant dans un capillaire est un ménisque concave, tandis que le ménisque à la surface avec un fluide non-mouillant est convexe (figure 1.16).

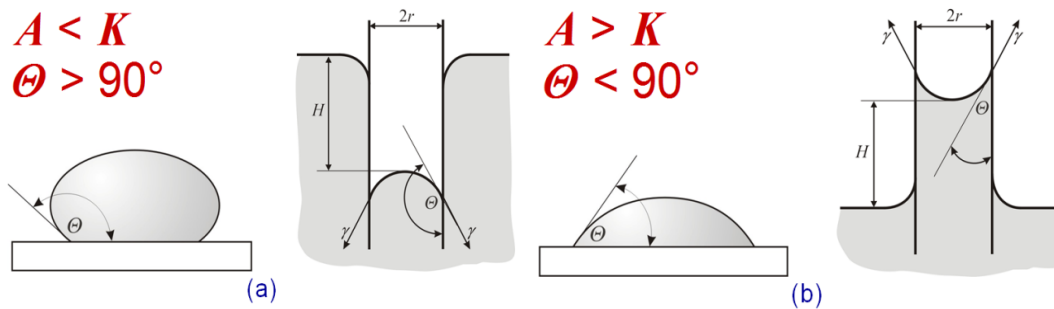


Figure 1.16 Forme d'une goutte sur la surface et forme du ménisque solide dans un tube capillaire lorsque (a) l'angle de contact (θ) est plus grand que 90° (fluide non mouillant) et (b) lorsque l'angle de contact est inférieur à 90° (fluide mouillant) (Hanžič, 2008).

b) la loi de Kelvin: équilibre thermodynamique entre vapeur-liquide

A température et humidité relative données, l'équilibre thermodynamique entre le liquide et la vapeur d'eau est vérifié à l'interface liquide/vapeur (ménisque). La pression de vapeur de la surface concave est plus grande que celle d'une surface plate ou convexe. L'équilibre thermodynamique à la surface liquide/gaz est quantifié par la loi de Kelvin :

$$P_{non\ mouillant} - P_{mouillant} = -\frac{R \cdot T}{V_m} \cdot \ln \frac{p}{p_0} \quad (1.8)$$

Où p est la pression de vapeur, p_0 est la pression de vapeur saturante (p/p_0 est l'humidité relative), V_m est le volume molaire du liquide, R est la constante universelle des gaz parfaits, et T est la température. Pour un angle de contact nul (liquide parfaitement mouillant comme l'eau), la combinaison des lois de Kelvin et de Laplace donne la relation suivante :

$$a = -\frac{2\gamma V_m}{R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p_0}} \quad (1.9)$$

Avec l'équation (1.9), on constate que plus les tubes capillaires de rayon a sont petits, plus l'humidité relative (p/p_0) à laquelle ils sont pleins de liquide est faible, tandis que les tubes de plus grand rayon sont vides jusqu'à ce que l'HR soit élevée. Le rayon a correspondant à une HR donnée est nommé le rayon critique : il correspond à la taille du ménisque à l'interface liquide/gaz.

Supposons que l'on modélise un milieu poreux par un ensemble de tubes capillaires cylindriques parallèles et débouchant, et qu'il est partiellement saturé à une HR donnée (figure 1.17) : les tubes qui ont un rayon plus petit que le rayon critique saturés de liquide, tandis que les tubes de rayon plus grands restent vides jusqu'à une HR plus élevée.

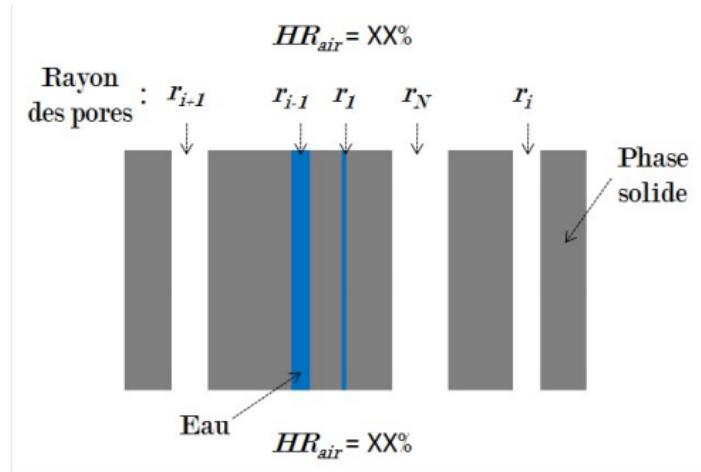


Figure 1.17 Milieu poreux représenté par des tubes capillaires cylindriques parallèles et débouchant à une humidité relative donnée (Liu, 2011)

D'autres modèles existent pour représenter un milieu poreux qui permette d'utiliser simplement la loi de Kelvin-Laplace (l'équation 1.9) : il est possible de recourir à un réseau relativement complexe, composé de tubes cylindriques croisés et de rayon variable, qui sont également partiellement saturés à HR donnée (figure 1.18).

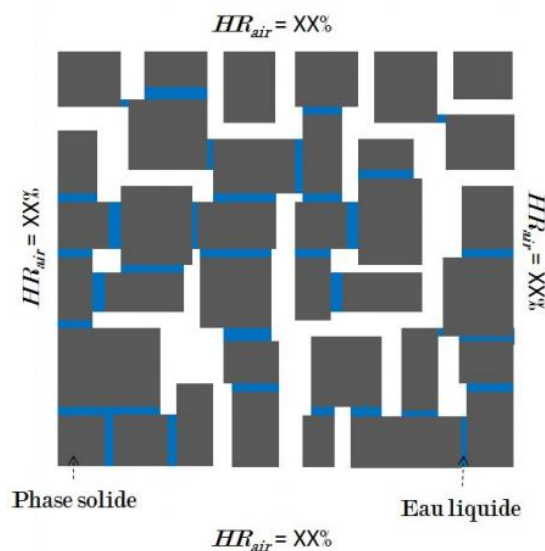


Figure 1.18 un modèle de milieu poreux avec des tubes croisés à humidité relative donnée, permettant d'utiliser directement la loi de Kelvin-Laplace (Liu, 2011)

1.2.4 Isothermes de sorption-désorption

Pour les matériaux ayant des pores de taille très variable, le processus d'adsorption/désorption de vapeur d'eau est un phénomène complexe et graduel. L'isotherme de sorption-désorption décrit la

relation entre la saturation en un fluide donné (liquide ou gaz) pour le matériau considéré (représenté en général par un ou plusieurs échantillons homogènes) en fonction de la pression relative (p/p_0) i.e. de l'HR, et à une température donnée.

Comme détaillé plus haut, la taille des pores de l'argilite du COx s'étend sur un large éventail, depuis les macropores jusqu'aux micropores. Par exemple, l'isotherme de sorption-désorption de l'azote à très basse température (77K, température où l'azote est liquide) est illustrée à la figure 1.19 pour quatre échantillons d'argilite du COx. Une hystérésis notable est présente pour des HR= P/P_0 supérieures à 43%. De manière générale, l'isotherme de sorption-désorption d'azote de l'argilite est divisé en trois zones : adsorption monocouche, adsorption multicouche, et condensation capillaire (Bardot, 2002).

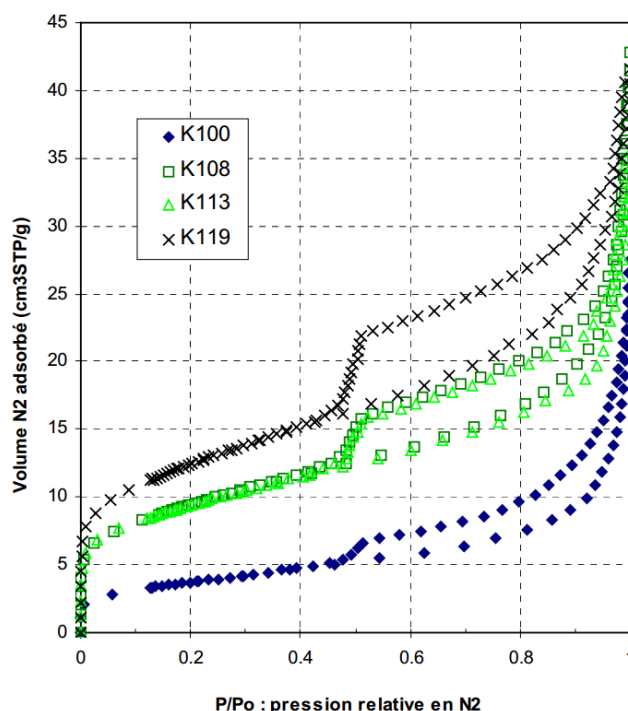


Figure 1.19 Isothermes de sorption d'azote à 77K pour l'argilite du COx (Bardot, 2002)

Zone 1 : adsorption monocouche

L'adsorption monocouche d'azote se produit à $(P/P_0) < \text{environ } 14\%$, où les molécules de gaz sont adsorbées à la surface des pores par les forces de Van der Waals. En parallèle, la surface spécifique (SSA) peut être obtenue par la théorie de Brunauer-Emmet-Teller (BET), voir équation (1.5) ci-dessus et (Brunauer et al., 1938). Un point d'inflexion à 14% dans l'isotherme marque la fin de cette phase : la surface a alors terminé son adsorption monocouche.

Zone 2 : adsorption multicouche

L'adsorption multicouche a lieu pour (P/P_0) compris entre 14% et 43%. Dans cette zone, plusieurs couches de molécules de gaz (jusqu'à 3 ou 4) se répartissent sur la surface des pores. Les micropores et les mésopores de rayon inférieur à l'épaisseur de la multicouche se remplissent. Aucun phénomène d'hystérésis n'est observé à ce stade (figure 1.19).

Zone 3 : condensation capillaire

Pour (P/P_0) supérieur à 43%, la condensation capillaire d'azote liquide se produit. Le diamètre de pores à l'interface azote/air peut être obtenu par la loi de Laplace (équation 1.8) : pour $(P/P_0) > 43\%$, la condensation concerne les pores de taille supérieure à 3 nm. Contrairement aux zones 1 et 2 d'adsorption, une hystérésis est observée au cours de la condensation capillaire. Une explication de cette hystérésis est la présence de pores plus fins par endroits dans le réseau poreux réel (figure 1.20). D'autres auteurs mentionnent ce phénomène comme un « effet bouteille d'encre » (M'Jahad, 2012). Lors de la sorption à partir d'un état initialement sec, la condensation du gaz commence à partir des gorges de pores (pores plus fins), ce qui bouche l'accès à ces pores de plus grand diamètre, qui, s'ils sont débouchants, doivent se remplir à plus haute HR. Ces pores finissent par se remplir, mais suivant des cinétiques très longues (plusieurs mois). Lors de la désorption à partir d'un état saturé en liquide, au contraire, dès que les gorges des pores sont vidées, on est à une humidité suffisamment basse pour faciliter la vidange des plus gros pores situés à l'arrière des gorges.

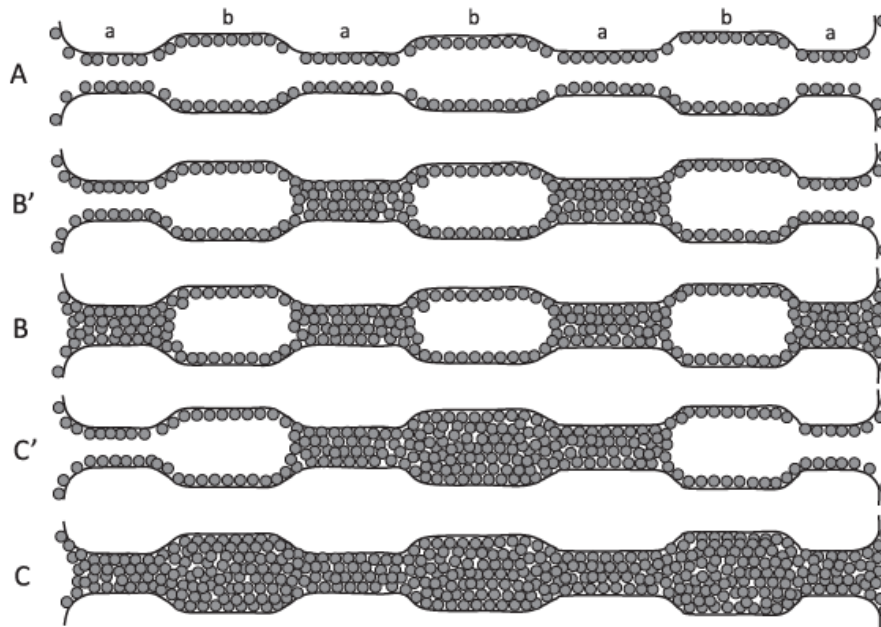
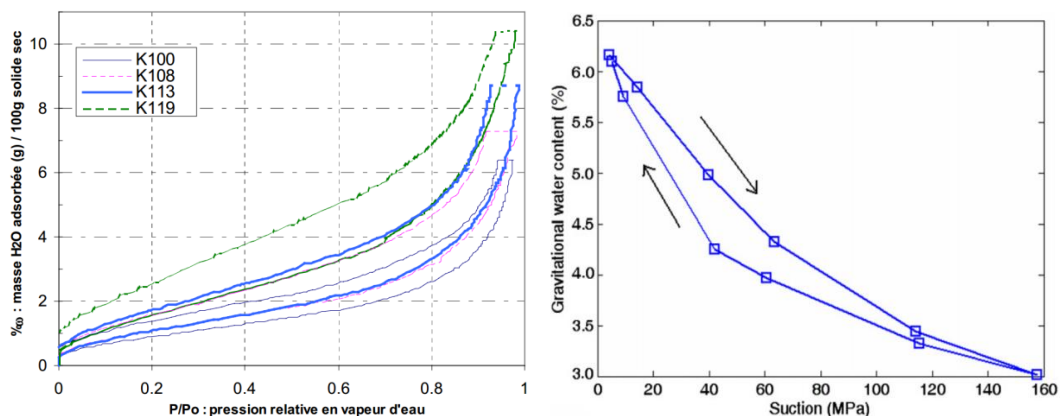


Figure 1.20 Explication de l'hystérésis des isothermes de sorption/désorption, montrant que les cinétiques impliquées lors d'une re-saturation à partir de l'état sec (de haut en bas) sont ralenties par la formation de pores d'air occlus entourés de pores plus fins déjà saturés d'eau (Bažant et al., 2012).



(a)

(b)

Figure 1.21 (a) : isotherme de sorption de vapeur d'eau à 303 K pour l'argilite du COx (Bardot, 2002). (b) : courbe de rétention d'un échantillon cylindrique de l'argilite du COx à HR 32-98% (exprimée sous forme de succion capillaire comprise entre 155,2 et 2,7 MPa (Pham et al., 2007).

L'isotherme de sorption/désorption de vapeur d'eau de l'argilite du COx présente des caractéristiques similaires à ceux obtenus avec l'azote, mais avec une évolution plus progressive, puisqu'on n'observe pas de variation brusque à une HR comprise entre 43 et 52% comme à l'azote, voir figure 1.21 et (Bardot, 2002; Pham et al., 2007.). L'hystérésis de l'isotherme de sorption d'eau se produit également dans la portion comprenant l'adsorption monocouche et multicouche. Cette observation est attribuée aux phénomènes complexes, évoqués plus haut, d'adsorption de la vapeur d'eau à la surface des cristaux élémentaires d'argile, qui provoque leur gonflement : les forces qui adsorbent les molécules d'eau à la surface des cristaux argileux rendent la désorption plus difficile que la sorption, ce qui n'est pas observé de façon aussi marquée avec un solide présentant moins de capacités d'échanges que les argiles.

1.2.5 Transport

Du fait de la possible production d'hydrogène *in situ* dans les tunnels de stockage fermés, le transport de gaz doit être bien quantifié, compris et prédit. Le transport de masse dans un réseau poreux est généralement attribué à deux sortes de phénomènes : la diffusion (description dans la section 1.2.2) et l'advection.

L'advection résulte du gradient de pression hydraulique présent entre l'entrée et la sortie d'un volume poreux donné. Plus le gradient de pression est élevé, plus l'advection est importante. Son flux est généralement décrit par la loi de Darcy, et le paramètre principal de cette loi est la perméabilité. Elle dépend notamment de la nature du fluide en mouvement au travers du réseau poreux (liquide polaire ou non, gaz, etc.), de l'état de saturation du milieu poreux, etc.

En pratique, dans le contexte du stockage profond des déchets radioactifs, le transport de gaz est la combinaison d'un flux de diffusion et d'un flux d'advection. Lorsque l'écoulement présente un gradient de pression, le flux d'advection est dominant et la vitesse du fluide augmente avec l'augmentation du gradient de pression. Contrairement à l'écoulement d'advection, le flux diffusif en présence d'un gradient de pression peut être considéré comme négligeable (M'jahad, 2012; Boulin et al., 2008). Dans notre recherche, nous nous concentrons principalement sur le transport de masse sous l'effet un gradient de pression, et donc seule l'advection est considérée.

1.2.5.1 La loi de Darcy

Lorsqu'on considère le flux d'advection unidirectionnel d'un seul fluide en régime stationnaire, et qu'on néglige l'effet de la gravité, la loi de Darcy s'écrit comme suit :

$$V_x = -\frac{k_x}{\mu} \frac{dP(x)}{dx} \quad (1.10)$$

Où $V_x = Q_x/A$ est la vitesse du fluide à la position x (en m/s), k_x est la perméabilité du fluide à la position x (en m^2), μ est la viscosité dynamique du fluide (en Pa.s), $P(x)$ est la pression du fluide (en Pa),

qui varie le long de l'axe x d'écoulement considéré. Le gradient de pression $\frac{dP(x)}{dx}$ s'exprime différemment selon que le fluide considéré est un gaz ou un liquide. Comme l'écoulement concerne un seul fluide, on parle pour k_x de perméabilité à l'état saturé (par ce fluide).

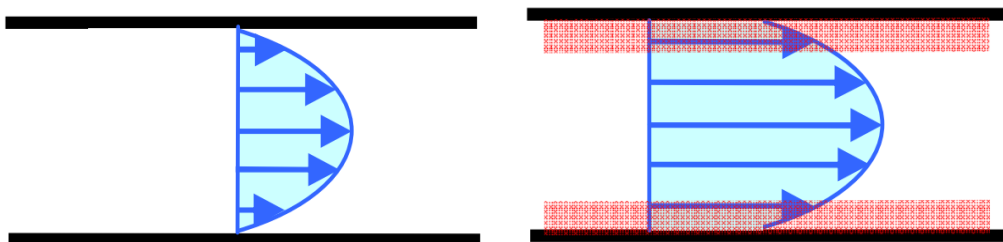
1.2.5.2 Perméabilité à l'état saturé

La perméabilité à l'état saturé k_x est une grandeur intrinsèque au matériau poreux considéré, qui, en théorie, ne dépend pas du type de fluide considéré et du gradient de pression. En pratique, nous allons voir que k_x est susceptible de dépendre de ces deux grandeurs.

Lorsque commence le flux d'advection, le volume des pores est partiellement saturé et la vitesse du fluide n'est pas constante. Avec l'augmentation de la saturation du milieu en fluide, la fluctuation de sa vitesse s'amointrit, puis devient négligeable après un certain temps, lorsque l'échantillon devient totalement saturé. On peut évaluer le temps nécessaire à l'établissement de ce régime stationnaire au premier ordre, par le calcul d'un temps caractéristique d'écoulement (Cariou, 2012).

Par ailleurs, en pratique, pour l'argilite du COx, la perméabilité mesurée à l'eau est plus petite que celle au gaz (argon) d'environ trois ordres de grandeur (M'jahad, 2012). Des phénomènes similaires sont observés pour les matériaux cimentaires (M'jahad, 2012). Ceci est expliqué par l'interaction chimique entre l'eau et la matrice solide, par exemple, celle des minéraux argileux gonflants dans le cas de l'argilite du COx et l'hydratation continue ou la précipitation de minéraux dans la case du gel de C-S-H des bétons. En outre, l'eau adsorbée à la surface des pores ne contribue pas à la vitesse d'advection de l'eau et diminue la taille effective des pores. A l'inverse, le gaz (tel que l'argon), en tant que milieu neutre, n'a pas d'interaction avec les minéraux argileux, et peut passer à travers un volume poreux ne résultant d'aucune variation structurale. Par ailleurs, avec une viscosité dynamique similaire à l'eau, l'éthanol a de plus faibles interactions chimiques et physiques que l'eau (c'est un liquide peu polaire), qui conduit à un faible gonflement des minéraux argileux, ainsi que du gel de C-S-H (Montes et al., 2004; Loosveldt et al., 2002). De ce fait, (Loosveldt et al., 2002) a montré que pour un mortier au ciment Portland, la perméabilité à l'éthanol a le même ordre de grandeur que celle au gaz (corrigé pour l'effet Klinkenberg).

En effet, la perméabilité au gaz varie en fonction du gradient de pression appliqué, en raison du glissement des molécules de gaz au contact avec la paroi des pores (Lion, 2004). Pour un flux purement visqueux dans un pore droit, le profil d'écoulement est parabolique, tel que décrit dans la figure 1.22a. Au contraire, du fait du glissement des molécules de gaz sur les parois du pore, le profil réel d'écoulement du gaz est modifié, et l'écoulement de glissement des molécules s'ajoute à celui dû à l'écoulement visqueux seul (figure 1.22b). La vitesse d'écoulement sur la paroi des pores n'est pas nulle. Ce phénomène, appelé effet Klinkenberg, se produit principalement lorsque le trajet libre moyen des molécules de gaz est du même ordre de grandeur que le rayon des pores (Perraton, 1992).



(a)

(b)

Figure 1.22 Représentation (a) d'un écoulement visqueux, (b) d'un écoulement visqueux et glissant de gaz au travers d'un pore, d'après (Lion, 2004).

La perméabilité mesurée est nommée perméabilité effective ou apparente, et elle est différente de la perméabilité intrinsèque, qui est indépendante de l'effet de Klinkenberg. Cette influence est faible à haute pression d'injection de gaz et dans les grands pores, mais significative sous faible pression d'injection et dans les très petits pores. Pour relier perméabilité apparente au gaz et perméabilité intrinsèque au gaz, une théorie a été établie par Klinkenberg (1941), qui s'écrit :

$$K_a = K \left(1 + \frac{\beta}{P_{moy}} \right) \quad (1.11)$$

Où K_a est la perméabilité apparente ; K est la perméabilité intrinsèque, β est le coefficient de Klinkenberg; P_{moy} est la pression moyenne d'injection.

En outre, l'effet Klinkenberg dépend de la nature du gaz considéré, en raison de viscosités et de tailles de molécules différentes. Chen et al (2012) ont effectué des essais de perméabilité au gaz sur des échantillons de béton CEMV séchés à 60 ou 105°C en étuve, et vérifié l'effet Klinkenberg avec deux gaz différents (hélium et argon). Ils montrent que l'effet Klinkenberg est moins marqué avec l'argon qu'avec l'hélium (figure 1.23). Une autre étude a été effectuée sur l'argilite du COx par Skoczylas (2011), qui n'observe que peu de fluctuations sur les perméabilités à l'argon sous des pressions d'injection de gaz de 10, 20 et 30 bars (1, 2 et 3MPa). Ceci a été vérifié par (M'Jahad, 2012) sur l'argilite du COx : elle a effectué des essais de perméabilité à l'argon pour des échantillons microfissurés ou non. Malgré la grande variabilité de la perméabilité apparente (de 10^{-17} - 10^{-19} m²) due à la présence ou non des fissures, le coefficient de Klinkenberg β est très proche de 1 : l'effet Klinkenberg est considéré comme négligeable pour l'argilite du COx (figure 1.24).

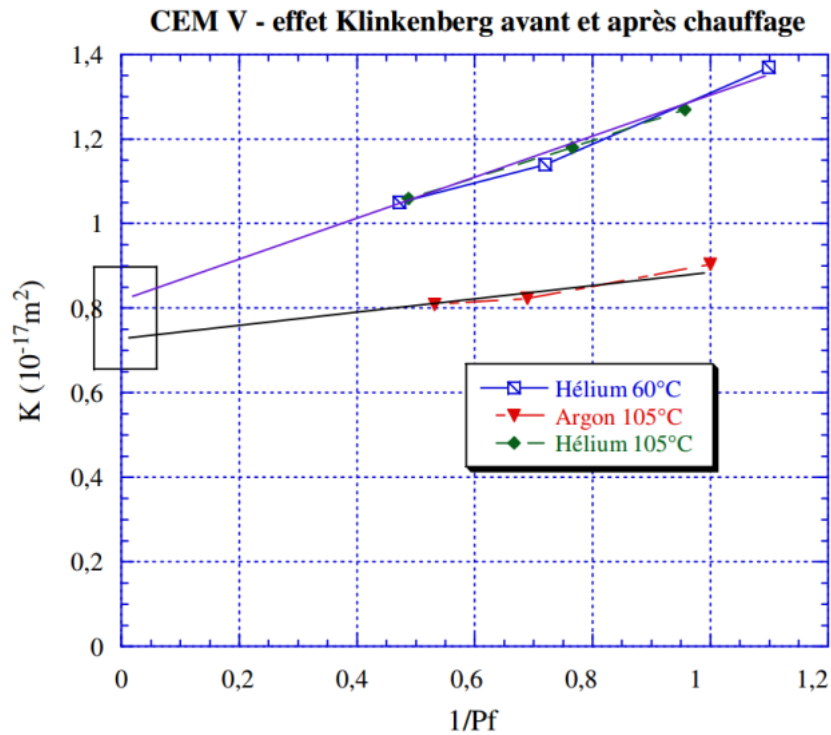


Figure 1.23 Influence de la pression de gaz statique ($1/P_f = 1/P_{moy}$) sur la perméabilité effective (ou apparente) au gaz pour un béton à hautes performances CEMV (Chen et al., 2012).

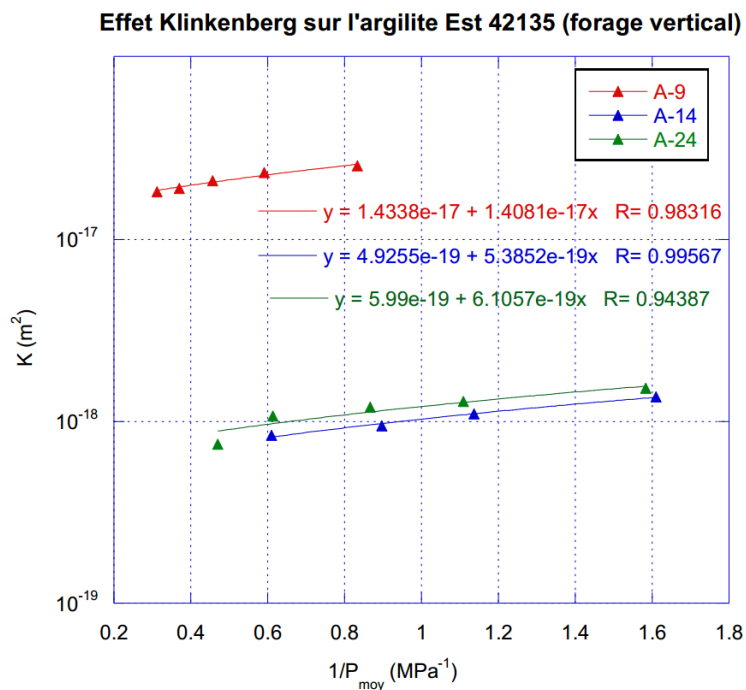


Figure 1.24 Résultats donnant la perméabilité apparente au gaz en fonction de ($1/P_{moy}$), afin d'évaluer l'effet de Klinkenberg pour l'argilite du COx (M'jahad, 2012)

1.2.5.3 Perméabilité effective et relative au gaz

La perméabilité saturée représente la propriété intrinsèque du matériau poreux soumis à l'écoulement d'un fluide donné. Par contre, si le volume poreux est partiellement saturé avec de l'eau,

le volume effectif d'écoulement du gaz est réduit, et la perméabilité au gaz mesurée ne peut pas être représentative de la totalité du volume poreux. Alors, la perméabilité au gaz du matériau partiellement saturé est nommée perméabilité effective K_{eff} . Le rapport entre K_{eff} (perméabilité à saturation partielle donnée) et K_{sec} (perméabilité à l'état sec) est nommé perméabilité relative, et correspond à la partie efficace du volume de pores accessibles au fluide :

$$K_{rg} = \frac{K_{eff}}{K_{sec}} \quad (1.12)$$

K_{rg} varie dans une gamme de 1 (à l'état sec) et 0 à l'état saturé, et elle dépend de la saturation en eau du matériau poreux (M'jahad, 2012). De façon similaire, on peut définir une perméabilité effective et relative à l'eau (Liu, 2011), mais ce n'est pas le sujet de notre recherche.

1.3 Caractérisation indirecte de la structure porale

La quantification du volume et des dimensions des pores de l'argilite du COx est une question essentielle pour la compréhension de sa capacité de scellement, de transport et de migration de gaz. De nombreuses études (Yven et al., 2007; Sammartino et al., 2003; Bardot et al., 2002, etc.) ont été effectuées sur l'argilite du COx, qui sont basées sur des théories différentes, mais qui reposent sur la mesure indirecte du volume et/ou des tailles de pores. En outre, l'état de saturation ou le mode de séchage de l'argilite peuvent entraîner des variations de la structure des pores et provoquer des résultats différents (M'Jahad, 2012). Nous présentons ci-dessous les principales méthodes indirectes déjà mises en œuvre sur l'argilite.

1.3.1 Porosimétrie au mercure

Dans la méthode de porosimétrie au mercure (PIM), le mercure est utilisé comme fluide non-mouillant. Sous l'effet d'une pression imposée, il envahit le volume poreux accessible à partir de la surface extérieure du matériau : les pressions croissantes appliquées sont dans une gamme allant d'environ 0,001 MPa à 400 MPa (Yven et al., 2007) ; à chaque valeur de pression imposée, on mesure la quantité de mercure qui pénètre (ou qui quitte) le matériau, et donc le volume pénétré (ou libéré). En modélisant le réseau poreux comme un ensemble de pores cylindriques débouchant de diamètre variable, la loi de Laplace permet de relier la taille des pores et la pression d'injection ; l'angle de contact est généralement donné, à une valeur de 130° , ainsi que la tension de surface à l'interface mercure/air ($485 \cdot 10^{-3}$ N/m) et la densité du mercure à l'ambiante (13,5335g/ml) (données Micromeritics™). La pression de mercure est limitée à environ 400 MPa afin de ne pas écraser l'échantillon, ce qui correspond (selon la loi de Laplace) à un plus petit rayon de pore accessible d'environ 6 nm (Yven et al., 2007).

Lors de l'extrusion qui suit l'intrusion, le mercure ne peut pas complètement ressortir du réseau poreux, et y est partiellement piégé. Ce phénomène se manifeste dans les matériaux dont la distribution de taille des pores est très hétérogène, comme l'argilite du COx. A partir de résultats expérimentaux (Washburn, 1921) a montré qu'une fois que le rapport de taille entre deux pores successifs (ou rapport entre pore et gorge) dépasse 6, le mercure est piégé. Un autre phénomène qui limite cette méthode est le phénomène de bouteille d'encre (Diamond, 2000) : si un pore de petite taille est suivi d'un pore plus grand, le mercure n'accèdera dans le grand pore qu'à la haute pression nécessaire pour son

intrusion dans le petit pore, ce qui contribue à évaluer le grand pore comme faisant partie du volume comptabilisé pour le petit pore.

La PIM a été appliqué à l'argilite du COx de nombreuses fois (Yven et al., 2007; Esteban et al., 2007; Bolton et al., 2000; Boulin et al., 2008; Robinet et al., 2012). Par exemple, dans (Robinet et al., 2012), à partir d'essais sur échantillons des forages PGZ1001 et SDZ1270, la porosité obtenue représente 14% du volume du matériau, avec des diamètres d'accès aux pores majoritairement compris entre 3 et 50 nm avec des tailles dominantes entre 20 nm et 6 nm (figure 1.25). Les auteurs notent que le volume piégé après extrusion du mercure est de 60% du mercure, ce qui est caractéristique d'un réseau poreux complexe.

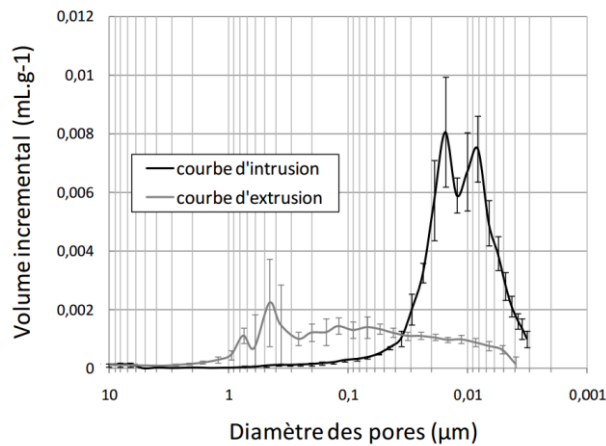


Figure 1.25 Distribution de taille des pores de l'argilite du COx mesurée sur 10 échantillons du forage SDZ1270 et 10 échantillons du forage PGZ1001 par la PIM (Robinet et al., 2012)

1.3.2 Résonance magnétique nucléaire

A la différence de la PIM, la résonance magnétique nucléaire (RMN) est appliquée au matériau poreux saturé de liquide (généralement d'eau), car la mesure s'applique au liquide de remplissage. Elle est utilisée *in situ*, pas seulement en laboratoire (Yven et al., 2007) (Robinet et al. 2012).

Cette méthode consiste à analyser les temps de relaxation transversale T2 qui caractérisent le retour à l'équilibre des protons, suite à une perturbation magnétique. La relaxation au temps T2 dépend principalement du rapport surface (S) / volume des pores (V), et de la relaxation de surface (ρ) (Lowden et al., 1998). L'interprétation standard des temps T2 repose sur la relation :

$$\frac{1}{T_2} = \rho \frac{S}{V} \quad (1.13)$$

Cette relation est combinée avec une hypothèse de pores cylindriques, de telle sorte que le rapport S/V est égal à 1/d, où d est le diamètre du pore dont le temps de relaxation mesuré est T2. La conversion des temps de relaxation en tailles de pores nécessite toutefois une calibration de la valeur de relaxation de surface (ρ). Pour l'argilite, celle-ci a été réalisée à partir de courbes d'intrusion de mercure, une valeur de 10 $\mu\text{m/s}$ a été obtenue (Andra, 2009).

Par le biais de la distribution des temps de relaxation, il est ainsi possible de quantifier les divers pores remplis de liquide jusqu'à quelques nm, et donc la porosité et la distribution de taille des pores, et de

les relier à l'état liquide correspondant (eau libre, eau absorbée et eau inter-feuillet pour l'argilite saturée) (Serra and Serra, 2000).

Cette méthode est utilisée *in situ* avec une sonde mise au point par Schlumberger, qui possède un pas d'analyse de 15 cm. Les méthodes RMN en forage permettent de mesurer les temps relaxation supérieurs à 0,3 ms soit 3 nm de taille de pore minimale. Toutefois, dans le cas de l'argilite en particulier, la RMN est très sensible à la présence de boue de forage (matériau remanié), à la rugosité de surface et à la présence potentielle de cavités, qui peuvent tous induire des erreurs dans la mesure *in situ* (Yven et al., 2007). Par ailleurs, l'eau de la couche inter-cristalline des argiles n'est pas détectée, car le diamètre de pore détecté le plus petit est de 3 nm, i.e. il est significativement plus grand que l'espace inter-cristallin (qui varie de 0,7 à 1,7nm), (figure 1.26).

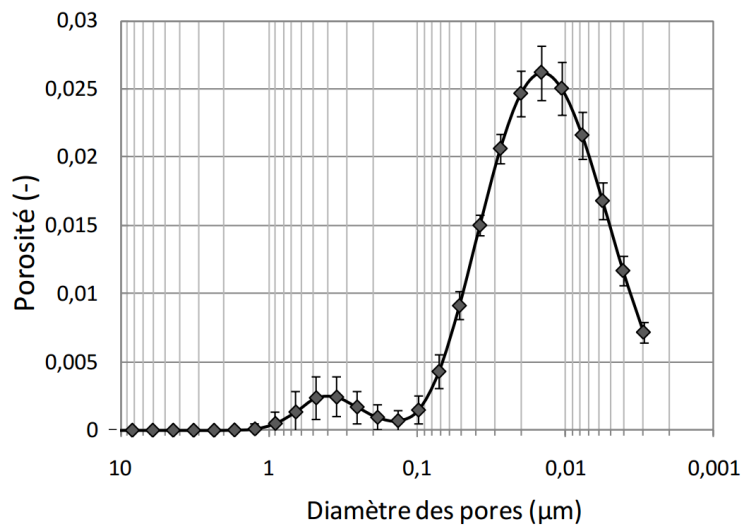


Figure 1.26 Répartition de taille de pores obtenue en diagraphie RMN du forage EST211 dans un intervalle de profondeur de 5m centrée sur le niveau -490m du laboratoire souterrain – 110 points de mesure (Robinet et al., 2012)

La porosité mesurée pour l'argilite du COx par RMN (ou Total Combined Magnetic Resonance TCMR, outils développé par Schlumberger selon les principes de la RMN) varie entre 14% +/-3 (portion C2d) et 19% +/-2 (portion C2b) ; elle vaut 15% +/-4 dans la portion C2c et 16% +/-2 dans la portion C2a. Les valeurs minimales et maximales mesurées par endroits sont de 3% (portion C2c riche en carbonates) et 23% (portion C2b riche en matrice argileuse). Sur le seul forage EST211, (Robinet et al. 2012) donne une porosité par RMN de 19,5%.

Avec cette méthode, la porosité dite libre (via laquelle l'eau peut librement circuler) est très réduite : elle représente 0% dans les zones riches en argile, à 4% dans les zones riches en carbonates (Yven et al. 2007).

Par ailleurs, deux tailles de pores correspondant aux pics de la distribution sont mesurées à environ 15 nm et 400 nm (figure 1.26), ce qui est plus élevé que les mesures par PIM. La différence est expliquée par l'altération mécanique de l'argilite à proximité des parois du forage (Robinet et al. 2012).

1.3.3 Adsorption de gaz

L'isotherme de sorption de gaz est un outil spécifique pour la caractérisation de la structure poreuse des matériaux (Gregg et al., 1967). L'adsorption de deux types de gaz est habituellement réalisée :

l'azote et la vapeur d'eau. Pour les deux gaz, on travaille à une température qui permet une transition gaz/liquide (température d'ébullition) : 77 K pour l'adsorption d'azote et 300 K pour l'adsorption de gaz à l'eau. Comme pour la PIM, lors d'un essai d'adsorption du gaz, la quantité de gaz adsorbé sur l'échantillon est mesurée à chaque étape de pression imposée.

Comme indiqué au paragraphe 1.2.4., un isotherme d'adsorption-désorption de gaz est généralement divisé en trois zones: l'adsorption monocouche, l'adsorption multicouche et la condensation capillaire. Dans la zone d'adsorption monocouche et multicouche, la surface spécifique (SSA) de la matière poreuse peut être obtenue par l'équation BET (Brunauer et al., 1938). Dans ce cas, la surface de la section transversale de la molécule d'azote et de celle d'eau est respectivement de $16,26 \text{ \AA}^2$ et $10,6 \text{ \AA}^2$ (Bardot et al., 2002).

De plus, la méthode t-plot proposée par de Boer et al (1965) permet de quantifier les micropores remplis lors de l'adsorption multicouche. Dans la zone de condensation capillaire, le modèle BJH (Barrett et al., 1951) normalisé par Pierce (1953) donne accès à la distribution de taille des mésopores en exploitant la branche de première désorption de l'isotherme de sorption. Une autre méthode proposée par Rougelot et al (2009), basée sur les lois de Kelvin et Laplace, peut également être appliquée à l'analyse de la distribution de taille des mésopores. Il est important de remarquer qu'aucune de ces méthodes ne permet de quantifier à elle seule l'ensemble des pores (micro- jusqu'à macro-pores), du fait des différents mécanismes impliqués.

Le grand intérêt de la méthode par adsorption de gaz est sa capacité à quantifier les plus petits pores, micro- et des méso-pores de diamètre <3 à 6 nm , ce qui n'est possible ni par PIM, ni par RMN.

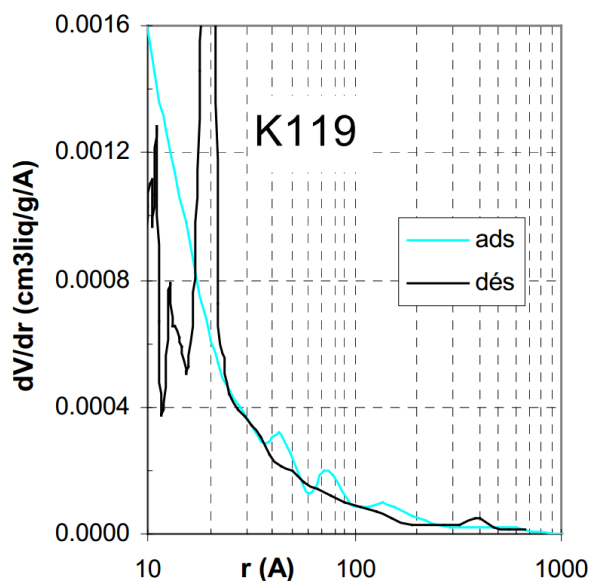


Figure 1.27 Distributions de taille des micro- et méso-pores issues des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote (Bardot, 2002)

Pour l'argilite du COx, la figure 1.27 donne l'isotherme de sorption/désorption d'azote, et la figure 1.28 donne ceux à l'eau. La distribution de taille des pores par adsorption d'azote montre trois pics en désorption : à 20nm, 4 et 2nm, qui sont dans la gamme de la sorption multicouche. Par contre, le traitement des isothermes d'adsorption d'eau par le modèle de (Rougelot et al 2009) donne un seul pic, dont la valeur dépend l'orientation (et le degré de micro-ffissuration) des échantillons :il est centré

autour de 5 à 6nm pour les échantillons peu (voire pas) micro-fissurés (issus de carottes verticales), et autour de 15 à 25nm pour les échantillons issus de carottes horizontales (généralement davantage micro-fissurés lors des cycles de sorption/désorption en volume libre, du fait des gonflements/retraits des minéraux smectitiques).

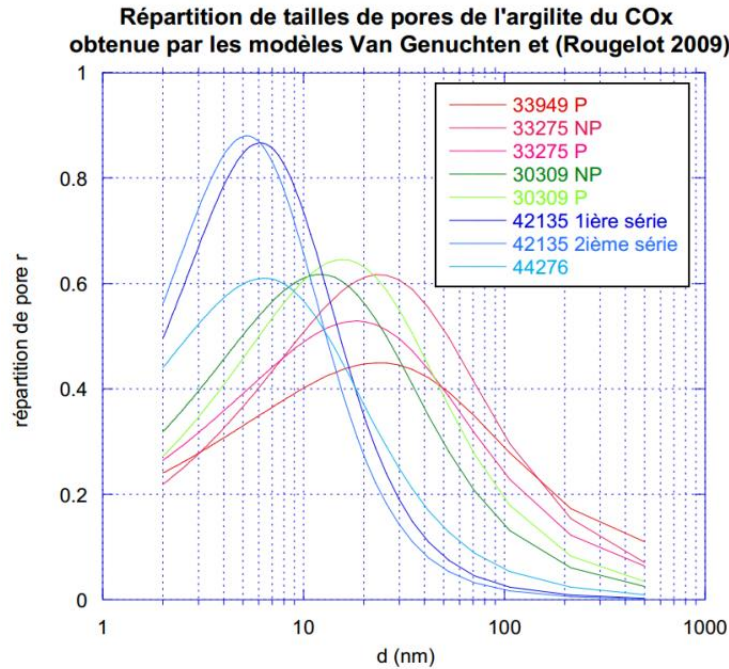


Figure 1.28 Distributions de taille de pore de l'argilite du COx obtenues à partir des isothermes de sorption/désorption traités avec le modèle de Rougelot et al (2009) (M'Jahad-2012)

1.3.4 Densitométrie à l'hélium (ou au pétrole)

Le volume total d'un matériau poreux V_t est la somme du volume solide V_s et du volume des vides v_v . La porosité ϕ mesurée par densitométrie à l'hélium utilise la masse volumique des grains solides ρ_s (mesurée par un pycnomètre à hélium sur matériau finement broyé pour retirer tous les vides potentiels) et la masse volumique sèche ρ_d . La porosité à l'hélium (ou porosité totale) ϕ est définie de la façon suivante (Yven et al., 2007) :

$$\phi = \frac{V_v}{V_t} = 1 - \frac{V_s}{V_t} = 1 - \frac{m_{dry}/V_t}{m_{dry}/V_s} = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_s} \quad (1.13)$$

où m_{dry} est la masse sèche du matériau (en kg), généralement obtenue après étuvage à 105°C jusqu'à stabilisation de la masse ; ρ_t est la masse volumique sèche du matériau (en kg/m³) ; ρ_s est la masse volumique des grains solides (en kg/m³). Pour obtenir la densité sèche ρ_t , la matière est séchée (à 105°C en général), pesée pour évaluer m_{dry} , et ensuite recouverte d'une couche mince de paraffine sur toute sa surface, pour empêcher tout accès à ses pores. Alors, le matériau est immergé dans de l'eau pour mesurer sa masse hydrostatique m_{hydro} , et en déduire le volume total V_t en tenant compte de la poussée d'Archimède :

$$m_{hydro} = m_{dry} - \rho_w \cdot V_t \quad (1.14)$$

Où ρ_w est la masse volumique de l'eau (1000kg/m³ à 20°C). Cette méthode est aussi appliquée en remplaçant l'hélium par le pétrole.

La densitométrie à l'hélium donne l'ensemble de la porosité de l'argilite du COx du fait qu'elle passe par le broyage fin du matériau. Cela conduit à des valeurs de porosité variant entre 13,2% à 18,9%, ce qui représente 110% à 120% de la porosité obtenue par la PIM, qui, elle, sous-estime la porosité pour les raisons discutées plus haut (Yven et al., 2007 ; Bardot et al., 2002). Par ailleurs, la porosité au pétrole a été évaluée comme étant de l'ordre de 10% à 20% plus grande que celle à l'hélium, ce qui est attribué aux conditions de séchage de l'échantillon : 150°C pour la porosimétrie au pétrole et 105°C pour la porosimétrie à l'hélium (Cariou, 2010). Plus le séchage est fait à température élevée, plus les espaces inter-feuillets des argiles gonflantes se resserrent, et plus la porosité évaluée par densitométrie est grande.

1.3.4 Comparaison de méthodes indirectes de mesure de la distribution de taille des pores

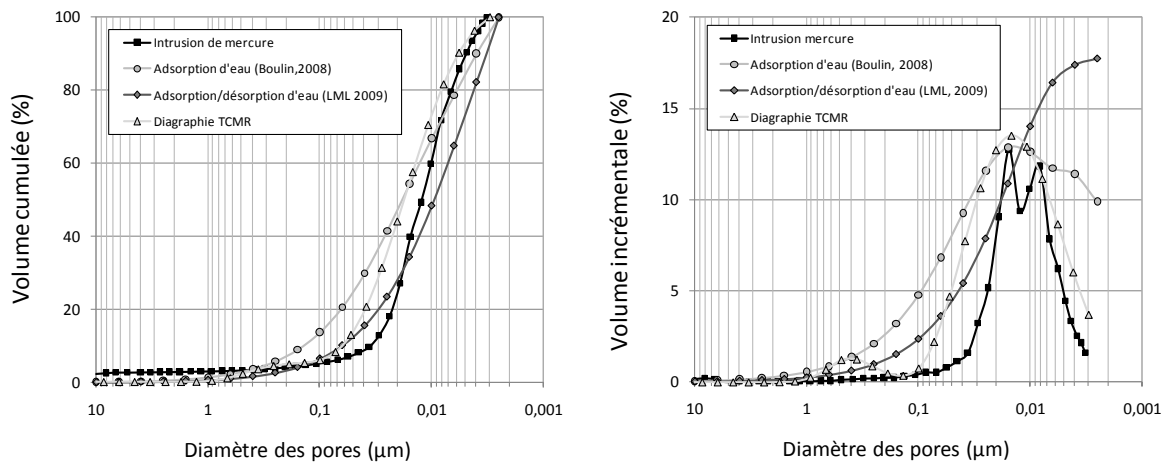


Figure 1.29 Comparaison des distributions de taille de pores obtenues par différentes méthodes (PIM, RMN et isothermes d'adsorption d'eau) - Gauche : Distributions volumiques cumulées - Droite : Distributions volumiques incrémentales (Robinet et al. 2012).

Robinet et al. (2012) présentent une comparaison des distributions de taille des pores obtenues à partir d'isothermes de sorption d'eau, de la RMN et de la PIM pour l'argilite du COx, voir figure 1.29. Pour les isothermes de sorption d'eau, deux méthodes ont été utilisées : (i) Boulin (2008) obtient un isotherme en sorption à partir d'un échantillon séché à 70°C alors que (ii) M'Jahad (2012) a réalisé une partie de l'isotherme en désorption et l'autre en adsorption en utilisant un échantillon partiellement saturée en eau (80%) correspondant à la saturation à la réception de l'échantillon.

Boulin (2008) obtient une distribution présentant des tailles dominantes de pores autour de 10-20 nm alors que M'Jahad (2012) obtient une gamme de pores décalée vers les plus petites tailles, avec un maximum autour de 2-4 nm (pas de pic de la distribution) : cette différence est attribuée à l'anisotropie de l'argilite, et à sa grande propension à micro-fissurer à volume libre. Comme on l'a vu dans le paragraphe sur l'exploitation des isothermes de sorption d'eau, selon que l'argilite est préparée perpendiculairement ou parallèlement à ses plans de sédimentation, la distribution de taille de pores n'est pas la même. L'échantillon dont l'axe est parallèle au plans de sédimentation sont plus sensibles à la micro-fissuration, surtout s'ils sont séchés en préalable aux essais (comme dans Boulin (2008)) : cette micro-fissuration induit des distributions de taille de pores décalées vers de plus gros pores (de l'ordre de 10-20nm au lieu de quelques nm).

De façon similaire à Boulin (2008), par RMN, la taille de pore au pic est comprise entre 10-20nm, ce qui peut être également lié à de la micro-fissuration autour du forage. Avec la PIM, deux pics de taille de pores sont obtenus : l'un entre 10-20nm comme pour la RMN et Boulin (2008), et l'autre à 8nm. Dans ce cas, Robinet et al. (2012) invoquent les déformations de l'argilite, qu'il faudrait prendre en compte lors de l'intrusion de mercure à haute pression.

Au final, comme on le voit, les différentes méthodes utilisées donnent des tailles de pores critiques de l'ordre de quelques nanomètres, en lien avec la porosité de la matrice argileuse. Par contre, le pic de taille de pores autour de 10-20nm est attribué à de l'endommagement de la roche, plutôt qu'à son état intact, et représente plutôt la roche autour de l'EDZ (Excavation Damaged Zone).

1.4 Caractérisation par imagerie directe de l'argilite de Bure

On a vu que les méthodes de caractérisation du réseau poreux précédentes sont indirectes, ce qui signifie qu'elles sont assorties d'un modèle de l'arrangement spatial des pores : en général, il est supposé que le réseau poreux est un assemblage de pores cylindriques de révolution de rayon variable, non interconnectés, mais débouchant de part et d'autre du matériau. A partir de cette hypothèse très simplificatrice, la distribution de tailles de pores est déduite. Les méthodes par imagerie actuelles permettent de s'affranchir de ce défaut, et d'accéder directement à un réseau poreux réel, complexe, jusqu'aux pores les plus fins (<1nm).

1.4.1 Préparation des échantillons

En préalable à une grande partie des méthodes d'imagerie, le séchage est un processus indispensable de préparation du matériau : l'imagerie se faisant sous vide partiel relativement poussé, la présence des molécules d'eau empêche de travailler dans les conditions usuelles d'observation dans des délais raisonnables (et ce sont les pompes des appareils de microscopie qui effectuent le séchage...).

Ce séchage influence les résultats de l'imagerie, en affectant le réseau poreux. Récemment, plusieurs méthodes de séchage ont été appliquées à des matériaux poreux à matrice argileuse en vue de leur observation par imagerie : séchage en étuve à 60°C ou 105°C (OD pour Oven Drying) (Houben et al., 2012 ; Holzer et al., 2009), lyophilisation à -40°C dans l'azote liquide (FD pour Freeze Drying) (Houben et al., 2012 ; Holzer et al., 2009), séchage à l'air à température ambiante (AD pour Air Drying) (Houben et al., 2012 ; Klaver et al., 2012) et congélation sous haute pression (HPF pour High Pressure Freezing) (Bachmann et al., 1987 ; Holzer et al., 2009 ; Keller et al., 2011, 2013a, 2013b). Toutes mettent en évidence un effet non négligeable du séchage, induisant des artefacts de préparation : par exemple, du retrait de séchage et donc de la fissuration, et (pour certaines) la formation de glace expansive dans le réseau poreux (également responsable d'une fissuration du matériau).

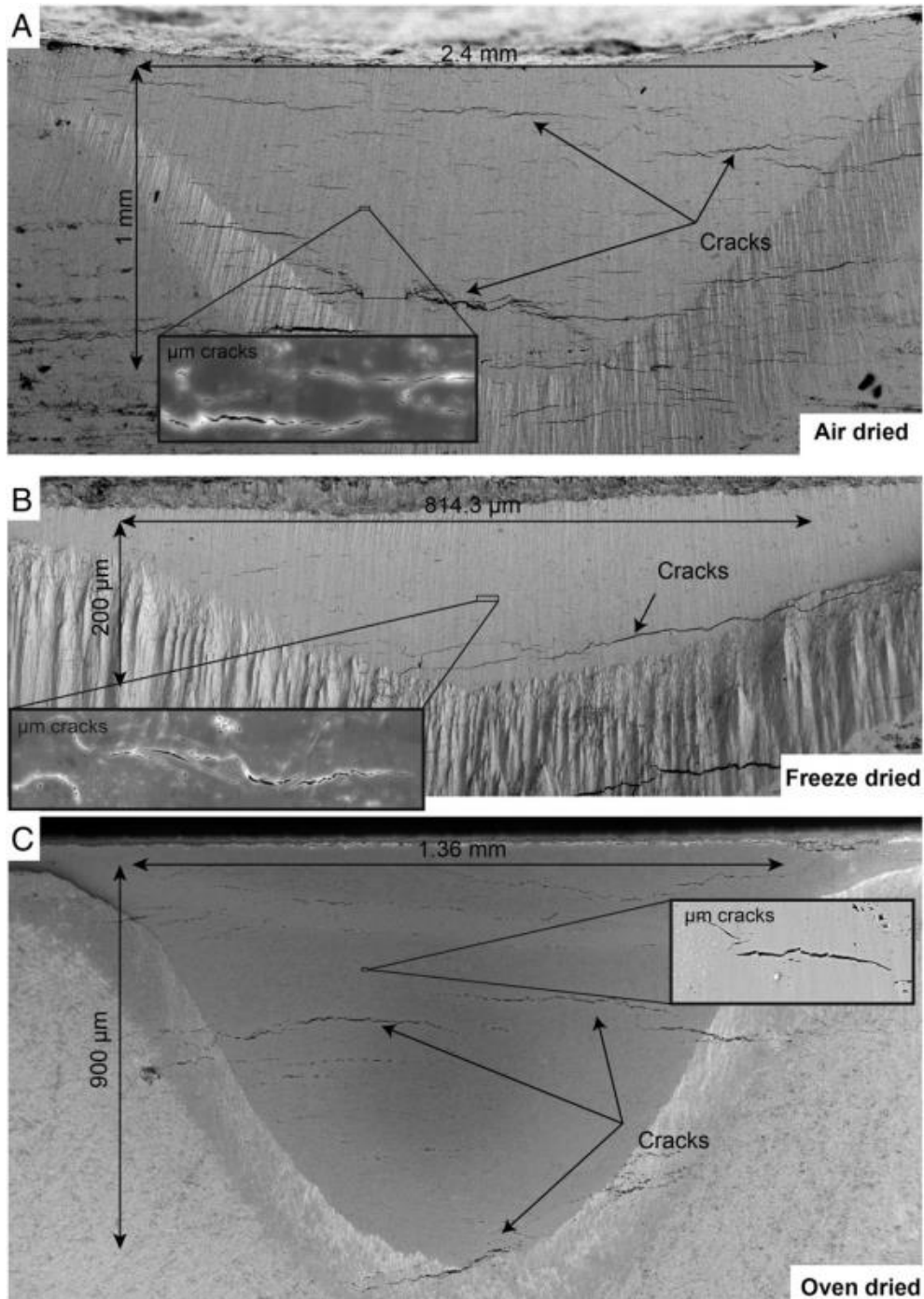


Figure 1.30 Sections transversales d'échantillons d'argile à Opalinus séchée soit par a) AD (air drying – séchage à l'air), b) FD (freeze drying – lyophilisation) et c) OD (oven drying – séchage en étuve). (Houben et al., 2012).

Ainsi, Houben et al (2012) appliquent les méthodes d'OD, AD et FD pour la préparation de l'argile à Opalinus, qui est la roche hôte des déchets radioactifs à longue vie en Suisse. Des fissures apparentes de séchage, de taille micrométrique, ont été observées au MEB à faible grossissement pour tous les échantillons préparés (figure 1.30). La fissuration (ou artefacts) de séchage est similaire quelle que soit la méthode retenue : seule la perte de masse est significativement différente, puisqu'elle varie de 1,8% pour AD, 4% pour OD (60 °C), 6% pour OD (105 °C) et 8% pour FD. Par ailleurs, les méthodes OD, FD et HPF ont été appliquées à la bentonite hydratée qui est une smectite de très grande capacités de

gonflement et retrait (Holzer et al., 2009). Les résultats montrent que les échantillons de bentonite séchée par les méthodes OD et FD induisent une grande variation du réseau de pores : avec la méthode OD, beaucoup de macro-pores de taille millimétrique sont formés, et le retrait correspondant représente 50% de perte de volume de l'échantillon. En revanche, la procédure HPF, qui conserve la structure poreuse initiale autant possible grâce à la haute pression et grâce à des étapes successives de congélation à température contrôlée, est appropriée pour la préparation de la bentonite hydratée pour la microscopie.

Par ailleurs, le méthyl méthacrylate (MMA) a été utilisé pour imprégner des échantillons secs d'argilite du COx (Robinet, 2008). Cette résine, initialement liquide, a été choisie pour sa faible viscosité, similaire à celle de l'eau (1 mPa·s pour l'eau et 0,6 mPa·s pour le MMA) : cela permet une imprégnation jusque dans des pores fins, usuellement accessibles à l'eau, mais pas aux résines visqueuses à base époxy. Le monomère est injecté (avec son initiateur) sous vide partiel au sein de chaque échantillon et activé à une température modérée de 60°C pendant 16h (ou par radiation gamma), pour donner une résine PMMA (poly-méthyl méthacrylate) localisée au sein des pores les plus fins, qui stabilise l'ensemble, en particulier pour les polissages nécessaires aux observations micrographiques.

1.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

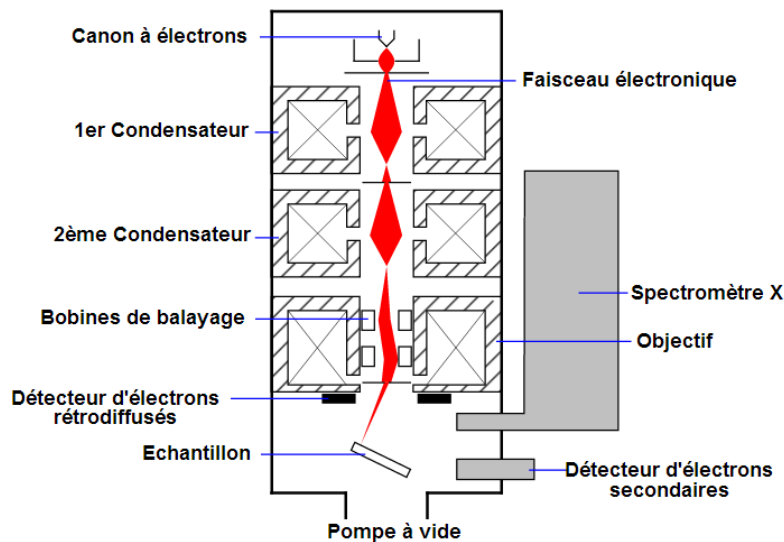


Figure 1.31 Schéma de la colonne optique d'un MEB

La Microscopie électronique à balayage (MEB ou *Scanning Electron Microscopy SEM*) permet d'observer à la fois la topologie de surface et la composition chimique d'un échantillon de matériau, jusqu'à une résolution de quelques centaines de nanomètres.

A partir d'un filament chauffé (MEB thermo-ionique) ou par effet tunnel (MEB à émission de champ – *Field Emission Gun* ou *FEG SEM*), un faisceau d'électrons est généré et focalisé le long d'une colonne sous vide, jusqu'à balayer la surface de l'échantillon (figure 1.31). Les électrons incidents interagissent avec les atomes de la surface de l'échantillon, et avec ceux présents jusqu'à une certaine distance sous cette surface (jusqu'à quelques microns). Cette interaction génère différentes particules qui sont susceptibles d'être détectées.

Il s'agit en particulier :

- des électrons secondaires réfléchis sur la surface (ES ou SE Secondary Electron), qui donnent une image de sa topographie (relief) grâce à une bonne profondeur de champ. Le grossissement des images SE s'étend généralement de 10 fois à 500000 fois, ce qui représente près de 10 fois plus que le plus grand grossissement des microscopes optiques. Grâce à son fort grossissement, les images SE peuvent atteindre une résolution relativement élevée, environ 100-300 nm pour les MEB thermo-ioniques standard (selon la conductivité électrique du matériau observé).

- les électrons rétrodiffusés (ER ou BSE *BackScattered Electrons*) qui sont issus des interactions avec les atomes dans le volume sous la surface (jusqu'à 0,5-1 micron sous la surface environ). Ils ont une plus grande énergie que les électrons secondaires, qui est liée à la densité atomique de l'atome avec lequel ils sont rentrés en collision. De ce fait, ils donnent une image présentant un contraste corrélé à la nature chimique des atomes présents : plus l'atome est lourd, plus la zone observée en BSE sera claire. Par contre, les images en BSE ont une résolution plus faible que celles obtenues en SE.

- les photons X émis lors du retour à l'équilibre des atomes, suite aux collisions entre électrons incidents et électrons des couches électroniques supérieures (K et L essentiellement). Ces photons ont une énergie caractéristique des transitions de couches électroniques qui les ont générés, et elles sont également caractéristiques des atomes qui les émettent. C'est par leur quantification (sous forme de spectres traçant le nombre de photons en fonction de l'énergie qui leur est associée) que l'on effectue l'analyse chimique des atomes présents dans la zone impactée par le faisceau électronique : on procède alors à la Spectroscopie par Dispersion d'énergie ou EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*).

- de la lumière émise par cathodo-luminescence (CL), qui permet des observations rapides, jusqu'à une résolution de 10-20nm, de la carte optique de la surface de l'échantillon.

- des électrons Auger (pour l'analyse chimique des atomes présents), etc.

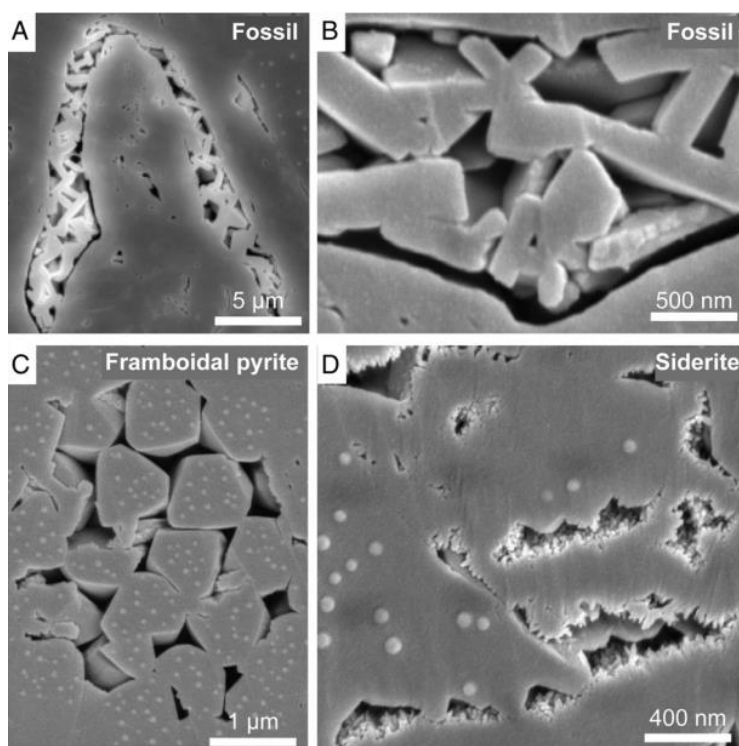


Figure 1.32 Images en électrons secondaires (SE) des morphologies de pores typiques de l'argile à Opalinus, liés à la minéralogie environnante (Houben et al., 2013).

Des images en SE et BSE de l'argilite du COx existent dans la littérature, voir figure 1.2 et (Robinet 2008). Du fait de leurs caractéristiques respectives, dans l'analyse au MEB des roches argileuses, l'observation par détecteur SE est généralement utilisée pour la quantification des pores en surface (étude bidimensionnelle), alors que le détecteur BSE est préféré pour la description de la répartition surfacique des minéraux présents, voir figure 1.32 (Houben et al., 2013).

Récemment, différents travaux (Houben et al., 2013 ; Klaver et al., 2012 ; Curtis et al., 2010 ; Loucks et al., 2009 ; Robinet, 2008 ; Keller et al., 2011) ont permis l'analyse de la microstructure de différentes roches argileuses au MEB. Houben et al (2013) analysent l'argile à l'Opalinus à partir d'images 2D obtenues par MEB couplé à un faisceau d'ions large (BIB Broad Ion Beam), qui permet des découpes de la matière dans le microscope, et limite les artefacts de préparation. La plus petite taille de pore visible en 2D (détecteur SE) est de 9nm, et la porosité mesurée en 2D est dans la gamme de 1 à 3,99%. Ces mesures sont proches de celles de Klaver et al. (2012), qui obtiennent une porosité moyenne de 2,74% avec une résolution similaire (10-30 nm) pour l'argile « Posidonia Shale ». En outre, huit phases minérales (notamment la sidérite, les coquilles calcitiques de fossiles, de la pyrite et des minéraux argileux) sont décrites et distinguées, ainsi que leurs pores caractéristiques (figure 1.32). Par ailleurs, la forme et l'orientation des pores est également analysée : les pores sont de forme allongée avec une circularité moyenne de 0,45 et orientées différemment selon que les sections observées sont parallèles ou perpendiculaires au litage (Houben et al., 2013.). De même, Robinet (2008) analyse la morphologie minérale de l'argilite du COx basée sur des images 2D obtenues au détecteur BSE, ce qui lui permet d'illustrer la forme et l'orientation des carbonates et des grains de quartz. En outre, à l'échelle du MEB, une surface élémentaire représentative (Representative Elementary Area REA) par rapport à la porosité et à la composition minérale est évaluée : elle est de 100×100 μm^2 pour l'argile à Opalinus (Houben et al., 2013), ce qui est similaire à la surface représentative de 140×140 μm^2 évaluée par Klaver et al (2012) pour le Posidonia shale.

Malgré l'information relativement riche fournie par le MEB (couplé ou non à un faisceau d'ions large), l'absence de la troisième dimension en microscopie 2D induit un biais dans l'évaluation de la taille et de la géométrie des pores, et ne permet pas de connaître la connectivité, la tortuosité et la constrictivité du réseau réel (Scrivener, 2004, Holzer et al., 2010).

1.4.3 Micro-tomographie aux rayons X

La micro-tomographie aux rayons X (*X Ray tomography* ou *micro-computed tomography - micro-CT*) permet de faire traverser un échantillon millimétrique par des rayons X, de façon non destructive et sans avoir besoin de le sécher au préalable, et d'obtenir des images de sections régulièrement espacées du matériau, avec des résolutions de l'ordre de 500-700nm (Robinet, 2008). A partir des images régulièrement espacées, il est possible de construire une image tridimensionnelle de la microstructure, à la fois des phases minérales présentes et de la porosité, voir figure 1.33 dans le cas de l'argilite du COx.

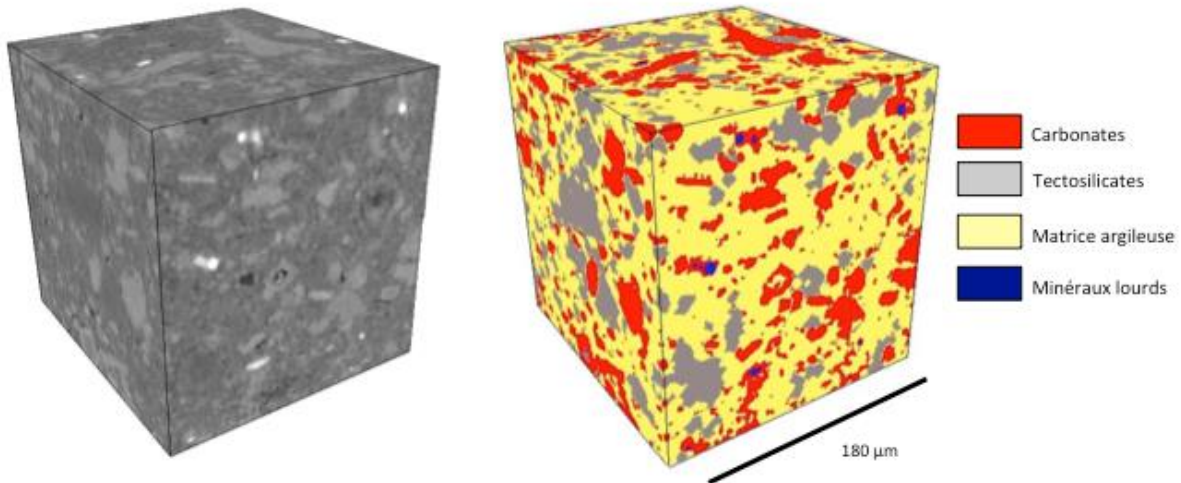


Figure 1.33 Microstructure 3D de l'argilite du COx (carotte EST26095 située à -507 m et contenant environ 40 % de carbonates), obtenue par micro-tomographie aux rayons X avec une résolution de 700nm par (Robinet 2008) : images brutes en 3D (gauche) et segmentation des principales phases (droite).

Récemment, un cylindre de section 3x3 mm² de grès de Berea a été observé par micro-tomographie avec une résolution de 3 μm (Bera et al., 2011). Sur la base de la microstructure reconstruite en 3D, un réseau de pores connectés est obtenu par segmentation et quantifié, avec une porosité de 21,8%. Les plus petits pores interconnectés sont de l'ordre de 30-40 μm, et de plus grandes pores (100-250 μm) sont également observés dans le volume.

A contrario, l'argilite du COx a une structure porale beaucoup plus fine que celle des grès. Robinet (2008) lui a appliqué la micro-CT avec une résolution de 0,7 μm : aucun réseau poreux connecté n'est obtenu à l'échelle de l'échantillon de 180 microns de côté (figure 1.33). La porosité mesurée à partir de cette microstructure est de 0,5%, ce qui est beaucoup plus faible que la porosité totale obtenue par les méthodes indirectes (environ 18% (Cariou, 2010)). Par contre, la distribution spatiale des principales phases minérales est considérée comme représentative de l'échelle macroscopique, en accord avec les mesures au MEB (voir plus haut), et elle peut être exploitée pour prédire le comportement mécanique de l'argilite par une méthode de changement d'échelle (travaux de thèse de F. Bignonnet au LML – en cours).

De la même façon que (Robinet 2008), Keller et al (2013b) appliquent la micro-CT à l'argile à Opalinus avec une résolution de 2,6 μm. Là non plus, aucun pore connecté n'est détecté et une très faible porosité (de 0,6%) est mesurée à partir des images de micro-CT. La composition minéralogique de l'argile à Opalinus est obtenue, ainsi que sa distribution spatiale, mais aucune prédiction du comportement mécanique n'est proposée.

1.4.4 Faisceau Ionique focalisé/Microscopie Electronique à Balayage (FIB/MEB)

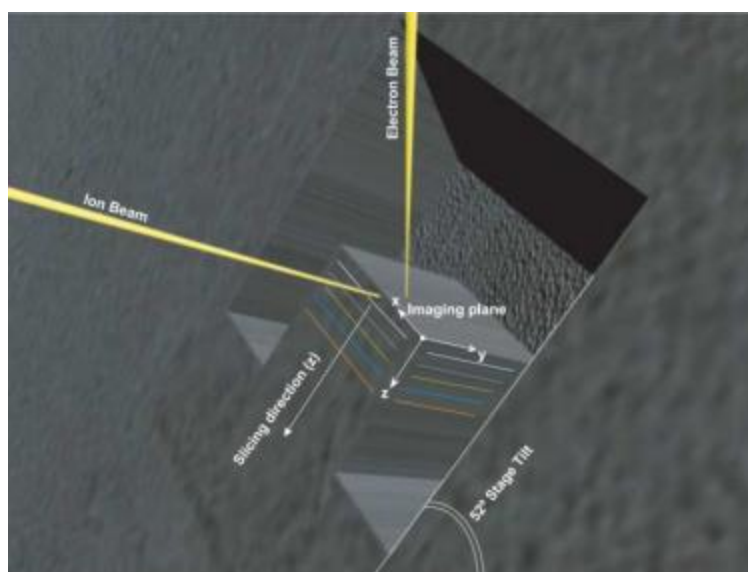


Figure 1.34 Schéma de principe du fonctionnement du FIB/MEB (Holzer et al., 2004)

La Microscopie électronique balayage peut être aujourd'hui couplée non seulement à un faisceau d'ions large (BIB/SEM), mais aussi (ou plutôt alternativement), le MEB est couplé à un Faisceau d'Ions Focalisé ou FIB (*Focused Ion Beam*). Cet appareil fonctionne sous vide poussé comme un MEB classique, mais il combine un faisceau d'ions (FIB) dont la focalisation permet des découpes fines, de 100 à 10nm d'épaisseur, du matériau d'étude. Le MEB est équipé des détecteurs SE et/ou BSE traditionnels, qui permettent l'imagerie de la surface découpée par le FIB. Au final, on obtient des séries d'images MEB régulièrement espacées (de 10nm seulement), avec une résolution en 2D (dans le plan de chaque image) de l'ordre de 5-7nm (Holzer et al., 2004) et figure 1.34. Les deux faisceaux (ionique et électronique) ont un angle particulier par rapport à la surface de l'échantillon : le faisceau ionique, qui pratique les découpes, est parallèle à la surface à imager, alors que le faisceau électronique, qui permet l'imagerie, fait un angle de 52° avec la surface (figure 1.34). De ce fait, une correction (appelée *tilt*) est appliquée aux images avant tout traitement ultérieur. En pratique, à partir d'un échantillon sec et poli en surface, le FIB réalise une découpe en forme de U à la surface de l'échantillon, puis il vient découper successivement le volume ainsi isolé (figure 1.34), en alternance avec les images MEB SE ou BSE : c'est la méthode de *slice and view*, qui donne des séries de plusieurs centaines d'images en quelques heures. Cela permet d'observer des volumes de quelques microns de côté seulement (figure 1.35).

De nombreuses recherches récentes (Curtis et al., 2010, 2012 ; Keller et al., 2011, 2013a, 2013b ; Bai et al., 2012 ; Desbois et al., 2009 ; Sisk et al., 2010 ; Sondergeld et al., 2010, etc) ont été effectuées par FIB/MEB sur différentes roches argileuses, afin d'en déduire un réseau poreux tridimensionnel, et une distribution spatiale des phases minérales présentes, à l'échelle de quelques microns. Ces études ont concerné soit les roches du stockage de déchets radioactifs (argile à Opalinus), soit les roches mères de gaz naturel et de pétrole (shale gas ou gaz de schiste) : ce sont les principaux domaines où le FIB/MEB est utilisé en mécanique. A notre connaissance, il n'a pas été mis en œuvre sur les matériaux cimentaires.

Trois échantillons de l'argile à Opalinus (figure 1.35) ont été reconstruits par FIB/MEB par (Keller et al., 2011). En raison de la limitation de la résolution de l'image (environ 10 nm), la taille de voxel ne peut

pas être inférieure à 10^3 nm^3 . La porosité obtenue pour les trois échantillons de cette roche argileuse est compris entre 2 et 3,5%, avec pour plus petit diamètre de pores une taille de 10 nm. Ce résultat n'est pas en accord avec les mesures par adsorption d'azote, qui indiquent une porosité d'environ 11% et un plus petit diamètre de 3 nm : les pores ainsi caractérisés sont en dessous de la résolution permise par le FIB/MEB. En outre, le volume des pores en 3D est caractérisé géométriquement, à partir de la squelettisation de ce volume : il s'agit d'amincir le volume poreux jusqu'à l'épaisseur d'un voxel, qui soit le barycentre du volume considéré (voxel à égale distance de la surface du réseau poreux). Cela permet de déterminer la longueur, la tortuosité et l'orientation des chemins du squelette des pores. L'influence des plans de stratification est mise en évidence : les chemins de pores situés dans le plan de stratification ont une tortuosité inférieure et une longueur de trajet plus importante que ceux situés perpendiculairement (ou avec un angle donné) par rapport aux plans de sédimentation.

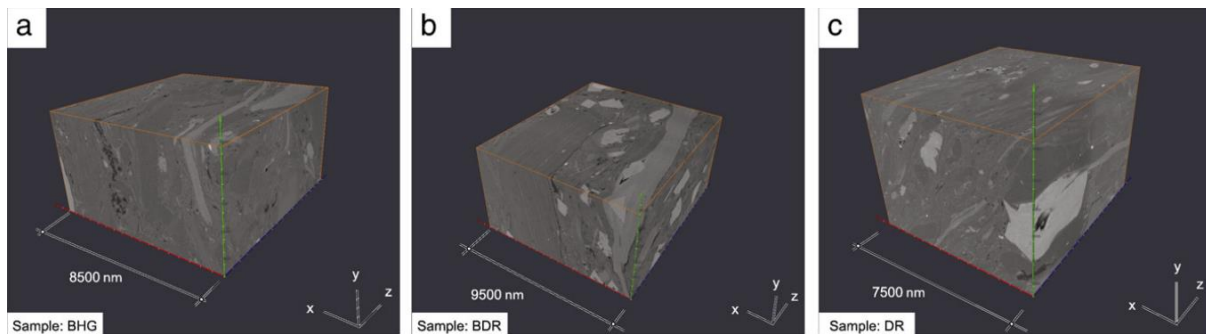


Figure 1.35 Reconstruction 3D de trois volumes distincts de l'argile à Opalinus (de taille variant entre 7,5 et 9,5 microns de côté), à partir d'images BSE obtenues au FIB/MEB (résolution 10nm) (Keller et al. 2011).

Dans l'article de Curtis (2010), neuf échantillons de *shale gas* (gaz de schiste) de différentes origines sont étudiés par FIB/MEB sur des volumes de l'ordre de $5 \times 5 \times 5 \mu\text{m}^3$. Contrairement à l'argile à Opalinus, les chercheurs se sont focalisés sur le contenu en kérogène, qui est le précurseur du pétrole où se loge le gaz (par adsorption). Sur la base des différentes origines testées, la teneur en kérogène varie de 0% à 90% avec une porosité variant de 0,2% à 2,3%, ce qui est très faible, comme pour l'argile à Opalinus.

Bai et al (2012) analysent la microstructure du shale gas de Fayetteville par FIB/MEB, en reconstruisant un volume de $(8,85 \times 8,65 \times 9,62 \mu\text{m}^3)$ à partir de 200 images 2D. En raison de la résolution de leur appareil, la majorité des pores détectés ont des rayons variant de 5 à 100. En outre, comme le réseau poreux 3D ainsi déterminé est connecté, la perméabilité des roches est calculée en utilisant l'équation de Kozeny ajustée :

$$K = \frac{\phi d^2}{32\tau} \quad (1.15)$$

Celle-ci est basée sur la porosité ϕ de la roche, la tortuosité moyenne τ des chemins des pores et le diamètre moyen d du réseau poreux. Les auteurs reconnaissent que leur prédiction de perméabilité est sur-estimée par rapport à d'autres méthodes, mais ils ne précisent ni quelles autres méthodes, ni comment rendre leur prédiction plus réaliste.

1.4.5 Microscopie électronique en transmission (avec balayage éventuel) (TEM et STEM)

La Microscopie Electronique en Transmission (MET ou TEM *Transmission Electron Microscopy*) est une technique de microscopie sous vide très poussé, où le faisceau d'électrons traverse un échantillon très mince (de moins de 100nm d'épaisseur), et la détection concerne les électrons transmis à travers le volume, qu'ils soient diffractés sur la matière cristallisée, ou non. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image dont la résolution peut atteindre 0,08 nm. Le mode de préparation des échantillons jusqu'à des épaisseurs de moins de 100nm consiste en un polissage avancé, généralement couplé à une découpe par faisceau ionique dans un appareil dédié.

La microscopie électronique en transmission avec balayage (MET-B ou STEM *Scanning Transmission Electron Microscopy*) diffère du TEM classique, en focalisant le faisceau d'électrons dans une zone étroite et en le balayant ensuite sur l'échantillon dans un volume donné (figure 1.36). En bref, le TEM obtient des images 2D du volume de l'échantillon traversé, tandis que la tomographie par STEM obtient des séries d'images du volume de l'échantillon, qui peuvent être reconstruites sous forme d'un volume 3D.

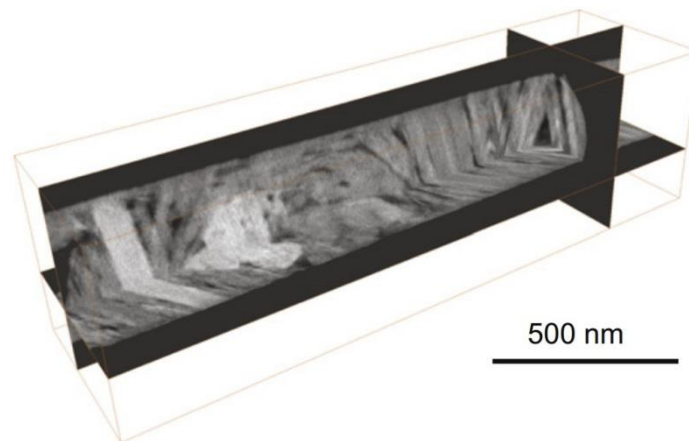


Figure 1.36 Imagerie par tomographie STEM sur l'argile à Opalinus (Keller et al 2013b).

Très récemment, l'imagerie TEM et STEM a été appliquée à l'argile à Opalinus (Keller et al., 2013b ; Curtis et al., 2010 ; Bernard et al., 2012 ; Curtis et al., 2011.). Dans Keller et al (2013b), la résolution des images STEM est dans la gamme de 1,7nm à 4,0 nm (figure 1.36). Avec une résolution aussi élevée, de nombreux pores inter-cristallins sont observés dans une plage de 2-20 nm, alors qu'ils sont invisibles par imagerie FIB/MEB (dont la résolution est déjà de l'ordre de 10 nm). Ces résultats sont associés à une porosité de l'ordre de 5-9% pour les images TEM qui donnent l'information en 2D, et 13,5% pour les images de STEM qui donnent accès à l'information en 3D. Dans les deux cas, ces valeurs de porosité sont beaucoup plus grandes que celle des images FIB/MEB (la porosité n'est alors que de 2%). Ceci est cohérent avec Curtis et al (2010), qui obtiennent une porosité de 6,2% pour le *shale gas* de Haynesville avec des images STEM également.

Référence

- Andra (2005a). Dossier 2005, Référentiel des matériaux d'un stockage de déchets à haute activité et à vie longue, Tome 2, Matériaux cimentaire
- Andra (2005b). Dossier 2005, Les recherches de l'Andra sur le stockage géologique des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue. Dossier 2005
- Andra (2005c) Analyse fonctionnelle interne d'un stockage en formation argileuse profonde, en phase post-fermeture - Site de Meuse/Haute-Marne. Rapport Andra n° C.RP.AHVL.01.031.
- ANDRA, site web officiel. (2012). www.andra.fr.
- Badmann R., Stockhausen N., Setzer M.J., (1981) The statistical thickness and the chemical potential of adsorbed water films, *J. Colloid Interface Sci.* 82 (2) 534–542.
- Bardot, F., Gaboriau, H., Haas, H., Gallé, P., Hugues, G. (2002). Caractérisation physique et texturale des argilites du Callovo-oxfordien. Rapport. BRGM RP-52034-FR, 47p., 17 fig., 18 tabl.
- Bažant M. Z., Bažant Z.P., (2012) Theory of sorption hysteresis in nanoporous solids: Part II Molecular condensation, *J. Mech. Phys. Solids*, Vol. 60, 1660-1675.
- Bera, B., Mitra, S. K., & Vick, D. (2011). Understanding the micro structure of Berea Sandstone by the simultaneous use of micro-computed tomography (micro-CT) and focused ion beam-scanning electron microscopy (FIB-SEM). *Micron*, 42(5), 412-418.
- Bernard, S., Horsfield, B., Schulz, H. M., Wirth, R., Schreiber, A., & Sherwood, N. (2012). Geochemical evolution of organic-rich shales with increasing maturity: a STXM and TEM study of the Posidonia Shale (Lower Toarcian, northern Germany). *Marine and Petroleum Geology*, 31(1), 70-89.
- Bolton, A. J., Maltman, A. J., & Fisher, Q. (2000). Anisotropic permeability and bimodal pore-size distributions of fine-grained marine sediments. *Marine and Petroleum Geology*, 17(6), 657-672.
- Boulin, P. (2008) Expérimentation et Modélisation du Transfert d'hydrogène à travers des argiles de centre de stockage de déchets radioactifs, Thèse de L'Institut polytechnique de Grenoble, France.
- Boulin, P. F., Angulo-Jaramillo, R., Daian, J. F., Talandier, J., & Berne, P. (2008). Experiments to estimate gas intrusion in Callovo-oxfordian argillites. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 33, S225-S230.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319.
- Cariou, S. (2010). Couplage hydro-mécanique et transfert dans l'argilite de Meuse/Haute-Marne: approches expérimentale et multi-échelle (Doctoral dissertation, Ecole des Ponts ParisTech).
- Carrier, B., Wang, L., Vandamme, M., Pellenq, R. J. M., Bornert, M., Tanguy, A., & Van Damme, H. (2013). ESEM Study of the Humidity-Induced Swelling of Clay Film. *Langmuir*, 29(41), 12823-12833.

- Cases, J. M., Berend, I., Besson, G., Francois, M., Uriot, J. P., Thomas, F., & Poirier, J. E. (1992). Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. 1. The sodium-exchanged form. *Langmuir*, 8(11), 2730-2739.
- Chen, W., Liu, J., Brue, F., Skoczylas, F., Davy, C. A., Bourbon, X., & Talandier, J. (2012). Water retention and gas relative permeability of two industrial concretes. *Cement and Concrete Research*, 42(7), 1001-1013.
- Curtis, M. E., Ambrose, R. J., Sondergeld, C. H., & Rai, C. S. (2011, January). Transmission and scanning electron microscopy investigation of pore connectivity of gas shales on the nanoscale. In *North American Unconventional Gas Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
- Curtis, M. E., Sondergeld, C. H., Ambrose, R. J., & Rai, C. S. (2012). Microstructural investigation of gas shales in two and three dimensions using nanometer-scale resolution imaging. *AAPG bulletin*, 96(4), 665-677.
- Curtis, M., Ambrose, R., Sondergeld, C., & Sondergeld, C. (2010, October). Structural characterization of gas shales on the micro-and nano-scales. In *Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference*.
- Daïan, J. F. (2013). Equilibre et transferts en milieux poreux. <http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00452876>
- De Boer, J. H., Linsen, B. G., & Osinga, T. J. (1965). Studies on pore systems in catalysts: VI. The universal t curve. *Journal of Catalysis*, 4(6), 643-648.
- Desbois, G., Urai, J. L., & Kukla, P. A. (2009). Morphology of the pore space in claystones-evidence from BIB/FIB ion beam sectioning and cryo-SEM observations. *EEarth*, 4(1).
- Diamond S., (2000) Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials, *Cement and Concrete Research*, 30, 1517 to 1525.
- Esteban, L., Géraud, Y., & Bouchez, J. L. (2007). Pore network connectivity anisotropy in Jurassic argillite specimens from eastern Paris Basin (France). *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 32(1), 161-169.
- Gallé, C. (2000). Gas breakthrough pressure in compacted Fo-Ca clay and interfacial gas overpressure in waste disposal context. *Applied clay science*, 17(1), 85-97.
- Gregg, S. J., Sing, K. S. W., & Salzberg, H. W. (1967). Adsorption surface area and porosity. *Journal of The Electrochemical Society*, 114(11), 279C-279C.
- Hagymassy J., Brunauer S., Mikhail R.S.H., (1969) Pore structure analysis by water vapor adsorption I. t-curves for water vapor, *J. Colloid Interface Sci.* 29 (3) 485-491.
- Hanžič, L. (2008). Capillary absorption in concrete. Education and Culture Lifelong Learning Programme ERASMUS. Turkey
- Holzer, L., Indutnyi, F., Gasser, P. H., Münch, B., & Wegmann, M. (2004). Three - dimensional analysis of porous BaTiO₃ ceramics using FIB nanotomography. *Journal of Microscopy*, 216(1), 84-95.

- Houben, M. E., Desbois, G., & Urai, J. L. (2013). Pore morphology and distribution in the Shaly facies of Opalinus Clay (Mont Terri, Switzerland): Insights from representative 2D BIB–SEM investigations on mm to nm scale. *Applied Clay Science*, 71, 82-97.
- Keller, L. M., Holzer, L., Schuetz, P., & Gasser, P. (2013a). Pore space relevant for gas permeability in Opalinus clay: Statistical analysis of homogeneity, percolation, and representative volume element. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*.
- Keller, L. M., Holzer, L., Wepf, R., & Gasser, P. (2011). 3D geometry and topology of pore pathways in Opalinus clay: Implications for mass transport. *Applied Clay Science*, 52(1), 85-95.
- Keller, L. M., Schuetz, P., Erni, R., Rossell, M. D., Lucas, F., Lucas, M., Gasser, P., & Holzer, L. (2013b). Characterization of multi-scale microstructural features in Opalinus Clay. *Microporous and mesoporous materials*, 170, 83-94.
- Klaver, J., Desbois, G., Urai, J. L., & Littke, R. (2012). BIB-SEM study of the pore space morphology in early mature Posidonia Shale from the Hils area, Germany. *International Journal of Coal Geology*.
- Klinkenberg, L. J. (1941). The permeability of porous media to liquids and gases. *Drilling and production practice*.
- Le Pluart, L., J. Duchet, H. Sautereau, P. Halley et J.-F. Gerard (2004), "Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors" *Appl. Clay Sci.* 25, 207-219.
- Lion, M., (2004) Influence de la température sur le comportement poromécanique et hydraulique d'une roche carbonatée et d'un mortier - Étude expérimentale, Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lille.
- Liu, J. (2013). Etanchéité de l'interface argillite-bentonite re-saturée et soumise à une pression de gaz, dans le contexte du stockage profond de déchets radioactifs (Doctoral dissertation, Ecole Centrale de Lille).
- Loosveldt, H., Lafhaj, Z., & Skoczylas, F. (2002). Experimental study of gas and liquid permeability of a mortar. *Cement and Concrete Research*, 32(9), 1357-1363.
- Loucks, R. G., Reed, R. M., Ruppel, S. C., & Jarvie, D. M. (2009). Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett Shale. *Journal of Sedimentary Research*, 79(12), 848-861.
- Lowden B.D., Porter M.J. (1998) - T2 relaxation time versus mercury injection capillary pressure: implications for NMR logging and reservoir characterization. *Society of petroleum engineers* 50607.
- M'Jahad, S. (2012). Impact de la fissuration sur les propriétés de rétention d'eau et de transport de gaz des géomatériaux: Application au stockage géologique des déchets radioactifs, Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle, Ecole Centrale de Lille.
- Montes, H. G., Duplay, J., Martinez, L., Escoffier, S., & Rousset, D. (2004). Structural modifications of Callovo-Oxfordian argillite under hydration/dehydration conditions. *Applied Clay Science*, 25(3), 187-194.

- Odutola J.A., Dyke T.R., (1980) Partially deuterated water dimers: microwave spectra and structure, *J. Chem. Phys.* 72 5062–5070.
- Perraton, D. (1992). La perméabilité aux gaz des bétons hydrauliques (Doctoral dissertation).
- Pham, Q. T. (2006). Effets de la désaturation et de la resaturation sur l'argilite dans les ouvrages souterrains (Doctoral dissertation, Ecole Polytechnique X).
- Pierce, C. (1953). Computation of pore sizes from physical adsorption data. *The Journal of Physical Chemistry*, 57(2), 149-152.
- Robinet, J. C. (2008). Minéralogie, porosité et diffusion des solutés dans l'argilite du Callovo-Oxfordien de Bure (Meuse, Haute-Marne, France) de l'échelle centimétrique à micrométrique (Doctoral dissertation, Poitiers).
- Robinet, J.C. (2012). Thématique « Argilites fracturées et auto-colmatées – Argilites remaniées ». Réunion Inter GL
- Robinet. J. C., Yven. B., Coelho. D., Talandier. J (2012). Les distributions de tailles de pores dans les argilites du Callovo-Oxfordien de l'Est de la France. *Transfert 2012* (pp.263-272). French.
- Rougelot, T., Skoczylas, F., & Burlion, N. (2009). Water desorption and shrinkage in mortars and cement pastes: experimental study and poromechanical model. *Cement and Concrete Research*, 39(1), 36-44.
- Salles, F. (2006). Hydratation des argiles gonflantes: séquence d'hydratation multi-échelle et détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).
- Salles, F., Douillard, J. M., Denoyel, R., Bildstein, O., Jullien, M., Beurroies, I., & Van Damme, H. (2009). Hydration sequence of swelling clays: Evolutions of specific surface area and hydration energy. *Journal of colloid and interface science*, 333(2), 510-522.
- SERRA O. & SERRA L. (2000). – Diagraphies – Acquisition et applications. – Eds Serralog, Paris, ISBN 9782951561601
- Sisk, C., Diaz, E., Walls, J., Grader, A., & Suhrer, M. (2010, January). 3D visualization and classification of pore structure and pore filling in gas shales. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
- Skoczylas F., Mesure des perméabilités intrinsèques et relatives au gaz, effet de la pression d'injection et de la nature du gaz, courbes caractéristiques pression capillaire/saturation, rapport final pour l'étude AS2 du GL Gaz, Mai 2011
- Sondergeld, C. H., Ambrose, R. J., Rai, C. S., & Moncrieff, J. (2010, January). Micro-structural studies of gas shales. In *SPE Unconventional Gas Conference*. Society of Petroleum Engineers.
- Washburn, E. W. (1921). Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 115-116.

Yang, D. (2008). Caractérisation par la mesure de perméabilité au gaz de l'endommagement mécanique et hydrique dans l'EDZ des argilites du Callovo-Oxfordien (Doctoral dissertation, École Nationale Supérieure des Mines de Paris).

Yven, B., Sammartino, Stéphane., Géraud, Yves., Homand, Françoise., & Villiéras, Frédéric. (2007). Mineralogy, texture and porosity of Callovo-Oxfordian argillites of the Meuse/Haute-Marne region (eastern Paris Basin). *Mémoires de la Société géologique de France*, 178, 73-90.

Chapitre 2 Hystérésis de sorption-désorption

Chapitre 2 Hystérésis de sorption-désorption	45
2.1 Introduction	46
2.2 Méthode expérimentale.....	46
2.2.1 Préparation des échantillons	46
2.2.2 Diffraction des rayons X.....	47
2.2.3 Mesure des perméabilités au gaz.....	49
2.3.4 Mesure des Imbibition-séchage classique	51
2.3.5 Mise en évidence des hystérésis de saturation	54
2.3 Résultats	54
2.3.1 Imbibition-séchage classique	54
2.3.2 Essais sur l'hystérésis.....	63
2.3.3 Essais de perméabilité au gaz	70
2.4 Conclusion	86
Référence	88

2.1 Introduction

Ce chapitre présente une étude classique d'imbibition-séchage associée aux hystérésis de saturation lors de cycles d'imbibition – séchage partiel entre deux niveaux d'humidité relative. La fissuration étant un phénomène caractéristique aux hauts niveaux d'humidité, nous avons conçu un dispositif destiné à bloquer l'essentiel de la déformation de l'échantillon en imbibition (qui est la phase cruciale). Par conséquent, tous les essais ont été appliqués aux échantillons « bloqués » et « libres » afin de vérifier l'influence du gonflement de l'échantillon sur l'isotherme de sorption et la perméabilité.

Dans l'étude classique d'imbibition-séchage, deux méthodes sont appliquées : chaque échantillon est soumis à un HR donné ou le même échantillon suit le protocole de sorption- désorption complet (par paliers d'humidité). A palier de HR, la saturation de l'échantillon est obtenue et permet d'obtenir l'isotherme de sorption. La perméabilité au gaz avec pression de confinement jusqu'à 200 bars pendant l'imbibition-séchage est également mesurée. D'autres propriétés des échantillons (la porosité et la distribution de la taille des pores) sont aussi obtenues dans cet essai.

L'étude des hystérésis de saturation est exécutée lors de six cycles de l'imbibition-séchage entre deux HR avec des amplitudes et des bornes différentes (par exemple 11-70% ou 85-98%). On a également joué sur l'état initial de l'échantillon (séché dans l'étuve, saturé complètement en eau) et sur le nombre de cycles de deux fois à quatre fois.

2.2 Méthode expérimentale

2.2.1 Préparation des échantillons

Tous les échantillons préparés pour cette étude viennent du laboratoire souterrain de Meuse Haute Marne et sont fournis par ANDRA sous formes de cellule T1.

Quand la cellule T1 est déconditionnée, l'argilite est découpée transversalement en deux et est couverte d'une résine afin de limiter la désaturation pendant le carottage et le tronçonnage. Après séchage de la résine, on exécute des carottes d'environ 37 mm. Ensuite, les carottes sont tronçonnées en tranches d'environ 10 mm d'épaisseur par une tronçonneuse au fil. Comme indiqué ci-dessus, nous proposons la conception et la réalisation d'un nouveau système expérimental permettant de maintenir l'échantillon sous confinement (nommé « l'échantillon bloqué ») (figure 2.1a) i.e. en évitant son gonflement aux hauts niveaux d'HR, tous en permettant une cinétique d'équilibrage en masse proche de celle d'un échantillon non « bloqué ». En même temps, les échantillons non « bloqués » (nommé « l'échantillon libre ») (figure 2.1b) sont aussi préparés afin de comparer avec les échantillons bloqués. Les deux types d'échantillon sont soumis aux essais de sorption et d'hystérésis de saturation. Le tableau 2.1 ci-dessous donne un aperçu des échantillons testés et de la nature des tests qui ont été effectués.



Figure 2.1 a) Les échantillons bloqués avec volume constant (gauche) et b) Les échantillons libres avec volume libre (droit)

Tableau 2.1 Résumé des tests effectués et référence des échantillons

Numéro de l'échantillon	Forage	Orientation	Sorption libre	Sorption bloqué	Hystérésis libre	Hystérésis bloqué	Propriété de transport de gaz
EST42139	POS1601	Horizontal	oui	oui	oui	oui	oui
EST44277	CDZ1311	Horizontal	oui	oui	oui	oui	oui
EST44578	NSC3403	Horizontal	oui	oui	oui	oui	
EST44586	NSC3404	Horizontal	oui				

2.2.2 Diffraction des rayons X

Les différents minéraux argileux ou phyllosilicates se distinguent par une composition spécifique des feuillets de silicates -composés de tétraèdres et d'octaèdres (OT ou TOT) - et de l'espace interfoliaire. La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode qui permet de déterminer la nature des minéraux argileux, en mesurant la distance réticulaire (feuillets + interfoliaire) des plans (001) ou leurs harmoniques (002, 003, etc.) spécifique à chaque famille de minéraux argileux. Le principe est basé sur la diffraction d'un faisceau incident sur une structure cristalline selon la loi de Bragg : $l = 2d \sin\theta$ où l correspond à la longueur d'onde du faisceau incident, d représente la distance inter-réticulaire du réseau cristallin analysé et θ l'angle d'incidence du faisceau. La composition qualitative de l'assemblage argileux est confirmée par comparaison avec les raies de diffraction standard des principaux minéraux connus (Brindley et Brown, 1980)

Pour préparer l'analyse par DRX, l'échantillon d'argilite est séché en étuve à 65 °C pendant environ 7 jours (jusqu'à stabilisation de sa masse), puis il est broyé finement au pilon, dans un mortier en agate. Afin d'optimiser l'analyse, il est nécessaire d'ôter la matière organique et les carbonates présents dans la roche argileuse : l'argilite broyée sous forme d'une poudre est dispersée dans 150 ml d'eau distillée sur une plaque d'agitation. De l'acide chlorhydrique diluée (HCl N/5) est ajouté très progressivement au mélange (Holtzapffel, 1985) jusqu'à décarbonatation. L'excès d'acide est éliminé par rinçages successifs à l'eau distillée jusqu'à défloculation du matériel. Les suspensions obtenues sont placées en piluliers. Les micro-agrégats sont éliminés par utilisation d'un micro-homogénéisateur. La séparation

de la fraction granulométrique inférieure à 2 μm s'effectue en prélevant, à l'aide d'une seringue, la partie supérieure de la suspension (1,5 cm) après décantation pendant 1 h 15 min. Ces paramètres sont calculés d'après la loi de Stokes : $t = 190 \times d^2 / X$ où t représente le temps de décantation, d le diamètre moyen des particules et X la profondeur de chute des particules de diamètre d . La fraction ainsi prélevée est centrifugée à 3500 tours/min. pendant 45 min, le culot obtenu est étalé à l'aide d'une lamelle sur une lame de verre rainurée afin d'orienter les minéraux argileux selon le plan (001).

L'analyse par DRX des minéraux argileux sur l'essai naturel ne permet pas de discriminer l'ensemble des minéraux argileux, car les espaces réticulaires peuvent être similaires pour plusieurs familles de minéraux argileux à l'état naturel. L'analyse diffractométrique est donc réalisée sur trois préparations : (1) essai naturel : échantillon séché à l'air libre, (2) essai glycolé : échantillon saturé à l'éthylène-glycol pendant 12 heures sous vide afin de provoquer le gonflement de certains minéraux argileux (présence smectite), (3) essai chauffé : échantillon chauffé à 490°C pendant 2 heures afin de provoquer la destruction de la kaolinite et la déshydratation des minéraux smectitiques.

L'identification des minéraux argileux est réalisée en confrontant la position des raies principales et des harmoniques sur les trois essais réalisés (Brindley and Brown, 1980). L'analyse semi-quantitative (Biscaye, 1965 ; Holtzappel, 1985) est basée sur l'intégration du signal des pics principaux ($I/I_0 = 100$) caractéristiques de chacun des minéraux argileux en présence à l'aide du logiciel MacDiff (Petschick, 2000). La reproductibilité de l'analyse, basée sur 3 mesures par diffraction des rayons X à partir de 5 aliquotes d'une même préparation, est de 5%.

Les analyses sont réalisées avec un générateur de rayons X Bruker D4 Endeavor couplé à un détecteur rapide LynxEye. Le système de diffraction utilise le rayonnement d'une anticathode Cu (raie source $K\alpha$) avec fentes fixes. L'angle de balayage (2θ) des rayons X incidents varie dans une gamme de 2.49° à 32°, avec un palier de 0.08° et un temps d'intégration de 1s par palier. Les modalités expérimentales nécessitent une tension de 35kV et une intensité de 30mA, avec une rotation du support de 30rpm. Tous les essais de diffraction des rayons X sont réalisés par l'UMR 8217 Géosystèmes de l'Université Lille 1.

2.2.3 Mesure des perméabilités au gaz

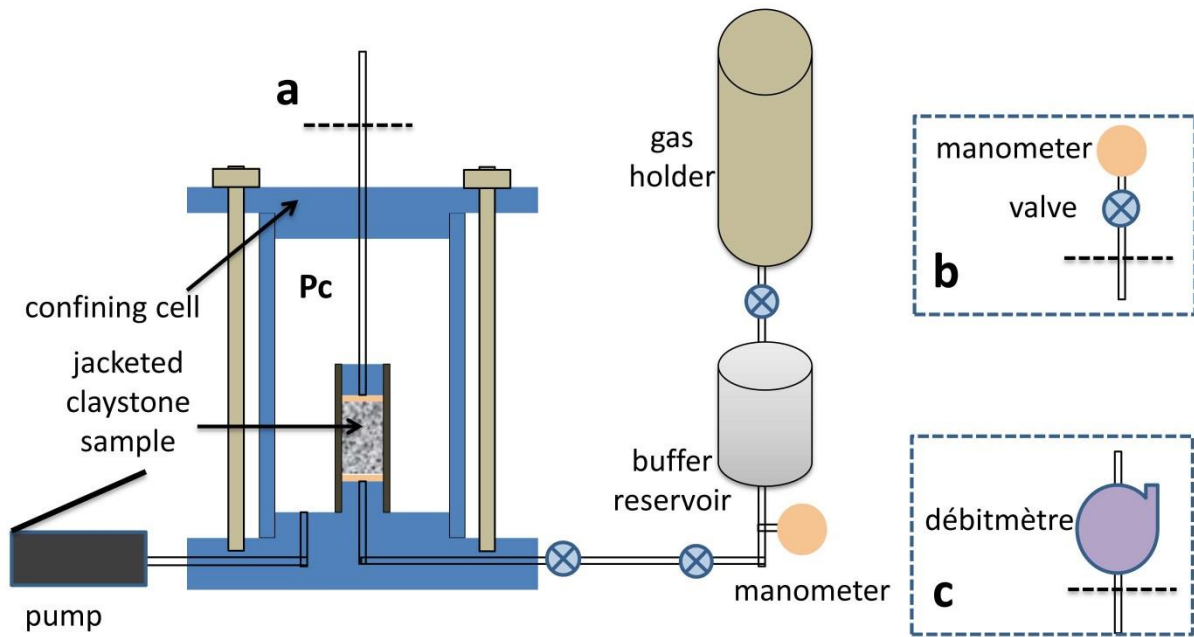


Figure 2.2 Schéma d'essai de perméabilité en régime « quasi permanent » a) par l'admission du gaz et b) par l'expiration du gaz.

La mesure de perméabilité au gaz est basée sur la loi de Darcy. Le gaz s'écoule par différence de pression. La perméabilité au gaz de l'argilite de CO_x a été mesurée par M'jihad (2012) dans un grand nombre d'essais et se trouve dans la plage de $10^{-16} - 10^{-21} \text{ m}^2$. Pour la perméabilité $\geq 10^{-19} \text{ m}^2$, l'essai de perméabilité en régime « quasi permanent » par l'admission du gaz (figure 2.2a) se concentre sur la variation de pression dans le réservoir d'entrée (cf. volume de tampon 450 ml) pendant un temps Δt (cf Skoczylas (1996) et Meziani and Skoczylas (1999)) et aussi validée par (Davy et al., 2007). En revanche, pour la perméabilité $< 10^{-19} \text{ m}^2$, l'échantillon est peu perméable et le gradient de pression en amont est si faible que la durée de l'essai est trop longue. Par conséquent, une autre méthode en régime « quasi permanent » par l'expiration du gaz (figure 2.2b), qui est basée sur le gradient de pression en aval de l'échantillon (cf. volume de tube et robinet 4 ml), est appliquée. Les perméabilités au gaz des échantillons de l'argilite mesurées par les deux méthodes sont comparées sur les perméabilités autour de 10^{-19} m^2 (figure 2.3), qui montre peu de différence entre les deux méthodes.

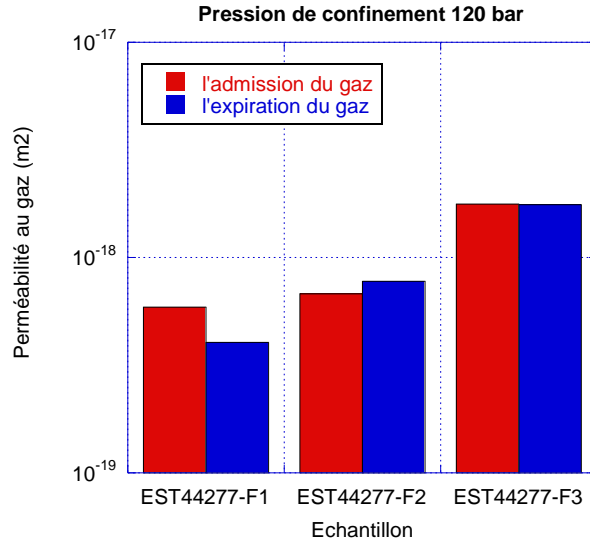


Figure 2.3 Comparaison entre les perméabilités du gaz par l'admission du gaz et l'expiration du gaz

La cellule triaxiale est montée avec l'échantillon de l'argilite emballé par une jaquette en Vitton et confiné par l'huile environnante. La pression de confinement est fournie par une pompe à huile hydraulique. Dans l'essai de perméabilité au gaz, l'Argon gaz inerte pur à 99% avec une viscosité de $2.2 \times 10^{-5} Pa \cdot s$ est conservé dans un réservoir de volume 450 ml, la pression est maintenue autour 20 bars au cours de l'essai. Afin d'obtenir l'influence de confinement, on applique les « charge » et puis « décharge » (30 bar – 60 bar – 120 bar -60 bar pour l'argilite EST42139 et 30 bar – 60 bar – 120 bar - 200 bar – 120 bar -60 bar pour l'argilite EST44277) pendant la mesure de perméabilité du gaz.

2.2.3.1 Perméabilité par l'admission du gaz

L'échantillon est relié au réservoir de gaz amont et à l'atmosphère aval (figure 2.3a). Dans l'échantillon totalement saturé de gaz, le gaz s'écoule de façon constante du réservoir V_1 de la pression P_1 à P_0 . En écoulement à une dimension, la loi de Darcy s'écrit (Davy et al, 2007):

$$V_x = -\frac{k_x}{\mu} \frac{dP(x)}{dx} \quad (2.1)$$

Où $V_x = Q_x/A$ est la vitesse du fluide à la position x ; k_x est la perméabilité; μ est la viscosité du gaz; $P(x) = \sqrt{P_1^2(1-x/h) + P_0^2 x/h}$ donne le profil de pression le long de la hauteur de l'échantillon (Skoczylas and Henry, 1995). Quand le gaz s'écoule de façon constante à travers l'échantillon, la P_1 de pression d'entrée chute de ΔP_1 pendant le temps de Δt . Par conséquent, la pression d'entrée moyenne $P_{moyenne}$ au cours de l'essai est $P_1 - \Delta P_1/2$. A noter que le gaz est supposé être idéal et la température constante pendant l'essai. Ensuite, le débit volumique moyen du gaz peut être déduit par :

$$Q_{moyenne} = \frac{\Delta P_1 V_1}{P_{moyenne} \Delta t} \quad (2.2)$$

Ensuite, la perméabilité aux gaz s'écrit :

$$k_x = \frac{\mu 2h \Delta P_1 V_1}{A(P_{moyenne}^2 - P_0^2)\Delta t} \quad (2.3)$$

Où A est la surface de l'échantillon; h est l'épaisseur de l'échantillon.

2.2.3.2 Perméabilité par l'expiration du gaz

L'échantillon d'argilite est installé dans le dispositif comme dans la section 2.2.3.1, mais la différence se trouve qu'un robinet et un manomètre (de très haute résolution) sont installés en aval de l'échantillon. Le volume V_0 de tube et robinet en aval de l'échantillon est mesuré à l'avance. Dans l'échantillon entièrement saturé de gaz, le gaz s'écoule de façon constante à partir du réservoir V_1 avec pression P_1 au volume en aval V_0 avec pression de l'atmosphère P_0 . Puis, on ferme le robinet en aval et la pression en aval augmente de P_0 à $P_0 + \Delta P_0$ pendant le temps Δt . Par conséquent, la pression de sortie moyenne $P_{moyenne}$ pendant Δt est $P_0 + \Delta P_0/2$. En raison de la faible perméabilité, la variation de la pression d'entrée du gaz est inférieure à la précision de détection et P_1 pression du réservoir est considérée constante. Ensuite, le flux moyen du gaz peut être déduit par :

$$Q_{moyenne} = \frac{\Delta P_0 V_0}{P_{moyenne} \Delta t} \quad (2.4)$$

Ensuite, la perméabilité aux gaz s'écrit :

$$k_x = \frac{\mu 2h \Delta P_0 V_0}{A(P_1^2 - P_{moyenne}^2) \Delta t} \quad (2.5)$$

2.3.4 Mesure des Imbibition-séchage classique

L'essai imbibition-séchage est exécuté à environ 20 °C dans une chambre climatisée, le séchage des échantillons est fait en étuve (65 °C). Tous les essais sont appliqués aux échantillons libres et bloqués.

2.3.4.1 Mesure de saturation en eau et des perméabilités au gaz

Dans le long processus d'adsorption-désorption, des échantillons de l'argilite du COx sont extrêmement faciles à casser, surtout en état hautement saturé, en raison des propriétés de gonflement. En outre, l'ensemble du processus peut être très long, en particulier si on cherche une grande précision. Par exemple, si cinq étapes HR sont exécutées, cela va durer environ 5 mois. En conséquence, dans cet essai, chaque échantillon est soumis à un HR donné. Il s'agit de cinq HR différents (59%, 75%, 85%, 92% et 98%) pour la saturation en eau, dix échantillons de chaque carotte sont testés. Les HR sont assurées en chambres hermétiques avec des solutions salines saturées. Le processus de cet essai est le suivant:

1) Après le carottage, chaque échantillon est placé dans la chambre avec l'humidité relative donnée et est pesé régulièrement (période 2 ou 3 jours) jusqu'à la stabilisation de la masse (environs 14 jours). La masse stabilisée est enregistré comme m_{HR} et puis on mesure la perméabilité effective au gaz K_{eff}^{HR} de l'échantillon.

2) Les échantillons sont séchés en étuve à 65°C jusqu'à la stabilisation de la masse (environ 7 jours) et la masse stabilisée est enregistrée comme m_{sec} . La perméabilité à l'état sec est mesurée comme K_{sec} et on peut aussi obtenir la perméabilité relative K_r^{HR} à chaque HR :

$$K_r^{HR} = \frac{K_{eff}^{HR}}{K_{sec}} \quad (2.6)$$

3) Les échantillons sont saturés en chambre hermétique sous 100% HR. La masse est suivie régulièrement jusqu'à une variation inférieure à 0.01g/jour (masse de l'ordre de 22g de l'échantillon) et les échantillons sont considérés comme totalement saturés avec la masse $m_{100\%}$. Ensuite, la porosité par adsorption d'eau est obtenue par :

$$\phi_{eau} = \frac{m_{eau} - m_{sec}}{\rho_{eau} \times V^{sec}} \quad (2.7)$$

ρ_{sec} est la densité de l'eau (0.998g/ml). En même temps, la saturation de l'échantillon $S_W^{eau}(HR)$ est exprimée par :

$$S_W^{eau}(HR) = \frac{m_{HR} - m_{sec}}{m_{100\%} - m_{sec}} \times 100\% \quad (2.8)$$

Pour les échantillons bloqués, les montages assurant le blocage partiel n'est pas neutre car il piège un peu d'eau aux hautes humidités relatives. Par conséquent il a été nécessaire de faire une calibration en évaluant la quantité d'eau piégée dans le dispositif pour assurer une bonne base de comparaison « libre-bloqué ».

2.3.4.2 Obtention des isothermes de sorption

Huit paliers d'humidité (11%, 43%, 59%, 70%, 75%, 85%, 92%, 98%) ont été utilisés pour obtenir des isothermes de sorption précises. Deux méthodes sont possibles :

Méthode 1 : un échantillon est soumis à un seul HR. Le protocole expérimental est présenté dans la figure 2.4. Ensuite, on détermine la saturation par l'équation 2.8 et la porosité par l'équation 2.7.

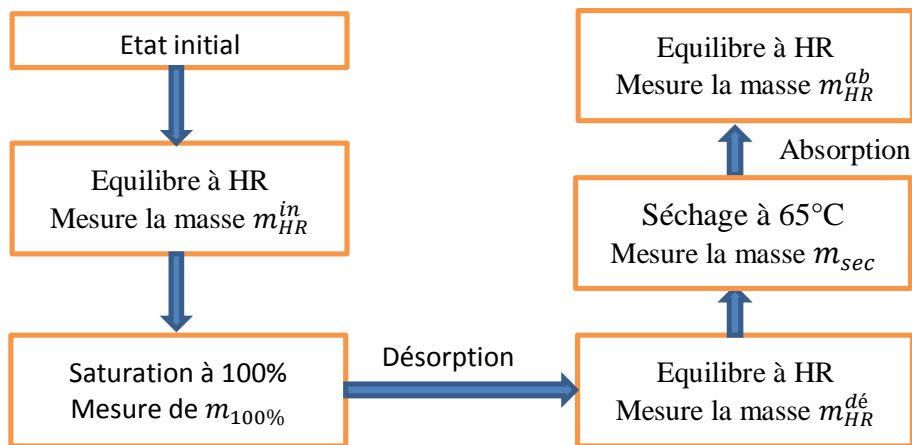


Figure 2.4 Protocole expérimental de sorption d'isotherme méthode 1

Méthode 2 : le même échantillon subit tous les niveaux de HR. Le protocole expérimental de la méthode 2 est présenté dans la figure 2.5. Et on peut aussi obtenir la saturation à par l'équation 2.8 et la porosité de l'échantillon par l'équation 2.7.

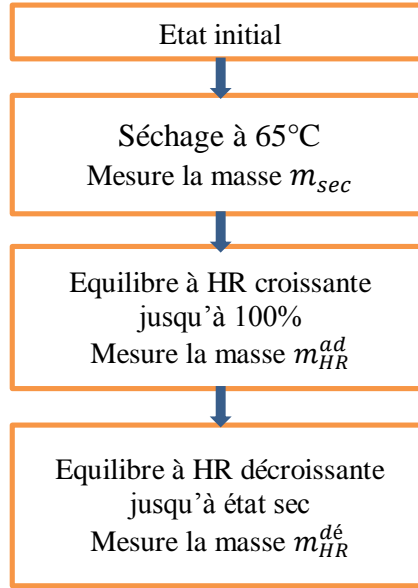


Figure 2.5 Protocole expérimental de méthode 2

2.3.4.3 Distribution de la taille de pores

Une distribution du diamètre de pore dans l'argilite peut être effectuée par des expériences de sorption désorption sous différentes HR. Si on admet une série de pores cylindriques (à section circulaire), la loi de Kelvin-Laplace (ci-dessous) donne le diamètre plus petit de pore qui se déshydrate dans le dessiccateur sous une certaine HR.

$$d = - \frac{4\gamma \cdot M}{R \cdot T \cdot \rho_{eau} \cdot \ln(HR)} \quad (2.9)$$

Où d est le diamètre de pore, T est la température absolue, M est la masse molaire de l'eau, ρ_{eau} est la masse volumique de l'eau, γ est la tension de surface (eau-air), HR est l'humidité relative, R la constante des gaz parfaits.

Pour mieux comprendre la distribution du diamètre du pore, une fonction, dite de répartition de pores $r(HR)$ est définie (Rougelot et al., 2008),

$$r(HR^{i+1}) = \frac{S_w(HR^i) - S_w(HR^{i+1})}{HR^i - HR^{i+1}} \quad (2.10)$$

Où HR^i est l'humidité relative à la i^{th} étape, $S_w(HR^i)$ est la saturation qui correspond à la i^{th} étape. On peut utiliser le diamètre de pore à la place de HR , pour définir une répartition (qui se rapproche de celle utilisée en porosimétrie mercure) telle que :

$$r(d^{i+1}) = \frac{S_w(d^i) - S_w(d^{i+1})}{\log(d^i) - \log(d^{i+1})} \quad (2.11)$$

Cette nouvelle fonction permet de calculer la proportion de porosité (ou de saturation) comprise entre les diamètres d^i et d^{i+1} .

2.3.5 Mise en évidence des hystérésis de saturation

On effectue des cycles de saturation/désaturation (voir le tableau 2.2), pour vérifier les phénomènes d'hystérésis possibles. Après carottage, les échantillons sont placés dans des chambres hermétiques à une humidité relative donnée (six cycles dans le tableau 2.2), puis, après la stabilisation de masse, soumis successivement à autres HR (HR→HR1→HR ou HR2→HR1). On mesure la perméabilité au gaz après chaque phase de deux HR1 successives (voir le tableau 2.2). Après la deuxième mesure de perméabilité gaz, les échantillons sont séchés dans l'étuve à 65 °C, puis saturés en eau dans la chambre à 100% HR pour évaluer la saturation à chaque étape du cycle (voir l'équation 2.8) et la porosité (voir l'équation 2.7).

Pour analyser l'influence de l'état initial sur l'hystérésis, les échantillons sont séchés (sec→HR→HR1→HR ou HR2→HR1) dans l'étuve ou saturé à 100% (saturé→HR→HR1→HR ou HR2→HR1) en eau avant être soumis à l'essai d'hystérésis. On répète plusieurs fois ces phases (HR→HR1→HR ou HR2→HR1, , HR ou HR2→HR1) afin de voir si cette hystérésis se confirme.

Pour tester l'influence de l'éventuelle fissuration, les échantillons sont aussi divisés en deux parties : libres ou bloqués.

Tableau 2.2 Programme expérimental d'hystérésis de saturation

Cycle		1	2	3	4	5	6
Phase 1	HR	100%	98%	92%	98%	92%	92%
	HR1	92%	85%	70%	43%	85%	70%
Phase 2	HR ou HR2	100%	98%	92%	98%	11%	11%
	HR1	92%	85%	70%	43%	85%	70%
Perméabilité		Au deux 92%	Au deux 85%	Au deux 70%	Au deux 43%	Au deux 85%	Au deux 70%
Porosité		oui	Oui	oui	oui	oui	Oui

2.3 Résultats

2.3.1 Imbibition-séchage classique

2.3.1.1 Rétention d'eau de l'argilite

Les figures 2.6 et 2.7 présentent les variations de masse des échantillons 42139 et 44277. En séchage l'équilibre est rapide et est atteint en moins de 20 jours. La cinétique d'imbibition est beaucoup plus lente (à 100%, point final pour tous les échantillons, l'équilibre semble même n'être jamais obtenu – cf M'Jahad(2012)). Le risque de fissuration et de rupture augmente avec le niveau d'humidité et on a toujours rupture à 100% d'HR, que l'échantillon soit bloqué ou non (figure 2.9). L'amorçage se produit à partir d'un gonflement local – autour de la pyrite – très net sur la photo. Il n'y a pas de différence notable de gain de masse d'eau entre les échantillons bloqués ou non.

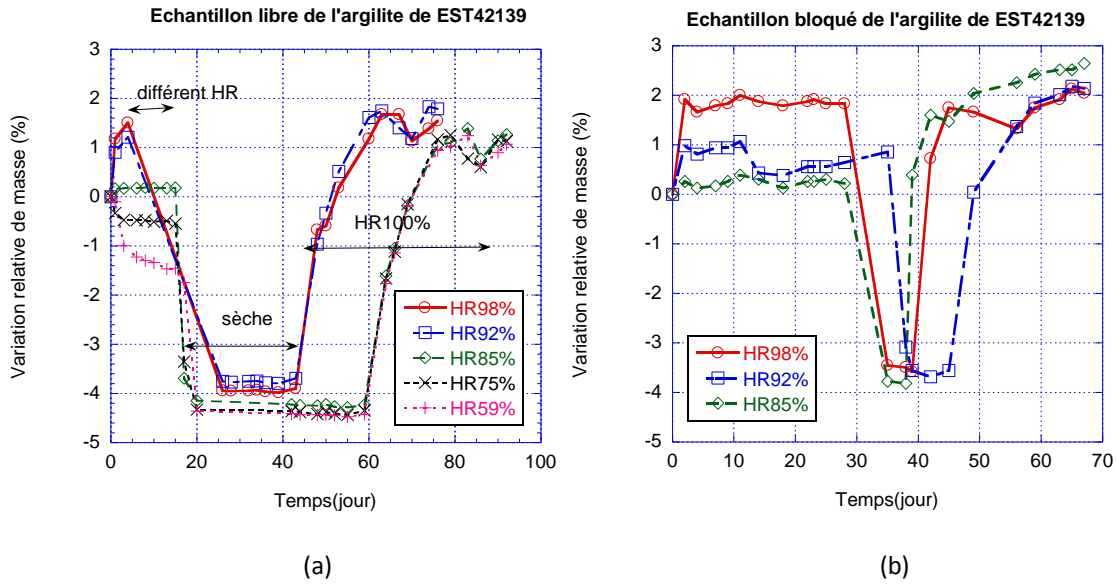


Figure 2.6 Rappel des variations relatives de masse pour les échantillons issus de EST42139

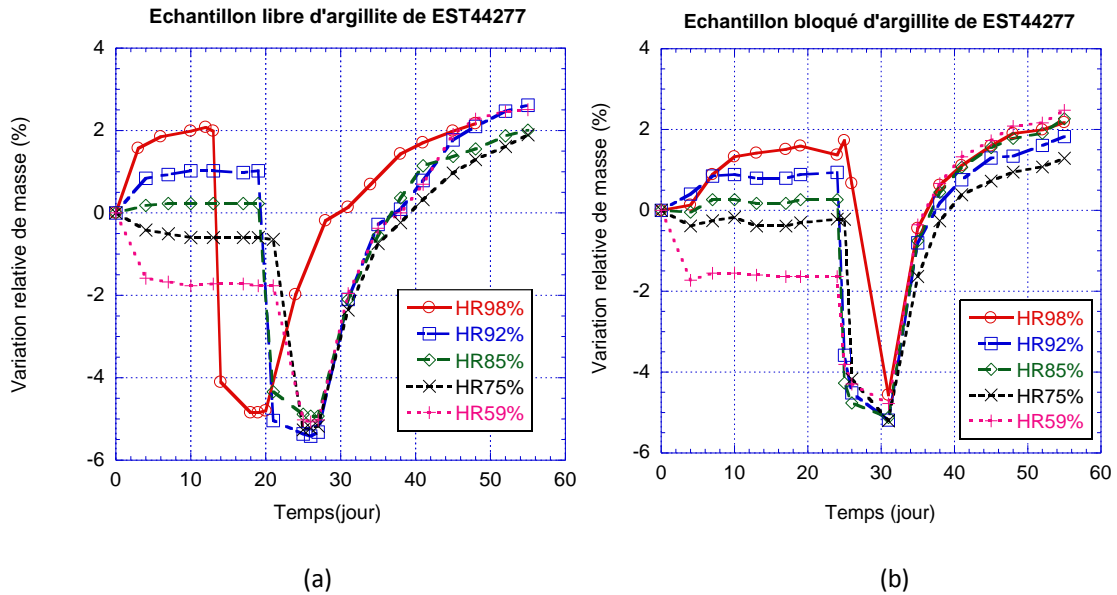


Figure 2.7 Variation relative de masse pour les échantillons issus de EST44277

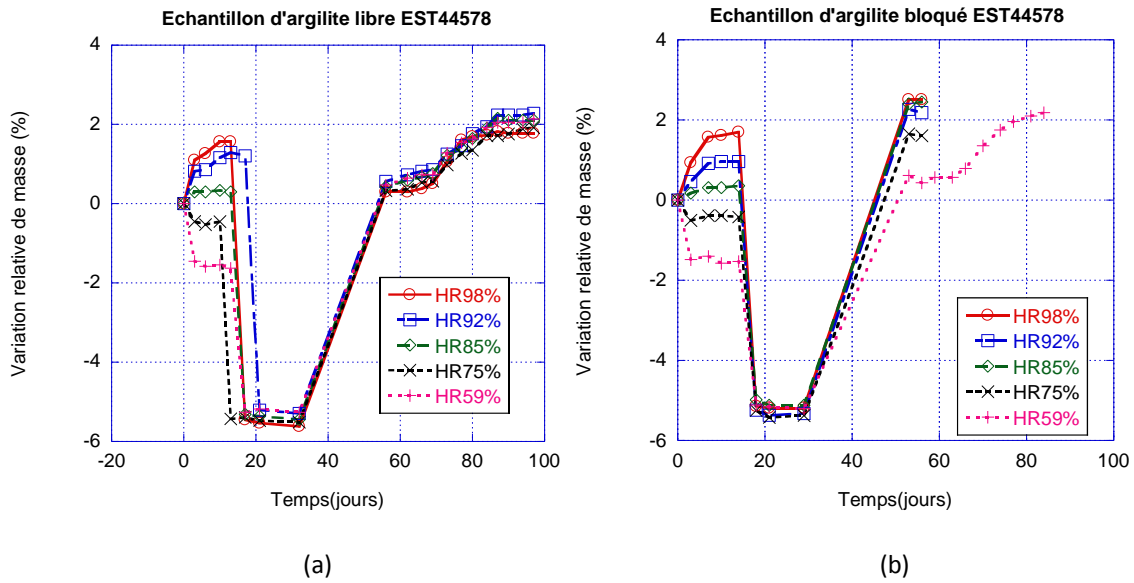


Figure 2.8 Variation relative de masse pour les échantillons issus de EST44578

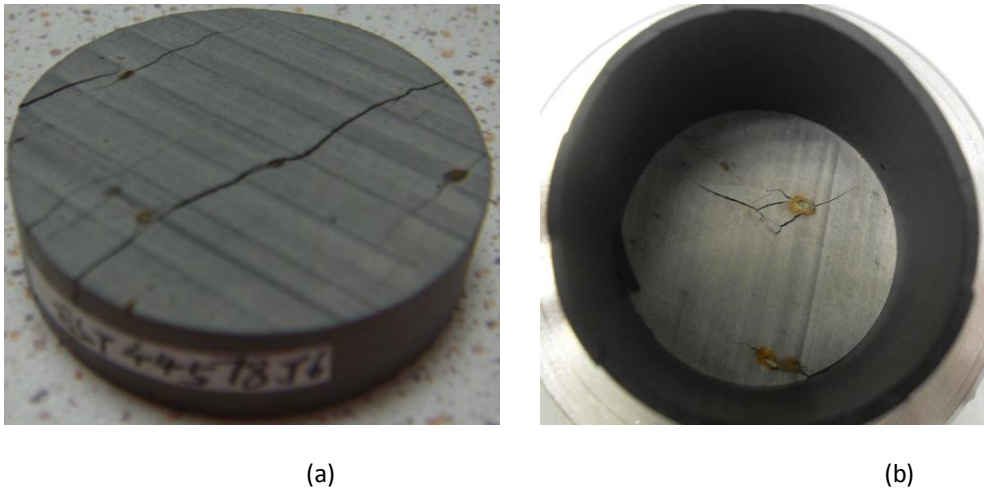


Figure 2.9 Fissuration d'échantillons libre et bloqué sous 100% HR (EST44578). On voit très nettement l'amorçage local.

A HR inférieure à 100%, des cycles de chargements hydriques ont montré qu'une fissuration diffuse se propageait dans le matériau avec à la clef une nette augmentation de perméabilité. A 100% le phénomène est évidemment présent mais la corrosion locale autour de grains de pyrite entraîne un gonflement, une amorce de macro-fissure et une rupture totale. Dans le cas bloqué, le blocage est surtout latéral et on a pu observer des cas de rupture par écaillage dans le sens axial (i.e. le plan de l'écaillage a une normale axiale). Si la fissuration est moindre dans le cas bloqué, on ne pourra l'observer qu'aux humidités supérieures – ici 85%, 92 ou 98% - provoquant du gonflement (ou gain de masse).

2.3.1.2 Porosité

Comme les échantillons passent tous par l'état sec et l'état (supposé) saturé, on peut évaluer leur porosité. Elle est donnée dans la figure 2.10. Parfois la porosité est sensiblement homogène pour une série donnée, parfois très hétérogène. Cette propriété est donc dispersive pour l'argilite, elle varie globalement de 13 à 18% selon les carottes et les spécimens (c'est une porosité à l'eau, on verra plus

loin qu'elle est très différente de celle mesurée au gaz). La figure 2.10 ne permet pas de tirer de conclusion sur un quelconque impact du blocage.

En général, la porosité de l'argilite riche en carbonates est inférieure à celle riche en minéraux argileux, les minéraux argileux présentant une plus grande capacité de rétention d'eau que les carbonates. Pour vérifier cette hypothèse, on a fait une analyse DRX sur tous les échantillons dont les résultats sont donnés dans le tableau 2.3. Ceci laisse penser que la teneur en minéraux gonflants du 44277 a peut-être été surestimée (un seul échantillon réduit en poudre). Dans les autres cas, la hiérarchie de porosité est respectée (plus de minéraux gonflants = plus poreux).

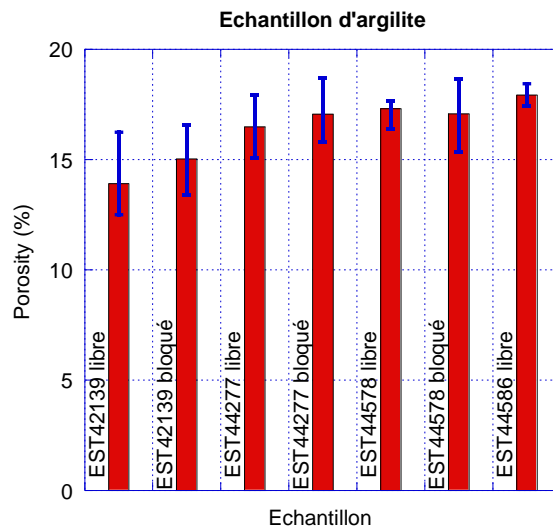


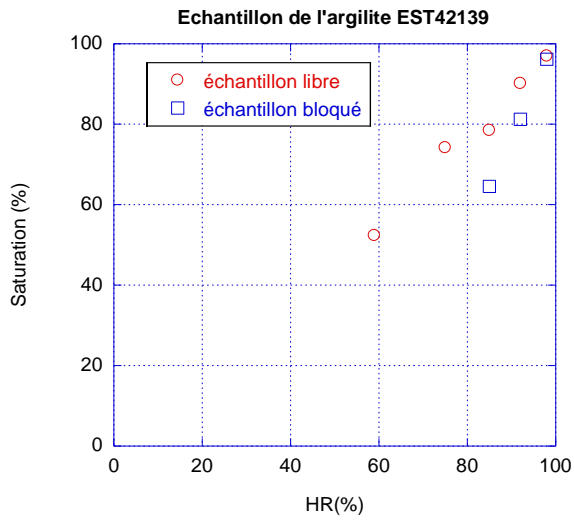
Figure 2.10 Porosité des échantillons en fonction de leur provenance et de la présence du blocage

Tableau 2.3 Analyse minéralogique de la fraction argileuse <2µm

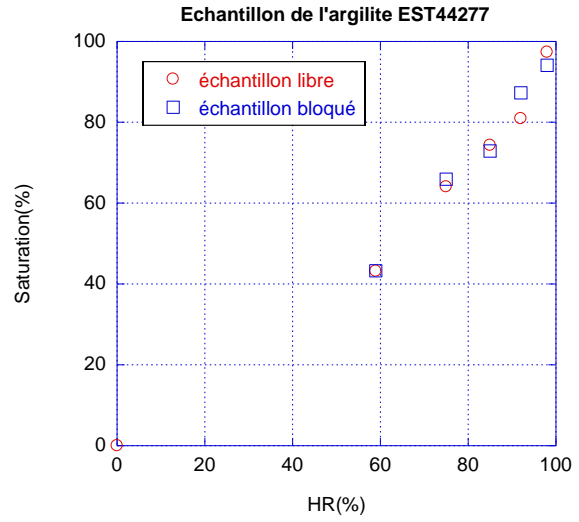
Échantillon	interstratifiés	illite	kaolinite	chlorite	Minéraux accessoires
EST-42139	20% (R1 : 60%I / 40%S)	45%	25%	10%	Quartz
EST-44578	25% (R1: 55-60%I / 40-45%S)	45%	20%	10%	Quartz
EST-44586	36% (R1: 75%I / 25%S)	42%	13%	9%	Quartz
EST-44277	82% (R0: 20%I / 80%S)	13%	traces	5%	Quartz

2.3.1.3 Saturation en eau

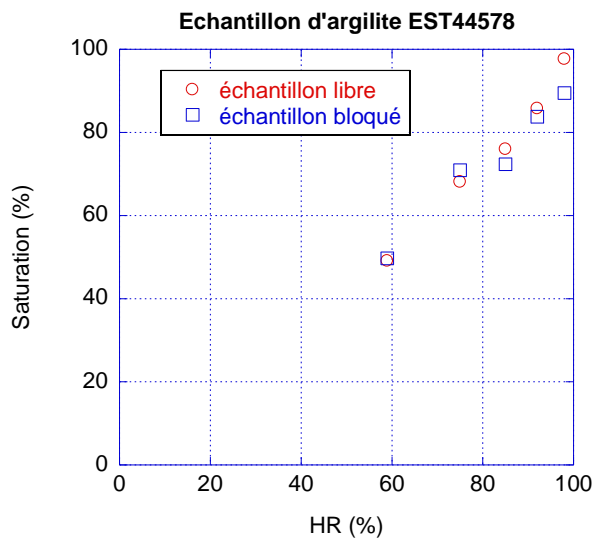
La masse des échantillons étant connue à humidité intermédiaire, on peut donc calculer leur état de saturation en eau S_w en fonction de l'humidité H_R . Selon les humidités le matériau est en phase de séchage (H_R inférieure à 85%) et en phase d'imbibition sinon. On trouvera les résultats dans la figure 2.11.



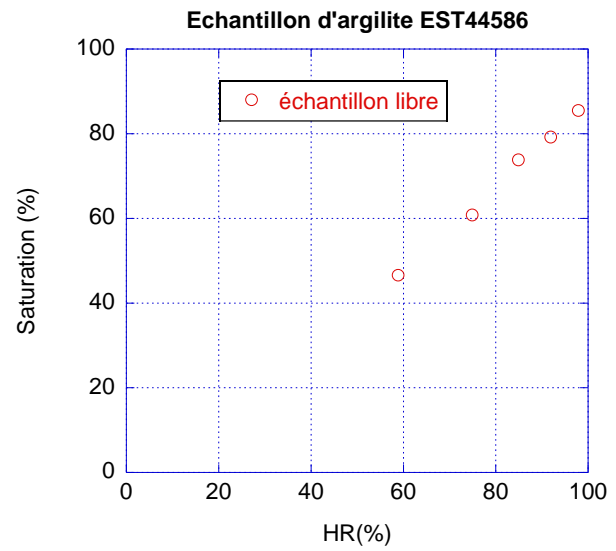
(a) (bloqué=faussé)



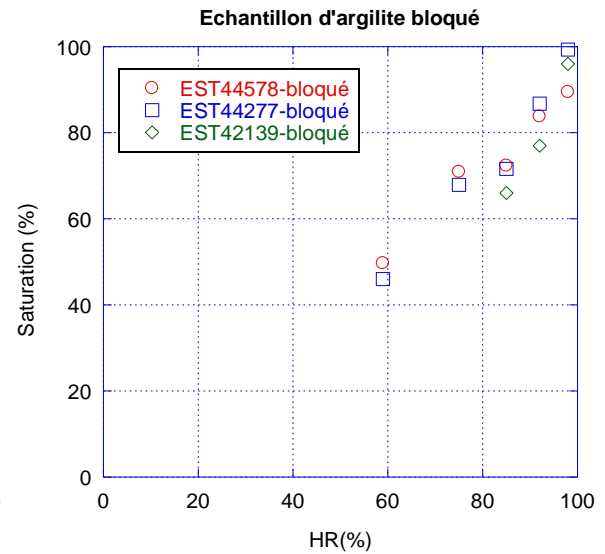
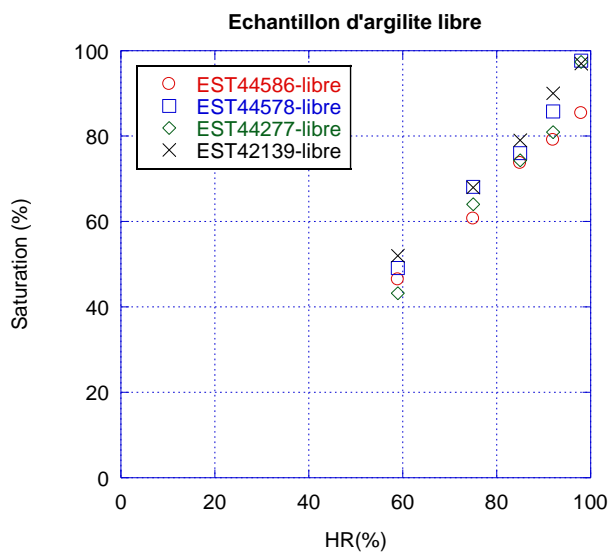
(b)



(c)



(d)



(e)

(f)

Figure 2.11 Saturation en fonction de HR%

La saturation des trois séries des échantillons EST42139, EST44277 et EST44578 est présentée dans la figure 2.11 (a ~ d). Les figures présentent la saturation par rapport à HR pour les échantillons libres et bloqués. La différence apparente entre les saturations pour les échantillons EST42139 est sans doute lié au fait que le montage « prend » de l'eau à 100%, donnant une masse saturée plus grande donc une saturation moindre aux humidités inférieures (quand le montage est sec). Ce phénomène est absent pour les autres deux séries EST44277 et EST44578 : les saturations des échantillons libres et bloqués sont regroupées et incluses dans la dispersion usuelle pour ce matériau.

2.3.1.4 Isotherme de sorption

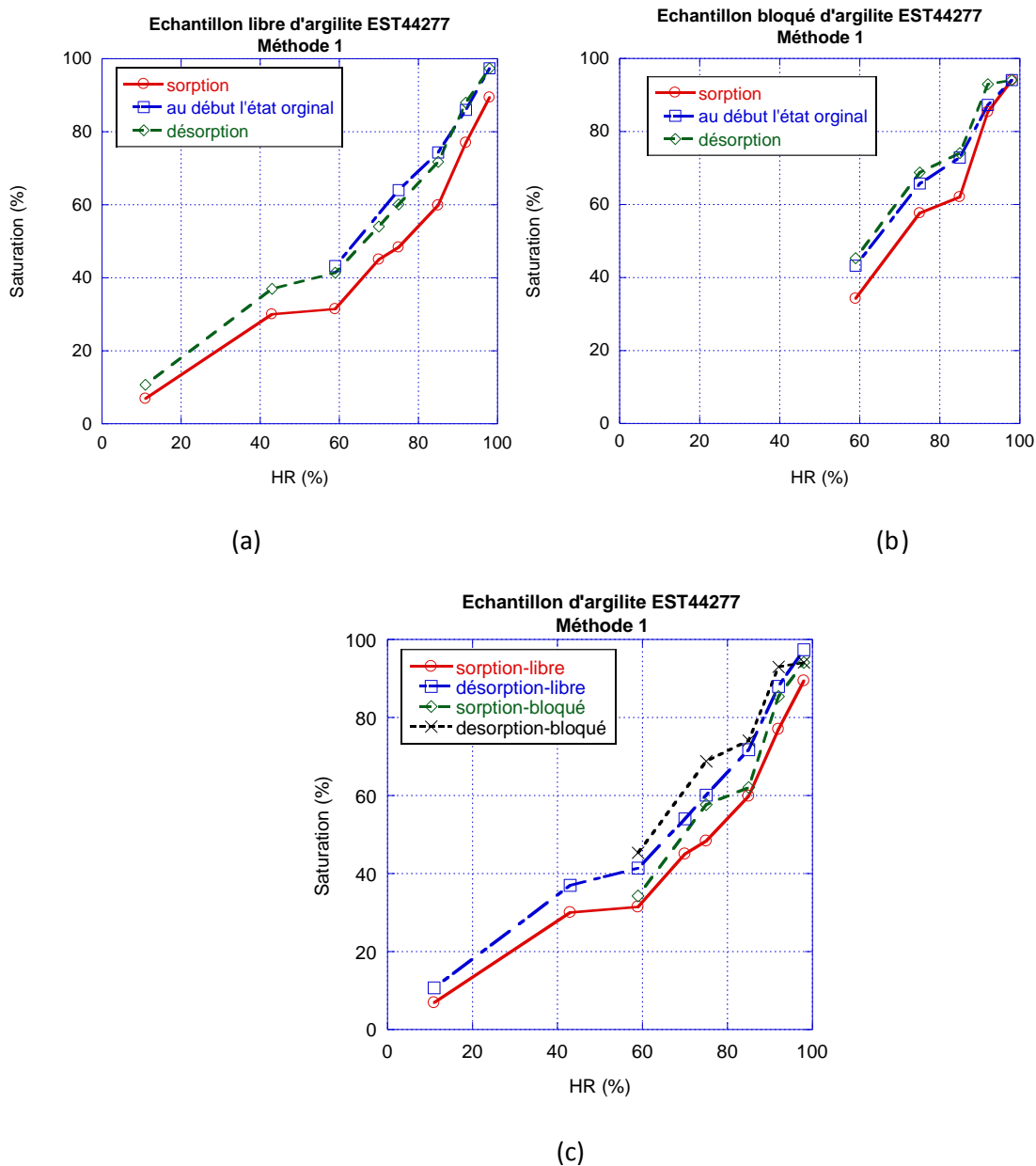


Figure 2.12 Isotherme de sorption-désorption des échantillons EST44277

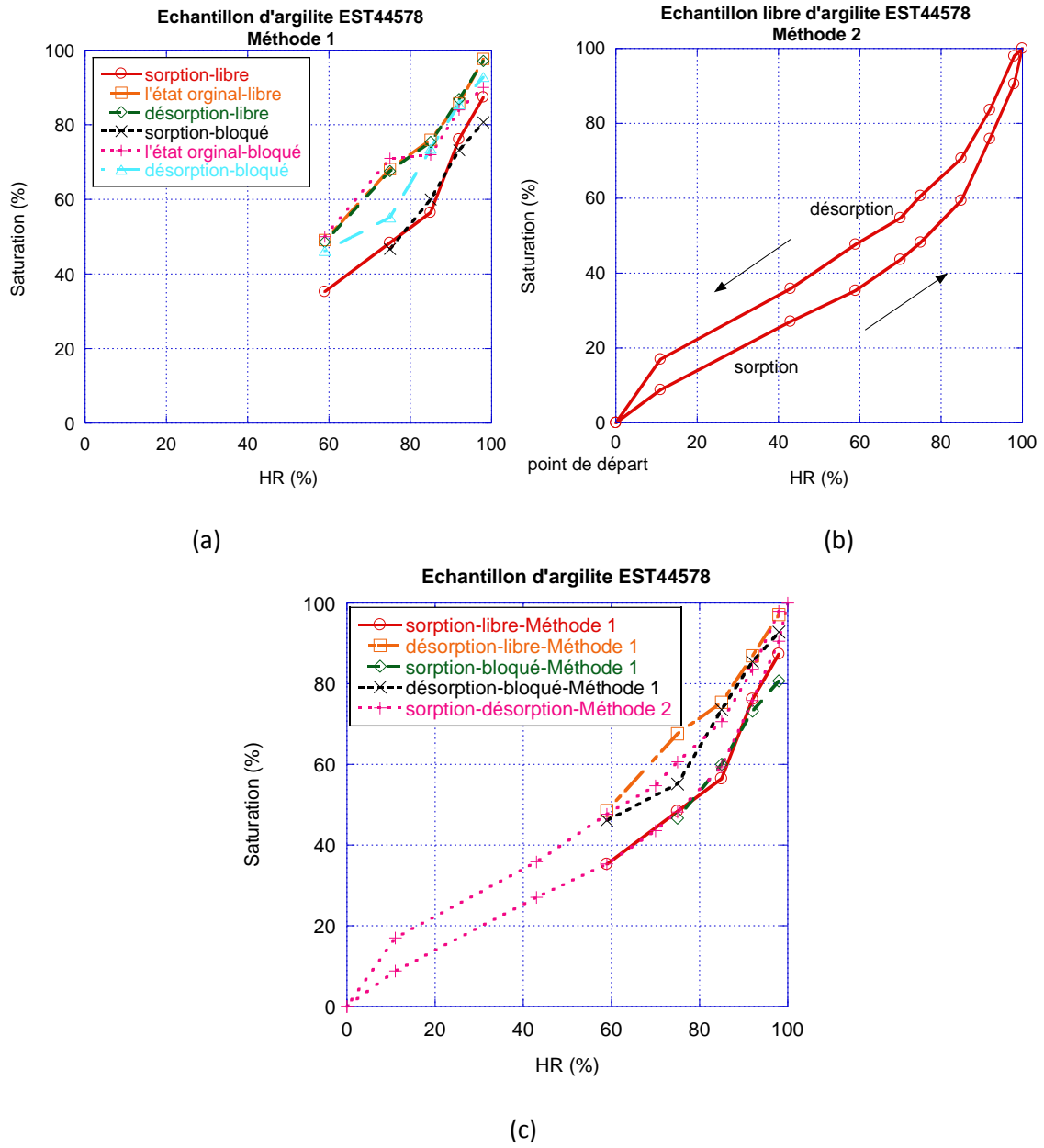


Figure 2.13 Isotherme de sorption-désorption des échantillons EST44578

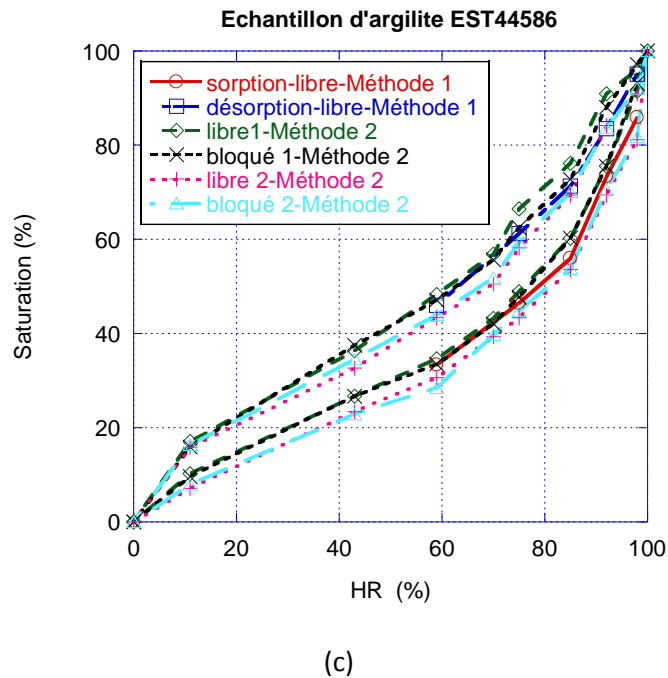
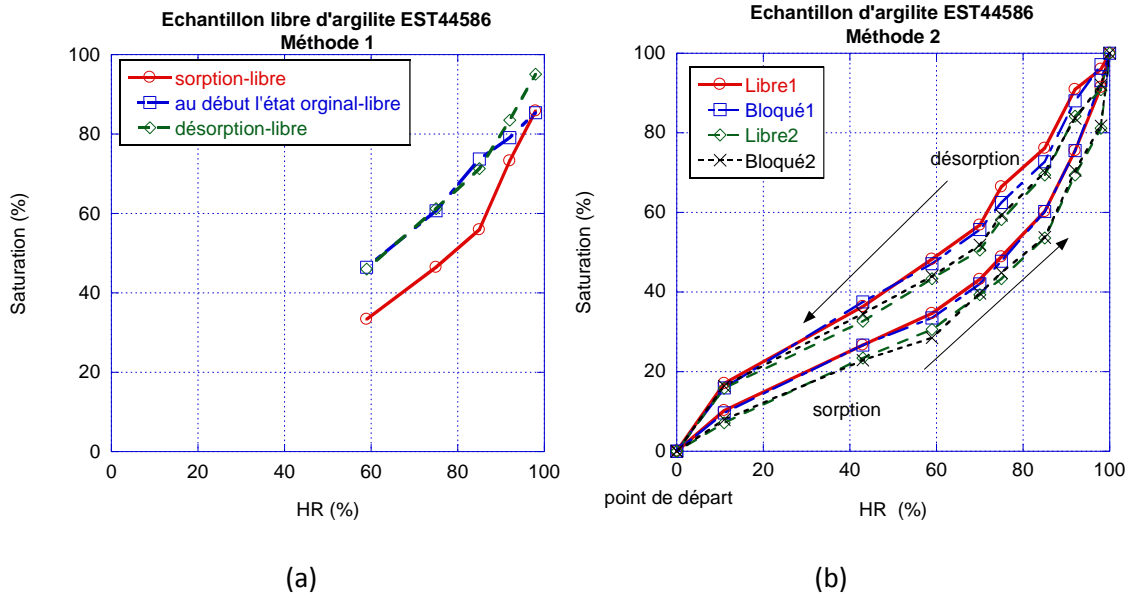


Figure 2.14 Isotherme de sorption des échantillons EST44586

On peut se focaliser sur différents points pour examiner les figures 2.12 à 2.14 :

- Sur la phase de sorption (début état sec) comparée avec la désorption (début état humide) : à même humidité, la saturation en phase de sorption est toujours inférieure à celle en phase de désorption (phénomène courant et classique)
- Sur l'influence du blocage : on ne peut réellement pas conclure à un effet marquant.
- Sur l'influence du point de départ (en particulier état initial comparé à état saturé – comme points de départ en désorption) – là non plus pas de différence significative.
- Sur l'information comparée cycle de sorption-désorption en suivant le même échantillon ou obtenu par un ensemble d'échantillons : les courbes (figure 2.14c) sans être complètement

superposées sont très proches et reflètent les mêmes tendances. Pas de différence notable à signaler mise à part la pauvreté statistique (un seul échantillon) pour la phase en continu.

2.3.1.5 Distribution de taille des pores et isothermes de sorption

On obtient les répartitions données avec la relation entre le diamètre de pores et l'humidité relative (l'équation 2.9) dans la figure 2.15.

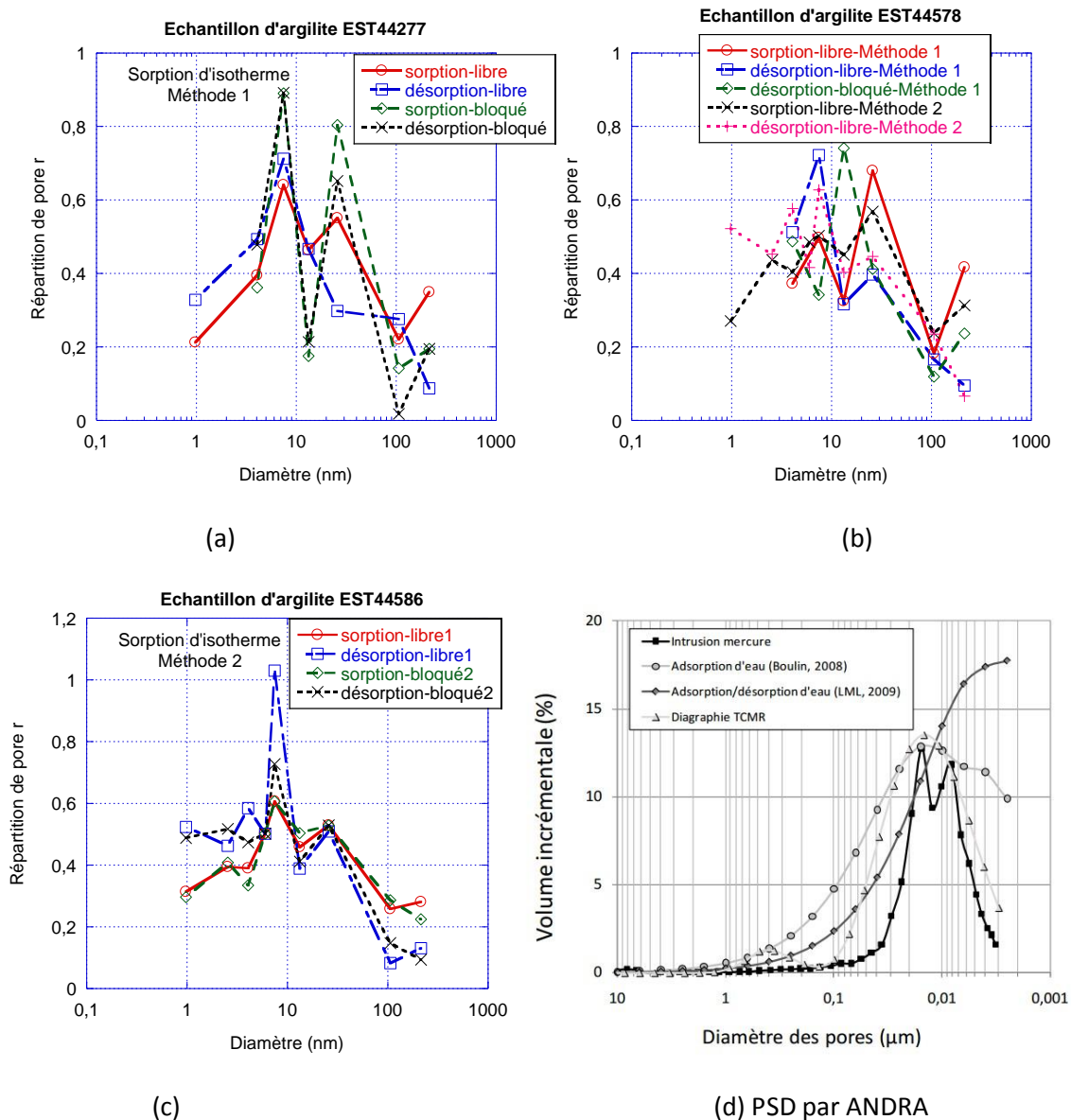


Figure 2.15 Répartition des tailles de pores tirées des courbes de sorption-désorption

Globalement il y a une certaine cohérence avec la courbe de référence Andra (deux pics de porosité) et les diamètres de pores associés. On peut ensuite remarquer que la différence de saturation entre la sorption et la désorption se traduit par des répartitions de pores très différentes. Il ne faut cependant pas accorder à ces répartitions plus d'importance qu'elles n'ont en réalité puisque basées, comme pour la porosité au mercure, sur une distribution de pores cylindriques.

2.3.2 Essais sur l'hystérésis

2.3.2.1 Hystérésis de saturation

On trouvera tous les résultats dans les figures 2.16 à 2.21 pour les différents cycles.

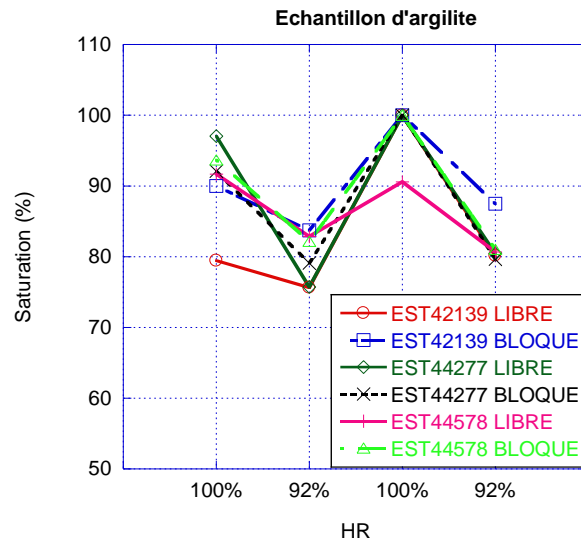


Figure 2.16 Cycle HR100% - HR92%

Les saturations exposées dans la figure 2.16 (comme dans toutes les autres figures) sont calculées sur la base de la porosité mesurée lors de la dernière étape à 100% (ce sera le troisième passage à cette valeur pour les échantillons de la figure 2.16). Si on met de côté le 44578 libre – qui est un peu atypique, tous les matériaux trouvent une complète saturation au deuxième passage à HR 100%. A 92% on a une légère hystérésis qui ne semble pas liée à l'état bloqué ou non, en fait la saturation semble s'homogénéiser à ce stade mais on ne peut exclure l'artefact. La saturation moyenne est peu ou prou la même (80% environ à 92% d'humidité).

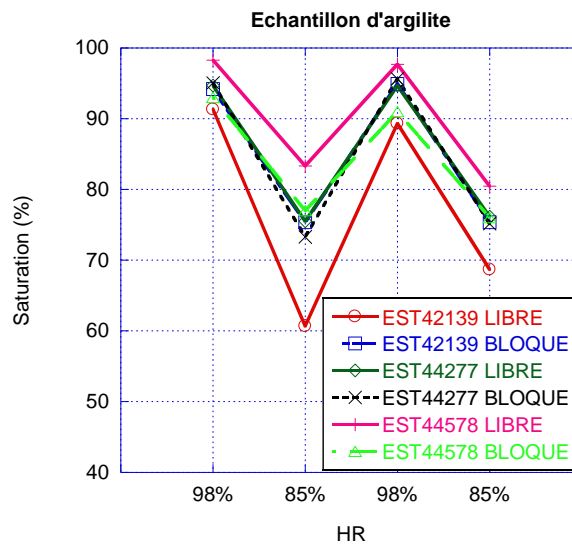


Figure 2.17 Cycle HR98% - HR85%

Aucune tendance générale ne peut être tirée de la figure 2.17 qui reste sur des cycles d'humidités proches. La majorité des échantillons ne présente pas d'hystérésis marquée à 98% comme 85% d'humidité, les 42139 et 44578 (libres) non plus à 98%. Il y a deux hystérésis contraires à 85%.

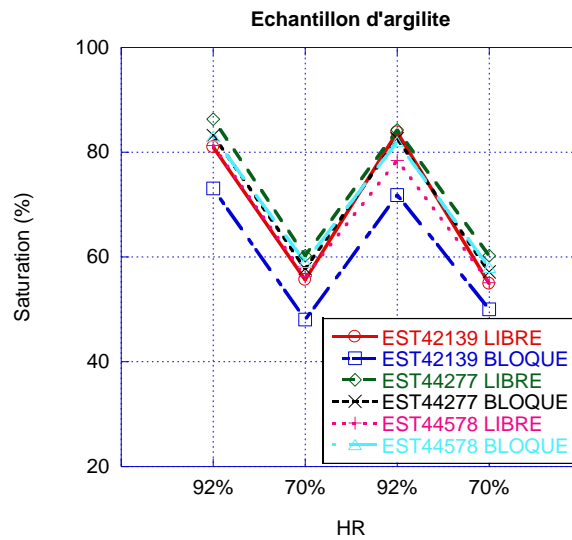


Figure 2.18 Cycle HR92% - HR70%

Pour les cycles de la figure 2.18, aucune hystérésis notable n'est à souligner.

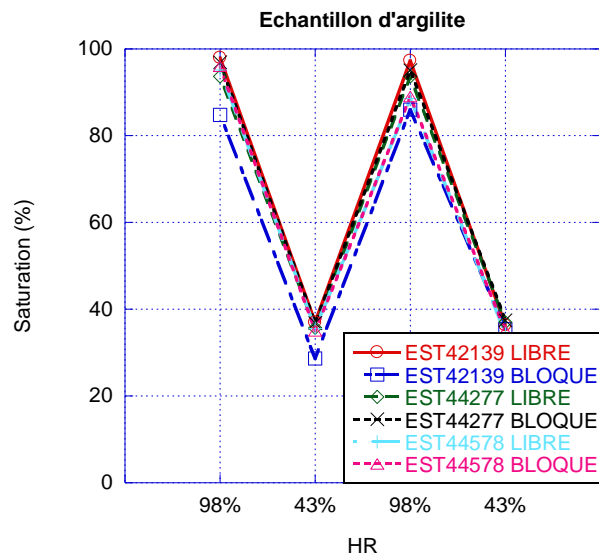


Figure 2.19 Cycle HR98% - HR43%

Dans le cycle 98%-43%, donc de plus grande amplitude, on n'observe pas non plus d'hystérésis significative (figure 2.19).

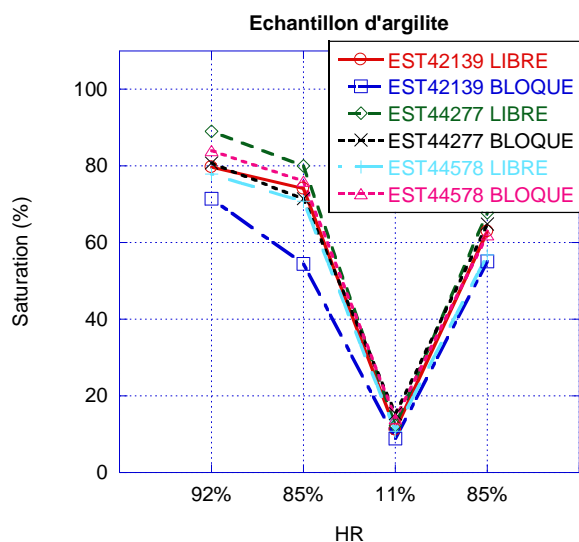


Figure 2.20 Cycle HR92% - HR85% - 11% - 85%

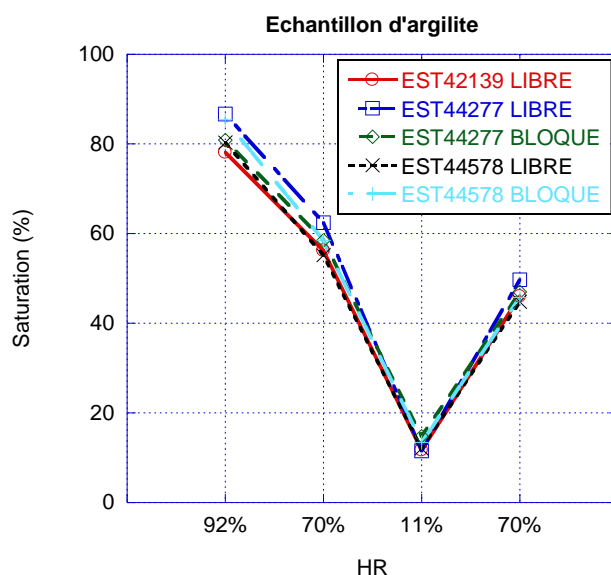


Figure 2.21 Cycle HR92% - HR70% - 11% - 70%

Les figures 2.20 et 2.21 correspondent aux cycles de plus grande amplitude d'humidité avec un passage à un état très sec puisqu'à 11% d'humidité. Ici on remarque pour la première fois un effet systématique d'hystérésis aux saturations (de passage) intermédiaires de 85% ou 70%. Comme 11% conduit à un état quasi sec (10% de saturation) on est sur deux chemins distincts de désorption-sorption et le phénomène observé antérieurement est retrouvé : la saturation en sorption est plus faible qu'en désorption. On peut donc conclure partiellement à un effet marqué d'hystérésis quand les points extrêmes d'humidité sont éloignés – s'il y a un point très bas (ici 11%) mais que sur des cycles de plus faible amplitude l'absence d'effet systématique marqué fait penser à une hystérésis nulle ou faible (incluse dans le « bruit dispersif »).

2.3.2.2 Hystérésis de saturation – effet de l'état initial

Pour vérifier si les phénomènes observés précédemment sont reproductibles, nous avons mis en œuvre une autre campagne d'essais en partant soit de l'état sec, soit de l'état saturé avec deux

échantillons libres et deux échantillons bloqués pour chaque phase. Les figures 2.22 à 2.26 présentent les résultats obtenus.

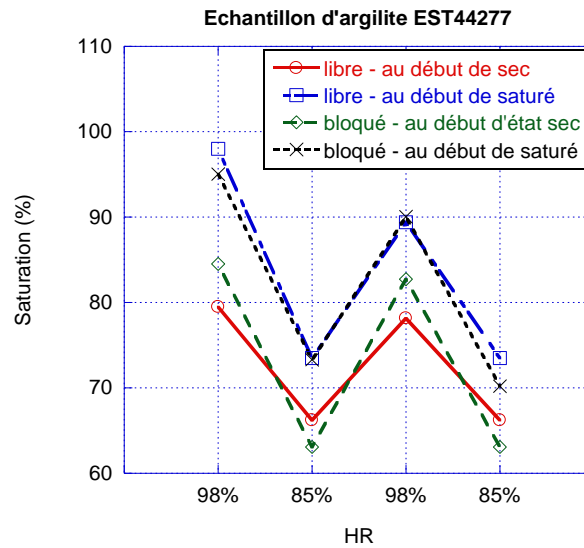


Figure 2.22 Cycle HR98%-HR85%

La figure 2.22 montre nettement l'importance de l'état initial et du chemin suivi pour arriver à l'équilibre : sorption ou désorption. Il y a un écart prononcé lors de la première phase à 98% (libre ou bloqué ne joue pas ici) et les échantillons secs restent beaucoup moins saturés que ceux qui au départ étaient saturés. Les écarts se combent un peu ensuite mais restent conséquents. Il y a très peu d'hystérésis à 85% - palier le plus bas du cycle tandis que la saturation à 98%, acquise en deuxième phase, est, pour tous les échantillons plus faible qu'en première phase. Ceci est plus prononcé pour les échantillons initialement humides et on peut penser qu'un plus grand nombre de cycles aplanirait les écarts de départ - sec/humide.

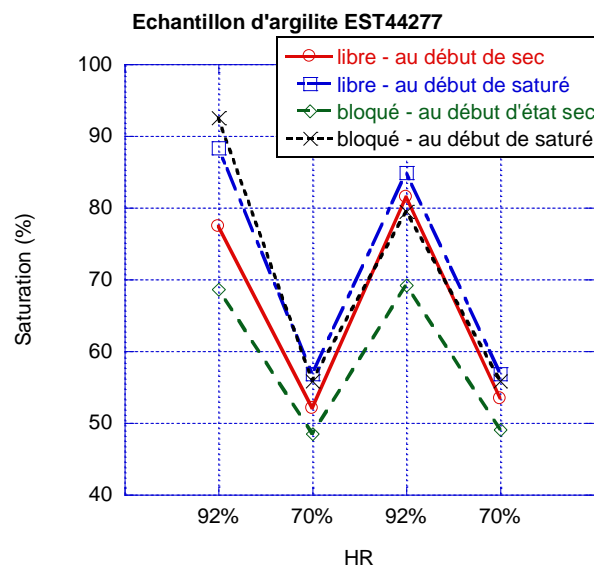


Figure 2.23 Cycle HR92% - HR70%

La figure 2.23 confirme les observations tirées de la figure 2.22 : pas d'hystérésis sur la phase la plus basse du cycle (ici HR70%) et des écarts de saturation importants à la première phase haute (ici HR92%). La tendance est différente au deuxième palier HR92% avec une saturation plus faible pour les échantillons secs initialement que pour les humides. Les écarts de saturation semblent donc se combler (sauf pour l'échantillon sec-bloqué).

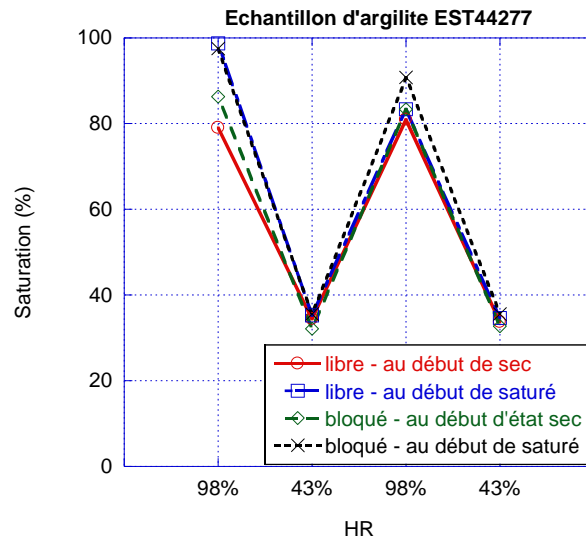


Figure 2.24 Cycle HR98% - HR43%

La figure 2.24 donne les mêmes tendances et met en évidence, non seulement l'importance de l'état initial de saturation mais aussi celle de l'état de basse humidité, ici 43%. On voit dans ces résultats que, pour l'ensemble des échantillons, le passage à 43% nivelle la suite puisque les saturations se regroupent au deuxième palier de HR98%.

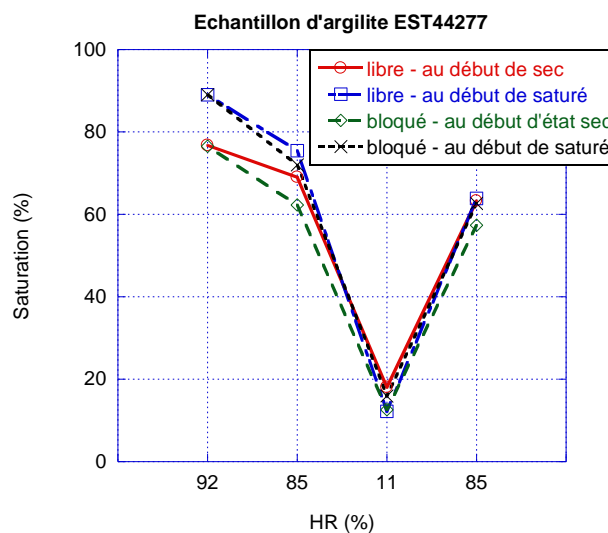


Figure 2.25 Cycle HR92% - HR85% - 11% - 85%

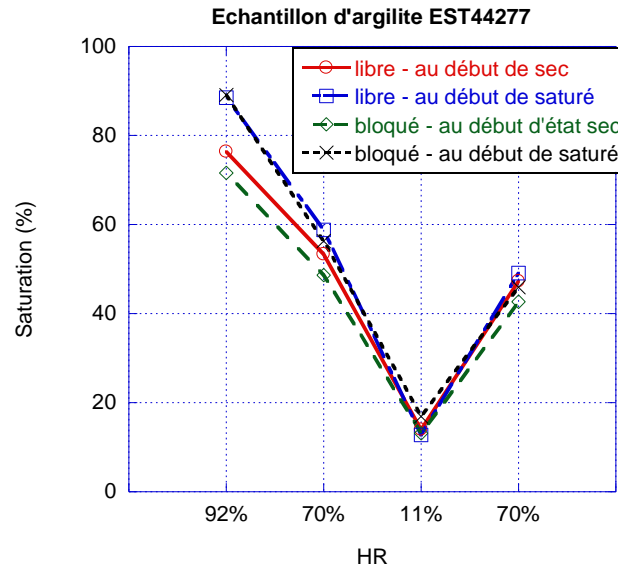


Figure 2.26 Cycle HR92% - HR70% - 11% - 70%

L'importance du palier de basse saturation (ici 11%) est confirmée dans les figures 2.25 et 2.26. Le passage par ce bas niveau d'humidité semble effacer un genre d'effet mémoire dû à l'état initial puisque tout s'est regroupé à 85% (figure 2.25) et à 70% (figure 2.26). Il y a donc possibilité d'effacer tout effet d'hystérésis avec ce genre d'opération qui confirme cependant que la relation Saturation - HR est peuplée d'une infinité de possibilités selon les chemins choisis.

2.3.2.3 Hystérésis de saturation - effet de l'état initial et des phases alternés d'humidité

On a vu précédemment l'importance de l'état initial de saturation sur l'état du matériau lors de phases de sorption - désorption menées sur un faible nombre de phases. La mémoire de cet état initial semble se conserver sur des alternances d'humidités hautes et peu différentes (98 - 85% par exemple) et se dissiper lors de cycles de grande amplitude (passage à 11%). On a donc mené une dernière phase d'expérimentations avec un nombre de phases plus important pour évaluer si cet effet mémoire perdure ou s'estompe (figures 2.27 à 2.31).

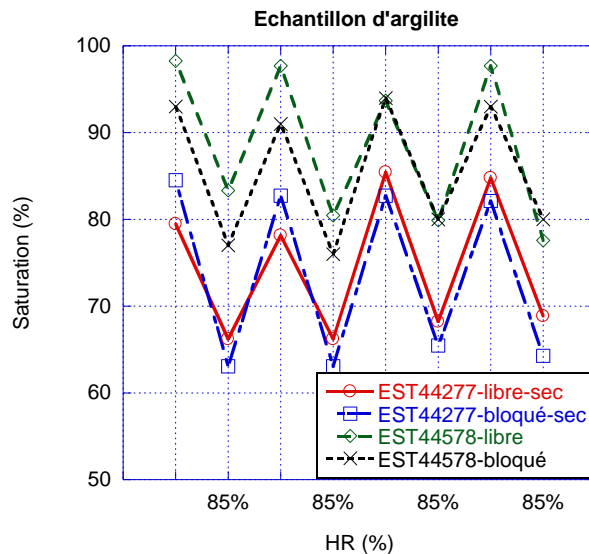


Figure 2.27 Cycle HR98% - HR85%

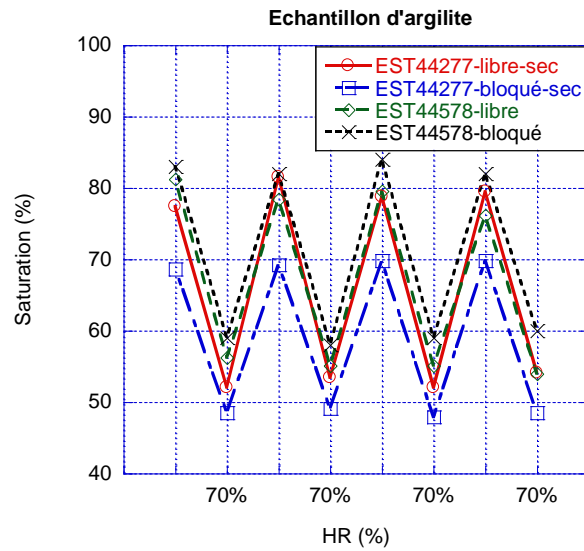


Figure 2.28 Cycle HR92% - HR70%

Les figures 2.27 et 2.28, qui représentent les résultats acquis sur des cycles de haute humidité à faible écart (98-85 ou 92-70%), montrent que les différences initiales dues à l'état initial perdurent et ne semblent jamais se combler. Les saturations hautes et basses restent assez stables en moyenne même si certains écarts apparaissent parfois sans pour autant dégager des tendances claires et indéniables.

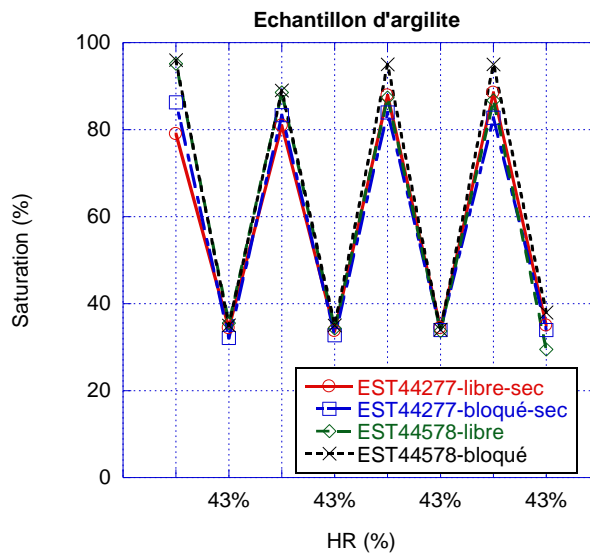


Figure 2.29 Cycle HR98% - HR43%

Dans la figure 2.29 l'écart d'humidité est plus grand et ce que l'on avait entrevu en figure 2.24 se confirme assez nettement (aux dispersions inhérentes près (pour ce type de test)). Les écarts de saturation initiaux se sont comblés ou plus ou moins « interchangeés », bouleversant ainsi la hiérarchie de saturation initiale (et piloté par l'état d'origine sec ou humide).

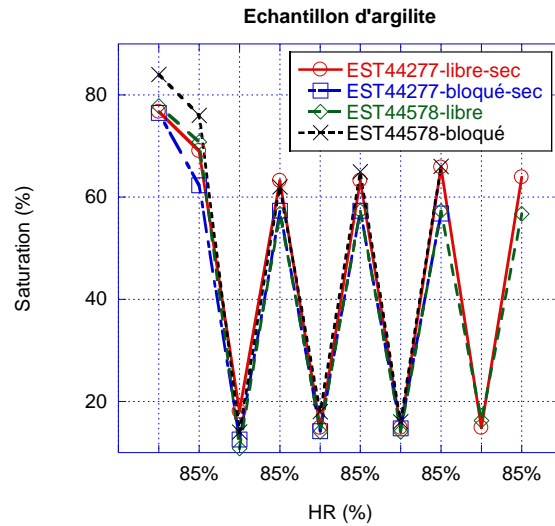


Figure 2.30 Cycle HR92% - HR85% - 11% - 85% - 11%...

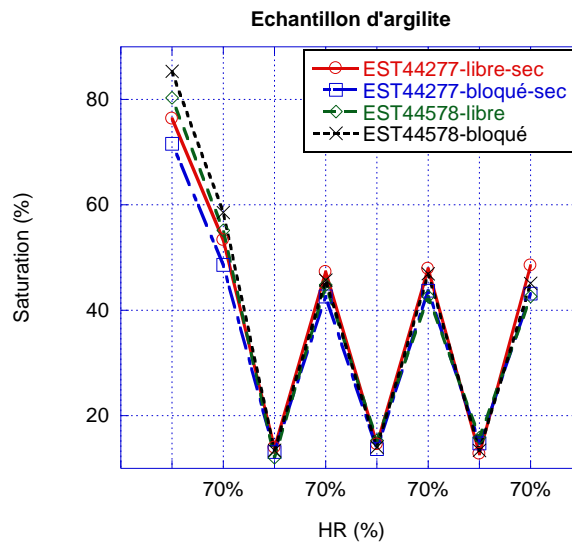


Figure 2.31 Cycle HR92% - HR70% - 11% - 70% - 11%...

Les figures 2.30 et 2.31 montrent également le regroupement des différents points aux états secs et humides autour d'une saturation qui évolue ensuite très peu autour d'un état d'équilibre acquis. Il semblerait que les saturations moyennes augmentent un peu au cours des cycles (surtout au point haut de 85%) mais ce n'est pas très significatif.

2.3.3 Essais de perméabilité au gaz

2.3.3.1 Essais sur matériau sec

Argilite EST42139

Dans cette étude on a décidé d'apporter un éclairage particulier sur l'impact du confinement dont on sait qu'il a un effet très net sur la fermeture des fissures générées par les cycles hydriques. La figure 2.32 montre que les perméabilités intrinsèques des échantillons libres et bloqués dans l'essai classique et l'essai d'hystérésis. La figure 2.32a permet de dire que la fissuration des échantillons bloqués est moindre que celle des libres (de plus grandes perméabilités). Mais les perméabilités des échantillons

issus de l'essai d'hystérésis ne montrent pas la même tendance (figure 2.32b) : le processus de sorption-désorption crée de la fissuration pour tous les types d'échantillons (libres et bloqués).

Comme le montre la figure 2.32, la perméabilité à l'état sec diminue avec l'augmentation de la pression de confinement, synonyme de la fermeture de la fissuration avec celle-ci. Il est instructif d'examiner le rapport des perméabilités (à l'état sec) mesurées à 12 et 6 MPa (soit K_{12}/K_6) avec la perméabilité mesurée à 6 MPa. La figure 2.33 montre que plus l'échantillon est perméable plus il est fissuré donc plus sa perméabilité est sensible au confinement (i.e. plus le rapport K_{12}/K_6 est petit).

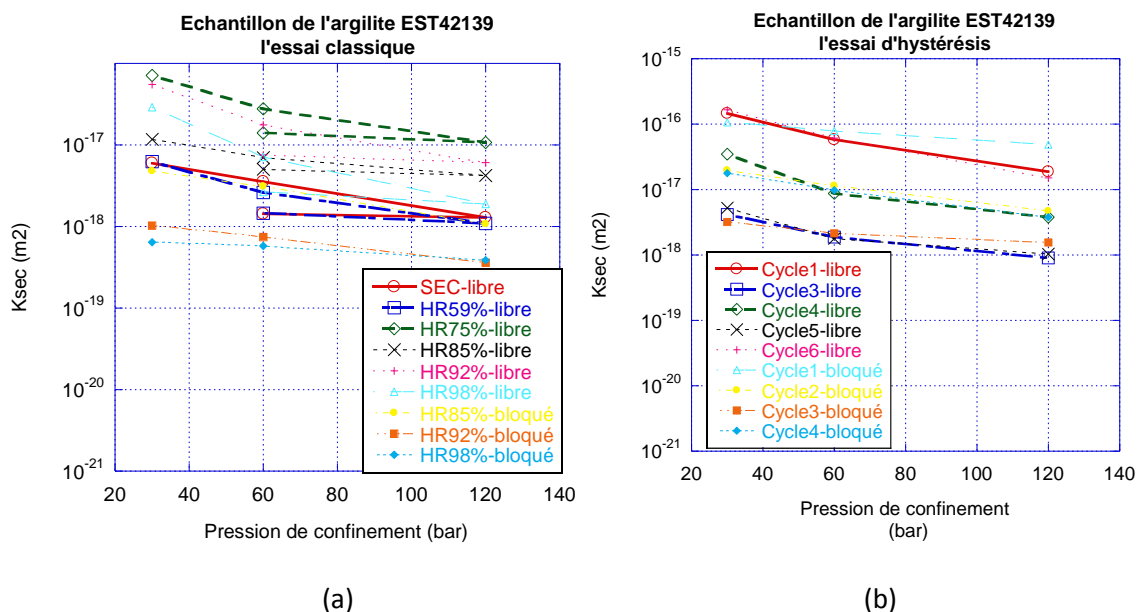


Figure 2.32 Perméabilité à l'état sec pour les échantillons libres ayant subi (a) un cycle d'humidification classique ou (b) avec hystérésis

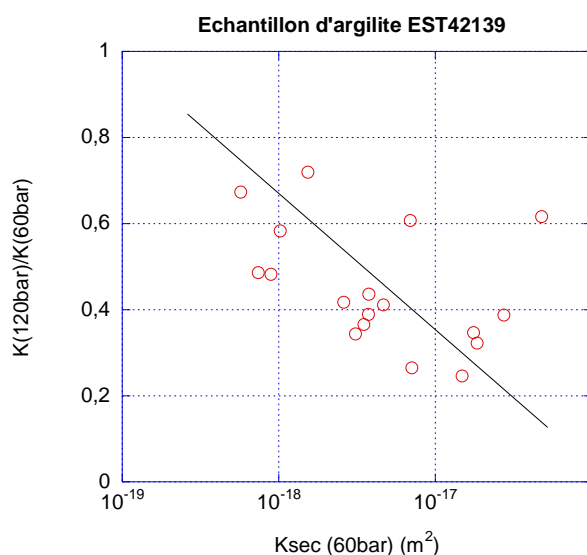


Figure 2.33 Relation entre la perméabilité à 60 bars et le ratio $K(120)/K(60)$

Argilite EST44277

Pour l'argilite EST44277, on a ainsi confiné à 200 bars donc au-delà des 120 bars usuellement estimés dans le site de Bure. Il est intéressant d'observer la perméabilité obtenue, en particulier à 120 bars, lors d'un cycle de charge-décharge en pression de confinement. En revanche on verra que cette approche ne permet pas d'observer l'impact de cycles hydriques sur la perméabilité (ce point particulier a fait l'objet d'une étude spécifique pour l'Andra) car le sur-confinement semble avoir un effet prolongé sur la perméabilité (i.e. malgré un cycle hydrique supplémentaire, les fissures semblent ne pas se rouvrir). Les figures 2.34 et 2.35 présentent l'ensemble des résultats pour les échantillons secs libres et bloqués (au cours des chargements hydriques). La fissuration de certains échantillons n'a permis des tests complémentaires que sur la carotte EST44277.

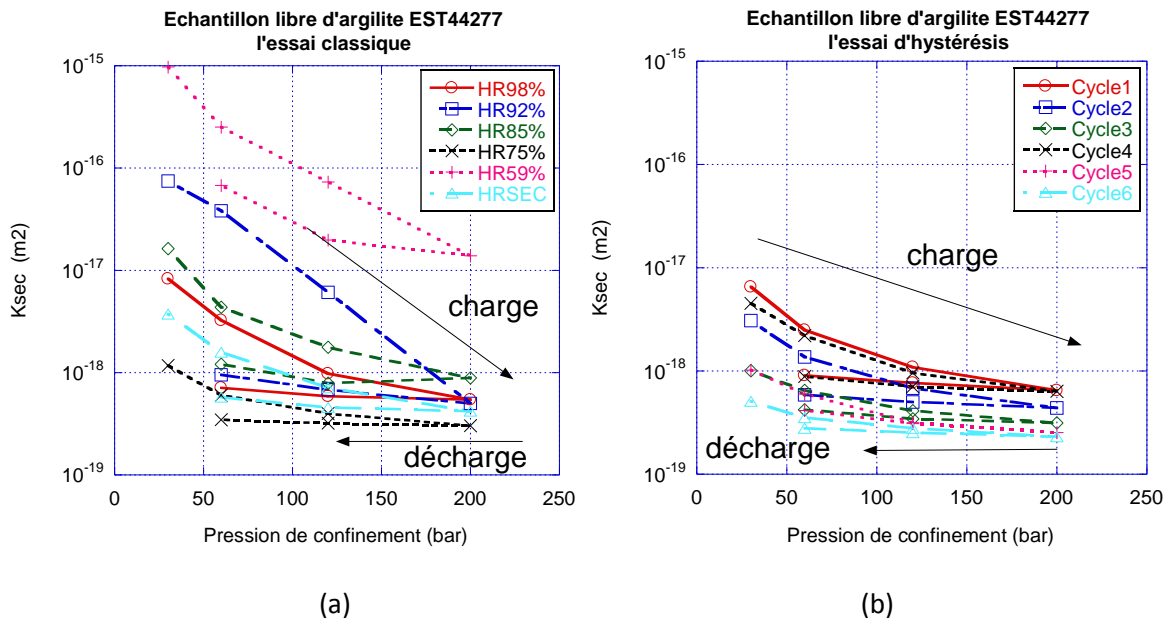


Figure 2.34 Perméabilité à l'état sec pour les échantillons libres ayant subi (a) un cycle d'humidification classique ou (b) avec hystérésis

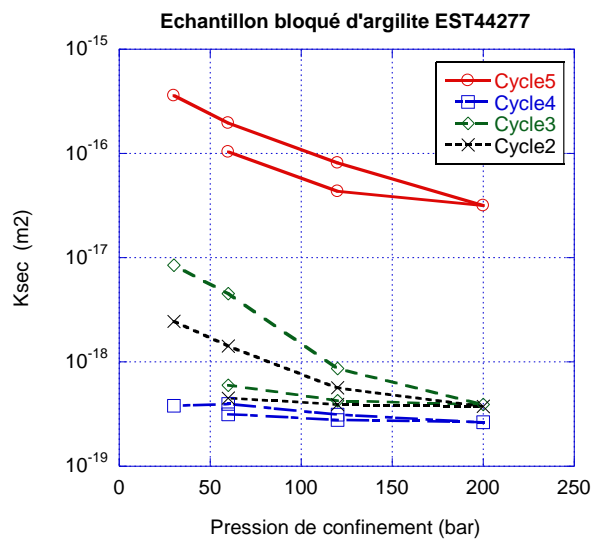


Figure 2.35 Perméabilité pour les échantillons bloqués – après essai hydrique « classique ».

Si on excepte quelques échantillons atypiques, manifestement sur fissurés (HR92%, HR59% et cycle5 bloqué), l'ensemble des spécimens se comporte de manière assez homogène avec une perméabilité à 120 bars de confinement comprise entre 10^{-18} et 10^{-19} m² (valeur assez couramment mesurée dans nos expérimentations). On voit donc qu'à 120 bars, les valeurs initialement assez dispersées se sont regroupées ; c'est encore plus net à 200 bars. De là on peut observer une irréversibilité très nette en déchargement avec une perméabilité à 60 bars comparable à celle à 120 bars lors de la première charge. Cela traduit une fermeture en partie irréversible de la micro-fissuration du matériau. Cet aspect est bien confirmé par les figures 2.36 et 2.37 qui présentent les ratio $K(120\text{b-charge})/K(60\text{b-charge})$ ou $K(120\text{-décharge})/K(60\text{-décharge})$. Ces rapports donnent une idée de l'intensité de la fissuration « active » et plus il sera petit, plus on estime fermer de la fissuration. On voit sans ambiguïté que ce ratio est plus grand en décharge pour être assez proche de 1, cela signifie qu'on n'ouvre que très peu de fissuration quand on décharge le matériau de 120 à 60 bars (après être passés par la sollicitation à 200 bars). En charge le ratio est bien plus faible, cela prouve qu'on ferme beaucoup plus de fissures de 60 à 120 bars lors de la première mise en charge du matériau.

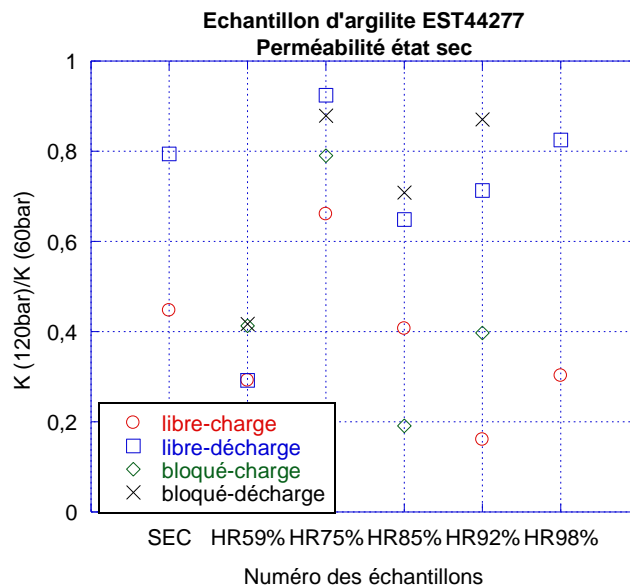


Figure 2.36 Rapport « indicateur de fissuration » $K(120)/K(60)$ – essais classiques

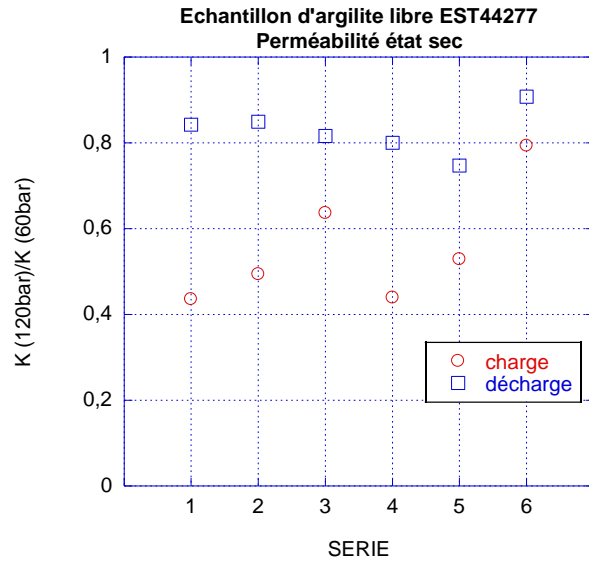


Figure 2.37 Rapport « indicateur de fissuration » $K(120)/K(60)$ – essais avec hystérésis

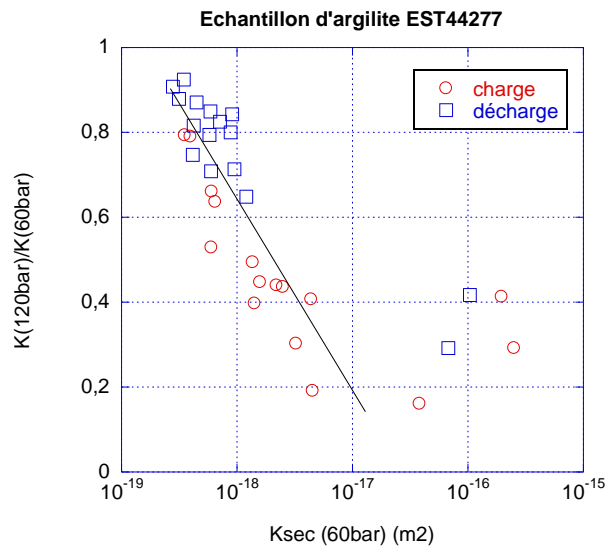


Figure 2.38 Relation entre la perméabilité à 60 bars et le ratio $K(120)/K(60)$ en charge ou décharge

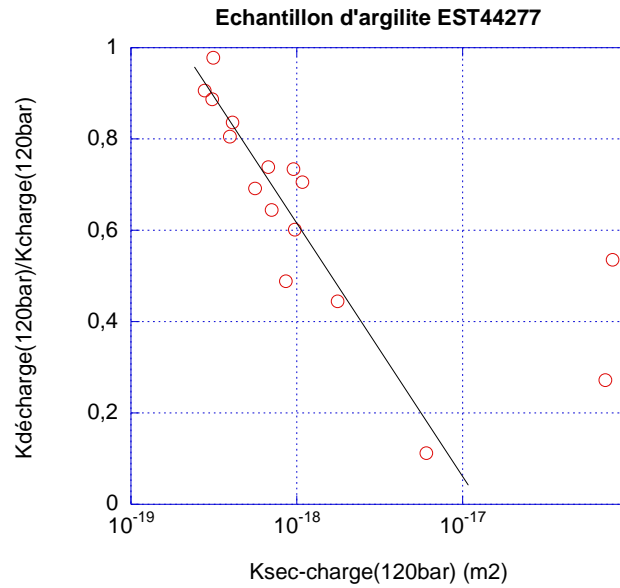


Figure 2.39 Relation entre la perméabilité $K(120 \text{ charge})$ et le rapport $K(120 \text{ décharge})/K(120 \text{ charge})$

Si on excepte les échantillons atypiques (très fissurés et perméables), la tendance indiquée en figure 2.38 est très claire et similaire à l'argilite EST42139 dans la figure 2.35 : plus l'échantillon est perméable à 60 bars, plus petit est le ratio $K(120)/K(60)$ quel que soit le processus, charge ou décharge. Ceci indique la présence de fissures qui se ferment avec plus de conséquences sur la baisse de perméabilité. L'information donnée par la figure 2.39 est complémentaire car plus le matériau est fissuré, plus on peut imaginer que le ratio $K(120 \text{ décharge})/K(120 \text{ charge})$ sera petit car le matériau aura subi 200 bar de confinement avant cette décharge. Si on admet que la fissuration entraîne une perméabilité plus élevée, ce qu'indique la figure 2.39 est bien cohérent avec l'assertion précédente (aux deux échantillons atypiques près).

2.3.3.2 Effet de la saturation

Argilite EST42139

Les perméabilités effectives sont groupées dans la figure 2.40 en échelle log, et les perméabilités relatives sont données dans la figure 2.41 en échelle log. Malgré les saturations similaires, les perméabilités effectives des échantillons bloqués sont plus faibles que les échantillons libres en raison de moins de fissuration. Et les perméabilités relatives diminuent avec une saturation croissante, ce qui monte une tendance similaire avec M'Jahad (2012).

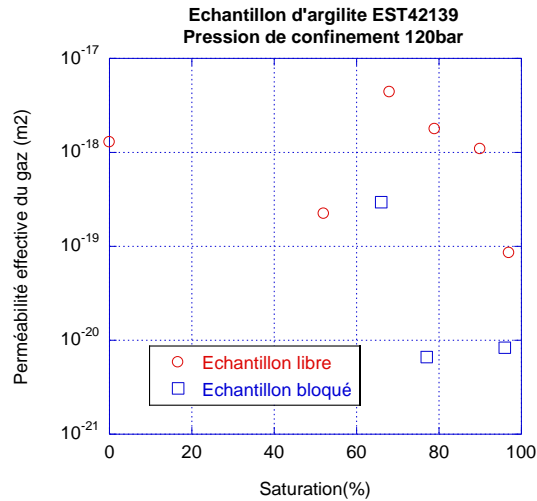


Figure 2.40 Perméabilité effective des échantillons

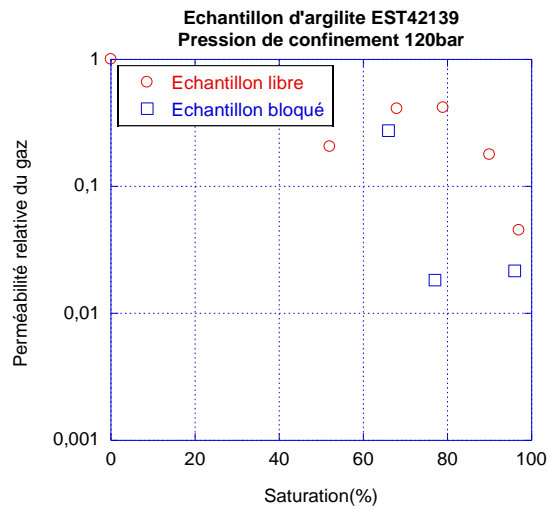


Figure 2.41 Perméabilité relative des échantillons

Argilite EST44277

La perméabilité effective au gaz des différents échantillons est mesurée en charge puis en décharge de confinement plafonné à 200 bars. La perméabilité est parfois inférieure à $1 \times 10^{-22} \text{m}^2$ et sort de la gamme de notre appareil. Autrement dit, il s'agit d'une coupure hydraulique. Il apparaît qu'à saturation de 80% et au-delà, les échantillons, libres ou bloqués, ont une perméabilité inférieure à cette valeur mais on prendra (forfaitairement) $K=10^{-22} \text{m}^2$ pour tracer les courbes. On s'intéresse de nouveau et plus particulièrement à la valeur de 120 bars pour le confinement qui est similaire à la condition in-situ. Les figures 2.42 et 2.43 donnent les résultats selon les conditions libres ou bloquées. Quelle que soit la condition de blocage (ou non) on voit l'influence habituelle de la saturation avec dans l'ensemble une hiérarchie respectée (plus saturé = moins perméable), même si l'emploi d'échantillons différents pour chaque point d'humidité relative la bouleverse parfois (43% et 64% dans la figure 2.42 par exemple). Dès que la saturation atteint ou dépasse 80%, le confinement à 200 bars rend le matériau imperméable au gaz (coupure hydraulique) et cette coupure perdure lors du déchargement à 120 bars. On peut d'ailleurs remarquer qu'entre 200 et 120 bars (lors de la décharge)

la perméabilité n'évolue pas. Les fissures restent fermées. Ce phénomène, observé sur matériau sec, semble encore plus net sur matériau humide.

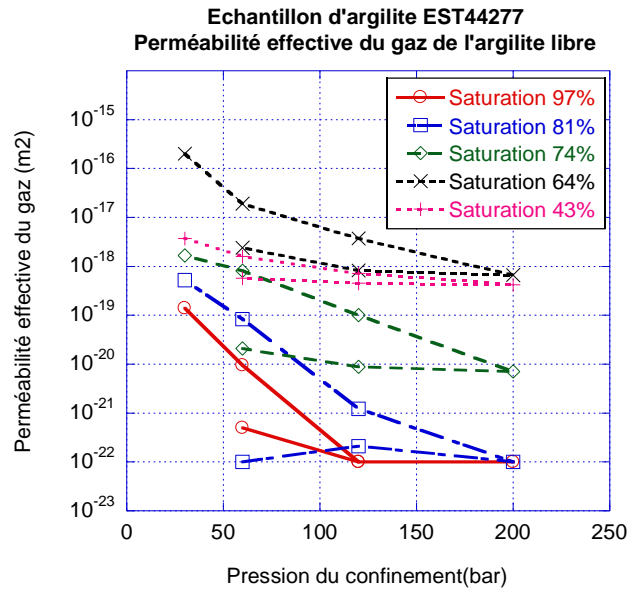


Figure 2.42 Variation de la perméabilité effective au gaz en fonction du confinement. Conditions libres

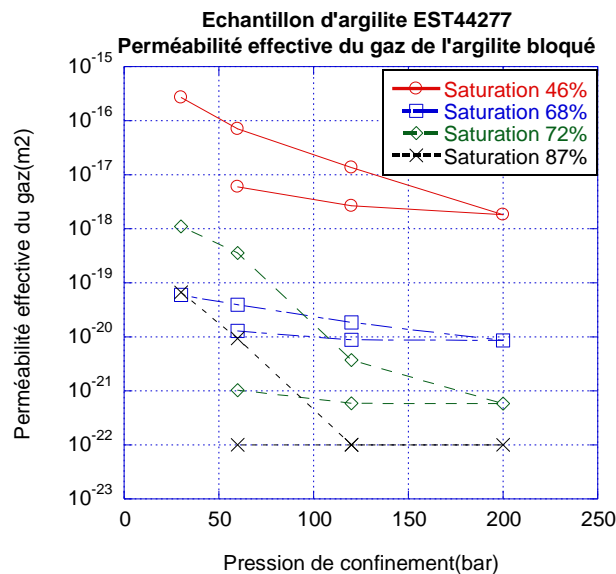


Figure 2.43 Variation de la perméabilité effective au gaz en fonction du confinement. Conditions bloquées

On peut, à 120 bars, montrer les différentes perméabilités effectives obtenues à différents niveaux de saturation. Les figures 2.44 et 2.45 en donnent un exemple en échelle log, pour les échantillons libres ou bloqués ; cette échelle permet de voir qu'il existe bien une saturation de « coupure hydraulique » entre 60 et 80% car dans cette gamme la perméabilité chute de 3 à 4 ordres de grandeur.

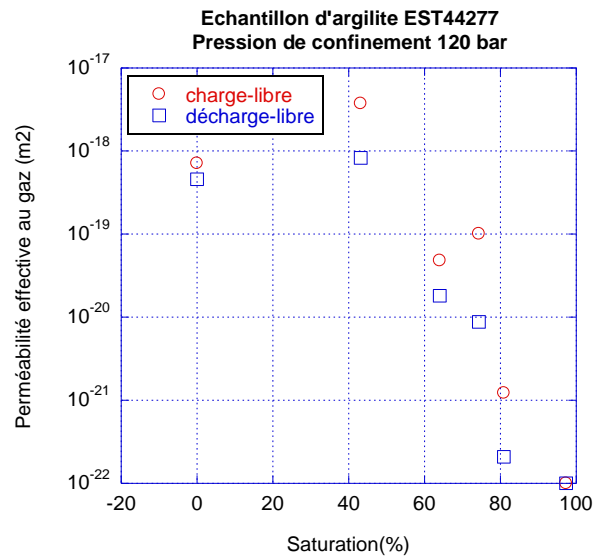


Figure 13.44 La perméabilité effective en échelle log – Echantillons libres

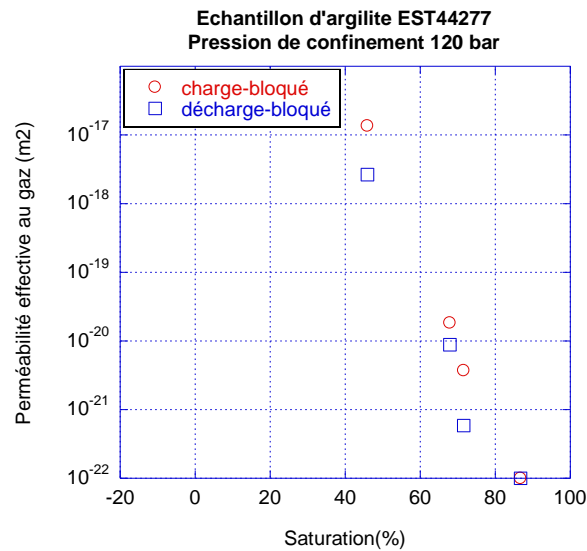


Figure 2.45 La perméabilité effective en échelle log – Echantillons bloqués

Les figures 2.46 et 2.47 donnent, pour la famille complète d'échantillons, la perméabilité relative à 120 bars de confinement. Les résultats sont un peu « écrasés » en échelle linéaire et l'échelle log présente l'avantage de mieux illustrer la saturation de transition à partir de laquelle il y a un « effondrement » de la perméabilité.

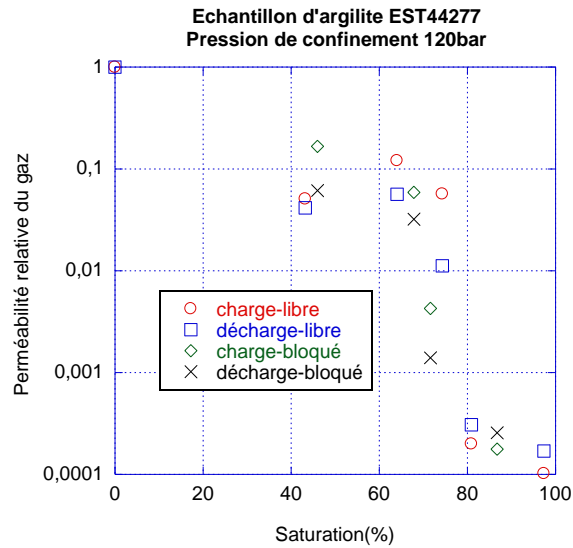


Figure 2.46 Perméabilité relative (échelle log)

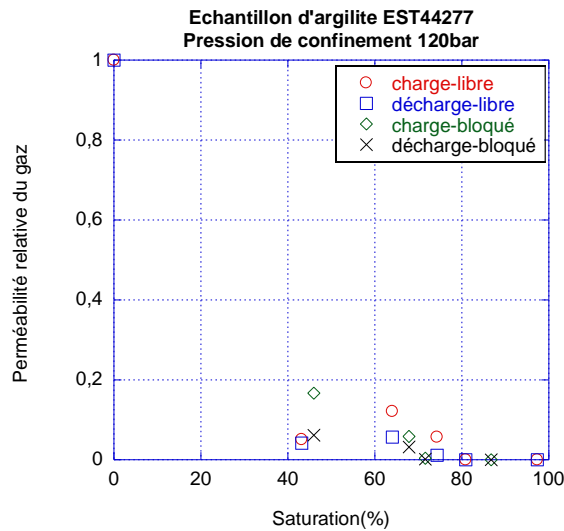


Figure 2.47 Perméabilité relative en échelle linéaire

La figure 2.48 montre que la sensibilité au confinement augmente nettement avec la saturation – évaluée par le rapport $K(120 \text{ bars})/K(60 \text{ bars})$. Intuitivement ce résultat est logique car on peut imaginer sans difficulté que le confinement de fissures et de pores remplis d'eau provoque une redistribution de cette eau vers les pores plus gros et diminue ainsi d'autant plus la perméabilité.

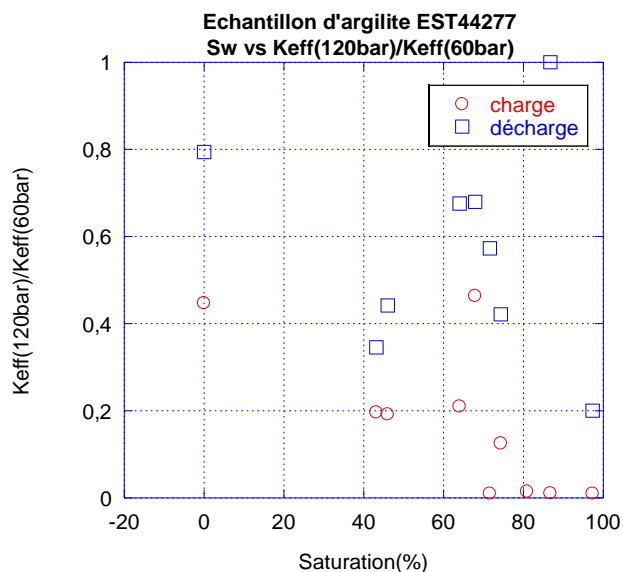


Figure 2.48 Sensibilité au confinement en fonction de la saturation en eau

2.3.3.3 Effet des cycles hydriques

Argilite EST42139

La logique de numérotation des différents cycles reste la même et est indiquée dans les figures 2.16 - 2.21. Ils présentent les humidités auxquelles les échantillons ont été testés. Les cycles manquants le sont par suite de fissuration/rupture du matériau.

Les figures 2.49 et 2.50 donnent respectivement les perméabilités effectives pour les confinements de 60 et de 120 bars, pour les échantillons libres.

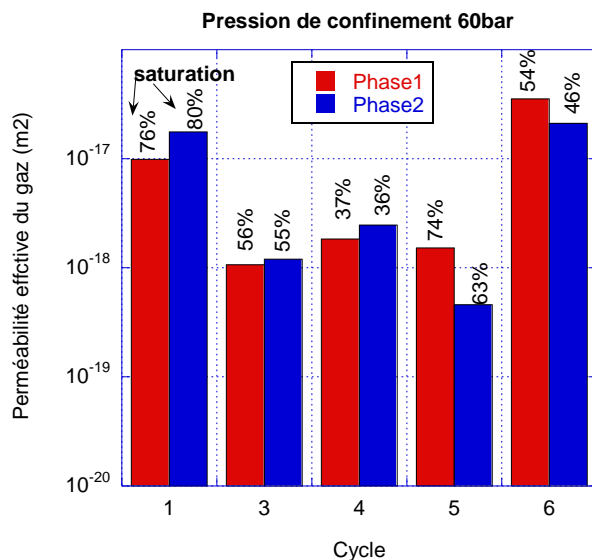


Figure 2.49 Perméabilité effective des échantillons libres - confinement de 60 bars

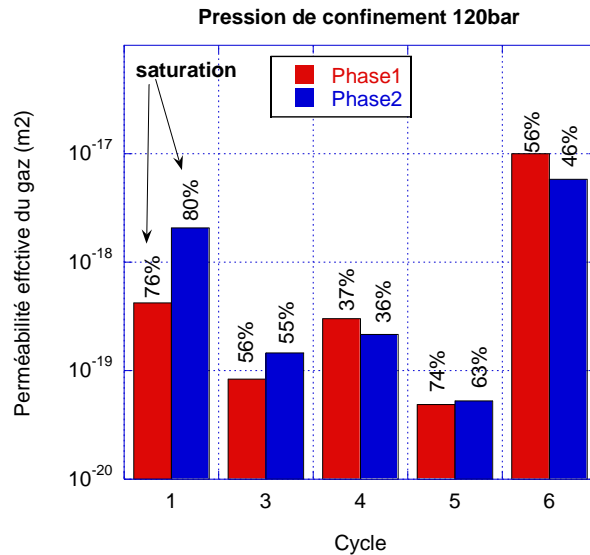


Figure 2.50 Perméabilité effective des échantillons libres - confinement de 120 bars

Le but de ces figures est double : faire apparaître l'effet du cycle hydrique et mettre en évidence le rôle du confinement. Les numéros de cycle correspondent à des échantillons différents, il n'est donc pas aisé de comparer leur perméabilité effective. Elles sont en revanche « comparables » pour le même échantillon. On peut 'a priori' être surpris par de nombreux résultats obtenus à la suite des phases 1 et 2 (cycle n° 1, 5 et 6 à 60 bars et cycle n°1, 5 et 6 à 120 bars). Les saturations à la suite des cycles de 3 et 4 sont comparables et la perméabilité semble peu influencée par ces cycles hydriques. Mais il faut à ce stade soulever le problème qu'avant la phase 2 le matériau a été soumis à un confinement de 120 bars pendant la phase 1. On a vu plus haut que ce chargement avait un effet irréversible sur la perméabilité. Si on admet que la succession des cycles endommage un peu plus le matériau, on a alors affaire à deux effets compétitifs qui ne permettent pas de conclure sur l'effet délétère d'un cycle. Si on admet de nouveau le rapport $K(120)/K(60)$ comme indicateur de fissuration, on peut voir qu'à l'exception du cycle 6, tous les échantillons sont fortement fissurés (le rapport est autour de 0,1). On peut également voir que la phase 2 n'indique pas plus de fissuration (effet probable de la contrainte de 120 bars).

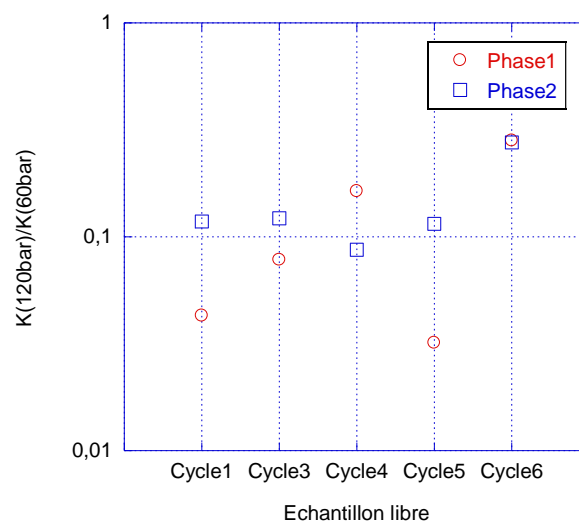


Figure 2.51 Indicateur de fissuration - rapport $K(120 \text{ bars})/K(60 \text{ bars})$

Les figures 2.52, 3.53 et 2.54 présentent les résultats pour les échantillons bloqués. Dans l'ensemble on peut faire les mêmes remarques que pour les échantillons libres sauf pour le cycle 2 dont on peut penser qu'il a fortement fissuré entre les phases 1 et 2 ; ceci est d'ailleurs confirmé dans la figure 2.54 dans laquelle on assiste à une très forte diminution du rapport $K(120)/K(60)$ pour cet échantillon. Dans cette figure on peut aussi remarquer que les échantillons bloqués sont moins fissurés que les échantillons libres. A ce stade on peut admettre que le blocage limite la fissuration hydrique.

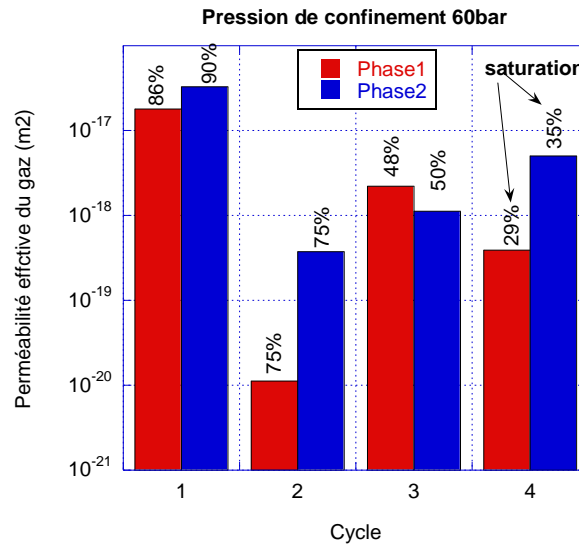


Figure 2.52 Perméabilité effective des échantillons bloqués - Confinement 60 bars

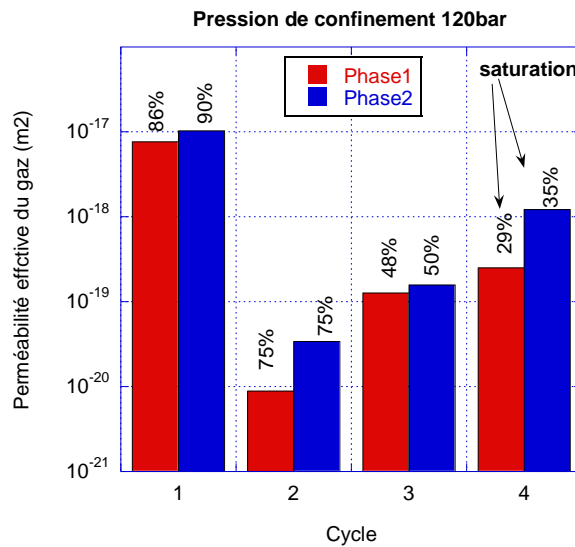


Figure 2.53 Perméabilité effective des échantillons bloqués - Confinement 120 bars

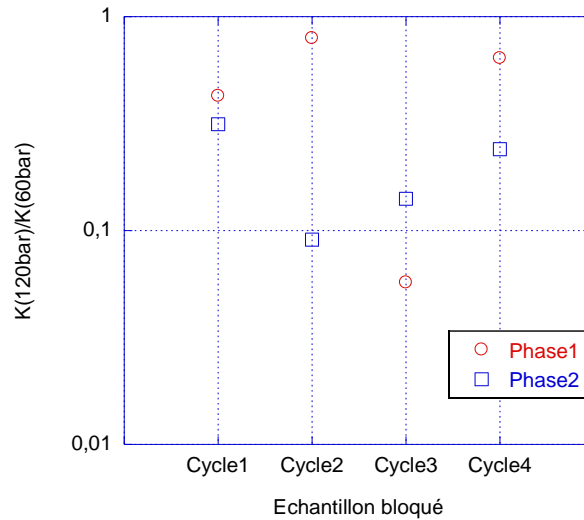


Figure 2.54 Indicateur de fissuration - rapport $K(120\text{ bars})/K(60\text{ bars})$

Argilite EST44277

Les figures 2.55 à 2.60 présentent l'ensemble des résultats obtenus en perméabilité effective (en charge ou décharge – figures 2.55 et 2.57), en perméabilité relative (charge ou décharge – figures 2.59 et 2.60) et sur la sensibilité au confinement (figures 2.56 et 2.58). Dans l'ensemble, ces résultats sont similaires à ceux obtenus précédemment (sur EST42139). On peut néanmoins, en comparant les figures 2.56 et 2.58 (sur l'indicateur de fissuration), voir qu'en décharge la fissuration est beaucoup moins présente qu'en charge : le rapport $K(120)/K(60)$ est presque partout très proche de 1.

Le matériau constituant la carotte EST44277 confirme sa moindre perméabilité (un ordre de grandeur de moins) et il est également moins fissuré (comparaison des figures 2.51, 2.54 et 2.56). Cette fissuration est fortement inhibée en phase de déchargement (figure 2.58). La succession des cycles de confinement/déconfinement ne permet pas d'évaluer l'impact du seul cycle hydrique. On peut cependant observer, pour le cycle 4, une perméabilité relative (en charge – phase 2 – figure 2.59) légèrement plus grande que 1. Cela vient de ce que l'échantillon est peu saturé (36%) et que sa perméabilité à 120 bars est plus grande que celle du matériau sec à cette même pression. Entre ces deux mesures, les opérations se sont succédées et la fissuration s'est amplifiée pour justifier ce résultat apparemment illogique.

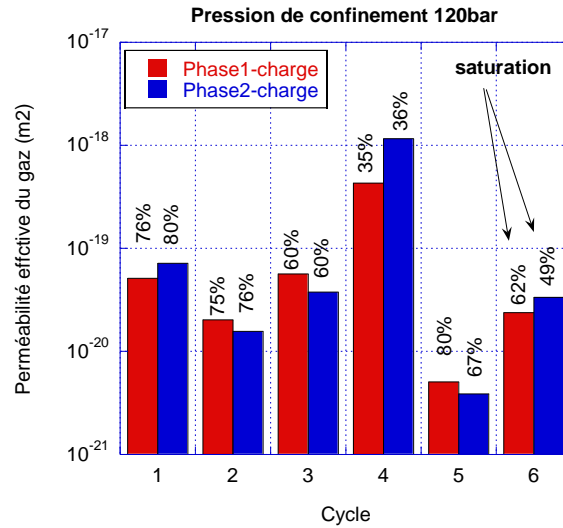


Figure 2.55 Perméabilité effective en phase de chargement

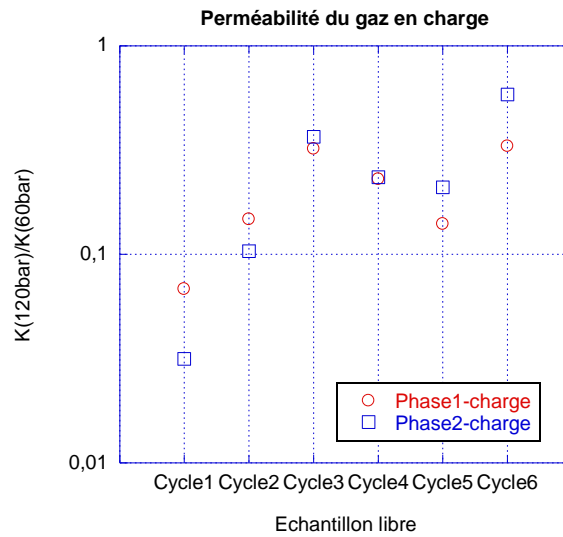


Figure 2.56 Indicateur de fissuration en phase de chargement

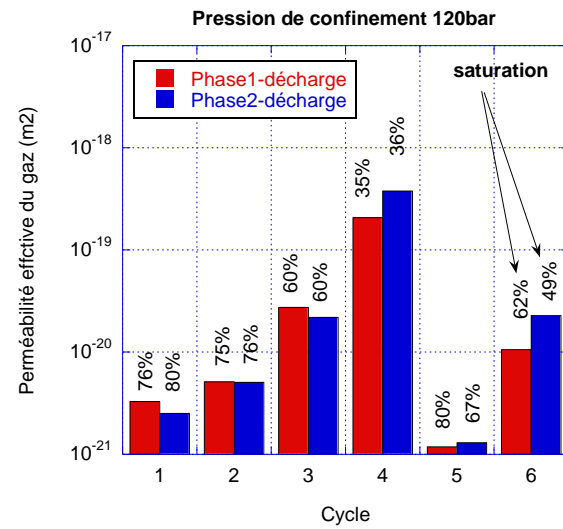


Figure 2.57 Perméabilité effective en phase de déchargement

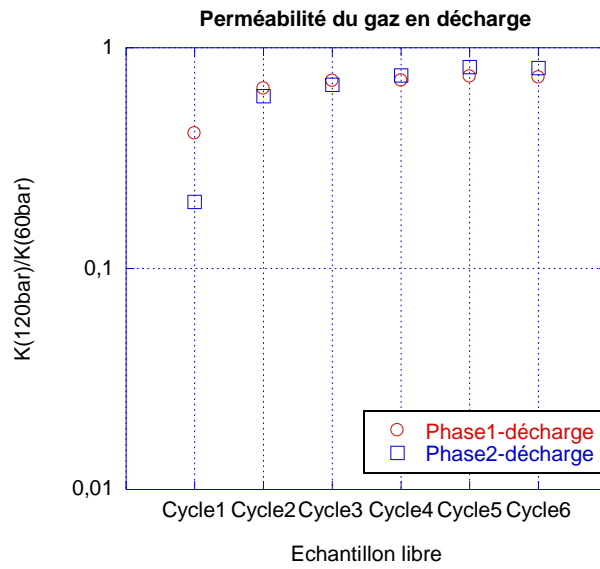


Figure 2.58 Indicateur de fissuration en phase de déchargement

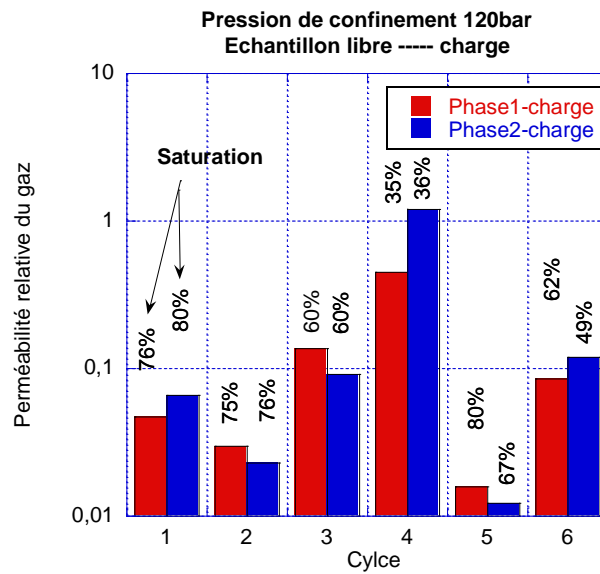


Figure 2.59 Perméabilité relative en phase de chargement

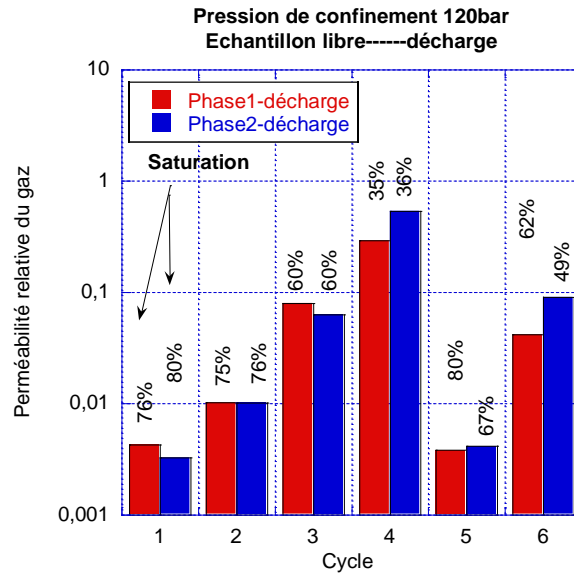


Figure 2.60 Perméabilité relative en phase de décharge

2.4 Conclusion

On peut résumer ainsi les principales conclusions :

- Lors d'un cycle unique dans le sens désorption-sorption (impliquant un passage par l'état sec ou quasi sec), la saturation à une humidité donnée est toujours plus faible en sorption (chemin de retour). Ce résultat est classique.
- L'hystérésis n'est pas significative sur de petits cycles (i.e. d'amplitude faible).
- Si on procède à des cycles avec deux familles distinctes (par exemple la première famille f1 sera « saturé→HR→HR1→HR ou HR2→HR1... » et la deuxième famille f2 sera « sec→HR→HR1→HR ou HR2→HR1... »), on a toujours une saturation Sw_2 pour f2 plus faible que celle Sw_1 de f1 à HR.
 - Si HR1 et HR2 sont proches, la différence initiale $Sw_1 - Sw_2$ est conservée quelle que soit l'étape du cycle.
 - Si HR1 et HR2 sont éloignées (par exemple 98% - 43%), la différence $Sw_1 - Sw_2$ s'atténue au cours des cycles.
 - Si HR2 est un état sec ou quasi sec, les saturations Sw_1 et Sw_2 se confondent à HR2 et la différence initiale $Sw_1 - Sw_2$ disparaît totalement. Le passage par l'état sec « efface » la mémoire du matériau. La multiplication du nombre de cycles avec passage par un point haut (92% HR par exemple) provoque une légère augmentation de la saturation à ce point mais ce n'est pas très significatif ni très utile (a priori) in-situ.
- Le fait de bloquer les gonflements du matériau pendant l'imbibition (au moins en partie) ne modifie pas les conclusions précédentes et aucun effet très significatif n'apparaît suite à ce blocage même si les essais de perméabilité laissent entrevoir une moindre fissuration.
- Cette campagne expérimentale a permis de faire de nombreux tests de perméabilité au gaz qui ont été conduits jusqu'à 200 bars de pression de confinement. A ce niveau les échantillons ont (presque) tous une perméabilité à l'état sec compris entre 10^{-18} et 10^{-19} m². Nous interprétons cette perméabilité comme étant celle du matériau intact. On peut remarquer de

très grandes irréversibilités, entre les phases de chargement et de déchargement, qui indiquent une fermeture irréversible des fissures. La saturation en eau accentue encore l'effet du confinement pour arriver à des coupures hydrauliques complètes (matériau imperméable au gaz) pour des saturations supérieures à 85% (valeur indicative). Ces aspects ne permettent pas d'évaluer la fissuration additionnelle obtenue lors de la multiplication des cycles hydriques car il y a des effets compétitifs : fissuration créée par le cycle et fissuration fermée par le confinement.

Référence

- Davy, C. A., Skoczylas, F., Barnichon, J. D., & Lebon, P. (2007). Permeability of macro-cracked argillite under confinement: gas and water testing. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 32(8), 667-680.
- Biscaye, P. E. (1965). Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Geological Society of America Bulletin*, 76(7), 803-832.
- Brown, G., & Brindley, G. W. (1980). *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society, London, 361-410.
- Holtzapffel, T. (1985). *Les minéraux argileux: préparation, analyse diffractométrique et détermination (Vol. 12)*. Société géologique du Nord.
- Meziani, H., & Skoczylas, F. (1999). An experimental study of the mechanical behaviour of a mortar and of its permeability under deviatoric loading. *Materials and structures*, 32(6), 403-409.
- M'jahad, S. (2012). *Impact de la fissuration sur les propriétés de rétention d'eau et de transport de gaz des géomatériaux: Application au stockage géologique des déchets radioactifs (Doctoral dissertation, Ecole Centrale de Lille)*.
- Petschick (2000), MacDiff, Freeware
- Rougelot, T., Skoczylas, F., & Burlion, N. (2009). Water desorption and shrinkage in mortars and cement pastes: experimental study and poromechanical model. *Cement and Concrete Research*, 39(1), 36-44.
- Skoczylas, F. (1996). *Ecoulements et couplages fluide-squelette dans les milieux poreux: études expérimentales et numériques (Doctoral dissertation)*.

Chapitre 3 Porosité par injection du gaz

Chapitre 3 Porosité par injection du gaz.....	89
3.1 Introduction	90
3.2 Méthode expérimentale.....	91
3.2.1 Echantillons - origine	91
3.2.2 Diffraction des rayons X.....	91
3.2.3 Méthode d'injection de gaz	92
3.2.4 Mesure de la perméabilité à l'eau et au gaz.....	94
3.2.5 Conditions expérimentales thermiques.....	95
3.3 Résultats	98
3.3.1 Diffraction des rayons X.....	98
3.3.2 Porosité.....	98
3.3.3 Porosité sous différents HR.....	104
3.4 Analyse sur l'écart entre la porosité au gaz et à l'eau.....	105
3.4.1 Influence de l'adsorption sous haute pression	106
3.5 Conclusion	109
Référence	110

3.1 Introduction

Dans le secteur de la production d'électricité, les matériaux les plus dangereux sont les déchets à haut niveau de radioactivité et à vie longue (HAVL). En France, l'argilite du Callovo-Oxfordien (COX), qui est très imperméable, est étudiée comme candidat potentiel au stockage de ces déchets (Davy et al. 2007). Tous les événements critiques doivent être anticipés pour une conservation sur le très long terme. Un de ces événements est la production d'hydrogène due à la décomposition des déchets radioactifs, la corrosion de l'acier et la radiolyse de l'eau (Davy et al. 2009). Cela peut engendrer une mise en pression de gaz dans des puits d'évacuation jusqu'à sa pénétration à travers l'argilite. De là il est nécessaire de bien comprendre comment le gaz pourrait cheminer à travers la roche. Une des bases est la connaissance de la porosité de l'argilite et des interactions physiques entre le gaz et l'argilite. D'autres éléments sont aussi très importants tels la pression de percée et les perméabilités relatives. Elles ne sont pas abordées dans ce papier.

Diverses mesures de porosité (Yven et al. 2007; Sammartino et al. 2003; F. Bardot 2002) ont été utilisées pour l'argilite du COX sous état sec ou saturé à l'eau qui est l'état in-situ avant travaux souterrains. A l'état sec la porosimétrie au mercure (PIM) a conduit à une porosité connectée de 9,8 à 14,6% variant selon les carottes extraites et leur profondeur (Yven et al. 2007). Cette méthode ne permet de détecter que des pores de rayon d'entrée supérieur à 3 ou 6 nm. La densitométrie est une autre technique qui consiste : à mesurer la densité du solide grâce à une pycnométrie hélium sur petits morceaux (ou poudre d'argilite) et la densité de matrice d'argilite par pesée. Ceci conduit à une porosité de 13,2 à 18,9% et représente 110 à 120% de la porosité obtenue par PIM (Yven et al. 2007; F. Bardot 2002). Ce processus plus complexe peut induire plus d'erreurs sur les résultats. La porosité de l'argilite a également été analysée par adsorption d'azote à 77 K qui est basée sur l'adsorption des molécules sur la surface des pores et l'analyse de la condensation capillaire (F. Bardot 2002; Yven et al. 2007). Cette méthode ne permet d'accéder aux pores fins (micropores et des mésopores) de rayon inférieur à 100nm.

La saturation par l'eau à partir de l'état sec est une méthode directe employée souvent pour la mesure de la porosité. On peut par exemple placer l'échantillon dans une atmosphère à 100% d'humidité relative jusqu'à masse constante. En parallèle il se produit un gonflement des minéraux argileux qui va changer la structure poreuse de l'argilite par rapport à son état sec. Avec cette méthode, M'jihad (2012); Wan et al. (2013) ont obtenu une porosité de 12 à 25% mais cette technique conduit généralement à l'endommagement du matériau. On peut aussi citer des techniques par RMN qui permettent de mesurer le volume poreux à l'état saturé. Elles sont basées sur la décroissance de l'aimantation nucléaire de protons dans l'eau (Yven et al. 2007). Tout le volume occupé par l'eau peut être obtenu donnant une porosité de 7 à 25% variant selon la profondeur de carottage (Yven et al. 2007). Mais cette méthode est très sensible à la boue de forage, et à la rugosité de surface ce qui peut influencer la précision de la porosité finale.

En complément de ces méthodes indirectes on peut tenter des techniques d'imagerie optique ou électronique en 2D ou 3D sur l'argilite. Les méthodes de MEB et MET permettent l'observation des micropores et mésopores et la tomographie à rayons X met en évidence les macropores. Il n'y a hélas pas de méthode permettant d'observer toute l'étendue des rayons de pores. Pour observer les petits pores il faut réduire la taille de la zone étudiée.

Bien qu'il y ait de nombreuses méthodes, la porosité de l'argilite reste imprécise car elles ont toutes des inconvénients et dans le cas de l'utilisation d'un fluide pour emplir la porosité, on ne peut ignorer les interactions entre ceux-ci et les parois des pores ou les effets du gonflement. L'argilite du COx in situ pourra être partiellement saturée (ou saturée loin des ouvrages) et toujours confinée par les contraintes à grande profondeur (entre 400 et 500m). De là une méthode qui permet de mesurer la porosité totale à l'état sec ou partiellement saturée a été mise au point pour la comparer avec celle à l'eau en s'affranchissant des interactions eau-argilite. La méthode est originale car elle a été conçue pour mesurer la porosité sous chargement mécanique proche de l'état in situ. Il s'agit d'injecter du gaz dans la porosité lors du chargement et à différents états de saturation, suivant un principe similaire à celui de la pycnométrie (Ross and Marc Bustin 2007; Labani et al. 2013; Ghanizadeh et al. 2014) mais elle est rarement appliquée à la mesure de la porosité des roches argileuses.

Ce travail présente une longue campagne expérimentale, utilisant cette nouvelle méthode, permettant la comparaison avec l'emploi des fluides usuels (eau, éthanol), afin d'accéder à la porosité du matériau partiellement saturé et de mettre en évidence la présence d'interactions gaz-solide dans les pores les plus fins. A l'origine, l'emploi du gaz sur matériau sec pour déterminer la porosité était destiné à l'état sec. En effet la saturation à l'eau de l'argilite ne peut se faire qu'en employant une atmosphère à 100% d'humidité relative. La saturation usuelle avec de l'eau liquide est impossible (sans montage compliqué) car l'argilite se délite totalement dans l'eau. Le problème qui se pose alors avec la saturation sous 100% de HR est qu'il est très difficile de repérer la saturation complète car le matériau ne semble jamais vraiment se stabiliser et que ceci s'accompagne d'un gonflement plus ou moins important. De plus cette technique conduit généralement à un endommagement élevé voire une rupture du matériau en plusieurs morceaux ; c'est un cas très connu pour l'argilite COx.

3.2 Méthode expérimentale

3.2.1 Echantillons - origine

Tous les échantillons préparés pour cette étude viennent du laboratoire souterrain de Meuse Haute Marne et sont fournis par ANDRA sous formes de cellule T1. Quand la cellule T1 est déconditionnée, l'argilite est enduite d'une résine afin de limiter la désaturation pendant le carottage et le tronçonnage. Après séchage de la résine, on prépare des carottes d'environ 37mm de diamètre qui sont ensuite tronçonnées en tranches de 10 - 40 mm d'épaisseur. On emploie une tronçonneuse à fil.

Les échantillons préparés pour les essais viennent de cinq origines différentes: EST42139, EST44277, EST44140, EST48401 et EST49398.

3.2.2 Diffraction des rayons X

Les différents minéraux argileux ou phyllosilicates se distinguent par une composition spécifique des feuillets de silicates -composés de tétraèdres et d'octaèdres (OT ou TOT) - et d'un espace interfoliaire. La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode qui permet de déterminer la nature des minéraux argileux, en mesurant la distance réticulaire (feuillets + interfoliaire) des plans (001) ou leurs harmoniques (002, 003, etc.) spécifique à chaque famille de minéraux argileux. Le principe est basé sur la diffraction d'un faisceau incident sur une structure cristalline selon la loi de Bragg : $l = 2d \sin \theta$ où l correspond à la longueur d'onde du faisceau incident, d représente la distance inter-réticulaire du

réseau cristallin analysé et θ l'angle d'incidence du faisceau. La composition qualitative de l'assemblage argileux est confirmée par comparaison avec les raies de diffraction standard des principaux minéraux connus (Brown and Brindley 1980).

Pour préparer l'analyse par DRX, l'échantillon d'argilite est séché en étuve à 65 °C pendant environ 7 jours (jusqu'à stabilisation de sa masse), puis il est broyé finement au pilon, dans un mortier en agate. Afin d'optimiser l'analyse, il est nécessaire d'ôter la matière organique et les carbonates présents dans la roche argileuse : l'argilite broyée sous forme d'une poudre est dispersée dans 150 ml d'eau distillée sur une plaque d'agitation. De l'acide chlorhydrique dilué (HCl N/5) est ajouté très progressivement au mélange jusqu'à décarbonatation (Holtzapffel 1985). L'excès d'acide est éliminé par rinçages successifs à l'eau distillée jusqu'à défloculation du matériel. Les suspensions obtenues sont placées en piluliers. Les micro-agrégats sont éliminés par utilisation d'un micro-homogénéisateur. La séparation de la fraction granulométrique inférieure à 2 μm s'effectue en prélevant, à l'aide d'une seringue, la partie supérieure de la suspension (1,5 cm) après décantation pendant 1h15 min. Ces paramètres sont calculés d'après la loi de Stokes : $t = 190 X / d^2$ où t représente le temps de décantation, d le diamètre moyen des particules et X la profondeur de chute des particules de diamètre d . La fraction ainsi prélevée est centrifugée à 3500 tours/min. Pendant 45 min, le culot obtenu est étalé à l'aide d'une lamelle sur une lame de verre rainurée afin d'orienter les minéraux argileux selon le plan (001).

L'analyse par DRX des minéraux argileux à l'état naturel ne permet pas de discriminer l'ensemble des minéraux argileux, car les espaces réticulaires peuvent être similaires pour plusieurs familles d'entre eux. L'analyse diffractométrique est réalisée sur trois préparations : (1) état naturel : échantillon séché à l'air libre, (2) essai glycolé : échantillon saturé à l'éthylène-glycol pendant 12 heures sous vide afin de provoquer le gonflement de certains minéraux argileux (pour repérer la présence de smectite), (3) essai chauffé : échantillon chauffé à 490°C pendant 2 heures afin de provoquer la destruction de la kaolinite et la déshydratation des minéraux smectitiques.

Tous les essais de diffraction des rayons X sont réalisés par l'UMR 8217 Géosystèmes de l'Université Lille 1.

3.2.3 Méthode d'injection de gaz

L'interprétation de cette méthode d'injection (aussi nommée expansion de gaz), est basée sur la loi des gaz parfait. Elle a été appliquée pour mesurer la porosité des membranes solides par Palacio et al. (1999) et sur schiste argileux par Ghanizadeh et al. (2014); Labani et al. (2013), plus généralement pour les essais pycnométriques. La loi des gaz parfaits est la suivante:

$$PV = nRT \quad (3.1)$$

Où P est la pression de gaz (en Pa), V est le volume occupé par le gaz (en m^3), n est la quantité de substance (en mole), R est la constante universelle des gaz ($8.31 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T est la température absolue (en K). Si la taille de la molécule de gaz n'est pas négligée et qu'on tient compte de leur attraction réciproque, le gaz « réel » peut se comporter différemment du gaz parfait. Van der Waals a ainsi modifié l'équation pour tenir compte de la taille et de l'attraction entre molécules:

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (3.2)$$

Où a est un paramètre qui représente la pression de cohésion (en $kPa \cdot dm^6/mol^2$), b est le covolume (en dm^3/mol).

L'argon a été sélectionné par notre laboratoire en raison de sa neutralité chimique et de sa relative abondance. Selon l'équation de Van der Waals ($a = 136,3 kPa \cdot dm^6/mol^2$ et $b = 0,0322 dm^3/mol$ pour l'argon), l'isotherme de pression-volume d'argon donne des courbes extrêmement similaires à celles d'un gaz parfait à $T=22^\circ C$ et $P=2 MPa$, l'erreur de volume relatif est de l'ordre de 1,9% (figure 3.1). Il correspond aux résultats de l'essai par Stewart and Jacobsen (1989), qui montre aussi les courbes très proches entre l'argon et le gaz idéal (figure 3.1b) dans le même état ($T = 22^\circ C$ et $P = 2 MPa$) et présentant une erreur de l'ordre de 1,2%. Par conséquent, cela signifie qu'il y a peu d'écart entre le gaz idéal et l'argon dans les conditions d'emploi de nos tests. En outre, on supposera que, le mélange de gaz air et argon est également gaz parfait et qu'il a les mêmes propriétés que l'argon, car l'oxygène et l'azote, principaux composants de l'air, ont un point de fusion et d'ébullition similaires.

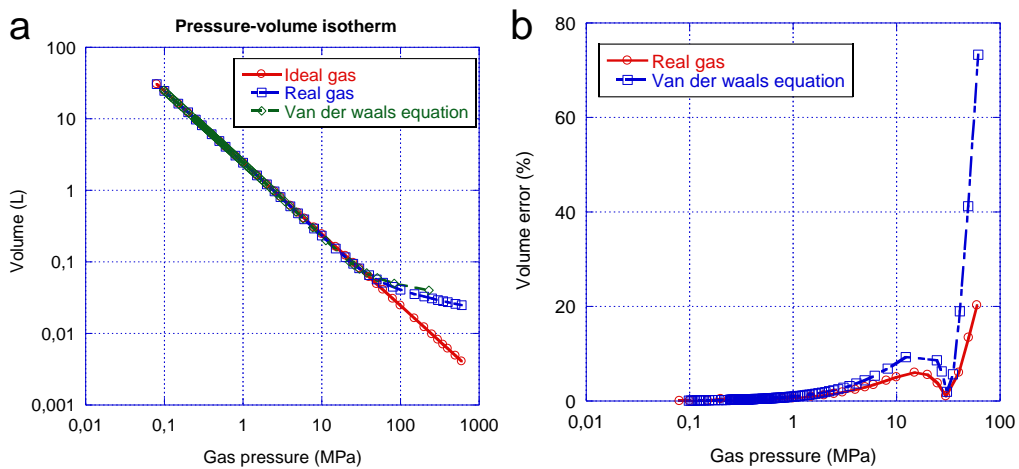


Figure 3.1 a) isotherme de pression-volume par la loi des gaz parfaits, l'équation de Van der Waals et la mesure sur gaz réel pour 1 mole d'argon à 22 °C. b) Erreur relative de l'équation de Van der Waals et pour la mesure sur gaz réel par rapport au gaz parfait.

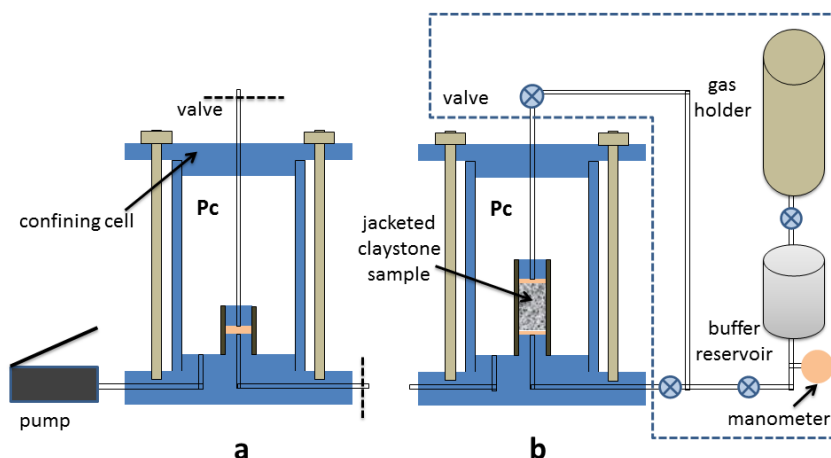


Figure 3.2 Schéma d'essai d'injection de gaz. a) l'étalonnage de l'essai (à gauche). b) Le schéma de l'essai (à droite).

L'essai d'injection de gaz est effectué dans une cellule triaxiale dans laquelle l'échantillon est installé et confiné sous contrainte hydrostatique (figure 3.2). Deux tuyaux au-dessus et au-dessous de la cellule sont connectés aux deux faces amont et aval de l'échantillon et au réservoir de gaz. Avant la mesure de la porosité, on calibre précisément les volumes des tuyauteries et des connecteurs (figure 3.2a). La cellule triaxiale est montée sans échantillon et est reliée au réservoir tampon via les diverses tuyauteries. Le volume du tampon V_1 (connu et lui même étalonné) est rempli d'argon à la pression P_1 . La pression de gaz est relevée par un capteur de pression Keller Lex1, de résolution meilleure que le mb, dont les informations sont collectées par le logiciel Labview. Dès l'ouverture des deux vannes, la pression du réservoir devient P_2 car il y a augmentation de volume. De là le volume des tuyaux et des connecteurs (ou distributeurs) peut être obtenu par la loi des gaz parfaits:

$$V_2 = \frac{P_1 - P_2}{P_2 - P_0} V_1 \quad (3.3)$$

P_0 est la pression atmosphérique; V_2 est le volume de tuyaux et distributeurs.

V_2 étant connu, nous mesurons la porosité de l'échantillon. Le processus d'essai est le même que pour l'étalonnage, mais l'échantillon est installé dans la cellule (figure 3.2b). Ensuite, le volume accessible total devient V_3 dans la cellule, qui est la somme du volume des pores de l'échantillon et du volume d'étalonnage V_2 :

$$V_3 = \frac{P_1 - P_3}{P_3 - P_0} V_1 \quad (3.4)$$

De là, la porosité de l'échantillon \emptyset peut être obtenue par

$$\emptyset = \frac{V_{pore}}{V_{\text{échantillon}}} = \frac{V_3 - V_2}{V_{\text{échantillon}}} \quad (3.5)$$

Lorsque V_{pore} est le volume des pores de l'échantillon ; $V_{\text{échantillon}}$ est le volume total de l'échantillon mesuré à l'avance au pied à coulisse numérique (précision micro-mètre).

3.2.4 Mesure de la perméabilité à l'eau et au gaz

3.2.4.1 Mesure de la perméabilité à l'eau

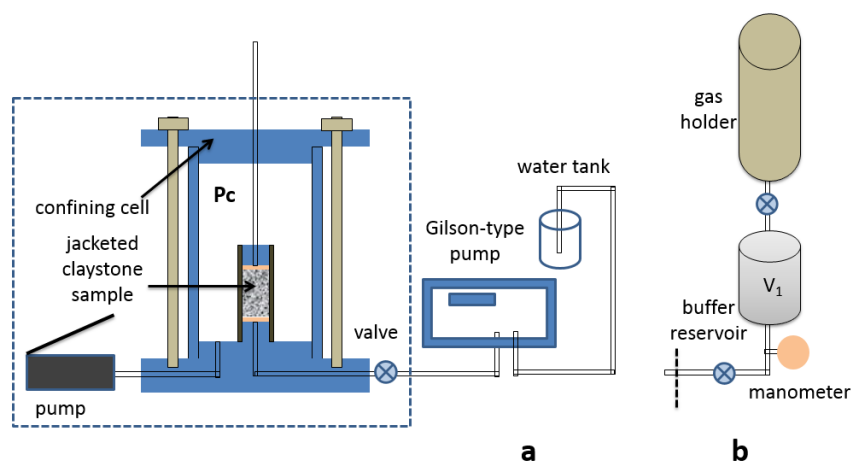


Figure 3.3 Schéma d'essai de perméabilité. a) à l'eau et b) au gaz.

L'essai de perméabilité à l'eau peut également être effectué dans la cellule triaxiale qui est reliée à une pompe type Gilson (figure 3.3a). On peut imposer à la pompe de travailler à une pression constante d'injection P_1 et d'enregistrer le volume d'eau injecté ΔV pendant Δt . Coté drainage, l'eau s'écoule librement à la pression atmosphérique P_0 . La conception de l'essai nous permet de supposer un écoulement unidimensionnel pour lequel la variation de pression dans l'échantillon est linéaire. Une fois que le débit d'injection d'eau Q est constant, l'échantillon est supposé être totalement saturé et la loi de Darcy peut être appliquée :

$$Q = \frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{-kA}{\mu} \frac{(P_0 - P_1)}{L} \quad (3.6)$$

Où A est la surface en coupe transversale échantillon ; L est la hauteur de l'échantillon ; μ est la viscosité de l'eau.

3.2.4.2 Mesure de la perméabilité au gaz

La perméabilité au gaz de l'argilite sèche est mesurée par un essai d'écoulement dit quasi stationnaire et qui est proposé pour une perméabilité $\geq 10^{-19} m^2$ (Davy et al. 2007). Les perméabilités aux gaz de l'argilite ont été mesurées par M'jahad (2012) dans une gamme de $10^{-16} - 10^{-19} m^2$. L'échantillon est relié au réservoir de gaz en amont et à l'atmosphère en aval (figure 3.3b). Dans l'échantillon totalement saturé de gaz, le gaz s'écoule du réservoir V_1 vers l'échantillon. En écoulement à une dimension, la loi de Darcy s'écrit (Davy et al. 2007):

$$V_x = -\frac{k_x}{\mu} \frac{dP(x)}{dx} \quad (3.7)$$

Où $V_x = Q_x/A$ est la vitesse du fluide à la position x ; k_x est la perméabilité; μ est la viscosité du gaz ; $P(x) = \sqrt{P_1^2(1 - x/h) + P_0^2 x/h}$ donne le profil de pression le long de la hauteur de l'échantillon (Skoczylas and Henry, 1995). Quand le gaz s'écoule de façon constante à travers l'échantillon, la pression d'entrée chute de ΔP_1 pendant le temps Δt . On va supposer que tout se passe comme si on était en régime permanent pour la pression d'entrée moyenne $P_{moyenne}$ qui est $P_1 - \Delta P_1/2$. A noter que le gaz est supposé être idéal et la température constante pendant l'essai. Ensuite, le débit volumique moyen du gaz peut être déduit par :

$$Q_{moyenne} = \frac{\Delta P_1 V_1}{P_{moyenne} \Delta t} \quad (3.8)$$

La perméabilité s'écrit :

$$k_x = \frac{\mu 2h \Delta P_1 V_1}{A(P_{moyenne}^2 - P_0^2)\Delta t} \quad (3.9)$$

Où A est la surface de l'échantillon; h son épaisseur.

3.2.5 Conditions expérimentales thermiques

La mesure de porosité au gaz est effectuée dans une enceinte climatique à une température réglée à $25 \text{ °C} \pm 0,1 \text{ °C}$. C'est nécessaire car la précision que l'on veut atteindre est de 0,0001 MPa et pourrait être facilement perturbée par l'environnement. On emploie de l'argon, pur à 99% qui a une viscosité

μ de $2.2 \times 10^{-5} Pa \cdot s$. Il est mis en pression dans un réservoir de gaz 147 ml (figure 3.2) autour de 2 MPa.

Les autres essais sont exécutés à 22 °C dans une pièce climatisée. Le séchage de l'échantillon est fait en étuve soit à 60 soit à 105 °C. Pour l'essai de perméabilité au gaz, on utilise un réservoir plus grand de 450 ml (figure 3.3). Il est aussi utilisé pour fournir une pression de gaz constante d'environ 2 MPa. Pour le test de perméabilité à l'eau, la pression d'injection est de 4 MPa, elle correspond à la pression évaluée in situ. La viscosité de l'eau μ est prise à $1.0 \times 10^{-3} Pa \cdot s$.

Dans la cellule triaxiale, l'échantillon est enveloppé d'une jaquette en Vitton et confiné sous huile. La pression de confinement jusqu'à 12 MPa (pression généralement estimée in-situ) est assurée par une pompe à huile hydraulique (figure 3.2).

3.2.5.1 Imbibition à l'eau et injection de gaz

Cet essai permet la mesure de la porosité d'un échantillon à la fois par imbibition d'eau ou d'injection de gaz:

(1) Les échantillons sont d'abord séchés dans l'étuve à 65 °C pendant environ 7 jours jusqu'à ce que la masse de l'échantillon m_{dry} soit stable. Ensuite le volume d'échantillon $V_{échantillon}^{sec}$ est mesuré.

(2) L'injection de gaz se fait sur l'échantillon confiné à une pression croissante P_c de 6 MPa à 12 MPa. A chaque palier de P_c , le volume des pores V_{gaz} de l'échantillon est mesuré comme indiqué dans la section 3.2.3. Quand le volume des pores est obtenu, nous mesurons la perméabilité au gaz (cf 2.4) en changeant le réservoir de gaz (passage à 450 ml). A noter que, avant chaque essai d'injection de gaz, la pression du gaz dans l'échantillon et la tuyauterie de la cellule triaxiale doit être à la pression atmosphérique. Ensuite, la porosité de l'échantillon ϕ_{gaz} peut être obtenue par:

$$\phi_{gaz} = \frac{V_{gaz}}{V_{échantillon}^{sec}} \quad (3.10)$$

Afin de voir l'influence de la température de séchage sur la mesure de porosité, on a séché quelques échantillons à 105 °C jusqu'à la stabilisation de masse $m_{dry}^{105°C}$. Ensuite, la porosité de l'échantillon au gaz est remesurée.

(3) Après l'essai d'injection de gaz, les échantillons sont saturés en dessiccateur qui fournit 100% d'humidité relative (HR). La masse des échantillons est suivie régulièrement jusqu'à ce que la variation soit inférieure à 0.01 g/day (masse de l'ordre de 22 g de l'échantillon). Les échantillons sont considérés comme totalement saturé avec la masse m_{eau} . Ensuite, la porosité par imbibition à l'eau est obtenue:

$$\phi_{eau} = \frac{m_{eau} - m_{sec}}{\rho_{eau} \times V_{échantillon}^{sec}} \quad (3.11)$$

ρ_{eau} est la densité de l'eau (0.998g/ml).

Mais il peut exister des espaces isolés que la vapeur d'eau ne peut pas pénétrer. Ainsi, plusieurs échantillons séchés sont confinés sous une pression de 12 MPa pour limiter le gonflement et sont saturés par injection d'eau pure avec une pression de 4 MPa. Les échantillons sont considérés être complètement saturés et sont pesés $m_{eau}^{injecté}$ quand les débits d'eau sont stables (voir la section 2.4

pour plus de détails). Ensuite, les échantillons saturés sont placés sous 100% de HR jusqu'à la stabilisation de la masse m_{eau} , pour éliminer l'eau libre surfacique. La porosité de l'échantillon est obtenue par l'équation (3.11).

3.2.5.2 Imbibition à éthanol et injection de gaz

En raison de la présence de minéraux hydrophiles (par exemple smectite) dans l'argilite du COx, les échantillons gonflent pendant le processus d'imbibition à l'eau. Ceci peut modifier également la structure de la porosité (Montes et al. 2004). Pour minimiser cette influence, nous utilisons l'éthanol, qui pour la smectite n'est pas neutre mais donne un gonflement égal à 30% de celui obtenu avec l'eau (Slade and Gates 2004). Les deux premières étapes sont les mêmes que pour la saturation en eau (cf 3.2.5.1), les échantillons sont séchés et puis les volumes poreux sont mesurés par l'essai d'injection de gaz. Et la suite de la procédure est la suivante:

1) Les échantillons sont immergés dans de l'éthanol (> 96%) à l'intérieur d'une chambre hermétique, qui est mise sous vide pour accélérer la saturation. Après la stabilisation de la masse, on sèche la surface avec un papier poreux. Ensuite, la masse est obtenue $m_{éthanol}$ et la porosité peut être calculée par

$$\phi_{éthanol} = \frac{m_{éthanol} - m_{sec}}{\rho_{éthanol} \times V_{échantillon}^{sec}} \quad (3.12)$$

Où $\rho_{éthanol}$ est la densité de l'éthanol (0.793 g/ml).

(2) Les échantillons sont re-séchés à 65 °C, puis saturés en dessiccateur à 100% HR, afin de comparer la porosité par imbibition à l'eau à celle obtenue par imbibition à l'éthanol. L'échantillon saturé est pesé pour avoir m_{eau} et la porosité à l'eau est obtenue.

3.2.5.3 Porosité accessible à chaque HR

Dans le long processus d'absorption-désorption, les échantillons de l'argilite du COx sont extrêmement fragiles aux hautes humidités relatives en raison du gonflement. En outre, l'ensemble du processus peut être très long pour stabiliser la masse du même échantillon aux différentes humidités. Par exemple, si on utilise huit HR, cela peut durer environ 8 mois. Pour ces raisons, nous utilisons huit échantillons carottés (de la même origine): un échantillon différent est soumis à chaque niveau de HR. Les HR (11%, 43%, 59%, 70%, 75%, 85%, 92% et 98%) sont pilotées par des solutions salines saturées en dessiccateur.

Comme pour le processus de l'imbibition à l'eau ou à l'éthanol, les échantillons sont séchés pour mesurer la porosité par injection de gaz. Ensuite, la suite du processus est la suivante:

1) Les échantillons sont placés sous HR et sont suivis régulièrement jusqu'à la stabilisation de la masse. Comme l'imbibition des échantillons à chaque HR commence à partir de l'état sec, cette étape est nommée "absorption" et la masse stabilisée est notée m_{HR}^{ab} . Ensuite, nous faisons l'essai d'injection de gaz pour obtenir le volume des pores non saturés en eau V_{HR}^{ab} . De cette façon, le volume total accessible peut être obtenu par la somme du volume d'eau et du volume de gaz, ce qui donne une porosité totale :

$$\phi_{HR}^{ab} = \frac{V_{HR}^{ab}}{V_{\text{échantillon}}^{sec}} + \frac{m_{HR}^{ab} - m_{sec}}{\rho_{eau} \times V_{\text{échantillon}}^{sec}} \quad (3.13)$$

Où ϕ_{HR}^{ab} est la porosité totale de l'échantillon partiellement saturé pendant l'absorption.

2) Après les mesures de volume poreux, nous continuons l'essai: les échantillons sont séchés à nouveau pour mesurer le volume des pores V_{gaz} , puis sont placés dans l'atmosphère sous HR 100% jusqu'à la stabilisation de masse.

3) Dans le processus suivant, les échantillons saturés sont remis sous leurs HR précédente et sèchent partiellement. Cet état est noté "désorption" et la masse stabilisée est m_{HR}^{de} . Le volume des pores accessible V_{HR}^{de} est mesuré comme ci-dessus et la saturation en eau, la porosité totale et la saturation relative en eau peuvent être obtenus.

3.3 Résultats

3.3.1 Diffraction des rayons X

Les résultats de diffraction par rayons X sur (uniquement) la fraction argileuse de l'argilite du COx sont listés dans le tableau 3.1. Ils montrent que tous les échantillons d'argilite ont une proportion de minéraux gonflants: smectite ou interstratifiés. D'autres minéraux, par exemple l'illite et la kaolinite, ont également des propriétés gonflantes, mais très faibles par rapport à la smectite et aux minéraux interstratifiés. Une analyse similaire par DRX de l'argilite du COx a également été faite par (Montes et al. 2004), qui montre une composition semblable avec une proportion de minéraux gonflants variant de 12 à 85%.

Pour des besoins de comparaison et de validation de méthodologie, on a aussi testé un grès. Ce grès se compose principalement de quartz associé à la catégorie de feldspath potassique et aucun minéral gonflant n'a été trouvé.

Tableau 3.1 Analyse minéralogique de la fraction argileuse (<2 pm particules) de l'argilite du COx

Echantillons	Minéraux gonflants			chlorite	Accessoire minéraux	
	interstratifiés	smectite	illite			
EST-44140	-	9%	58%	22%	11%	Quartz
EST-48401	11%	-	56%	24%	9%	Quartz
EST-42139	20%	-	45%	25%	10%	Quartz
EST-44277	82%	-	13%	traces	5%	Quartz

3.3.2 Porosité

Les premières séries de mesures sont données dans la figure 3.4

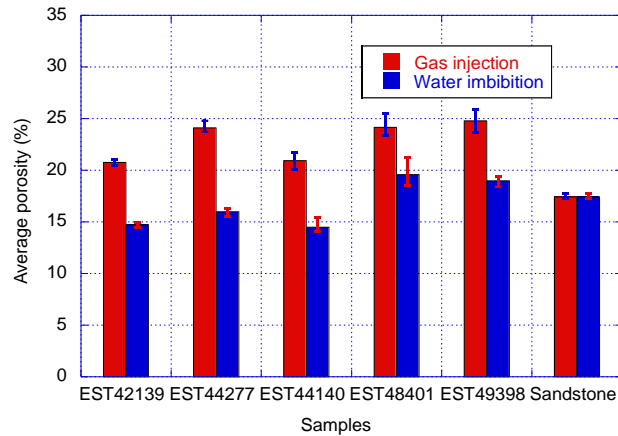


Figure 3.4 Porosité moyenne mesurée par injection de gaz (sous pression de confinement de 12 MPa) et l'imbibition à l'eau.

On peut voir que les porosités moyennes des échantillons par imbibition à l'eau sont de l'ordre de 14 à 19% (figure 3.4). Cela montre des résultats similaires à ceux obtenus par M'jahad (2012), qui a obtenu une porosité variant de 13% à 25% avec la même méthode. En revanche, les porosités moyennes d'argilite au gaz sont beaucoup plus grandes et varient de 20 à 25%. Ce point est extrêmement surprenant et mérite d'approfondir les investigations. Un tel écart s'il est confirmé pourrait avoir un impact très significatif sur la modélisation du matériau, en particulier à l'échelle microscopique. Il peut être dû à, par exemple, la microstructure de l'argilite, aux propriétés chimiques des minéraux argileux, aux propriétés des fluides (l'eau et le gaz)...

On peut remarquer ici que, contrairement à l'argilite, la porosité du grès obtenue par l'imbibition à l'eau est exactement la même que celle donnée par l'injection de gaz. Ce point valide la méthode expérimentale et écarte l'hypothèse d'un artefact expérimental (mauvaise calibration des volumes, dérives thermiques, précision des capteurs etc). L'écart observé est donc lié à l'argilite et/ou à sa structure poreuse dont on sait qu'elle contient des pores de taille nanométrique.

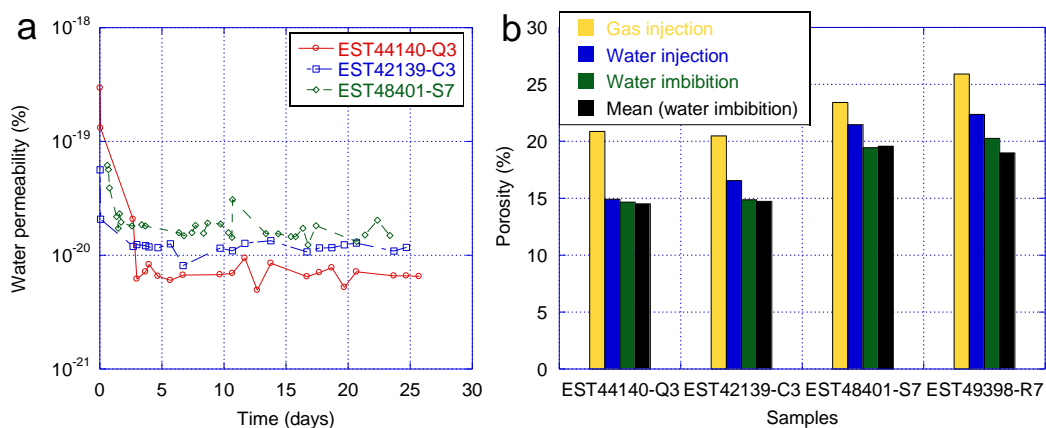


Figure 3.5 a) Perméabilité à l'eau mesurée pendant la saturation. b) La porosité des échantillons : injection de gaz, injection d'eau sous pression et imbibition à l'eau (injection d'eau sous pression puis HR=100%).

Lors de l'injection d'eau (détails dans la section 3.2.4.1), les perméabilités des échantillons restent constantes à environ 1×10^{-20} m² dès le 4^{er} jour, ce qui est comparables aux résultats de M'jihad (2012). La perméabilité à l'eau, stabilisée, permet de supposer que le volume poreux est saturé par l'eau (Davy et al. 2007).

Pour les quatre échantillons, les porosités mesurées par injection se situent entre celles évaluées au gaz et celles obtenues par imbibition à l'eau (figure 3.5b). Sauf pour le « EST44140-Q3 », les porosités par injection d'eau sont de 2% supérieures à celles mesurées par imbibition à l'eau. Cette injection forcée permet d'atteindre quelques pores supplémentaires qui n'étaient pas accessibles à la vapeur d'eau (ou avec des cinétiques très faibles). Malgré cela il subsiste un écart de porosité important entre la mesure au gaz et la mesure par injection forcée.

3.3.2.1 Effet de la température de séchage

On peut aussi se poser la question de l'influence de la température de séchage qui donne la référence pour la pesée à l'état sec. La figure 3.6 ci-dessous présente les écarts de porosité obtenus suite à un séchage plus ou moins intense.

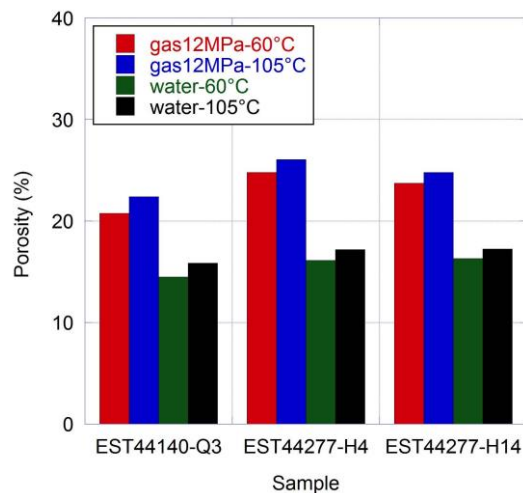


Figure 3.6 Influence de la température à la porosité par l'injection de gaz et l'imbibition à l'eau de l'argilite

La hiérarchie porosité « gaz »-« eau » n'est pas bouleversée en changeant la température. La porosité à 105 °C mesurée par imbibition à l'eau est environ 1% de plus que celle à 65 °C, la porosité au gaz croit dans les mêmes proportions (figure 3.6). C'est parce que l'argilite à 105 °C perd plus d'eau qu'à 65 °C, ce supplément d'eau est considéré comme adsorbé dans les minéraux argileux (Andra 2005). Notons cependant que cette eau perdue laisse la même quantité de pores accessibles à l'eau qu'au gaz puisque l'augmentation de porosité est la même.

3.3.2.2 Effet de l'épaisseur de l'échantillon

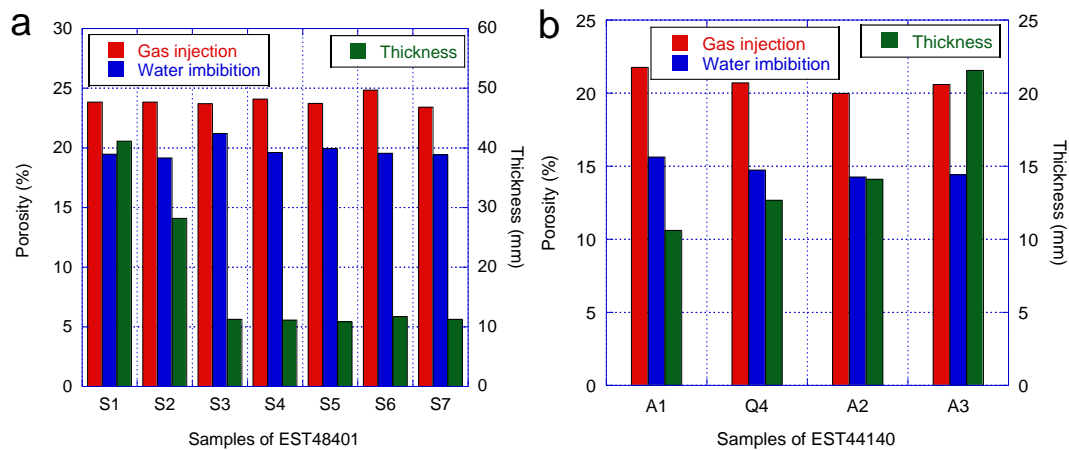


Figure 3.7 Influence de l'épaisseur sur la porosité par injection de gaz ou par imbibition à l'eau de l'argilite a) EST48401 et b) EST44140.

Une autre question légitime serait : la différence de porosité au gaz ou à l'eau n'est elle pas due à un effet d'échelle ? Pour deux provenances différentes, EST48401 et EST44140, des cylindres d'épaisseur différente (10 - 40 mm) ont été façonnés. Pour le matériau EST48401, la porosité par imbibition à l'eau varie faiblement autour de 19% avec l'épaisseur sans qu'on puisse déceler d'influence significative de celle-ci (figure 3.7a). De même, aucune influence de l'épaisseur de l'échantillon n'est observée non plus pour les porosités mesurées par injection de gaz (figure 3.7a). Un (non) phénomène similaire est observé pour les échantillons EST44140, dont l'épaisseur varie entre 22 mm et 11 mm (figure 3.7b). Par conséquent, les résultats démontrent que les réseaux de pores dans les échantillons d'argilites sont bien connectés indépendamment de la taille de l'échantillon. Néanmoins il s'avère que, le gaz argon semble accéder à plus de volume de pores que la molécule d'eau. On peut alors soupçonner que cela vient des différences des propriétés physiques ou chimiques entre l'eau et ce gaz sur ce matériau à très fine porosité.

3.3.2.3 Effet de la pression de confinement

La pression de confinement a un effet très sensible sur la perméabilité d'un milieu poreux dès que celui-ci est fissuré. Cette influence est si nette que nous évaluons souvent, au laboratoire, « l'intensité » de la fissuration par le ratio $K(12 \text{ MPa})/K(6 \text{ MPa})$. Plus ce rapport est petit plus le matériau sera fissuré.

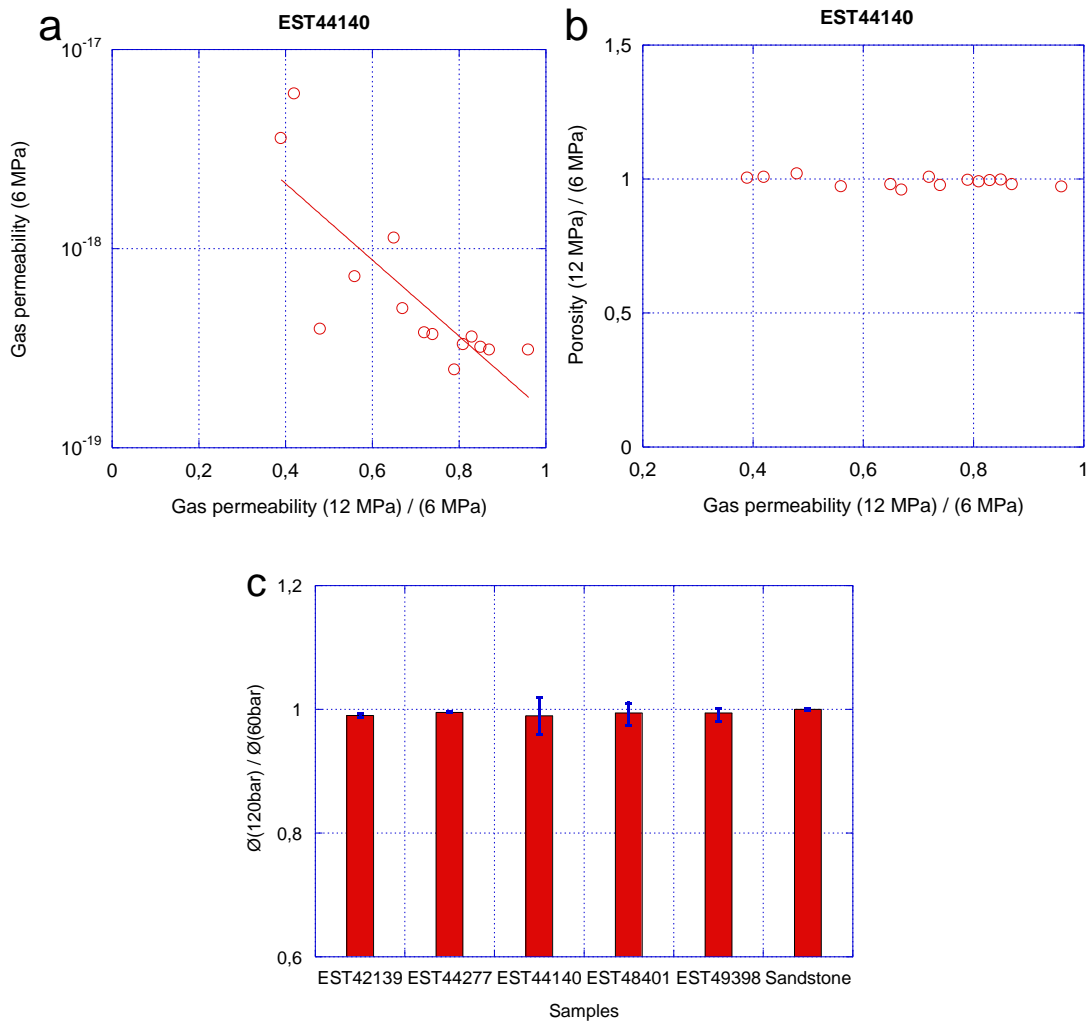


Figure 3.8 a) Relation entre la perméabilité du gaz à 6 MPa et le ratio $K(12)/K(6)$. b) Relation entre le ratio $\emptyset(12)/\emptyset(6)$ et le ratio $K(12)/K(6)$. c) Ratio $\emptyset(12)/\emptyset(6)$ par l'injection de gaz reste stable pour l'argilite du COx.

Il est logique de constater que $K_{\text{gas}}^{\text{sec}}(12)/(6)$ diminue avec l'augmentation de la perméabilité ($K_{\text{gas}}^{\text{sec}}(6)$) d'échantillons de caractéristiques semblables (figure 3.8a). En parallèle on peut observer que $\emptyset(12)/\emptyset(6)$ reste constant avec la diminution $K_{\text{gas}}^{\text{sec}}(12)/(6)$ (figure 3.8b), ce qui signifie que les fissures ne contribuent pas significativement à la porosité de l'argilite. Ceci illustre une nouvelle fois qu'il serait vain de vouloir relier la porosité à la perméabilité. Ainsi la porosité mesurée par injection de gaz donne le volume des pores vrais du matériau, indépendamment de l'influence des fissures. Des résultats obtenus sur échantillons de grès ou d'autres origines d'argilite montrent des résultats similaires à « EST44140 » (figure 3.8c).

3.3.2.4 Effet de la pression de l'injection de gaz

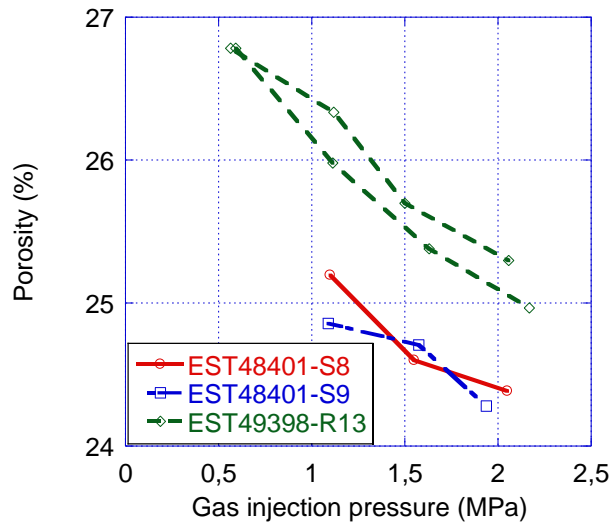


Figure 3.9 Porosité mesurée avec la pression de l'injection variante

D'après la figure 3.1, plus la pression est faible plus le gaz se rapproche du gaz parfait à la température ambiante, l'erreur à 0.5 MPa descend à 0.27 % par rapport à 1.2% à 2 MPa. Quand on fait varier la pression d'injection de gaz (argon) d'environ 2 à 0.5 MPa, la porosité d'EST49398-R13 est de plus en plus grande (de 24.96 % à 26.78 %) (figure 3.9). Cette tendance de variation va à l'inverse de l'erreur causée par la loi des gaz parfaits qui donnerait moins de porosité aux plus faibles pressions. Ce phénomène est aussi observé pour les échantillons d'EST48401-S8 et EST48401-S9.

3.3.2.5 Effet des minéraux argileux

Il est également légitime de poser la question de l'influence des minéraux gonflants (avec l'eau) qui pourraient alors réduire ou obturer l'accès à certains pores et donc expliquer la différence de porosité mesurée au gaz ou à l'eau. Si cette hypothèse s'avère vraie alors on doit aussi trouver une porosité à l'eau nettement plus faible qu'à l'éthanol qui n'induit pas de gonflement.

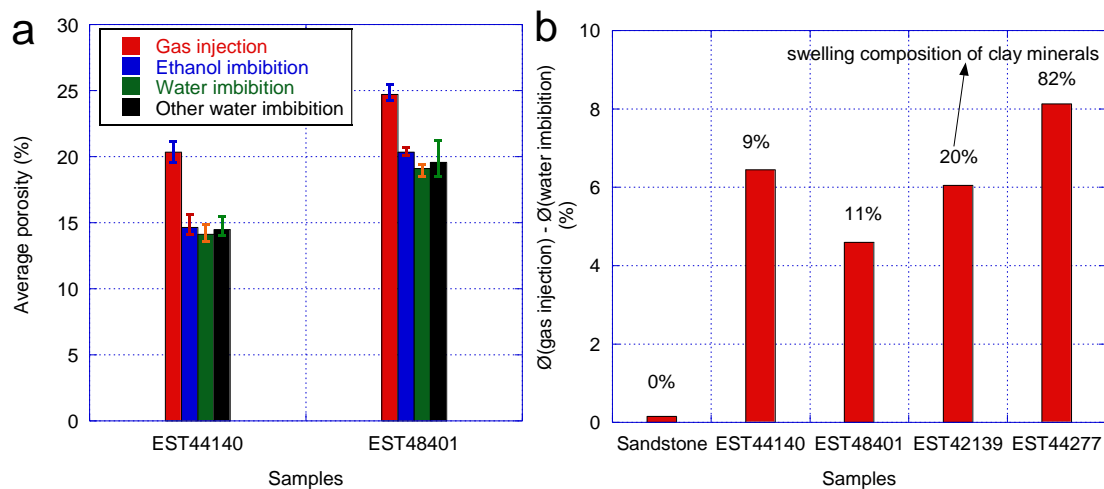


Figure 3.10 a) Porosité mesurée par injection de gaz, imbibition à l'éthanol et par imbibition à l'eau pour EST44140 et EST48401. b) Relation entre \varnothing (injection de gaz)- \varnothing (imbibition à l'eau) selon l'origine et la composition en minéraux gonflants des argiles.

Comme on peut le voir dans la figure 3.10a, les porosités mesurées à l'éthanol sont quasi identiques pour le matériau EST44140, mais environ 1% plus grandes pour EST48401. Cela peut être attribué à plus de minéraux gonflants dans EST44140 que dans EST48401 (tableau 3.1). Malgré cela, il subsiste toujours une grande différence de porosité (environ 5%) entre les mesures au gaz ou à l'éthanol. Le gonflement des minéraux causé par l'imbibition à l'eau a donc peu d'influence sur la porosité de l'échantillon et ne peut pas expliquer l'écart de porosité « gaz » et « eau ». En revanche il est plausible que le gonflement plus important avec l'eau soit à l'origine des différences de porosité « eau » et « éthanol ».

L'écart de porosité « eau »-« gaz » ne semble pas lié à la proportion de minéraux gonflants (figure 3.10b). Il faut cependant rappeler que seule la proportion ramenée à la phase argileuse est mesurée et qu'on ne peut tirer de conclusion objective en l'absence d'autres mesures.

3.3.3 Porosité sous différents HR

Tout en identifiant la courbe de sorption-désorption de vapeur de l'eau on mesure le volume accessible au gaz. Ce processus consiste à comparer les différents volumes relatifs occupés par l'eau (déterminé par pesée) et par le gaz (déterminé par injection) à certaines HR. Quelque soit l'humidité relative (ou la saturation) la somme de ces deux volumes devrait donner la porosité totale si tout ce qui n'est pas occupé par le fluide 1 est accessible au fluide 2.

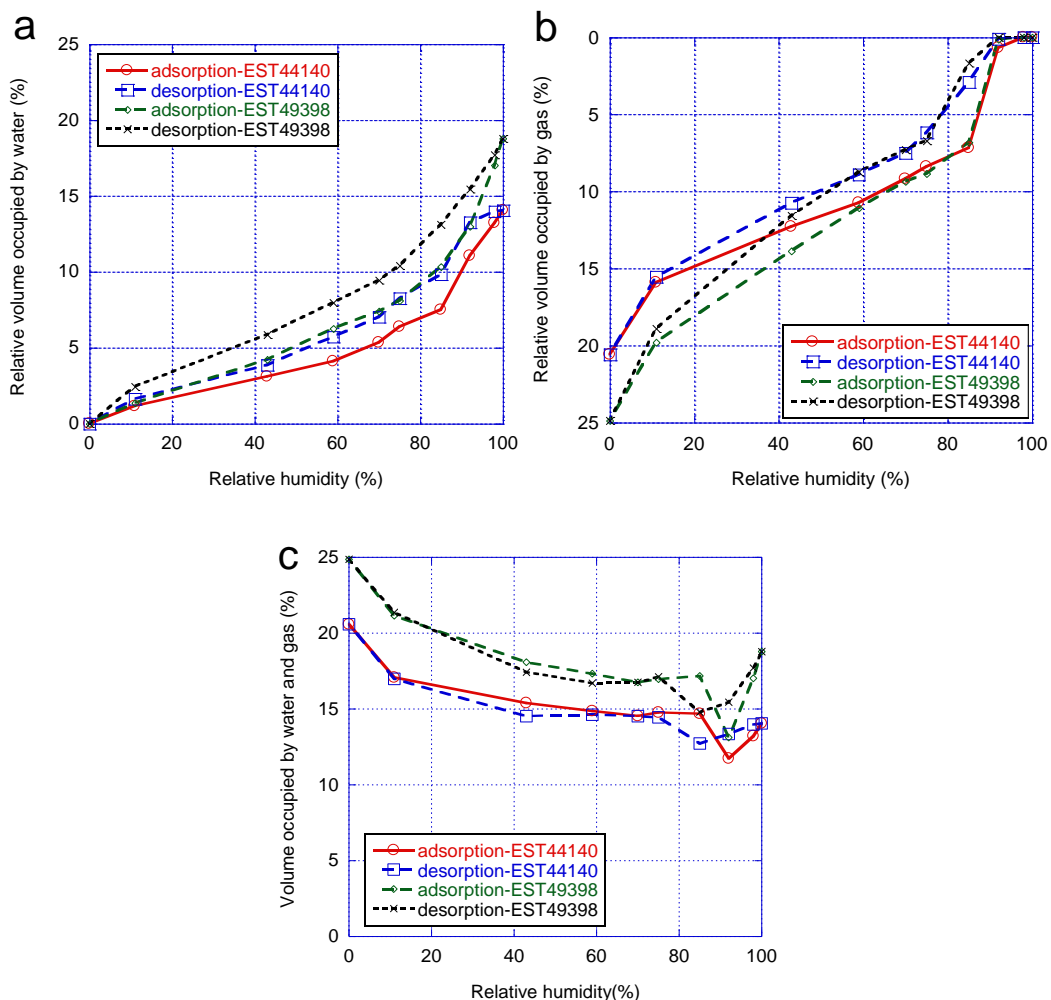


Figure 3.11 Volume relatif occupé par a) l'eau et b) de gaz à chaque HR. c) Le volume total occupé par l'eau et le gaz injecté à chacun HR.

La figure 3.11a montre la courbe traditionnelle de l'isotherme de sorption-désorption de vapeur d'eau, qui a aussi été observée par F. Bardot (2002). Pour HR dans l'intervalle de 0 à 43%, le volume en eau augmente très progressivement. Dans cette phase, l'imbibition à l'eau se produit d'abord par une monocouche adsorbée avant de donner une multicouche de molécules d'eau sur la surface des pores. Quand HR dépasse 43%, l'augmentation du volume occupé par l'eau est plus « rapide » tout en laissant apparaître une forte hystérésis (figure 3.11a). Ceci peut être justifié par la condensation capillaire de la vapeur d'eau et la boucle d'hystérésis s'explique par le piégeage de l'eau dans les pores les plus étroits isolant des pores de taille plus élevée (Cases et al. 1992; Cases et al. 1997). La loi de Kelvin-Laplace permet de relier HR avec un rayon de capillaire cylindrique présumé, qui se présente comme suit:

$$\ln(HR) = -\frac{2\gamma V_m}{rRT} \quad (3.14)$$

Où HR est l'humidité relative, γ est la tension superficielle, $0,07275 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ pour l'eau; V_m est le volume molaire du liquide, $1,8\times 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'eau, R est la constante universelle des gaz, $8,31 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, r est le rayon du capillaire, T est la température, $293,15 \text{ K}$ dans la condition de l'essai.

La figure 3.11b est très riche en enseignements car elle donne la porosité « résiduelle » mesurée au gaz et on voit très nettement le surcroît de vides atteints par le gaz (par rapport à la vapeur d'eau). Si on compare 3.11a et 3.11b (ou 3.11c qui donne la somme des deux volumes eau et gaz), la diminution de volume relatif occupé par le gaz est similaire au gain de volume occupé par l'eau sauf dans la gamme 0-43% HR (voir aussi figure 3.13). On voit que de 0 - 43% HR, il y a 10 - 13% de volume libre perdu pour le gaz mais 3 - 6% de volume gagné par l'eau. Ceci est plus clairement présenté dans la figure 3.11c, qui donne la somme des deux volumes. Cette somme devrait donner la porosité à l'eau ce qui est globalement vrai (sauf à la forte humidité quand le gaz ne peut atteindre certains pores) de 43% à 90% d'humidité. Au delà de cette humidité on suppose que le gaz ne peut plus atteindre certains pores car il y a trop d'eau liquide. De plus les volumes accessibles sont de plus en plus faibles et cela nuit à la précision.

Si on admet Kelvin-Laplace le volume poreux occupé par l'eau entre 100% et 43% HR est composé de pores de diamètre plus grands que 2,6 nm et du volume d'eau adsorbée sur le reste de la surface des pores. Ceci veut dire 'a priori' que la différence de porosité se situe, ou dans les pores les plus petits (diamètre 2,6 nm et plus faible), ou dans la surface spécifique, ou les deux. On peut donc penser que l'eau n'atteint pas certains pores trop petits ou qu'un phénomène d'adsorption se produit entre l'argon et la surface de ceux-ci.

3.4 Analyse sur l'écart entre la porosité au gaz et à l'eau

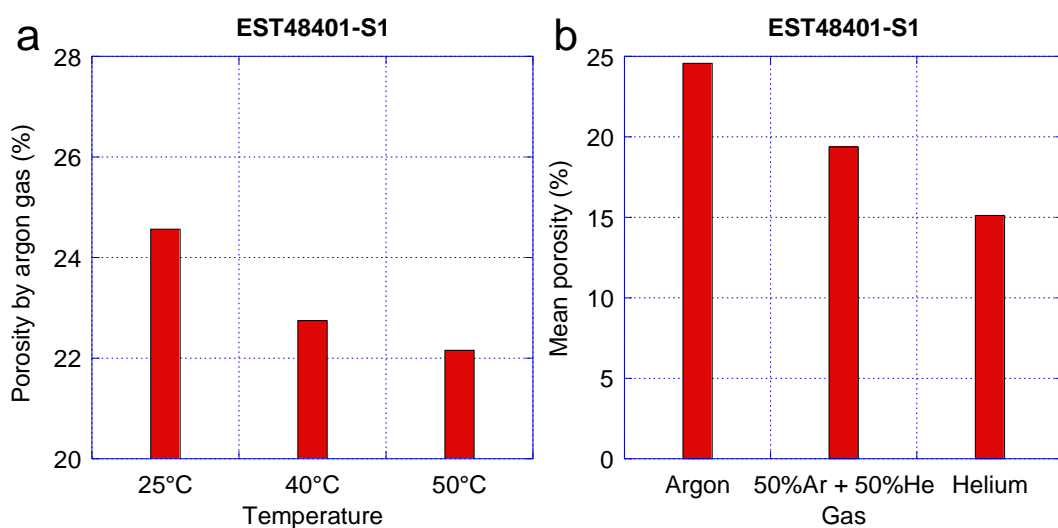
Comme on l'a vu dans la section 3.3.2, une différence significative (d'environ 5%) est observée entre la porosité mesurée au gaz et à l'eau / éthanol. La quantité de minéraux argileux gonflants n'explique pas cette différence, ni la fissuration des échantillons lors du séchage, ni la méthode utilisée pour le dépouillement des essais. La diminution apparente de la porosité quand la pression de gaz augmente ne trouve pas d'explication dans la loi de comportement du gaz (réel ou parfait), ni dans un phénomène

d'adsorption qui augmente avec la pression. Le grès montre néanmoins une convergence des deux méthodes. Dans la section 3.3.1, les résultats de DRX n'indiquent aucun minéral argileux pour celui-ci. Sa grande perméabilité ($\geq 1 \times 10^{-15} \text{ m}^2$) par rapport à celle de l'argilite ($\leq 1 \times 10^{-17} \text{ m}^2$) implique une structure de pores très différente. Par conséquent, l'écart entre les porosités mesurées peut être dû aux particularités des minéraux argileux (pores nanométriques, grand surface spécifique, etc), présents dans l'argilite et pas dans le grès. On peut aussi rappeler que la structure cristalline en feuillet fait de l'argile un bon adsorbant naturel.

3.4.1 Influence de l'adsorption sous haute pression

Il est possible que pour l'argilite la molécule d'eau ne puisse pas pénétrer les pores les plus fins. Au laboratoire, c'est l'argon qui est utilisé pour le test d'injection de gaz. L'atome d'argon a une taille légèrement supérieure à celle de la molécule d'eau : son rayon de Van de Waals est de 1,88 Angströms, et le diamètre de la molécule d'eau est généralement de 2,6 à 3 Angströms (Badmann, Stockhausen, and Setzer 1981; Hagymassy Jr, Brunauer, and Mikhail 1969; Odutola and Dyke 1980). Par conséquent, sans tenir compte des interactions présentes à cette échelle, la molécule d'eau est capable de pénétrer dans un volume qui serait accessible à l'atome d'argon. De plus, les micropores occupent de 4 à 10% du volume poreux total (M'jahad 2012) et il est peu probable que ce phénomène explique la grande différence entre les deux porosités.

Une dernière possibilité viendrait de l'adsorption d'argon sur la surface poreuse. Pour un schiste argileux similaire à l'argilite, l'adsorption d'argon sous température ambiante (25 °C et 0 - 2 MPa) (on parle d'adsorption excessive ou sous haute pression) est des dizaines de fois plus faible que l'adsorption à basse pression et à température critique (Hinai et al. 2014; Chareonsuppanimit et al. 2012; Labani et al. 2013). La température critique de l'argon est de -185.7 °C. On ne peut totalement écarter l'hypothèse de l'adsorption excessive pour le COx qui a une grande proportion de minéraux argileux et des micropores de surface spécifique entre 30 et 40 m²/g (SBET par adsorption d'azote). (13.2 - 43.5 m²/g par F. Bardot (2002) qui se consacre beaucoup à l'adsorption excessive (Ross and Bustin 2008) reporte des valeurs de 13.2 à 43.5 m²/g.



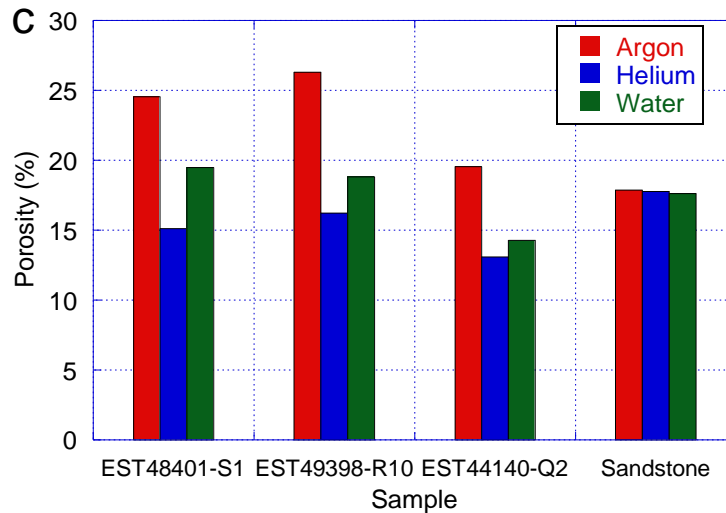


Figure 3.12 a) Porosité par injection de gaz d'argon sous la température variante. b) Porosité mesuré par multi gaz. c) Porosité accessible à l'argon, hélium et l'eau.

Mitchell, Tovar, and LeVan (2014) ont montré que l'adsorption excessive d'azote (et des gaz en général) est très influencée par la température : plus la température est élevée moins il y a d'adsorption excessive. Quelques tests ont donc été faits sous 3 températures (25°C, 40°C, 50°C). La figure 3.12a illustre clairement l'influence de celles-ci avec une porosité qui chute nettement quand la température augmente. Ce phénomène milite en faveur de l'adsorption d'argon. Car le statut du gaz adsorbé se rapproche de celui de son état liquide lui donnant une masse volumique nettement plus élevée qu'à l'état gazeux. Ainsi plus il y a d'adsorption plus la pression finale P3 (relation (4)) sera faible donnant artificiellement un volume poreux plus grand.

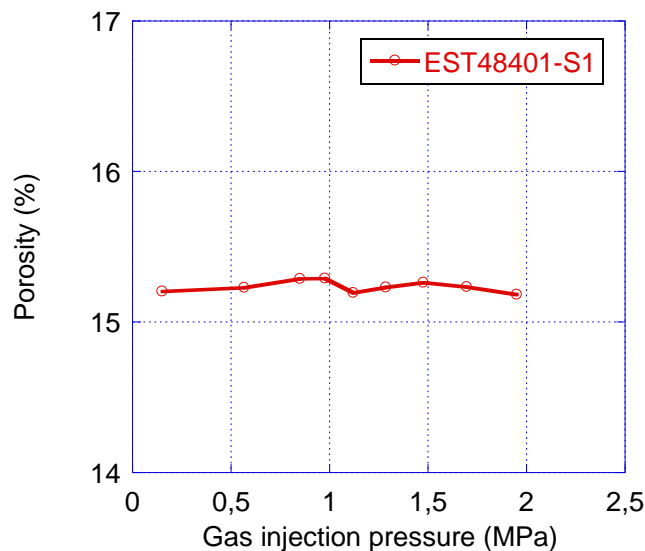


Figure 3.13 Porosité mesurée avec la pression de l'injection variante avec le gaz de l'hélium

Pour renforcer cette hypothèse, on a procédé à des changements de gaz : une mélange hélium 50% - argon 50% et hélium pur pour tester une carotte EST48401-S1. L'hélium est un gaz qui s'adsorbe très peu et son diamètre est de 1,4 Angströms, plus petit que celui d'autres gaz (nitrogène, hydrogène, etc). Le résultat montre que la proportion d'hélium augmente moins on mesure de porosité (figure 3.12b).

L'écart de porosité observée entre la mesure à l'eau et la mesure à l'argon est donc attribué à l'adsorption de l'argon. En outre la mesure de porosité à l'Hélium ne dépend pas de la pression – contrairement à l'argon (figures 3.9 et 3.13). Si on néglige l'adsorption de l'hélium, la capacité d'adsorption de l'argon sous environ 2 MPa et 23 °C, déduite par la loi de gaz parfait devient du même ordre de grandeur que l'adsorption de CH₄ dans un schiste argileux (Khosrokhavar, Wolf, and Bruining 2014): 0.028 mmol/g pour EST48401-S1, 0.0201 mmol/g pour EST49398-R10 et 0.033 mmol/g pour EST44140-Q2 (si la densité apparente de l'argilite du CO_x est choisie comme 2.7 g/cm³). Donc, l'effet de la pression de gaz observé pour l'argon est aussi dû à l'adsorption de gaz. En revanche, on voit que la porosité de l'argilite mesurée par imbibition d'eau devient maintenant 2 à 4% plus élevée que celle mesurée à l'hélium (figure 3.12c). On ne peut écarter ici l'influence du gonflement et l'endommagement de l'argilite quand on la sature à l'eau. Il est aussi intéressant de noter que la porosité du grès est la même quelle que soit la méthode. L'adsorption d'argon y est négligeable, car le surface spécifique est environs 0.5 m²/g et il n'y a pas de micropores dans le grès.

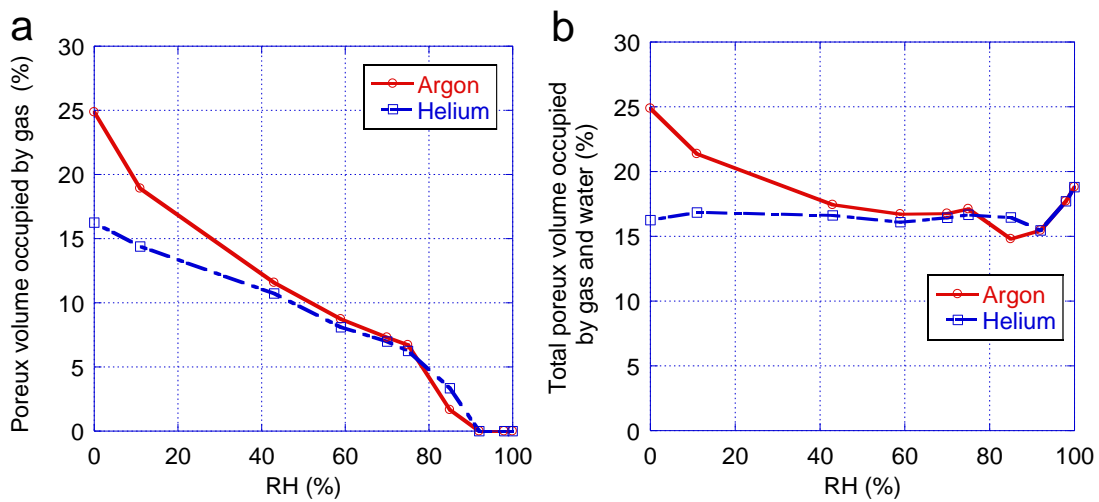


Figure 3.14 a) Volume relatif mesuré par gaz d'hélium ou argon. b) Volume total mesuré par gaz (d'hélium ou argon) et l'eau.

En dernière étape, on a mesuré le volume poreux des échantillons en désorption (HR décroît) avec de gaz d'hélium à la place de l'argon. On voit de nouveau apparaître l'humidité de transition autour de 43%. La figure 3.14a montre que le volume mesuré par l'hélium est beaucoup plus faible que celui par l'argon dans la gamme 0-43% HR. Ceci permet de vérifier que l'adsorption d'argon est prépondérante dans les pores les plus fins, ce qui est très logique. Le volume total donné par addition (l'hélium et l'eau) est globalement constant entre 0-85% HR et augmente (2 - 3% de plus) à 98 - 100% HR (voir la figure 3.14b). Cette variation est due à l'imbibition continue sous haute HR: la présence des minéraux hydrophiles et la génération des microfissures (Wan et al. 2013; Yang 2008) font que l'échantillon d'argilite peut continuer à absorber des molécules d'eau et sa teneur en eau augmente. Comme on calcule la porosité avec l'état sec comme référence géométrique ce dernier phénomène débouche une augmentation de porosité. On explique alors les différences de porosité obtenues avec l'hélium (état sec) et l'eau (état sous HR100%).

3.5 Conclusion

L'injection de gaz permet de mesurer le volume poreux de l'échantillon à l'état sec ou partiellement saturé, sous confinement mécanique. Par cette méthode avec gaz de l'argon, la porosité de l'argilite du COx est mesurée dans la plage de 19-25%, environs 5% plus que celle par l'imbibition de l'eau. Cet écart n'est pas expliqué par la température de séchage, ni l'effet de l'échelle, ni la fissuration des échantillons lors du séchage, ni la quantité de minéraux argileux gonflants. Par contre, on observe que le volume poreux obtenu augmente avec la décroissance de pression de l'argon, ce qui ne peut pas être expliqué par l'erreur de loi de gaz parfait. En outre, on ne trouve pas l'écart de porosité existante pour le grès, qui a une structure très différente (peu de minéraux argileux, petite surface spécifique, etc.).

En même temps, on aussi mesure le volume poreux total (couplé de l'eau et de l'argon) par rapport à HR. Il montre une relative stabilisation pendant 85-43% HR et une grande croissance, correspondant à l'écart de porosité, pendant 43-0% HR.

La variabilité de volume poreux par rapport à la pression de l'argon montre la possibilité de l'adsorption de gaz de l'argilite pendant cet essai. Donc, la mesure est appliquée sous température variable de l'ambiance (25°C, 40°C, 50°C) : plus la température est élevée, moins de gaz de l'argon est adsorbé, moins de volume poreux est obtenu. En même temps, le gaz de l'hélium, qui est peu adsorbé, est choisi pour l'essai de l'injection de gaz : une porosité de 13-16% est obtenue, 2-4% plus petite que celle par l'imbibition d'eau. Et avec l'hélium, le volume poreux par rapport à HR est relativement stable pendant 0-85% HR et l'écart avec 100% saturation peut être expliqué par le gonflement des minéraux argileux.

Référence

- Andra, D. 2005. référentiel des matériaux d'un stockage de déchets à haute activité et à vie longue: Tome.
- Badmann, R., N. Stockhausen, and M. J. Setzer. 1981. The statistical thickness and the chemical potential of adsorbed water films. *Journal of Colloid and Interface Science* 82 (2):534-542.
- Biscaye, P. E. 1965. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Geological Society of America Bulletin* 76 (7):803-832.
- Brown, G., and G. Brindley. 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. *Mineralogical Society, London*:361-410.
- Cases, J., I. Berend, G. Besson, M. Francois, J. Uriot, F. Thomas, and J. Poirier. 1992. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. 1. The sodium-exchanged form. *Langmuir* 8 (11):2730-2739.
- Cases, J., I. Bérend, M. François, J. Uriot, L. Michot, and F. Thomas. 1997. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite; 3, The Mg (super 2+), Ca (super 2+), and Ba (super 3+) exchanged forms. *Clays and Clay Minerals* 45 (1):8-22.
- Chareonsuppanimit, P., S. A. Mohammad, R. L. Robinson, and K. A. M. Gasem. 2012. High-pressure adsorption of gases on shales: Measurements and modeling. *International Journal of Coal Geology* 95:34-46.
- Davy, C., F. Skoczylas, P. Lebon, and T. Dubois. 2009. Gas migration properties through a bentonite/argillite interface. *Applied clay science* 42 (3-4):639-648.
- Davy, C. A., F. Skoczylas, J.-D. Barnichon, and P. Lebon. 2007. Permeability of macro-cracked argillite under confinement: gas and water testing. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 32 (8):667-680.
- F. Bardot, H. G., H. Haas, P. Gallé, G. Hugues. 2002. CARACTERISATION PHYSIQUE ET TEXTURALE DES ARGILITES DU CALLOVO-OXFORDIEN.
- Ghanizadeh, A., A. Amann-Hildenbrand, M. Gasparik, Y. Gensterblum, B. M. Krooss, and R. Littke. 2014. Experimental study of fluid transport processes in the matrix system of the European organic-rich shales: II. Posidonia Shale (Lower Toarcian, northern Germany). *International Journal of Coal Geology* 123:20-33.
- Hagymassy Jr, J., S. Brunauer, and R. S. Mikhail. 1969. Pore structure analysis by water vapor adsorption: I. t-curves for water vapor. *Journal of Colloid and Interface Science* 29 (3):485-491.
- Hinai, A. A., R. Rezaee, L. Esteban, and M. Labani. 2014. Comparisons of pore size distribution: A case from the Western Australian gas shale formations. *Journal of Unconventional Oil and Gas Resources* 8:1-13.
- Holtzapffel, T. 1985. *Les minéraux argileux: préparation, analyse diffractométrique et détermination*: Société géologique du Nord.

- Khosrokhavar, R., K.-H. Wolf, and H. Bruining. 2014. Sorption of CH₄ and CO₂ on a carboniferous shale from Belgium using a manometric setup. *International Journal of Coal Geology* 128-129:153-161.
- Labani, M. M., R. Rezaee, A. Saeedi, and A. A. Hinai. 2013. Evaluation of pore size spectrum of gas shale reservoirs using low pressure nitrogen adsorption, gas expansion and mercury porosimetry: A case study from the Perth and Canning Basins, Western Australia. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 112:7-16.
- M'jahad, S. 2012. Impact de la fissuration sur les propriétés de rétention d'eau et de transport de gaz des géomatériaux: Application au stockage géologique des déchets radioactifs, Ecole Centrale de Lille.
- Mitchell, L. A., T. M. Tovar, and M. D. LeVan. 2014. High pressure excess isotherms for adsorption of oxygen and argon in a carbon molecular sieve. *Carbon* 74:120-126.
- Moellmer, J., A. Moeller, F. Dreisbach, R. Glaeser, and R. Staudt. 2011. High pressure adsorption of hydrogen, nitrogen, carbon dioxide and methane on the metal–organic framework HKUST-1. *Microporous and Mesoporous Materials* 138 (1-3):140-148.
- Montes, H. G., J. Duplay, L. Martinez, S. Escoffier, and D. Rousset. 2004. Structural modifications of Callovo-Oxfordian argillite under hydration/dehydration conditions. *Applied clay science* 25 (3-4):187-194.
- Odutola, J., and T. Dyke. 1980. Partially deuterated water dimers: Microwave spectra and structure. *The Journal of Chemical Physics* 72 (9):5062-5070.
- Palacio, L., P. Pradanos, J. Calvo, and A. Hernandez. 1999. Porosity measurements by a gas penetration method and other techniques applied to membrane characterization. *Thin Solid Films* 348 (1):22-29.
- Petschick, R. 2000. MacDiff 4.2. 2. *Outão brook*.
- Ross, D. J., and R. M. Bustin. 2008. Characterizing the shale gas resource potential of Devonian–Mississippian strata in the Western Canada sedimentary basin: Application of an integrated formation evaluation. *AAPG bulletin* 92 (1):87-125.
- Ross, D. J. K., and R. Marc Bustin. 2007. Impact of mass balance calculations on adsorption capacities in microporous shale gas reservoirs. *Fuel* 86 (17-18):2696-2706.
- Sammartino, S., A. Bouchet, D. Prêt, J. C. Parneix, and E. Tevissen. 2003. Spatial distribution of porosity and minerals in clay rocks from the Callovo-Oxfordian formation (Meuse/Haute-Marne, Eastern France)—implications on ionic species diffusion and rock sorption capability. *Applied clay science* 23 (1-4):157-166.
- Slade, P. G., and W. P. Gates. 2004. The swelling of HDTMA smectites as influenced by their preparation and layer charges. *Applied clay science* 25 (1-2):93-101.
- Stewart, R. B., and R. T. Jacobsen. 1989. Thermodynamic properties of argon from the triple point to 1200 K with pressures to 1000 MPa. *Journal of Physical and Chemical reference data* 18 (2):639-798.
- Wan, M., P. Delage, A. M. Tang, and J. Talandier. 2013. Water retention properties of the Callovo-Oxfordian claystone. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 64:96-104.

Yang, D. 2008. Caractérisation par la mesure de perméabilité au gaz de l'endommagement mécanique et hydrique dans l'EDZ des argilites du Callovo-Oxfordien, École Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Yven, B., S. Sammartino, Y. Géraud, F. Homand, and F. Villiéras. 2007. Mineralogy, texture and porosity of Callovo-Oxfordian argillites of the Meuse/Haute-Marne region (eastern Paris Basin). *Mémoires Société géologique de France* 178:73-90.

Chapitre 4 Caractérisation du réseau poreux tridimensionnel de l'argilite de Bure – conséquences pour la prédiction du transfert de fluides

Chapitre 4 Caractérisation du réseau poreux tridimensionnel de l'argilite de Bure – conséquences pour la prédiction du transfert de fluides.....	112
4.1 Introduction	114
4.2 Méthodes expérimentales et numériques	115
4.2.1 Imagerie FIB/MEB et MET.....	115
4.2.2 Méthodes numériques pour le traitement des images FIB/MEB.....	117
4.2.3. Méthodes numériques de traitement des images MET	128
4.3 Résultats	129
4.3.1 Observations d'images 2D par FIB/MEB	129
4.3.2 Traitement d'images FIB/MEB en 3D	135
4.3.3 Observations de l'argilite de Bure au MET	146
4.3.4 Comparaison des PSD données par différentes techniques	151
4.4. Prédiction des propriétés de transfert de fluides	152
4.4.1 Perméabilité aux liquides.....	152
4.4.2 Migration de gaz au travers de l'argilite saturée en eau	154
4.5 Conclusion	155
Référence	157

4.1 Introduction

La caractérisation d'un réseau poreux tridimensionnel permet la prédiction des propriétés de transport et de migration de gaz au travers des milieux poreux. Ce problème est d'autant plus délicat pour l'argilite de Bure que son réseau poreux est caractérisé par des tailles de pores critiques de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres à quelques nanomètres, du fait de la présence d'une matrice argileuse faiblement poreuse. En particulier, l'imagerie par microtomographie aux rayons X (Robinet 2008) n'a pas permis d'identifier un réseau poreux connecté, voir figure 4.1.

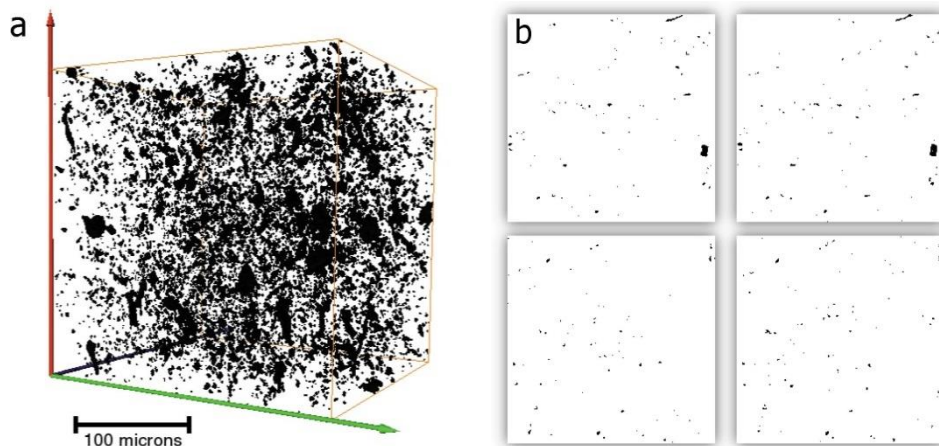


Figure 4.1 a) Reconstruction 3D du volume poreux obtenu par tomographie aux rayons X, déterminé par nous à partir de la série d'images sur l'échantillon EST26095 de (Robinet 2008). b) Sections 2D du volume poreux représenté en a). Ce travail a été réalisé avec le logiciel ImageJ.

Pour répondre à cette problématique, ce chapitre analyse plusieurs séries d'images obtenues par FIB/MEB (Focused Ion Beam/Microscopie Electronique à Balayage) ou au MET (Microscope Electronique en Transmission), afin d'en déduire un réseau poreux bidimensionnel (2D) et/ou tridimensionnel (3D). Plusieurs méthodes de filtrage et de segmentation des images brutes ont été testées et sont comparées. On discute également le choix d'une surface ou d'un volume élémentaire représentatif.

Nous montrons tout d'abord que, contrairement à l'imagerie par micro-tomographie, le FIB/MEB et le MET donnent des réseaux poreux connectés d'un côté à l'autre de l'échantillon considéré. Différents paramètres caractéristiques de la géométrie des réseaux poreux sont déduits : distribution de taille des pores, longueur des chemins de passage de fluide, tortuosité, forme des pores, etc.

A partir de la géométrie du réseau poreux (tailles de pores critiques), une prédiction simple de la perméabilité est proposée et discutée, basée sur le modèle de Katz-Thompson. Une prédiction de la pression de migration de gaz est également proposée et discutée, en se basant sur la loi de Laplace.

4.2 Méthodes expérimentales et numériques

4.2.1 Imagerie FIB/MEB et MET

4.2.1.1 Description des échantillons

Pour le FIB/MEB, quatre échantillons issus de deux carottes différentes (EST27405 et EST26095) ont été préparés, voir le tableau 4.1. Ils ont des tailles de voxels du même ordre de grandeur (plusieurs centaines de nm³), comprises entre 447.9 nm³ et 1826.6 nm³, et les volumes de chaque série d'images sont également similaires : ils varient entre 27.78 μm³ et 146.7 μm³.

Pour le MET, huit échantillons issus de la carotte EST25679 ont été utilisés, voir tableau 4.2. La Diffraction aux Rayons X (DRX) a été appliquée à la carotte EST26095 par (Robinet, 2008), pour caractériser la composition chimique totale : minéraux argileux 37±9%, tectosilicates (quartz, feldspaths) 19±7% et carbonates 44±9%. La composition minéralogique varie significativement d'une carotte à l'autre. Par exemple, la carotte HTM01147 a été également analysée par DRX par Robinet (2008) et donne une composition de 15±5% de minéraux argileux, 25±5% de tectosilicates et 60±5% de carbonates. Nous ne disposons pas de l'analyse DRX pour les carottes EST27405 et EST25679.

Tableau 4.1 Vue d'ensemble des échantillons analysés

Echantillon	EST27405-1	EST27405-2	EST26095-1	EST26095-2
Orientation de la carotte	Verticale	verticale	-	-
Mode de préparation	Sans PMMA	Sans PMMA	Stabilisé par PMMA	Stabilisé par PMMA
Grossissement	35000×	50000×	35000×	35000×
Taille de voxel (nm ³) X×Y×Z	8.49×10.78×10 = 915.2	5.94×7.54×10 = 447.9	8.48×10.77×20 = 1826.6	8.48×10.77×20 = 1826.6
Volume (μm ³) X×Y×Z	6.55×7.97×1.03 = 53.77	3.99×5.95×1.17 = 27.78	6.55×5.21×4.30 = 146.7	6.30×6.99×2.02 = 88.95
Porosité (%) mesurée en 2D	2.75± 0,65 (X,Y)	4.90± 1,09 (X,Y)	1.53± 1,37 (plans X,Y) 1.70± 1.05 (plans X,Z) 1.56± 0.89 (plans Y,Z)	6.07± 2,36 (plans (X,Y))
Orientation du réseau poreux connecté	Axe Z	Axe Z	NON	Axe Z

Tableau 4.2 Description des échantillons pour l'imagerie MET (carotte EST25679)

Echantillon	T01	T04	T06	T07
Taille de pixel (nm ²)	0.37×0.37	0.36×0.36	1.42×1.42=2,016	1.41×1.41
Echantillon	T08	T09	T10	T14
Taille de pixel (nm ²)	0.85×0.85	1.04×1.04	0.36×0.36	0.22×0.22=0,0484

4.2.1.2 Modes de préparation

Des échantillons d'argilite de taille centimétrique sont séchés en étuve (i.e. Oven Drying OD) à 80°C pour les carottes EST26095 et EST25679 (effectué par (Robinet 2008)) ou 60°C (carotte EST27405, effectué par Y. Song). En effet, Houben et al. (2013) montrent qu'il y a peu de différences en terme de fissures de séchage et de perte de masse entre les méthodes OD (Oven Drying ou séchage en étuve), AD (Air Drying ou séchage à l'air) et FD (Freeze Drying ou lyophilisation). Pour les cylindres de diamètre 1cm et hauteur 1cm, le séchage à 60°C est effectué jusqu'à stabilisation de la masse, obtenue après 7 jours. Le séchage à 80°C s'effectue sur 15 jours environ (carotte EST25679 et EST26095).

Ensuite, les échantillons issus des carottes EST25679 et EST26095 sont imprégnés par une résine monomère de Méthyl MethAcrylate tritié $^3\text{H-MMA}$ (avec $A0=2,05\text{mC/ml}$), dont la viscosité est similaire à celle de l'eau (Robinet, 2008) : elle vaut 0,6 mPa·s pour le MMA, et 1 mPa·s pour l'eau. Cette méthode permet une imprégnation jusque dans des pores fins, usuellement accessibles à l'eau, mais pas aux résines visqueuses à base époxy. Le monomère est injecté (avec son initiateur) sous vide partiel au sein de chaque échantillon et activé par radiation gamma, pour donner une résine PMMA (poly-méthyl méthacrylate) qui stabilise l'ensemble, en particulier pour les polissages nécessaires aux observations micrographiques.

Pour les échantillons issus de la carotte EST27405, aucune imprégnation de résine n'est effectuée, afin de reproduire l'argilite séchée de l'EDZ (zone perturbée pendant le creusement de tunnels).

Après imprégnation ou séchage, les échantillons sont polis sur des disques abraFIBs de granulométrie de plus en plus fine, jusqu'à un micron de diamètre. Entre chaque disque, la surface de l'échantillon est nettoyée des débris de polissage par immersion dans un bain à ultra-sons rempli d'éthanol. Pour l'imagerie FIB/MEB, ce mode de préparation suffit : l'échantillon doit simplement être rendu conducteur électriquement, par dépôt de carbone et de platine à sa surface, relié au support en aluminium par un filet de laque d'argent.

Pour l'imagerie MET, les échantillons doivent se laisser traverser par les électrons, et avoir une épaisseur de l'ordre de 90nm ou moins. Pour cela, l'échantillon imprégné de PMMA est découpé à une épaisseur d'environ 1mm par scie diamantée, et poli à la main jusqu'à atteindre une épaisseur de moins de 30 μm . Il est ensuite collé et pris en sandwich entre deux grilles de cuivre de 3mm de diamètre, afin de rester bien plan pendant l'amincissement ionique. Celui-ci est effectué dans un appareil Gatan Duomill, en plaçant l'échantillon sur un porte-échantillon refroidi à l'azote liquide. La fin de l'amincissement ionique est contrôlée au microscope optique : la transparence électronique est obtenue dès que des franges d'interférences apparaissent à l'observation. Enfin, la surface de l'échantillon est recouverte d'un dépôt mince de carbone pour une conduction électrique appropriée : un appareil spécifique, utilisant une pompe à faible débit, est utilisé pour éviter l'aspiration de l'échantillon pendant la mise sous vide (préalable au dépôt de carbone).

4.2.1.3 Sonde Ionique Focalisée / Microscopie Electronique à Balayage (FIB/MEB)

Le FIB/MEB utilisé dans cette thèse est localisé sur le campus de l'Université Lille 1 (IEMN, UMR CNRS 8520) et manipulé par D. Troadec (ingénieur CNRS). Il est employé ici comme décrit au Chapitre 1, voir figure 1.32 : à partir de la surface de l'échantillon, un trou en forme de U est réalisé, pour isoler un

volume de matière cubique, qui est observé par le faisceau électronique, puis découpé à une épaisseur de 10 à 50nm (épaisseur constante pour une série d'images, mais variable d'une série d'images à l'autre). Ce processus est répété plusieurs centaines de fois, jusqu'à l'obtention d'une série (« stack ») d'images bidimensionnelles, en niveaux de gris, de l'argilite, voir figure 4.2.

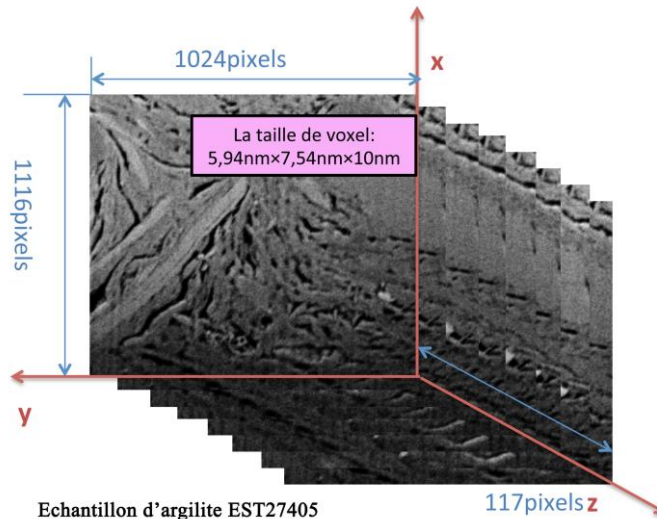


Figure 4.2 Exemple de série d'images (image stack) brutes données par le FIB/MEB de l'IEMN (Lille) pour l'échantillon d'argilite EST27405

4.2.1.4 Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Deux microscopes différents ont été utilisés pour l'observation MET. Il s'agit soit d'un MET Philips CM30 avec une cathode en LaB6 (hexaborure de lanthane), utilisé avec une tension d'accélération de 300 kV et une intensité de courant limité à environ 1-1,5 μA , soit d'un MET FEI Tecnai G2 20 double. Le Tecnai MET est aussi utilisé avec une cathode en LaB6, mais à une tension d'accélération de 200 kV et une intensité de courant limité à 1,7 μA , afin de limiter les dommages du faisceau d'électrons sur l'échantillon.

Dans les deux cas, les images MET sont réalisées en champ clair et numérisées en direct au format 8 bits avec une caméra CCD, à une taille de 2048x2048 pixels carrés (CM30) ou 4008x2672 pixels carrés (Tecnai). Le temps d'exposition est limité à 2 secs, afin d'éviter les dommages de l'échantillon sous le faisceau d'électrons. Deux types de support d'échantillon ont été utilisés : l'un refroidi à l'azote liquide et l'autre à température ambiante (porte-échantillon standard). Le porte-échantillon refroidi à l'azote liquide fonctionne à -160/-170 °C à l'intérieur des deux MET disponibles, pendant au moins 3 à 4 heures. En refroidissant l'échantillon, ce support permet une meilleure stabilité de celui-ci sous le faisceau d'électrons, et des images de haute résolution allant jusqu'à 700k ont été acquises. En raison de sa résolution de pointe, le MET fournit des informations sur la microstructure jusqu'à moins de 1nm, ce qui est significativement plus faible qu'avec le FIB/MEB, voir tableau 4.2. Le MET permet de visualiser les feuillets argileux et les espaces entre ces feuillets, alors que le FIB/MEB montre les pores et les minéraux solides jusqu'à 10-20nm de résolution.

4.2.2 Méthodes numériques pour le traitement des images FIB/MEB

Tous les traitements des images individuelles (en 2D) sont faits avec le logiciel gratuit de traitement et d'analyses d'images ImageJ (disponible à l'adresse : <http://imagej.nih.gov/ij/>), complété pour les

analyses en 3D par le logiciel Amira (développé et vendu par le fabricant américain des FIB/MEB et des MET FEI, voir <http://www.vsg3d.com/amira/overview>). Quand cela s'est révélé nécessaire, des programmes en langage Fortran ont été développés entièrement par Y. Song (analyse des distributions de taille de pores, calcul des longueurs des chemins de passage de fluide, etc.).

4.2.2.1 Méthodes de segmentation

Avant tout traitement d'images, celles-ci sont redimensionnées afin de tenir compte de l'angle de 52° entre le faisceau électronique et la surface de l'échantillon. En pratique, on modifie la hauteur y de toutes les images en même temps : à partir de 1024×884 pixels², on passe à 1024×1122 pixels², en utilisant que $884/\sin 52^\circ = 1122$ pixels. La procédure de traitement des images qui suit est utilisée par différents auteurs et en particulier Keller et al. (2013) sur l'argile à Opalinus observée au FIB/MEB.

Les séries d'images obtenues par FIB/MEB sont constituées d'images supposées parallèles les unes aux autres. Par contre, du fait de la progression de la découpe et de l'observation, elles sont généralement décalées en x et y . De ce fait, les images sont alignées au moyen de l'algorithme (*plugin*) « Stackreg » du logiciel gratuit d'analyses et de traitement d'images ImageJ. L'alignement est vérifié en observant les images dans des plans (x,z) et (y,z) (*plugin* « Reslice ») : l'absence de distorsion entre les images est le critère décidant du bon alignement, voir figure 4.3.

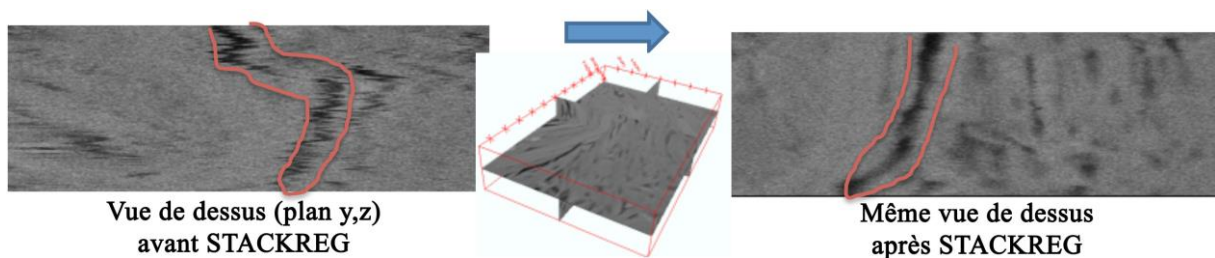


Figure 4.3 Procédure d'alignement et vérification de celui-ci sur la série d'images complète.

Une fois l'alignement réalisé, la zone maximale de chevauchement de la série d'images est déterminée (Holzer et coll., 2004), voir figure 4.4.

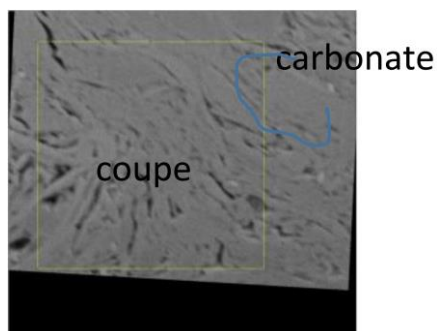


Figure 4.4 Détermination de la zone maximale de chevauchement des images après alignement (cadre jaune) : certaines images alignées sortent du volume (X,Y,Z) avant alignement (zones en noir)

Deux effets parasites existent sur les images, qui sont enlevés par un filtrage standard : il s'agit de l'effet d'ombrage et de l'effet rideau, voir Figures 4.5. L'effet d'ombrage est causé par la matière située sur les côtés de l'image (elle cause une ombre d'autant plus importante qu'on est en fond du trou en U). L'effet rideau est un effet parasite dû aux irrégularités du dépôt platine en surface de l'échantillon

(générées par la découpe au faisceau d'ions) (Volckert et al. 2007). L'effet d'ombrage est ôté avec le filtre « background » d'ImageJ, et l'effet rideau par l'utilisation conjointe de la transformée de Fourier rapide (Fast Fourier Transform FFT) et d'un masque des bandes parasites, directement visibles dans l'espace de Fourier.



Figure 4.5 Enlèvement de l'effet d'ombrage qui existe dans le bas des images : à gauche, avant filtrage, et à droite, la même image est représentée après filtrage de l'effet d'ombrage. Ce filtrage est réalisé sur les images brutes (non binarisées), mais la visualisation de l'effet du filtre est meilleure sur les images binarisées.

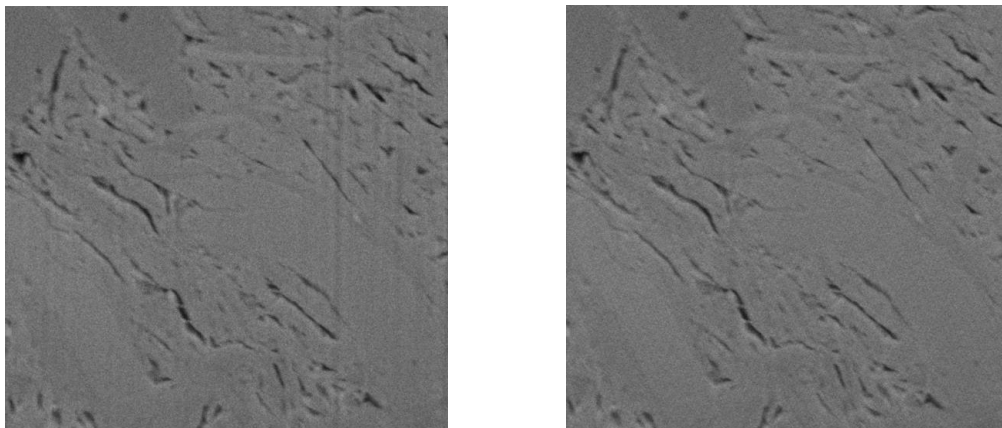


Figure 4.6 Enlèvement de l'effet rideau d'une image (il s'agit des bandes verticales plus sombres et uniformes) par filtrage par transformée de Fourier rapide (Fast Fourier Transform FFT) : image brute (à gauche) et filtrée (à droite).

Le filtre « médian 3D » est utilisé pour éliminer le bruit « poivre et sel », très localisé sur les images : pour chaque pixel, il remplace sa valeur par la moyenne de tous ses voisins situés à une distance donnée, choisi par l'utilisateur. Nous l'avons choisie à 1,5 pixels pour toutes les images traitées, voir figure 4.7. Jusque là, l'objectif est d'ôter un minimum d'information des images brutes, tout en rendant la segmentation (ou binarisation) possible sans parasitage (par les effets d'ombrage ou rideau ou poivre et sel).

123	125	126	130	140
122	124	126	127	135
118	120	150	125	134
119	115	119	123	133
111	116	110	120	130

Neighborhood values:
115, 119, 120, 123, 124,
125, 126, 127, 150

Median value: 124

Figure 4.7 Illustration du filtre « median 3D » d'Image J.

Enfin, les histogrammes de niveaux de gris de toutes les images sont normalisés par l'outil « histogram equalization », qui permet de faire passer chaque histogramme sur l'ensemble de la gamme s'étendant de 0 (blanc) à 255 (noir). Cette procédure a également pour effet d'améliorer le contraste des images.

La segmentation des images entre les pores (en gris très sombre à noir) et le reste de l'image (en gris plus clair) est ensuite réalisée. Nous avons testé l'ensemble des algorithmes disponibles sur ImageJ. En effet, il existe de nombreux algorithmes standards (il y en a 17 disponibles dans ImageJ), aussi la question de l'algorithme adapté se pose. En particulier, Keller et al. (2011, 2013) appliquent la méthode de seuil multi-niveau, qui est basée sur l'algorithme de Otsu, disponible dans ImageJ (Otsu, 1975) ; Houben et al. (2013) identifient les pores et les grains des minéraux solides par un seuillage automatique basé sur une méthode de bassins versants (programmée dans Matlab), qu'a également utilisé Robinet (2008). En première approche, et à la suite de Keller et al. (2011, 2013), nous avons choisi de n'utiliser que l'un des algorithmes déjà programmés et disponibles dans ImageJ.

Afin de sélectionner l'algorithme le plus approprié, la série d'images d'EST26095-2 a été segmentée par les 17 algorithmes disponibles dans ImageJ. Les algorithmes donnant des résultats visuellement acceptables (i.e. pas entièrement noirs ou entièrement blancs) sont Isodata, Ostu et Yen : les résultats (figure 4.8) montrent que l'algorithme de Yen et al. (1995) permet la meilleure segmentation pores/solides en comparant visuellement avec l'image originale.

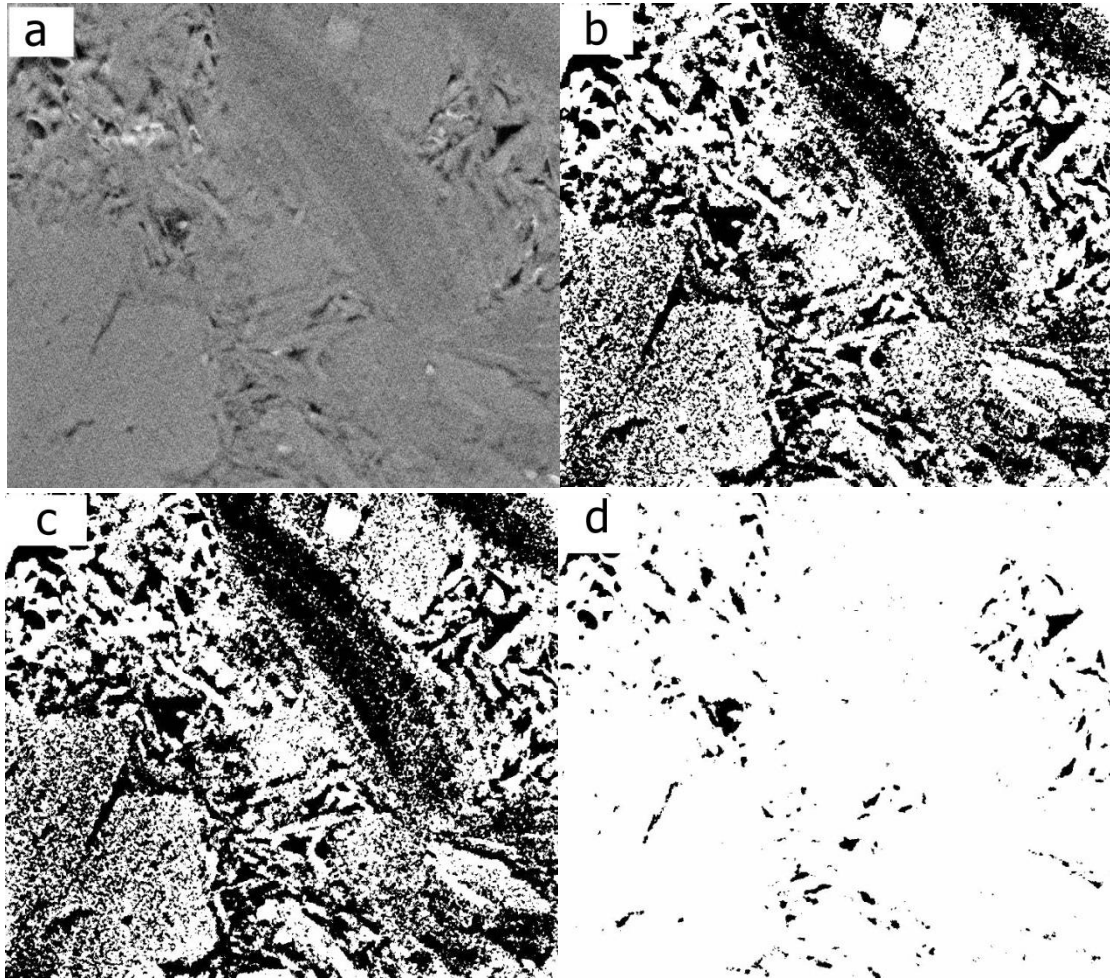


Figure 4.8 Méthodes de seuillage (binarisation) appliquées à une image de l'échantillon EST26095-2. a) l'image en niveaux de gris d'origine. b) la méthode Isodata. c) la méthode Otsu. d) la méthode Yen.

4.2.2.2 Choix d'une surface élémentaire représentative (*Representative Elementary Area* ou REA) et un volume élémentaire représentatif (*Representative Elementary Volume* ou REV)

Notre objectif à terme est de pouvoir prédire les propriétés de transfert de fluide à l'échelle macroscopique à partir d'une microstructure réelle de l'argilite de Bure. Pour cela, nous devons nous assurer de la représentativité des images, et du réseau poreux, déterminés par l'imagerie FIB/MEB et par l'imagerie MET.

Hill (1963) définit le volume élémentaire représentatif VER (respectivement de la surface élémentaire représentative SER) comme le plus petit volume (respectivement la plus petite surface) sur lequel une mesure peut être faite, et dont la valeur soit représentative de l'ensemble. Dans le contexte de la Mécanique, de la Thermique ou de l'Hydrodynamique des Milieux Continus, l'existence d'un VER (ou d'une SER) est un préalable indispensable.

Pour un matériau périodique, on choisit généralement la cellule périodique unitaire (qui peut ne pas être unique), mais le choix du VER pour un matériau non périodique (comme l'argilite de Bure) est plus complexe. Une possibilité est de prendre un volume correspondant à au moins trois fois la taille du plus gros grain solide du matériau (Scherer et al. 2007). A contrario, lorsqu'on considère des volumes

plus petits que le VER (ou des surfaces plus petites que la SER), aucune propriété représentative du matériau (à l'échelle considérée) ne peut être définie.

Pour l'argilite de Bure, le volume observé par micro-tomographie par Robinet (2008) est considéré comme représentatif de l'échelle macroscopique : il fait 180 microns de côté et comprend plusieurs dizaines de grains de carbonates et de tecto-silicates, voir figures 1.2 et 1.33 (Chapitre 1).

Parmi les minéraux solides de l'argilite du COx, les minéraux argileux sont les plus poreux et sont réputés contenir la majeure partie du volume de pores (Yven et al. 2007). A partir des images de micro-tomographie de Robinet (2008) (résolution de 0,7 μm), nous avons calculé un diamètre moyen des grains de la matrice argileuse, en recherchant les dimensions moyennes des plus grandes sphères entièrement incluses dans cette matrice : ce diamètre est compris dans une plage de 1-6 μm . En parallèle, la taille des quatre échantillons d'argilite de Bure observés au FIB/MEB sont de l'ordre de 6 μm , voir tableau 4.1. Ainsi, alors que peu de grains de carbonates ou de tectosilicates sont observés sur nos échantillons FIB/MEB de quelques microns de côté (ceci rend nos échantillons non représentatifs de l'échelle macroscopique), ils sont considérés comme représentatifs de l'échelle de la matrice argileuse, de taille caractéristique de l'ordre de 6 microns.

Une analyse du VER et de la SER est proposée directement à partir des images FIB/MEB, à la suite de différents auteurs (Kameda et al., 2006, Houben et al., 2013, Klaver et al., 2012).

Une définition classique de la SER (nommée Representative Elementary Area 1 ou REA1 ici) est basée sur la méthode de comptage à la boîte (Kameda et al., 2006, Houben et al., 2013, Klaver et al., 2012). Il s'agit d'englober les images segmentées avec une boîte carrée d'analyse de plus en plus grande, et de compter la porosité à l'intérieur de la boîte ; la position initiale de la boîte est supposée fixe. Ce processus est répété avec différents points centraux de départ pour la boîte, jusqu'à ce que la mesure de porosité devienne stable dans une gamme suffisamment étendue de dimensions de la boîte : la plus petite taille de boîte à partir de laquelle la porosité devient stable est alors la valeur retenue pour le REA1. Cette taille est alors considérée comme le SER minimum des séries d'images FIB/MEB pour l'échelle de la matrice argileuse. Cependant, pour une boîte de taille donnée, la porosité peut varier significativement en fonction du point de départ choisi. Lorsque de nombreux points de départ sont choisis, la mise en oeuvre du processus (par répétition) est très longue.

Ainsi, comme proposé dans (Robinet 2008), nous proposons une méthode qui permet de mesurer la porosité de toutes les boîtes possibles de taille donnée, et qui fournit la valeur moyenne et l'écart-type (StdDev) de cette mesure. Le SER des séries d'images FIB/MEB est détecté avec une meilleure précision. Le procédé donnant REA2 est le suivant : sur les images binaires, les valeurs de niveau de gris des pixels correspondant aux pores sont mises à 100, alors que les autres sont mises à 0. En conséquence, la valeur moyenne de niveau de gris de tous les pixels est égale à la porosité, exprimée en pourcentage. En effet, pour une image de $n \times n$ pixels² comportant p pixels noirs (pores), ceux-ci sont mis à un niveau de gris de 100 chacun, et le niveau de gris moyen de l'image est $(p \times 100 / n^2)$. C'est bien la porosité définie en 2D comme la surface des pores divisée par la surface de l'image : (p/n^2) , mais directement exprimée en pourcentage.

Afin de procéder de façon automatique, le filtre « Mean » permet de remplacer une valeur de pixel par la valeur moyenne de tous les pixels voisins (y compris lui-même) dans une boîte carrée de taille donnée (d) : cette valeur est égale à la porosité dans la boîte (zone) considérée, exprimée en

pourcentage. Dans l'image obtenue par le filtre « Mean » à taille d donnée, chaque valeur de niveau de gris représente ainsi la porosité de la zone ; pour l'image complète, la valeur moyenne et l'écart-type de la valeur de gris (porosité) sont donnés par l'outil statistique « Histogram » d'ImageJ. Le processus est répété pour différentes tailles (d) variant de 1 à la taille maximale de la zone analysée. Ainsi, on obtient la porosité moyenne sur la surface de l'image et l'écart-type associé à la taille de la sous-zone considérée. En 3D, le VER est obtenu par un traitement similaire en modifiant l'outil de filtrage « Mean » en « Mean 3D » à partir de chaque série d'images segmentées (Ollion et al., 2013).

4.2.2.3 Distribution de taille de pores (Pore Size Distribution PSD) discrète et PSD continue

Afin d'extraire des informations sur la distribution de taille des pores des images 2D segmentées, les parties en noir sont considérées comme des individus distincts, de formes diverses et complexes qui sont assimilées à des disques : pour cela, chaque pore est remplacé par un disque de même surface et de diamètre $2R$, voir figure 4.9.

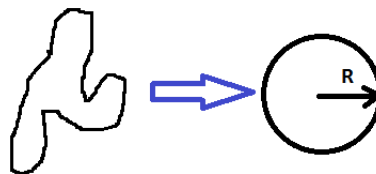


Figure 4.9 Méthode de détermination d'une distribution de taille de pores à partir d'un modèle de disques de diamètre variable, sur chaque image 2D segmentée obtenue au FIB/MEB : chaque pore complexe est représenté par un disque de même surface et de diamètre $2R$.

Alors, tous les disques obtenus sont classés par ordre croissant, et l'histogramme des surfaces de pores en fonction du diamètre est considéré comme la distribution de taille de pores (PSD). Cette méthode donne une PSD discrète (Discrete Pore Size Distribution ou DPSD) (Münch et Holzer, 2008). Des analyses similaires peuvent être trouvées dans plusieurs articles (Scrivener, 2004, Abell et al., 1999, Willis et al., 1998). De même, en 3D, un réseau de pores est reconstruit comme un ensemble d'objets distincts de volume variable et de forme complexe, qui sont remplacés par des sphères de même volume. Il suffit de déterminer la distribution des volumes sur chaque intervalle de diamètre de pores, dans une gamme donnée.

Au contraire de la PSD discrète, la PSD continue (Continuous Pore Size Distribution CPSD) considère chaque pore comme un continuum possédant sa PSD. En clair, la CPSD simule le processus d'intrusion de mercure de la porosimétrie au mercure (PIM), en utilisant le réseau de pores réels. Dans la PIM, l'échantillon est envahi par le mercure depuis la frontière jusqu'au centre, et des pores de plus en plus petits sont envahis avec une pression de mercure croissante. La CPSD est déduite de l'étape où l'on fait croître la pression et où l'on détermine, à chaque palier de pression (associé à un diamètre de pore *via*, si besoin, la loi de Laplace) avec le volume envahi correspondant. Cependant, avec ce procédé, le volume situé à l'arrière de la « gorge » des pores est associé au seul volume de la taille de « gorge » : le volume de plus grand diamètre est sous-estimé, en raison de l'effet « bouteille d'encre » (Münch et Holzer, 2008). En réalité, le processus d'intrusion simulé commence à partir du centre du volume (ou de la zone 2D) avec le diamètre maximal ; au fur et à mesure, on prend un diamètre de plus en plus petit, et un volume de pores correspondant à un rayon de plus en plus petit est rempli (voir un exemple à la figure 4.10) (Münch et Holzer, 2008, Holzer et al., 2010). Ensuite, la PSD continue est décrite comme

étant la relation entre le volume rempli par les pores et le diamètre de pores considéré. La taille des pores est quantifiée par la distance euclidienne à la frontière la plus proche du volume (ou de la surface) du pore complexe réel. Ceci assure que le remplissage des pores s'effectue sans l'influence des gorges de pores. Les CPSD des images 2D et 3D sont calculées par le logiciel de Münch et Holzer (2008), qui est disponible gratuitement à l'adresse <ftp://ftp.empa.ch/pub/empa/outgoing/BeatsRamsch/PSDsoftware/>. En pratique, la méthode de CPSD qui a été appliquée à la fois à des images 2D et 3D donne des résultats extrêmement similaires (Münch et Holzer, 2008, Holzer et al., 2010).

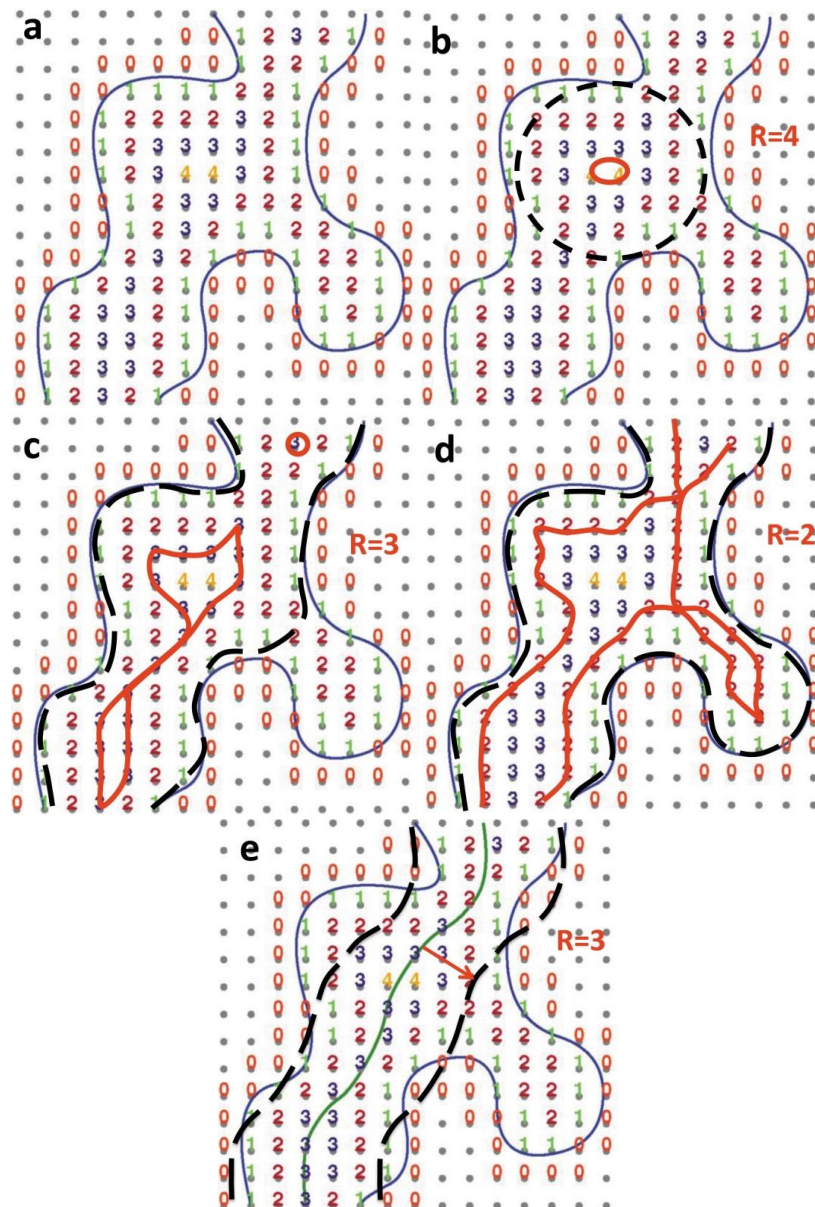


Figure 4.10 Un exemple de détermination de la PSD 2D continue (sous-figures b, c et d) et de la PSD 2D mesurée à partir du squelette du réseau poreux (sous-figure e). a) La distance euclidienne d est calculée (ici entre 0 et 4) pour chaque pixel situé à l'intérieur de la surface du pore complexe réel. b) En partant des pixels dont la distance euclidienne est maximale ($d = 4$, ligne rouge), une dilatation de rayon $r = 4$ (valeur maximale des pixels intérieurs à la ligne noire pointillée) est exécutée, sans envahir la partie non poreuse, et la surface intérieure à la ligne pointillée noire (pas nécessairement ronde) est

considérée comme étant la surface des pores de rayon $r \geq 4$. c) et d) Ensuite, le rayon de dilatation diminue à une valeur de 3, puis de 2 avec une plus grande surface envahie par le processus de dilatation. Les surfaces pour $r \geq 3$ et $r \geq 2$ sont ainsi obtenues. La CPSD est décrite comme une distribution de surfaces croissantes en fonction du rayon r . e) Le pore complexe est aminci par un algorithme de squelettisation (ligne verte) et la dilatation est effectuée : on obtient un rayon de 3 (ligne pointillée noire), qui est la valeur moyenne des distances euclidiennes par rapport au squelette.

4.2.2.4 Forme et orientation des pores à partir des images 2D

La forme et l'orientation des pores complexes des images 2D peuvent être obtenues en assimilant les pores individuels à des ellipses, plutôt qu'à des disques, voir figure 4.11.

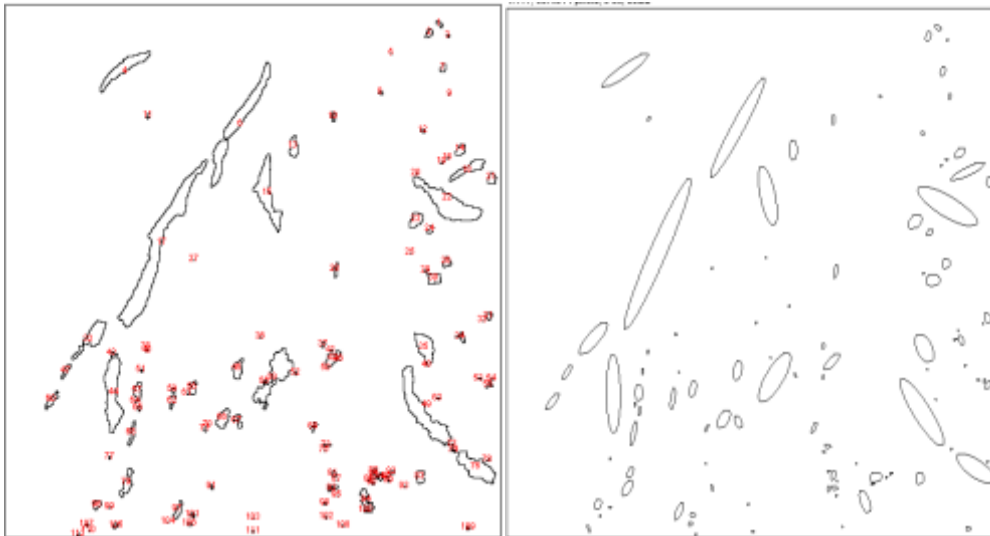


Figure 4.11 Modélisation du réseau poreux 2D (image de gauche) par des ellipses de taille d'orientation variable (image de droite).

Comme dans la méthode donnant la distribution de taille de pores discrète (DPSD), cette modélisation conserve la surface des pores, et sélectionne l'orientation de l'ellipse qui s'ajuste au mieux avec la forme originale de pores. Le paramètre d'élongation est défini comme le rapport (c/a) entre la longueur du petit axe c et celle du grand axe a ; l'orientation de l'ellipse correspond à la direction du grand axe.

4.2.2.5 Obtention d'un réseau poreux 3D

Chaque série d'images FIB/MEB segmentée est ensuite utilisée pour reconstruire un réseau poreux en 3D, au moyen du logiciel Amira. Celui-ci dispose d'outils standards qui permettent la construction d'une surface, qui délimite le volume des portions en noir (les pores) de la série d'images considérée. Concrètement, l'outil « Voltex » du logiciel Amira permet de définir le volume des pores (parties en noir de la série d'images) comme un seul objet 3D ; les surfaces de cet objet 3D sont générées comme un objet distinct du volume par l'outil « Surfacegen ». Volume et surface 3D ne servent qu'à la visualisation, pas aux calculs ultérieurs, qui se font directement par Amira sur chaque série d'images.

4.2.2.6 Méthodes de squelettisation du réseau poreux

Deux méthodes de squelettisation (Auto-skeleton et Centreline-tree), sont mises en œuvre au moyen du logiciel Amira, et appliquées directement aux séries d'images FIB/MEB segmentées, voir figure 4.12. Elles travaillent directement sur le volume des portions en noir (voxels du volume poreux).

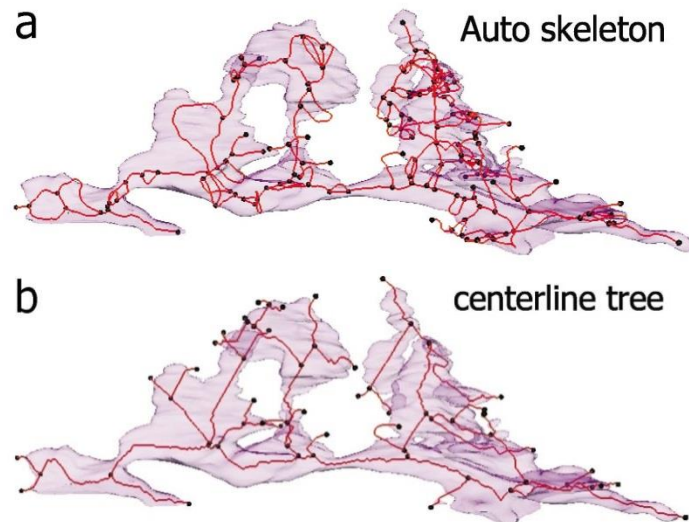


Figure 4.12 Chaque portion distincte du volume des pores reconstruit en 3D est squelettisée par l'une ou l'autre des deux méthodes: a) Auto-skeleton, ou b) Centreline-tree.

A partir de l'espace poreux 3D, l'algorithme Auto-skeleton extrait une ligne régulière et médiane (mesurée par la distance euclidienne), similaire à un ensemble de structures filamenteuses. Il calcule l'axe médian aux voxels du réseau de pores, défini comme un ensemble fin (d'épaisseur 1 voxel) et centré par rapport aux voxels de départ (Fouard 2008). Les lignes centrales sont nommées branches du squelette (du réseau des pores). Elles sont constituées de nœuds et de segments (entre deux nœuds), qui sont tous identifiés et numérotés automatiquement par Amira. Chaque segment est défini comme connectant seulement deux nœuds, et les nœuds sont soit des jonctions (reliant au moins trois segments), soit des sommets (relié à un seul segment, en bout de squelette). Un chemin est un ensemble de segments successifs, qui parcourt le squelette depuis une face du volume des images jusqu'à une autre. De plus, tous les nœuds sont numérotés avec des coordonnées, et tous les segments sont référencés avec les numéros des nœuds associés, la longueur du segment et le rayon moyen défini le long du segment, et grâce auxquels lequel la PSD et la tortuosité des chemins peuvent être obtenues.

De même qu'Auto-skeleton, l'algorithme Centreline-tree détermine la ligne régulière et centrale du volume (en voxels) du réseau poreux ; cependant, l'algorithme Centreline-tree exige une topologie en arbre, et élimine les boucles du squelette (Sato et al., 2000), voir figure 4.12. Lorsque des boucles existent (comme à la suite de l'application de l'algorithme Auto-Skeleton), certaines connectivités sont ignorées, de façon que la topologie en arbre (sans bouclage) soit préservée. Le squelette arborescent simplifie la topologie de l'espace poreux, et les boucles ne contribuent pas de façon significative au transport ou à la migration de fluide. C'est pourquoi, dans ce qui suit, nous avons choisi l'algorithme Centreline-tree pour l'analyse de la géométrie du réseau poreux : c'est le choix qui est également fait par Keller et al. (2011). Comme à la suite de l'algorithme Auto-skeleton, toutes les informations sur les segments (numéro, longueur, nœuds associés, etc.) et sur les nœuds (numéro et coordonnées) sont fournies par le logiciel AMIRA.

Pour le squelette obtenu par Centreline-tree, nous considérons un chemin de passage (ou chemin de pores) comme une route, qui s'étend d'un sommet (le nœud qui relie un seul segment) à un autre (par exemple, L15 sur la figure 4.13a) et qui indique le passage possible du fluide liquide ou gazeux (Keller et al., 2011). La longueur de ce chemin est obtenue accumulant les longueurs des segments parcourus d'une extrémité à l'autre de l'échantillon (figure 4.13a), par exemple :

$$L_{15}=L_{12} + L_{23} + L_{35} \quad (4.1)$$

Alors, la longueur euclidienne est calculée : elle est définie comme la longueur du chemin direct entre les noeuds extrêmes $|N_{15}|$, et l'orientation du chemin est calculée à partir des coordonnées des deux nœuds situés aux extrémités (Keller et al., 2011) par le vecteur suivant :

$$\vec{\theta}_{15} = \vec{N}_{15}/|\vec{N}_{15}| \quad (4.2)$$

De même, la tortuosité du chemin peut être obtenue par la longueur réelle du chemin divisé par la longueur euclidienne (Keller et al., 2011) :

$$\tau_{15} = \vec{L}_{15}/|\vec{N}_{15}| \quad (4.3)$$

Ces calculs sont appliqués (par un programme Fortran développé dans le cadre de cette thèse par Y. Song) pour détecter l'ensemble des chemins possibles. Pour cela, on se base sur l'algorithme de pré-définition (« pre-order ») appliqué à la traversée de l'arbre. En détail, un sommet potentiel est considéré comme la racine de l'arbre du réseau des pores : tous les chemins qui relient ce vertex aux autres sont détectés et enregistrés (par exemple, la longueur de chemin et les segments composés). Ensuite, le même procédé est appliqué pour tous les sommets potentiels (ou vertex), et on obtient tous les vecteurs définissant les chemins, associés à une orientation, une tortuosité et une longueur de chemin exprimés dans le système de coordonnées global. A titre d'exemple, les différents chemins qui se connectent avec le nœud 1 sont illustrés à la figure 4.13b. Après normalisation (e.g., $\vec{N}_{15}/|\vec{N}_{15}|$), les vecteurs définissant les chemins sont répartis sur la surface d'une sphère unité, voir figure 4.13c. Afin de regrouper tous les vecteurs à la surface de l'hémisphère supérieur de la sphère (et de pouvoir fournir une description bidimensionnelle), toutes les directions de vecteurs orientées dans l'hémisphère inférieur ($z < 0$) sont inversées (i.e., on effectue la symétrie $(x,y,z) \rightarrow (-x,-y,-z)$). Alors, par projection projection azimutale équivalente de Lambert (Keller et al. 2011), tous les vecteurs dont l'extrémité se trouve sur l'hémisphère supérieur sont projetés sur un disque centré au point (1,0,0) (avec un rayon de $\sqrt{2}$) (figure 4.13d). Le disque est divisé en grilles et le nombre de chemins projetés dans chaque grille est noté, et on en déduit la densité d'orientation (nombre de vecteurs en % par pourcent de surface du disque), qui peut être affichée dans le disque (Keller et al., 2011). En outre, les valeurs moyennes de la tortuosité et de la longueur de chemin correspondant dans chaque grille sont aussi mesurés et sont présentés séparément sur la surface du disque, comme dans (Keller et al., 2011).

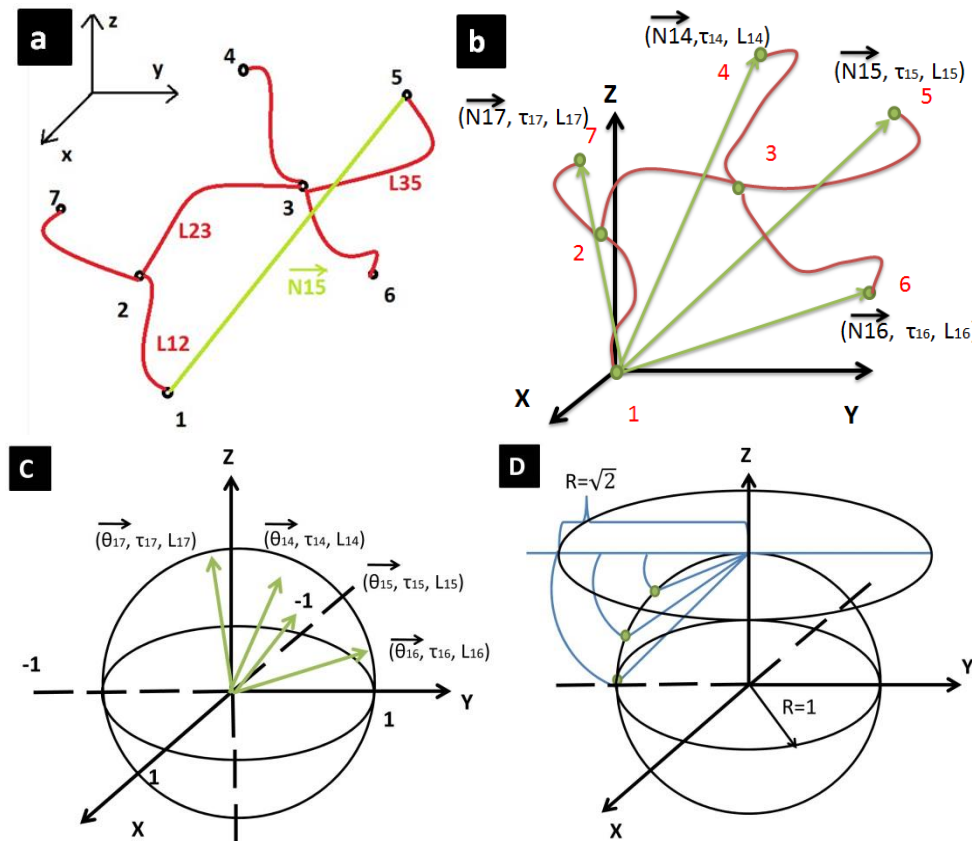


Figure 4.13 Principe de calcul de l'orientation, de la tortuosité et de la longueur des chemins de pores. a) Chaque chemin du squelette analysé se compose des nœuds (points noirs) et des segments (lignes rouges), et va d'une extrémité à l'autre (chemin direct en vert). b) Les vecteurs des chemins de passage possibles, dont la racine est située au nœud 1, sont énumérés dans le système de coordonnées global, avec les propriétés géométriques correspondantes. c) Les vecteurs unitaires des chemins de passage sont répartis sur la surface de la sphère unité. d) Les points qui sont répartis sur la surface de la sphère sont obtenus par projection projection azimutale équivalente de Lambert.

L'inconvénient des deux méthodes de squelettisation utilisées est de sous-estimer le diamètre du réseau de pores, parce que le diamètre de pore affecté à chaque segment est la valeur moyenne de des distances euclidiennes sur le segment (figure 4.12e). En parallèle, certaines portions très tortueuses du volume poreux sont coupées et ignorées, ce qui induit une perte significative du volume des pores évalué (figure 4.12e) (Sato et al., 2000). Il existe de nombreuses autres méthodes de squelettisation, voir Fouard 2005, Prodanovic et al. (2007), qui peuvent induire jusqu'à 50% de perte de volume pour les pores de taille irrégulière.

4.2.3. Méthodes numériques de traitement des images MET

Les images MET sont filtrées au minimum, par le filtre « Median » présent dans ImageJ, puis segmentées avec l'algorithme « Moment » (Tsai, 1985), après comparaison visuelle du résultat donné par les 17 algorithmes disponibles dans ImageJ (méthode similaire à celle appliquée pour les images FIB/MEB).

4.3 Résultats

4.3.1 Observations d'images 2D par FIB/MEB

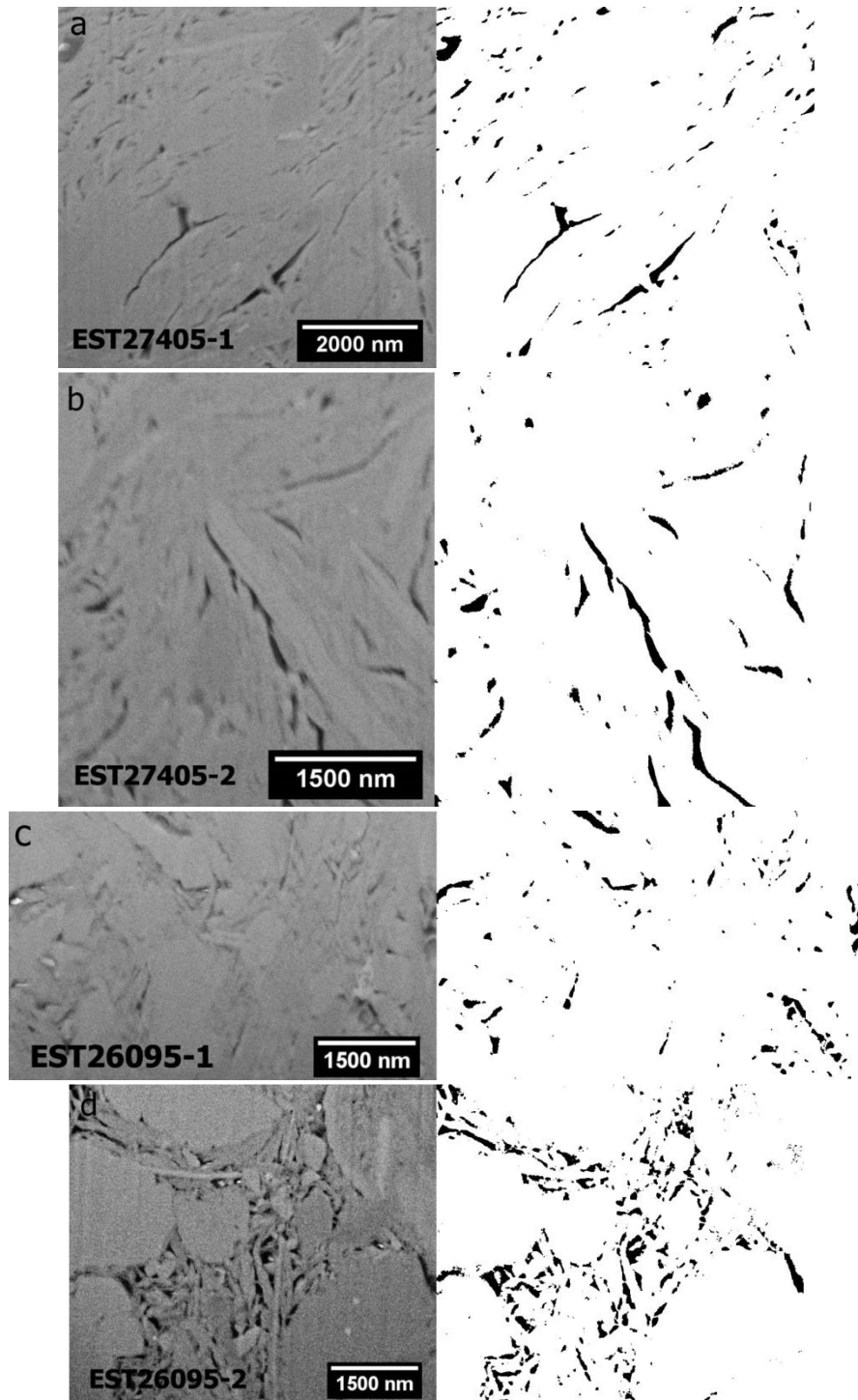


Figure 4.14 Images 2D avant et après segmentation pour chacun des quatre échantillons, qui permettent d'observer les formes et les orientations des pores (cf discussion dans la section 4.3.1.3).

Les séries d'images 2D brutes et leurs images binarisés sont illustrées à la figure 4.14 pour les quatre échantillons. Des pores de grandes dimensions (quelques centaines de nm de long), très orientés avec des bords relativement droits sont généralement observés dans la matrice argileuse, ce qui peut

correspondre à des micro-fissures causées par le séchage (lors de la préparation pour le FIB/MEB). On observe également des pores plus petits (quelques dizaines de nm) dans la matrice argileuse, dont la forme et l'orientation est plus aléatoire que les grands pores.

4.3.1.1 Surface Élémentaire Représentative (SER) de la porosité

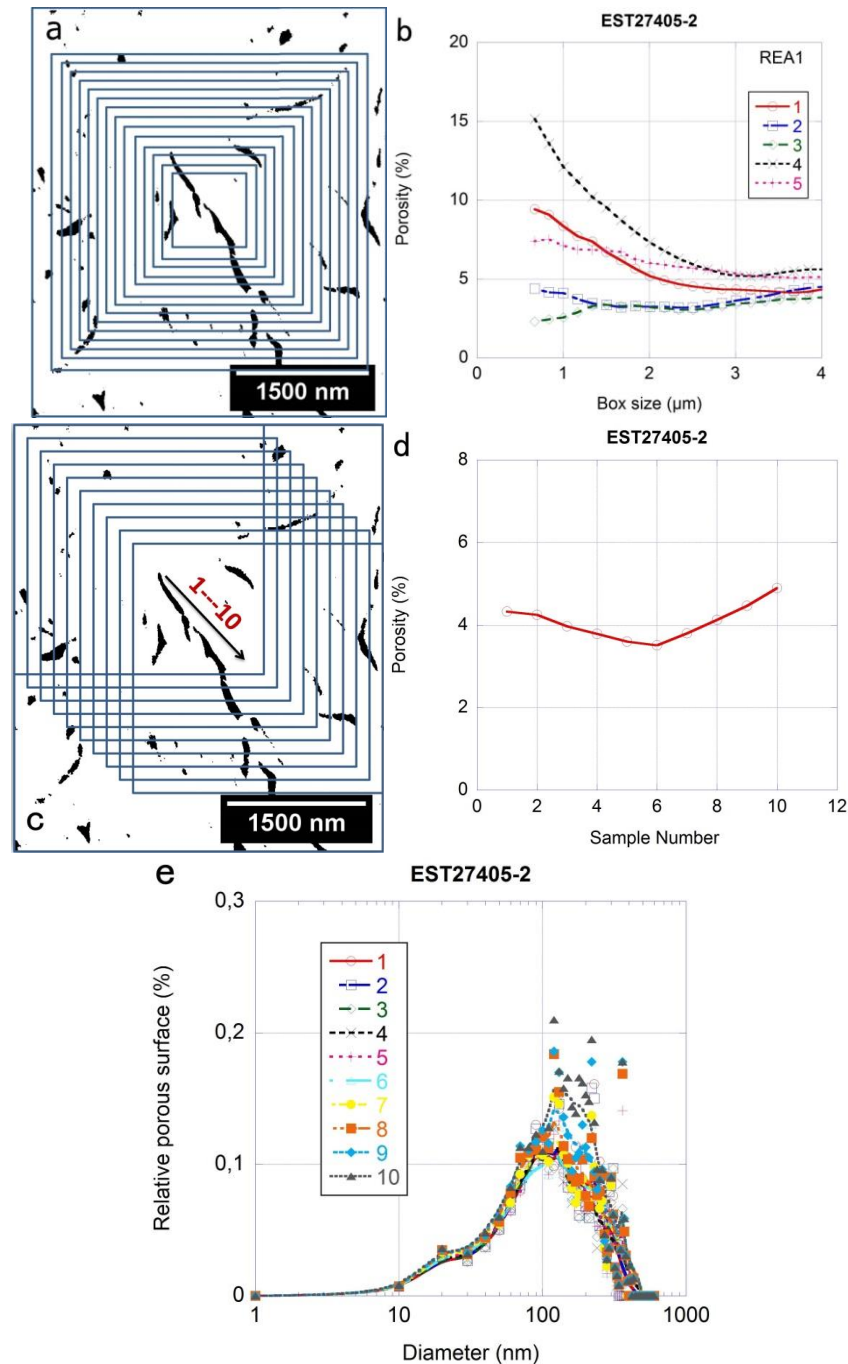


Figure 4.15 Résultats donnant la Surface Élémentaire Représentative REA1 : a) La méthode de comptage par (REA1) est appliquée sur les séries d'images segmentées. b) La variation de la porosité de EST27405-2 est donnée en fonction de la taille de la boîte (méthode REA1). c) La boîte de taille donnée est déplacée dans un plan (x,y) pour évaluer les variations de la porosité par la méthode REA1. d) Variation de la porosité par rapport aux différentes positions représentées en c). e) En relation avec la variation de porosité, les courbes de distribution de taille de pores continues (CPSD) conservent la même forme.

La variation de la porosité de l'échantillon EST27405-2 en fonction de la taille de la boîte avec la méthode REA1 est représentée à la figure 4.15b : la position de la boîte REA1 est répétée avec cinq points de départ différents, ce qui induit des fluctuations de la porosité, qui sont significatives pour des petites tailles de boîte. On constate que pour une taille de boîte supérieure à 3 μm , et pour chaque réalisation considérée indépendamment, la porosité ne varie plus significativement : cette taille est considérée comme la SER de l'échantillon EST27405-2 à l'échelle de sa matrice argileuse. Ce procédé est également appliqué aux autres échantillons, donnant des SER différentes, malgré la résolution similaire des images (tableau 4.1): 4 μm pour EST27405-1, 3 μm pour EST26095-1 et 5 μm pour EST26095-2. On constate qu'une taille unique de SER n'est pas obtenue avec cette méthode, et la valeur de la porosité dépend de façon trop importante de la réalisation choisie (i.e. du point de départ d'augmentation de la taille de boîte, voir figure 4.15b à nouveau).

Afin d'étudier la variation de la distribution de taille de pores (PSD) en fonction de la position de la boîte, une boîte carrée (2,7 μm x 3,4 μm) d'une taille équivalente à la SER (taille de la boîte de 3 μm de côté) est déplacée d'une position 1 à une position 10, pour la série d'images EST27405-2 (figure 4.15c). Pour l'analyse de PSD, les pores situés sur la frontière ne sont pas pris en compte, car leurs surfaces ne sont pas complètes : cela induirait un biais dans le calcul de la PSD. Les porosités et les CPSDs correspondants sont illustrées aux figures 4.6d et 4.6e. Malgré une variation de la porosité de l'ordre de 1%, les courbes de CPSDs gardent une forme similaire, avec un seul pic variant de façon limitée, entre 120-130 nm. Par conséquent, la PSD, qui est moins sensible aux variations de la position de la boîte par rapport à la porosité, est considérée comme étant représentative avec une taille de SER de 3 μm .

Le procédé REA2 n'est pas sensible au point de départ de la position de la boîte d'analyse. Avec cette méthode, la porosité moyenne de l'échantillon EST27405-2 est extrêmement stable en fonction de la taille de boîte : la fluctuation est négligeable (figure 4.16a). Malgré la stabilité de la porosité moyenne, l'écart-type (StdDev), qui représente l'ampleur des variations de cette porosité autour de la moyenne, fluctue significativement, mais diminue progressivement quand la taille de la boîte augmente (figure 4.16a). L'écart type associé est faible : il diminue de 1,09 à 0,84 pour une taille de boîte supérieure à 3 microns, avec une porosité moyenne associée variant entre 4,88% et 4,90%. Les autres échantillons donnent des résultats similaires à EST27405-2. Il reste cependant délicat, à ce stade, de proposer une taille de boîte unique qui corresponde à une SER, indépendamment de l'échantillon considéré. Une autre représentation utile consiste à tracer le rapport entre écart type et porosité moyenne (StdDev/porosité), appelé erreur, en fonction de la taille de la boîte, voir figure 4.16b, et la dérivée de ce paramètre (calculée comme un taux de variation (erreur 2 – erreur 1)/(taille 2 – taille 1)) en fonction de la taille de boîte, et appelé taux de variation de l'erreur, voir figure 4.16c. Celle-ci montre que l'évolution du taux de variation de l'erreur pour les quatre échantillons est similaire, i.e. qu'il s'agit d'un paramètre stable, peu dépendant de l'échantillon considéré. Si l'on tolère une valeur de 0,1 pour le taux de variation de l'erreur, la taille de boîte correspondant à la SER est de l'ordre de 3,0 μm pour tous les échantillons.

On note que cette taille convient dans les plans (X,Y), mais elle est plus importante que l'épaisseur de trois des quatre échantillons suivant Z : il ne sera pas possible d'utiliser cette taille de boîte en 3D (avec 3,0 μm de côté), sauf pour EST26095-1.

En choisissant une taille de la zone d'analyse de 3,0 μm , la porosité des SER pour les quatre échantillons est évaluée à : 2.75% \pm 0,65 % pour EST27405-1 (moyennes sur des plans (X,Y)), 4.90% \pm 1.09 % pour EST27405-2 (parallèlement à (X,Y)), 1.53% \pm 1.37% pour EST26095-1 (suivant (X,Y)) et 6.07% \pm 2.36% pour EST26095-2 (parallèlement à (X,Y)). La porosité a été également mesurée sur les images reconstruites en 2D suivant les plans (X,Z) et (Y,Z) : pour l'échantillon EST26095-1, on obtient 1.70 \pm 1.05 suivant les plans (X,Z) et 1.56 \pm 0.89 suivant les plans (Y,Z). La porosité est donc sur-estimée à partir d'images 2D reconstruites perpendiculairement aux images originales (X,Y).

On constate également des valeurs très faibles de la porosité comparativement aux valeurs obtenues au Chapitre 3 par injection de gaz ou méthode gravimétrique (la porosité γ varie entre 14 et 25%) ; l'écart type de la mesure de porosité à partir des images FIB/MEB est aussi relativement important, puisqu'il représente entre 22 et 80% de la valeur moyenne. Ainsi, chaque échantillon obtenu par FIB/MEB considéré individuellement paraît peu représentatif de la matrice argileuse, si on se base uniquement sur l'évaluation de la porosité et de son écart type en fonction de la taille de la zone d'analyse. D'une part, la recherche d'un réseau poreux connecté, qui n'est pas possible avec la résolution de la micro-tomographie (700nm) impose de descendre d'une échelle : l'échelle immédiatement inférieure, disponible pour construire un réseau poreux 3D réaliste est celle du FIB/MEB. Malheureusement, plus la taille des pores recherchés pour disposer d'un réseau connecté est réduite, plus la taille de la zone analysée diminue. En bref, chercher un réseau poreux connecté pour l'argilite de Bure impose de passer à l'échelle du FIB/MEB au moins, quitte à perdre en représentativité lorsqu'on analyse *un seul* échantillon. L'imagerie FIB/MEB n'a pas pour objectif de fournir une mesure fiable de la porosité de l'argilite de Bure.

D'autre part, et du fait de ce qui vient d'être dit, l'idée de ces travaux est d'utiliser *plusieurs* échantillons (ici, quatre) pour proposer des tendances (valeurs moyenne et écart) sur la géométrie réelle du réseau poreux de la matrice argileuse, et sur la perméabilité associée : dans quelle mesure peut-on reproduire la perméabilité de l'argilite sur la base de quatre parties du réseau poreux à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres ? Les volumes au travers desquels transfèrent effectivement les fluides sont-ils largement (ou non) sous-estimés ? Du point de vue du transfert de fluide seul, aucune information n'existe pour l'argilite de Bure, afin de savoir si l'ensemble de la porosité mesurée (comme au Chapitre 3) contribue ou non à l'advection ou à la diffusion. Ainsi, un réseau poreux fait de quelques chemins de passage de gros diamètre peut suffire à expliquer la majeure partie du transfert, alors que des chemins de dimensions significativement plus faibles, bien qu'existants, peuvent y contribuer dans une bien moins large mesure. Par ailleurs, parler de « résultats statistiquement significatifs » sur la base de quatre volumes analysés est sans doute excessif, mais l'ampleur des variations obtenues sur cette base est déjà une information qui n'est pas disponible à ce jour dans la littérature. Les résultats et analyses qui suivent doivent permettre de répondre à ces questions.

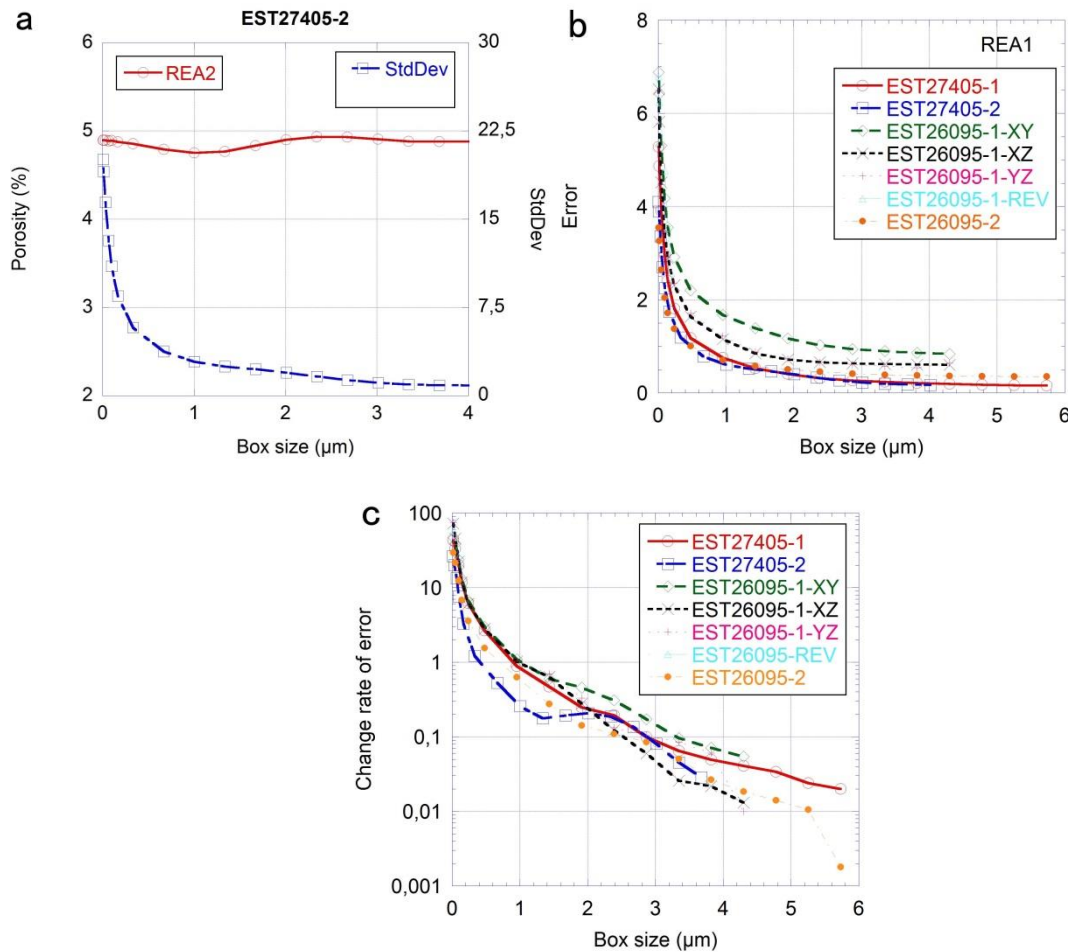


Figure 4.16 Evaluation par la méthode REA2: a) La porosité moyenne et l'écart-type d'EST27405-2 sont tracés en fonction de la taille de la boîte d'analyse. b) Rapport entre écart type et porosité, ou erreur (StdDev/porosité). c) Les quatre échantillons suivent une courbe proches lorsqu'on trace la dérivée (ou taux de variation) de l'erreur, ce qui signifie qu'un seuil de définition commun de la SER peut être déterminé pour toutes les séries d'images.

4.3.1.2 Distribution de taille de pores (DPSD et CPSD) à partir des images segmentées 2D

Les DPSD 2D et les CPSD 2D des quatre échantillons sont illustrés à la figure 4.17.

Les DPSDs sont des courbes en cloche qui ne présentent qu'un pic, avec des diamètres de pores qui varient dans une gamme comprise entre 10 nm et 700 nm : le pic de chaque distribution est proche, et compris entre 120 et 160 nm (tableau 4.3).

En revanche, les courbes de CPSD ont une forme plus complexe, révélant une prise en compte plus fine de la géométrie réelle des pores : les courbes comportent chacune plusieurs maxima locaux (entre 5 et 9), comme dans les distributions obtenues par la PIM ou par adsorption d'azote, voir figures 1.25 et 1.27 (Chapitre 1). Tout d'abord, on constate l'existence d'un maximum local à 20-30nm, qui correspond à des pores d'une taille de 2 pixels seulement : une famille de pores non négligeable existe dans cette gamme de tailles, qui n'est pas mesurée avec une grande précision par le FIB/MEB, puisqu'il a une résolution de l'ordre de 10nm. Cette observation justifie nos observations complémentaires au MET. Par contre, le pic principal (maximum de l'ensemble de la PSD) est très semblable d'un échantillon à l'autre : il vaut 40 ou 60nm (tableau 4.3), que l'échantillon soit imprégné de résine PMMA

(pour limiter sa fissuration) ou non. Cela signifie que l'effet de l'imprégnation au PMMA n'est pas significatif sur la PSD 2D, et qu'il n'est pas, pour ce paramètre, nécessaire de recourir à ce moyen de préparation long et complexe. On constate aussi que la taille de pore au pic est significativement plus faible par la méthode continue CPSD 2D par rapport à la méthode discrète DPSD 2D. En effet, lorsque les pores sont de taille irrégulière (e.g. pour les pores allongés), le diamètre de pores évalué comme un disque de surface équivalente ne représente pas fidèlement la microstructure, et tend à sur-estimer la taille de pores réelle.

Nous avons calculé les DPSD et CPSD suivant les plans (X,Z) et (Y,Z) : de cette façon, on constate une plus grande variabilité de la DPSD par rapport à la CPSD (non montré ici).

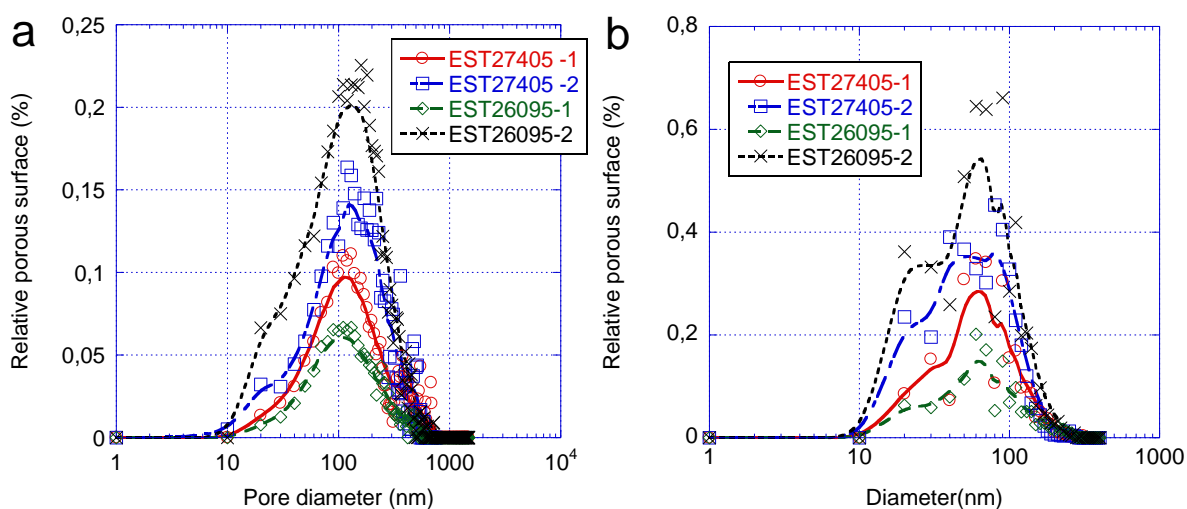


Figure 4.17 (a) PSD discrète 2D (DPSD 2D) et (b) PSD continue 2D (CPSD 2D) des quatre séries d'images de l'argilite de Bure.

Tableau 4.3 Pics des distributions de taille de pores discrètes (DPSD) ou continues (CPSD) ou obtenues après squelettisation (un segment est affecté d'un diamètre de pores qui sert à construire la PSD), pour les quatre échantillons d'argilite de Bure testés (unité: nm). Lorsque plusieurs valeurs sont données par type de PSD et par échantillon, cela signifie que plusieurs pics existent dans la distribution (e.g. figure 4.17b) ; en gras est indiqué le plus grand pic (maximum de l'ensemble de la PSD).

Méthode/Ech.	DPSD 2D	DPSD 3D	CPSD 2D	CPSD 3D	Auto-skeleton	Centerline-tree
EST27405-1	130	20	(30, 60 , 90, 130, 160, 180, 230, 270, 310)	(30, 50 , 70, 90, 110, 210)	(30, 140)	(50, 70, 140)
EST27405-2	120	20	(20, 40 , 80, 210, 250)	(30, 50 , 70, 220)	(50, 70, 120, 140)	(50, 90, 140, 170)
EST26095-1	130	20	(20, 60 , 90, 110, 170, 210, 230)	(20, 60 , 90, 130, 170, 210)	(30, 80)	(40, 80, 110, 140, 170)

			(20, 60 , 90,	(20, 50, 90 ,		
EST26095-2	160	20	110, 130, 160,	130, 170,	(30 , 100)	(40 , 120)
			210, 270)	210)		

4.3.1.3 Forme et orientation des pores des images 2D

Les plus petits pores (<5 pixels), qui sont trop petits pour déterminer une forme et une orientation plausible, sont supprimés de l'analyse par ellipses.

La figure 4.18a montre que les formes des pores varient en fonction de la carotte d'origine des échantillons : les échantillons issus de EST27405s (EST27405-1 et EST27405-2) montrent des pores plus allongés avec un pic à 0,4-0,5, contre 0,5-0,7 pour les échantillons issus de EST26095 (EST26095-1 et EST26095-2). Au contraire, l'orientation des pores montre un écart significatif d'un échantillon à l'autre (figure 4.18b): les pores des échantillons de la carotte EST27405 ont une orientation préférentielle, tandis que les pores des échantillons EST26095 n'en ont pas : leurs pores sont orientés de façon aléatoire. On peut conclure que plus les pores ont une orientation préférentielle, plus ils sont de forme allongée. Comme les plans de sédimentation n'ont pas été repérés avant l'imagerie FIB, nous ne pouvons en déduire de relation avec l'orientation des pores.

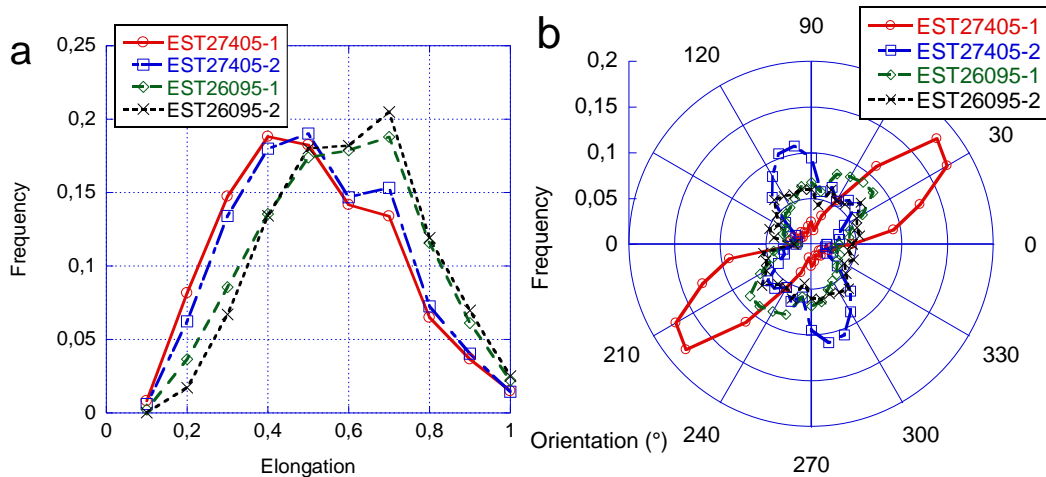


Figure 4.18 Fréquence de (a) forme et (b) d'orientation des pores modélisés en 2D par des ellipses.

4.3.2 Traitement d'images FIB/MEB en 3D

Les volumes 3D des échantillons sont reconstruits à partir des séries d'images 2D brutes ou segmentées, voir figure 4.19.

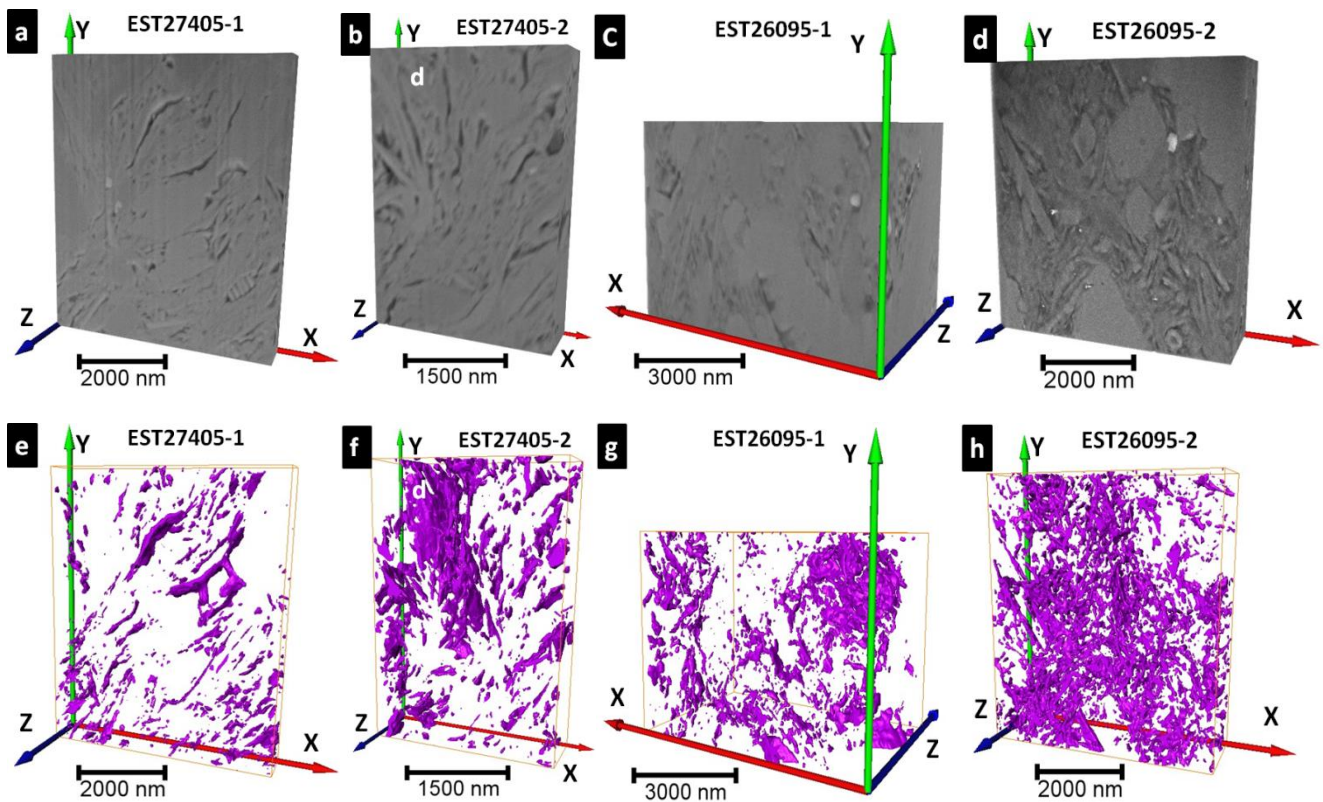


Figure 4.19 Reconstruction 3D des images brutes des échantillons et des volumes poreux (en rose fuschia) des séries d'images segmentées au moyen du logiciel Amira : a) et e) EST27405-1. b) et f) EST27405-2. c) et g) EST26095-1. d) et h)-2 EST26095.

4.3.2.1 VER et porosité

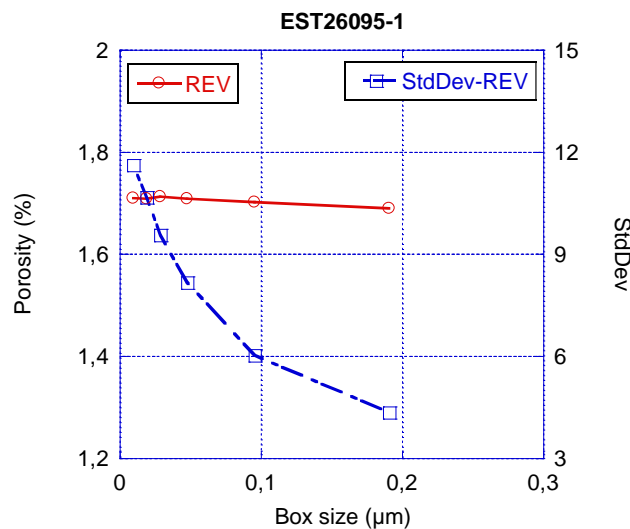


Figure 4.20 Méthode de détermination de la porosité par la méthode de comptage par boîte, appliquée en 3D pour l'échantillon EST26095-1

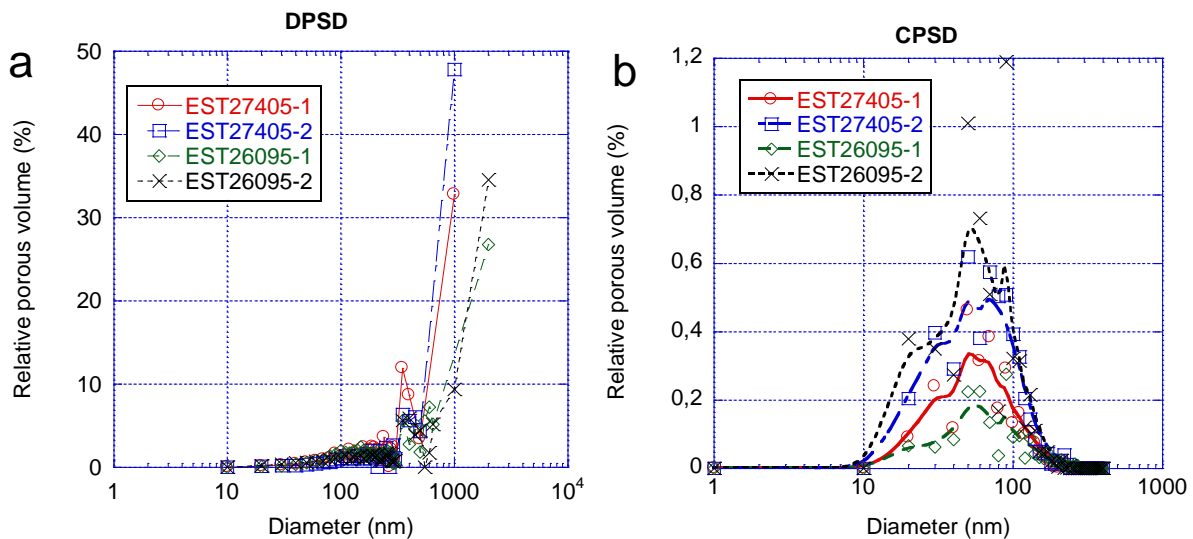
La méthode de détermination du VER (REA2) est appliquée aux images 3D, et la porosité associée est calculée, comme en 2D, mais seulement pour l'échantillon EST26095-1, voir figure 4.20. En effet, c'est le seul échantillon dont l'épaisseur de 4,30 microns est suffisante pour aller jusqu'à des tailles de boîte de plus de 3 µm, qui était la taille de la SER évaluée en 2D. Toutefois, les temps de calculs nécessaires

à l'application de l'outil « 3D median filter » au-delà de $d=0,2 \mu\text{m}$ (qui nécessite déjà 24h de calcul) sont trop importants, et le calcul a été stoppé à $d=0,2 \mu\text{m}$, ce qui est évidemment insuffisant pour la détermination du VER vis-à-vis de la porosité.

Malgré un calcul incomplet, les valeurs évaluées de porosité et écart type suivent des courbes similaires à celles obtenues en 2D pour la SER de l'échantillon EST26095-1 (cf le REA-XY dans la figure 4.16b). En particulier, la porosité moyenne mesurée par le filtre médian 3D varie très peu, avec des valeurs entre 1.69 et 1.70% ; par contre, comme attendu, l'écart type reste élevé à ces tailles de boîtes, avec une valeur minimale (à $d=0,2 \mu\text{m}$) de 4.34%.

La stabilité de la porosité moyenne de l'échantillon EST26095-1 (1.69 - 1.70%), même si l'écart type est élevé du fait d'une taille de boîte limitée, est à rapprocher des valeurs obtenues en 2D avec une taille de boîte de $3 \mu\text{m}$: on obtient $1.53\% \pm 1.37\%$ suivant les images dans le plan (X, Y), $1.70\% \pm 1.05\%$ suivant les plans (X, Z), $1.56\% \pm 0.89\%$ suivant les plans (Y, Z). Au final, nous estimons que les mesures en 2D sont peu différentes de celles obtenues en 3D (en termes de porosité moyenne, en se basant sur l'analyse de l'échantillon EST26095-1), et nous les conservons comme mesures de la porosité des échantillons FIB/MEB.

4.3.2.2 Distributions de tailles de pores DPSD 3D, CPSD 3D et PSD à partir des squelettes 3D



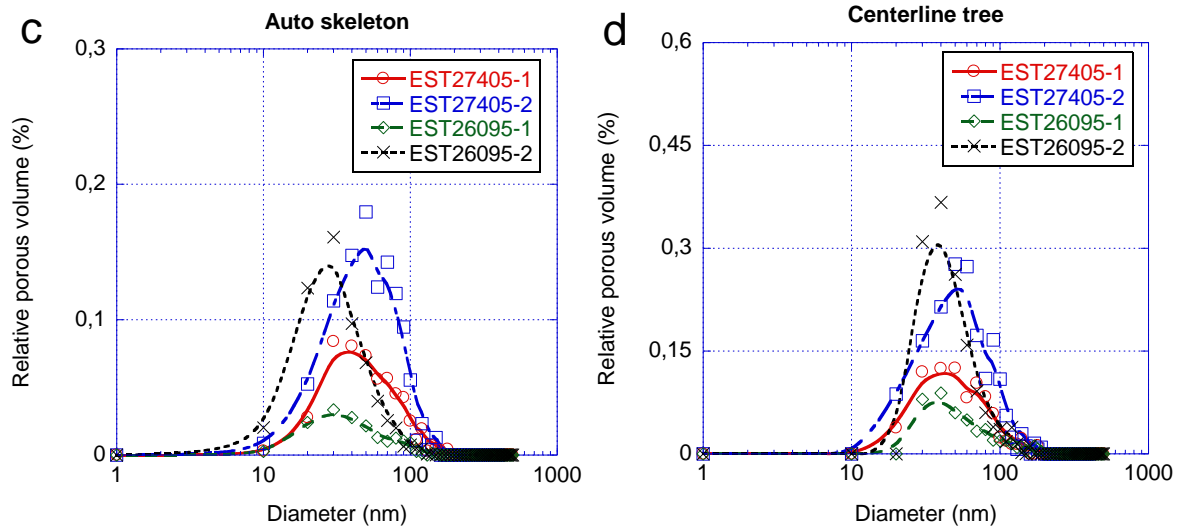


Figure 4.21 Distributions de tailles des pores en 3D. a) La méthode discrète DPSD 3D donne des distributions étalées de de 10 nm à 2000 nm, avec une augmentation significative au-delà de 500nm. b) La méthode continue CPSD 3D donne des courbes similaires à celles de la 2D (Fig. 4.17b), mais les pics sont environ 10 nm plus petits que ceux de la CPSD 2D. c) PSD tirée du squelette calculé par Auto-Skeleton et d) PSD du squelette calculé par Centreline-tree. En raison d'algorithmes différents, les PSD données par les deux squelettisations sont proches, avec une différence de diamètres au pic inférieure à 10 nm.

La DPSD 3D est présentée à la figure 4.21a : on constate l'existence de maxima locaux de la distribution, et une augmentation significative au-delà de 500nm et jusqu'à 2000nm, où les DPSD 3D s'arrêtent du fait que la taille d'échantillon est atteinte. En effet, du fait de la forte connectivité du réseau de pores, les pores les plus grands (représentés par des sphères individuelles) occupent une grande partie du volume total : les sphères de diamètre compris entre 0.5 μm et 1 μm occupent 15% du volume total pour l'échantillon EST27405-1 et 33% pour EST27405-2 ; les sphères de diamètre compris entre 0.65 et 1.5 μm occupent 27% du volume total pour EST26095-1 ; les sphères de diamètre compris entre 1 et 2 μm occupent 18% du volume total pour EST26095-2.

En ce qui concerne la CPSD 3D (figure 4.21b), on observe comme en 2D une courbe qui présente plusieurs maxima locaux, quel que soit l'échantillon. Les diamètres de pores sont dans une gamme comprise entre 10 et seulement 300 nm ; la taille de pores la plus fréquente (plus grand pic de la distribution) est comprise entre 50 et 90nm selon l'échantillon considéré, et sa valeur médiane vaut 50nm, voir tableau 4.3. Les autres maxima locaux des distributions CPSD 3D sont compris entre 30 et 220nm, et certains ont une amplitude proche de celle du maximum global. Une seule taille de pores pour caractériser le réseau poreux de l'argilite paraît donc insuffisante : il faut tenir compte d'un ensemble de tailles de pores d'importance relative similaire. Par rapport à la CPSD 2D, la CPSD 3D donne des pics de taille de pores différents (et généralement plus petits) de 10-30nm, du fait de la présence de pores non-sphériques (Münch et Holzer, 2008, Holzer et al., 2010).

Finalement, la PSD est évaluée en 3D à partir du squelette du réseau poreux donné par Auto-skeleton ou Centerline-tree : les volumes V (segment i) de chaque segment sont cumulés en utilisant le diamètre de pore moyen d_i affecté à chaque segment, associé à sa longueur l_i : $V(\text{segment } i) = l_i * \pi d_i^2/4$, voir figure 4.21c pour Auto-Skeleton et figure 4.21d pour Centreline-tree. Comparativement à la CPSD 3D,

les pics des PSD 3D obtenues à partir des squelettes sont inférieurs ou égaux à ceux de la CPSD 3D (filtre médian 3D) : les tailles au pic varient peu, entre 30 et 50nm pour Auto-skeleton, et entre 40 et 50nm pour Centerline-tree. Les variations du pic d'une méthode de calcul de la PSD à partir des squelettes à l'autre varient de seulement 10 nm : cela peut être provoqué par les différents algorithmes de squelettisation employés. En particulier, Centerline-tree apportant une simplification du squelette obtenu avec Auto-skeleton, il est remarquable que la PSD 3D soit si peu impactée.

Les tailles caractéristiques obtenues en PSD 3D à partir des squelettes sont significativement plus fréquentes que les autres pics locaux (30-50nm), ce qui est caractéristique d'une distribution simplifiée par rapport à la CPSD 3D. Ainsi, les valeurs des tailles de pores au pic à partir des squelettes sont significativement plus faibles (de 20 à 40nm) par rapport aux valeurs obtenues par la CPSD 3D (50-90nm). Lorsqu'on compare plus avant les différentes méthodes de détermination de la PSD, elles sont très proches en terme de pic de la distribution, hormis les méthodes discrètes (DPSD 2D et 3D) qui exigent des hypothèses bien plus restrictives que les autres. Ainsi, la DPSD 3D ne tient pas compte de la connectivité, de la morphologie et de la tortuosité du réseau de pores : elle ne peut pas être représentative du réseau de pores en termes de PSD. Münch et Holzer (2008) suggèrent que la distribution continue (CPSD) de séries d'images FIB/MEB 2D et 3D donne une distribution plus fidèle que la distribution discrète (DPSD), en particulier lorsque le réseau de pores est complexe, tortueuse et irrégulière (roches naturelles).

Les valeurs obtenues par ces méthodes de PSD 3D (30-50nm ou 50-90nm) sont du même ordre que le pic principal de la distribution donnée par la RMN in situ (sur argilite saturée en eau souterraine), qui vaut 15nm, voir figure 1.26 (chapitre 1). Avec la RMN, un second pic à 400nm est également obtenu (à une bien plus faible fréquence), qui peut être attribué à l'endommagement du matériau à proximité du trou de mesure. Un pic similaire (entre 10 et 20nm) est obtenu par PIM lors de l'intrusion de mercure, voir figures 1.10 et 1.25. Lors de la désorption d'azote, un pic à 40nm est également observé, voir figure 1.27. Sachant qu'il s'agit à chaque fois d'argilite issue de localisations différentes dans le massif géologique, il est remarquable de retrouver un pic entre 10 et 90nm toutes méthodes confondues. On verra au MET que ce type de porosité correspond aux espaces inter-particulaires de la matrice argileuse : ce sont des pores « intra-agrégats », voir figure 1.4 pour la définition des différents éléments caractéristiques d'une argile. En conclusion, même si différentes méthodes de détermination de la PSD à partir des images FIB/MEB sont utilisées, elles permettent toutes de trouver un pic entre 10 et 90nm, caractéristique de la matrice argileuse de l'argilite de Bure, et également identifiée par d'autres méthodes que l'imagerie (PIM, RMN, adsorption d'azote). Pour les tailles de pores inférieures à 10nm, qui existent dans des proportions non négligeables au sein des argiles, il faut passer à l'échelle du MET, voir plus loin.

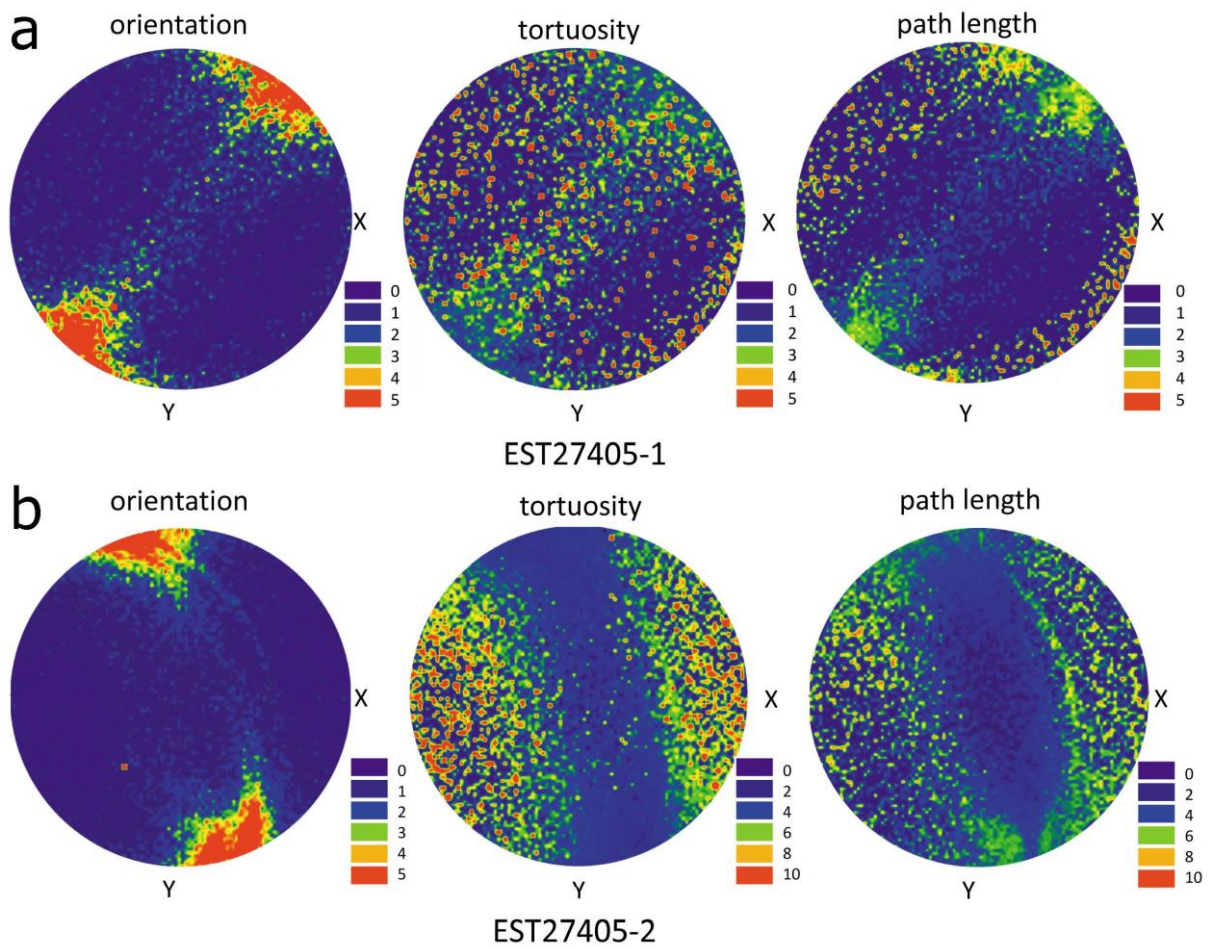
A ce stade, il est intéressant de comparer les volumes poreux associés aux différentes méthodes pour les calculer à partir des images FIB/MEB, voir tableau 4.4. On constate que la construction du volume poreux à partir du squelette 3D induit une diminution significative de sa valeur : alors qu'en 2D, la porosité varie entre 1.53 et 6.07%, elle ne varie plus qu'entre 0.2 et 1.1% à partir d'un squelette donné par Auto-skeleton (et les diamètres de pores moyens de chaque branche du squelette) ; la porosité varie entre 0.5 et 1.7% avec Centerline-tree, ce qui est similaire aux porosités mesurées après Auto-skeleton, bien que ce dernier conserve les boucles du squelette (il simplifie moins le squelette que Centerline-tree). Par conséquent, la CPSD 3D s'avère la courbe la plus appropriée pour la description de la taille des pores du réseau obtenu par FIB/MEB en 3D. Par ailleurs, de même que les distributions

PSD 2D, toutes les distributions 3D montrent une grande homogénéité d'un échantillon à l'autre, avec des pics globaux compris entre 30 et 90nm, les plus fréquents étant compris entre 30 et 60nm, avec une valeur médiane à 50nm. On rappelle également que les deux premiers échantillons (EST27405) ne sont pas imprégnés au PMMA, alors que les deux autres (EST26095) le sont : aucun effet significatif de ce mode de préparation n'est observé sur les pics des PSD 3D.

Tableau 4.4 Porosité de l'argilite de Bure donnée par différentes méthodes d'imagerie

Procédé d'imagerie	Méthode de calcul	Porosité \emptyset (%)
Micro-tomographie par rayons X (Robinet, 2008) – résolution 700nm	Volume total (voxels)	0.5%
	Volume total (images 2D dans les plans (X,Y))	1.53-6.07%
FIB/MEB – résolution 10nm	Volume de pores connectés	0-2.08%
	Volume donné par Auto-skeleton et diamètres de pores moyens	0.2-1.1%
	Volume donné par Centreline-tree et diamètres de pores moyens	0.5-1.7%
MET – résolution <1nm		10.2-25.2%

4.3.2.3 Orientation, tortuosité et longueur des chemins de pores en 3D



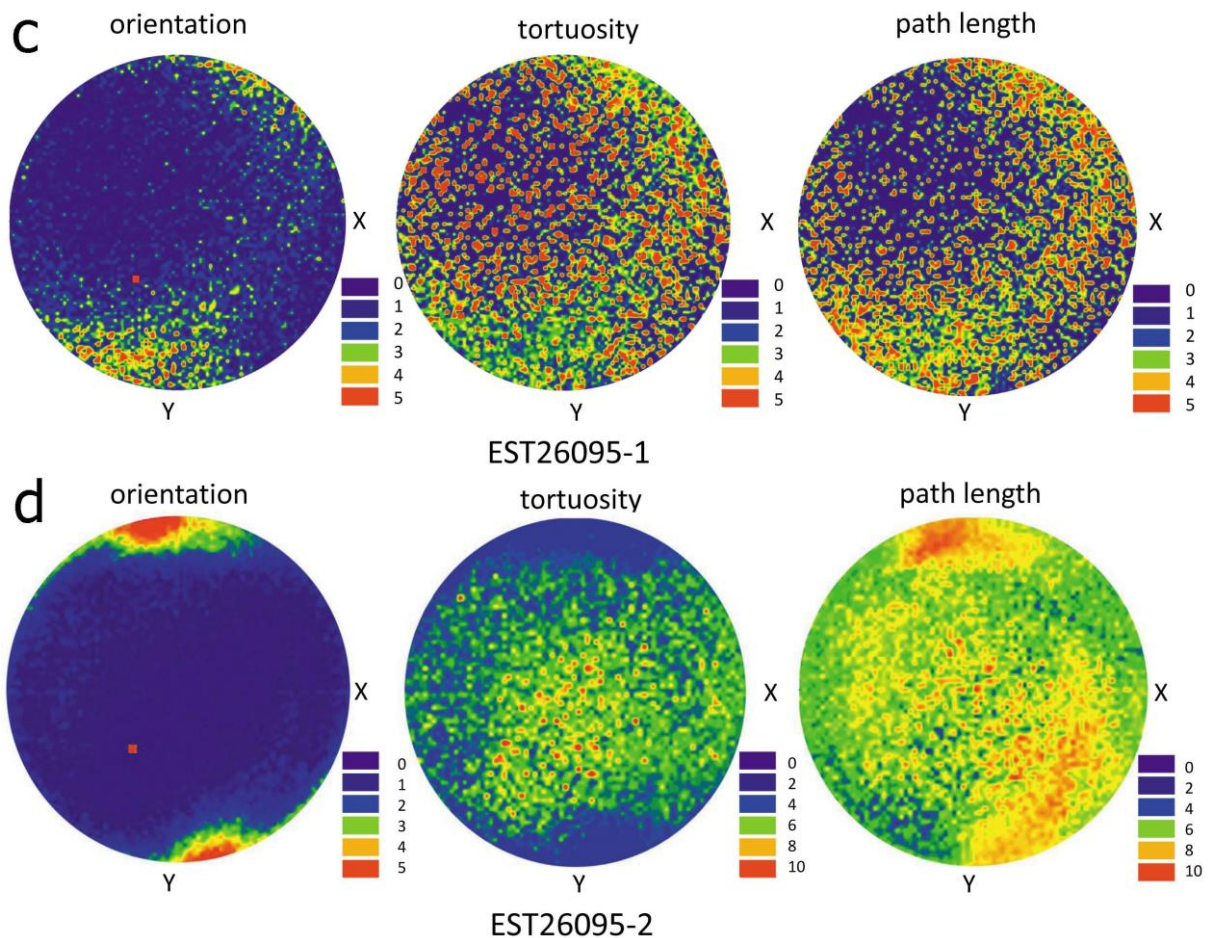


Figure 4.22 Distributions spatiales des propriétés géométriques des chemins de pores après projection azimutale équivalente de Lambert pour les quatre échantillons observés au FIB/MEB. A gauche : la densité d'orientations (nombre de chemins à orientation donnée) est représentée par différentes couleurs (le rouge correspond au maximum d'intensité, le bleu correspond à l'intensité nulle). Au milieu : la distribution de tortuosité moyenne des chemins est représentée avec un code couleur similaire à celui de l'orientation. A droite : la distribution de longueur moyenne des chemins est représentée avec un code couleur similaire à celui de l'orientation. Cette représentation est utilisée également par (Keller et al., 2011).

On remarque tout d'abord que les orientations préférentielles en projection azimutale (zones rouges) correspondent à celles données en 2D par le modèle d'ellipses, voir figure 4.18b, à ceci près que les amplitudes sont différentes dans la projection azimutale, i.e. l'amplitude des intensités maximales en rouge n'est pas comparable d'un échantillon à l'autre, contrairement au diagramme de la figure 4.18b. Pour les quatre échantillons, les projections azimutales montrent une anisotropie marquée des chemins de passage de fluide (chemins poreux). Dans les zones centrales du disque décrivant les distributions d'orientation, la présence de zones de fréquence non nulle indique une plus grande disparité des orientations, et donc de plus grandes chances (mais pas de certitude à ce stade) d'avoir une connectivité dans le plan (X,Z) ou (Y,Z) : c'est le cas en particulier de l'échantillon EST26095-1.

On notera que Houben et al. (2013) constatent que les pores de l'argile à Opalinus sont principalement orientés le long de la stratification lorsque le matériau est observé perpendiculairement à la stratification ; les pores sont, par contre, arbitrairement orientés dans une coupe parallèle à la stratification. Pour le même matériau, il y a aussi un bon accord entre l'orientation préférentielle des

chemins de pores et la stratification dans Keller et al. (2011, 2013). Malgré l'orientation inconnue de la stratification pour nos échantillons, un rapport existe entre l'orientation des pores et la stratification : du fait de l'anisotropie de l'argilite de Bure, les chemins de pores sont très probablement orientés parallèlement au plan de la stratification. Ainsi, on peut raisonnablement supposer que les orientations préférentielles indiquées par les projections azimutales indiquent des parallèles aux plans de stratification.

L'anisotropie du réseau de pores se traduit également par la tortuosité (et la connectivité associée). Par exemple, pour l'argile à Opalinus, Keller et al. (2013), mesurent par FIB/MEB une tortuosité moyenne de 1,9 pour les chemins parallèles à la stratification et 5,3 pour ceux perpendiculaires à celle-ci.

Les échantillons EST27405-2 (figure 4.22b) et EST26095-2 (figure 4.22d) montrent que lorsqu'on a des orientations préférentielles dans la projection azimutale (zones en rouge), la tortuosité des chemins de passage associés est très faible : lorsqu'on a des orientations préférentielles, les chemins associés sont peu tortueux. Ceci est en bon accord avec des pores orientés préférentiellement suivant des parallèles à la stratification. Par contre, il est plus difficile de corrélérer les distributions de longueur des chemins avec les orientations et les tortuosités. Par exemple, pour l'échantillon EST26095-2 (figure 4.22d), les orientations les plus fréquentes correspondent à des chemins très peu tortueux, mais à des chemins de passage longs, ce qui peut sembler contradictoire. Ceci est lié à la plus grande dimension des échantillons suivant X et Y par rapport à Z : les chemins orientés parallèlement (ou presque parallèlement) à Y, comme dans le cas de EST26095-2, sont relativement droits (peu tortueux), mais comparativement aux longueurs de chemins suivant Z, ils sont très longs, d'où les diagrammes de la figure 4.22d.

Les orientations significativement différentes pour les séries d'images issues d'un même échantillon sont attribuées à la présence variable de minéraux non poreux (e.g. grains de carbonates), qui imposent une déviation au réseau de pores de la matrice argileuse.

Pour l'échantillon EST27405-1, l'anisotropie des orientations des chemins de pores n'est pas corrélée avec une anisotropie de la tortuosité ou des longueurs moyennes des chemins. On constate seulement que là où l'orientation des chemins est peu fréquente, tortuosité et longueur de chemins peuvent être élevées ; là où l'orientation des chemins est fréquente (zones en rouge), la tortuosité est généralement moyenne à forte, et les longueurs de chemins sont moyennes (zones en vert). Une analyse similaire est faite pour l'échantillon EST26095-1 : les distributions d'orientations préférentielles ne sont pas corrélées avec celles de la tortuosité ou de la longueur de chemin. Ce type de graphique n'est pas suffisant pour renseigner sur la relation entre tortuosité et longueur de chemin, tout comme elle ne renseigne pas sur la connectivité des chemins représentés : la projection azimutale ne permet pas de savoir si un chemin particulier est connecté d'une surface à l'autre de l'échantillon.

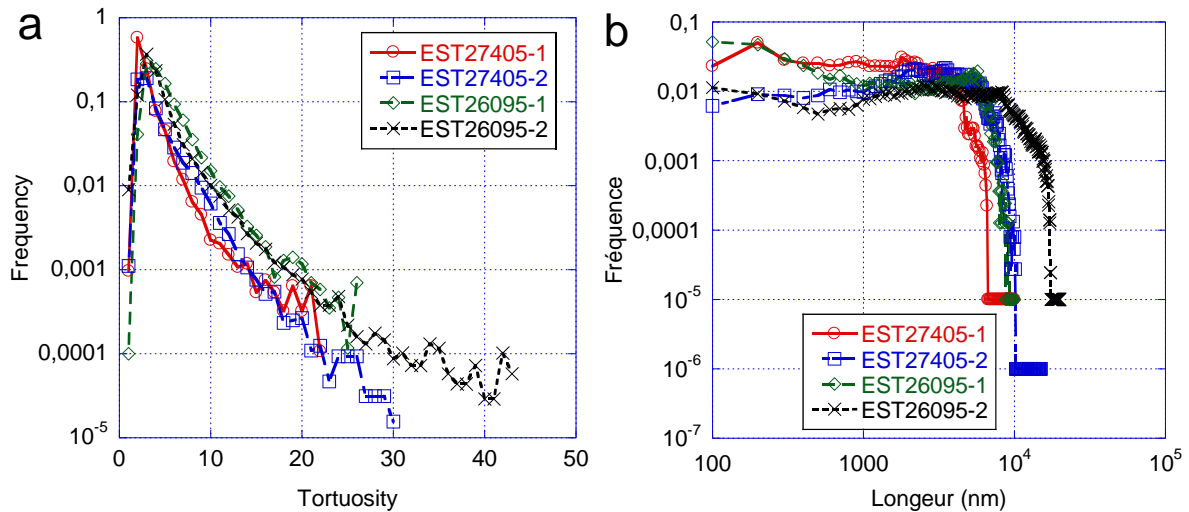


Figure 4.23 Distribution fréquentielle de (a) : la tortuosité des chemins de pores. Les valeurs au pic sont utilisées pour la prédiction de la perméabilité au liquide dans la section 4.4.4. ; (b) : les longueurs des chemins de pores.

Afin de quantifier la tortuosité des chemins qui sera nécessaire pour la prédiction de perméabilité (modèle de Katz-Thompson), nous avons tracé la distribution de tortuosité des chemins de pores, voir figure 4.23(a). Pour les séries EST27405-2, EST26095-1 et EST26095-2 on constate des courbes similaires avec un pic à une valeur de 3. Par contre, les chemins de pores de la série EST27405-1 sont beaucoup moins tortueux, avec un pic de tortuosité de 2 : ceci correspond à l'anisotropie faible de la tortuosité observée dans la projection azimutale (figure 4.22a). La distribution des longueurs des chemins de pores pour les différents échantillons ne montre pas une anisotropie aussi marquée que l'orientation ou la tortuosité, car c'est un paramètre corrélé à la fois avec l'orientation et la tortuosité.

Nous avons également tracé la distribution fréquentielle des longueurs de chemins de pores, voir figure 4.23(b). On se souvient que ces longueurs correspondent à la distance, parcourue sur le squelette, entre deux noeuds situés aux extrémités du réseau (sommets ne reliant qu'un segment au reste du réseau). On constate une distribution très étendue, depuis 100nm jusqu'à plusieurs dizaines de microns, avec un pic principal situé entre 100 et 3500 nm : le pic est à 100nm pour EST26095-1, 200nm pour EST27405-1, et 2.7 microns pour EST26095-2, 3.5 microns pour EST27405-2. Ces valeurs sont très variables d'un échantillon à l'autre, sans lien clair avec l'origine de la carotte ou le mode de préparation des échantillons (avec ou sans PMMA). Si ce sont les chemins de 100 ou 200nm de long qui prédominent dans le réseau poreux, cela signifie que pour des échantillons de plusieurs microns d'épaisseur, la probabilité de trouver un passage qui connecte une face à l'autre de l'échantillon, au travers duquel un fluide peut traverser (ou percoler), va être réduite. La percolation est assurée pour les échantillons EST26095-2 ou EST27405-2, dont les chemins de 2.7 ou 3.5 microns de long sont plus longs que leur épaisseur suivant Z. C'est ce que nous allons estimer directement au paragraphe qui suit.

4.3.2.4 Chemins connectés entre surfaces de l'échantillon (suivant Z)

Le logiciel Amira permet de déterminer l'existence (ou non) de chemins poreux connectés entre deux faces différentes d'un échantillon : à ce stade, nous n'avons considéré que les faces parallèles entre elles. De cette façon, nous avons identifié seulement trois échantillons : EST27405-1, EST27405-2 et

EST26095-2, pour lesquels il existe un volume poreux connecté d'une face à l'autre, voir figures 4.24. Aucune connectivité n'est mesurée pour l'échantillon le plus volumineux EST26095-1.

On constate que les faces au travers lesquelles se fait la connexion sont systématiquement perpendiculaires à l'axe de la découpe par le FIB, i.e. parallèlement à l'axe Z, indépendamment de l'orientation des plans de sédimentation de l'argilite. Il n'y a aucune connectivité des chemins dans les plans (X,Y). Cela est dû à la plus faible dimension des échantillons suivant Z : ils font de 1.03 microns pour EST27405-1 à 4.30 microns pour EST26095-1 suivant cet axe, ce qui rend la probabilité de connectivité bien plus élevée que suivant X ou Y. Cela signifie également qu'à l'échelle de quelques microns de côté, la connectivité des chemins de pores n'est pas systématique, mais qu'elle relève d'une distribution de probabilité qu'il serait intéressant d'identifier sur la base d'une plus ample étude au FIB/MEB.

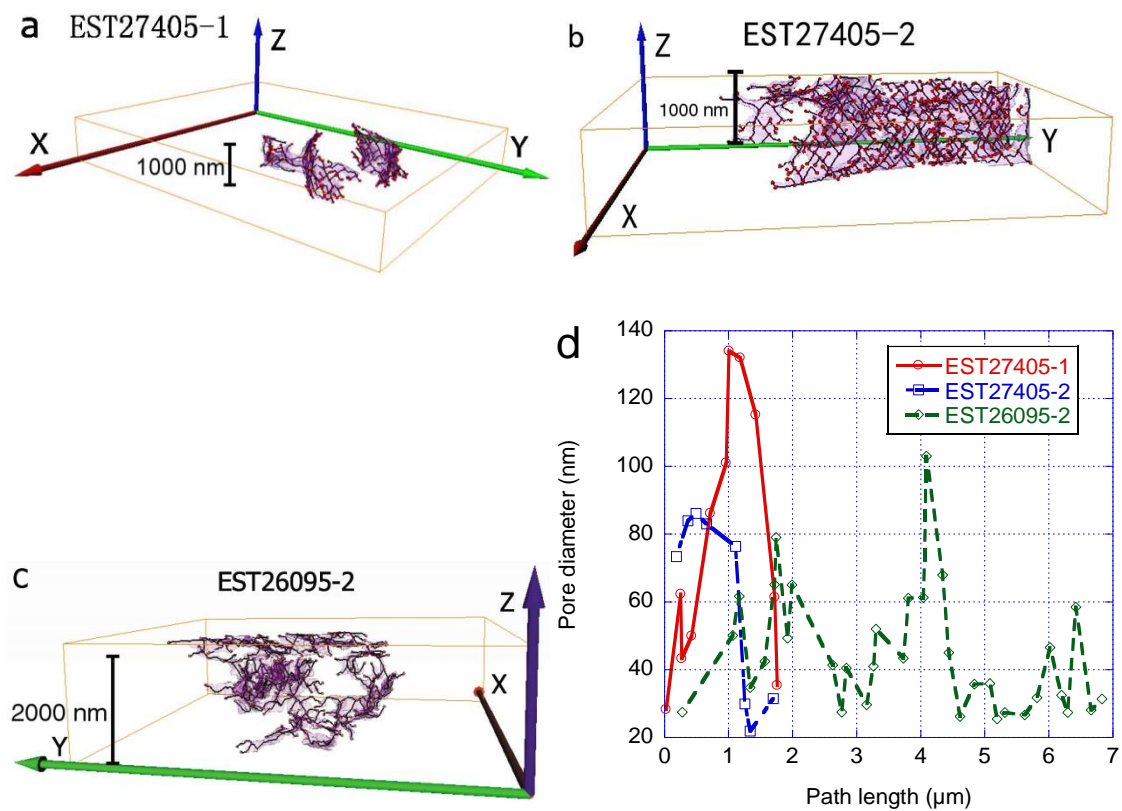


Figure 4.24 a), b) et c) Volume poreux connecté suivant Z et portion de squelette correspondante donnés par Centreline-tree. d) Variation du diamètre des pores le long du chemin connecté le plus court. En dépit d'une épaisseur de 2.02 μm, le chemin le plus court de l'échantillon EST26095-2 mesure 6.83 μm et la longueur du chemin le plus court pour les échantillons EST27405-1 et EST27405-2 est respectivement de 1.76 et 1.70 μm pour une épaisseur de 1.03 et 1.17 μm respectivement.

Par ailleurs, les réseaux de pores connectant les faces perpendiculaires à Z occupent 17-47% du volume total des pores, ce qui est une proportion relativement peu élevée de ce volume : la connectivité des chemins de pores à l'échelle de quelques microns est limitée. Pour ces échantillons également, la tortuosité moyenne de tous les chemins connectés d'une surface à l'autre est obtenue à une valeur de 1,7 pour EST27405-1 et 2,8 pour EST27405-2 par l'analyse topologique des chemins squelettisés. Pour l'échantillon EST26095-2, les chemins sont globalement plus tortueux avec une moyenne de 4,1 : EST26095-2 est 2,4 fois plus tortueux que EST27405-1 et 1,5 fois plus tortueux que EST27405-2. Cela

peut signifier que les chemins connectés des échantillons EST27405-1 et EST27405-2 (non-imprégnés de résine PMMA) sont liés à l'absence de cette stabilisation par la résine, qui induit des microfissurations et des chemins de passage plus droits (moins tortueux) que pour l'échantillon EST26095-2 (qui est imprégné de PMMA). Toutefois, la différence de tortuosité peut également être attribuée à l'anisotropie de l'argilite. Des études complémentaires seraient utiles pour confirmer ce point.

On note également que par rapport à la distribution de tortuosité de l'ensemble du réseau (figure 4.23a), les tortuosités du réseau connecté entre faces perpendiculaires à Z sont cohérentes : le pic de distribution était à une valeur de 2 pour EST27405-1, et à 3 pour tous les autres échantillons. Bien que ces valeurs soient proches pour EST27405-1 et EST27405-2, ce n'est pas le cas pour EST26095-2 : il est donc plus pertinent et plus précis d'identifier les chemins connectés plutôt que de se contenter de la tortuosité au pic de la distribution complète (figure 4.23a).

L'identification du volume poreux connecté (et de sa portion de squelette associée) permet d'accéder à la longueur du chemin le plus court, et de la relier à l'épaisseur de l'échantillon suivant Z : elle représente 1.76 μm pour EST27405-1 (épaisseur associée 1.03 μm), 1.70 μm pour EST27405-2 (épaisseur associée 1.17 μm) et 6.83 μm pour EST26095-2 (épaisseur associée 2.02 μm). Pour l'échantillon EST27405-1, le rapport entre longueur du chemin le plus court et épaisseur, qui est la tortuosité locale (du chemin) est bien égale à la tortuosité moyenne de l'ensemble du réseau connecté (1.7), par contre pour EST27405-2 et EST26095-2, la tortuosité locale, du chemin le plus court, est inférieure à la tortuosité moyenne du réseau connecté associé, avec des valeurs, respectivement, de 1.45 (au lieu de 2.8) et 3.4 (au lieu de 4.1). A ce stade, il est difficile de conclure sur la pertinence de l'une ou l'autre des valeurs de tortuosité (locale ou moyenne sur le réseau connecté) sans une simulation du transfert de fluide au travers du réseau connecté entier, plutôt qu'au travers du seul chemin le plus court. A priori, avec un modèle unidimensionnel comme celui de Katz-Thompson (voir Chapitre 1), c'est l'ensemble du réseau connecté qui doit être pris en compte en termes de porosité, de tortuosité et de diamètre de pore critique.

La variation du diamètre des pores le long du chemin le plus court de chaque réseau connecté est illustrée à la figure 4.24d. Des gorges de pores, dont la taille correspond au plus petit diamètre possible à l'échelle du FIB/MEB (20-30nm), apparaissent le long de chaque chemin pour les trois échantillons, en relation avec des diamètres de pores intermédiaires 2 à 5 fois plus grands : ceci implique l'effet "bouteille d'encre" lors du transfert de fluide (voir Chapitre 1 et par exemple la figure 1.20), et l'effet dit de « *snap off* », par lequel la migration de gaz au travers d'un milieu saturé en liquide se fait de façon discontinue (Rossen, 2000).

4.3.3 Observations de l'argilite de Bure au MET

Par MET, les échantillons sont observés avec un grossissement de 30000 \times à 200000 \times , et la taille de pixel est d'environ un ordre de grandeur inférieure à celle du FIB/MEB (environ 10² nm²) (tableaux 4.1 et 4.2). A d'aussi forts grossissements, des particules (ou grains) et des agrégats d'argile sont observés sous forme de masses de la couleur gris la plus sombre des images (avec des lignes parallèles en leur sein, indiquant la diffraction des plans réticulaires des cristaux élémentaires empilés des particules, voir figure 4.27). Des pores (de couleur très claire, du fait qu'on travaille en lumière transmise et champ clair, i.e. comme si était à contre jour pour une macro-photographie) sont également présents entre les particules d'argile et à l'interface avec des grains d'autres minéraux solides, voir figures 4.25a et b.

On voit également des couches de matière gris clair, déposées à l'interface entre les gros pores de plusieurs centaines de nm et la matrice argileuse, qui sont attribués à la résine PMMA.

Considérées individuellement, les particules d'argile sont relativement alignées suivant une orientation préférentielle, et elles présentent des porosités allongées, orientées suivant cette direction préférentielle ; d'autres porosités sont présentes à l'interface avec les autres particules d'alignement significativement différent. Globalement, les pores visibles au MET sont très allongés et ont une orientation préférentielle, qui varie selon la particule (ou l'agrégat) considéré.

On notera également que ces images sont relativement délicates à effectuer, du fait de la grande fragilité de l'argilite sous le faisceau électronique. L'utilisation du porte-échantillon froid a été quasiment indispensable pour les images aux plus forts grossissements (figure 4.27).

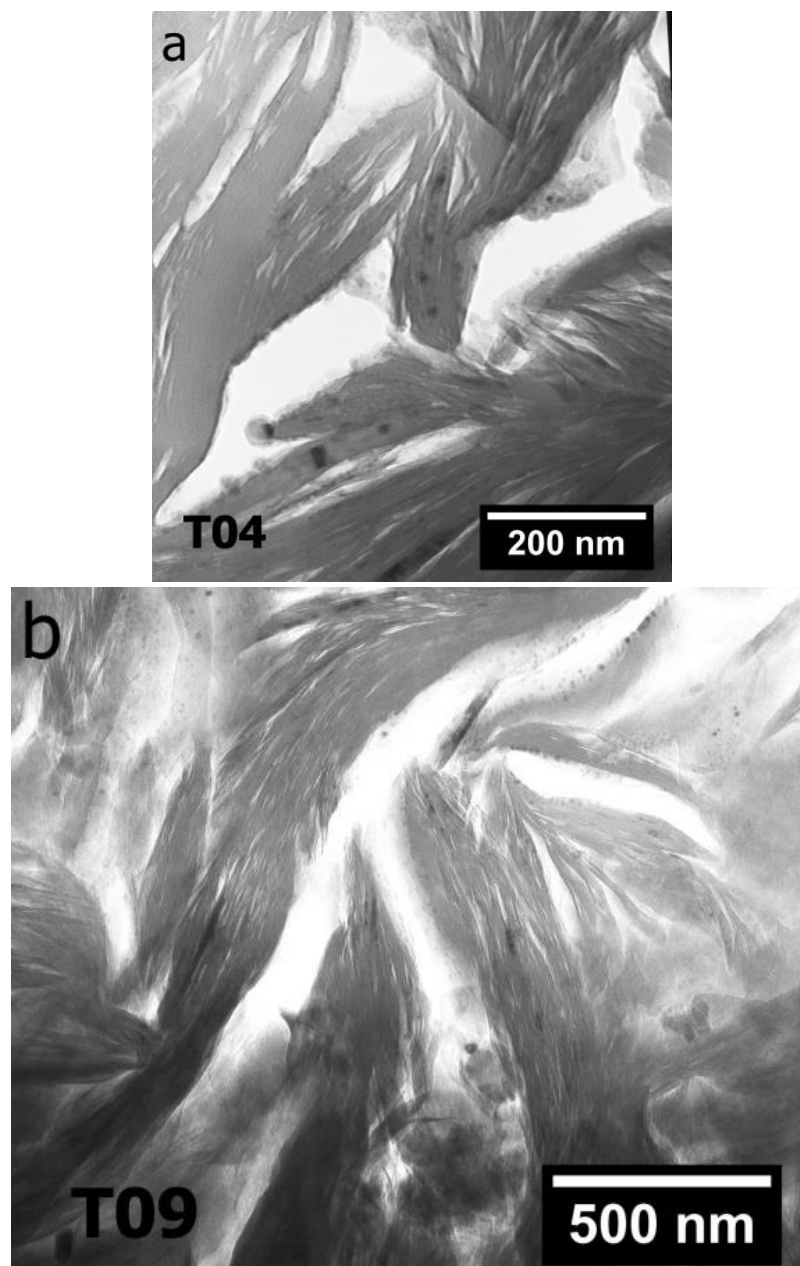


Figure 4.25 a) et b) Images par microscopie électronique à transmission (MET).

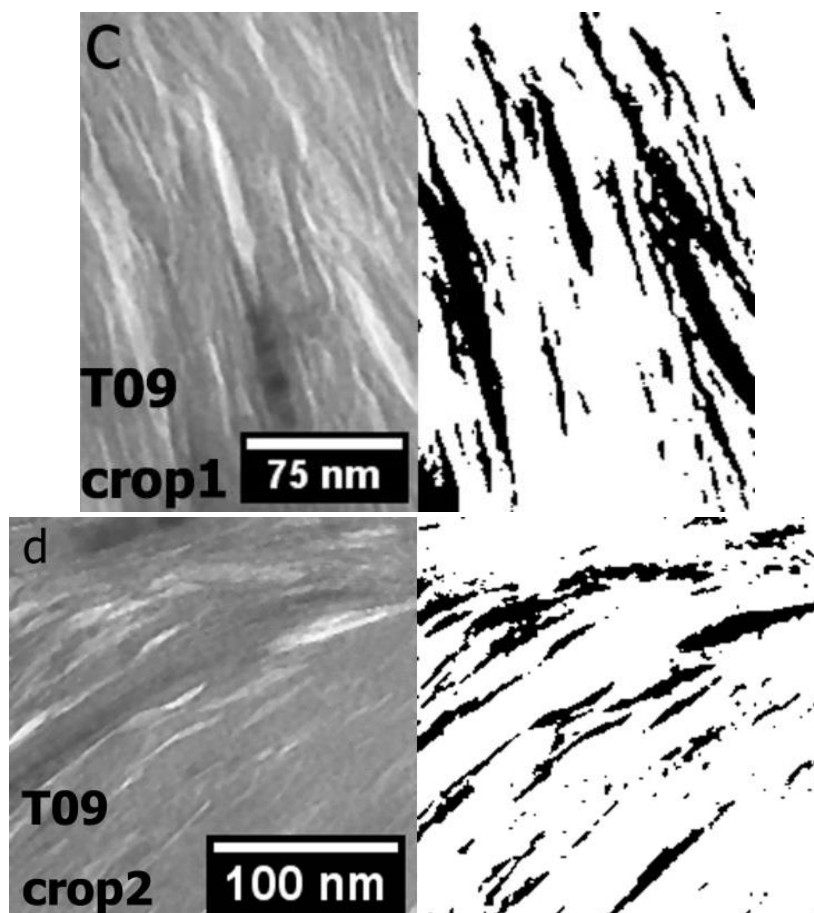


Figure 4.25 : c) et d) Des portions d'images, les plus grandes possibles, sont prélevées à partir des images brutes, entre les zones à forte porosité (de l'ordre de 100nm et plus) (à gauche) et elles sont segmentées pour quantifier la porosité en 2D (à droite).

Du fait de la fragilité des échantillons MET, il est possible que les quelques pores observés, de plusieurs centaines de nm, soient des artefacts de préparation : ceux-ci sont éliminés de l'analyse d'images qui suit, d'autant qu'ils ont été quantifiés précédemment par imagerie FIB/MEB. Par conséquent, nous nous focalisons sur les tailles de pores inférieures à 100nm. Afin de s'affranchir de l'effet de ces pores de plusieurs centaines de nm, des portions des images MET brutes ont été prélevées, avec pour objectif de maximiser la zone d'observation sans inclure ces pores, figure 4.25c et d).

L'analyse CPSD 2D est effectuée sur les neuf images ainsi segmentées, voir figures 4.26 a et b. Les distributions de taille de pores sont dans des gammes de diamètres de 2 à 20 nm, avec un seul pic compris entre 4 et 6 nm. Ces pores sont d'un ordre de grandeur plus petits que ceux quantifiés via le FIB/MEB (figure 4.26a), et ne peuvent être obtenus simplement par d'autres techniques d'imagerie. Si on se rapporte à l'organisation multi-échelle d'une argile (Le Pluart et al., 2004), voir figure 1.4 (Chapitre 1), les pores détectés en imagerie MET, de diamètre > 2 nm sont des espaces entre particules, et ils complètent donc le réseau de pores quantifié par FIB/MEB.

Pour le volume poreux (ou porosité) à l'échelle des particules d'argile – images de plusieurs centaines de nm de côté - (figure 4.26b), une valeur moyenne de 14% est obtenue, avec des valeurs variant de 10 à 25%. Ces résultats sont similaires à ceux de Keller et al. (2013), qui obtiennent, pour l'argile à Opalinus, une porosité de 13% à partir d'images STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy ou

MET à balayage) avec une résolution similaire à la nôtre. Par contre, pour des shale gas (qui contiennent du kérogène dans les pores les plus fins), Curtis et al (2010) obtiennent une porosité de 6% à partir d'images MET : cette différence est attribuée à présence du kérogène non poreux, qui bouche partiellement la porosité inter-particulaire de l'argile.

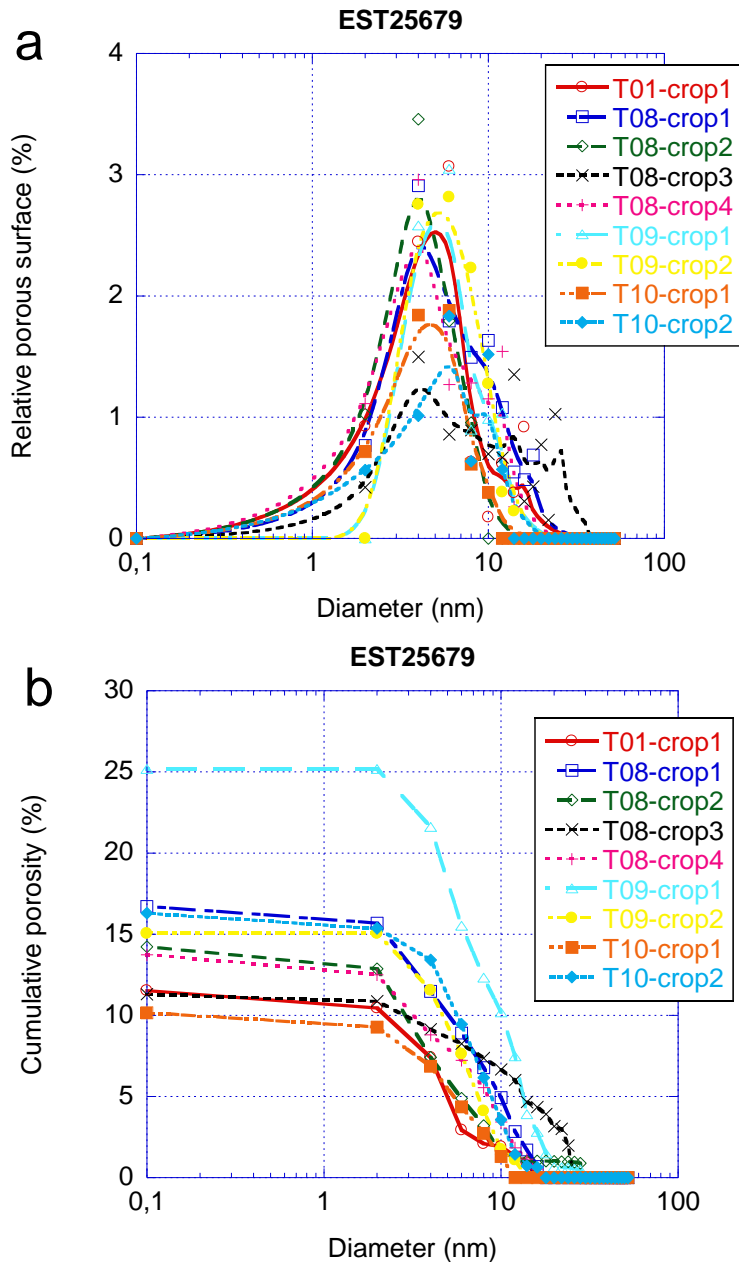


Figure 4.26. Distribution de taille de pores continue (CPSD) en 2D à partir d'images MET (définies dans le tableau 4.2) sous forme (a) incrémentale et (b) cumulative.

On retiendra que les volumes poreux de l'argilite de Bure sont très variables selon l'échelle considéré, voir Tableau 4.4 : à l'échelle de la micro-tomographie (résolution de 700nm), le volume poreux relatif est évalué à 0.5% ; à l'échelle du FIB/MEB, le volume poreux relatif est de 1.53 à 6.07% ; à l'échelle du MET, il varie entre 10 et 25%, ce qui est jusqu'à 50 fois plus qu'en micro-tomographie et 4 fois plus qu'avec le FIB/MEB. Comme attendu, mais avec des informations quantitatives, l'argilite de Bure a l'essentiel de ses pores à l'échelle du nanomètre à la dizaine de nm (2-90nm), dans sa matrice argileuse.

La seule partie du réseau poreux qui n'est pas prise en compte fidèlement dans cette analyse est la contribution des interfaces entre les grains non poreux (tectosilicates, carbonates) et la matrice argileuse. Ceci constituerait également un travail complémentaire utile à cette thèse.

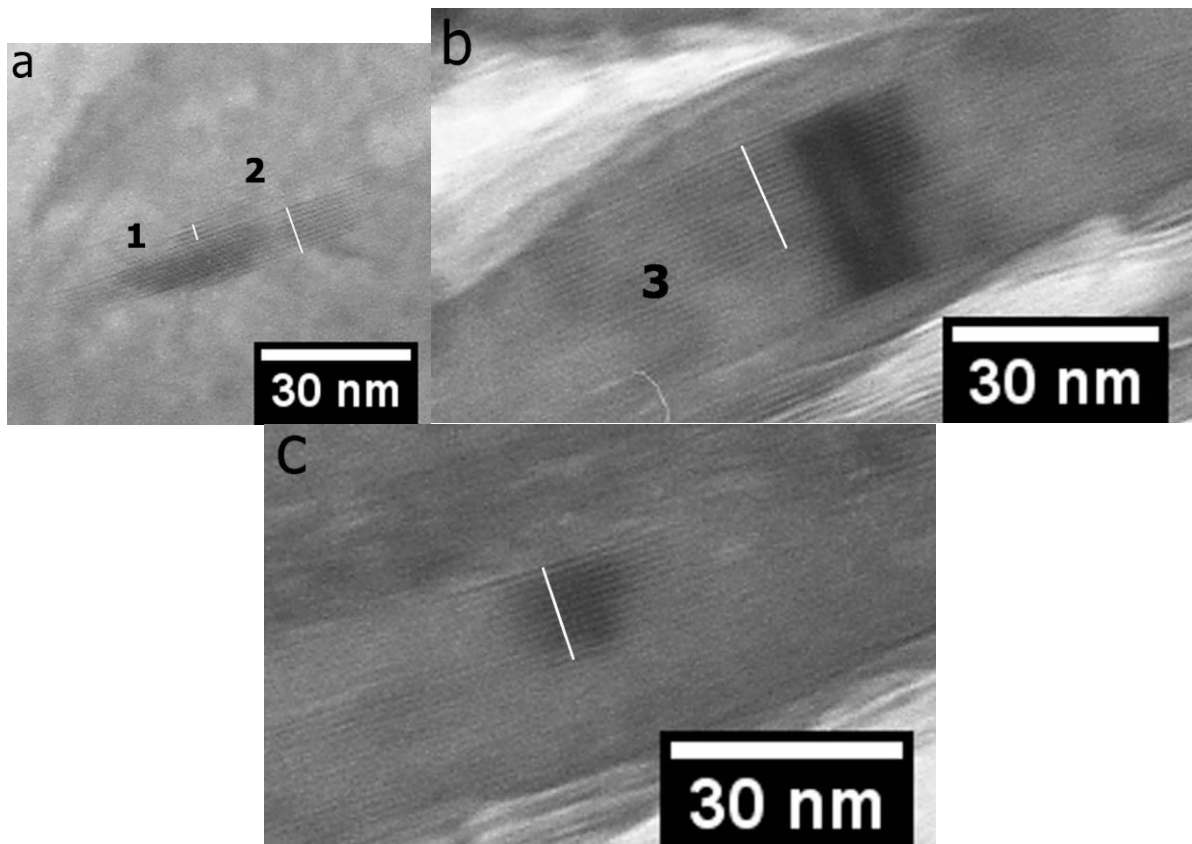


Figure 4.27 Quatre particules d'argile observées sur les images MET à fort grossissement (x120 000)

Avec le MET, aux plus forts grossissements (x100k à x700k), on observe la diffraction des plans atomiques régulièrement alignés au sein des cristaux argileux, sous la forme de lignes noires parallèles : l'espace entre ces lignes correspond aux distances entre les plans réticulaires. Toutefois, pour cela, il faut passer du temps à aligner l'échantillon (par « tiltage ») jusqu'à visualiser des distances inter-réticulaires inférieures à 1nm. Ce travail n'a pas été fait dans le cadre de cette thèse, parce qu'il demande d'utiliser le porte-échantillon froid, et de nombreuses heures de travail. Par contre, l'observation à des grossissements relativement élevés, x120K par exemple, permet déjà de faire diffracter l'ensemble d'un cristal (dont les atomes sont rapprochés pas liaisons covalentes) par rapport aux espaces situés entre eux (ce sont alors les différents feuillets T et O du cristal qui diffractent « en même temps ») : c'est ce que l'on observe à la figure 4.27, où les lignes noires parallèles sont les cristaux élémentaires, séparés par les espaces inter-cristallins. On rappelle ici que la distance entre un (cristal+l'espace qu'il y a avec le suivant) varie selon la nature des minéraux argileux, et selon leur état d'hydratation (pour les argiles gonflantes), voir figure 1.3 : l'illite a une distance inter-cristalline de 1 nm, la smectite de 1,4 nm (à l'état sec) à 1,7 nm (à l'état hydraté dans les porosités inter-cristallines), et la kaolinite de 0,7 nm. Par exemple ici, dans le cas de l'argilite de Bure qui est faite du mélange de différentes argiles, la particule 1 (figure 4.27a) présente un espacement moyen de 1,152 nm (4,032 nm pour 3,5 tranches) : elle est considéré comme étant soit un mélange d'illite et smectite (inter-stratifié illite-smectite) soit une illite pure mal cristallisée (Murakami et al., 2005). Les particules 2, 3 et 4, qui

ont respectivement un espacement moyen de 1,036 nm (9,842 nm pour 9,5 espacements), 0,987 nm (16,28 à 16,5 nm espacements) et 1,01 nm (11,621 nm pour 11,5 espacements), sont toutes considérées comme des particules d'illite (figure 4.27b et c). Des particules de smectite ont également été observées (non montrées ici). En dépit de du volume poreux visible entre les cristaux, aucune preuve ne peut être donnée sur sa contribution effective à la porosité totale de l'argilite, notamment lorsqu'elle est séchée à 60 °C. Pour les particules de smectite, il est considéré généralement que le séchage à 60°C permet à peine d'expulser les molécules d'eau dans cette zone (Berend et al., 1995).

4.3.4 Comparaison des PSD données par différentes techniques

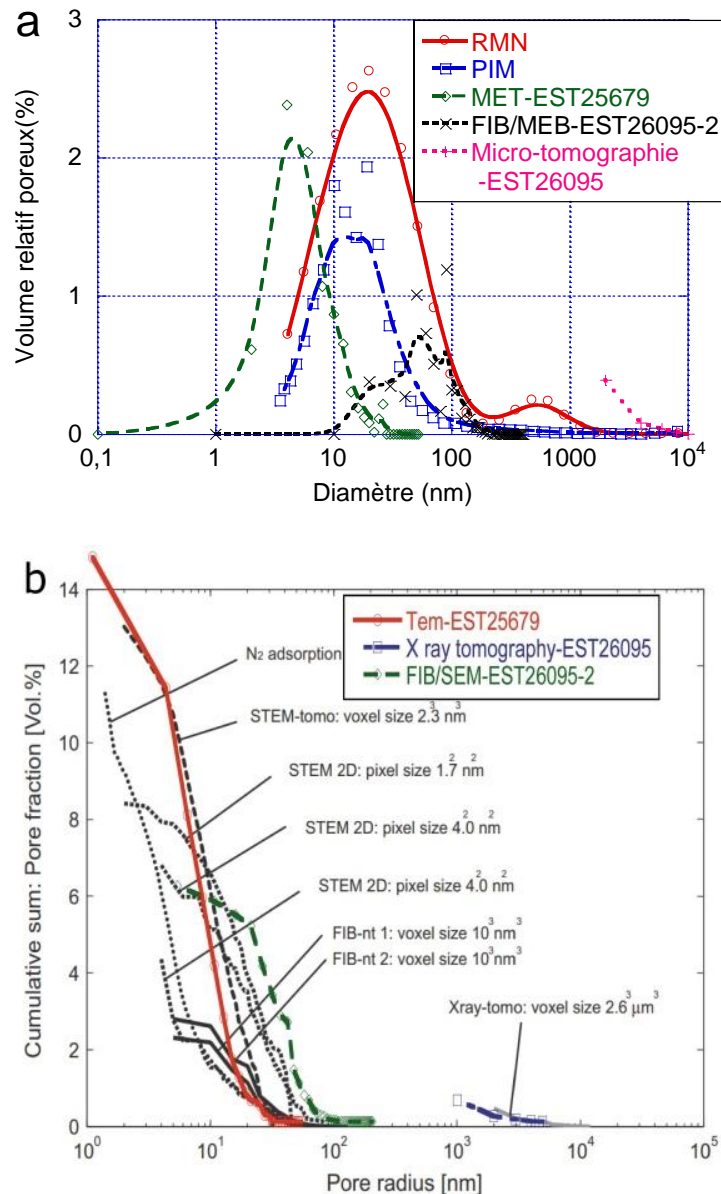


Figure 4.28 Combinaison des distributions de tailles des pores (PSD) obtenues par différentes techniques, comparées avec les résultats de a) Andra (2005) et b) Keller et al. (2013). On notera que l'on a tracé la PSD moyenne obtenue au MET sur la base de neuf échantillons (figure 4.26a).

Dans notre étude expérimentale, les méthodes d'imagerie FIB/MEB et MET donnent principalement accès à les pores allant de 0,1 nm à plusieurs centaines de nm de diamètre : dans le cas de l'argilite de

Bure, nous avons vu qu'ils constituent l'essentiel de la porosité, voir tableau 4.4 à nouveau. Ainsi, de façon complémentaire pour la PSD, nous avons tracé simultanément la CPSD 3D de nos images FIB/MEB (échantillon EST26095-2), la CPSD 3D de l'échantillon de Robinet (2008) obtenu par microtomographie (EST26095), et la CPSD 2D moyenne de toutes nos images MET (EST25679). Nous les avons comparées aux mesures par PIM et RMN sur la même carotte EST26095 (fournies par J. C. Robinet), voir figures 4.28a et 4.28b. Bien que l'ensemble des résultats ne portent pas strictement sur la même carotte (images MET), nous avons ainsi une PSD présentant des diamètres de pores distribués sur une gamme très étendue, allant de 0,1 nm à 5 μm , qu'aucune méthode d'imagerie ou indirecte ne fournit à elle seule.

On constate que les pics de la PIM et de la RMN, bien que légèrement décalés, correspondent à des valeurs de 15 à 20nm, qui sont également associées à un maximum local de la distribution PSD donnée par le FIB. Le maximum global du FIB/MEB est à une valeur plus élevée de 90nm : cette différence est attribuée aux différences de protocoles expérimentaux, de la PIM (effet « bouteille d'encre ») et de la RMN (matériau jamais séché, réalisation d'un trou en préalable à la mesure in situ). La microtomographie aux rayons X n'est pas dans la gamme adéquate des pores de ce matériau. De même, la PIM et la RMN ne sont pas capables de quantifier les pores <3 nm (Munch et al., 2008), que seul le MET donne.

Ainsi, à la figure 4.28b, qui compare nos résultats à ceux obtenus sur l'argile à Opalinus par Keller et al. (2013), la CPSD 2D de nos images MET suit une courbe très proche de celle obtenue par Keller et al. (2013) en STEM-tomo (MET à balayage tomographique i.e. en 3D), contrairement à leurs mesures en STEM 2D, qui utilisent, comme nous, des images 2D pour construire la CPSD. La courbe CPSD 2D du MET suit également une évolution parallèle à celle de l'adsorption d'azote pour les pores <20nm. Nos images FIB/MEB mesurent davantage de pores compris entre 10 et 100nm, soit du fait d'une microstructure intrinsèquement différente, soit du fait d'un léger endommagement de nos échantillons dû au séchage (mais que Keller et al. (2013) ont subi également). Comme dans la figure 4.26a, la micro-tomographie n'est pas dans la gamme de pores adéquate pour une roche argileuse. Au total, les pores dans la gamme 2-90 nm, quantifiés par les images de FIB/MEB et MET, contribuent le plus significativement à la porosité totale, pour l'argile à Opalinus et pour l'argilite de Bure.

4.4. Prédiction des propriétés de transfert de fluides

4.4.1 Perméabilité aux liquides

La porosité et la connectivité des pores permettent de prédire le transport en masse par advection, i.e. la perméabilité.

Pour les échantillons EST27405-1, EST27405-2 et EST26095-2, le chemin connecté le plus court du réseau de pores a des diamètres de gorge e l'ordre d'un pixel (environ 20 nm), voir figure 4.24. Ainsi, si la taille de pixel des images FIB/MEB était plus grande, ces chemins connectés ne pourraient pas être observés. Cela signifie également qu'à un grossissement plus grand, il existe un réseau de pores largement connecté fait de pores plus petits (< 20 nm), qui ne sont pas visibles au FIB/MEB : ceci est vérifié par l'imagerie MET, où existent des agrégats d'argile beaucoup plus poreux que les solides observés au FIB/MEB (porosité jusqu'à 25%), constitués de pores non visibles (2-10 nm) au FIB/MEB. Ainsi, on peut estimer que les pores connectés (ou non), quantifiés au FIB/MEB, peuvent être reliés par les pores de taille 2-10nm situés entre les agrégats/particules d'argile.

De ce fait, dans ce qui suit, on évalue successivement (1) la perméabilité au liquide du réseau de pores connecté en 3D à l'échelle du FIB/MEB, et (2) la perméabilité au liquide du réseau de pores 2D observés au MET, en supposant à cette échelle que tout le réseau poreux est connecté (faute de mesures en 3D à ce stade).

Tableau 4.5 Prédiction de la perméabilité au liquide (e.g. éthanol)

Échantillons		Porosité du réseau connecté (%)	d_c (nm)	Tortuosité moyenne de chemins connectés	K_{ethanol} (m ²)
FIB/MEB	EST27405-1	0.79	28	1.7	1.62E-20
	EST27405-2	2.08	22	2.8	1.59E-20
	EST26095-2	0.73	26	4.1	5.36E-21
	T01	11.5	6	1	1.83E-20
	T08-1	16.7	4	1	1.18E-20
	T08-2	14.2	4	1	1.01E-20
MET	T08-3	11.2	4	1	7.93E-21
	T08-4	13.7	4	1	9.70E-21
	T09-1	25.2	6	1	4.01E-20
	T09-2	15.1	6	1	2.41E-20
	T10-1	10.2	6	1	1.62E-20
	T10-2	16.3	6	1	2.60E-20

Pour chaque réseau considéré indépendamment, on utilise la théorie de la percolation (équation 4.4) (Katz et Thompson, 1986, 1987) pour la prédiction de la perméabilité aux liquides k :

$$k = \frac{d_c^2}{226F} = \frac{\varnothing d_c^2}{226\tau} \quad (4.4)$$

où τ est la tortuosité; \varnothing est la porosité; $F = \varnothing/\tau$ est désigné comme le facteur de formation; d_c est le diamètre de percée (Scherer et al., 2006). Ce modèle suppose que le réseau poreux est fait de pores cylindriques débouchants, de diamètre critique (ou de percée) d_c , quantifié par une proportion du volume total \varnothing , et affecté de la tortuosité τ pour tenir compte du fait que les pores ne sont pas réellement droits. Ce modèle unidimensionnel est utilisé comme première approche à une évaluation de la perméabilité qui pourra être faite en 2D ou 3D à partir du réseau poreux réel donné par l'imagerie FIB/MEB et/ou MET.

En pratique, d_c est un paramètre déduit de l'essai de PIM (c'est le pic principal de la PSD donné par cette méthode de mesure) : il est similaire pour nous à un diamètre de gorge. Pour le réseau poreux identifié par FIB/MEB, comme illustré à la figure 4.24d, le diamètre de gorge pour chaque échantillon est obtenu sur les chemins les plus courts à une valeur de l'ordre de 20nm. Comme valeur de \varnothing , on ne conserve que le volume relatif du réseau connecté, et pour la tortuosité, on prend la valeur exacte mesurée sur le chemin le plus court de chaque échantillon. Pour le réseau poreux 2D issu des images MET, la tortuosité est supposée égale à 1 (pores droits), le diamètre critique d_c correspond au pic de la PSD de chaque échantillon et la porosité \varnothing est prise égale à la mesure en 2D (surface des

pores/surface de l'image). Les résultats de prédiction de la perméabilité aux liquides pour l'ensemble des échantillons sont résumés dans le tableau 4.5.

On constate des valeurs de k du même ordre de grandeur (10^{-20} m^2) pour les deux réseaux poreux FIB/MEB ou MET, avec des valeurs situées dans des intervalles similaires (non différents du point de vue statistique) : elles varient de $0.536 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ à $1.621 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ pour le réseau FIB/MEB, et entre $0.79 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ et $4.01 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ pour le réseau MET. Le réseau de pores vu au MET a une contribution significative et proche du réseau poreux vu au FIB/MEB, grâce à une porosité significativement plus élevée et à une tortuosité négligeable. La comparaison à des mesures expérimentales à l'échelle macroscopique se fait sur la base de mesures à l'éthanol, qui est un fluide liquide peu polaire, qui correspond donc bien au cadre du modèle utilisé ci-dessus.

Au laboratoire, un échantillon d'argilite de Bure intact a été mesuré avec une perméabilité initiale au gaz de $1,57 \times 10^{-18} \text{ m}^2$, puis saturé par l'éthanol pur (> 96%) : à l'état complètement saturé d'éthanol, la perméabilité de l'échantillon est de $6,0 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ (Davy, 2012a) ; la perméabilité à l'eau serait d'au moins un ordre de grandeur inférieur (M'Jahad 2012). La perméabilité prédite de $0.536-1.62 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ par le réseau FIB/MEB est alors légèrement plus petite que celle mesurée, bien que du même ordre de grandeur, ce qui implique d'autres chemins possibles pour le fluide. Ainsi, la gamme de prédiction de k à partir du réseau poreux vu au MET ($0.79 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ et $4.01 \times 10^{-20} \text{ m}^2$) est comparable à celle obtenue sur la base du seul réseau FIB/MEB. Bien que la valeur maximale mesurée sur la base de nos images soit encore légèrement plus faible que la mesure, on doit tenir compte des différences d'échantillons (entre imagerie et essais macroscopiques de perméabilité) : on est malgré tout dans le bon ordre de grandeur, et proche des mesures avec la prédiction simple donnée par le modèle de Katz-Thompson, appliqué aux échelles distinctes des images FIB/MEB et MET.

4.4.2 Migration de gaz au travers de l'argilite saturée en eau

Dans l'étude (Davy, 2012a), après saturation complète à l'éthanol, la pression de migration de gaz (ou pression de percée) a été mesurée en imposant une pression progressivement croissante en face amont de l'échantillon saturé. Ceci reproduit la possibilité pour un gaz (généré par l'activité bactérienne ou par la corrosion et d'autres phénomènes physiques) de fuir depuis les tunnels de stockage vers l'environnement, longtemps après la fermeture du site profond, alors que l'argilite est re-saturée en eau souterraine. Le cas de l'eau comme fluide saturant n'est pas envisagé ici (en première approche), car on a vu que la perméabilité aux liquides prédite correspond plutôt aux fluides non polaires, et pas à l'eau.

Pour une pression de confinement (pression hydrostatique) de 5MPa subie par l'échantillon saturé en éthanol (d'épaisseur 10mm), l'argon effectue sa percée à une pression de 0.9 MPa (Davy, 2012a). La controverse scientifique actuelle consiste à déterminer par quel phénomène physique le gaz passe au travers de l'argilite : est-ce par capillarité, et dans ce cas la loi de Laplace doit pouvoir décrire le passage, ou est-ce par rupture locale de la matière (qui a une résistance en traction nulle), voir les campagnes expérimentales de Harrington et al. dans Gerard et al. (2014).

Nous utilisons la loi de Laplace (équation 4.5) pour prédire le diamètre de gorge de pore correspondant à la pression de percée mesurée :

$$\Delta p = \frac{4\gamma}{d} \quad (4.5)$$

Où Δp est la différence de pression à travers l'interface éthanol/argon, γ est la tension de surface éthanol/argon (22.39 mN/m) et d est le diamètre de pore à cette interface. Pour l'échantillon considéré, en prenant $\Delta p=0.9\text{MPa}$, le diamètre théorique du chemin de passage est de 99.5 nm selon la loi de Laplace : bien qu'étant du même ordre de grandeur, cette valeur est plus grande que la taille des gorges de pores issues des images FIB/MEB, qui sont comprises entre 22 et 28nm, voir tableau 4.5. La taille de 99.5nm correspond néanmoins à la taille de pore au pic des distributions PSD 3D, pour l'échantillon EST26095-2 en particulier, et il s'agit d'une grandeur qui varie fortement entre 30 et 90nm selon l'échantillon considéré. On doit aussi tenir compte du fait que l'essai de percée est mené sur un échantillon macroscopique, issu d'une carotte différente de celles testées au FIB/MEB, et suivant une orientation qui n'est pas nécessairement celle suivant laquelle on a mesuré le chemin connecté le plus court : il faut tenir compte ici d'un effet d'échelle. Toutefois, l'évaluation du diamètre de pore au passage de gaz par la loi de Laplace donne une valeur (99.5nm) qui est dans la gamme des pics des distributions PSD 3D des échantillons observés au FIB/MEB : il est donc tout à fait plausible que le gaz soit passé par capillarité via le réseau poreux décrit par la méthode d'imagerie FIB/MEB, et non pas en fissurant localement le matériau pour s'y frayer un passage.

4.5 Conclusion

1. A l'échelle visualisée par le FIB/MEB, la SER vis-à-vis de la porosité doit être d'au moins $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ avec un seuil de 0,1 sur le taux de variation de l'erreur mesurée comme le rapport (écart type/porosité moyenne). Cette taille est supposé adéquate pour définir un VER du réseau poreux de la matrice argileuse à partir des images 3D reconstruites, afin de prédire le transfert de fluide.
2. La porosité des échantillons étudiés au FIB/MEB varie entre 1,7% et 5,9%. La distribution de taille de pores continue (CPSD) en 3D se compose de diamètres de pores allant de 10 nm à 300 nm, et la taille de pores la plus représentée est comprise entre 50 et 90 nm.
3. Un bon accord est obtenu entre l'orientation du réseau de pores obtenu par une représentation par ellipses (en 2D) et pour des réseaux poreux transformés en squelettes en 3D. L'anisotropie est également vérifiée par les valeurs de tortuosité et par les longueurs des chemins de passage de fluide mesurées à partir du squelette 3D.
4. Une porosité beaucoup plus grande, de l'ordre de 14% (avec des valeurs variant entre 10 et 25% selon les images), est fournie par l'imagerie MET, en ne considérant que les petits pores ($< 20 \text{ nm}$) situés entre les particules d'argile. La distribution de taille de pores continue (CPSD) 2D des images MET comporte un seul pic centré sur 4-6 nm, sur la base de huit images de dimensions comprises entre 0,0484 et 2,016nm². Dans les images MET avec un grossissement de l'ordre de 120 000 \times , les plans réticulaires des particules d'illite ou d'inter-stratifiés illite/smectite sont clairement observés. Cette porosité est significativement plus grande que celle des échantillons (plus grands, compris entre 28 et 146 μm^3) FIB/MEB, qui ont des valeurs comprises entre 1.53 et 6.07% ; elle est également significativement plus grande que la porosité obtenue par micro-tomographie (0.5%).
5. Les chemins de pores (ou chemins de passage de fluides) qui connectent deux faces opposées des échantillons (ou chemins percolants) sont déterminés pour plusieurs échantillons : ils sont systématiquement orientés suivant l'axe de plus courte dimension des échantillons, et on n'en trouve aucun pour l'un des échantillons. Cela signifie que l'essentiel des chemins de passage ne se trouve pas à l'échelle de quelques dizaines ou centaines de μm^3 dans la matrice argileuse. Comme ils ne sont pas

à l'échelle d'observation du micro-tomographe ($5.83 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$) pour lequel il n'existe aucun réseau connecté, les chemins percolants sont présents soit à l'échelle inférieure vue par le MET, soit aux interfaces entre grains non poreux et argile (ceux-ci n'ont pas été identifiés dans cette étude). L'identification de chemins percolants à l'échelle du FIB/MEB pour trois échantillons sur quatre permet de mesurer leur tortuosité, et de prédire la perméabilité au liquide (non polaire tel que l'éthanol) à cette échelle avec un modèle simple de Katz-Thompson. Cette prédiction concorde bien avec les mesures expérimentales à l'échelle d'un échantillon pluri-centimétrique, mais elle ne peut pas prévoir la perméabilité à l'eau, plus faible d'un ordre de grandeur du fait (notamment) des interactions eau/argile.

6. Des résultats similaires de perméabilité au liquide non polaire sont prédites à partir des mesures FIB/MEB et MET. Cela implique que le transport de liquide non polaire se produit à la fois au travers du réseau de pores évalué par FIB/MEB et plus localement *via* le réseau de pores observé au MET. Les deux réseaux contribuent au transfert par advection d'une façon non négligeable (l'un par rapport à l'autre). Ils font partie de la matrice argileuse, qui est la partie de l'argilite de Bure qui concentre l'essentiel des porosités du matériau (avec les interfaces avec les grains de tectosilicates et de carbonates).

Référence

- Abell, A. B., Willis, K. L., & Lange, D. A. (1999). Mercury intrusion porosimetry and image analysis of cement-based materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 211(1), 39-44.
- Andra, F. (2005). Dossier 2005 Argile: évaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse profonde rapport de synthèse. Available at: <http://www.Andra.fr>.
- BAI, B., ELGMATI, M., ZHANG, H., & WEI, M. (2013). Rock characterization of Fayetteville shale gas plays. *Fuel*, 105, 645-652.
- Bernard, S., Horsfield, B., Schulz, H. M., Wirth, R., Schreiber, A., & Sherwood, N. (2012). Geochemical evolution of organic-rich shales with increasing maturity: a STXM and MET study of the Posidonia Shale (Lower Toarcian, northern Germany). *Marine and Petroleum Geology*, 31(1), 70-89.
- Curtis, M. E., Sondergeld, C. H., Ambrose, R. J., & Rai, C. S. (2012). Microstructural investigation of gas shales in two and three dimensions using nanometer-scale resolution imaging. *AAPG bulletin*, 96(4), 665-677.
- Curtis, M., Ambrose, R., Sondergeld, C., & Sondergeld, C. (2010, October). Structural characterization of gas shales on the micro-and nano-scales. In *Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference*.
- Davy, C. A. (January, 2012a). Gas migration through water-saturated argillite: a synthesis of experiments performed at Iml. In *Presentation in GL Transfert de gaz*.
- Davy, C. A. (October, 2012b). Self-sealing and self-healing of cox claystone. In *Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement, 5th international meeting*.
- Fouard C. Extraction de paramètres morphométriques pour l'étude du réseau micro-vasculaire cérébral, Thèse de doctorat de 3ème cycle en Informatique de l'Université de Nice Sophia Antipolis, 2005.
- Gerard P., Harrington J., Charlier R. Collin, F., (2014) Modelling of localised gas preferential pathways in claystone, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, Vol 67, pp 104-114.
- Hill, R. (1963), "Elastic properties of reinforced solids: some theoretical principles", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 11 (5): 357–372.
- Holzer, L., Indutnyi, F., Gasser, P. H., Münch, B., & Wegmann, M. (2004). Three-dimensional analysis of porous BaTiO₃ ceramics using FIB nanotomography. *Journal of Microscopy*, 216(1), 84-95.
- Holzer, L., Münch, B., Rizzi, M., Wepf, R., Marschall, P., & Graule, T. (2010). 3D-microstructure analysis of hydrated bentonite with cryo-stabilized pore water. *Applied clay science*, 47(3), 330-342.
- Houben, M. E., Desbois, G., & Urai, J. L. (2013). Pore morphology and distribution in the Shaly facies of Opalinus Clay (Mont Terri, Switzerland): Insights from representative 2D BIB–MEB investigations on mm to nm scale. *Applied Clay Science*, 71, 82-97.

- Kameda, A., Dvorkin, J., Keehm, Y., Nur, A., & Bosl, W. (2006). Permeability-porosity transforms from small sandstone fragments. *Geophysics*, 71(1), N11-N19.
- Katz, A. J., & Thompson, A. H. (1986). Quantitative prediction of permeability in porous rock. *Physical review. B, Condensed matter*, 34(11), 8179-8181.
- Katz, A. J., & Thompson, A. H. (1987). Prediction of rock electrical conductivity from mercury injection measurements. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012)*, 92(B1), 599-607.
- Keller, L. M., Holzer, L., Schuetz, P., & Gasser, P. (2013a). Pore space relevant for gas permeability in Opalinus clay: Statistical analysis of homogeneity, percolation, and representative volume element. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*.
- Keller, L. M., Holzer, L., Wepf, R., & Gasser, P. (2011). 3D geometry and topology of pore pathways in Opalinus clay: Implications for mass transport. *Applied Clay Science*, 52(1), 85-95.
- Keller, L. M., Schuetz, P., Erni, R., Rossell, M. D., Lucas, F., Lucas, M., Gasser, P., & Holzer, L. (2013b). Characterization of multi-scale microstructural features in Opalinus Clay. *Microporous and mesoporous materials*, 170, 83-94.
- Klaver, J., Desbois, G., Urai, J. L., & Littke, R. (2012). BIB-MEB study of the pore space morphology in early mature Posidonia Shale from the Hils area, Germany. *International Journal of Coal Geology*.
- Le Pluart, L., Duchet, J., Sautereau, H., Halley, P., & Gerard, J. F. (2004). Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors. *Applied clay science*, 25(3), 207-219.
- Marschall, P., Horseman, S., & Gimmi, T. (2005). Characterisation of gas transport properties of the Opalinus Clay, a potential host rock formation for radioactive waste disposal. *Oil & gas science and technology*, 60(1), 121-139.
- M'Jahad S. (2012), Impact de la fissuration sur les propriétés de rétention d'eau et de transport de gaz des géomatériaux: Application au stockage géologique des déchets radioactifs, Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle, Ecole Centrale de Lille.
- Münch, B., & Holzer, L. (2008). Contradicting geometrical concepts in pore size analysis attained with electron microscopy and mercury intrusion. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(12), 4059-4067.
- Murakami, T., Inoue, A., Lanson, B., Meunier, A., & Beaufort, D. (2005). Illite-smectite mixed-layer minerals in the hydrothermal alteration of volcanic rocks: II. One-dimensional HRMET structure images and formation mechanisms. *Clays and Clay Minerals*, 53(5), 440-451.
- Ollion, J., Cochenec, J., Loll, F., Escudé, C., & Boudier, T. (2013). TANGO: a generic tool for high-throughput 3D image analysis for studying nuclear organization. *Bioinformatics (Oxford, England)*.
- Otsu, N. (1975). A threshold selection method from gray-level histograms. *Automatica*, 11(285-296), 23-27.
- Prodanović, M., Lindquist, W. B., & Seright, R. S. (2007). 3D image-based characterization of fluid displacement in a Berea core. *Advances in Water Resources*, 30(2), 214-226.

- Ridler, T. W., & Calvard, S. (1978). Picture thresholding using an iterative selection method. *IEEE transactions on Systems, Man and Cybernetics*, 8(8), 630-632.
- Robinet, J. C. (2008). Minéralogie, porosité et diffusion des solutés dans l'argilite du Callovo-Oxfordien de Bure (Meuse, Haute-Marne, France) de l'échelle centimétrique à micrométrique (Doctoral dissertation).
- Robinet, J. C., Sardini P., Coelho, D., Parneix, J.C., Prêt, D., Sammartino, S., Boller, E., Altmann, S. (2012), Effects of mineral distribution at mesoscopic scale on solute diffusion in a clay-rich rock: Example of the Callovo-Oxfordian mudstone (Bure, France), *Water Resources Research*, Vol. 48, W05554, doi:10.1029/2011WR011352.
- Rossen W. R. (2000), Snap-off in constricted tubes and porous media, *Colloids and Surfaces A*, vol 166, pp. 101-107.
- Sato, M., Bitter, I., Bender, M. A., Kaufman, A. E., & Nakajima, M. (2000). TEASAR: Tree-structure extraction algorithm for accurate and robust skeletons. In *Computer Graphics and Applications, 2000. Proceedings. The Eighth Pacific Conference on* (pp. 281-449). IEEE.
- Scherer, G. W., Valenza II, J. J., & Simmons, G. (2007). New methods to measure liquid permeability in porous materials. *Cement and Concrete research*, 37(3), 386-397.
- Scrivener, K. L. (2004). Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. *Cement and Concrete Composites*, 26(8), 935-945.
- Slade, P. G., & Gates, W. P. (2004). The swelling of HDTMA smectites as influenced by their preparation and layer charges. *Applied Clay Science*, 25(1), 93-101.
- Tsai, W. H. (1985). Moment-preserving thresholding: A new approach. *Computer Vision, Graphics, and Image Processing*, 29(3), 377-393.
- Volkert C. A. and Minor A.M. (2007), *Focused Ion Beam Microscopy and Micromachining*, MRS Bulletin, Vol. 32.
- Willis, K. L., Abell, A. B., & Lange, D. A. (1998). Image-based characterization of cement pore structure using wood's metal intrusion. *Cement and concrete research*, 28(12), 1695-1705.
- Yen, J. C., Chang, F. J., & Chang, S. (1995). A new criterion for automatic multilevel thresholding. *Image Processing, IEEE Transactions on*, 4(3), 370-378.

Chapitre 5 Conclusion générale

Cette thèse concerne sur l'argilite de Bure, roche argileuse hôte du site de stockage profond de déchets radioactifs à vie (moyenne et) longue français. Nos objectifs étaient d'étudier (1) la rétention d'eau et l'hystérésis de saturation en eau, lors de cycles d'imbibition-séchage partiels entre deux niveaux d'humidité relative (HR) donnés ; l'objectif (1) nous a conduits à (2) mesurer le volume poreux accessible de l'argilite sèche (porosité) et partiellement saturée par injection de gaz, et (3) à caractériser le réseau poreux à l'échelle fine, directement par imagerie 3D et 2D au FIB/MEB et au MET. Pour l'objectif (3), il s'agissait de déterminer la localisation de la porosité de l'argilite, pour expliquer l'hystérésis des isothermes de sorption-désorption (notamment par l'existence ou non de gorges poreuses), et prédire les propriétés de transport (perméabilité et pression de percée de gaz).

Dans la première partie sur les cycles d'imbibition-séchage et d'hystérésis de saturation, la fissuration est un phénomène caractéristique aux hauts niveaux d'humidité. De ce fait, nous avons conçu un dispositif destiné à bloquer l'essentiel de la déformation de l'échantillon lors de l'imbibition. Par comparaison avec le matériau laissé en déformations libres, cela nous a permis de détecter l'influence de la fissuration sur la saturation des échantillons. Pour l'étude d'imbibition-séchage, une hystérésis de saturation significative est observée pour tous les échantillons libres et bloqués, et l'écart de saturation entre le matériau en sorption ou en désorption est d'autant plus élevé que l'HR est haute : la saturation à une humidité donnée est toujours plus faible en sorption qu'en désorption. En outre, on n'observe pas d'hystérésis significative sur les petits cycles (par exemple, HR=98%-85%, 92%-70%). Cependant, on observe une hystérésis marquée pour les cycles caractérisés de grande amplitude d'humidité comprenant souvent un passage par un état très sec (HR 11%). Pour analyser l'influence de l'état initial sur l'hystérésis, les échantillons sont d'abord séchés en étuve (sec→HR2→HR1→HR2 ou HR2→HR1) ou d'abord saturés à HR=100% (saturé→HR2→HR1→HR2 ou HR2→HR1) plutôt qu'à partir de l'état initial habituellement pris juste après carottage. De même que pour l'essai d'imbibition-séchage, la saturation en eau à partir de l'état initial sec $Sw(sec)$ (imbibition) est toujours plus faible que la saturation en eau à partir de l'état initial saturé $Sw(saturé)$ (séchage). Lorsqu'on impose un écart faible entre HR1 et HR2, la différence initiale entre $Sw(sec)$ et $Sw(saturé)$ est conservée pendant les cycles. En revanche, la différence initiale entre $Sw(sec)$ et $Sw(saturé)$ s'atténue au cours des cycles lorsqu'on impose un grand écart entre HR1 et HR2. Le passage par l'état sec ou quasi sec « efface » la différence initiale de saturation. Pour tous les essais, on ne voit pas de différence significative entre les échantillons libres et bloqués, ce qui implique que le gonflement des minéraux argileux n'a pas beaucoup d'influence sur la saturation des échantillons.

Pendant l'essai d'imbibition-séchage, nous avons également mesuré la perméabilité au gaz des échantillons avec une pression de confinement croissante jusqu'à 20MPa. Dans ces conditions, les échantillons à l'état sec présentent tous une perméabilité comprise entre 10^{-18} et 10^{-19} m², ce qui est considéré comme étant celle du matériau intact. Une irréversibilité significative de l'évolution de la perméabilité est observée entre les phases de chargement et de déchargement (la perméabilité après un premier chargement reste toujours inférieure ou égale à celle du premier chargement) : ceci indique une fermeture irréversible de fissures au sein du matériau. A haute saturation (supérieure à HR=85%), une coupure hydraulique complète se produit à un confinement de 20MPa. L'effet de fissuration seul est difficile à évaluer en relation avec l'hystérésis de saturation, car il y a des effets

compétitifs : celui de la fissuration créée par le cycle d'imbibition-séchage (qui augmente la perméabilité au gaz), et celui de la fissuration fermée par le confinement (qui diminue la perméabilité). L'essai de perméabilité au gaz montre également que les échantillons à l'état bloqué sont globalement moins fissurés que ceux à l'état libre.

Dans la deuxième partie, l'injection de gaz permet de mesurer le volume poreux de l'échantillon à l'état sec ou partiellement saturé, sous confinement mécanique. Par cette méthode avec de l'argon, la porosité de l'argilite du COx est mesurée dans une plage de 19-25%, environ de 5% plus que celle par l'imbibition à l'eau. Cet écart n'est pas expliqué par la température de séchage, ni l'effet d'échelle, ni la fissuration des échantillons lors du séchage, ni la quantité de minéraux argileux gonflants. Par contre, on observe que le volume poreux obtenu augmente avec la décroissance de la pression d'argon, ce qui ne peut pas être expliqué par l'erreur sur la loi des gaz parfaits. En outre, on ne trouve pas l'écart de porosité existante pour le grès, qui a une structure très différente (peu de minéraux argileux, petite surface spécifique, etc.).

En parallèle, on a mesuré le volume poreux total du matériau partiellement saturé, d'eau et d'argon à HR donnée. Il est relativement stable sur une gamme 85-43% HR et puis il augmente sur une plage 43-0% HR.

La variation du volume poreux en fonction de la pression d'argon montre que l'adsorption de gaz de l'argilite peut être influencée pendant cet essai. La mesure est faite à température variable (25°C, 40°C, 50°C) ; plus la température est élevée, moins de gaz est adsorbé et moins le volume poreux est élevé. En parallèle, l'hélium, qui est peu adsorbé, est utilisé pour l'essai d'injection de gaz : une porosité de 13-16% est obtenue, 2-4% plus petite que celle par l'imbibition d'eau. Avec l'hélium, le volume poreux à HR donnée est relativement stable sur une gamme 0-85% HR et l'écart avec 100% saturation peut être expliqué par le gonflement des minéraux argileux.

Pour la troisième partie, l'observation de l'argilite de Bure par imagerie directe au FIB/MEB. Des séries d'images 2D espacées de 10nm, d'une résolution d'environ 10 nm, sont obtenues. Cette étude est complétée par des observations au MET, avec une résolution inférieure au nanomètre, afin de visualiser les pores inter-cristallins ou inter-particulaires. Nous avons effectué le traitement des images en 2D et en 3D selon des procédures classiques disponibles avec les logiciels ImageJ et Amira. Les surfaces occupées par les pores dans chaque image 2D sont détectées et segmentées par la méthode Yen, ce qui conduit à une porosité de 1,7% à 5,9%. A l'échelle du FIB/MEB, quelle que soit la série d'images considérée, la SER (surface élémentaire représentative) et le VER (volume élémentaire représentatif) donnant une porosité stable doit être d'au moins $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ avec une tolérance de 0,1 sur le taux de variation du rapport (écart type/porosité moyenne). Pour caractériser la distribution de taille des pores, plusieurs méthodes ont été appliquées sur les images, en 2D et en 3D : la méthode continue qui passe par une évaluation en 3D (ou CPSD 3D) est considérée comme la meilleure méthode du point de vue de la richesse de représentation des données. Elle fournit des diamètres de pores compris entre 10 nm et 300 nm, et centrés entre 50 et 90 nm. Une analyse de l'orientation des pores est effectuée en 2D via un modèle des pores par des ellipses ou à partir des squelettes 3D : ceci conduit à un bon accord sur l'orientation des pores. L'observation de l'argilite au MET fournit des images 2D traitées comme les images FIB/MEB : on mesure une porosité importante, de l'ordre de 14 à 25% en se limitant aux pores visibles à l'échelle du MET (≤ 20 nm). Cette porosité est significativement plus grande que celle des échantillons (plus grands, compris entre 28 et $146 \mu\text{m}^3$) FIB/MEB, qui ont des valeurs

comprises entre 1.53 et 6.07% ; elle est également significativement plus grande que la porosité obtenue par micro-tomographie (0.5%). La distribution de taille des pores présente un pic de l'ordre de 4 à 6 nm, attribué aux espaces entre les particules d'argile. Hormis les pores, des particules d'illite ou d'inter-stratifié illite/smectite sont observés. Les chemins de pores (ou chemins de passage de fluides) qui connectent deux faces opposées des échantillons (ou chemins percolants) sont déterminés pour plusieurs échantillons : ils sont systématiquement orientés suivant l'axe de plus courte dimension des échantillons, et on n'en trouve aucun pour l'un des échantillons. Cela signifie que l'essentiel des chemins de passage ne se trouve pas à l'échelle de quelques dizaines ou centaines de μm^3 dans la matrice argileuse. Comme ils ne sont pas à l'échelle d'observation du micro-tomographe ($5.83 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$) pour lequel il n'existe aucun réseau connecté, les chemins percolants sont présents soit à l'échelle inférieure vue par le MET, soit aux interfaces entre grains non poreux et argile (ceux-ci n'ont pas été identifiés dans cette étude). L'identification de chemins percolants à l'échelle du FIB/MEB pour trois échantillons sur quatre permet de mesurer leur tortuosité, et de prédire la perméabilité au liquide (non polaire tel que l'éthanol) à cette échelle avec un modèle simple de Katz-Thompson. Cette prédiction concorde bien avec les mesures expérimentales à l'échelle d'un échantillon pluricentimétrique, mais elle ne peut pas prévoir la perméabilité à l'eau, plus faible d'un ordre de grandeur du fait (notamment) des interactions eau/argile. Des résultats similaires de perméabilité au liquide non polaire sont prédites à partir des mesures FIB/MEB et MET. Cela implique que le transport de liquide non polaire se produit à la fois au travers du réseau de pores évalué par FIB/MEB et plus localement *via* le réseau de pores observé au MET. Les deux réseaux contribuent au transfert par advection d'une façon non négligeable. Ils font partie de la matrice argileuse, qui est la partie de l'argilite de Bure qui concentre l'essentiel des porosités du matériau (avec les interfaces avec les grains de tectosilicates et de carbonates).

En perspective, il sera intéressant d'appliquer la méthode d'injection de gaz sur d'autres roches (grès, schiste argileux, béton, etc) et comparer leur porosité avec des méthodes usuelles (PIM, saturation à l'eau). Cette méthode fournit une solution d'analyse de l'adsorption de gaz sous haute pression, qui sera utile dans le domaine de l'explosion de gaz naturel et le stockage de dioxyde de carbone. De plus, l'observation 3D du STEM sera appliquée, ce qui permet d'observer les pores nanométriques de l'argilite en 3D et de caractériser le volume poreux de la matrice argileuse. Basé sur les réseaux poreux connectés, il faudra travailler à la prédiction du transport de fluides (d'abord sans interactions solide/fluide) à partir des volumes poreux 3D. En même temps, un changement d'échelle, depuis la matrice argileuse, jusqu'à l'échelle macroscopique, sera nécessaire pour la comparaison complète avec les données expérimentales. On pourra aussi évaluer, par comparaison avec l'expérience, l'influence des interactions solide/fluide.

Annexes : traitements de données d'imagerie FIB/MEB

Cette annexe présente les programmes en Fortran créés dans le cadre de cette thèse pour l'analyse du réseau de pores sous forme de squelette (construit avec Centreline-tree) : distributions spatiales des propriétés géométriques en projection azimutale équivalente de Lambert (section 4.3.2.3), calcul du chemin poreux le plus court, et variation du diamètre des pores le long du chemin connecté le plus court (section 4.3.2.4).

L'organisation des différents programmes est la suivante :

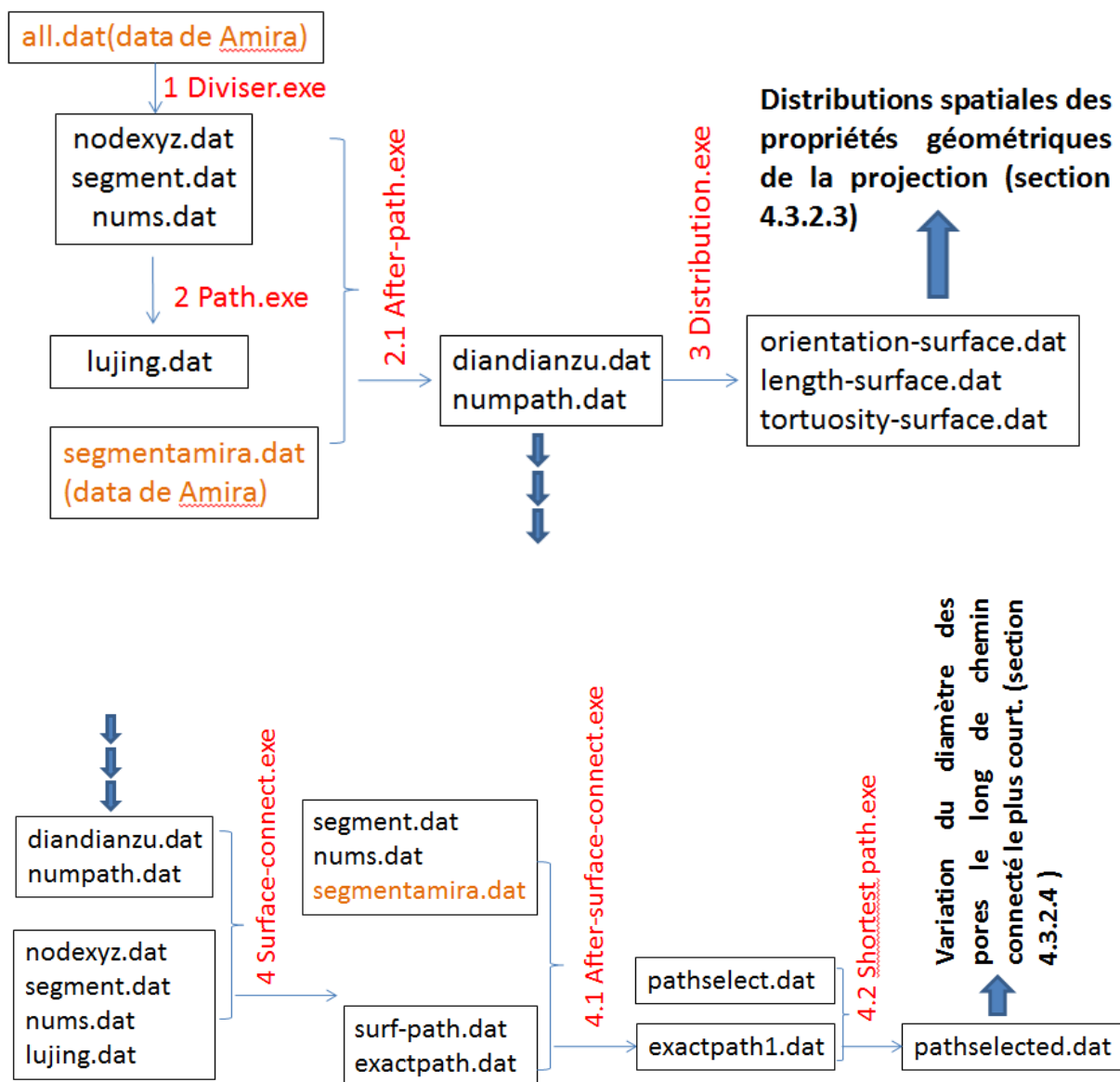


Figure annexe.1 Organisation séquentielle des programmes écrits en Fortran. Rouge : les programmes ; Noir : les données d'entrée et sorties ; Orange : données issues du logiciel Amira.

Annexe.1 Diviser.exe

Dans cette partie, les données caractérisant le réseau poreux défini par le squelette, qui sont créées par le logiciel Amira, sont distinguées les unes des autres, et les données utiles aux traitements ultérieurs (nombre de nœuds et de segments, numéros des nœuds de chaque segment, et coordonnées des nœuds) sont sélectionnés.

Des données d'entrée :

all.dat le document créé par Amira

Des données de sortie :

nums.dat les nombres relatifs aux informations

nodexyz.dat les coordonnées des nœuds

segment.dat les numéros des nœuds liés à chaque segment

Code :

```

real,allocatable::nodexyz(:,:)
integer,allocatable::segment(:,:)
integer,allocatable::numpoint(:)
real,allocatable::pointxyz(:,:)
real,allocatable::diapoint(:)
character a,b,c,d,e
integer i,j,k
integer numnode,numsegment,nump
open(1,file="nodexyz.dat")
open(2,file="segment.dat")
open(3,file="numpoint.dat")
open(4,file="pointxyz.dat")
open(5,file="diapoint.dat")
open(6,file="all.dat")
open(7,file="nums.dat")
read(6,*)numnode
read(6,*)numsegment
read(6,*)nump

allocate(nodexyz(numnode,3))
allocate (segment(numsegment,2))
allocate (numpoint(numsegment))
allocate(pointxyz(nump,3))
allocate (diapoint(nump))

READ(6,*)a
do i=1,numnode,1
  READ(6,*)nodexyz(i,1),nodexyz(i,2),nodexyz(i,3)
end do

READ(6,*)b
do i=1,numsegment,1
  READ(6,*)segment(i,1),segment(i,2)
end do

```

```

READ(6,*)c
do i=1,numsegment,1
  READ(6,*)numpoint(i)
end do

READ(6,*)d
do i=1,nump,1
  READ(6,*)pointxyz(i,1),pointxyz(i,2),pointxyz(i,3)
end do

READ(6,*)e
do i=1,nump,1
  READ(6,*)diapoint(i)
end do

write(7,*)numnode
write(7,*)numsegment
write(7,*)nump

do i=1,numnode,1
  write(1,*)nodexyz(i,1),nodexyz(i,2),nodexyz(i,3)
end do

do i=1,numsegment,1
  write(2,*)segment(i,1),segment(i,2)
end do

do i=1,numsegment,1
  write(3,*)numpoint(i)
end do

do i=1,nump,1
  write(4,*)pointxyz(i,1),pointxyz(i,2),pointxyz(i,3)
end do

do i=1,nump,1
  write(5,*)diapoint(i)
end do

end

```

Annexe.2 Path.exe

Cette partie permet de détecter tous les chemins possibles au moyen d'une programmation en Fortran faite pendant cette thèse, qui est basée sur l'algorithme de « pre-order » (pré-sélection) lors de la traversée de l'arbre.

Des données d'entrée :

nums.dat	les nombres relatifs aux informations
nodexyz.dat	les coordonnées des nœuds
segment.dat	les numéros des nœuds liés à chaque segment

Des données de sortie :

lujing.dat tous les chemins avec numéros des nœuds de passage

Code :

```

program path
real,allocatable::nodexyz(:,:)
integer,allocatable::segment(:,:)
real,allocatable::length(:,:)
integer,allocatable::frequence(:,:)
integer,allocatable::frequence1(:,:)
integer,allocatable::jiedian(:,:)
integer,allocatable::jiedian1(:,:)
integer,allocatable::lujing(:)
integer,allocatable::yezidian(:)
integer a,b,c,d,maxjiedian,numyezi
integer i,j,k,m,n
integer numnode,numsegment,nump
open(1,file="nodexyz.dat")
open(2,file="segment.dat")
open(3,file="length.dat")
open(5,file="frequence.dat")
open(6,file="nums.dat")
open(7,file="lujing.dat")
read(6,*)numnode
read(6,*)numsegment
read(6,*)nump
allocate (nodexyz(numnode,3))
allocate (segment(numsegment,2))
allocate (length(numsegment,3))
allocate (frequence(numnode,2))
allocate (frequence1(numnode,2))
allocate (lujing(numnode))
allocate (yezidian(numnode))

do i=1,numsegment,1
  READ(2,*)segment(i,1),segment(i,2)
end do

do i=1,numnode,1
  READ(1,*)nodexyz(i,1),nodexyz(i,2),nodexyz(i,3)
end do

do i=1,numsegment,1
  a=int(segment(i,1))+1
  b=int(segment(i,2))+1
  length(i,1)=segment(i,1)
  length(i,2)=segment(i,2)
  length(i,3)=((nodexyz(a,1)-nodexyz(b,1))**2+(nodexyz(a,2)-nodexyz(b,2))**2+(nodexyz(a,3)-
nodexyz(b,3))**2)**0.5
enddo

do i=1,numnode,1
  frequence(i,1)=i-1
  frequence(i,2)=0
  do j=1,numsegment,1

```

```

do k=1,2,1
  if (frequence(i,1)==segment(j,k)) then
    frequence(i,2)=frequence(i,2)+1
  endif
enddo
enddo
enddo

```

```

numyezi=0
do i=1,numnode,1
  if(frequence(i,2)==1)then
    numyezi=numyezi+1
    yezidian(numyezi)=frequence(i,1)
  endif
enddo

```

```

maxjiedian=1
do i=1,numnode,1
  if (frequence(i,2)>maxjiedian)then
    maxjiedian=frequence(i,2)
  endif
enddo

```

```

allocate (jiedian(numnode,maxjiedian))
allocate (jiedian1(numnode,maxjiedian))
do i=1,numnode,1
  do j=1,maxjiedian,1
    jiedian(i,j)=-1
  enddo
enddo

```

```

do i=1,numnode,1
  d=1
  do j=1,numsegment,1
    if (segment(j,1)==i-1)then
      jiedian(i,d)=segment(j,2)
      d=d+1
    elseif(segment(j,2)==i-1)then
      jiedian(i,d)=segment(j,1)
      d=d+1
    else
      cycle
    endif
  enddo
enddo
enddo

```

```

do m=1,numnode,1
  do n=1,2,1
    frequence1(m,n)=frequence(m,n)
  enddo
enddo

```

```

do j=1,numyezi,1

```

```

  do m=1,numnode,1
    do n=1,maxjiedian,1
      jiedian1(m,n)=jiedian(m,n)
    enddo
  enddo
enddo

```

```

    enddo
enddo

i=1
lujing(i)=yezidian(j)
do while(i>=1)

if (i==1.and.frequency(lujing(i)+1,2)/=0)then
do k=1,maxjiedian,1
if(jiedian1(lujing(i)+1,k)/=-1)then
frequency(lujing(i)+1,2)=frequency(lujing(i)+1,2)-1
a=jiedian1(lujing(i)+1,k)
jiedian1(lujing(i)+1,k)=-1
i=i+1
lujing(i)=a
exit
endif
enddo
endif

if (i>1.and.frequency(lujing(i)+1,2)==1)then
frequency(lujing(i)+1,2)=0
write(7,* )i
do k=1,i,1
write(7,* )lujing(k)
enddo
i=i-1
endif

if(frequency(lujing(i)+1,2)>1)then
do k=1,maxjiedian,1
if(jiedian1(lujing(i)+1,k)/=-1.and.jiedian1(lujing(i)+1,k)/=lujing(i-1))then
frequency(lujing(i)+1,2)=frequency(lujing(i)+1,2)-1
a=jiedian1(lujing(i)+1,k)
jiedian1(lujing(i)+1,k)=-1
i=i+1
lujing(i)=a
exit
endif
enddo
endif

if(frequency(lujing(i)+1,2)==0)then
i=i-1
endif
enddo

do m=1,numnode,1
do n=1,2,1
frequency(m,n)=frequency1(m,n)
enddo
enddo

enddo

a=-1
write(7,* )a

```


*end***Annexe.2.1 After-path.exe**

Cette partie est un post-traitement de « path.exe », par lequel les informations complètes et précises (longueur, tortuosité, orientation, etc.) des chemins sont obtenues.

Des données d'entrée :

nodexyz.dat	les coordonnées des nœuds
segment.dat	les numéros des nœuds liés à chaque segment
nums.dat	les nombres relatifs aux informations
lujing.dat	tous les chemins avec les nœuds de passage
segmentamira.dat des segments	données venant d'Amira, qui comprennent les longueurs et diamètres

Des données de sortie :

diandianzu.dat etc.)	informations complètes des chemins (longueur, tortuosité, orientation, etc.)
numpath.dat	numéro des chemins

Code :

```

program path
real,allocatable::nodexyz(:,:)
integer,allocatable::segment(:,:)
real,allocatable::length(:,:)
real,allocatable::distance(:,:)
real,allocatable::distance1(:,:)
integer,allocatable::frequence(:,:)
integer,allocatable::frequence1(:,:)
integer,allocatable::jiedian(:,:)
integer,allocatable::jiedian1(:,:)
integer,allocatable::lujing(:)
integer,allocatable::yezidian(:)
integer,allocatable::lujingdian(:)
real,allocatable::diandian(:,:)
real,allocatable::lengthsegment(:)
integer a,b,c,d,maxjiedian,numyezi,numdiandian
real f
integer i,j,k,m,n
integer numnode,numsegment,nump
open(1,file="nodexyz.dat")
open(2,file="segment.dat")
open(6,file="nums.dat")
open(7,file="lujing.dat")
open(8,file="diandianzu.dat")
open(9,file="segmentamira.dat")

```

```

open(3,file="numpath.dat")
read(6,*)numnode
read(6,*)numsegment
read(6,*)nump
allocate (nodexyz(numnode,3))
allocate (segment(numsegment,2))
allocate (length(numsegment,3))
allocate (frequence(numnode,2))
allocate (frequence1(numnode,2))
allocate (distance(numnode,numnode))
allocate (distance1(numnode,numnode))
allocate (lujing(numnode))
allocate (yezidian(numnode))
allocate (lujingdian(numnode))
allocate(lengthsegment(numsegment))

do i=1,numsegment,1
  READ(2,*)segment(i,1),segment(i,2)
end do

do i=1,numnode,1
  READ(1,*)nodexyz(i,1),nodexyz(i,2),nodexyz(i,3)
end do

do i=1,numsegment,1
  READ(9,*)lengthsegment(i)
enddo

do i=1,numsegment,1
  a=int(segment(i,1))+1
  b=int(segment(i,2))+1
  if (a<b)then
    length(i,1)=segment(i,1)
    length(i,2)=segment(i,2)
  else
    length(i,1)=segment(i,2)
    length(i,2)=segment(i,1)
  endif
  length(i,3)=lengthsegment(i)
enddo

do i=1,numnode,1
  frequence(i,1)=i-1
  frequence(i,2)=0
  do j=1,numsegment,1
    do k=1,2,1
      if (frequence(i,1)==segment(j,k)) then
        frequence(i,2)=frequence(i,2)+1
      endif
    enddo
  enddo
enddo

do i=1,numnode,1
  do j=i,numnode,1
    distance(i,j)=-1
  enddo
enddo

```

```

enddo

do i=1,numsegment,1
  a=int(length(i,1)+1)
  b=int(length(i,2)+1)
  distance(a,b)=length(i,3)
enddo
do i=1,numnode,1
  do j=i+1,numnode,1
    distance(j,i)=distance(i,j)
  enddo
enddo

numyezi=0
do i=1,numnode,1
  if(frequence(i,2)==1)then
    numyezi=numyezi+1
    yezidian(numyezi)=frequence(i,1)
  endif
enddo
k=0
do i=1,numyezi,1
  do j=i+1,numyezi,1
    k=k+1
  enddo
enddo
numdiandian=k
allocate (diandian(numdiandian,7))

maxjiedian=1
do i=1,numnode,1
  if (frequence(i,2)>maxjiedian)then
    maxjiedian=frequence(i,2)
  endif
enddo

allocate (jiedian(numnode,maxjiedian))
allocate (jiedian1(numnode,maxjiedian))
do i=1,numnode,1
  do j=1,maxjiedian,1
    jiedian(i,j)=-1
  enddo
enddo

do i=1,numnode,1
  d=1
  do j=1,numsegment,1
    if (segment(j,1)==i-1)then
      jiedian(i,d)=segment(j,2)
      d=d+1
    elseif(segment(j,2)==i-1)then
      jiedian(i,d)=segment(j,1)
      d=d+1
    else
      cycle
    endif
  enddo
enddo

```

```

enddo

do i=1,numnode,1
  do j=1,numnode,1
    distance1(i,j)=-1
  enddo
enddo

a=0
do while(a/= -1)
  read(7,*)a
  do i=1,a,1
    read(7,*)lujingdian(i)
  enddo
  f=0
  do i=1,a-1,1
    f=f+distance(lujingdian(i)+1,lujingdian(i+1)+1)
  enddo
  distance1(lujingdian(1)+1,lujingdian(i)+1)=f
enddo

k=0
do i=1,numyezi,1
  do j=i+1,numyezi,1
    k=k+1
    diandian(k,1)=yezidian(i)
    diandian(k,2)=yezidian(j)
    a=diandian(k,1)+1
    b=diandian(k,2)+1
    diandian(k,3)=distance1(yezidian(i)+1,yezidian(j)+1)
    diandian(k,4)=((nodexyz(a,1)-nodexyz(b,1))**2+(nodexyz(a,2)-nodexyz(b,2))**2+(nodexyz(a,3)-
nodexyz(b,3))**2)**0.5
    diandian(k,5)=(nodexyz(a,1)-nodexyz(b,1))/diandian(k,4)
    diandian(k,6)=(nodexyz(a,2)-nodexyz(b,2))/diandian(k,4)
    diandian(k,7)=(nodexyz(a,3)-nodexyz(b,3))/diandian(k,4)
  enddo
enddo

n=0

do i=1,k,1
  if (diandian(i,3)>0)then
    n=n+1
    write(8,*) diandian(i,1), diandian(i,2),diandian(i,3), diandian(i,4), diandian(i,5), diandian(i,6), diandian(i,7)
  endif
enddo

write(3,*)n

end

```

Annexe.3 Distribution.exe

Ce programme permet d'obtenir distributions spatiales des propriétés géométriques en projection azimutale équivalente de Lambert.

Des données d'entrée :

diandianzu.dat informations complètes des chemins
 numpath.dat numéro des chemins

Des données d sortie :

orientation-surface.dat distribution d'orientation des chemins
 length-surface.dat distribution de longueur des chemins
 tortuosity-surface.dat distribution de tortuosité des chemins

Code :

```

real,allocatable::orientation(:,:)
real,allocatable::tortuosityxy(:,:)
real,allocatable::tortuosityyz(:,:)
real,allocatable::tortuosityxz(:,:)
real,allocatable::lengthxy(:,:)
real,allocatable::lengthyz(:,:)
real,allocatable::lengthxz(:,:)
integer,allocatable::frequencexy(:,:)
integer,allocatable::frequencxyz(:,:)
integer,allocatable::frequencexz(:,:)
real,allocatable::zuobiao1(:)
real,allocatable::zuobiao2(:)

real a,b
integer i,j,k,m,n,c
integer numpath,nump
open(1,file="diandianzu.dat")
open(2,file="numpath.dat")
open(3,file="orientation-surface.dat")
open(4,file="length-surface.dat")
open(5,file="tortuosity-surface.dat")
read(2,*)numpath
c=100
allocate (orientation(numpath,7))
allocate (lengthxy(c,c))
allocate (lengthyz(c,c))
allocate (lengthxz(c,c))
allocate (tortuosityxy(c,c))
allocate (tortuosityyz(c,c))
allocate (tortuosityxz(c,c))
allocate (frequencexy(c,c))
allocate (frequencxyz(c,c))
allocate (frequencexz(c,c))
allocate (zuobiao1(c+1))
allocate (zuobiao2(c+1))
do i=1,numpath,1
  READ(1,*)orientation(i,1),orientation(i,5),orientation(i,6),orientation(i,7),orientation(i,2),orientation(i,3),orienta
tion(i,4)
end do

```

```

do i=1,c,1
  do j=1,c,1
    frequencyxy(i,j)=0
    frequencyyz(i,j)=0
    frequencexz(i,j)=0
    lengthxy(i,j)=0
    lengthyz(i,j)=0
    lengthxz(i,j)=0
    tortuosityxy(i,j)=0
    tortuosityyz(i,j)=0
    tortuosityxz(i,j)=0
  enddo
enddo

do i=1,c+1,1
  zuobiao1(i)=-100+200/c*(i-1)
  zuobiao2(i)=-100+200/c*(i-1)
enddo

do i=1,numpath,1
  do j=1,c,1
    if(orientation(i,2)*100<=zuobiao1(j+1).and.orientation(i,2)*100>zuobiao1(j))then
      m=j
      exit
    elseif(orientation(i,2)*100== -100)then
      m=1
      exit
    else
      cycle
    endif
  end do
  do k=1,c,1
    if(orientation(i,3)*100<=zuobiao2(k+1).and.orientation(i,3)*100>zuobiao2(k))then
      n=k
      exit
    elseif(orientation(i,3)*100== -100)then
      n=1
      exit
    else
      cycle
    endif
  end do
  frequencyxy(m,n)=frequencyxy(m,n)+1
  lengthxy(m,n)=lengthxy(m,n)+orientation(i,6)
  tortuosityxy(m,n)=tortuosityxy(m,n)+orientation(i,6)/orientation(i,7)
end do

do i=1,numpath,1
  do j=1,c,1
    if(orientation(i,3)*100<=zuobiao1(j+1).and.orientation(i,3)*100>zuobiao1(j))then
      m=j
      exit
    elseif(orientation(i,3)*100== -100)then
      m=1
    else
      cycle
    endif
  end do
end do

```

```

endif
end do
do k=1,c,1
if(orientation(i,4)*100<=zuobiao2(k+1).and.orientation(i,4)*100>zuobiao2(k))then
n=k
exit
elseif(orientation(i,4)*100== -100)then
n=1
else
cycle
endif
end do
frequencyz(m,n)=frequencyz(m,n)+1
lengthyz(m,n)=lengthyz(m,n)+orientation(i,6)
tortuosityyz(m,n)=tortuosityyz(m,n)+orientation(i,6)/orientation(i,7)
end do

do i=1,numpath,1
do j=1,c,1
if(orientation(i,2)*100<=zuobiao1(j+1).and.orientation(i,2)*100>zuobiao1(j))then
m=j
exit
elseif(orientation(i,2)*100== -100)then
m=1
else
cycle
endif
end do
do k=1,c,1
if(orientation(i,4)*100<=zuobiao2(k+1).and.orientation(i,4)*100>zuobiao2(k))then
n=k
exit
elseif(orientation(i,2)*100== -100)then
n=1
exit
else
cycle
endif
end do
frequencxz(m,n)=frequencxz(m,n)+1
lengthxz(m,n)=lengthxz(m,n)+orientation(i,6)
tortuosityxz(m,n)=tortuosityxz(m,n)+orientation(i,6)/orientation(i,7)
end do

do i=1,c,1
do j=1,c,1
if(frequencexy(i,j)==0)then
lengthxy(i,j)=0
tortuosityxy(i,j)=0
else
lengthxy(i,j)=lengthxy(i,j)/frequencexy(i,j)
tortuosityxy(i,j)=tortuosityxy(i,j)/frequencexy(i,j)
endif
if(frequenceyz(i,j)==0)then
lengthyz(i,j)=0
tortuosityyz(i,j)=0
else

```

```

lengthyz(i,j)=lengthyz(i,j)/frequencyz(i,j)
tortuosityyz(i,j)=tortuosityyz(i,j)/frequencyz(i,j)
endif
if(frequencyxz(i,j)==0)then
lengthxz(i,j)=0
tortuosityxz(i,j)=0
else
lengthxz(i,j)=lengthxz(i,j)/frequencyxz(i,j)
tortuosityxz(i,j)=tortuosityxz(i,j)/frequencyxz(i,j)
endif
enddo
enddo

Write(3,*)"zuobiao1"," ","zuobiao2"," ","xy"," ","yz"," ","xz"
Write(4,*)"zuobiao1"," ","zuobiao2"," ","xy"," ","yz"," ","xz"
Write(5,*)"zuobiao1"," ","zuobiao2"," ","xy"," ","yz"," ","xz"

do i=1,c,1
do j=1,c,1
Write(3,*)zuobiao1(i),zuobiao2(j),frequencyxy(i,j),frequencyz(i,j),frequencyxz(i,j)
Write(4,*)zuobiao1(i),zuobiao2(j),lengthxy(i,j),lengthyz(i,j),lengthxz(i,j)
Write(5,*)zuobiao1(i),zuobiao2(j),tortuosityxy(i,j),tortuosityyz(i,j),tortuosityxz(i,j)
enddo
enddo

end

```

Annexe.4 Surface-connect.exe

Ce programme permet d'obtenir tous les chemins connectés d'une face à l'autre de l'échantillon FIB/MEB.

Des données d'entrée :

nodexyz.dat	les coordonnées des nœuds
segment.dat	les numéros des nœuds liés à chaque segment
nums.dat	les numéros relatifs aux informations
diandianzu.dat	informations complètes des chemins
numpath.dat	numéro des chemins
lujing.dat	tous les chemins avec les nœuds de passage

Des données de sortie :

surf-path.dat	chemins connectés d'une face à l'autre
exactpath.dat	segments de passage des chemins

Code :

```
real,allocatable::orientation(:,:)
```



```

real,allocatable::nodexyz(:,:)
integer,allocatable::segment(:,:)
integer,allocatable::frequence(:,:)
integer,allocatable::nodemin1(:)
integer,allocatable::nodemax1(:)
integer,allocatable::nodemin(:)
integer,allocatable::nodemax(:)
integer,allocatable::lujingdian(:)
real a,b
integer i,j,k,m,n,c,nummax,nummin,f,aa
integer numpath,nump,numnode,numsegment,numpoint
open(1,file="nums.dat")
open(2,file="segment.dat")
open(3,file="nodexyz.dat")
open(4,file="diandianzu.dat")
open(5,file="numpath.dat")
open(6,file="surf-path.dat")
open(7,file="lujing.dat")
open(8,file="exactpath.dat")
read(1,*)numnode
read(1,*)numsegment
read(1,*)numpoint
read(5,*)numpath
allocate (frequence(numnode,2))
allocate (segment(numsegment,2))
allocate (nodexyz(numnode,3))
allocate (orientation(numpath,7))
allocate (nodemin1(numnode))
allocate (nodemax1(numnode))
allocate (lujingdian(numnode))

do i=1,numnode,1
  read(3,*)nodexyz(i,1),nodexyz(i,2),nodexyz(i,3)
enddo

a=0
do i=1,numnode,1
  if(nodexyz(i,2)>=a)then
    a=nodexyz(i,2)
  else
    cycle
  endif
enddo

do i=1,numnode,1
  nodemin1(i)=0
  nodemax1(i)=0
enddo

nummin=0
nummax=0
do i=1,numnode,1
  if(nodexyz(i,2)==0)then
    nummin=nummin+1
    nodemin1(nummin)=i-1
  endif
  if(nodexyz(i,2)==a)then

```

```

    nummax=nummax+1
    nodemax1(nummax)=i-1
  endif
enddo

allocate (nodemin(nummin))
allocate (nodemax(nummax))

do i=1,nummin,1
  nodemin(i)=nodemin1(i)
enddo

do i=1,nummax,1
  nodemax(i)=nodemax1(i)
enddo

do i=1,numpath,1

  READ(4,*)orientation(i,1),orientation(i,5),orientation(i,6),orientation(i,7),orientation(i,2),orientation(i,3),orientation(i,4)
end do

do i=1,numpath,1
  do j=1,nummin,1
    do k=1,nummax,1
      if(int(orientation(i,1))==nodemin(j).and.int(orientation(i,5))==nodemax(k))then
        write(6,*)orientation(i,1),orientation(i,5),orientation(i,6),orientation(i,7)
      elseif(int(orientation(i,5))==nodemin(j).and.int(orientation(i,1))==nodemax(k))then
        write(6,*)orientation(i,1),orientation(i,5),orientation(i,6),orientation(i,7)
      else
        cycle
      endif
    enddo
  enddo
enddo

aa=0
n=0
do while(aa/= -1.and.n<nummin*nummax)
  read(7,*)aa
  do i=1,aa,1
    read(7,*)lujingdian(i)
  enddo
  do j=1,nummin,1
    do k=1,nummax,1
      if(lujingdian(1)==nodemin(j).and.lujingdian(aa)==nodemax(k))then
        write(8,*)aa-1
        do m=1,aa-1,1
          write(8,*)lujingdian(m),lujingdian(m+1)
        enddo
        n=n+1
        exit
      else
        cycle
      endif
    enddo
  enddo
enddo

```

```
enddo
```

```
write(8,*)-1
end
```

Annexe.4.1 After-surface-connect.exe

Cette partie est un post-traitement de « surface-connect.exe », par lequel les informations complètes et précises des chemins connectés d'une face à l'autre sont obtenues.

Des données d'entrée :

segment.dat	les numéros des nœuds liés à chaque segment
nums.dat	les nombres relatifs aux informations
exactpath.dat	segments de passage des chemins
segmentamira.dat des segments	données venant d'Amira, qui comprennent les longueurs et diamètres

Des données de sortie :

exactpath1.dat	segments (information complètes) de passage des chemins
----------------	---

Code :

```
real,allocatable::orientation(:,:)
real,allocatable::exactpath(:,:)
integer,allocatable::segment(:,:)
real,allocatable::amirasegment(:,:)
real a,b
integer i,j,k,m,n,caa
integer numnode,numsegment,numpoint
open(1,file="exactpath.dat")
open(2,file="nums.dat")
open(3,file="segment.dat")
open(4,file="segmentamira.dat")
open(5,file="exactpath1.dat")

read(2,*)numnode
read(2,*)numsegment
read(2,*)numpoint
allocate (exactpath(numnode,5))
allocate (segment(numsegment,2))
allocate (amirasegment(numsegment,4))

do i=1,numsegment,1
  read(3,*)segment(i,1),segment(i,2)
enddo
do i=1,numsegment,1
  read(4,*)amirasegment(i,1),amirasegment(i,2),amirasegment(i,3),amirasegment(i,4)
enddo

aa=0
```

```

do while(aa/= -1)
  read(1,*)aa
  do i=1,aa,1
    read(1,*)exactpath(i,1),exactpath(i,2)
  enddo
  do j=1,numsegment,1
    do i=1,aa,1
      if(segment(j,1)==int(exactpath(i,1)).and.segment(j,2)==int(exactpath(i,2)))then
        exactpath(i,3)=amirasegment(j,2)
        exactpath(i,4)=amirasegment(j,3)
        exactpath(i,5)=amirasegment(j,4)
        exit
      elseif(segment(j,1)==int(exactpath(i,2)).and.segment(j,2)==int(exactpath(i,1)))then
        exactpath(i,3)=amirasegment(j,2)
        exactpath(i,4)=amirasegment(j,3)
        exactpath(i,5)=amirasegment(j,4)
        exit
      else
        cycle
      endif
    enddo
  enddo
  write(5,*)aa
  do k=1,aa,1
    write(5,*)int(exactpath(k,1)),int(exactpath(k,2)),exactpath(k,3),exactpath(k,4),exactpath(k,5)
  enddo
enddo

write(5,*)-1
end

```

Annexe.4.2 Shortest path.exe

Ce programme permet de trouver le chemin le plus court entre tous les chemins connectés d'une face à l'autre.

Des données d'entrée :

exactpath1.dat	segments (information complètes) de passage des chemins
pathselect.dat	deux sommets du chemin

Des données desortie :

pathselected.dat	segments de passage du chemin sélectionné
------------------	---

Code :

```

real,allocatable::exactpath(:,:)
real,allocatable::node12(:,:)
real a,b,aa
integer i,j,k,m,n,c
integer num,numnode
open(1,file="exactpath1.dat")
open(2,file="pathselect.dat")
open(3,file="pathselected.dat")

```

```
numnode=10000
read(2,*)num
allocate (exactpath(numnode,5))
allocate (node12(num,2))

do i=1,num,1
  read(2,*)node12(i,1),node12(i,2)
enddo

do i=1,numnode,1
  do j=1,5,1
    exactpath(i,j)=0
  enddo
enddo

aa=0

do while(aa/= -1)
  read(1,*)aa
  do i=1,aa,1
    read(1,*)exactpath(i,1),exactpath(i,2),exactpath(i,3),exactpath(i,4),exactpath(i,5)
  enddo
  do i=1,aa,1
    do j=1,num,1
      if(node12(j,2)==exactpath(1,1).and.node12(j,1)==exactpath(i,2))then
        !write(3,*)aa
        do m=1,aa,1
          write(3,*)exactpath(m,1),exactpath(m,2),exactpath(m,3),exactpath(m,4),exactpath(m,5)
        enddo
        exit
      elseif(node12(j,1)==exactpath(1,1).and.node12(j,2)==exactpath(i,2))then
        !write(3,*)aa
        do m=1,aa,1
          write(3,*)exactpath(m,1),exactpath(m,2),exactpath(m,3),exactpath(m,4),exactpath(m,5)
        enddo
        exit
      else
        cycle
      endif
    enddo
  enddo
enddo
end
```

Résumé

Rétention d'eau et microstructure fine de l'argilite de Bure

Dans le contexte du stockage profond des déchets radioactifs, il est important d'identifier l'hystérésis de saturation de la roche hôte, l'argilite du Callovo-Oxfordien, et sa capacité de scellement (en particulier, la porosité et la distribution de taille des pores). Tout d'abord, six cycles différents d'humidité relative sont destinés à évaluer l'hystérésis de saturation, qui n'est pas observée dans les cycles de faible amplitude. D'autre part, une nouvelle méthode est proposée pour la mesure de la porosité, qui utilise l'injection d'un gaz pour évaluer le volume des pores. Par rapport à la porosité par adsorption d'eau, l'injection de gaz de l'hélium fournit des porosités inférieures d'environ 2% pour l'échantillon à l'état sec et partiellement saturé. Cet écart est dû à l'imbibition continue sous haute HR. Enfin, par Microscopie Electronique à Balayage couplée à un Faisceau Ionique Focalisé (FIB/MEB), on reconstruit le réseau poreux 3D de l'argilite à partir de séries d'images 2D espacées de 10nm : la porosité et la distribution de taille des pores sont quantifiés jusqu'à 20nm, ainsi que l'orientation et l'anisotropie. Avec une résolution plus élevée (jusqu'à moins de 1nm), la Microscopie Electronique à Transmission (MET) montre une grande quantité de pores de l'ordre de quelques nm, situés entre les agrégats d'argile.

Mots clés : l'argilite du COx, hystérésis de saturation, porosité, FIB/MEB, MET

Water retention and fine microstructure of Bure argillite

In the context of deep underground storage of radioactive nuclear waste, it is important to identify the saturation hysteresis of the host rock, i.e. of Callovo-Oxfordian (COx) claystone, and its porosity and pore size distribution. Firstly, six different cycles of relative humidity are applied for saturation hysteresis, which is not observed in the cycles with low magnitude. Secondly, a new method is proposed for measuring porosity, which uses injection of gas to evaluate the pore volume. In contrast to porosity given by water adsorption, the helium gas injection method provides smaller porosity values of around 2% for the dried and partially saturated samples. This difference is contributed to the continued imbibition at high relative humidity. Finally, by Focused Ion Beam/Scanning Electron Microscopy (FIB/SEM), we obtain 2D image stacks and 3D reconstructed pore volumes, by which porosity and pore size distribution are quantified down to 20nm, as well as pore orientation and anisotropy. At a higher resolution (below 1nm), Transmission Electron Microscopy (TEM) imaging reveals significant amounts of smaller pores (of a few nm) between clay aggregates.

Keywords: COx argillite, saturation hysteresis, porosity, FIB/SEM, TEM