

Estimation de la porosité dans un matériau argileux

Xavier Guillot^{a,b}, Muzahim Al-Mukhtar^{a,*}, Faiza Bergaya^a, Jean-Marie Fleureau^b

^a Centre de recherche sur la matière divisée, CNRS–université d'Orléans, 1bis, rue de la Férollerie, 45071 Orléans cedex 2, France

^b LMSS-Mat, École centrale de Paris, Grande-Voie-des-Vignes, 92295 Châtenay-Malabry cedex, France

Reçu le 27 juin 2001 ; accepté le 9 octobre 2001

Présenté par Zdenek Johan

Abstract – Porosity assessments in a clay material. Porosity measurements on a clay material, carried out through various microscopic techniques, show a significant difference with the total porosity macroscopically estimated. Analyses have allowed to assign this difference, whose importance is linked to the hydromechanical stresses sustained by the material, to microporous spaces lower than 2 nm and to closed pore volumes, not accessible by the used techniques. Besides, the role of the drying methods of samples, which do not allow the removal of a part of the water, is highlighted. Its elimination would lead to irreversible microtextural modifications, prejudicial to the understanding of the macroscopic behaviour of the material. *To cite this article: X. Guillot et al., C. R. Geoscience 334 (2002) 105–109.* © 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

porosity / clay material / micro-macro / hydromechanical experiments

Résumé – Les mesures de porosité d'un matériau argileux, réalisées par diverses techniques microscopiques, montrent qu'il existe une différence significative avec la porosité totale estimée macroscopiquement. De multiples analyses ont permis d'attribuer cette différence, dont l'importance est liée aux contraintes hydromécaniques subies par le matériau, aux espaces microporeux inférieurs à 2 nm et aux volumes poreux fermés, non accessibles par les techniques employées. Par ailleurs, le rôle des méthodes de séchage des échantillons, qui ne permettent pas le retrait d'une partie de l'eau, est mis en évidence. L'élimination de celle-ci entraînerait des modifications microtexturales irréversibles, qui conduiraient à une interprétation erronée du comportement macroscopique du matériau. *Pour citer cet article : X. Guillot et al., C. R. Geoscience 334 (2002) 105–109.* © 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

porosité / matériau argileux / micro-macro / essais hydromécaniques

1. Introduction

Les travaux de recherche s'intéressant aux modifications texturales et à la porosité d'un matériau argileux soumis à diverses contraintes hydromécaniques sont nombreux [1, 10, 11, 14]. Cependant, les différences entre les volumes poreux obtenus macroscopiquement et ceux mesurés microscopiquement ne sont pas clairement établies. Pourtant, des variations importantes entre les deux sont notables, puisque la somme des porosités obtenues microscopiquement est généralement inférieure à la porosité totale déduite macroscopiquement dans le cas des matériaux argi-

leux compactés. Les données microscopiques étant la plupart du temps correctement corrélées au comportement macroscopique du matériau, la différence entre la porosité totale et la somme de celles obtenues par diverses techniques (porosimétrie au mercure, adsorption de gaz, analyse thermogravimétrique), bien qu'effective, n'est pas mise en évidence, faute de recoupements entre les résultats. Dans cette étude, l'utilisation de ces techniques d'investigation a permis de suivre l'évolution microtexturale et la mesure des diverses porosités d'échantillons de matériau argileux (argile FoCa), issus d'essais œdométriques. Ces essais ont été réalisés sous une même contrainte mécanique

* Correspondance et tirés à part.

Adresse e-mail : muzahim@cns-orleans.fr (M. Al-Mukhtar).

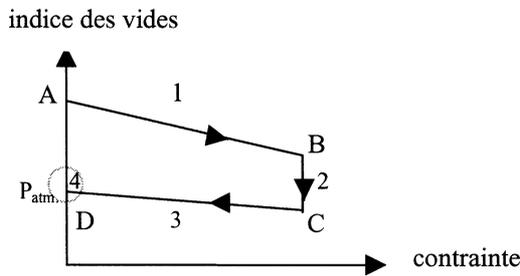


Figure 1. Représentation schématique de l'indice des vides en fonction de la contrainte.

Figure 1. Schematic representation of void ratio versus stress.

de 0,21 MPa et sous différentes succions, allant de 0,2 à 155 MPa. La multiplicité des changements texturaux intervenant dans le matériau sous ces contraintes hydromécaniques [7] a prédominé dans le choix de ces valeurs. Par ailleurs, ces contraintes sont tout à fait de l'ordre de grandeur de celles retrouvées dans la nature et dont les géotechniciens se préoccupent [15].

2. Matériau

Le travail présenté ici concerne l'argile plastique française FoCa, dont les caractéristiques mécaniques sont intéressantes pour une éventuelle utilisation comme matériau de barrière ouvragée dans les sites de stockage des déchets radioactifs [3]. Si elle a été retenue dans ce travail pour les applications qu'elle est susceptible d'avoir, sa composition minéralogique complexe – interstratifié smectite/kaolinite (80 %, dont la moitié de smectite), kaolinite libre (4 %), goéthite (6 %), quartz (6 %), calcite (1,4 %), gypse (0,4 %), hématite (0,25 %) [9] – rend les interprétations difficiles.

3. Protocole expérimental

Le matériau, lors de sa mise en place dans l'œdomètre, est initialement à l'état de pâte, avec une teneur en eau de 155 % (teneur en eau obtenue après 24 h de séchage à 105 °C). Sous la contrainte de consolidation de 0,21 MPa, une succion est appliquée au matériau en utilisant les solutions osmotiques (de quelques kPa à 2 MPa) ou salines (de 2 à 1 000 MPa) [4]. Le matériau n'est ramené à la pression atmosphérique que lorsque l'équilibre est atteint (Fig. 1). La teneur en eau finale des échantillons est déterminée par passage à l'étuve à 105 °C et la porosité n est calculée de la façon suivante : $n = V_v / V_t$ avec V_v le volume des vides et V_t le volume total. Le volume total est directement mesuré et le volume des vides est calculé selon $V_v = V_t - V_s$ avec V_s le volume solide : $V_s = M_t / \rho_s (1 + w)$, où M_t est la masse totale,

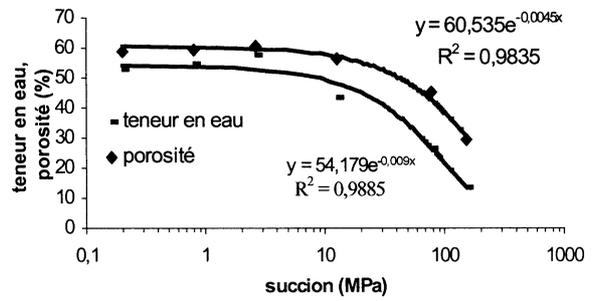


Figure 2. Courbe de drainage calculée d'après les essais œdométriques.

Figure 2. Drying curve calculated from the oedometric tests.

$\rho_s = 2,675 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ est la densité des particules solides et w la teneur en eau. À l'issue de chacun des six essais œdométriques, les échantillons sont prélevés et analysés par porosimétrie au mercure (porosimètre Poresizer 9320), adsorption d'azote (appelée BET) (appareil Micromeritics Asap 2010), analyse thermogravimétrique (appareil Setaram TGA 92), ainsi que par diffraction des rayons X (diffractomètre Siemens D5000). Pour leur conservation, les échantillons sont paraffinés et conservés dans une ambiance hygrométrique adaptée. Avant toute analyse, une déshydratation préalable des échantillons est nécessaire (lyophilisation pour la porosimétrie au mercure ou chauffage sous vide à 120 °C pour la BET).

4. Résultats et discussion

4.1. Courbe de drainage

Les données finales des essais œdométriques, telles que la teneur en eau ou l'indice des vides, permettent de tracer des courbes s'apparentant aux résultats usuels de drainage [5]. Il apparaît que la teneur en eau finale et la porosité des échantillons en fonction de la succion suivent une allure exponentielle, avec une très bonne approximation. Ainsi, sous une contrainte mécanique constante, la diminution de la teneur en eau s'accompagne d'une réduction de la porosité totale dans les échantillons (Fig. 2).

4.2. Évolution de la porosité

L'évolution de la porosité totale au cours des essais œdométriques (Tableau 1) a été suivie. L'imposition de la succion se traduit par une diminution de la porosité entre les étapes B et C, plus particulièrement aux deux succions les plus fortes (79,4 et 155 MPa). La porosimétrie au mercure permet de déterminer le volume de macropores ($d > 50 \text{ nm}$), tandis que diverses théories, basées sur les isothermes d'adsorption de gaz, permettent d'évaluer celui des micro-mésopores ($d < 50 \text{ nm}$) [12]. La porosité macroscopique obtenue

Tableau 1. Porosités obtenues par œdométrie (en %) aux différentes étapes (Fig. 1) des essais réalisés.

Table 1. Porosities obtained by oedometry (in %) to the different stages (Fig. 1) of the performed tests.

	Succions (MPa)					
	0,2	0,8	2,7	12,6	79,4	155
Étape A	79,3	79,4	81,3	80,7	78,4	81,2
Étape B	58,3	59	58,3	56,3	56,5	56,9
Étape C	58	58,5	58,2	56,3	45,4	29,2
Évolution entre B et C	-0,3	-0,5	-0,1	0	-11,1	-27,7
Étape D	59,1	59,4	60,8	56,3	45,4	29,3

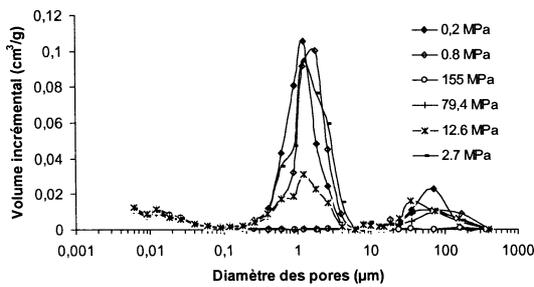


Figure 3. Distribution de la macroporosité obtenue par porosimétrie au mercure.

Figure 3. Macroporosity distribution obtained from mercury intrusion.

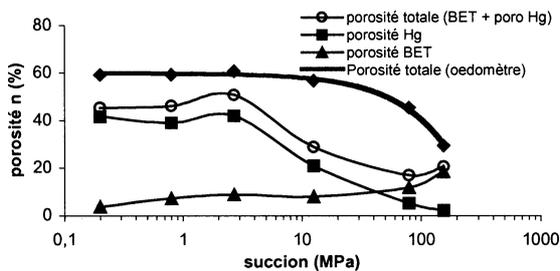


Figure 4. Évolution des différentes porosités.

Figure 4. Evolution of the different porosities.

par porosimétrie au mercure (Fig. 3) montre que deux grands types de macropores prévalent : ceux compris entre 0,05 et 4 µm (taille moyenne : 1 µm) et ceux compris entre 4 et 200 µm (taille moyenne : 60 µm). Les macropores d'une taille moyenne de 1 µm tendent à disparaître avant ceux de 60 µm à mesure que la succion augmente. La porosité microscopique mesurée par BET augmente avec la succion, contrairement à celle mesurée par porosimétrie au mercure (Fig. 4).

4.3. Comparaison des porosités obtenues

Afin de déterminer la répartition de la porosité dans les échantillons, les résultats obtenus par œdométrie ont été comparés à ceux de porosimétrie au mercure et d'adsorption d'azote (Fig. 4).

Au vu des courbes de la Fig. 4, il apparaît très clairement que la somme des porosités obtenues par

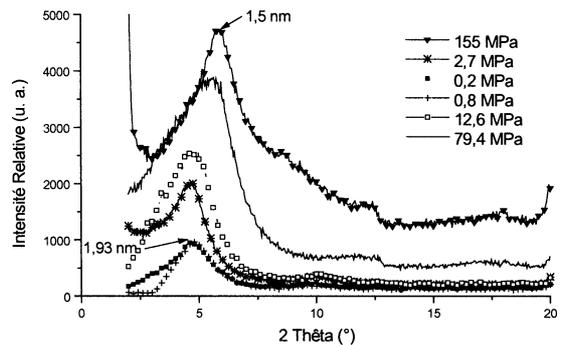


Figure 5. Résultats de diffraction des rayons X.

Figure 5. X-ray diffraction results.

ces deux techniques, qui couvre toutes les tailles de pores possibles (mesurables), est nettement inférieure à la porosité totale déduite des essais œdométriques. Il convient de noter que, pour toutes ces mesures, la référence usuelle de la masse sèche à 105 °C, communément utilisée en mécanique des sols [8], a été retenue de façon à obtenir des valeurs comparatives.

Une tentative d'explication de cette différence peut être apportée en faisant appel à d'autres résultats que ceux de porosimétrie au mercure et d'adsorption d'azote. En effet, d'après la distribution de la porosité obtenue par porosimétrie au mercure (Fig. 3), il n'existe pas de pores d'une taille supérieure à 200 µm. De plus, pour quantifier l'évolution de la microporosité, la technique d'adsorption d'azote (BET) n'est pas satisfaisante pour un minéral argileux tel que celui étudié, car les espaces interfoliaires et les micropores ($d < 2$ nm) ne sont pas mesurables. Les résultats de diffraction des rayons X (DRX) montrent une évolution de la raie 001, donc de la distance interfoliaire (Fig. 5), puisque, de trois pseudo-couches d'eau aux plus faibles succions (0,2 et 0,8 MPa), la tendance passe à deux pour les plus fortes (155 MPa). Ceci démontre l'existence de l'eau interfoliaire fortement liée aux cations dans des espaces poreux inférieurs à 2 nm. Par ailleurs, les méthodes de séchage des échantillons ne semblent pas permettre d'extraire l'eau fortement liée aux cations interfoliaires ou l'eau probablement

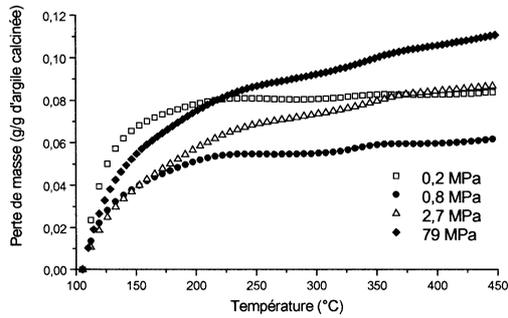


Figure 6. Résultats d’analyse thermogravimétrique entre 105 et 450 °C.

Figure 6. Thermogravimetric analysis results between 105 and 450 °C.

retenue par des forces capillaires élevées, engendrées par les ménisques.

L’analyse thermogravimétrique (ATG) [2] confirme qu’une quantité d’eau non négligeable reste dans le matériau pour des températures comprises entre 105 et 450 °C (Fig. 6). La température de 105 °C, qui correspond en moyenne à la température de départ de l’eau libre, a été retenue, car elle sert de référence pour la teneur en eau. Il faut noter que, lors du chauffage à 450 °C, la goëthite présente dans le matériau se déshydroxyle, provoquant une perte de masse correspondant à l’eau de structure. Mais la goëthite constituant environ 6 % de la composition minéralogique de la FoCa et sa déshydroxylation provoquant une perte de masse de 10 %, la quantité perdue est négligeable, puisqu’elle représente 0,6 % de la masse totale. En outre, un chauffage à 450 °C d’échantillons lyophilisés fait apparaître une perte d’eau comprise entre 4,9 et 7,1 % (Tableau 2), alors que, selon des travaux en cours [6], la technique de lyophilisation permettrait de retirer plus d’eau qu’un chauffage sous vide.

La quantité d’eau perdue peut être représentée en terme de porosité équivalente (n) (Tableau 2) en faisant le calcul suivant :

$$n = (w M_s) / (\rho_w V_t)$$

Tableau 2. Perte d’eau à 450 °C d’échantillons lyophilisés et porosité correspondante, ainsi que la porosité non accessible, calculée d’après la Fig. 4.

Table 2. Water loss at 450 °C of lyophilised samples and corresponding porosity as well as inaccessible porosity calculated from Fig. 4.

	Succions (MPa)					
	0,2	0,8	2,7	12,6	79,4	155
w (%) obtenue par chauffage à 450 °C d’éch. lyophilisés	6,9	7,1	4,9	5,7	5,0	5,1
Porosité (%) correspondant à l’eau extraite après chauffage à 450 °C des échantillons lyophilisés	7,2	7,4	5,1	6,5	7,6	9,7
Différence entre la porosité œdométrique et les porosités au mercure et BET (%)	15	13	10	28	30	8

avec n la porosité, w la teneur en eau correspondant à la quantité d’eau « perdue » estimée précédemment, ρ_w la densité de l’eau, prise égale à 1 g·cm⁻³, M_s la masse de matériau sec et V_t le volume total déduits de l’essai œdométrique. Il est à noter qu’afin d’éviter toute réhydratation entre la fin de la lyophilisation et le traitement thermique, les échantillons sont soigneusement paraffinés. Une partie de la porosité manquante (Tableau 2) peut être attribuée à la quantité d’eau mesurée dans les échantillons lyophilisés, même si les références de masse sèche ne sont pas tout à fait identiques. Cela représente plus de moitié de la porosité manquante des échantillons soumis aux plus faibles succions (inférieures ou égales à 2,7 MPa) ou à la plus forte (155 MPa). Cependant, une différence importante subsiste pour tous les échantillons, plus particulièrement pour ceux non saturés aux succions de 12,6 et 79,4 MPa. Les raisons de cette différence sont multiples et peuvent être identifiées. Tout d’abord, l’utilisation des techniques d’investigations microscopiques, qui impliquent une lyophilisation ou un chauffage préalable, peut provoquer des modifications texturales (effondrement de pores) et donc une réduction de la porosité [13]. Ensuite, les techniques de déshydratation ne sont pas parfaites et ne retirent pas la totalité de l’eau. Cette dernière correspond donc à une certaine porosité, qui est d’autant plus importante qu’il s’agit d’essais non saturés. En effet, cette eau se présente vraisemblablement sous forme discontinue ; il faudrait donc considérer l’air piégé correspondant. La part de porosité occluse devrait également être prise en compte. Enfin, le choix de la référence de la masse sèche prise pour les mesures de perte d’eau joue un rôle à ne pas négliger. Il est fait référence tantôt à une température de 105 °C, tantôt à la masse calcinée. Nombre de ces facteurs sont difficilement quantifiables, mais malgré ces inconvénients expérimentaux, les techniques restent valables d’un point de vue qualitatif et semi-quantitatif, en particulier pour étudier les réorganisations internes engendrées dans le matériau par les contraintes hydromécaniques. Même si les techniques de préparation ne per-

mettent pas de mesurer tout le volume des pores, il apparaît que la désaturation de ce matériau, lors des essais œdométriques, provoque une réorganisation texturale avec l'augmentation de la micro-mésoporosité (Fig. 4), ce qui montre que l'évolution de la macroporosité (diminution) ne peut expliquer à elle seule l'allure des courbes de drainage et, plus généralement, le comportement du matériau.

5. Conclusion

Le recoupement des résultats de porosité, obtenus par plusieurs techniques d'analyse, sur des échantillons soumis à diverses contraintes hydromécaniques a permis de mettre en évidence le fait que les phénomènes intervenant étaient multi-échelles (du nanomètre à la centaine de microns, c'est-à-dire environ cinq ordres de grandeur).

L'utilisation de la porosimétrie au mercure et de l'adsorption de gaz ne permet pas d'évaluer la porosité totale de façon satisfaisante. En effet, une différence avec la porosité calculée d'après les essais œdométriques subsiste. Cela pourrait être attribué à

une certaine part de porosité occluse et à l'importante microporosité non accessible, puisque les méthodes de déshydratation des échantillons ne permettent pas d'extraire l'eau résiduelle sans en modifier la texture. D'autre part, la préparation des échantillons, nécessaire à ces analyses, semble modifier indéniablement la porosité. Tout ceci se traduit donc par une diminution de la porosité estimée par ces techniques.

De surcroît, s'il est d'usage de prendre comme référence, dans l'étude des sols, la masse sèche à 105 °C, cela fausse quelque peu la mesure de la porosité totale, puisque l'eau extraite à des températures supérieures, mais au-dessous de la température de déshydroxylation, n'est pas considérée. Si la masse calcinée était retenue comme référence, la porosité totale obtenue par œdométrie serait encore plus grande. Ce sujet, difficile et délicat, nécessite donc davantage d'études et d'investigations, ainsi que l'emploi de nouvelles techniques.

Toutefois, l'utilisation des méthodes actuelles, avec des résultats qualitatifs et semi-quantitatifs, reste intéressante pour la compréhension des phénomènes intervenant dans le comportement macroscopique des matériaux argileux.

Références

- [1] M. Al-Mukhtar, N. Belanteur, D. Tessier, S.K. Vanapalli, The fabric of a clay soil under controlled mechanical and hydraulic stress states, *Appl. Clay Sci.* (1996) 99–115.
- [2] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, *Minéralogie des argiles*, tome 1 : Structures et propriétés physico-chimiques, 2^e éd., 1982.
- [3] H. Coulon, A. Lajudie, P. Debrabant, R. Atabek, M. Jorda, R. André-Jehan, Choice of French clays as engineered barrier components for waste disposal, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 84 (1987) 813–824.
- [4] P. Delage, Y.-J. Cui, L'eau dans les sols non saturés, *Techniques de l'ingénieur C 301* (11) (2000) 1–20.
- [5] J.-M. Fleureau, S. Kheirbek-Saoud, R. Soemitro, S. Taibi, Behavior of clayey soils on drying-wetting paths, *Can. Geotech. J.* 30 (2) (1993) 287–296.
- [6] X. Guillot, Relations entre propriétés microscopiques et comportement mécanique d'un matériau argileux, thèse en cours.
- [7] X. Guillot, F. Bergaya, M. Al-Mukhtar, J.-M. Fleureau, Influence of stress and suction on volume changes and microtexture of a Ca-smectite, in : *Proc. Int. Symp. Suction, Swelling, Permeability and Structure of Clays* (Shizuoka), 2001, pp. 69–76.
- [8] Norme ASTM D2216-98, ASTM Standards.
- [9] D. Proust, J. Lechelle, A. Lajudie, A. Meunier, Hydrothermal reactivity of mixed-layer kaolinite/smectite: experimental transformation of high-charge to low-charge smectite, *Clays Clay Miner.* 38 (4) (1990) 415–425.
- [10] R. Pusch, Mineral-water interactions and their influence on the physical behavior of highly compacted Na bentonite, *Can. Geotech. J.* 19 (1982) 381–387.
- [11] Y. Qi, Comportement hydromécanique des argiles : couplage des propriétés micro-macroscopiques de la laponite et de l'hectorite, thèse, université d'Orléans, 1996.
- [12] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*, Academic Press, UK, 1999.
- [13] D. Tessier, Étude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation, thèse, université Paris-7, 1984.
- [14] D. Tessier, A. Lajudie, J.-C. Petit, Relation between the macroscopic behavior of clays and their microstructural properties, *Appl. Geochem. (Suppl.)* 1 (1992) 151–161.
- [15] S.K. Vanapalli, D.G. Fredlund, D.E. Pufahl, The influence of soil structure and stress history on the soil-water characteristics of a compacted till, *Géotechnique* 49 (2) (1999) 143–159.