

# THÈSE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Structure de Recherche : **Laboratoire de Thermodynamique - Énergétique**  
Discipline : **Physique**  
Spécialité : **Thermodynamique Énergétique**

Présentée et soutenue le 1 décembre 2018 par :

**Mohammed HRAITA**

**Altération des matériaux de construction par précipitation des sels :  
Application aux pierres calcarénites de Rabat**

## JURY

Mohammed OUADI BENSALAH	PES, Université Mohammed V de Rabat, Président Faculté des Sciences
Mohamed BOUKALOUCHE	PES, Université Mohammed V de Rabat, Directeur de Thèse Faculté des Sciences
Abderrahim SAMAOUALI	PES, Université Mohammed V de Rabat, Co-Directeur de Thèse Faculté des Sciences
Kamal GUERAOUI	PES, Université Mohammed V de Rabat, Rapporteur Faculté des Sciences
Ahmed KHMOU	PES, Université Moulay Ismail, Faculté des Sciences, Meknès Rapporteur
Fatima SEHBANE	PES, Université Mohammed V de Rabat, Examineur Faculté des Sciences

Année Universitaire : 2018/2019



*“Une personne qui n’a jamais commis  
d’erreurs n’a jamais tenté d’innover.”*

---

— **Albert Einstein**  
(PHYSICIEN)



# Remerciements

CE travail de thèse a été mené au Laboratoire de Thermodynamique Énergétique de la Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat en collaboration avec le Laboratoire de Pétrophysique de l'Institut de Physique du Globe de Strasbourg, Université Louis Pasteur (France), sous la direction des Professeurs Mohamed BOUKALOUCHE, Abderrahim SAMAOUALI et Yves GÉRAUD. Il a bénéficié du soutien financier dans le cadre du projet d'action intégrée Volubilis No. MA/07/168 entre la faculté des sciences de Rabat et l'Institut de Physique du Globe de Strasbourg.

Tout d'abord, je rends gloire et louange à Dieu qui m'a créé et façonné et m'a fait don du savoir et à lui je demande m'en donner encore.

Puis, j'adresse mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse Monsieur Mohamed BOUKALOUCHE, Professeur à la faculté des sciences de Rabat, de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et de m'avoir donné une grande liberté d'action. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour sa rigueur, son exigence, son sens critique et pour tous ses conseils tout au long de cette thèse. Ses encouragements, ses qualités scientifiques et surtout ses qualités humaines m'ont permis de mener ce travail dans les meilleures conditions.

Ma reconnaissance s'adresse aussi à mon codirecteur de thèse Monsieur Abderrahim SAMAOUALI, Professeur à la faculté des sciences de Rabat, pour sa grande disponibilité, ses conseils, ses orientations et son esprit de coopération. Son aide permanente tout au long de cette thèse m'a permis de mieux organiser mes idées et m'a apporté la rigueur scientifique nécessaire au bon déroulement de ce travail.

Mes plus vifs remerciements s'adressent également à Monsieur Yves GÉRAUD, Professeur de l'École Nationale Supérieure de Géologie, Université de Lorraine, de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire de Pétrophysique à l'Institut de Physique du Globe de Strasbourg. En plus de ses qualités scientifiques, ce sont ses qualités humaines et sa capacité d'écoute que j'ai le plus appréciées. Qu'il trouve ici le témoignage de ma grande estime, ma considération et ma sincère reconnaissance.

Je dois mes meilleurs remerciements les plus chaleureux à Monsieur Mohammed OUADI BENSALAH, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, de bien vouloir accepter de présider le jury de cette thèse.

Monsieur Kamal GUERAOU, Professeur à la Faculté des Science de Rabat, a su en premier lieu me faire profiter de son expérience et de ses connaissances dans le domaine de la simulation numérique. Son caractère constant et son calme légendaire rendent le travail avec lui très agréable. Il a toujours puisé de son temps pour m'écouter, me guider et m'encourager même lorsque les choses ne se passaient pas pour le mieux. Pour tout cela, je lui adresse mes chaleureux remerciements. Je le remercie également d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse.

Mes sincères remerciements vont particulièrement à Monsieur Ahmed KHMOU, Professeur à la Faculté des Sciences Meknès, Université Moulay Ismail, d'avoir accepté d'être rapporteur de mon travail de thèse et de participer à mon jury. Qu'il trouve ici le témoignage de ma grande estime et de ma sincère reconnaissance.

Je tiens à remercier, également, Madame Fatima SAHBANE, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour l'intérêt qu'elle a témoigné à l'égard de mon travail et de m'avoir honoré par sa participation au jury de ma thèse.

Je souhaiterais faire part de ma profonde amitié et de mes sincères remerciements à tous mes amis et collègues du laboratoire de thermodynamique avec qui j'ai eu le plaisir de travailler et de partager les connaissances scientifiques : les Docteurs Youness EL RHAFARI, Abderrahim BOULANOUAR, Abdelaali RAHMOUNI. Je suis heureux de leur témoigner ici toute ma reconnaissance et ma sympathie.

Je remercie, infiniment, tous les membres de ma famille qui ont su, par leur solidarité, me donner un soutien sans faille tout au long de ces longues années de recherche et plus, particulièrement, mes parents. Ils n'ont jamais douté de ma compétence et m'ont toujours poussé vers l'avant. Si ce manuscrit existe, c'est, en partie, grâce à eux.

Ce mémoire de thèse est certes l'aboutissement d'un travail personnel, fruit de ces années d'efforts, mais c'est surtout le résultat d'un travail de groupe. Je tiens à remercier sincèrement toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail. Leur aide a pu être aussi bien scientifique, technique, morale ou amicale.

# Résumé

LES monuments historiques du Maroc, à l'instar de l'ensemble des monuments dispersés à travers le monde, constituent la mémoire de la civilisation de toute l'humanité. Leur intérêt est à la fois national et international. Un nombre important de cas d'altération de ces édifices sont liés à la présence de sels marins.

L'objectif principal de ce travail de thèse est l'étude expérimentale du comportement de la pierre calcarénite vis-à-vis de l'altération provoquée par des précipitations de sels. L'étude a été menée sur des échantillons provenant de la carrière de Rabat, origine de la pierre utilisée dans la construction des monuments de Rabat-Salé. Dans une première partie, une caractérisation multi-échelles a été effectuée afin de bien connaître la pierre à l'état sain du point de vue de sa constitution minéralogique, de la morphologie de son réseau poreux et surtout de ses propriétés thermiques et hydriques. Dans la deuxième partie, notre étude consiste à réaliser des cycles d'imbibition-séchage avec des solutions salines de chlorure de sodium, et suivre ainsi l'évolution des propriétés pétrophysiques de la roche. Le second objectif consiste à établir un nouveau modèle mathématique des transferts couplés d'humidité, de chaleur et de soluté dans un milieu poreux. Un code numérique a été développé afin de simuler numériquement le processus de propagation du chlorure de sodium dans la pierre calcarénite.

**Mots-clés :** Pierre calcarénite, altération des matériaux de construction, chlorure de sodium, porosité, imbibition capillaire, conductivité thermique, perméabilité.

# Abstract

THE historical monuments of Morocco, like all the monuments scattered around the world, are the memory of the civilization of all humanity. Their interest is both national and international. A significant number of cases of alteration of these buildings are related to the presence of marine salts.

The main objective of this thesis is to study, by an experimental approach, the behavior of calcarenite stone with respect to the alteration due to salt precipitation. The study was conducted on unaltered samples from the quarry of Rabat, origin of the stone used as building material of the monuments of Rabat-Salé. In a first part, a multi-scale characterization was carried out in order to know the stone in a healthy state from the point of view of its mineralogical constitution, the morphology of its porous network and especially of its thermal and hydric properties. In the second part, our study consists in performing imbibition-drying cycles with saline solutions of sodium chloride, and thus follow the evolution of the petrophysical properties of the rock. The second objective is to establish a new mathematical model of coupled transfer of moisture, heat and solute in a porous media. A numerical code has been developed to numerically simulate the propagation process of sodium chloride in calcarenite stone.

**Keywords :** Calcarenite stone, alteration of building materials, sodium chloride, porosity, capillary imbibition, thermal conductivity, permeability.



# Table des matières

<b>Remerciments</b>	<b>v</b>
<b>Résumé</b>	<b>vii</b>
<b>Table des matières</b>	<b>ix</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 L'altération des roches par les sels</b>	<b>5</b>
Introduction . . . . .	7
1.1 Rabat et les monuments historiques . . . . .	8
1.2 Le climat et ses effets . . . . .	9
1.3 Les différentes morphologies d'altération . . . . .	11
1.3.1 Efflorescences et subflorescences . . . . .	11
1.3.2 Desquamation . . . . .	13
1.3.3 Encroûtements . . . . .	14
1.3.4 Alvéolisation et désagrégation sableuse . . . . .	16
1.4 Mécanismes de cristallisation en solution . . . . .	18
1.4.1 Sursaturation : la force motrice de cristallisation . . . . .	18
1.4.2 Nucléation . . . . .	22
1.4.3 Croissance et morphologie des cristaux . . . . .	23
1.5 Mécanisme de dissolution des sels . . . . .	26
1.5.1 Hygroscopicité et humidité relative d'équilibre . . . . .	26
1.5.2 Hydratation . . . . .	29
1.6 Mécanismes de détérioration proposés . . . . .	32
1.6.1 Pression de cristallisation . . . . .	32
1.6.2 Pression d'hydratation . . . . .	47
1.6.3 Dilatation thermique différentielle . . . . .	49
1.6.4 Dilatation hydrique différentielle . . . . .	50
1.7 Natures et origines des sels . . . . .	52
1.8 Distribution des sels dans les matériaux . . . . .	57
1.8.1 Conditions environnementales . . . . .	58
1.8.2 Nature et propriétés de sels . . . . .	59
1.8.3 Propriétés du réseau poreux . . . . .	61

Conclusion . . . . .	62
<b>2 Phénomènes de transfert dans les matériaux poreux</b>	<b>63</b>
Introduction . . . . .	65
2.1 Caractéristiques d'un milieu poreux . . . . .	65
2.1.1 La structure solide . . . . .	65
2.1.2 La structure poreuse . . . . .	66
2.1.3 Concepts de teneur d'un fluide . . . . .	68
2.2 Mécanisme de transfert d'humidité . . . . .	69
2.2.1 Processus d'adsorption . . . . .	69
2.2.2 Remontée Capillaire . . . . .	72
2.2.3 Synthèse . . . . .	80
2.3 Séchage des roches . . . . .	82
2.3.1 Concepts théoriques . . . . .	82
2.3.2 Caractérisation graphique de la courbe d'évaporation . . . . .	86
2.4 Transport des sels . . . . .	88
2.5 Propriétés de transfert de chaleur . . . . .	89
2.5.1 Loi de Fourier . . . . .	89
2.5.2 Équation de la chaleur . . . . .	90
Conclusion . . . . .	90
<b>3 Matériaux, méthodes et procédures expérimentales</b>	<b>91</b>
Introduction . . . . .	93
3.1 Matériau étudié . . . . .	93
3.2 Choix du sel utilisé . . . . .	94
3.3 Mesures des propriétés de transfert . . . . .	96
3.3.1 Cinétique d'imbibition capillaire . . . . .	96
3.3.2 Perméabilité . . . . .	101
3.3.3 Conductivité thermique . . . . .	105
3.4 Mesures de la porosité . . . . .	108
3.4.1 Porosité libre à 24 heures . . . . .	108
3.4.2 Porosimétrie au mercure . . . . .	108
3.5 Diffractométrie de Rayons X . . . . .	113
3.6 Microscopie électronique à balayage . . . . .	116
Conclusion . . . . .	118
<b>4 Caractérisation de la calcarénite saine</b>	<b>119</b>
Introduction . . . . .	121
4.1 Analyse par diffraction des rayons X . . . . .	121
4.2 Observations au MEB . . . . .	123
4.3 Porosimétrie au mercure . . . . .	124
4.4 Cinétique d'imbibition capillaire . . . . .	131

4.5	Perméabilité . . . . .	132
4.6	Conductivité thermique . . . . .	137
	Conclusion . . . . .	138
<b>5</b>	<b>Impact du plan de stratification et de la concentration</b>	<b>139</b>
	Introduction . . . . .	141
5.1	Méthodologie expérimentale . . . . .	141
5.2	Précipitation de sel . . . . .	142
5.3	Analyse par diffraction des rayons X . . . . .	142
5.4	Porosimétrie au mercure . . . . .	148
5.5	Cinétique d'imbibition capillaire . . . . .	153
5.6	Perméabilité . . . . .	157
5.7	Conductivité thermique . . . . .	159
5.8	Observations aux MEB . . . . .	162
	Conclusion . . . . .	167
<b>6</b>	<b>Modélisation des transferts couplés en milieu poreux</b>	<b>169</b>
	Introduction . . . . .	171
6.1	Principe de la modélisation . . . . .	171
6.1.1	Volume Élémentaire Représentatif . . . . .	172
6.1.2	Prise de moyenne . . . . .	173
6.1.3	Différents régimes d'écoulement . . . . .	175
6.1.4	Écoulements visqueux . . . . .	176
6.1.5	Diffusion . . . . .	178
6.2	Relations d'équilibres locaux . . . . .	180
6.2.1	Équilibre thermodynamique entre l'eau et sa vapeur . . . . .	180
6.2.2	Équilibre mécanique de l'eau dans les pores . . . . .	180
6.2.3	Équilibre thermique entre les différentes phases . . . . .	182
6.2.4	Densité de vapeur saturante . . . . .	182
6.3	Construction du modèle . . . . .	183
6.3.1	Hypothèses . . . . .	184
6.3.2	Équations de conservation de la masse de la phase liquide . . . . .	185
6.3.3	Équation de transport de soluté . . . . .	186
6.3.4	Équations de conservation de la masse de la phase gazeuse . . . . .	188
6.3.5	Équation de transport de la vapeur d'eau . . . . .	190
6.3.6	Équation de conservation de l'énergie . . . . .	191
6.3.7	Propriétés de transfert du matériau . . . . .	195
6.4	Simulation numérique . . . . .	199
6.4.1	Exemple d'application du modèle . . . . .	199
6.4.2	Adimensionnalisation . . . . .	201
6.4.3	Méthode numérique . . . . .	204
6.4.4	Procédure de résolution . . . . .	206

6.4.5	Méthode de résolution . . . . .	209
6.4.6	Paramètres du modèle . . . . .	210
6.4.7	Critère de convergence . . . . .	211
6.5	Résultats . . . . .	214
6.5.1	Effet de la longueur L du milieu . . . . .	214
6.5.2	Effet de la porosité . . . . .	218
6.5.3	Effet de la perméabilité . . . . .	222
6.5.4	Effet de la vitesse moyenne de l'écoulement . . . . .	226
6.5.5	Effet du paramètre $\alpha$ du coefficient de dispersion . . . . .	230
	Conclusion . . . . .	234
	<b>Conclusion générale</b>	<b>235</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>241</b>
	<b>A Annexes</b>	<b>263</b>
A.1	Diffraction des rayons X . . . . .	265
A.2	Porosimétrie au mercure . . . . .	268
A.3	Cinétique d'imbibition capillaire . . . . .	270
A.4	Conductivité thermique . . . . .	271
A.5	Observations au MEB . . . . .	272
	<b>Liste des figures</b>	<b>275</b>
	<b>Liste des tableaux</b>	<b>285</b>

# Introduction générale

## Préambule

LE patrimoine bâti représente une référence culturelle de première importance dans toute société. Il est la part la plus directement liée au territoire de l'héritage culturel. Dans le cas du Maroc, les monuments historiques, aussi bien les très anciens (phéniciens, carthaginois, romains) que les plus récents (almohades, mérinides, Saadiens) constituent une richesse culturelle nationale, voire universelle, très importante (Lixus, Volubilis, Chellah, Tour Hassan, La Koutoubia, . . .). Dans les villes côtières comme Rabat en particulier, le patrimoine historique est riche et diversifié. Il comprend un grand nombre de sites historiques inscrit en 2012 dans la liste du patrimoine mondial de l'Unesco en tant que bien culturel. La pierre la plus largement utilisée dans la construction de ces monuments est : la calcarénite d'âge plio-quadernaire, connue localement sous l'appellation de « pierre de Salé ». Cette roche sédimentaire de couleur jaune ocre correspond à des grès littorales qui affleurent de manière plus ou moins continue entre Casablanca et Larache. Elle est caractérisée par une forte porosité de l'ordre de 32% (Samaouali et al., 2010), et une assez bonne résistance à la compression (Benbourhaba, 2001).

Du fait de la localisation des monuments en bordure de l'océan, ils sont soumis à une importante altération due, entre autres, aux précipitations de sels en surface et en subsurface liées aux remontées capillaires ou aux embruns. Par méconnaissance, indifférence ou par manque de moyens financiers, ils sont laissés dans un état de dégradation très avancée. En dehors de quelques opérations superficielles de restauration (entrepris par le Ministère des Affaires culturelles au cours des dernières années), sans véritable efficacité, aucune mesure d'envergure pour stopper ou limiter cette dégradation n'a été prise. Cependant, seules des études scientifiques pluridisciplinaires peuvent permettre de dégager les solutions les plus appropriées, les moins coûteuses et conduisant aux résultats les plus durables. C'est dans cette vision de contribution à la conservation, que s'est orientée notre recherche, afin de permettre une prise de conscience sur la nécessité d'interventions multidisciplinaires, et le développement de techniques d'analyse et d'essai pour une meilleure caractérisation des matériaux du patrimoine architectural.

Dans cette problématique, un travail de recherche scientifique concernant l'altération de la pierre calcarénite sous l'action de sels a été réalisé. Ce travail entre dans le cadre du projet d'action intégrée Volubilis entre le laboratoire de thermodynamique de la Faculté des Sciences de Rabat (Université Mohammed V) et le laboratoire de pétrophysique de

l'Institut de Physique du Globe de Strasbourg (Université Louis Pasteur). Ce projet, intitulé « étude des mécanismes d'altération des matériaux de construction des monuments historiques : Caractérisation et restauration » coïncide avec le lancement d'un grand programme d'aménagement de la vallée de l'Oued BouRegreg. Ce programme dont le coût est estimé à 2 milliards d'Euro prévoit, entre autres, une contribution à la restauration des sites historiques situés le long des deux rives de l'Oued BouRegreg notamment la tour Hassan et les Kasbah de Chellah et des Oudayas.

Dans notre étude, nous nous focaliserons sur les précipitations de sels et leur conséquences sur les propriétés de transferts thermique et hydrique (conductivité thermique, coefficient d'imbibition capillaire, perméabilité, ...) de la pierre calcarénite. Pour ce faire, notre choix s'est concentré sur le chlorure de sodium. La présence de ce sel marin a été notée dans différents cas de dégâts causés par le sel. Plusieurs études ont déjà été réalisées sur les calcarénites côtières mise en œuvre dans différents monuments du secteur de Rabat (Zaouia et al., 2005 ; Azerwal et al., 2005 ; Samaouali et al., 2009). Les auteurs ont montrées que le chlorure de sodium avait un rôle déterminant dans l'altération des pierres que ce soit par formation de croûtes noires ou encore par précipitation interne.

## Objectifs

Le principal objectif de cette thèse est de pouvoir évaluer l'impact du plan de stratification et de la concentration en sel sur l'altération de la pierre calcarénite par cristallisation de sels. Notre étude porte sur deux séries d'éprouvettes saines prélevées respectivement parallèlement et perpendiculairement au plan de stratification. Elle consiste à réaliser des cycles d'imbibition-séchage sous l'action de chlorure de sodium, et suivre ainsi l'évolution des propriétés de la roche (porosité, conductivité thermique, perméabilité ...). L'imbibition capillaire a été réalisée avec des solutions salines de différentes concentrations. À la fin de cet essai, différentes techniques de mesure ont été utilisées afin d'observer en détail les éventuelles modifications apparues. La caractérisation des éprouvettes est déterminée par deux techniques complémentaires pour évaluer qualitativement et quantitativement les différents éléments : la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage. La caractérisation de l'espace poral est réalisée par porosimétrie au mercure. Cette méthode permet de déterminer la distribution des accès aux pores en fonction des données pression-volume.

Le second objectif de ce travail de recherche consiste à établir un nouveau modèle mathématique des transferts couplés d'humidité, de chaleur et de soluté dans un milieu poreux. Ce modèle pourra s'appliquer dans différents domaines de la physique, en particulier celui lié à l'altération des matériaux de construction par les sels solubles. Le but escompté est de pouvoir simuler numériquement le processus de la propagation du sel dans la pierre calcarénite placée en contact avec une solution saline de chlorure de sodium. Cette application a nécessité l'utilisation de certaines grandeurs physiques déterminées

expérimentalement en laboratoire ([chapitre 4](#)) ou à partir de lois empiriques. Le solveur numérique a été développé et implémenté dans l'environnement Fortran afin d'étudier l'influence de certains paramètres sur les profils des variables du modèle.

## Aperçue de la thèse

Le travail présenté dans ce mémoire est organisée en six chapitres :

**Le chapitre 1** s'intéresse à la présentation des différents types d'altérations rencontrées sur le site monument : Kasbah des Oudayas. Des observations in-situ ont été réalisé avec, en illustration, des exemples d'altération de la pierre calcarénite par cristallisation des sels solubles. Ce chapitre présente également les travaux antérieurs sur les principaux mécanismes proposés pour expliquer la détérioration des matériaux de construction de monuments par cristallisation de sels.

**Le chapitre 2** est consacré aux lois phénoménologiques et aux études théoriques sur les propriétés de transfert (eau liquide, vapeur, chaleur et soluté) dans les matériaux poreux.

**Le chapitre 3** décrit les méthodes de caractérisation des matériaux utilisés ainsi que les techniques de préparation à savoir le choix du matériau et la méthode de sélection et de confection des éprouvettes de calcarénite.

Dans **le chapitre 4**, nous présentons les résultats expérimentaux relatifs à la caractérisation des échantillons sains de calcarénite à deux échelles différentes : macroscopique (cinétique d'imbibition capillaire, conductivité thermique, perméabilité) et microscopique (minéralogie, distribution des rayons de pores, structure pétrographique).

**Le chapitre 5** est consacré à l'étude de l'effet des cycles d'imbibition-séchage sur les propriétés pétrophysiques des échantillons sous l'action de sel dissout. L'influence de la concentration en sel et de la direction de transfert de fluide par rapport aux plans de stratification sont également présentées. Après les cycles d'imbibition-séchage, l'effet de la cristallisation de sel, sur la microstructure du matériau a été étudié à l'aide de la diffraction des rayons X, du microscope électronique à balayage ainsi que la porosimétrie par intrusion de mercure.

Dans **le chapitre 6**, nous présentons un nouveau modèle Thermo-Hydro-Chimique (THC) de transferts couplés d'humidité, de chaleur et de soluté dans un milieu poreux indéformable. Pour cela, il était nécessaire de définir une nouvelle échelle pour décrire les milieux poreux. L'échelle macroscopique caractérisée par la dimension du Volume Élémentaire Représentatif (V.E.R.) étant la plus adaptée pour décrire les phénomènes de transferts dans un système multiphasique plurimétrique. Les changements de phase engendrés, évaporation et cristallisation de sels, seront aussi abordé. Le système d'équation est discrétisé par la méthode des différences finis. A cette fin, le schéma centré d'ordre deux

(CDS) a été utilisé pour l'approximation des termes advectifs et diffusifs, et le schéma implicite pour les termes d'instationnarité. Les équations algébriques ainsi obtenues sont résolues à l'aide de l'algorithme de Thomas (TDMA).

Une synthèse des résultats obtenus lors de cette étude est enfin présentée en conclusion générale. Les perspectives qui émanent de ce travail sont ensuite développées.



# 1

## L'altération des roches par les sels

### Sommaire

Introduction	7
1.1 Rabat et les monuments historiques	8
1.2 Le climat et ses effets	9
1.3 Les différentes morphologies d'altération	11
1.3.1 Efflorescences et subflorescences	11
1.3.2 Desquamation	13
1.3.3 Encroûtements	14
1.3.4 Alvéolisation et désagrégation sableuse	16
1.4 Mécanismes de cristallisation en solution	18
1.4.1 Sursaturation : la force motrice de cristallisation	18
1.4.2 Nucléation	22
1.4.3 Croissance et morphologie des cristaux	23
1.5 Mécanisme de dissolution des sels	26
1.5.1 Hygroscopicité et humidité relative d'équilibre	26
1.5.2 Hydratation	29
1.6 Mécanismes de détérioration proposés	32
1.6.1 Pression de cristallisation	32
1.6.2 Pression d'hydratation	47
1.6.3 Dilatation thermique différentielle	49
1.6.4 Dilatation hydrique différentielle	50
1.7 Natures et origines des sels	52
1.8 Distribution des sels dans les matériaux	57
1.8.1 Conditions environnementales	58
1.8.2 Nature et propriétés de sels	59
1.8.3 Propriétés du réseau poreux	61
Conclusion	62



## Introduction

LA détérioration des matériaux de construction due à la cristallisation des sels solubles est un phénomène aux conséquences culturelles et économiques importantes. Ce phénomène est connu depuis l'antiquité, Hérodote écrivait au 5<sup>ème</sup> siècle av. J.-C « J'ai remarqué ... que le sel a exsudé à partir du sol en telle quantité qu'il affecte même les pyramides » (Charola, 2000 ; Hérodote, -440). Mais il faut attendre le XIX<sup>e</sup> siècle pour que ce phénomène devienne un sujet d'investigation scientifique. Les dernières décennies ont vu un intérêt scientifique croissant pour ce sujet encore mal compris. Cet intérêt a conduit à une impressionnante masse de travaux scientifiques et à la clarification des rôles que jouent les sels dans l'altération et la détérioration des matériaux poreux (Doehne, 2003). La cristallisation des sels solubles est considérée comme la principale cause de dégradation qui affectent la durabilité des matériaux de construction (Evans, 1970 ; Winckler et Singer, 1972 ; Price, 1996 ; Benavente et al., 2004b). Ce type d'altération qui semble être un phénomène omniprésent dans le monde entier, a en fait un caractère universel (Ruiz-Agudo et al., 2007).

Ce phénomène est souvent observé sur les matériaux de construction traditionnels (pierre, brique, mortier, enduit, etc.) dont sont constitués de nombreux monuments historiques et sites archéologiques où une grande quantité de sels a pu s'accumuler au cours des siècles. Les sels semblent aussi jouer un rôle dans le développement de phénomènes géomorphologiques tels que l'alvéolisation (Mustoe, 1982), la désagrégation sableuse, la desquamation, les encroûtements etc. Ils contribueraient à la production de débris de roches surtout dans les régions désertiques (Goudies et Viles, 1997) et les régions côtières (Mottershead, 1982).

Les sels pénètrent dans les matériaux en solution par capillarité, puis cristallisent lors du processus d'évaporation suite à des changements environnementaux (température, humidité relative, etc.). La détérioration, dont les mécanismes n'ont pas encore été complètement élucidés, est liée à la répétition des cycles de cristallisation-dissolution de sels à l'intérieur du réseau poreux du matériau.

Sans chercher à faire une synthèse exhaustive, le présent chapitre à caractère bibliographique, apporte les éléments nécessaires afin de mieux comprendre l'altération des matériaux de construction sous l'action des sels solubles. Nous présenterons d'abord dans ce chapitre les différents types d'altérations par le sel rencontrées dans le patrimoine culturel. Les observations réalisées sont précisées dans le cadre spécifique du patrimoine architectural du Maroc, en particulier celui de la région de Rabat-Salé. Nous aborderons ensuite les questions liées au comportement des systèmes sel-eau, en particulier les phénomènes de changement de phase (cristallisation, dissolution ...). Puis, nous présenterons les principaux mécanismes de détérioration par le sel cités dans la littérature. La nature et l'origine des sels ainsi que leur distribution dans les maçonneries seront enfin présentés.

## 1.1 Rabat et les monuments historiques

Rabat, capitale administrative du Royaume du Maroc depuis 1912, est située sur le littoral atlantique, en bordure de la rive estuarienne gauche de l'Oued BouRegreg, face de la ville de Salé. Elle s'étend sur une superficie de 118 km entre la latitude nord 37°82 et la longitude 10°19 ouest de Greenwich. Elle est le grand centre politique et administratif du pays où se regroupent les instances gouvernementales et les ambassades. Rabat est aussi une ville commerciale et industrielle (textiles, denrées alimentaires, matériaux de construction) où le tourisme et l'artisanat local jouent un rôle économique très important.



**Figure 1.1** – Porte et muraille de kasbah des Oudayas.

Comme d'autres villes impériales du Maroc, la ville de Rabat comporte de nombreux monuments historiques, aussi bien les très anciens (romains) que les plus récents (islamiques) (Fig. 1.1). Ces édifices de grande valeur esthétique et architecturale témoignent le passage de plusieurs civilisations qui ont marqué l'histoire de l'Afrique du Nord et donc d'une grande partie du pourtour méditerranéen. Ce patrimoine historique, riche en histoire millénaire et porteur de traditions ancestrales constitue une richesse culturelle nationale, voire universelle, très importante (kasbah de Chellah, Kasbah des Oudayas, Tour Hassan, ...), qui attire chaque année des milliers de touristes nationaux et étrangers. Malgré certains travaux de restauration entrepris par le Ministère des Affaires culturelles au cours des dernières années et qui ont permis la restauration de certains monuments tels que, la Kasbah des Oudayas, les remparts de la ville, la Tour Hassan et la Kasbah de Chellah (projet de restauration), la grande partie de ce patrimoine historique connaît un état de dégradation important due entre autres à la présence de sels liés aux remontées capillaires ou aux embruns.

## 1.2 Le climat et ses effets

Le Maroc est un pays de la zone subtropicale du Nord-Ouest africain. Il est caractérisé par un climat très différent selon les régions. En effet, les zones littorales bénéficient d'un climat tempéré, alors que le climat est désertique dans le sud et l'est du pays. Le climat marocain comporte beaucoup de nuances : méditerranéen au Nord, océanique à l'Ouest, continental à l'intérieur des terres et saharien au Sud. Le climat varie aussi en fonction des saisons. La ville de Rabat, par sa situation atlantique subit des influences océaniques qui se traduisent par un adoucissement des températures extrêmes de la saison estivale, une réduction des écarts thermiques et une humidité de l'air importante qui diminue en s'éloignant du littoral.

Le climat de Rabat est de type méditerranéen tempéré avec été sec (Csa) selon la classification de Köppen-Geiger<sup>1</sup>. Les conditions climatiques du lieu sont connues, grâce aux données enregistrées par la station météorologique de l'aéroport de Rabat-Salé (Figs. 1.2 et 1.3). La température moyenne annuelle enregistrée est de 17,9°C. La saison chaude correspond à la période comprise entre mai et octobre, la température de 23,4°C fait d'Août le mois le plus chaud de l'année. Alors que la saison froide se situe entre novembre et avril. Au mois de Janvier, la température moyenne est de 12,6°C. Janvier est de ce fait le mois le plus froid de l'année. L'amplitude des températures tout au long de l'année est de 10,8°C. En plus, le record de chaleur est de 47°C a été enregistré le mercredi 19 juillet 1967 et le record de froid de -3°C a été enregistré le vendredi 28 janvier 2005.

À Rabat, la durée moyenne annuelle d'insolation calculée pour la période 1970 – 2000 est de 3007 heures, avec un minimum en décembre (186 heures) et un maximum en juillet (319 heures) (Samaouali, 2011). La durée d'insolation d'un matériau pierreux contribue proportionnellement à l'augmentation de sa température, et très souvent une pierre en œuvre exposée au rayonnement solaire subit une augmentation de température supérieure à celle de l'air ambiant. La variation de température dans la pierre est liée à son inertie thermique qui dépend des caractéristiques physiques du matériau et notamment de sa conductivité thermique et de sa capacité calorifique (Samaouali, 2011). L'année à Rabat connaît près de 100 jours de rosée, et 40 jours de brouillard répartis différemment sur les saisons. Ces influences atmosphériques engendrent une humidité moyenne annuelle supérieure à 70%. Cette humidité joue un rôle considérable dans le processus d'altération de la pierre en œuvre.

Ainsi, on assiste à des variations brutales de température et d'humidité relative suivant le cycle jour/nuit, et ce tout au long de l'année. Ces variations ont probablement un effet considérable sur la pierre en termes de dilatation thermique (Thomachot, 2002 ;

---

1. La classification de Köppen-Geiger est une classification des climats fondée sur les précipitations et les températures. La carte de Köppen-Geiger reste aujourd'hui une référence, grâce à ses mises à jour fréquentes, tant dans les domaines de l'hydrologie, de la géographie, de l'agriculture, de la biologie, la climatologie à travers ses recherches sur l'évolution des climats.

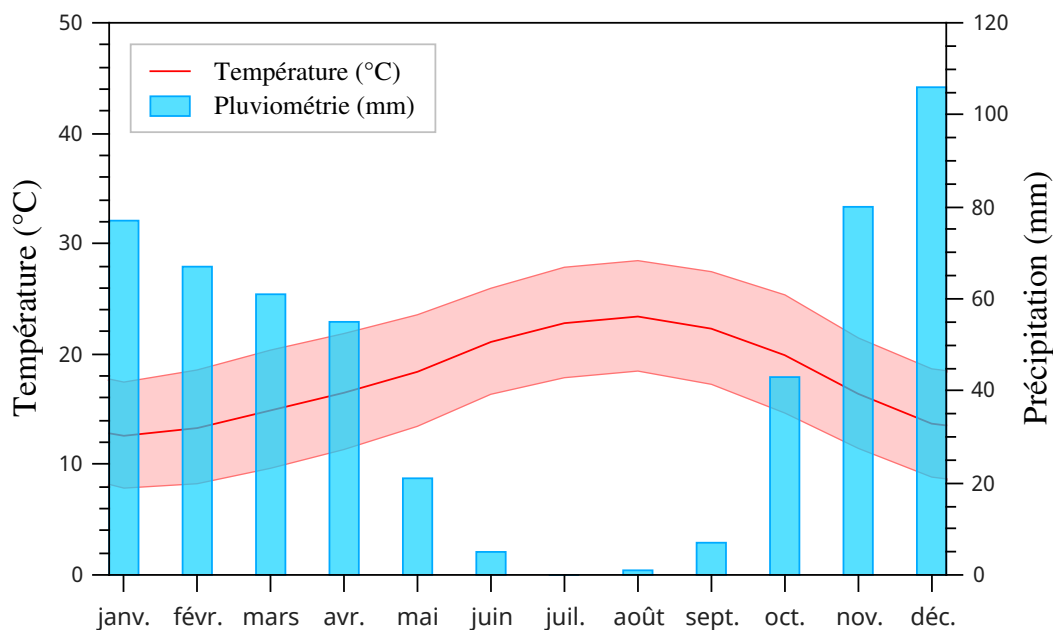


Figure 1.2 – Diagramme climatique de Rabat-Salé.

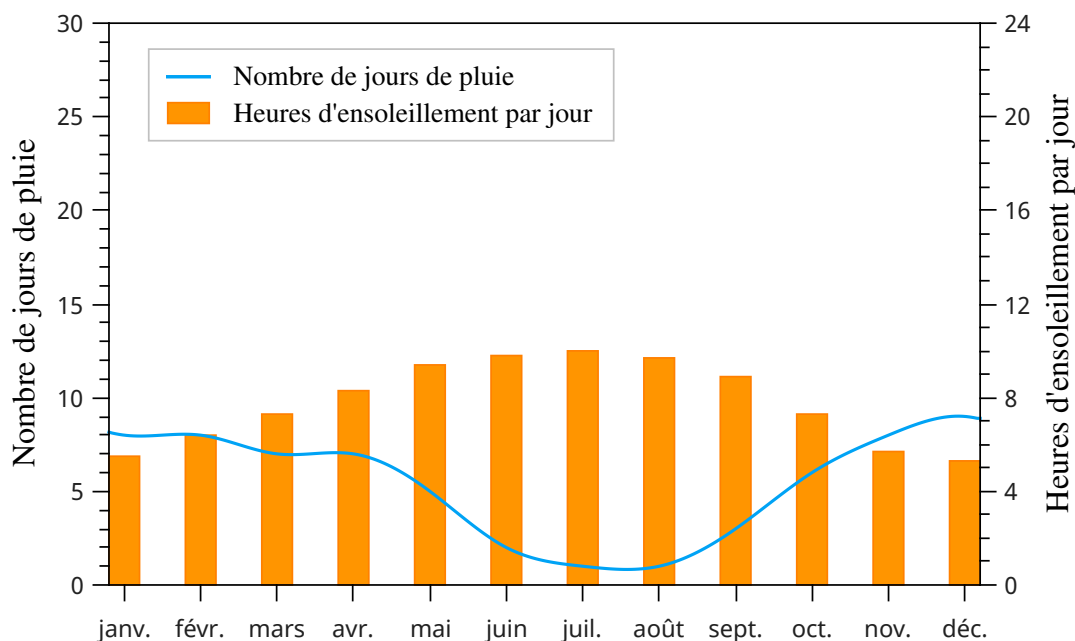


Figure 1.3 – Diagramme climatique de Rabat-Salé.

Ezzdine, 2009 ; Samaouali, 2011), de condensation et de vaporisation des fluides. De plus, le coefficient de dilatation thermique des roches varie avec le degré d'humidité de celles-ci (Hudec et Sitar, 1975).

Les précipitations enregistrées sur Rabat (Fig. 1.3), montrent une valeur moyenne annuelle de 523 mm/an. Des précipitations moyennes d'environ 0 mm font du mois de juillet le mois le plus sec. En décembre, les précipitations sont les plus importantes de l'année avec une moyenne de 106 mm. De plus, le nombre de jours de pluie par an oscille

autour de 65 (Fig. 1.3). L'étude de la distribution saisonnière des précipitations calculée à partir des données mensuelles révèle un maximum d'apport de pluie en hiver (48%) suivi par le printemps (26%) et l'automne (25%) (Samaouali, 2011). Les eaux de pluie et de ruissellement, plus au moins acidifiées par la pollution atmosphérique, entraînent une hydrolyse d'une partie des constituants minéraux (essentiellement carbonatés) qui peut conduire à une diminution de la cohésion interne du matériau (Samaouali, 2011). Arnold et Zhender (1998) distinguent différentes morphologies d'altération selon la situation d'exposition de l'édifice aux pluies.

Le climat de Rabat est influencé par la circulation de deux masses d'air : l'air continental venant du Sahara, sec et chaud de direction Sud-Est et l'air humide et instable provenant de l'anticyclone des Açores, de direction Sud-Ouest.

En conclusion, les éléments climatiques (vent, pluie, rayonnement solaire) déterminent la nature des transferts de polluants sur et à l'intérieur des matériaux. Les polluants arrivent sur les matériaux par déposition directe (déposition sèche) ou transportés par la pluie ou le brouillard (déposition humide); ensuite, véhiculés par l'eau dans le réseau poreux, ils se propagent à l'intérieur du matériau. L'exposition varie alors selon la hauteur du bâtiment, son environnement direct, la violence du courant d'eau, les propriétés physiques des matériaux, les écarts de températures, l'alternance des cycles humidification-séchage, etc (Samaouali, 2011).

## 1.3 Les différentes morphologies d'altération

Un grand nombre de cas de détérioration dans les constructions civiles et dans le patrimoine culturel sont liés à la présence de sels dans le matériau poreux. En particulier, la pierre subit au fil du temps une détérioration du fait des mécanismes physico-chimiques par l'action des sels, générant différentes morphologies d'endommagement. Les pierres les plus sensibles aux sels sont généralement celles ayant une forte porosité et une cinétique d'imbibition et d'évaporation rapides (Ruedrich et Siegesmund, 2007; Angeli, 2007). La pierre calcaire fait ainsi partie des roches les plus vulnérables (Cardell et al., 2003). Il existe cinq principales figures d'altérations pouvant être liées à la présence de sels : les efflorescences, la desquamation, la désagrégation sableuse, l'alvéolisation et les encroûtements. Elles sont illustrées dans le glossaire ICOMOS (2008).

### 1.3.1 Efflorescences et subflorescences

On peut souvent observer sur les anciens édifices, des encroûtements de sels qui affectent les parties basses des murs. Ces sels pénètrent dans les matériaux de construction d'abord par capillarité (Angeli, 2007) sous forme dissoute à travers la matrice poreuse et à travers les fissures existantes, puis cristallisent lors du processus d'évaporation (Sghaier-Ben Chiekh, 2006) lorsque la concentration en solution atteint le point de sursaturation.



(a) efflorescence



(b) subflorescence



(c) efflorescence chou-fleur



(d) efflorescence croûte

**Figure 1.4** – Un exemple typique de l'efflorescence croûte de sel sur un mur (a) et (d). Efflorescence chou-fleur de la halite, l'épaisseur de la couche de sel est de quelques millimètres (c) (Sghaier-Ben Chiekh, 2006). Cristallisation des sulfates de sodium à l'intérieur d'un échantillon de calcaire Cordoba Cream « subflorescence » entraînant son détérioration, une couche de la pierre est séparée sous forme de plaques de toutes les faces (b) (Scherer, 2004).

L'état de sursaturation peut être atteint à la surface du milieu poreux, ce qui provoque la formation d'efflorescence (Fig. 1.4a, d), ou à l'intérieur du milieu conduisant à la formation de subflorescence (Fig. 1.4b) (Rodríguez-Navarro et al., 1996 ; Benavente et al., 2004b).

Il est reconnu que la subflorescence de sels produit considérablement plus de détérioration dans les matériaux de construction que l'efflorescence (Fig. 1.4b) (Rodríguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Price, 2000 ; Benavente et al., 2004b). En effet, quand la cristallisation se produit à l'intérieur de la pierre, elle y provoque différentes morphologies d'altération selon la texture de la pierre. La détérioration d'une pierre homogène par cristallisation de sels en subflorescence sera généralement plus progressive et s'effectuera par la perte des grains superficiels de la pierre (désagrégation granulaire), ce qui finira par donner à la pierre un aspect érodé régulier. Si la pierre a une texture hétérogène, le même processus pourra conduire à la formation d'alvéoles ou à celle d'une surface très



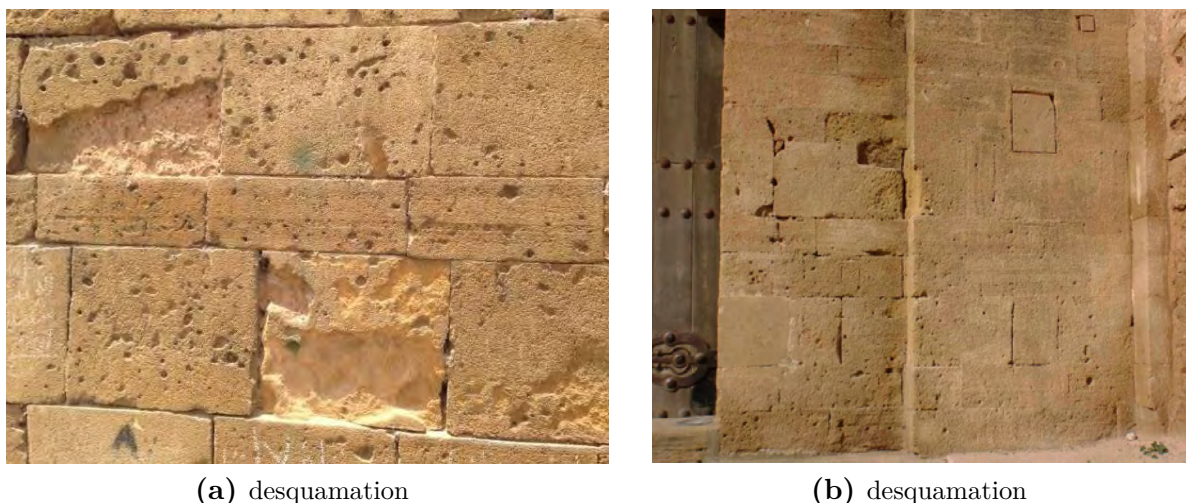
rugueuse par érosion sélective. Lorsque la cristallisation de sels est moins superficielle, la détérioration pourra prendre l'aspect de la perte d'écailles millimétriques, ou même de plaques de plusieurs centimètres d'épaisseur (Fig. 1.4b, d).

En revanche, les efflorescences correspondent à des amas de cristaux de sels à la surface de la pierre. Elles apparaissent le plus souvent sous formes de tâches blanchâtres pouvant avoir différentes morphologies (efflorescences duveteuses, pulvérulences, croûtes, pustules . . .) suivant le type de sel et la morphologie de la pierre (Denecker, 2014). L'efflorescence constitue ainsi un problème principalement esthétique (Cardell et al., 2008 ; Denecker, 2014). Plusieurs expériences menées par Eloukabi et al. (2013) et Veran-Tissoires et Prat (2014) sur des matériaux poreux avec des tailles moyennes de pore différentes et saturés avec une solution de NaCl ont permis d'identifier deux types d'efflorescences : croûte (Fig. 1.4d) ou chou-fleur (Fig. 1.4c). Le premier type correspond à des efflorescences couvrant progressivement toute la surface, alors que le second type représente des efflorescences réparties inégalement sur la surface de l'échantillon. Il existe une très grande diversité de sels (Perrier, 2004) formant des efflorescences ou des subflorescences, parmi les plus fréquents, on trouve (Beck, 2006) :

- des sulfates ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ) ;
- des carbonates ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NaCO}_3$ ) ;
- des chlorures ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ) ;
- et des nitrates ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ).

### 1.3.2 Desquamation

La desquamation est un détachement sous forme d'écailles, ou encore de plaques se produisant parallèlement à la surface de la maçonnerie et indépendamment de toute structure orientée intrinsèque au matériau (plan de stratification, plan d'anisotropie) (Fig. 1.5a, b). L'épaisseur de ces plaques peut varier de quelques millimètres à 2 ou 3 centimètres. L'analyse de ces plaques indique qu'elles sont formées d'une tranche de roche relativement cohérente dont la surface peut être dure et homogène. Les altérations en plaques apparaissent plus fréquemment sur les endroits exposés aux pluies ou aux remontées capillaires et connaissant des évaporations intenses (murs bien ventilés, pierres d'angle, encadrements de fenêtres . . .). La desquamation se développe préférentiellement dans les milieux propices aux cristallisations de sels (Felix, 1985 ; Samsom-Gombert, 1993). L'accumulation de sels en subsurface (subflorescence) par répétition des cycles d'imbibition-séchage, développe des pressions de cristallisation importantes, entraînant le décollement de plaques superficielles parallèlement à la surface d'exposition de la pierre. À cet endroit, on observe bien souvent la présence d'une forte concentration en sels (halite NaCl, thénardite  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et surtout le gypse  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) accumulée par la répétition des cycles d'imbibition-séchage.



**Figure 1.5** – Altération en plaques (de quelques centimètres d'épaisseur) sur des murs en calcarénite du site Oudaya.

### 1.3.3 Encroûtements

Les croûtes (Fig. 1.6) sont des couches minérales due à l'accumulation parfois rapide de cristallisations et de recristallisations, recouvrant la surface originelle des matériaux (Viles, 1990). Ces croûtes ne se développent que dans des endroits humides mais abritées des lessivages de pluies, là où il y a évaporation des solutions transportées par capillarité à travers la roche, et où les précipitations de sels et les particules atmosphériques peuvent s'accumuler. Deux types d'encroûtements peuvent être observés : les encroûtements blancs et les encroûtements noirs.

#### Encroûtements blancs

Les croûtes blanches (Fig. 1.6a, b) sont constituées de calcite recristallisée, précédemment dissoute par les eaux de ruissellement à la surface du matériau (Denecker, 2014). Dans ce type de croûtes, la calcite est dominante avec peu de gypse. Une fois déposées, ces croûtes obstruent les pores à la surface du matériau. Les solutions riches en sels sont alors emprisonnées en profondeur où elles ne peuvent pas s'évaporer. Elles peuvent alors être à l'origine d'endommagements comme la desquamation, la subfloreescence, etc (Denecker, 2014).

#### Encroûtements noirs

Les croûtes noires (Fig. 1.6a, c) ou croûtes gypseuses sont des dépôts superficiels noirs formés par l'accumulation de sels, principalement le gypse, et de particules de carbone présentes dans l'air pollué. C'est le type d'altération qui, par sa composition



(a) encroûtements blancs et noirs



(b) encroûtement blanc



(c) encroûtement noir

**Figure 1.6** – Encroûtements blancs (a), (b) et noirs (a), (c) sur les façades des murs, des tours et portes du site Oudaya.

et ses localisations, est le plus attribuée à la pollution atmosphérique. Au contact des polluants atmosphériques, le gypse (une évaporite translucide) prend une couleur noire.

Les croûtes noires représentent une altération commune et répandue sur tout type de pierre, en particulier celles provenant d'un environnement urbain. Suivant le degré d'évolution de l'altération, la croûte se détache et la pierre sous-jacente en formant une mosaïque noire et blanche (Lefèvre et Ausset, 2002 ; Angeli, 2007) ; ou au contraire la croûte adhère au substrat qui est pulvérulent (Fronteau, 2000) et friable. Ce type de dépôt, très étudié (Jeannette, 1981 ; Camuffo et al., 1982&1983 ; Biscontin et al., 1991 ; Vergès-

Belmin et al., 1992; Ausset et al., 1994, Sabbioni, 1995; Sabbioni et al., 1998; Vallet et al., 2006; Török, 2007; Montana et al., 2008), se développe dans les parties humides des monuments et des statues abritées de l'impact direct des intempéries (ruissellement et pluies battantes). Vergès-Belmin et al. (1992) ont démontré que les encroûtements se développent suite à un apport de particules atmosphériques ainsi que de la transformation progressive de la calcite en gypse. Cette dernière est pseudomorphosée (Vergès-Belmin, 1994) : la calcite s'altère en gypse tout en conservant sa morphologie. La cristallisation du gypse en surface entraîne des altérations induisant une interface fragile entre le gypse et la partie externe de la pierre (Jeannette, 1997).

### 1.3.4 Alvéolisation et désagrégation sableuse

La désagrégation sableuse est une décohésion caractérisée par le détachement des grains constitutifs de la partie superficielle des pierres en œuvre (Figs. 1.7 et 1.8). Cette altération est caractéristique des pierres calcaires granulaires. La désagrégation se développe dans des environnements humides et non lessivés, elle se traduit par le dessertissage des grains de la pierre provoqué par la dissolution du ciment de calcite et par la cristallisation des sels comme la halite (NaCl), la thénardite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) et le gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Les désagrégations sableuses provoquent une érosion qui apparaît généralement à la suite d'une succession de variations thermiques (par exemple les variations diurnes) et/ou de périodes d'imbibition - séchage (Auger, 1990; Jeannette et al., 1992; Paradise, 1998). Cette érosion se produit plus ou moins rapidement sous l'action des pluies et du vent. Elle se manifeste soit de façon homogène induisant des zones en retrait de plusieurs centimètres de la surface d'origine de la pierre, ou bien de façon différentielle aboutissant à la formation d'alvéoles. Cette forme d'altération induit une importante diminution de la résistance mécanique et une augmentation de la porosité en subsurface de la pierre.

L'alvéolisation est la formation de cavités (alvéoles) par décohésion granulaire à la surface de la pierre hétérogène fortement poreuse à stratification entrecroisée (principalement dans les grès et les calcaires) (Fig. 1.7). Les alvéoles ont des formes et des tailles variables, progressant souvent à partir d'irrégularités dans la pierre (Beck, 2006). Le développement des alvéoles induit une augmentation de la surface exposée, accélérant la détérioration de la pierre. Cette forme d'altération se forme préférentiellement le long des plans stratigraphiques de la pierre. Elle est contrôlée par les propriétés physiques de la pierre mais aussi des conditions d'exposition (Beck, 2006) (e.g. fortes turbulences éoliennes) (Rodriguez-Navarro et al., 1999). Le vent induit une évaporation rapide et donc une cristallisation de sels en subsurface de la pierre dont dépend le développement des alvéoles.



**Figure 1.7** – Alvéolisation et désagrégation sableuse de la calcarénite sur les façades des tours du site Oudaya.



**Figure 1.8** – Désagrégation sableuse sur un mur en calcarénite (site Oudaya).

## 1.4 Mécanismes de cristallisation en solution

La précipitation d'un sel résulte de la mise en contact de deux espèces solubles qui réagissent entre elles pour former un solide de structure organisée et régulière appelé cristal. C'est un processus complexe qui fait intervenir (Pacary, 2008) :

- La sursaturation comme étant la force motrice de cristallisation, elle est relative à l'écart entre la concentration et la solubilité d'un composé ;
- La nucléation, c'est-à-dire la phase de formation de microcristallites thermodynamiquement stables nommées germes ou nucléi ;
- La croissance sensu stricto, qui correspond à un état de plus grande stabilité dès que le germe a atteint une taille critique.

### 1.4.1 Sursaturation : la force motrice de cristallisation

La solution liquide représente un système binaire constitué d'un soluté (substance à cristalliser) dissout dans un solvant (substance dans laquelle le soluté est plus ou moins soluble) où la croissance d'une phase stable, les cristaux de sel, se produit au détriment de la phase instable (désordonnée), le soluté.

La cristallisation est un exemple de transition de phase, l'équilibre thermodynamique entre le soluté et le solvant est déterminé par la solubilité de l'espèce cristalline considérée (Éq. 1.1). En thermodynamique, la solubilité est une grandeur physique notée  $c_{sat}$  désignant la concentration maximale du soluté dans le solvant, à une température donnée. La solution ainsi obtenue est alors saturée. La solubilité est, en général, une fonction croissante de la température, de la forme :

$$c_{sat}(T) = \exp \left[ \left( \frac{-\Delta H_{diss}}{RT} \right) + \left( \frac{\Delta S_{diss}}{R} \right) \right] \quad (1.1)$$

avec :  $\Delta H_{diss}$  la variation de l'enthalpie de dissolution,  $\Delta S_{diss}$  la variation de l'entropie de dissolution,  $R$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

Pour des raisons cinétiques, il est fréquent d'observer que le système soluté-solvant n'est pas en équilibre thermodynamique. La concentration du soluté se trouve supérieure à la solubilité, on dit que la solution est sursaturée. Dans ce cas, la solution contient plus de soluté qu'elle ne peut en dissoudre normalement. Le système va donc évoluer de manière à tendre vers l'équilibre thermodynamique.

Selon l'équation (1.2) de Gibbs-Duheim, l'équilibre thermodynamique entre la solution et le cristal ionique est gouverné par la différence de potentiel chimique  $\Delta\mu$ , c'est-à-dire la

force motrice responsable de la cristallisation (cas de sursaturation) ou de la dissolution du cristal.

$$\Delta\mu = \left[ \frac{d\Delta G}{dn} \right]_{T,P} \quad (1.2)$$

où  $\Delta G$  est la variation de l'enthalpie libre de la transformation, et  $n$  le nombre de molécules du soluté.

- Pour  $\Delta\mu = 0$ , il y a un équilibre entre les deux phases de taille infinie.
- Pour  $\Delta\mu > 0$ , la phase ayant le potentiel chimique le plus petit croît au détriment de l'autre, jusqu'à ce que les potentiels chimiques s'équilibrent ( $\Delta\mu = 0$ ).

La sursaturation est la différence de potentiel chimique entre la solution sursaturée et le cristal. Elle est l'élément moteur de la nucléation et la croissance des cristaux, et dicte la distribution finale de la taille des cristaux. Dans les cas pratiques d'étude de cristallisation, on définit la sursaturation par l'écart entre la concentration du soluté  $c$  et la solubilité  $c_{sat}$  :

- Le degré de sursaturation :

$$\beta = \frac{c}{c_{sat}} \quad (1.3)$$

- La sursaturation relative :

$$\beta_r = \frac{c - c_{sat}}{c_{sat}} \quad (1.4)$$

- La sursaturation absolue :

$$\Delta c = c - c_{sat} \quad (1.5)$$

La sursaturation peut être obtenue de diverses manières dont les deux plus courantes sont :

- Par évaporation du solvant : lorsque la pression partielle<sup>2</sup> de vapeur d'eau dans l'air est inférieure à la pression de vapeur saturante<sup>3</sup> de la solution liquide et que celle-ci est elle-même inférieure à la pression totale ambiante, une partie des molécules d'eau du solvant passe dans la phase gazeuse.
- Par refroidissement de la solution : en effet, la solubilité d'une phase cristalline est dépendante de la température selon l'équation (1.1).

---

2. La pression partielle de vapeur est la contribution relative de la vapeur à la pression totale de l'air.

3. La pression de vapeur saturante est la pression de vapeur maximale que l'air peut supporter à l'équilibre. Elle augmente avec la température.

Dans le cas de la cristallisation en solution par évaporation, à la pression atmosphérique  $P_o$  et à température constante  $T_o$ , avant que l'évaporation commence, le cristal est en équilibre avec une solution de concentration  $c_{sat}(T_o)$ , le potentiel chimique d'une molécule de soluté dans le cristal  $\mu_k(T_o)$  est égal au potentiel chimique d'une molécule de soluté dans la solution saturée  $\mu_{\acute{e}q}(T_o)$  :

$$\mu_k(T_o) = \mu_{\acute{e}q}(T_o) \quad (1.6)$$

Lorsque la concentration de la solution augmente par évaporation, le potentiel chimique de la solution  $\mu_l(T_o)$  de concentration  $c$  augmente par rapport au potentiel chimique de la solution initiale de concentration  $c_{sat}(T_o)$ . La différence de potentiel chimique s'écrit donc :

$$\Delta\mu = \mu_l(T_o) - \mu_k(T_o) \quad (1.7)$$

soit :

$$\Delta\mu = \mu_l - \mu_{\acute{e}q} \quad (1.8)$$

avec :

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \quad (1.9)$$

où  $\mu_i^o$  est le potentiel chimique standard et  $a_i$  l'activité chimique du corps  $i$ .

En assimilant l'activité des solutions à leur concentration<sup>4</sup>,  $\Delta\mu$  peut s'écrire comme suit :

$$\Delta\mu = RT_o \ln \left( \frac{c}{c_{sat}} \right) \quad (1.10)$$

Quand on établit le diagramme de phase d'un système soluté-solvant (Fig. 1.9), on peut distinguer les deux courbes suivantes :

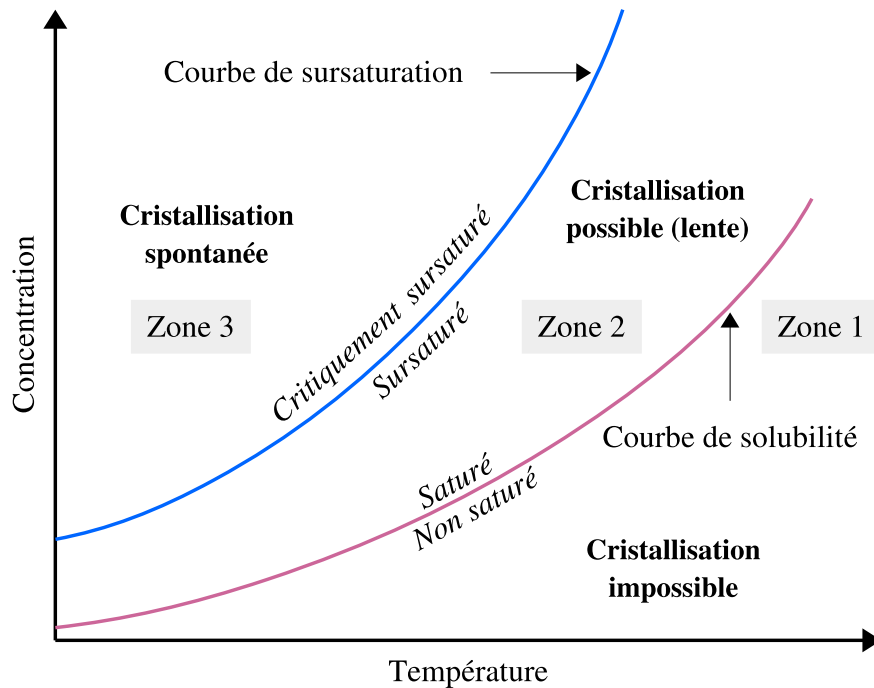
- Courbe de solubilité (ou courbe de saturation) : elle donne la limite de solubilité d'un sel en fonction de la température. C'est la courbe qui correspond à l'équilibre thermodynamique du système ;
- Courbe de sursaturation (ou courbe de nucléation spontanée) : elle marque la limite au-delà de laquelle la solution donne naissance spontanément à des germes (nucléi<sup>5</sup>) de cristaux, initiant ainsi la cristallisation. Ces deux courbes délimitent les trois domaines suivants :

---

4. L'assimilation ne peut se faire que si la concentration est faible car la solution peut être considérée comme idéale. Si la concentration de la solution est trop importante, il est plus correct d'utiliser l'activité de la solution ( $a = \gamma c$ ) où  $\gamma$  est le coefficient d'activité.

5. Le nucléi est formé d'un groupe d'atomes ou d'ions présentant une structure ordonnée correspondant à la maille d'une structure cristalline.





**Figure 1.9** – Les domaines de stabilité d'un sel en solution en fonction de la concentration et de la température.

- Zone 1 : c'est la zone stable délimitée par la courbe de solubilité. Dans cette zone ( $\beta < 1$ ) où la solution est sous saturée, la concentration du soluté est inférieure à la solubilité  $C_{sat}$ , tous les cristaux sont dissous dans le solvant.

Si  $\beta > 1$  alors la solution est sursaturée, c.à.d. la concentration  $c$  du soluté est supérieure à la solubilité  $c_{sat}$ . Le système soluté-solvant se trouve alors en déséquilibre thermodynamique, c'est un état métastable. Ainsi, la cristallisation du soluté diminue la concentration de la solution et permet le retour à l'état d'équilibre stable du système. Deux autres zones apparaissent donc dans le diagramme de phase : la zone 2 et la zone 3.

- Zone 2 : c'est la zone métastable située entre la courbe de solubilité et la courbe de sursaturation. En présence de germes, la cristallisation se produit par croissance cristalline. Pourtant, en l'absence totale de germes ou de corps étrangers, la nucléation ne peut pas se produire et la solution peut rester monophasique ;
- Zone 3 : c'est la zone labile délimitée par la courbe de nucléation spontanée. Dans cette zone, la nucléation a lieu spontanément, les germes ainsi formés étant alors sujets à la croissance.

La cristallisation traduit donc le processus de transition de phase se produisant lorsque la concentration de la solution est supérieure à la solubilité de l'espèce cristalline. Le système soluté- solvant se trouve donc en déséquilibre thermodynamique, engendrant ainsi la

sursaturation de la solution. Pour retrouver un nouvel état d'équilibre thermodynamique, une cristallisation a lieu afin de diminuer la concentration de la solution. La cristallisation est initiée par la formation de nucléi stables au sein de la solution. La croissance cristalline se poursuit ensuite par apport de matière à la surface du cristal, le soluté brise alors ses liaisons avec le solvant pour former de nouvelles liaisons avec le cristal entraînant son augmentation de volume. Ce sont donc les processus de nucléation et de croissance cristalline qui vont atténuer la sursaturation et ramener à  $\beta = 1$ .

## 1.4.2 Nucléation

La nucléation ou germination est le mécanisme de formation des cristaux dans une solution sursaturée. Elle définit les manières dont les molécules se rassemblent pour former de petits germes appelés nucléi. La taille de ces germes croît lorsqu'elle dépasse une valeur critique. Ce mécanisme est souvent distingué en deux types selon que les cristaux sont directement issus de la solution mère (*la nucléation primaire*) ou qu'ils proviennent des cristaux déjà existant (*la nucléation secondaire*).

La nucléation primaire peut avoir lieu sans présence de cristaux dans la solution. Elle est dite *homogène* lorsque les germes se forment au sein de la solution sans aucun support (*ex-nihilo*), et *hétérogène*, lorsque les germes apparaissent au contact d'un substrat qui peut être la paroi des pores d'une pierre, les impuretés solides ou toutes autres surfaces ou corps étranger.

La nucléation secondaire est provoquée par l'ensemencement ou la présence de cristaux homogènes déjà formés dans la solution sursaturée. Selon les travaux de Flatt (2002), Tsui et al. (2003), Shahidzadeh-Bonn et al. (2010) et Shahidzadeh et Desarnaud (2012), la sursaturation apparaît lors du remouillage d'une pierre poreuse contenant au préalable de la thénardite  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . En effet, des zones à forte sursaturation sont créées suite à la dissolution partielle de la thénardite permettant une sursaturation par rapport à la solubilité de la mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Par conséquent, les cristaux de thénardite non dissouts agissent alors comme des germes de nucléation pour la formation de cristaux hydratés, avant même que tout le sel soit dissout.

La nucléation secondaire est dite *surfactive* lorsque les germes se forment sur les surfaces des cristaux et se détachent des cristaux homogènes, ce qui est différent de la nucléation primaire hétérogène. La nucléation secondaire de *contact* correspond à l'attrition des cristaux suite à des chocs, mais les débris dont le volume est négligeable par rapport aux cristaux sont considérés comme des germes. La nucléation *apparente* concerne les cristaux des semences, les germes apparents sont des débris cristallins collés à la surface des cristaux de semences et sont libérés une fois que la semence est mise en suspension.

La nucléation est commandé par différents mécanismes qui interfèrent dans des conditions bien spécifiques (Uccheddu, 2011). En fonction de la phase cristalline (i.e.

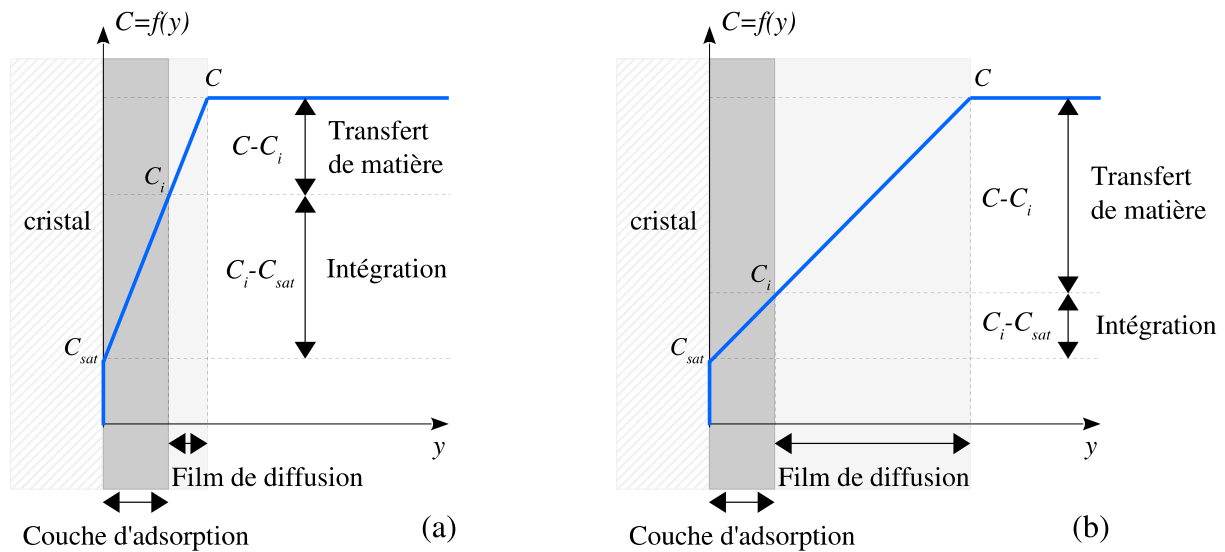
de son volume molaire), la tension superficielle à l'interface cristal-solution (Christian, 1975; Porter et Easterling, 1992; Espinosa-Marzal et Scherer, 2008), la minéralogie et la taille des pores du matériau, la nucléation commence à partir d'une sursaturation plus ou moins élevée (Derluyn, 2012). En effet, Espinosa et al. (2008) ont mesuré des sursaturations importantes ( $\beta \simeq 10$ ) avant la formation de la mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) dans des briques. De même, Shahidzadeh-Bonn et al. (2008) ont trouvé de fortes valeurs de sursaturation avant la cristallisation de la thénardite  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\beta \simeq 9$ ) à partir de l'évaporation d'une goutte de solution sur des surfaces hydrophobes et hydrophiles. Selon Saidov et al. (2012), l'heptahydrate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) se forme plus facilement sur un substrat de type calcaire que quartzique, car la sursaturation nécessaire est plus faible. Shahidzadeh-Bonn et al. (2008) ont observé également que les cristaux de la halite nucléent préférentiellement en contact avec une zone non-polaire, i.e l'air ou une surface hydrophobe. Lors de l'imposition des cycles d'humidité relative pour induire la cristallisation et/ou la déliquescence des cristaux de la halite dans des capillaires carrés, Shahidzadeh et Desarnaud (2012) ont observé que la sursaturation monte jusqu'à  $\beta \simeq 12$  au cours du deuxième, troisième et quatrième cycle.

### 1.4.3 Croissance et morphologie des cristaux

La croissance cristalline est le mécanisme par lequel les cristaux croissent tant que la solution est sursaturée. Elle représente un état de plus grande stabilité thermodynamique dès que le germe atteint une taille (ou plus exactement une « longueur caractéristique ») critique, car toute augmentation de sa taille résulte en un abaissement de son énergie libre. Le mécanisme de croissance est composé de deux étapes : une étape de diffusion et une autre d'intégration (Fig. 1.10). Plus spécifiquement, la croissance en solution commence par le transport diffusif (en raison du gradient de concentration) des ions à partir du soluté de la solution vers la surface du cristal, suivi par l'intégration de la matière (précurseur) par adsorption. Ainsi, une partie de la sursaturation est adsorbée pour obtenir un équilibre thermodynamique entre la solution et la phase solide, c'est-à-dire atteindre la concentration d'équilibre  $c_{sat}$ , ou jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'espace disponible (Derluyn, 2012). Le degré de sursaturation au niveau de l'interface cristal-solution a une influence significative sur la croissance cristalline. Si le taux de sursaturation est élevé, la croissance du cristal est contrôlée par la réaction de surface<sup>6</sup> préalable à l'incorporation (désolvatation, adsorption) où  $(c - c_i) < (c_i - c_{sat})$  (Fig. 1.10a). Dans le cas contraire, la croissance cristalline est contrôlée par la diffusion du précurseur vers la surface où  $(c - c_i) > (c_i - c_{sat})$  (Fig. 1.10b).  $c_i$  est la concentration du soluté à l'interface des couches d'intégration et de diffusion. Ces deux étapes peuvent être décrites selon Mullin (1993) comme suit :

---

6. L'étape d'intégration de l'unité de croissance à la surface du cristal est parfois appelée réaction de surface.



**Figure 1.10** – Profil de la concentration autour d'un cristal. **(a)** croissance d'un cristal contrôlée par la réaction de surface ; **(b)** croissance d'un cristal contrôlée par la diffusion de la matière.

- grand nombre d'ions solvatés diffusent à travers le film de diffusion ;
- les ions solvatés diffusent à travers la couche d'adsorption ;
- les ions solvatés diffusent à la surface du cristal ;
- désolvation partielle ou totale des ions solvatés ;
- les ions sont intégrés dans le treillage ;
- le solvant libéré diffuse en arrière à travers la couche d'adsorption ;
- le solvant libéré diffuse en arrière à travers le film de diffusion.

D'après les théories actuelles de la croissance cristalline, plusieurs paramètres influencent la vitesse de croissance des cristaux. Ces paramètres peuvent être intrinsèques au cristal (énergie de surface) ou bien relatifs à l'environnement du cristal (humidité relative, température, accessibilité des faces du cristal, flux nutritif, état de contrainte du cristal). Ces paramètres sont développés ci-après :

**Les impuretés :** dans la région métastable, bien que l'état de sursaturation critique ne soit pas atteint, une cristallisation lente est possible. Elle peut néanmoins se produire soudainement par nucléation hétérogène si elle est catalysée par la présence d'impuretés.

**La température :** la transition de phase régissant l'équilibre entre le soluté et le solvant lors de la cristallisation dépend de la concentration et de la température (d'après le diagramme de solubilité). Ainsi, des vitesses de refroidissement plus rapides se traduisent par une nucléation à des températures plus basses et un niveau de sursaturation maximal. Un refroidissement très lent produit une température de nucléation plus élevée et un degré de sursaturation faible. L'humidité relative : l'humidité relative de l'air ambiant

contrôle la vitesse d'évaporation de la solution. Généralement, lorsque l'humidité relative diminue, la vitesse d'évaporation augmente, entraînant l'augmentation de la concentration de la solution. L'équilibre thermodynamique est alors déplacé, favorisant la croissance cristalline. L'humidité relative est donc un facteur limitant de la sursaturation de la solution.

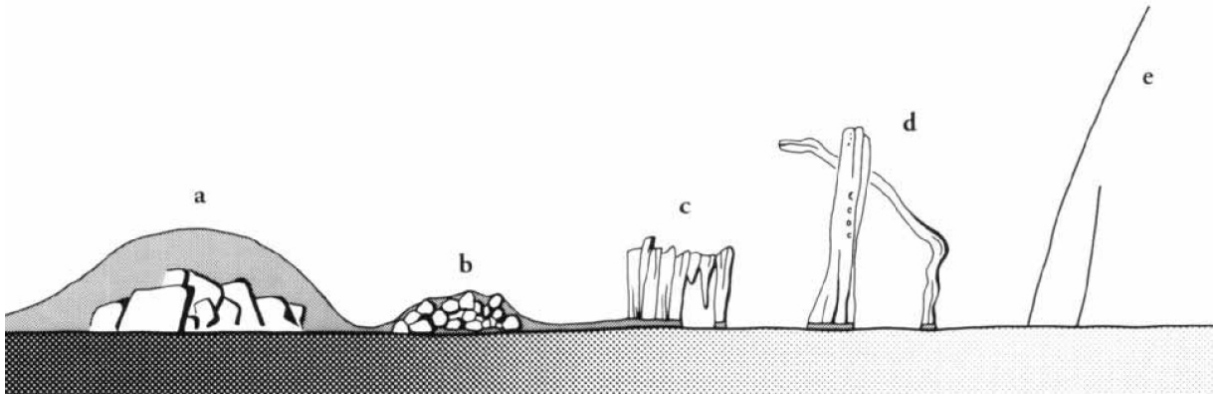
**La contrainte :** l'application d'une contrainte sur un cristal limite sa croissance, car elle diminue la surface d'échange entre le cristal et la solution, restreint l'accessibilité des faces et réduit la diffusion des ions en solution. Selon Riecke (1894), un cristal contraint présente une solubilité plus élevée qu'un cristal non contraint. Dès 1977, De Boer puis Steiger (2005a) ont établi une corrélation entre l'application d'une contrainte et l'augmentation de la solubilité du cristal. La vitesse de croissance et en corollaire la morphologie des cristallites, sont subordonnées à l'application d'une contrainte plus élevée et anisotrope.

**L'accessibilité de la face :** la croissance d'un cristal se fait à partir des faces par leur avancement parallèlement à elles-mêmes, par ajout d'une unité de croissance à sa surface. Les faces du cristal doivent être en contact avec la solution saturée. L'accessibilité des faces à la solution sursaturée est donc un facteur limitant de la croissance cristalline. Les énergies de surface : la vitesse de croissance d'un cristal dépend de son énergie de surface. Les faces de même forme d'un cristal isotrope ont les mêmes énergies de surface. Elles croissent ainsi toutes à la même vitesse. Pourtant, les faces anisotropes peuvent présenter des énergies de surface différentes et croître à des vitesses différentes.

**Les énergies de surface :** la vitesse de croissance d'un cristal dépend de son énergie de surface. Les faces de même forme d'un cristal isotrope ont les mêmes énergies de surface. Elles croissent ainsi toutes à la même vitesse. Pourtant, les faces anisotropes peuvent présenter des énergies de surface différentes et croître à des vitesses différentes.

Le degré de sursaturation qui est atteint lorsque la cristallisation a finalement lieu va affecter la vitesse de croissance des cristaux qui, elle même va affecter la morphologie des cristaux formés. Plus spécifiquement, si le degré de sursaturation est faible, les cristaux peuvent croître plus vite que la nucléation qu'ils subissent (cristallisation à l'équilibre), entraînant une distribution plus grande de taille des cristaux. Alors que si le degré de sursaturation est plus élevé, la nucléation l'emporte par rapport à la croissance des cristaux, provoquant au final l'apparition de cristaux plus petits.

Bien que de nombreux facteurs puissent influencer sur la morphologie des cristaux (température, humidité relative, pression, vitesse d'évaporation, degré de sursaturation, présence d'impuretés, etc.), l'humidité du substrat, d'après Arnold et ses collaborateurs (Arnold et Zehnder, 1985a&b, 1991) semble être le facteur le plus important lorsque la cristallisation a lieu sur un substrat poreux. Les auteurs supposent que cinq morphologies différentes de cristaux peuvent exister quel que soit le type de sel considéré (Fig. 1.11). Ils



**Figure 1.11** – Relation entre la morphologie des cristaux et l'humidité du substrat poreux. (a) Substrat mouillé, croissance immergée dans une solution : large cristaux, forme d'équilibre ; (b) Substrat humide, solution recouvrant juste les cristaux : croûte granulaire faite de cristaux plus petits et isométriques ; (c) Surface du substrat recouverte d'un fin film de solution : croûte fibreuse croissant dans l'air ; (d) Substrat légèrement humide, film de solution présent en quelques points seulement de la surface : fibres cristallines épaisses et colonnaires ; (e) Surface quasi-sèche avec apport local de solution : fibres cristallines très fines (Arnold et Zehnder, 1991).

concluent que sur un substrat mouillé se forment de larges cristaux (forme d'équilibre), tandis que sur un substrat quasi-sec se forment des fibres cristallines très fines.

Ces auteurs montrent également qu'à l'intérieur des réseaux poreux des pierres, les cristaux formés se présentent sous une forme compacte, avec une morphologie similaire aux cristaux croissants sur la surface de substrat. Ces observations impliqueraient que la croissance n'ait lieu que si un film de solution, recouvrant la paroi du pore, est en contact avec la face croissante du cristal pour lui apporter les éléments nécessaires à sa croissance.

La morphologie des cristaux peut se transformer avec le temps et des fibres cristallines fraîchement formées peuvent évoluer vers des cristaux aux formes plus isométriques (Arnold et Zehnder, 1985b). Les sels semblent aussi garder en mémoire les changements de phase qu'ils ont subis, la morphologie d'un cristal serait donc aussi influencée par son histoire (Charola et Weber, 1992).

## 1.5 Mécanisme de dissolution des sels

### 1.5.1 Hygroscopicité et humidité relative d'équilibre

Lorsqu'un volume d'eau pure est placé dans un milieu fermé, il existe pour chaque température, une valeur de la pression de vapeur d'eau pour laquelle un équilibre thermodynamique s'établit entre les phases liquide et gazeuse. Cette pression est appelée pression de vapeur saturante notée  $P_{vs}$ , c'est-à-dire la pression partielle de vapeur d'eau contenue dans l'air saturé :

Composé	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,541	0,802	1,134	1,536	1,997	2,499	3,016
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,701	1,015	1,381	1,772	2,154	2,487	
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,726	0,999	1,339	1,749	2,231	2,782	3,397
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0,853	1,152	1,524	1,972			
NaNO <sub>3</sub>	0,884	1,244	1,719	2,335	3,121	4,109	5,333
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,901	1,319	1,871	2,573	3,439	4,474	
NaCl	0,921	1,285	1,768	2,401	3,218	4,262	5,581
NH <sub>4</sub> Cl	0,971	1,328	1,836	2,481			
H <sub>2</sub> O	1,228	1,706	2,339	3,169	4,246	5,627	7,381

**Tableau 1.1** – Pression de vapeur saturante (kPa) en fonction de la température pour une sélection de solutions salines saturées et pour l'eau (Lide, 2008).

$$\phi = \frac{P_v}{P_{vs}} \quad (1.11)$$

où  $\phi$  est le taux d'humidité relative de l'air et  $P_v$  la pression partielle de vapeur d'eau contenue dans l'air. Pour une température donnée, la pression de vapeur saturante au-dessus d'une solution saline est plus faible par rapport à celle au-dessus de l'eau pure, sa valeur dépend de la nature du sel et de sa concentration (Tab. 1.1). En outre, plus la concentration en sel augmente, plus la pression de vapeur d'eau diminue, le minimum étant atteint au-dessus d'une solution saturée.

Lorsqu'une solution saline est placée dans un milieu fermé, il s'établit un équilibre entre le solvant et sa phase vapeur. La masse d'air étant négligeable par rapport à la masse du solvant, un changement dans la phase vapeur n'aura pratiquement aucun impact sur la phase liquide. A l'inverse, une solution sursaturée en sel au sein d'un système fermé influence l'humidité relative du volume d'air considéré, ce qui justifie l'utilisation des solutions sursaturées en sel pour imposer des humidités relatives de l'air lors d'essai en chambre climatique (Arnold et Zehnder, 1991).

En revanche, dans un système ouvert, le volume d'air est considéré comme infini. L'équilibre entre la solution et l'air ambiant est conditionné par l'humidité relative de l'air, qui va contrôler la dissolution-cristallisation du sel. C'est le cas d'un mur de bâtiment par exemple qui contient une solution saline.

L'hygroscopicité d'un sel correspond à son pouvoir à attirer les molécules d'eau de l'air ambiant par absorption ou adsorption. Certains sels sont très hygroscopiques, ils adsorbent la vapeur d'eau facilement de l'atmosphère du fait de la faible pression de vapeur existant au-dessus de leur solution saline saturée, les cristaux de sel seront ainsi couverts par un film d'eau. Si ces cristaux absorbent une quantité suffisante de vapeur

Composé	0 °C	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C
CaCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	41,0	37,7	33,7		30,8	28,6	22,4
MgCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	33,7	33,6	33,5	33,3	33,1	32,8	32,4
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> •2H <sub>2</sub> O	43,1	43,1	43,1	43,2	43,2	43,2	43,2
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O	59,0	59,6	56,5	54,0	53,6	50,5	46,8
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	60,4	58,9	57,4	55,9	54,4	52,9	51,4
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>						61,8	
NaNO <sub>3</sub>		78,6	77,5	76,5	75,4	74,3	73,1
NaCl	75,5	75,7	75,7	75,6	75,5	75,3	75,1
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					82,0	82,8	84,3
KCl	88,6	87,7	86,8	85,9	85,1	84,3	83,6
MgSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O			86,9		90,1	88,3	88,0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> •10H <sub>2</sub> O				96,5	97,9	88,2	83,2
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> •10H <sub>2</sub> O				95,2	93,6	91,4	87,9
KNO <sub>3</sub>	96,3	96,3	96,0	95,4	94,6	93,6	92,3
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,8	98,5	98,2	97,9	97,6	97,3	97,0

**Tableau 1.2** – Humidités relatives d'équilibre (en pourcentage) pour certains sels qui peuvent être présents dans les murs des bâtiments (Arnold et Zehnder, 1991).

d'eau, ils pourront alors passer en solution, ce phénomène est appelé déliquescence. En revanche, d'autres sels sont très faiblement hygroscopiques comme les composés du sulfate de calcium (gypse) (Charola et al., 2007). L'humidité relative à partir de laquelle le sel se transforme en solution sursaturée ou sous une forme plus hydratée est définie comme l'humidité relative d'équilibre  $\phi_{\text{éq}}$  caractéristique du sel considéré :

- Si  $\phi > \phi_{\text{éq}}$ , la solution saline devient de plus en plus diluée lorsque l'humidité relative augmente.
- Si  $\phi < \phi_{\text{éq}}$ , l'eau s'évapore, la solution devient de plus en plus concentrée jusqu'à la concentration saturation, le sel précipite alors en cristaux.

L'hygroscopicité d'un sel est d'autant plus grande que son humidité relative d'équilibre est faible et que sa solubilité est grande. La pression et la température font varier la solubilité et influencent également l'humidité relative d'équilibre (Steiger, 2005). Par de simples variations d'humidité relative de l'air, on peut ainsi induire des cycles de cristallisation-dissolution du sel. La modification de l'équilibre eau liquide - eau vapeur induite par la présence de sel est particulièrement pertinente par rapport au phénomène de cristallisation-dissolution qui est au cœur des problèmes de détérioration des matériaux poreux par les sels. Les humidités relatives d'équilibre à différentes températures pour certains sels communément trouvés dans les murs de bâtiments sont présentées dans le [Tableau 1.2](#) ci-dessous.



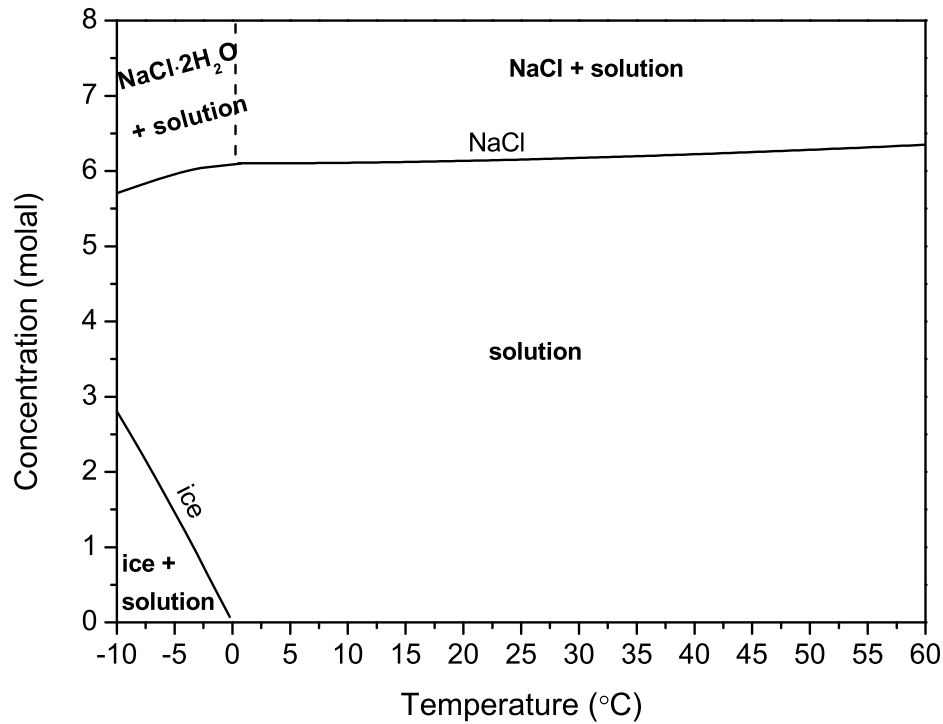
La présence de plusieurs sels dans un même milieu influe sur les propriétés de chacun des sels présents. Par exemple, la solubilité du gypse et de ses composés est très fortement influencée par la présence d'autres sels (Charola et al., 2007). Price et Brimblecombe (1994) constatent un changement de l'humidité relative d'équilibre d'un sel en présence d'un autre sel. Sawdy et Heritage (2007) confirment qu'un mélange de plusieurs sels entraîne une modification de leurs humidités relatives d'équilibre respectives. Ainsi, à une température donnée, un mélange de sels n'aura pas une seule valeur d'humidité relative d'équilibre mais plusieurs, toute une plage de valeurs d'humidité relatives d'équilibre  $\phi_{\text{éq}}$  qui n'est pas nécessairement comprise entre celles des sels individuels (Price et Brimblecombe, 1994). Le mélange de sels ainsi formé peut avoir un pouvoir d'altération renforcé (Robinson et Williams, 2000).

## 1.5.2 Hydratation

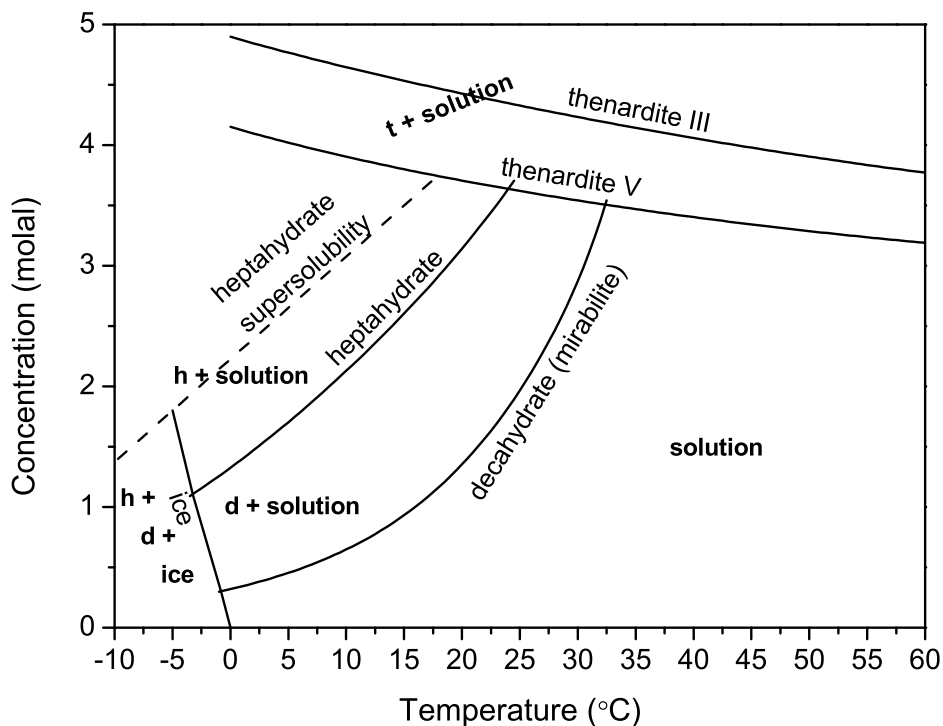
L'hydratation désigne plusieurs phénomènes différents liés à l'eau. Dans le domaine de la chimie inorganique qui nous préoccupe ici, l'hydratation est l'incorporation de molécules d'eau dans la structure cristalline d'un minéral, un sel par exemple. Le nombre de molécules d'eau (appelée eau d'hydratation ou eau de cristallisation) qu'un sel hydraté, ou *hydrate*, peut accepter dans son réseau cristallin n'est pas quelconque, mais est déterminé par la structure cristalline de ce dernier. Le point (•) dans la formule du sel hydraté indique que les molécules d'eau sont liées au réseau cristallin par des liaisons faibles. Ces molécules d'eau peuvent être éliminées par évaporation pour produire un sel *anhydre*.

Un sel donné peut exister uniquement sous forme anhydre ou posséder un ou plusieurs hydrates qui seront stables dans différentes conditions de température, d'humidité relative et de pression, les sels hydratés étant plus volumineux que leurs homologues anhydres. Parmi les sels communs, on notera en particulier le chlorure de sodium NaCl et le sulfate de sodium NaSO<sub>4</sub>.

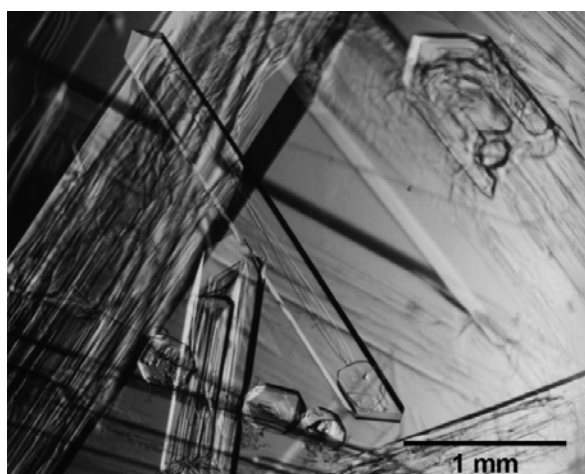
En effet, le chlorure de sodium (NaCl) (Fig. 1.12) est un sel qui ne s'hydrate qu'à une température inférieure à 0,1°C pour former un dihydrate (NaCl•2H<sub>2</sub>O) (Lubelli, 2006). Dans notre travail de recherche, nous considérerons uniquement la forme anhydre : l'halite (Fig. 1.14f). A l'inverse, le sulfate de sodium (Fig. 1.13) est un sel beaucoup plus complexe, il présente cinq polymorphes anhydres, dont la thénardite NaSO<sub>4</sub> (phase V de forme prismatique) (Fig. 1.14c) stable à température ambiante, et la phase NaSO<sub>4</sub> (III) (Fig. 1.14d) métastable, qui cristallise en dendrites (Colas, 2011). Ce sel présente également deux phases hydratées, le décahydrate NaSO<sub>4</sub>•10H<sub>2</sub>O (mirabilite) (Fig. 1.14a) stable pour des températures inférieures à 32,4°C tandis que l'heptahydrate NaSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O (Fig. 1.14b, e) (Braitsch, 1971), métastable, il est observé en dessous de 24°C, et a récemment fait l'objet d'observations par résonance magnétique nucléaire (Rijniers et al., 2005, Saidov et Pel, 2008). Genkinger et Putnis (2007) ont mis en évidence une nouvelle phase hydratée, l'hexahydrate NaSO<sub>4</sub>•6H<sub>2</sub>O, également métastable.



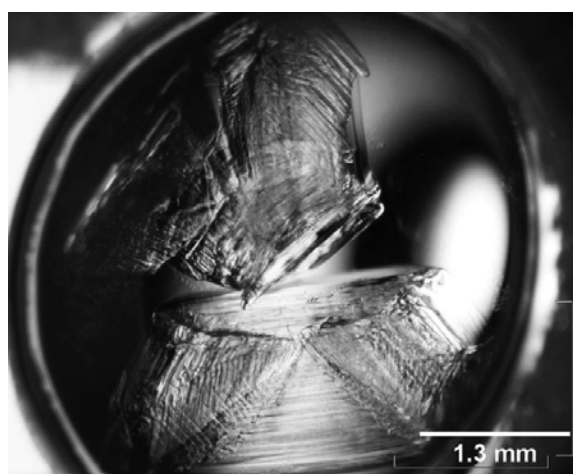
**Figure 1.12** – Diagramme de solubilité du chlorure de sodium (Steiger et al., 2008 ; Haynes and Lide 2012) : forme anhydre NaCl (halite) ; forme hydraté NaCl • 2H<sub>2</sub>O (dihydrate).



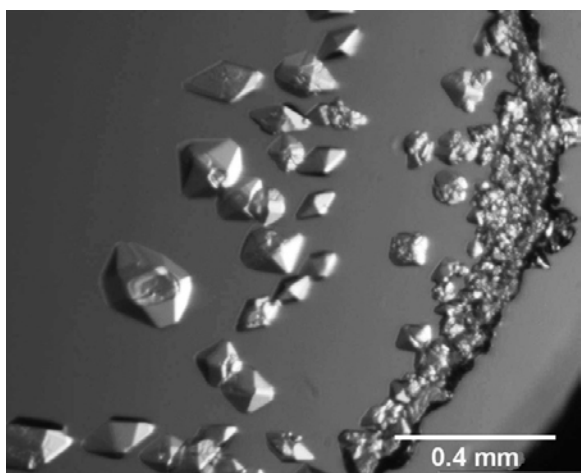
**Figure 1.13** – Diagramme de solubilité dans le système Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> • H<sub>2</sub>O (Steiger et Asmussen, 2008) où les courbes de solubilité de la thénardite (t), de la mirabilite et de l'heptahydrate (h) sont représentées. La courbe de sursolubilité de l'heptahydrate ainsi que la courbe de solidification de l'eau sont également représentées. La solution et les phases cristallines peuvent coexister dans les domaines bordés par les courbes de solubilité.



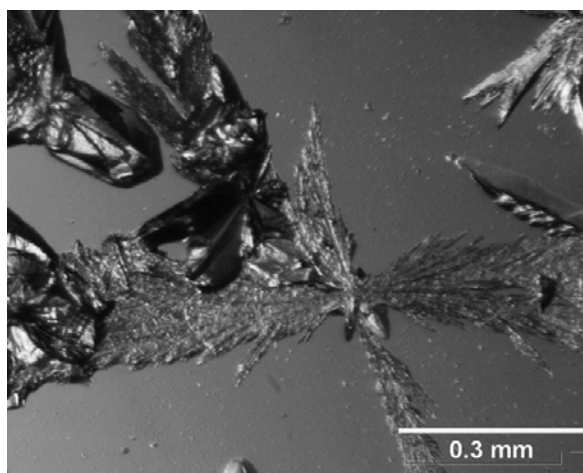
(a) mirabilite



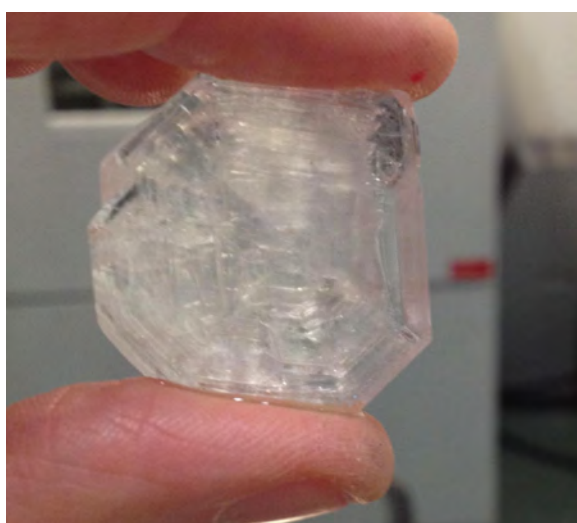
(b) heptahydrate



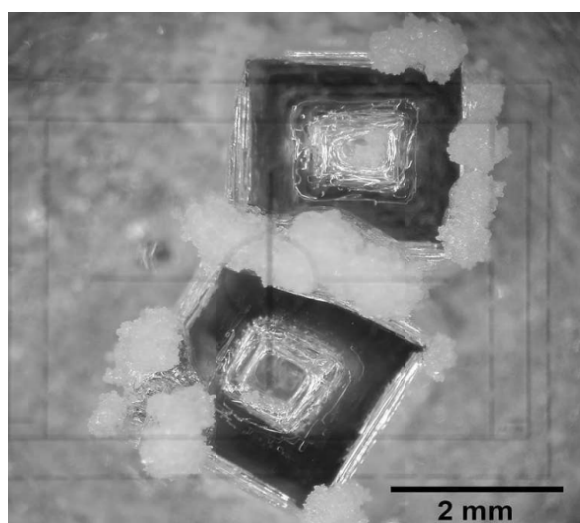
(c) thenardite V



(d) thenardite III



(e) monocristal d'heptahydrate



(f) halite

**Figure 1.14** – Les différentes phases cristallines du sulfate de sodium ((a), (b), (c) et (d) : Derluyn, 2012; (e) : Denecker, 2014) et du chlorure de sodium ((f) : Derluyn, 2012).

Actuellement, un intérêt croissant est porté sur le rôle des phases métastables, et notamment sur les relations entre l'heptahydrate et la mirabilite (Colas, 2011). Des études récentes sur la cristallisation du sulfate de sodium à partir d'une solution de thénardite au sein d'un matériau poreux (Rijniers, 2004; Espinosa-Marzal et Scherer, 2008; Hamilton et Hall, 2008; Saidov et Pel, 2008) montrent que l'heptahydrate est préférentiellement formé et que la mirabilite n'apparaît que pour des températures inférieures à 0°C.

Les observations effectuées sur des pierres contaminées par un sel complexe, le sulfate de sodium, montrent souvent de très sévères détériorations de ces pierres, c'est l'un des sels les plus étudiés actuellement, aussi bien sur le plan théorique qu'expérimental.

## 1.6 Mécanismes de détérioration proposés

Au fil des ans, diverses hypothèses ont été développées en conduisant à des modèles théoriques, afin d'appréhender le ou les mécanismes par lesquels les sels causent des altérations esthétiques et surtout mécaniques dans les matériaux de construction de monuments historiques et aussi dans les structures modernes. Cependant, ces modèles n'expliquent pas toujours de façon satisfaisante les observations faites sur le terrain ainsi que certains résultats de l'expérimentation. Des débats sont actuellement en cours mais ne font pas aujourd'hui l'objet d'un consensus.

Bien qu'il y ait plusieurs mécanismes qui ont été proposés dans la littérature consacrée à ce phénomène, les plus populaires peuvent globalement être classés en quatre groupes : La pression de cristallisation, la pression d'hydratation, la dilatation thermique différentielle et la dilatation hydrique différentielle. Ces derniers seront examinés et discutés dans cette section.

### 1.6.1 Pression de cristallisation

Malgré le débat en cours sur la pertinence des hypothèses qui expliquent l'endommagement des matériaux poreux par la cristallisation de sels (des synthèses bibliographiques ont été réalisées par Duttlinger & Knöfel, 1993; Charola, 2000; Doehne, 2002 et Price, 1996), la pression de cristallisation est le mécanisme qui a reçu le plus d'attention chez les chercheurs. Ce mécanisme considère, qu'à partir de l'état de sursaturation, les cristaux de sel en croissance<sup>7</sup> peuvent exercer sur les parois des pores du matériau une pression élevée, appelée pression de cristallisation. Cette dernière pourrait atteindre plusieurs mégapascals (Winckler & Singer, 1972) et devenir suffisante pour endommager la matrice du matériau lorsqu'elle dépasse la résistance à la rupture par traction de celui-ci (Muttoni & Croset, 2004; Loubelli et al., 2006b; Ebourguignon, 2009).

---

7. Dans un état de sous saturation la cristallisation est impossible. Les cristaux en croissance depuis seulement l'état de saturation ne peuvent exercer aucune pression de cristallisation (Thaulow et Sahu, 2004).

## Mise en évidence de la force de cristallisation

L'existence d'une pression de cristallisation est débattue depuis le XIX<sup>e</sup> siècle. Ce concept est né à partir des études expérimentales réalisées entre la fin du XIX<sup>e</sup> et le milieu du XX<sup>e</sup> siècle. Depuis une vingtaine d'année, ce concept a été repris dans le but d'expliquer l'altération des pierres (Desarnaud, 2009).

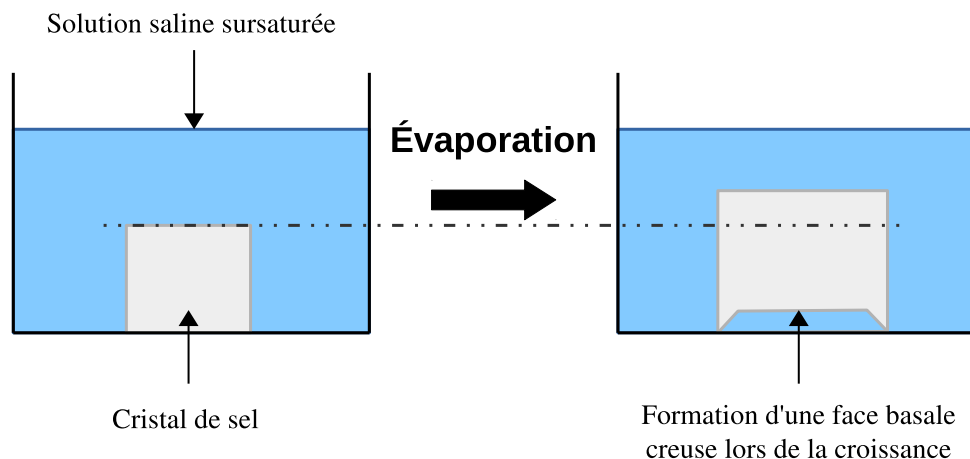
### *Cristal non contraint par une charge :*

Lavalle (1853) est le premier scientifique à étudier la formation lente des cristaux en solution et à évoquer le développement d'une force lors de leur croissance. Selon les résultats d'une expérimentation menée sur vingt sels différents, l'auteur conclut qu'un cristal en croissance est capable de repousser son propre poids, il est ainsi capable d'exercer une force considérable lors de sa croissance. Il a constaté que lorsque la solution se concentre par évaporation, le cristal croît (Fig. 1.15). Ses résultats ont été largement critiqués par d'autres chercheurs (Rijniers, 2004).

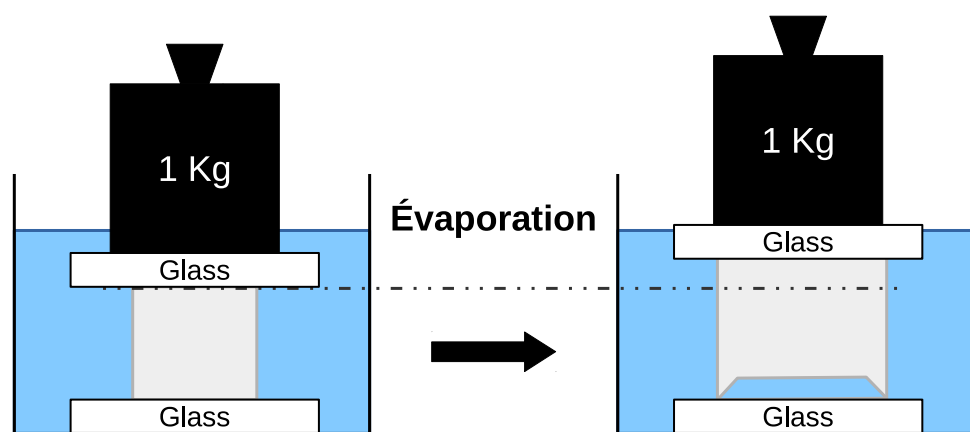
### *Cristal contraint par une charge :*

Becker et Day (1905) ont été les premiers à réaliser des expériences sur différents cristaux de sels (l'alun de potassium  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ; le sulfate de cuivre  $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ; le ferrocyanure de potassium  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et le nitrate de plomb  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) sous contraintes. Chaque cristal de sel, placé au fond d'un béccher, est immergé (tout au long de l'expérience) dans une solution saturée de composition adéquate et contraint sur les faces sommitale et basale par une plaque de verre (Fig. 1.16). Leurs résultats révèlent qu'avec l'évaporation de la solution, les cristaux de sels peuvent croître dans la direction de la contrainte. Ainsi, la charge s'est soulevée de quelques centièmes de millimètre à 0,5 millimètre en fonction du poids de la charge appliquée.

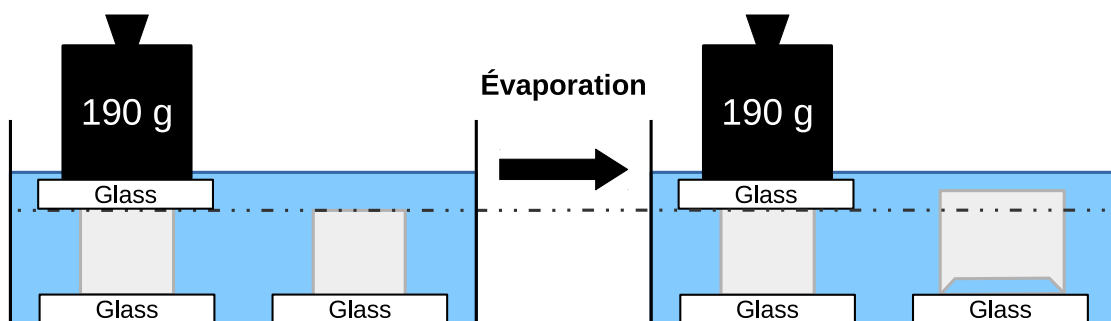
Ces expériences ont été confirmées par Taber (1916) lors d'expérimentations en laboratoire sur un cristal d'alun de chrome ( $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Les faces contraintes d'un cristal sont donc capables de croître bien que les déplacements soient limités par l'importance des charges appliquées et par la croissance des autres faces. Il conclut que la croissance ne peut se produire que si un film de solution sursaturée est en contact permanent avec la face en croissance, afin de lui apporter par diffusion les ions nécessaires à sa croissance (Becker & Day, 1905 ; Taber, 1916). L'épaisseur de ce film peut varier de plusieurs nanomètres (Renard et Ortoleva, 1997 ; Dysthe et al., 2002 ; Alcantar et al., 2003). En plus, si un contact s'établit entre le cristal et la charge, la croissance s'arrêtera (Taber, 1917). Lors de l'expérience, la gravité impose un gradient de concentration au sein de la solution. La concentration plus forte à la base du cristal ainsi que la faible accessibilité de la face inférieure du cristal réduisent la diffusion qui se localise sur les arrêtes, justifiant la création d'une cavité creuse sur la face basale du cristal au contact avec le fond du béccher (Figs. 1.15 et 1.16). Cependant, dans la configuration où des cristaux contraints et non contraints sont en solution (Fig. 1.17), l'augmentation de volume n'affecte que les



**Figure 1.15** – Représentation schématique de l'expérience réalisée par Laval (1853) (Desarnaud, 2009).



**Figure 1.16** – Représentation schématique de l'expérience de Becker & Day (1905) avec une charge de 1kg (Desarnaud, 2009).

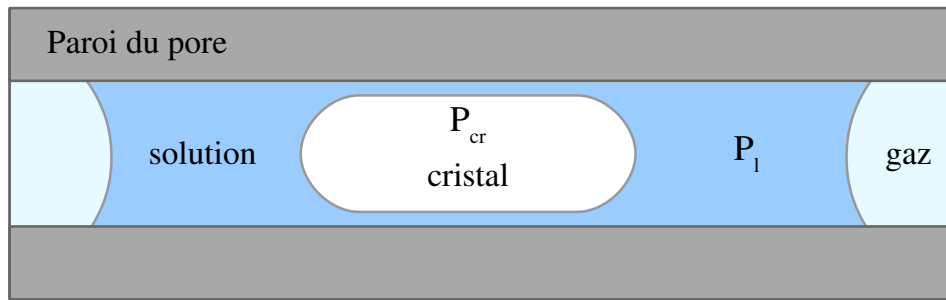


**Figure 1.17** – Représentation schématique de l'expérience de Becker & Day (1916) avec une charge de 190g (Desarnaud, 2009).

cristaux non-contraints au détriment du cristal contraint qui lui, peut même présenter une dissolution (Becker & Day, 1916). Autrement dit, le cristal non contraint peut se développer en réduisant le taux de sursaturation.

### Équation de Correns et Steinborn

Correns fit œuvre de pionnier en étant le premier, non seulement à proposer une équation thermodynamique de la pression de cristallisation<sup>8</sup> (Correns, 1926), mais aussi à essayer de la quantifier expérimentalement (Correns et Steinborn, 1939). Il faut noter que c'est généralement son article clair et concis de 1949 (Correns, 1949) qui est cité en référence du fait de sa publication en anglais. Ce dernier est largement basé sur son article en allemand (Correns et Steinborn, 1939) publié dix ans auparavant, beaucoup plus riche en détails. Cependant, c'était le travail originale de Thomson (1962) qui explique d'un point de vu thermodynamique qu'un cristal soumis à une pression linéaire possède une solubilité plus élevée qu'un cristal qui ne l'est pas. Autrement dit, dans une solution, un cristal sous une pression est en équilibre avec une solution qui serait considérée comme sursaturée pour un cristal non soumis à cette pression (cristal libre). Ce principe est le même que celui de la glace sous pression, qui est en équilibre avec de l'eau en surfusion (Rijniers, 2004).



**Figure 1.18** – Représentation d'un cristal de sel dans un pore cylindrique. Un film de liquide est maintenu entre la surface du cristal et la paroi du pore.  $P_{cr}$  : pression du cristal,  $P_l$  : pression du liquide.

La pression de cristallisation (Fig. 1.18) est la différence entre la pression du cristal  $P_{cr}$  agissant sur la face contrainte du cristal, à savoir la pression à travers le film liquide, et la pression du liquide  $P_l$  de la solution agissant sur la face non chargé du cristal :

$$\Delta P = \frac{RT}{V} \ln \left( \frac{c}{c_{sat}} \right) \quad (1.12)$$

$\Delta P = P_{cr} - P_l$  : la pression de cristallisation [Pa] ;

$R$  : la constante des gaz parfaits [8,314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>] ;

$T$  : la température [K] ;

$V$  : le volume molaire du sel cristallisé [m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>] ;

8. Puisque la force imposée est appliquée sur une unité de surface, Correns et Steinborn sont les premiers à parler de pression de cristallisation au lieu de force de cristallisation.

$c$  : la concentration de la solution en contact avec le cristal sous pression [ $\text{mol.m}^{-3}$ ];  
 $c_{sat}$  : la concentration de saturation [ $\text{mol.m}^{-3}$ ].

Cette équation correspond à la fameuse équation de Correns. Elle a été utilisée afin d'expliquer l'altération des matériaux par la cristallisation des sels solubles tels que le sulfate de sodium et le chlorure de sodium. Les modèles théoriques récents ont été tous établis à base de cette équation. Correns pose deux conditions pour la validité de son équation :

- Un cristal ne peut croître sous pression que si un film fin de solution sursaturée est maintenu à l'interface entre le cristal et la surface par laquelle est exercée la pression (Becker & Day, 1905; Taber, 1916 et 1917). L'existence de ce film est déterminée par la relation entre les différentes tensions de surface. La tension de surface entre le cristal et la paroi du pore ( $\gamma_{cs}$ ) doit être supérieure à la somme des tensions interfaciales entre le cristal et la solution ( $\gamma_{cl}$ ) et entre la solution et la paroi du pore ( $\gamma_{sl}$ ) (Correns et Steinborn, 1939), soit :

$$\gamma_{cl} + \gamma_{sl} < \gamma_{cs} \quad (1.13)$$

- L'absence de cristaux non contraints dans la solution afin qu'elle reste sursaturée.

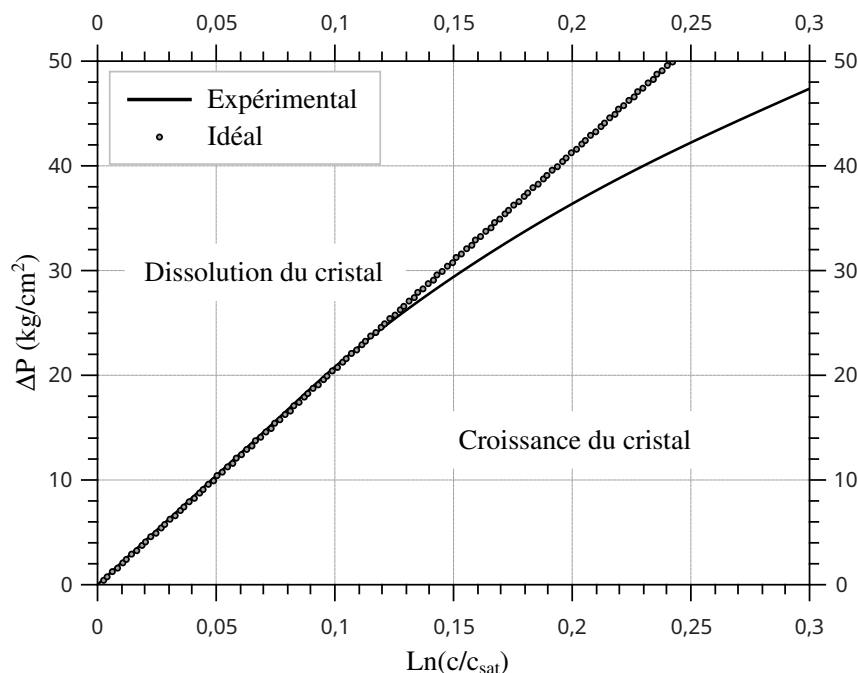
A partir de cette équation, Winkler et Singer (1972) ont calculé la pression de cristallisation exercée par différents sels lors de leur croissance. Dans des conditions de sursaturation élevée, les pressions calculées pourraient largement dépasser les résistances en tension de certaines pierres poreuses.

La formule de Correns a cependant été mise en défaut expérimentalement puisqu'au-delà d'une valeur de sursaturation de  $\beta = 1,3$ , la corrélation présente une déviation significative entre les valeurs mesurées et calculées, pouvant atteindre 25% pour un degré de sursaturation de  $\beta = 2$  (Fig. 1.19). Cette divergence est attribuée à l'écart croissant entre les concentrations et les activités avec l'augmentation de la saturation.

Correns et Steinborn (1939) avaient montré que d'autres facteurs peuvent influencer la croissance du cristal contraint, en particulier le mode de cristallisation du cristal, l'orientation des faces cristallines soumises à la contrainte ou encore la nature minéralogique du matériau-support par lequel la contrainte s'applique.

Selon Muttoni & Croset (2004), pour qu'il y ait altération, il faut que la pression développée par le sel soit supérieure à la résistance en traction du matériau. Par ailleurs, l'équation de Correns reste controversée dans son application directe pour justifier les altérations observées. Effectivement, Düttlinger et Knöfel font remarquer en 1993, que l'équation proposée par Correns n'est valable que pour des degrés de sursaturation faibles, pour lesquels la pression développée n'est pas suffisante pour détériorer des matériaux de construction courants. En effet, lorsque la pression augmente, la solubilité du sel



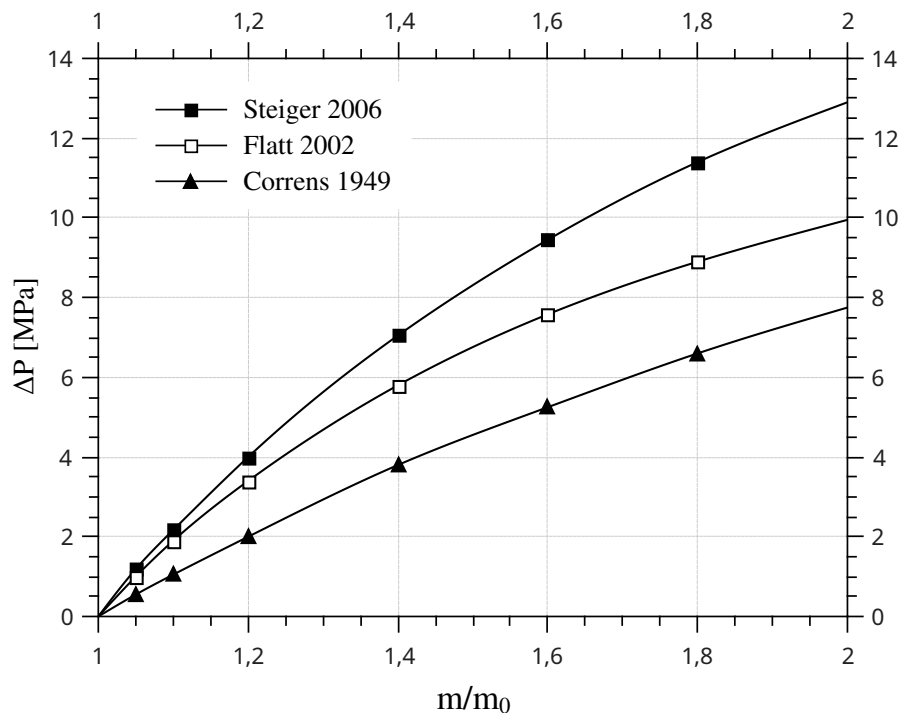


**Figure 1.19** – État d'un cristal sous contrainte en solution en fonction du degré de sursaturation (Desarnaud, 2009).

augmente (principe de Le Chatelier) et par conséquent, le degré de sursaturation diminue (Charola, 2000). La possibilité pour une solution d'atteindre des degrés de sursaturation suffisamment élevés pour engendrer des altérations a ainsi été remise en cause (Snethlage et Wendler, 1997 ; Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Fletcher et Merino, 2001 ; Steiger, 2005a). Par exemple, la halite développerait une pression de cristallisation de 0,23 MPa lorsque le degré de sursaturation de la solution serait de 10 (Winkler et Singer, 1972). De ce fait, les valeurs de sursaturation qu'il faut pour obtenir des intensités de pression nécessaires à l'altération des pierres sont donc irréalistes (Winkler et Singer, 1972 ; Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999, Snethlage et Wendler, 1997). De plus, le degré maximum de sursaturation obtenu par Tang en 1993, dans une gouttelette de NaCl en suspension (où toute nucléation hétérogène est exclue) est de l'ordre de 2. Il est donc réaliste de penser qu'un degré suffisant de sursaturation ne peut pas être atteint dans une roche où de nombreux sites de nucléation hétérogène sont présents (Goudies, 1997).

On peut aussi remarquer que cette équation ne fait pas intervenir les paramètres liés au sel (agencement des atomes du système cristallin, tension de surface entre le cristal et la paroi du pore, etc.) ou au milieu poreux (taille des pores, etc.), alors que des observations empiriques attestent que des pierres ayant des porosités différentes ne sont pas endommagées par les sels au même degré (Bourguignon, 2009).

Plus tard, Flatt et al. (2007) ont fait une critique détaillée de l'article de Correns et Steinborn (1939) et stipulent que l'équation de Correns n'est valide que pour des cristaux monomoléculaires dans des solutions idéales et diluées (les concentrations ne sont pas

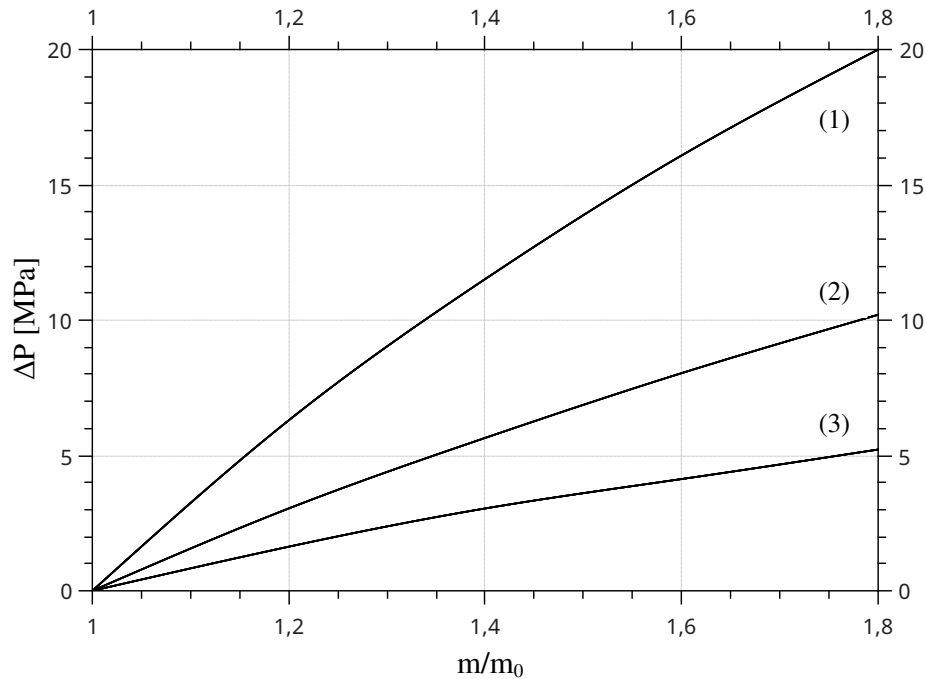


**Figure 1.20** – Evolution de la pression de cristallisation du sulfate de sodium en fonction du taux de sursaturation (Flatt et al., 2007).

exprimées en terme d'activité). Aussi, elle s'applique uniquement aux phases anhydres car le nombre de molécules d'eau n'est pas comptabilisé. De plus, le montage expérimental révèle une condition de non-équilibre. En fait, des paramètres importants n'étaient pas pris en compte par Correns comme la variation du volume molaire lorsqu'une contrainte uniaxiale est appliquée au cristal, la non idéalité des solutions sursaturées, le type de sel, le nombre d'ions dans le cristal (Flatt et al., 2007), le nombre de molécules d'eau pour les phases hydratées, (Flatt et al., 2007; Desarnaud, 2009), les propriétés des tensions interfaciales du système cristal/solution/païri du pore (Shahidzadeh-Bonn et al., 2008).

Ainsi, les corrections apportées en intégrant la variation du volume molaire des sels (Benavente et al., 1999) et l'activité des solutions (Flatt, 2002; Steiger, 2005b; Flatt et al., 2007) modifient l'état du champs de contrainte calculé avec la formule initiale de Correns (Figs. 1.20 et 1.21). Les résultats obtenus par les différents auteurs rendent compte des imprécisions de l'équation de Correns qui sous estimait les pressions de cristallisation. Pourtant certain paramètres liés à la compressibilité du cristal ne sont pas considérés.

Les expériences de Correns et Steinborn (1939, 1949) ont été reproduites récemment par Desarnaud (2009) sur un cristal cubique de KCl. Les résultats remettent également en cause les conditions expérimentales pour lesquelles l'équation de Correns a été établie. Toutes les faces contraintes d'un cristal de KCl évoluent vers une dissolution, quant à la croissance cristalline, elle est observée uniquement sur les faces exemptes de toute contrainte.



**Figure 1.21** – Pression de cristallisation de l'alun de potassium calculée pour une solution idéale (1), pour une solution où l'activité est calculée selon l'approche de Pitzner (2), et selon Correns (3) (Flatt et al., 2007).

Afin de supprimer le doute qui régnait sur la validité des résultats expérimentaux et de l'équation de Correns, certains auteurs ont proposé des modifications à cette équation (Buil, 1983 ; Chatterji et Thaulow, 1997 ; Benavente et al., 1999 ; Scherer, 2000 ; Flatt, 2002 ; Steiger, 2005b), d'autres ont remis en cause le concept de pression de cristallisation.

### Équation de Wellman et Wilson

Presque trente ans après Correns, Wellman et Wilson (1965, 1968) ont adopté une autre approche pour calculer la pression de cristallisation d'un sel. Leur étude thermodynamique s'appuie sur le modèle théorique de détérioration par le gel développés notamment par Everett (Honeyborne et Harris, 1959 ; Everett, 1961). Plusieurs études expérimentales (Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Putnis et Mauthe, 2001 ; Benavente et al., 2004a) ont montré que le degré de sursaturation dépend de la taille des pores. L'influence du milieu et de la taille des pores est ainsi introduite dans le modèle d'altération par les sels.

Dans leur modèle, Wellman et Wilson (1965) considèrent que, lors de la croissance, l'énergie libre d'un cristal augmente avec l'accroissement de sa surface. Dans le cas d'une cristallisation d'un sel, l'enthalpie libre du système diminue et l'énergie libre des interfaces du sel diminue aussi. Le travail nécessaire à la croissance du cristal par une de ses faces,  $(P_l - P_s)dV_{cr}$ , doit être égal au travail demandé pour augmenter sa surface,  $\gamma_{cl} dA_{cr}$ .

$$P_l - P_s = \gamma_{cl} \frac{dA_{cr}}{dV_{cr}} \quad (1.14)$$

$P_l$  : la pression dans le liquide [Pa];

$P_s$  : la pression dans le cristal [Pa];

$V_{cr}$  : le volume du cristal [m<sup>3</sup>];

$A_{cr}$  : la surface du cristal [m<sup>2</sup>];

$\gamma_{cl}$  : la tension interfaciale entre la face du cristal et la solution saturée [N.m<sup>-1</sup>].

Ils en déduisent que la cristallisation est thermodynamiquement plus favorable au sein des grands pores, et ce, par utilisation de la solution saline provenant des petits pores. La croissance des cristaux dans les pores les plus petits apparaît moins propice, car l'accroissement de l'aire du cristal est trop important au regard du petit accroissement de son volume. Par conséquent, les cristaux dans les grands pores continuent à croître, générant une pression contre les parois des pores et conduisant à la détérioration du matériau. En considérant un réseau poreux composé de grands pores de rayon  $r_p$  connectés à de petits pores de rayon  $r_e$ , l'excès de pression (pression de cristallisation) générée par la croissance du cristal s'exprime selon la relation (Wellman et Wilson, 1968; Putnis et Mauthe, 2001) :

$$\Delta P = 2\gamma_{cl} \left( \frac{1}{r_e} - \frac{1}{r_p} \right) \quad (1.15)$$

$\Delta P$  : la pression de cristallisation [Pa];

$r_e$  : le rayon du petit pore [m];

$r_p$  : le rayon du grand pore [m].

Cette expression est souvent utilisée pour comparer les résultats expérimentaux à ceux calculés par l'équation de Correns. Fitzner et Snelthage (1982) l'ont utilisée pour l'évaluation prédictive du comportement de quatre grès, en introduisant un facteur correctif sans signification thermodynamique, afin d'augmenter arbitrairement l'importance des petits pores.

Ce modèle est en accord avec certaines observations qui indiquent que les cristaux de sel se localisent dans les grands pores de diamètres<sup>9</sup> variant entre 1 et 10  $\mu\text{m}$  (Zehnder et Arnold, 1989). Il révèle en outre que les matériaux poreux comportant des grands pores connectés à de petits pores seront les plus sensibles à l'altération par les sels. Ce concept est largement accepté dans la littérature (Rodríguez-Navarro et Doehne, 1999). De plus, à la différence de l'équation de Correns qui fait intervenir le taux de sursaturation dans les

9. Les classifications de la porosité en fonction de la taille des pores sont très nombreuses et souvent arbitraires, car les seuils de coupures entre les domaines dits microporeux et macroporeux varient selon les auteurs et selon les méthodes utilisées pour l'investigation du milieu poreux (Beck, 2006).

pores, une donnée difficilement accessible expérimentalement, l'équation de Wellman et Wilson par contre exprime la pression de cristallisation en fonction des rayons de pores, une donnée mesurable expérimentalement (Bourguignon, 2009).

Néanmoins, Rodriguez-Navarro et Doehne (1999) estiment que l'approche de Wellman et Wilson est moins proche de la vérité expérimentale que celle de Correns, car les phénomènes de gel et de cristallisation des sels ne sont pas identiques. Plus spécialement, le modèle de gel d'Everett est valable pour des interactions liquide-gaz et liquide-liquide et n'a pas été validé pour les solides (cristaux de sel). Ces auteurs notent également que ce modèle n'explique pas pourquoi certains sels causent plus de détérioration que d'autres.

### **Théories récentes**

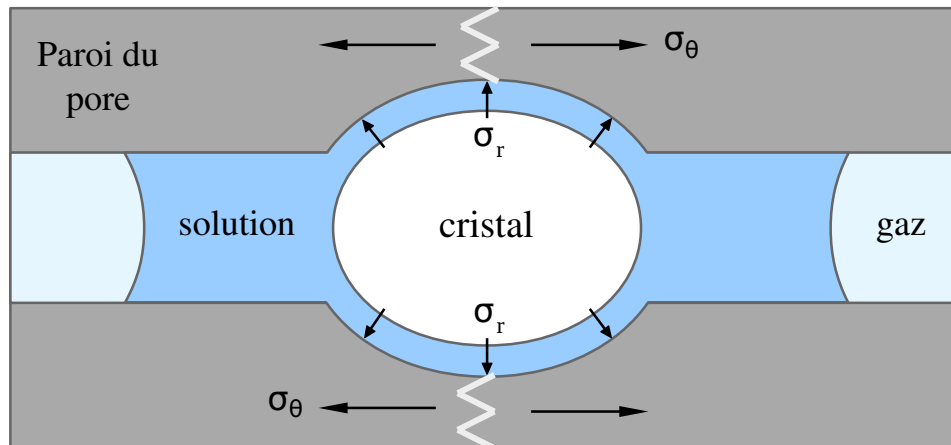
Les deux théories précédentes (Wellman et Wilson, 1968 ; Correns, 1949) ont ainsi établi les bases des réflexions sur les études qui ont suivies. De ce fait, plusieurs auteurs ont proposé de nouveaux modèles théoriques (Benavente, 1999 ; Scherer, 1999 ; Flatt, 2002 ; Steiger, 2005a ; Scherer, 2004 ; Coussy, 2006) qui s'appuient sur la combinaison de l'équation de Correns et celle de Wellman et Wilson en intégrant le taux de sursaturation de la solution saline et l'effet de la courbure de l'interface cristal-liquide. Ils utilisent donc un concept issu d'expériences à l'échelle macroscopique pour expliquer la pression développée, à une échelle microscopique, par un sel dans un pore.

Tous les premiers modèles proposés supposent une situation où le cristal est en équilibre mécanique (Scherer, 1999 ; Flatt, 2002). Ils considèrent un cristal cylindrique qui croît librement dans un espace de pore jusqu'à une distance finie où un film liquide subsiste entre le cristal et la paroi du pore. Les forces intermoléculaires vont agir à travers ce film dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques nanomètres (Scherer, 1999 ; Scherer, 2004). Ces forces d'interaction sont la somme algébrique des forces de Van Der Waals, des forces de liaisons polaires et des forces électrostatiques. L'ensemble de ces forces est lié aux tensions interfaciales entre le cristal et la paroi du pore ( $\gamma_{cs}$ ), entre le cristal et la solution ( $\gamma_{cl}$ ), et entre la paroi du pore et la solution ( $\gamma_{sl}$ ) :

$$\Delta\gamma = \gamma_{cs} - \gamma_{cl} - \gamma_{sl} \quad (1.16)$$

Si la force résultante est attractive ( $\Delta\gamma > 0$ ), le film de solution à l'interface cristal-pore sera éjecté et le cristal entrera en contact direct avec la paroi du pore. Une nouvelle croissance du sel sera donc impossible et aucune pression de cristallisation ne pourra être générée.

Dans le modèle de Scherer, la résultante des forces est répulsive ( $\Delta\gamma < 0$ ), et l'ensemble de ces forces constitue la pression de disjonction  $P_d$ . Un film liquide provient alors de ces forces et sera maintenu à l'interface cristal-pore. Du coup, le cristal n'entrera pas en



**Figure 1.22** – Schéma représentatif du modèle défini par Scherer (2000). Les contraintes radiale  $\sigma_r$  et tangentielle  $\sigma_\theta$  provoquent la rupture du matériau (Desarnaud, 2009).

contact direct avec la paroi du pore. Or, si la pression engendrée par la croissance du cristal atteint la valeur de la pression de disjonction  $P_d$ , le film liquide sera éjecté et le cristal entrera en contact avec la paroi du pore. La pression de disjonction constitue donc la limite supérieure de la pression de cristallisation.

Dans le modèle de Scherer la pression de disjonction est supérieure à la pression exercée par le sel en croissance. Le cristal va donc exercer une contrainte radiale en compression  $\sigma_r$  sur la paroi du pore (Scherer, 2000) défini par l'équation 1.17. Cette contrainte radiale produit une contrainte circonférentielle en traction  $\sigma_\theta$  qui est la source de détérioration (Fig. 1.22), car les matériaux pierreux ont une faible résistance à la traction. Scherer ajoute que la détérioration n'est pas due à la cristallisation dans un seul pore, mais à la croissance des cristaux dans toute une région du réseau poreux (Scherer, 1999).

$$\sigma_r = -P_l - P_d + \frac{\gamma_{sl}}{r_p} \quad (1.17)$$

$P_l$  : la pression dans la solution [Pa];

$P_d$  : la pression de disjonction [Pa];

$\gamma_{sl}$  : la tension interfaciale entre la paroi du pore et la solution [ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ];

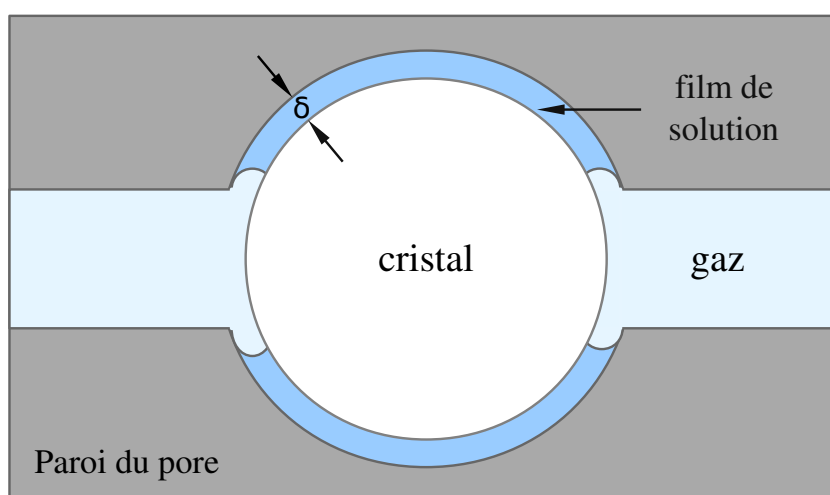
$r_p$  : le rayon du pore [m].

A partir de cette équation, il apparaît que la contrainte exercée par le cristal est relié à la taille du pore, les plus petits pores générant les pressions les plus élevée (Flatt, 2002). En effet, pour un degré de sursaturation de la halite égal à 2 et  $\gamma_{sl} = 0,1 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ , Scherer (1999) démontre que pour atteindre une contrainte mécanique de 30 MPa, la cristallisation doit se produire dans les pores inférieurs à 7 nm. Flatt (2002) améliore le modèle et y intègre la variation d'activité de la solution saline. Il a ainsi calculé une contrainte en traction  $\sigma_\theta$  de 41 MPa pour des tailles de pores inférieures à 4 nm dans le cas de la halite, et de

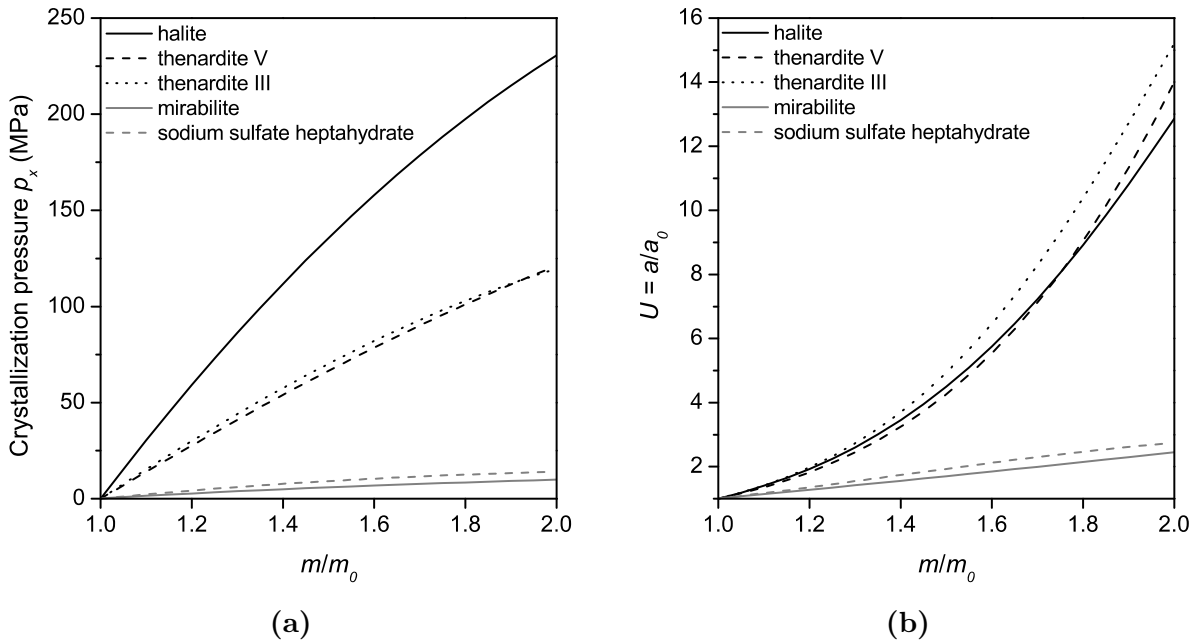
19 MPa générée par la cristallisation de la mirabilite à partir d'une solution sursaturée de la thénardite dans des pores de tailles inférieure à 8 nm.

En revanche, de telles tailles de pores ne sont généralement pas très représentatif des matériaux poreux traditionnels (pierre, brique, mortier de chaux). De ce fait, Scherer a poursuivi ses calculs en s'intéressant particulièrement aux situations spécifiques de montée capillaire et d'évaporation couramment rencontrées dans les bâtiments (Scherer, 2000 ; Scherer, 2004). En se basant sur le modèle d'Everett (1961), Scherer (2004) a ainsi étendu son approche à des situations de non-équilibre permettant au cristal le développement de pressions importantes dans de plus grands pores. Il suppose en effet que dans une situation d'évaporation rapide (Fig. 1.23), le film de solution dans les pores devient discontinu et l'ensemble du cristal n'est donc plus en contact avec la solution saline. Seule une fraction de la solution interstitielle sous forme d'îlots est piégée entre le cristal et les parois du pore, alors que les extrémités libres du cristal sont en contact avec l'air. Dans ces îlots de solution, les ions ne peuvent plus diffuser vers les zones où le cristal peut encore croître sans contrainte, ce qui entraîne de très forts degrés de sursaturation.

Steiger complète cette approche en dérivant la différence de potentiel chimique entre les faces cristallines chargées et non chargées d'un cristal en croissance (Steiger, 2005a, b). Il souligne particulièrement l'importance des cinétiques d'évaporation, de refroidissement, ou encore la vitesse de croissance de la face cristalline non contrainte, dans le processus de cristallisation qui ne doit pas être considéré comme ayant lieu à l'équilibre (Steiger, 2005b). En accord avec Scherer, Steiger reconnaît que des fortes pressions peuvent être générées de façon transitoire durant les processus d'évaporation ou de refroidissement rapides. Il propose aussi une approche pour appréhender le fait que la géométrie des pores, et donc des cristaux qui y croissent, n'est pas régulière (Steiger, 2005b).



**Figure 1.23** – Représentation schématique d'un cristal confiné dans un pore pendant l'évaporation où seules les faces contraintes du cristal sont en contact avec le film de solution d'épaisseur  $\delta$  (Scherer, 2004).



**Figure 1.24** – (a) Pression de cristallisation à 20°C de solutions avec une concentration comprise entre 1 et 2 fois la concentration à saturation et (b) relation entre le rapport de molalité  $m/m_0$  et le rapport d'activité  $a/a_0$  (Derluyn , 2012).

Pour les gros cristaux, la pression de cristallisation est exprimée par (Steiger, 2005a) :

$$\Delta P = \frac{RT}{V} \ln \left( \frac{a}{a_0} \right) \quad (1.18)$$

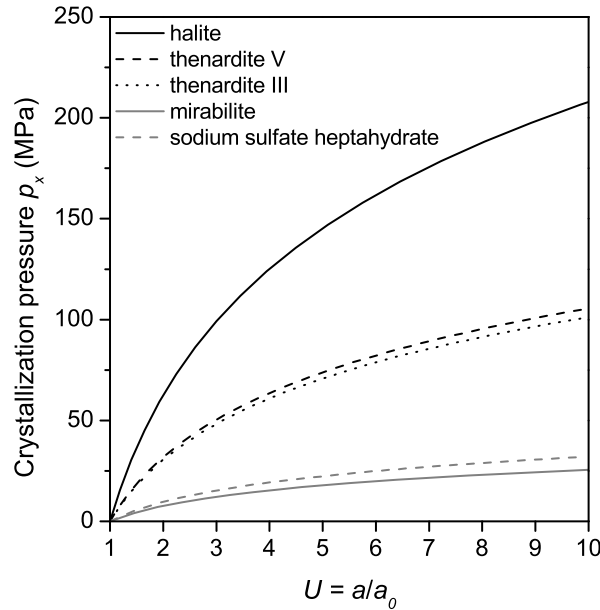
où  $a$  est l'activité de la solution,  $a_0$  exprime l'activité de la solution à l'état de saturation.

La Figure 1.24a présente la pression de cristallisation de la halite et les quatre phases cristallines du sulfate de sodium à 20°C lorsque la concentration de la solution varie entre 1 et 2 fois la concentration de saturation. Pour le même rapport de molalité <sup>10</sup>  $m/m_0$ , la halite induit une pression de cristallisation beaucoup plus élevée que celle de la thénardite, et la thénardite induit une pression de cristallisation supérieure à celle de la mirabilite ou l'heptahydrate. En effet, le volume molaire des phases cristallines hydratées est plus élevé que celui des phases cristallines anhydres, et le taux de sursaturation  $U = a/a_0$ , correspondant aux rapports de molalité, est plus faible pour les phases cristallines hydratées, comme représenté sur la Figure 1.24b.

La pression de cristallisation en fonction du degré de sursaturation entre 1 et 10 à 20°C sont donnés dans la Figure 1.25. Ces résultats indiquent que des sursaturations

10. La concentration molale ou molalité notée  $m$  est la concentration exprimée en nombre de moles de soluté par masse de solvant ( $\text{mole.kg}^{-1}$ ).  $m_0$  exprime la molalité à l'équilibre (état de saturation de la solution).





**Figure 1.25** – Pression de cristallisation de solutions à 20°C avec un taux de sursaturation compris entre 1 et 10 (Derluyn , 2012).

plus élevées sont nécessaires pour la thénardite, et en particulier pour de la mirabilite et l’heptahydrate, afin d’induire la même pression de cristallisation que celle de la halite. Les valeurs élevées de la sursaturation vis-à-vis de la mirabilite sont créés lorsque par exemple le remouillage prend place dans un matériau contenant déjà la thénardite (Flatt, 2002; Tsui et al., 2003; Shahidzadeh-Bonn et al., 2010). La thenardite se dissout et la mirabilite se précipite à partir de la solution sursaturée vis-à-vis de la mirabilite, la thenardite restante agit en tant que semences pour la croissance de la mirabilite. Pour la halite, Steiger (2005a) mentionne que le rapport de molalité peut difficilement dépasser une valeur de 2 (c.à.d dans des gouttelettes en lévitation). Shahidzadeh et Desarnaud (2012) confirment cette valeur, en réalisant des rapports de molalité allant jusqu’à 2 dans des capillaires carrés de 100  $\mu\text{m}$  d’épaisseur lors de l’exécution des cycles d’imbibition-séchage. Le rapport de molalité de 2 indique que des pressions de cristallisation élevées peuvent être atteintes (Fig. 1.24a). Cependant, selon des expériences macroscopiques, Flatt (2002) indique qu’une augmentation de la concentration de 10% en masse par rapport à la concentration de saturation est rarement atteinte. Cette valeur correspond à un rapport de molalité de seulement 1,14, ce qui implique des pressions de cristallisation plus faibles.

Pour les petits cristaux, la pression de cristallisation est exprimée par (Steiger, 2005b) :

$$\Delta P = \frac{RT}{V} \ln \left( \frac{a}{a_o} \right) - \gamma_{cl} \zeta_{cl} \quad (1.19)$$

avec  $\gamma_{cl}$  la tension de surface liquide-cristal et  $\zeta_{cl}$  la courbure du cristal. Le second terme est important seulement pour des cristaux inférieurs à 0,1  $\mu\text{m}$  (Steiger, 2005b). Dans

un milieu poreux saturé, la solubilité du cristal est affectée par la pression capillaire  $P_c$  (Scherer, 2004). Un terme supplémentaire est donc ajouté à l'expression de la pression de cristallisation (Espinosa et al., 2008) :

$$\Delta P = \frac{RT}{V} \ln \left( \frac{a}{a_o} \right) - \gamma_{cl} \zeta_{cl} - P_c \frac{\Delta V}{V} \quad (1.20)$$

où  $\Delta V$  est la variation du volume molaire de la réaction de cristallisation suivie (Benavente et al., 1999).

Plusieurs auteurs ont donné des expressions alternatives de la pression de cristallisation seulement en fonction de la tension de surface  $\gamma_{cl}$  et de la courbure  $\zeta_{cl}$  (Scherer, 1999 ; Flatt, 2002 ; Coussy, 2006 ; Poupeleer, 2007). Ces expressions décrivent un cas particulier de l'équation (1.19), à savoir l'état dans lequel le cristal atteint une situation d'équilibre (Steiger, 2005b). Le facteur  $\ln(a/a_o)$  à l'équilibre est :

$$\ln \left( \frac{a}{a_o} \right) = \frac{V}{RT} \gamma_{cl} \zeta_{cl, non-chargé} \quad (1.21)$$

avec  $\zeta_{cl, non-chargé}$  la courbure de la phase cristalline non chargée. Par exemple, pour un cristal en croissance dans un pore cylindrique avec un rayon de pore  $r_p$ , la pression de cristallisation à l'équilibre s'écrit :

$$\Delta P = 2\gamma_{cl} \frac{1}{r_p} - \gamma_{cl} \frac{1}{r_p} = \gamma_{cl} \frac{1}{r_p} \quad (1.22)$$

Pour un gros cristal en croissance dans un pore sphérique de rayon  $r_p$ , ayant des entrées de pores cylindriques petites de rayon  $r_e$ , la pression de cristallisation à l'équilibre est :

$$\Delta P = 2\gamma_{cl} \left( \frac{1}{r_e} - \frac{1}{r_p} \right) \quad (1.23)$$

Nous retrouvons la formule d'Everett (1961) pour la pression de cristallisation. Selon la cinétique de nucléation et de croissance cristalline, l'état d'équilibre est atteint après un certain temps. Pendant la période où la cinétique est dominante, la pression de cristallisation peut être beaucoup plus grande que les valeurs prédites par les expressions à l'équilibre (par exemple Éq. 1.22 ou Éq. 1.23). Nous concluons donc que la meilleure méthode pour calculer la pression de cristallisation est d'utiliser la formule la plus générale donnée par l'équation (1.20).

## Expériences contradictoires

Une étude expérimentale récente de Julie Desarnaud (2009) sur la cristallisation de KCl infirme la théorie précédente, elle montre en effet qu'un macro cristal de KCl ne peut pas se mettre lui-même sous contrainte. Ce dernier croît, mais sa vitesse de croissance diminue au voisinage immédiat de la paroi jusqu'à s'annuler. Cette baisse de croissance peut être attribuée au ralentissement du flux de diffusion vers la face du cristal qui approchant de la charge. Il semble donc improbable que, dans un large pore, un cristal cubique de KCl puisse exercer une pression sur les parois lors de sa croissance.

Certains modèles théoriques récents stipulent que de fortes pressions de cristallisation sont momentanément développées dans des conditions environnementales permettant une présence de paquets de solution éparpillés déconnectés de la solution environnante (situation de non équilibre de Scherer, 2004). Les résultats obtenus par Desarnaud (2009) par assèchement de la face sommitale de KCl montrent que lorsque des paquets de solution sont présents à l'interface, le cristal continue de se dissoudre à des vitesses moindres et lorsque l'assèchement est total, la diminution très faible de hauteur semble correspondre à la dissolution de la face basale. Ainsi, l'équation de Correns, les modifications réalisées par Flatt (2002) et Steiger (2005a) et les modèles théoriques récents ne rendent pas compte de la réalité expérimentale, même pour des conditions climatiques spécifiques (Desarnaud, 2009).

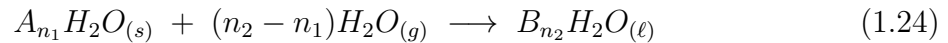
Desarnaud conclue que la force linéaire de cristallisation développée par un cristal de KCl contre son environnement est thermodynamiquement et cinétiquement défavorable. Il semble donc improbable que les altérations observées par la croissance de KCl dans les matériaux poreux puissent être induites par la « pression de cristallisation ».

En revanche l'altération pourrait être expliquée par les autres mécanismes désignés dans la littérature comme la pression d'hydratation, l'expansion thermique différentielle et l'expansion hydrique différentielle.

### 1.6.2 Pression d'hydratation

Le second phénomène qu'on trouve couramment dans la littérature est l'hydratation. Depuis longtemps, l'hydratation est considérée comme responsable de la détérioration des pierres par les sels. Mortensen est le premier à avoir remis en cause l'analogie faite entre le mécanisme de la cristallisation des sels et celui du gel. Il suppose que sous l'effet d'un gradient d'humidité relative dans des conditions désertiques (Colas, 2011), le volume des cristaux formés est inférieur au volume initial de la solution saturée (Mortensen, 1933; Bourguignon, 2009) et il en déduit que la pression de cristallisation ne peut pas générer de contrainte. Il attribue la détérioration au phénomène d'hydratation et propose une équation (1.25) pour calculer la pression d'hydratation. Ainsi, dans un pore confiné,

l'augmentation du volume molaire est attribuée à la transition de l'état anhydre A à l'état hydraté B d'un cristal de sel :



La pression d'hydratation  $P_{hyd}$  s'exprime sous la forme :

$$P_{hyd} = \frac{nRT}{V_B - V_A} \ln \left( \frac{P}{P_o} \right) \quad (1.25)$$

$n$  : le nombre de moles de l'eau acquis lors de l'hydratation ;

$R$  : la constante des gaz parfaits [8,314J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>] ;

$T$  : la température [K] ;

$V_B$  et  $V_A$  : les volumes molaires respectifs du cristal de sel hydraté et anhydre [m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>] ;

$P$  : la pression à la température  $T$  [Pa] ;

$P_o$  : la pression du sel hydraté [Pa].

L'augmentation de volume lors de l'hydratation d'un sel peut en effet être importante. Par exemple, l'augmentation importante de volume molaire liée au passage d'un cristal anhydre de la thénardite (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 53,3 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>) à un cristal decahydraté de la mirabilite (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>•10H<sub>2</sub>O : 217,7 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>) (Vergès-Belmin et Bromblet, 2001) a longtemps été considérée comme le mécanisme justifiant le fort pouvoir dégradant du sulfate de sodium. Cette approche, qui peut sembler intuitive, n'a pas été remise en question pendant près de 60 ans même si durant cette période les quelques expériences menées pour valider cette théorie se sont révélées peu pertinentes (Duttlinger et Knöfel, 1993). Elle utilise un raisonnement similaire à celui qui était appliqué à la détérioration des matériaux par le gel, qui rendait l'augmentation de volume responsable de la détérioration. Mais dans un travail pionnier, Taber (1929) montra que les mêmes phénomènes de détérioration sont observés avec l'eau, dont le volume augmente au gel, et avec des solvants organiques (benzène, nitrobenzène, etc.) qui se contractent au gel.

Différentes études expérimentales témoignent que la pression d'hydratation combinée à la pression de cristallisation, ne produit pas de contraintes plus fortes que celles liées à la pression de cristallisation seule (Sperling et Cooke, 1985 ; Duttlinger et Knöfel, 1993). La pression d'hydratation serait ainsi un processus mineur dans la dégradation causée par les sels. De plus, des expériences plus récentes sur l'hydratation du sulfate de sodium, Rodriguez-Navarro et Doehne (1999) ont confirmé l'hypothèse émise par Charola et Weber (1992) à l'aide d'observations effectuées au MEB environnemental : la transition de la thénardite à la mirabilite passe obligatoirement par l'étape de dissolution du cristal. En d'autre terme, l'hydratation de ce sel ne se produit pas par l'absorption de molécules d'eau par le cristal anhydre solide mais par dissolution de ce cristal et recristallisation du

sel hydraté à partir de la solution. Ceci n'explique cependant pas les dommages liés à la précipitation des chlorures de sodium (Winkler et Singer, 1972).

Flatt et Scherer (2002) estiment que le phénomène d'hydratation ne serait qu'un cas particulier de la cristallisation : la cristallisation d'un hydrate à partir d'une solution saline. Un développement théorique de ces observations a été exposé récemment (Flatt, 2002) qui se base sur le modèle thermodynamique de Scherer (1999, 2000) de la croissance des cristaux dans les milieux poreux. Malgré cela, Steiger (2003) a calculé des pressions d'hydratation et fournit pour la thénardite et la mirabilite des valeurs respectivement de l'ordre de 10 et 25 MPa.

### 1.6.3 Dilatation thermique différentielle

La dilatation thermique différentielle est une autre hypothèse proposée par Cooke et Smaley (1968) comme mécanisme d'altération des matériaux poreux par les sels. Dans ces études, peu d'attention a été prêtée au fait que les cristaux de sel et le matériau poreux répondent généralement différemment aux variations de température et d'humidité (Bourguignon, 2009). Les fluctuations de la température jouent un rôle non négligeable dans le processus d'altération de la pierre mise en œuvre et sont liées aux conditions climatiques (pluies, humidité relative, ensoleillement ...). Ces changements de température, en présence de la teneur en eau, favorisent les attaques chimiques, spécialement celles relatives à la cristallisation des sels. A cause de l'inertie thermique et des pertes ou gains de chaleur par rayonnement, un changement de température correspond toujours à un changement de volume.

L'altération par les sels a été étudiée dans des environnements désertiques où l'amplitude thermique quotidienne peut être très importante et il a été suggéré que la grande différence entre les coefficients d'expansion thermique du sel (plus important) et de la roche (plus faible) est une des causes de détérioration (Cooke et Smaley, 1968, Smith, 1994). A titre d'exemple, entre 0 et 100°C l'expansion volumique de la halite (NaCl) est d'environ 0,9%, tandis que celle des granites ou de la calcite (CaCO<sub>3</sub>) est de l'ordre de 0,3% (Goudie, 1997). Ce type d'altération apparaît dans de nombreux bâtiments qui connaissent des cycles jour-nuit réguliers.

Le mécanisme mis en jeu a été étudié par Lubelli (2006) lors de tests avec du chlorure de sodium. Il est attribué au changement d'état dû à la déliquescence du sel à humidité relative élevée, puis à sa cristallisation au cours de la phase d'assèchement, provoquant dans ce dernier cas une expansion globale du matériau. Cette évolution est donc l'inverse de celle habituellement décrite où le matériau, non pollué en sel, se dilate lorsqu'il absorbe de l'humidité et se contracte en phase de désorption de la vapeur d'eau. Dans cette configuration, le comportement dilatométrique est entièrement imputé aux variations d'humidité et la composante thermique est négligée. Ainsi, lorsque les matériaux

contaminés par des sels sont soumis à des fluctuations de température, d'autres facteurs peuvent participer à l'expansion dilatométrique différentielle :

- le contraste des coefficients de dilatation thermique entre les minéraux constitutifs d'un matériau et les sels peut représenter un facteur responsable de contraintes locales ;
- le changement d'état périodique à chaque épisode de cristallisation-dissolution du sel s'accompagne d'une réaction endothermique ou exothermique dont l'incidence n'est pas prise en compte ;
- les sels n'étant ni concentrés, ni répartis de manière homogène dans les milieux poreux, la différence de dilatation entre le sel et la matrice solide ou entre la zone contaminée et la zone non-contaminée en sel, est de nature à générer des zones d'accumulation de contraintes.

Certains minéraux ont une grande anisotropie de la dilatation thermique, plus particulièrement la calcite qui a une forte dilatation selon l'axe principale ( $25.10^{-6}$  K) mais une contraction dans le sens perpendiculaire ( $-6.10^{-6}$  K<sup>-1</sup>) (Samaouali, 2011), il en résulte qu'un échauffement, souvent répété, fait éclater les espaces intergranulaires des grains de la calcite. En se basant sur ces résultats, Weiss et al. (2004) donnent plus d'importance au modèle thermique bien qu'il nécessite que le sel soit adhérent à la paroi.

Certaines études semblent valider cette hypothèse (Larsen et Nielsen, 1990 ; Cooke et Gibbs, 1994) alors que d'autres (Goudies, 1974 ; Flatt et Scherer, 2002) contestent que ce mécanisme soit la principale cause d'altération. En effet, Flatt observe, dans ses expériences, de sérieuses altérations sur des échantillons de pierre alors que la température est macroscopiquement constante (20°C). De plus, ce phénomène ne peut être admis que pour des modèles où les cristaux de sel sont attachés aux parois des pores, ce qui est encore sujet à débat. Par conséquent, ce mécanisme ne permettrait pas, à lui seul, d'expliquer l'altération des matériaux par les sels.

#### 1.6.4 Dilatation hydrique différentielle

Pühringer suppose que, dans un matériau poreux, la répétition des cycles d'absorption-désorption d'eau par les cristaux de sel provoque des changements de dimension de la structure cristalline du sel (dilatation hydrique) (Pühringer, 1983 et 1996). Ce changement volumique de cristaux de sel générerait alors des contraintes dans le matériau pouvant entraîner son altération. Contrairement à la plupart des théories actuelles, à savoir : la pression de cristallisation et la pression d'hydratation, ce modèle suggère que les cristaux de sel adhèrent aux parois des pores sans qu'ils remplissent entièrement les pores. Mais certains chercheurs infirment cette hypothèse en considérant que les cristaux de sel n'adhèrent pas directement aux parois des pores, car un film de solution très fin subsiste

à l'interface cristal-pore (Duttlinger et Knöfel, 1993). D'un autre côté aucun modèle mathématique, pouvant être testé expérimentalement, n'a été développé pour calculer les contraintes développées lors d'un tel mécanisme (Bourguignon, 2009).

Certains auteurs ont proposé l'augmentation de la dilatation hydrique des pierres en présence de sel comme mécanisme d'altération (McGreevy et Smith, 1984; Rodríguez-Navarro et al., 1997 et 1998). Les premières études concernent particulièrement les pierres contenant des argiles gonflantes. Des observations sur des grès (McGreevy et Smith, 1984) et sur un calcaire égyptien (Rodríguez-Navarro et al., 1997 et 1998) révèlent que la présence de sel amplifie le gonflement des argiles naturellement contenues dans ces pierres, ce qui produit des détériorations supérieures à celles attendues pour ces éléments pris séparément.

Wendler & Ruckert-Thumbling (1992) puis Snethlage (1997) ont essayé de quantifier l'impact du sel sur la dilatation des matériaux poreux en étudiant les changements de dimension de pierres salées expérimentalement sous l'effet de cycles d'humidité relative. Ils constatent que le comportement hydrique d'un grès contenant des argiles réactives est irréversiblement modifié par la présence de sels solubles (chlorure de sodium, sulfate de magnésium et nitrate de calcium). Effectivement, les grès contaminés par le chlorure de sodium se contractent quand l'humidité relative augmente et se dilatent lorsqu'elle diminue, et ceci de façon irréversible. Par contre, les pierres non-contaminées par le sel présentent un comportement inverse mais entièrement réversible lorsque l'humidité relative varie. Dans une étude plus récente, le même comportement a été observé sur des briques argileuses riches en NaCl (Wendler, 2002).

Un autre travail expérimental mené par Lubelli et al. (2006a) montre clairement que le chlorure de sodium peut modifier complètement le comportement hydrique ainsi que la dilatation relative d'un matériau, même en l'absence d'argile réactive. En effet, la dilatation observée dans les échantillons de mortier de chaux contaminés par NaCl est irréversible lorsque l'humidité relative franchit la valeur de l'humidité relative d'équilibre  $\phi_{\text{éq}}$  du sel. Cette dilatation augmente avec des cycles répétés en humidité relative jusqu'à ce que les dommages se produisent. Si ces mêmes échantillons ne contiennent pas de sel ou si le cycle d'humidité relative ne franchit pas la valeur de  $\phi_{\text{éq}}$  du sel, le phénomène de dilatation existe mais il est complètement réversible. Ces auteurs ont également observé le même effet avec d'autres sels hygroscopiques ne possédant pas d'hydrates ( $\text{NaNO}_3$  et  $\text{KCl}$ ), montrant de ce fait que ce mécanisme ne se limite pas à NaCl mais qu'il est plus général.

Les observations au MEB environnemental (Lubelli et al., 2006a) montrent que le NaCl cristallise sous la forme d'une couche le long des parois des pores et augmente localement le coefficient de dilatation du matériau. Les différences de dilatation entre des zones contaminées et d'autres non contaminées par les sels peuvent alors engendrer des contraintes de cisaillement dans le matériau. Ces contraintes peuvent à terme provoquer

le détachement de la zone riche en sel, dégradant ainsi le matériau. Or, un effet similaire (dilatation irréversible) ne serait pas possible lorsque le même sel cristallise sans adhésion aux parois des pores, c'est le cas lorsqu'un inhibiteur de cristallisation est ajouté (Lubelli et al., 2006a).

Il est aussi intéressant de noter qu'une contamination avec du sulfate de sodium ne produit pas de dilatation significative au séchage. Ceci est peut être lié à une morphologie différente des cristaux de ce sel qui croissent en aiguilles (Bourguignon, 2009).

## 1.7 Natures et origines des sels

Les sels présents dans les murs des constructions (Tab. 1.4) peuvent provenir de nombreuses sources (Tab. 1.3). Bien que la nature du sel puisse parfois donner des indications sur son origine, seules des études détaillées (Derbez et Lefèvre, 2003 ; Vallet, 2006) peuvent préciser ses sources de façon non équivoque. De ce fait, parmi les nombreux sels existants dans la nature, il existe cinq types souvent trouvés dans les murs des édifices : les carbonates, les sulfates, les chlorures, les nitrates et les oxalates (Tab. 1.4). La grande majorité de ces sels sont des combinaisons de seulement dix ions, cinq anions :  $\text{CO}_3^{2-}$  (carbonate),  $\text{SO}_4^{2-}$  (sulfate),  $\text{Cl}^-$  (chlorure),  $\text{NO}_3^-$  (nitrate) et  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (oxalate) et cinq cations :  $\text{Na}^+$  (sodium),  $\text{K}^+$  (potassium),  $\text{Ca}^{2+}$  (calcium)  $\text{Mg}^{2+}$  (magnésium) et  $\text{NH}_4^+$  (ammonium) (Bourguignon, 2009).

L'eau de mer est la principale source de sels. En effet, la cristallisation des sels se manifeste plus facilement à proximité d'un environnement marin. Le matériau est contaminé par les embruns et/ou la pluie chargée en sels, ou encore par une nappe phréatique salée (Denecker, 2014). La chimie des eaux de pluies varie avec la distance du front de mer. Plus on s'éloigne de la mer, plus la quantité de chlorure de sodium diminue (contrairement aux teneurs des sulfates et des carbonates) (Denecker, 2014). Près des côtes, le sel de mer peut contrôler la chimie des eaux de pluie (Goudie et Viles, 1997). Certains dépôts de chlorure de sodium sur les côtes ouest de l'Europe peuvent atteindre  $10 - 20 \text{ g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$  (Erikson, 1960). Shaw (1991) a démontré que les particules de sels peuvent se déplacer jusqu'à 900 km à l'intérieur des terres. Gustafsson et Franzén (1996) ont constaté ce même déplacement des sels sur plusieurs kilomètres ainsi que les dépôts des aérosols marins généralement près des zones côtières.

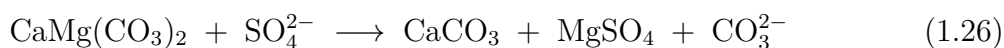
Les sels peuvent aussi être naturellement présents dans certaines pierres de construction, comme le calcaire de Sigean utilisé pour le retable de Bethléem de la cathédrale de Narbonne (Rager et al., 1996) ou certains calcaires égyptiens (Coremans, 1947 ; Helmi, 1990 ; Shoeib et al., 1990). Plus spécifiquement, Zehnder (1982) a montré que le grès molasse de la Suisse orientale peut contenir  $150 - 1500 \text{ mg/L}$  de sulfates solubles. Bläuer (1987) a trouvé également une teneur totale en carbonates (sans Ca et Mg) de l'ordre de  $76 - 274 \text{ mg/L}$  dans le grès molasse de Berne. D'autres matériaux de construction peuvent



Sels	Origines possibles
Sulfates de sodium (mirabilite, thénardite)	Ciments, mortiers au ciment, bétons, liants hydrauliques, produits lessiviels, briques, gisements salifères d'origine sédimentaire.
Carbonates de sodium, de potassium	Ciments, mortiers au ciment, bétons, produits lessiviels, résidus de nettoyage chimique.
Chlorure de sodium (halite)	Eau de mer, embruns, sels de déverglaçage, sel de salaison.
Chlorure de potassium (sylvite)	Sol, gisements salifères d'origine sédimentaire
Sulfates de calcium (gypse, anhydrite, bassanite)	Plâtre, enduits, mortiers contenant du plâtre, ciments, mortiers au ciment, SO <sub>2</sub> atmosphérique, embruns, activités bactériennes, gisements salifères d'origine sédimentaire.
Nitrates de sodium (Nitratine), de potassium (Nitre)	Sol, engrais, matières organiques décomposées, activités bactériennes.
Sulfates de magnésium	Roches et mortiers en Mg soluble (pierre dolomitique, chaux magnésienne), gisements salifères d'origine sédimentaire.
Sels doubles (Aphthitalite, glauberite, syngénite)	Origine variée en fonction des ions disponibles et des équilibres chimiques.

**Tableau 1.3** – Principales sources courantes de sels solubles pouvant être présents dans la roche insitu (Mertz, 2007).

également contenir intrinsèquement les sels (Bigas et al., 2009), comme les mortiers de chaux fabriqués à partir d'une pierre calcaire dolomitique contenant des sulfates. Les composés dolomitiques peuvent réagir dans l'eau avec les ions sulfate selon la réaction (Zehnder, 1982) :



Ceci explique pourquoi, à chaque fois que l'eau percole à travers les murs en Suisse orientale, des efflorescences et des croûtes composées principalement de sulfate de magnésium sont formées. C'est le cas aussi du mortier utilisé pour la maçonnerie de la chaire de la cathédrale de Freiberg en Allemagne (Siedel, 1995).

Le coût de la dégradation des monuments historiques par la pollution de l'air est difficile à estimer précisément, mais il est colossal. Les nombreux polluants de l'atmosphère, dont la liste est certainement incomplète à ce jour, sont d'origine naturelle mais aussi de plus en plus souvent issus des multiples activités humaines. Parmi les sources

externes de sels, dérivées de l'atmosphère, on peut citer : les embruns marins (Vouvé et Vouvé, 1996 ; Steiger, 1997 ; Chabas et Lefèvre, 2000 ; Lubelli, 2004 ; Klenz Larsen, 2007), les aérosols (Zezza et Macri, 1995), les pluies acides, les poussières éoliennes, les vapeurs volcaniques et les émissions de gaz sous-marines ou fumeurs noirs (Goudie et Viles, 1997). La pollution atmosphérique induit la formation de sels par des réactions avec des polluants atmosphériques, notamment les sulfates et les oxydes d'azote (à proximité d'une centrale à charbon par exemple (Siedel, 1996)). La pollution est en particulier responsable du phénomène fort étudié de formation des encroûtements noirs de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) sur les matériaux calcaires (calcaires, marbres, mortiers de chaux, etc.) placés dans des environnements urbains (Price, 1996).

Les sels pénètrent fréquemment dans les maçonneries par la remontée capillaire d'eau naturellement chargée de sels provenant du sous-sol. Des cas particulièrement extrêmes de ce type de contamination existent en Australie (Spennemann, 2001) où l'exemple de la ville d'Adelaïde est particulièrement connu (Young, 1995). Un cas très particulier est celui de la ville de Venise dont les bâtiments sont en permanence partiellement immergés dans l'eau salée de la lagune (parmi les nombreuses études de cas existantes voir par exemple (Fassina et Molteni, 1994) sur la crypte de la basilique Saint Marc) (Bourguignon, 2009).

L'eau liquide dans le sol est plus ou moins une solution saline diluée. Plusieurs types de sels liés aux activités humaines peuvent enrichir les eaux présentes dans le sol. Ils ont un impact grandissant sur l'altération des matériaux de construction. Les sels de déverglaçage, notamment les chlorures, répandus sur les routes durant les périodes hivernales se retrouvent absorbés en solution par les bâtiments alentours (église St Paul d'Esslingen (Grassegger et Grüner, 1991)). Les nitrates peuvent provenir d'engrais chimiques apportés au sol (produits de traitements des vignobles dans l'église souterraine de Saint-Emilion (Vouvé et Vouvé, 1996)), de la proximité de tombes (façade de l'église Notre-Dame-la-Grande de Poitiers (Verges-Belmin et al., 1992)) ou d'infiltrations accidentelles d'eaux usées (peintures murales romanes de l'abbaye bénédictine de Lambach, Autriche (Hammer, 1991)).

Les sels peuvent être produits également par les dépôts d'excréments humains et animaux qui contiennent une quantité considérable de chlorures et de nitrates (Goudie et Viles, 1997). En effet, les chlorures et les nitrates ont toujours été concentrés autour des habitations domestiques parce que les êtres humains et les animaux consomment et excrètent le chlorure de sodium, tandis que les nitrates proviennent du métabolisme biologique des micro-organismes à partir des excréments et autres déchets (cathédrale de Cologne). La sulfatation semble aussi être catalysée par des micro-organismes. Ainsi la forte teneur en sulfates du retable de Bethléem de la cathédrale de Narbonne s'explique en partie par la présence de bactéries oxydantes du soufre (Rager et al., 1996). L'accumulation des fientes de pigeons pendant plusieurs dizaines d'années est responsable de la très forte teneur en sel de l'église St Nikolai de Berlin (Frieze et Protz, 1994 et 1998). D'après

Gomez-Heras et al. (2004), l'accumulation des fientes peut contenir jusqu'à 4% de sels solubles.

Certains bâtiments peuvent aussi être une source de sel, comme le cas des bâtiments construits pour le salage des viandes, le stockage de la poudre ou du sel (Salt tower de la tour de Londres (Bowley, 1975), salines royales de Dieuze (Nasraoui et Mertz, 2004)) ou convertis à ces usages (crypte de l'église St Maria im Kapitol de Cologne (Bläuer et Häfner, 1996), cellier de Loëns à Chartres (Mouton, 1996)). C'est également le cas des bâtiments abritant des animaux (étables, écuries, etc.) que cela soit leur usage d'origine (écuries du château de Frankenberg (Ettl et Krus, 2003)) ou une reconversion, comme ce fut le sort de nombreux églises pendant la Révolution française (église Saint Philibert de Dijon (Palem, 1996)) (Bourguignon, 2009).

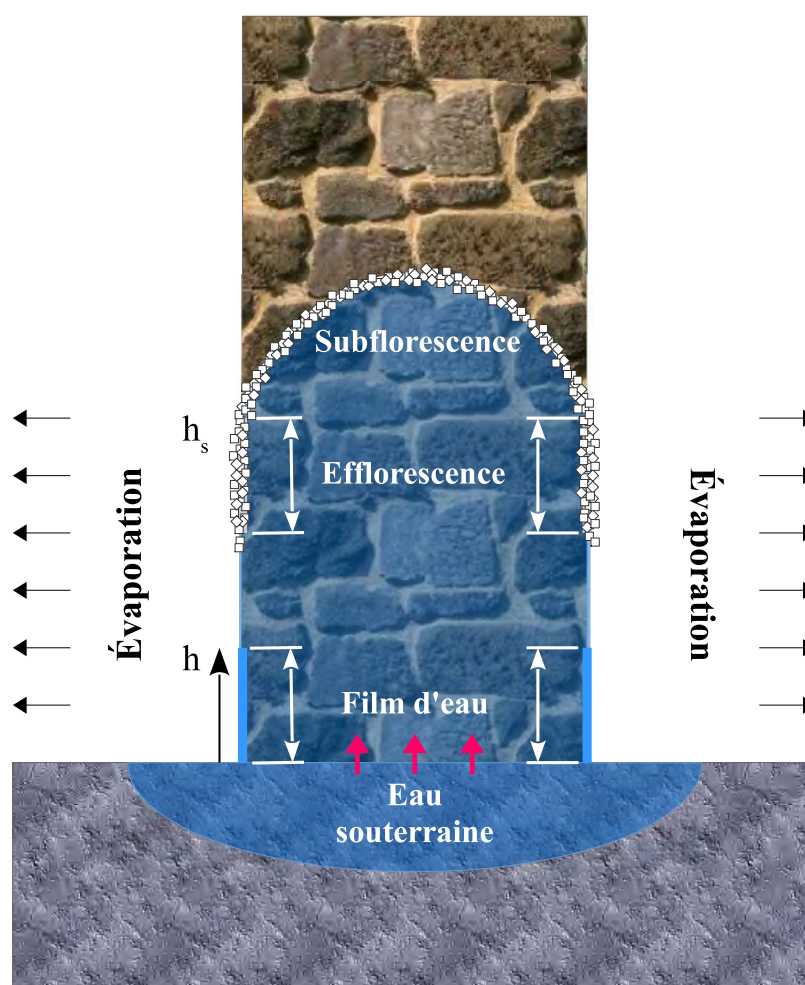
Finalement, des traitements de conservation peuvent être une source importante de sel. Des interventions, parfois très anciennes, ont pu utiliser du plâtre (en 1599 pour des sculptures de la cathédrale de Narbonne (Rager et al., 1996)) entraînant, dans des conditions très humides, la migration du sulfate de calcium dans les pierres voisines. Le cas le plus répandu reste cependant l'utilisation lors de restaurations du ciment Portland, matériau qui contient naturellement des sulfates alcalins (Colleparidi, 1990; Fassina, 1992; Bläuer et Häfner, 1996; Siedel, 1996). Des actions de nettoyage de la pierre ou des traitements fongicides trop agressifs laisseront aussi des sels dans les maçonneries : chlorures après un nettoyage à l'acide hydrochlorique (palais royal d'Amsterdam (Crèvecoeur, 1982)), carbonates alcalins après un lessivage à base de soude (retable de pierre (Bromblet et Floch, 2004)). De façon plus anecdotique, une solution de sel semble avoir été utilisée en 1897 lors de la restauration des piliers endommagés d'une église anglaise (Colston et al., 2001).

Famille de sels	Nom	Formule chimique
Carbonates	Calcite	$\text{CaCO}_3$
	Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
	Magnésite	$\text{MgCO}_3$
	Nesquehonite	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	Lansfordite	$\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	Hydromagnesite	$\text{Mg}_5 [\text{OH}(\text{CO}_3)_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	Natron	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	Thermonatrite	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Nahcolite	$\text{NaHCO}_3$
	Trona	$\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Kalicinite	$\text{KHCO}_3$
Sulfates	Gypse (Gypsum)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Bassanite	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
	Epsomite	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	Hexahydrate	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Kieserite	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Darapskite	$\text{Na}_3(\text{SO}_4)(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Mirabilite	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	Thenardite	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
	Arcanite	$\text{K}_2\text{SO}_4$
	Bloedite	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	Picromerite	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Boussingaultite	$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Syngenite	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Gorgeyite	$\text{K}_2\text{Ca}_5(\text{SO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Aphthitalite	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$
	Ettringite	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$
	Thaumasite	$\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Chlorures	Bischofite	$\text{MgCl}_2$
	Antarcticite	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Tachyhydrite	$\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	Halite	$\text{NaCl}$
	Sylvite	$\text{KCl}$
Nitrates	Nitrocalcite	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	Nitromagnesite	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Nitratite	$\text{NaNO}_3$
	Niter	$\text{KNO}_3$
	Ammonium Nitrate	$\text{NH}_4\text{NO}_3$
Oxalates	Whewellite	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Weddellite	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

**Tableau 1.4** – Les différents sels pouvant être présents dans les murs des bâtiments (The Conservation of Wall Paintings, 1987).

## 1.8 Distribution des sels dans les matériaux

Les sels sont transportés à l'intérieur des matériaux poreux par la remontée capillaire des solutions salines, provenant de l'humidité du sol et de l'eau de surface à partir de la base d'un mur. L'évaporation de l'eau va d'abord concentrer la solution saline jusqu'à ce qu'elle atteigne sa concentration à saturation. La poursuite de l'évaporation va ensuite induire la sursaturation de la solution, entraînant alors la précipitation et l'accumulation des cristaux de sel aux points d'évaporation. Les sites de cristallisation des sels sont déterminés par l'équilibre dynamique entre la vitesse d'évaporation de la solution et la remontée capillaire de celle-ci (Cardell et al., 2008).



**Figure 1.26** – Schéma représentatif de l'ascension capillaire et de l'évaporation au sein d'un matériau poreux au contact d'un sol humide. La remontée capillaire de l'eau dans ce matériau s'effectue avec une vitesse décroissante en fonction de la hauteur, alors que l'évaporation se produit avec une vitesse presque constante. À  $h \leq h_s$  le flux de la remontée capillaire est plus important que celui de l'évaporation, l'eau s'évapore à la surface du matériau entraînant ainsi l'efflorescence. À  $h = h_s$ , le flux de la remontée capillaire devient égal à celui de l'évaporation, au-dessus l'eau s'évapore à l'intérieur du matériau provoquant la subflorescence (Scherer, 2004).

En effet, l'eau monte dans un mur par remontée capillaire avec une vitesse qui décroît avec la hauteur, alors que l'évaporation à la surface du mur à une vitesse quasi-uniforme. A proximité du sol, la vitesse de la capillarité est supérieure au taux d'évaporation, le mur est donc humide en raison de la présence d'un film d'eau à la surface (Fig. 1.26). L'évaporation augmente localement la concentration des ions en solution près de la surface, mais la diffusion les éloigne afin d'éviter la sursaturation de la solution. Plus haut, la vitesse de remontée capillaire devient faible, la solution peut devenir sursaturée et les cristaux de sel précipitent et croissent à la surface du matériau, il y a donc formation d'efflorescence (Fig. 1.26). A la hauteur limite d'équilibre de la remontée capillaire, le taux d'évaporation de l'eau à la surface du mur devient égal au taux de réapprovisionnement de la solution saline. A des hauteurs supérieures, le front d'évaporation se situe à l'intérieur du mur, les sels cristallisent en subsurface, entraînant la formation de subflorescence (Fig. 1.26) (Bourguignon, 2009).

Lewin (1982) a montré par des expériences en laboratoire, expériences qui ont été reproduites par Scherer (2004), que le lieu de cristallisation de sel est déterminé par l'équilibre entre le taux d'évaporation de l'eau à la surface de la maçonnerie et le taux de réapprovisionnement de la solution saline. Le premier dépend des conditions environnementales : la température (Gomez-Heras et Fort, 2007), l'humidité de l'air (Rodríguez-Navarro et Doehne, 1999) et les flux d'air à la surface. Le second est contrôlé, d'une part, par les propriétés de la solution saline, à savoir : les propriétés interfaciales du sel (Rodríguez-Navarro et Doehne, 1999, Shahidzadeh-Bonn et al., 2008) et la viscosité de la solution (Ruiz-Agudo et al., 2007), et d'autre part, par le milieu poreux (distribution de la taille des pores, longueur du chemin de la solution au site d'évaporation ...). Ces paramètres sont développés ci-après :

### 1.8.1 Conditions environnementales

Les conditions environnementales modifient les propriétés de transport de la solution saline, ces propriétés peuvent alors influencer la localisation de la cristallisation des sels. En effet, des expériences sur le sulfate de sodium ont mis en évidence qu'une humidité élevée pendant la cristallisation favorisait l'efflorescence de sel, et une faible humidité son subflorescence (Rodríguez-Navarro et Doehne, 1999). Les auteurs expliquent cette observation en partie par le fait que ce sont différentes formes de sulfate de sodium qui cristallisent, et en partie, par les différences de vitesses d'évaporation et de sursaturation atteintes. Autrement dit, sous l'action d'une évaporation très rapide qui ne permet donc pas le déplacement de la solution saline vers la surface de la pierre, une bonne pénétration du front évaporatoire dans la pierre est favorisée, ce qui se manifeste par la subflorescence. Or, si la vitesse d'évaporation est plus faible, la solution migre plus facilement vers la surface externe du matériau, le front d'évaporation resterait localisé en surface, provoquant l'efflorescence. Par conséquent, les sites de cristallisation des sels sont déterminés par l'équilibre dynamique entre la vitesse d'évaporation de la solution

et la remontée capillaire de celle-ci (Cardell et al., 2008). Pour qu'il y ait un équilibre dynamique, il suffit que ces deux derniers paramètres se compensent l'un et l'autre.

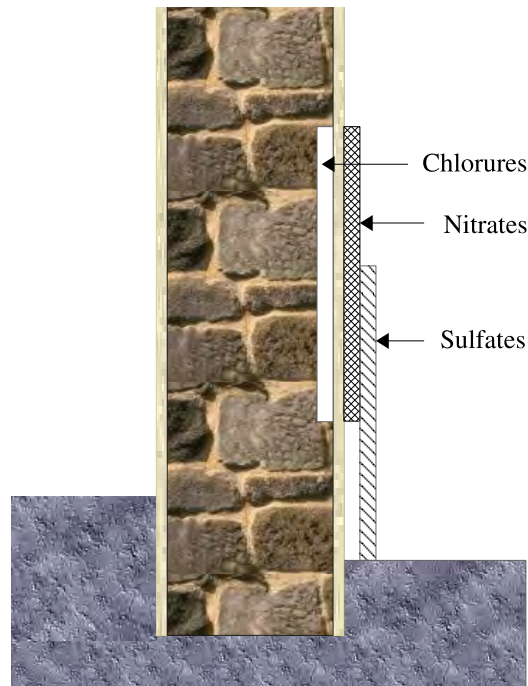
Une autre étude expérimentale menée par Gomez-Heras et Fort (2007) sur des pierres imprégnées de chlorure de sodium s'est intéressée au facteur température. Les résultats révèlent que le régime de chauffage affecte la localisation de la cristallisation de sel à l'intérieur d'une pierre ayant une forte microporosité. Effectivement, un chauffage convectif favorise l'efflorescence alors qu'un chauffage radiant favorise la subflorescence. Les résultats montrent également que l'utilisation d'un régime de chauffage uniquement convectif dans la plupart des expériences a pour conséquence une sous-estimation du potentiel destructeur du chlorure de sodium, potentiel largement attesté sur des cas réels.

### 1.8.2 Nature et propriétés de sels

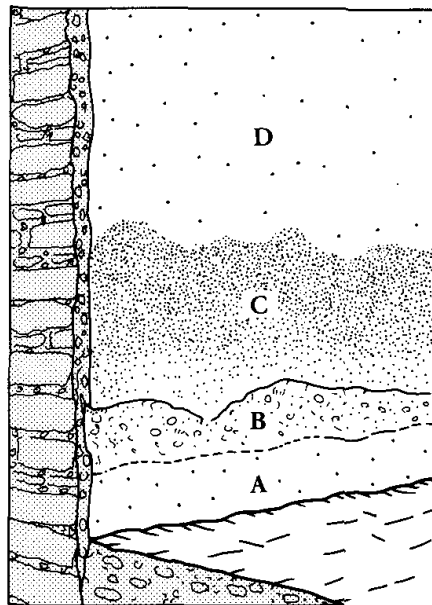
Des essais expérimentaux d'évaporation de solutions salines réalisés dans des capillaires de verre, ont montré que selon les propriétés interfaciales du sel mis en jeu, les cristaux ont tendance à se former à l'interface air-solution, à l'interface solide-solution ou à l'intérieur de la solution elle-même (Rodríguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Shahidzadeh-Bonn et al., 2008). Ces propriétés peuvent alors influencer le comportement macroscopique des sels : une tendance à l'efflorescence ou à la subflorescence. Benavente et al. (2004b) ont montré que pour des conditions identiques d'humidité relative et de température, le chlorure de sodium précipite en surface des pierres (efflorescence) alors que le sulfate de sodium précipite à l'intérieure de celle-ci (subflorescence).

Une autre étude sur le sulfate de sodium et le sulfate de magnésium a montré que les propriétés des solutions salines, en particulier leur viscosité, expliquent non seulement la différence de morphologie des cristaux formés mais aussi la localisation de la cristallisation et donc, le type de détérioration observée sur les pierres (détachement en plaque vers l'extérieur ou propagation de fractures intérieures) (Ruiz-Agudo et al., 2007).

Par ailleurs, si le soluté est composé d'un seul sel, il va se concentrer, s'accumuler, et précipiter localement aux points de sursaturation à un niveau plus élevé au-dessus du sol. Cependant, les systèmes de sel réels se composent de nombreux solutés avec différentes activités ioniques. En s'évaporant, les sels ayant de faibles solubilités deviennent sursaturés et précipitent d'abord à un certain niveau, tandis que les ions plus solubles se déplacent plus loin vers le haut. De cette façon, les sels se séparent et subissent un fractionnement spatial (Fig. 1.27). Les carbonates et les sulfates moins solubles et moins hygroscopiques précipitent dans les zones inférieures (A et B) d'un mur et provoquent son détérioration principale, tandis que dans les zones supérieures (C), les chlorures et les nitrates se déplacent plus haut et s'accumulent en formant des solutions fortement hygroscopiques (Fig. 1.28). Seulement dans des conditions externes particulièrement sec, les sels de la zone C, à savoir : le chlorure de sodium et le nitrate de sodium, peuvent cristalliser et causer une faible altération.



**Figure 1.27** – Localisation, d'après documentation et analyse, des systèmes salins présents dans les murs des absides de l'église conventuelle de Müstair (Suisse) sujets à des remontées capillaires (Arnold et Zehnder, 1991).



**Figure 1.28** – Différentes zones observées sur un mur, objet de remontées capillaires. (A) zone située juste au-dessus du soubassement, toujours humide mais peu détériorée, car la majorité des sels restent en solution ; (B) zone où la détérioration est la plus importante (désintégration granulaire, effritement, écaillage, etc.), la plupart des efflorescences salines apparaît (essentiellement des sulfates et des nitrates) ; (C) zone légèrement détériorée, apparaissant généralement sombre et humide, est particulièrement bien développée sur les murs des écuries, des églises, et d'autres monuments historiques, elle contient des sels déliquescents en particulier les nitrates et les chlorures ; (D) mur sec. (Arnold et Zehnder, 1991).



### 1.8.3 Propriétés du réseau poreux

Les propriétés de l'espace poreux (la porosité totale, la distribution des rayons de pores, la forme des pores, et leur connectivité) contrôlent les processus d'absorption et de transport des solutions salines dans la roche (Vos, 1976 ; Ruedrich et Siegesmund, 2007). La distribution des sels dans le réseau poreux peut dépendre des propriétés intrinsèques de celui-ci. Schaffer (1932) est l'un des premiers à démontrer que les pierres comportant un large nombre de micropores sont plus sensibles à l'action des sels que celles où les macropores sont majoritaires. Des travaux récents ont confirmé ce même résultat (Honeyborne et Harris, 1958 ; Fitzner et Snethlage, 1982 ; Zehnder et Arnold, 1989 ; Rossi-Manaresi et Tucci, 1991). Les observations à l'échelle macroscopique indiquent que les endommagements causés par les précipitations de sels sont beaucoup plus importants lorsque la distribution porale est fine (e.g. Rodriguez et Doehne, 1999). En effet, Benavente et al. (2004b) ont observé que les pierres ayant un réseau de pores essentiellement microporeux montrent une large précipitation de thénardite, contrairement aux pierres caractérisées par un large nombre de macropores, qui présentent une précipitation de thénardite beaucoup plus rare. Ces auteurs montrent également que la distance de précipitation des sulfates de sodium par rapport à la surface est directement liée à la porosité de la pierre : plus la distribution porale est fine, plus la précipitation s'effectue en profondeur de la pierre (loin de la surface) (Benavente et al., 2004b).

Ces observations peuvent être expliquées par le fait qu'au fur et à mesure de son évaporation, la solution saline située dans les macropores va être absorbée via les micropores sous l'effet des pressions capillaires (Rodríguez-Navarro et Doehne, 1999), où elle va ensuite se concentrer. La cristallisation commencerait alors dans les petits pores. Les macropores agissent comme des réservoirs fournissant la solution pour les plus petits pores, où des taux élevés de sursaturation peuvent être atteints (Rodríguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Tiller, 1991) ; générant ainsi de fortes pressions de cristallisation (Correns, 1949). Punuru et al. (1990) ont développé un modèle pour étudier la durabilité des pierres naturelles basé sur la distribution de la taille des pores. Ils constatent que les pierres ayant une distribution de pores de rayons inférieure à  $0.5 \mu\text{m}$  sont moins durables que celles ayant une distribution de pores de rayons supérieure.

Cependant, des essais de vieillissement accéléré par  $\text{KNO}_3$  menés par Dei et al. (1999) sur des pierres de différentes porosités, montrent que les cristaux de sel ont tendance à croître dans les grands pores tout en fermant les entrées des petits pores.

D'après son modèle théorique, Scherer (2004) suppose que même si la cristallisation commence dans les petits pores, il y aura ensuite un transfert vers les pores à volume plus grand. En effet, la présence d'hétérogénéités permet probablement la nucléation des cristaux dans des pores de tailles différentes simultanément. Cependant, au fur et à mesure que la croissance des cristaux consomme de la solution en sel, les plus petits cristaux vont se dissoudre en faveur des plus gros car ils sont plus solubles. Un cristal dans un petit

pore est en effet en équilibre avec une solution saline plus concentrée que celui dans un gros pore. Si des pores de tailles différentes sont voisins, les ions diffuseront alors du petit pore vers le gros pore. Le plus petit cristal commencera alors à se dissoudre et le plus gros à croître en consommant les ions qui diffusent vers lui. Au sein d'un réseau de pores remplis de solution saline, il y aura donc une redistribution graduelle des cristaux de sel des petits pores vers les pores plus grands.

Ainsi, la taille des pores dans lesquels les sels cristallisent préférentiellement ne fait pas aujourd'hui l'objet d'un consensus. Certaines observations concluent que les sels commencent à cristalliser dans des pores de diamètre de 1 – 10  $\mu\text{m}$  (Zehnder et Arnold, 1989), et d'autres cristallisent préférentiellement dans des pores de taille inférieure à 15  $\mu\text{m}$  (Larsen et Nielsen, 1990). Des observations au MEB sur différents matériaux avant et après salage au chlorure de sodium n'ont toujours pas réussi à trancher la question (Lubelli, 2006). Angeli et al. (2007) ont travaillé sur cinq pierres de différentes lithologies : deux calcaires (porosité : 17% et 36,1%) et trois grès (porosité : 4,6% et 5,2%). Ils concluent que la plupart des pores semblent être affectés par les sels, étant donné que dans toutes les pierres étudiées, les entrées des pores comprises entre 10 nm et 20  $\mu\text{m}$  ont été affectées au cours des essais de vieillissement accéléré.

## Conclusion

D'innombrables travaux ont été effectués expérimentalement sur l'altération de matériaux poreux par cristallisation de sel et de nombreux modèles théoriques ont été proposés afin d'élucider le mécanisme par lequel se fait cette altération. Cependant, de grandes questions restent toujours posées et aucun des modèles théoriques proposés ne concorde parfaitement avec les observations expérimentales.

# 2

## Phénomènes de transfert dans les matériaux poreux

### Sommaire

Introduction . . . . .	65
2.1 Caractéristiques d'un milieu poreux . . . . .	65
2.1.1 La structure solide . . . . .	65
2.1.2 La structure poreuse . . . . .	66
2.1.3 Concepts de teneur d'un fluide . . . . .	68
2.2 Mécanisme de transfert d'humidité . . . . .	69
2.2.1 Processus d'adsorption . . . . .	69
2.2.2 Remontée Capillaire . . . . .	72
2.2.3 Synthèse . . . . .	80
2.3 Séchage des roches . . . . .	82
2.3.1 Concepts théoriques . . . . .	82
2.3.2 Caractérisation graphique de la courbe d'évaporation . . . . .	86
2.4 Transport des sels . . . . .	88
2.5 Propriétés de transfert de chaleur . . . . .	89
2.5.1 Loi de Fourier . . . . .	89
2.5.2 Équation de la chaleur . . . . .	90
Conclusion . . . . .	90



## Introduction

LES matériaux de construction sont des systèmes multiphasiques (solide, liquide, vapeur) où les propriétés physiques de transport sont déterminées par l'interaction entre la structure géométrique et le fluide. Le fluide présent dans le système lacunaire est multiphasique et multi-composante (eau liquide, soluté, eau vapeur, air ...). Les sels ne peuvent être transportés à l'intérieur des matériaux poreux que dissous en solution. Le transport des sels à travers un réseau poreux est donc lié aux phénomènes de transport de l'eau. Les matériaux de construction sont des milieux poreux au sein desquels se produisent un couplage phénoménologique très complexe, comme les phénomènes de transports (convection, remonté capillaire, diffusion, dispersion), les phénomènes de changement de phases (condensation, évaporation, cristallisation) et les phénomènes de réactions physico-chimiques (adsorption, hydratation). Ces phénomènes induisent des évolutions de propriétés physico-chimiques macroscopiques du milieu : perméabilité, conductivité, mouillabilité, densité, comportement mécanique, etc.

L'objectif principal de ce chapitre est de présenter les bases physiques qui permettront de mieux comprendre les mécanismes de transfert d'humidité, de soluté et de chaleur dans les matériaux poreux.

## 2.1 Caractéristiques d'un milieu poreux

Un matériau poreux de type roche, à l'état naturel, est un milieu poreux hétérogène de géométrie complexe, consolidé ou non, à l'intérieur duquel sont intégrées des microcavités qui sont généralement interconnectées. Ces espaces lacunaires remplis d'un ou plusieurs fluides sont appelés pores. Le milieu poreux est un système triphasique constitué d'une phase solide, d'une phase liquide et d'une phase gazeuse (Fig. 2.1). Au niveau macroscopique, la description complète d'un tel milieu passe par la description de chacune de ces phases et de leurs proportions relatives.

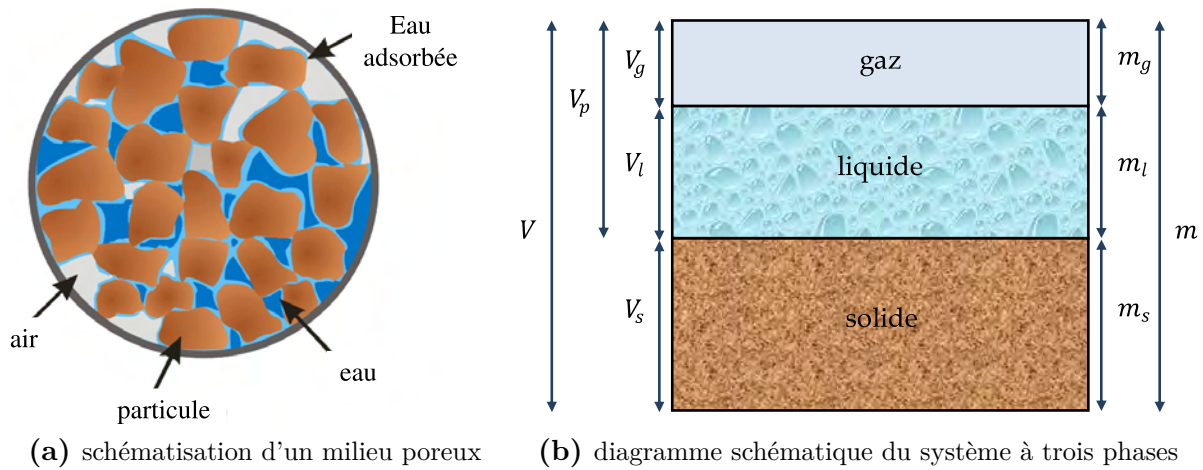
### 2.1.1 La structure solide

La matrice solide est caractérisée par sa masse volumique absolue  $\rho_s$ , c'est à dire par la masse de ses constituants solides  $M_s$  rapportée à leur volume  $V_s$  :

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s} \quad (2.1)$$

La masse volumique apparente sèche  $\rho$  est la masse des constituants solides  $M_s$  rapportée au volume total apparent du milieu  $V$  :

$$\rho = \frac{M_s}{V} = \frac{\rho_s V_s}{V} \quad (2.2)$$



**Figure 2.1** – Schématisation d'un milieu poreux dans un état hydrique quelconque (a), avec  $V$  : volume apparent du milieu ( $m^3$ ),  $V_s$  : volume de la matrice solide ( $m^3$ ),  $V_l$  : volume de la phase liquide ( $m^3$ ),  $V_g$  : volume de la phase gazeuse ( $m^3$ ),  $V_p$  : volumes des pores ( $m^3$ ),  $m$  : masse totale du milieu (kg),  $m_s$  : masse du solide (kg),  $m_l$  : masse du liquide (kg),  $m_g$  : masse du gaz (kg) (b).

### 2.1.2 La structure poreuse

Un réseau poreux peut être représenté comme la succession de pores (évasements) reliés entre eux par des tubes capillaires plus fins (étranglements). L'analyse quantitative des espaces lacunaires découlant de la structuration du milieu repose sur des critères de nature géométrique (Giona, 1994). Les caractéristiques du réseau des vides sont ainsi décrites de manière globale par leur volume total relatif et la porosité du milieu  $\varepsilon$ . Cette dernière est définie par le rapport du volume des vides  $V_p$  au volume total apparent  $V$  du milieu. Elle dépend en général de la forme et la taille des particules qui constituent la matrice solide (Filali, 2006).

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V} = \frac{V_g + V_l}{V} = \frac{V - V_s}{V} \quad (2.3)$$

avec  $V_s$ ,  $V_l$  et  $V_g$  : les volumes respectifs des trois phases solide, liquide et gazeuse.

Le système poral, constitué d'un réseau communiquant de pores et de conduits de faibles dimensions, peut être subdivisé en deux classes de porosité : la porosité résiduelle (fermée) et la porosité effective (ouverte). Cette dernière est, elle-même, divisée en deux parties, la macroporosité ou porosité efficace et la microporosité ou porosité capillaire. La macroporosité correspond à la partie du système poral au sein de laquelle s'effectue l'essentiel des processus de transferts, notamment l'eau et l'air. La microporosité correspond à la partie du système poral dans laquelle les orifices de faibles diamètres permettent d'empêcher l'écoulement gravitaire de l'eau.

### Macro et microporosité

Les classifications de la porosité en fonction de la taille des pores sont très nombreuses et souvent arbitraires car les seuils de coupures entre les domaines dits microporeux et macroporeux varient selon les auteurs et selon les méthodes utilisées pour l'investigation du milieu poreux. Nous donnons des exemples de limites entre macro et microporosité :

- au microscope optique : 0,125 mm (Choquette et Pray, 1970) et 10  $\mu\text{m}$  (Zinszner, 1980), 5  $\mu\text{m}$  (Bousquié, 1979) ;
- au microscope électronique à balayage : 0,5  $\mu\text{m}$  (Pittman, 1971) ;
- en porosimétrie au mercure, la limite supérieure de rayon de pore caractérisant la microporosité est habituellement placée à 7,5  $\mu\text{m}$  (Mertz, 1991 ; Sizun, 1995). Cette dimension est proche de la valeur du rayon moyen donnant accès à l'essentiel de la porosité de nombreux grès et elle correspond aux rayons de pores accessibles par le mercure à la pression atmosphérique.

### Porosité libre

La porosité libre représente le volume de pores librement accessibles par imbibition capillaire (Bousquié, 1979).

### Porosité piégée

La porosité piégée fait référence à l'espace poreux qui reste occupé par le fluide le moins mouillant lors d'une imbibition capillaire (Bousquié, 1979). Elle varie selon la géométrie, la distribution des pores et la nature du couple de fluides.

### Tortuosité

La tortuosité  $\tau$  d'un matériau poreux est une quantité adimensionnelle qui caractérise les cheminements de fluides dans la structure. C'est un facteur généralement difficile à estimer et elle est souvent considérée comme un facteur correctif à différents modèles (Gondrand, 2006). Elle peut être défini par le rapport moyen de la longueur du cheminement réel parcouru entre deux points noté  $L_e$  à la distance rectiligne  $L$  qui les sépare, ou bien, selon Quénard et Sallée (1991) par le carré de ce rapport :

$$\tau = \left( \frac{L_e}{L} \right)^2 \quad (2.4)$$

avec  $L_e$  : la longueur effective du déplacement du fluide, c'est à dire la longueur moyenne des lignes de courant du fluide traversant le matériau ;  $L$  : la distance parcourue par le fluide dans la direction de l'écoulement suivant un chemin rectiligne.

## Connectivité

La connectivité est un paramètre topologique qui mesure le degré d'interconnexion d'un matériau poreux, en général il est préférable que le réseau de pores capillaires soit constitué de pores les plus petits possibles car le degré d'interconnexions y est plus faible (Quénard et al., 1999). La perméabilité s'en trouve alors considérablement diminuée car il y a moins de chemins préférentiels pour le passage des liquides, des gaz ou des ions potentiellement agressifs.

### 2.1.3 Concepts de teneur d'un fluide

#### Teneur massique

Dans un matériau poreux, la teneur massique  $\omega_i$  de la phase  $i$  est le rapport entre la masse  $m_i$  de la phase  $i$  et la masse du solide à l'état sec  $m_s$  :

$$\omega_i = \frac{m_i}{m_s} \quad (2.5)$$

#### Teneur volumique

La teneur volumique  $\theta_i$  de la phase  $i$  est le rapport entre le volume  $V_i$  de la phase  $i$  et le volume apparent du matériau  $V$  :

$$\theta_i = \frac{V_i}{V} = \frac{V_i}{m_i} \cdot \frac{m_i}{m_s} \cdot \frac{m_s}{V} \quad (2.6)$$

Soit :

$$\theta_i = \frac{\rho}{\rho_i} \omega_i \quad (2.7)$$

où,  $\rho_i$  est la masse volumique de la phase  $i$ ,  $\rho$  la masse volumique apparente sèche du matériau.

#### Degré de saturation

Le degré de saturation  $s_i$  de la phase  $i$  est le rapport entre le volume  $V_i$  de la phase  $i$  et le volume des pores  $V_p$  :

$$s_i = \frac{V_i}{V_p} \quad (2.8)$$

Le degré de saturation peut être exprimé en fonction de la teneur volumique de la phase  $i$  et la porosité  $\varepsilon$  :

$$s_i = \frac{V_i}{\varepsilon V} = \frac{\theta_i}{\varepsilon} \quad (2.9)$$

Le degré de saturation peut prendre toute les valeurs comprises entre 0 (matériau sec) et 1 (matériau saturé).



## 2.2 Mécanisme de transfert d'humidité

L'altération des pierres par les sels est très active en présence d'eau. Cette eau peut provenir de différentes sources telles que la rosée, le brouillard, la pluie et l'eau du sous-sol (Goudie et Viles, 1997). Selon leurs tailles, les pores peuvent capter plus ou moins facilement cette eau. L'interconnexion des différents pores forment un vrai réseau poreux, permettant l'imprégnation et l'écoulement de l'eau chargée en sels dissous qui peut se déplacer soit sous forme liquide, soit sous forme de vapeur.

A l'état vapeur, l'eau est introduite principalement par deux mécanismes, par hygroscopicité (adsorption), et par condensation à la surface et à l'intérieur du matériau (condensation capillaire ou microcondensation). La pénétration de l'eau dans un matériau poreux par hygroscopicité correspond à la capacité de ce matériau d'adsorber les molécules d'eau contenues dans l'air ambiant et puis à les relâcher. La pénétration de l'eau dans un matériau poreux par condensation capillaire est un processus différent de celui par hygroscopicité. La condensation capillaire a lieu dans les petits pores du matériau et correspond au changement de phase de l'eau contenue dans l'air. La dégradation d'un matériau, enrichi préalablement en sels, peut se produire lorsque l'humidité relative de l'air dépasse 45% (Denecker, 2014).

A l'état liquide, deux mécanismes peuvent être mis en jeu, la capillarité et l'infiltration. La capillarité correspond au mouvement de l'eau à travers un matériau poreux non saturé, elle est due aux forces capillaires qui déplacent l'eau vers les zones où son énergie libre est plus faible. L'eau liquide peut également s'introduire dans un matériau poreux par infiltration, la force principale mise en jeu sera alors la gravité. La pénétration de l'eau de pluie dans un mur de bâtiment est un exemple classique. Dans ce type de processus, l'eau stagne généralement le long des fissures et/ou aux jonctions des matériaux. Les infiltrations participent également à l'accumulation et/ou au déplacement des sels au sein du réseau poreux du matériau. Ce mécanisme n'est pas pris en considération dans nos expériences de laboratoire.

### 2.2.1 Processus d'adsorption

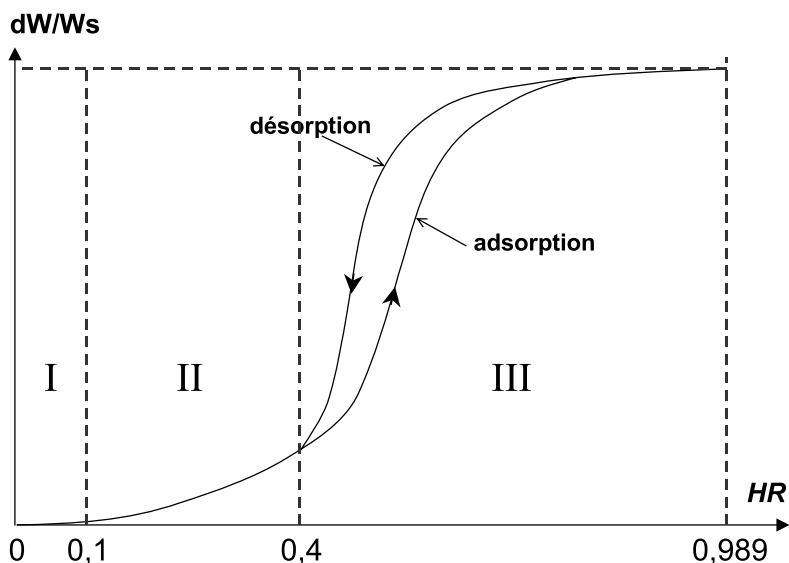
La résultante des forces appliquées à un atome situé à la surface d'un solide est différente de zéro ( Thomachot, 2002). Ainsi en présence de gaz, les charges insaturées à la surface d'un solide tendent à fixer les molécules de gaz afin de minimiser l'énergie libre superficielle, c'est à dire la tension superficielle d'un solide. Ce processus est appelé adsorption, qui correspond à une concentration de molécules de gaz plus élevée à la surface du solide que dans la phase gazeuse. En d'autre terme, l'adsorption est le processus au cours duquel les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant.

Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique ou physisorption

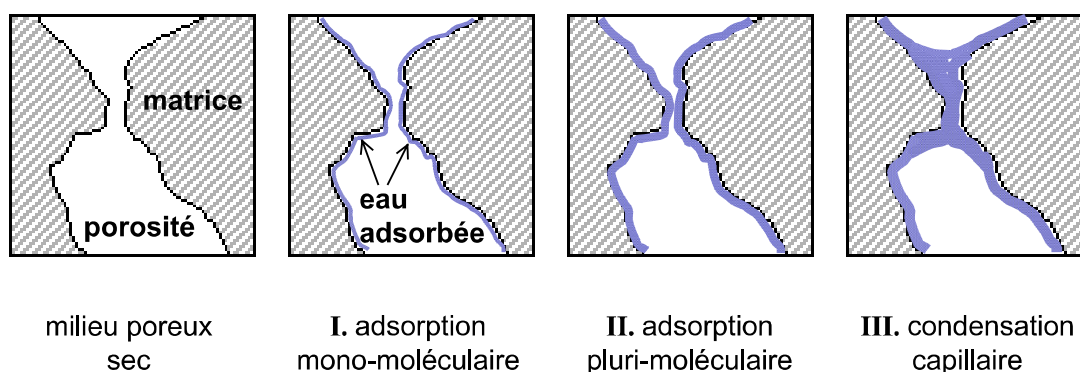
et adsorption chimique ou chimisorption. Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électro-statiques de polarisation, dipôle et quadripôle pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température). Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible (Samaouali, 2011).

Dans les conditions naturelles, les roches sont en contact d'une part directement avec de l'eau liquide, et d'autre part avec de l'eau sous forme de vapeur. La propriété de la vapeur d'eau de venir s'adsorber à la surface de matériaux poreux peut être quantifié expérimentalement en réalisant des isothermes d'adsorption-désorption en fonction de l'humidité relative (Fig. 2.2). En effet, la teneur massique en eau d'un matériau poreux augmente lorsque le taux d'humidité relative croît (adsorption), mais lorsque l'humidité relative diminue, la teneur en eau décroît (désorption). La courbe issue des données expérimentales permet de caractériser l'aptitude d'un matériau à fixer les molécules d'eau sur la matrice poreuse. Sur cette courbe, trois étapes peuvent être distinguées (Fig. 2.2). Chacune correspond à un mode particulier de fixation des molécules qui n'intervient que pour une gamme d'humidité relative caractéristique (Fig. 2.3) :

- Zone I : pour les très faibles taux d'humidité relative, on assiste tout d'abord à la phase de chimisorption où une seule couche monomoléculaire d'adsorbat se forme dans les pores à l'interface solide-fluide. Cette couche d'adsorbat dont l'état n'est pas liquide, recouvre le squelette solide, elle lui est très fortement liée en raison de l'importance des forces de liaisons entre les molécules d'eau et la surface. L'adsorption chimique implique la formation de liaisons ioniques stables, d'énergie importante ( $> 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), jusqu'à saturation des sites d'adsorption. Le modèle de Langmuir (1918) rend compte correctement de ce phénomène.
- Zone II : puis, pour des valeurs d'humidité relative intermédiaires, il se produit la phase de physisorption qui se traduit par la formation de plusieurs couches liquides multimoléculaire par le biais de liaisons de Van Der Waals ( $\approx 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), il s'agit donc d'une adsorption multicouche. Ces couches s'empilent les unes sur les autres en recouvrant la première couche adsorbée. Contrairement à la chimisorption, la physisorption est peu influencée par la nature et l'état de surface.
- Zone III : enfin, pour les fortes valeurs d'humidité relative, des ponts liquides provoqués par l'augmentation de l'épaisseur des films d'eau apparaissent et permettent à la phase de la condensation capillaire d'agir pour remplir les pores de petits diamètres avec formation de ménisques.



**Figure 2.2** – Isothermes d'adsorption-désorption en fonction du taux d'humidité relative HR. (I) : adsorption monomoléculaire, (II) : adsorption plurimoléculaire et (III) : condensation capillaire.



**Figure 2.3** – Représentation schématique des processus d'adsorption,  $dW/Ws$  (g/g) est la prise de poids en g d'eau/g d'échantillon à l'état sec (Rousset Tournier, 2001).

Sur tout le domaine d'humidité relative, l'expérience a montré qu'il y a un phénomène d'hystérésis lors du phénomène d'adsorption-désorption de matériaux poreux. Cette hystérésis traduit le fait qu'il est plus facile pour l'eau de rentrer dans le réseau poreux que d'en sortir, du fait des forces capillaires. Cet écart peut être attribué à deux causes (Fripiat et al., 1971) :

- la différence d'angle de contact entre l'adsorption et la désorption lors de laquelle la surface peut être considérée comme totalement mouillante (Zsigmondy, 1911) ;
- la présence de microcavités dont les accès sont saturés (phénomène de bouteille d'encre). Ce cas décrit la situation où le pore ne peut se vider que si son ouverture est libre (Fitzner, 1993 ; Camuffo, 1998).

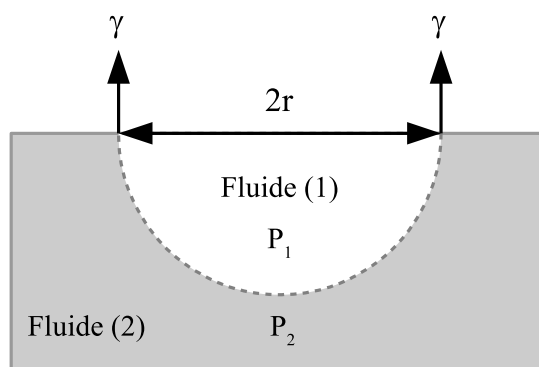
## 2.2.2 Remontée Capillaire

La remontée capillaire est une migration naturelle de l'eau souterraine, plus ou moins chargées en sels, depuis le sol dans les parois d'un mur. Ce phénomène provoque la formation d'interfaces courbes entre le liquide et le gaz initialement piégé dans le matériau, générant ainsi une différence de pression entre ces deux phases appelée pression capillaire et notée  $P_c$ . La hauteur des remontées capillaires, qui peut atteindre quelques mètres, dépend essentiellement de la structure du réseau poreux du matériau et est fonction de la tension de surface. Cette dernière dépend de la taille du rayon de pore (Washburn, 1921). La capillarité dépend de la géométrie de la pierre, mais également de sa microstructure et de l'agencement de son réseau poreux (David et al., 2011). En cas de mauvais drainage du sous-sol, d'une nappe phréatique subaffleurante, ou encore d'une contrepenne, de grands volumes d'eau peuvent s'accumuler à la base des monuments ou des affleurements naturels (Bigas et al., 2009). On peut observer dans ces zones de remontées capillaires, par exemple, des tâches d'humidité plus ou moins sombres sur la surface de la pierre.

### Tension de surface

A l'interface entre deux fluides nonmiscibles, il y a formation d'un ménisque (surface courbe) qui se comporte comme une membrane élastique, délimitant les deux fluides aux pressions  $P_1$  et  $P_2$ . La tension de cette membrane, appelée tension superficielle ou tension de surface et notée  $\gamma$ , caractérise le couple de fluides considérés.

Prenons l'exemple d'une inclusion sphérique, de rayon  $r$ , du fluide (1) dans le fluide (2) (Fig. 2.4). Supposons que les deux fluides occupent un volume total  $V = V_1 + V_2$  à une température supposée constante.



**Figure 2.4** – Représentation schématique d'une inclusion sphérique de rayon  $r$ , du fluide (1) dans le fluide (2).  $P_1$  et  $P_2$  sont respectivement les pressions des fluides (1) et (2) ;  $\gamma$  la tension de surface qui caractérise le couple de fluides (1 et 2).

A l'équilibre, le potentiel thermodynamique du système global (2 phases + 1 interface) est minimum :

$$- P_1 dV_1 - P_2 dV_2 + \gamma dA = 0 \quad (2.10)$$

L'inclusion occupe un volume sphérique :

$$V_1 = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad \text{et} \quad A = 4\pi r^2 \quad (2.11)$$

Donc :

$$dV_1 = -dV_2 = 4\pi r^2 dr \quad \text{et} \quad dA = 8\pi r dr \quad (2.12)$$

L'équation précédant (Éq. 2.10) devient :

$$P_1 - P_2 = \frac{2\gamma}{r} \quad (2.13)$$

Cette équation correspond à la fameuse équation de Laplace (1806). Elle peut être généralisée à des surfaces courbes non sphériques en remplaçant  $r$  par le rayon de courbure moyen  $r_m$  :

$$\frac{1}{r_m} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.14)$$

où  $r_1$  et  $r_2$  sont les deux rayons principaux de courbures au point considéré. L'effet des forces de gravité a été négligé dans les calculs précédents.

### Angle de contact, mouillabilité

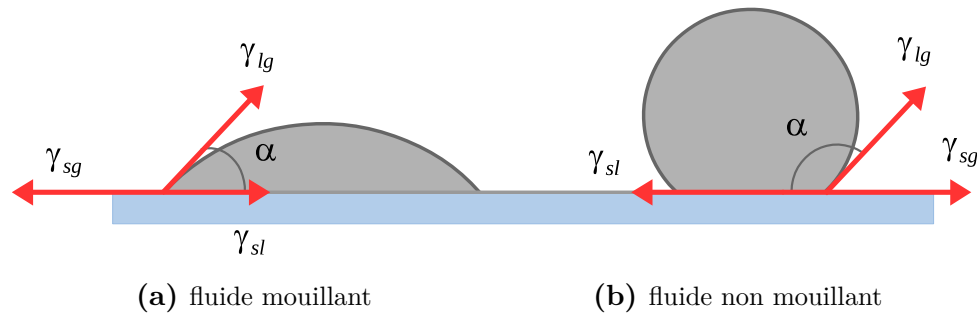
Dans un matériau poreux (pierre, roche ...) non saturé, trois phases non miscibles sont présentes : solide, liquide et gaz. Il existe donc trois interfaces au niveau desquelles se développent trois forces ayant pour origine les tensions de surface :  $\gamma_{lg}$  (liquide-gaz),  $\gamma_{sl}$  (solide-liquide) et  $\gamma_{sg}$  (solide-gaz). L'équilibre mécanique se traduit par l'équation de Young (1805) en projection de ces trois forces sur le plan solide.

$$\gamma_{lg} \cos \alpha = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \quad (2.15)$$

où  $\alpha$  est l'angle de contact caractérisant la mouillabilité du solide par rapport au couple liquide-gaz considéré (Fig. 2.5) :

- si  $\alpha \leq 90^\circ$  le liquide est mouillant (  $\alpha = 0$  : le fluide est parfaitement mouillant).
- si  $\alpha > 90^\circ$  le liquide est nonmouillant
- si l'équation de Young n'admet pas de solution, le ménisque est donc instable.

Ces tensions interfaciales sont caractéristiques du couple de fluide considéré. Elles ont la dimension d'une force par unité de longueur et s'expriment en dyne/cm ou en N/m. Le [Tableau 2.1](#) donne la valeur de la tension superficielle  $\gamma$  à 20°C pour quelques couples de fluide.



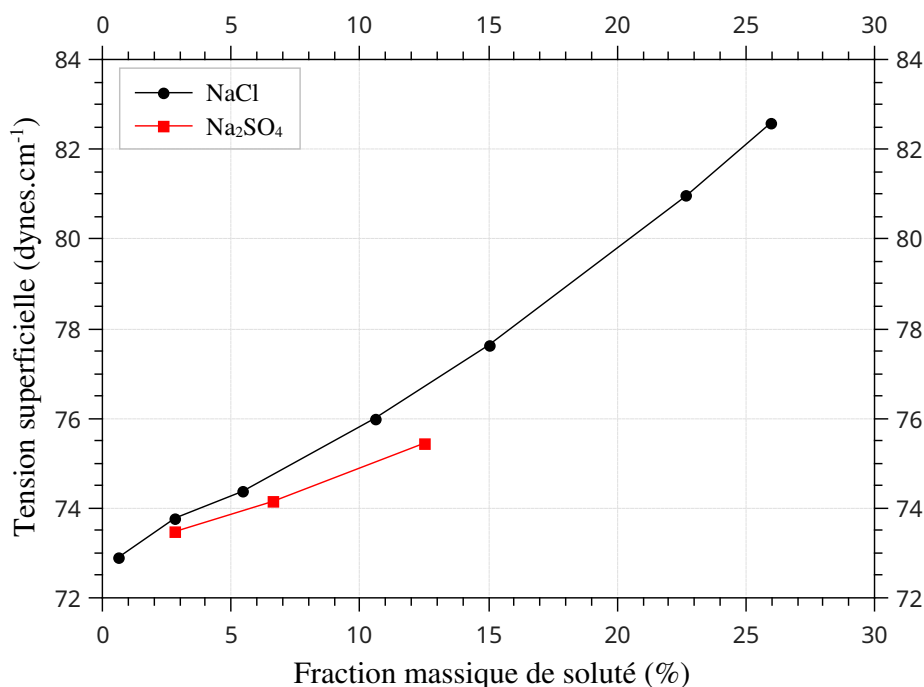
**Figure 2.5** – Représentation schématique de l'état d'équilibre d'une goutte de liquide sur un solide : (a) fluide mouillant et (b) non mouillant.

Interface	$\alpha$	$\cos \alpha$	$\gamma$ (N/m)
air-eau	$0^\circ$	1	0,072
huile-eau	$30^\circ$	0,866	0,048
air-huile	$0^\circ$	1	0,024
air-mercure	$140^\circ$	-0,745	0,480

**Tableau 2.1** – Valeurs des angles de contact  $\alpha$  et des tensions de surface  $\gamma$  pour différentes interfaces.

En présence de sel, les ions modifient les propriétés de l'eau pure. La tension de surface, la densité et la viscosité d'une solution saline dépendront ainsi de sa concentration en sel. Ces effets sont souvent négligés et le transport d'une solution saline à l'intérieur d'un matériau poreux est souvent traité comme celui de l'eau pure (Colas, 2011). Cependant, ces modifications peuvent avoir des conséquences importantes. Par exemple, la tension interfaciale solide-solution  $\gamma_{sl}$  tend à croître (Fig. 2.6) avec l'augmentation de la concentration de la solution (Rijniers, 2004). À l'inverse, l'angle de contact  $\alpha$ , caractéristique du mouillage, augmente avec la concentration de sorte que le produit de ces deux grandeurs  $\gamma_{sl} \cos \alpha$  reste ainsi relativement stable (Sghaier-Ben Chiekh, 2006).

Dans le cas de NaCl, Durán et al. (1999) indiquent qu'il y a une légère augmentation de l'angle de contact en fonction de la concentration pour une solution aqueuse déposée sur une surface de verre. Cependant ces résultats sont limités à une plage restreinte de très faibles concentrations de NaCl (Sghaier-Ben Chiekh, 2006). Un travail récent mené par Sghaier-Ben Chiekh (2006), sur une goutte de solution aqueuse de NaCl déposée sur différentes surfaces (hydrophiles et hydrophobes) en présence d'air, montre que l'angle de contact croît significativement avec la concentration sur les surfaces hydrophiles quand l'angle de contact pour l'eau pure n'est pas trop grand. La croissance pour ces surfaces étudiées est au moins de l'ordre de  $10^\circ$  et peut atteindre jusqu'à  $35^\circ$ .



**Figure 2.6** – Évolution de la tension superficielle d'une solution aqueuse en fonction de la concentration massique du sel (Handbook of physics and chemistry, 1980).

En présence de soluté, la mouillabilité (angle de contact) de l'eau liquide est modifiée (Sghaier-Ben Chiekh, 2006), la solution saline aura tendance à créer un film liquide plus important à l'intérieur des pores. La présence de ce film pourra modifier la morphologie de croissance des cristaux à l'intérieur des pores, ce qui aura des répercussions sur l'état du matériau et sa détérioration par les sels (Colas, 2011).

### Pression capillaire

Dans un tube capillaire (Fig. 2.7), sous l'effet du champ de pesanteur, la présence d'un liquide et d'un gaz implique la formation de ménisques à l'interface gaz-liquide. D'après la loi de Laplace, la pression de la phase liquide  $P_l$  n'est pas donc égale à la pression du gaz  $P_g$ , cette différence de pression appelée pression capillaire  $P_c$  est donnée par l'équation de Laplace en considérant le cas d'un pore cylindrique et d'un mouillage imparfait :

$$P_c = P_g - P_l = \frac{2\gamma_{lg} \cos \alpha}{r} \quad (2.16)$$

Dans certains domaines d'application, il est plus commode d'utiliser des paramètres directement reliés à la pression capillaire comme, par exemple la succion  $\psi$  (Fig. 2.7) qui représente la pression négative de l'eau par rapport à l'air à la pression atmosphérique :

$$\psi = -\frac{P_c}{\rho_l g} \quad (2.17)$$

avec  $g$  : l'accélération de la pesanteur,  $\rho_l$  : la masse volumique de la phase liquide.

La Figure 2.8 présente les valeurs de ces différents paramètres dans un capillaire cylindrique, en fonction de son rayon  $r$ , pour le cas du couple eau-air  $\gamma = 72.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$  et  $\alpha = 0^\circ$  :

$$P_c(\text{bar}) = \frac{1,44}{r(\mu\text{m})} \quad (2.18)$$

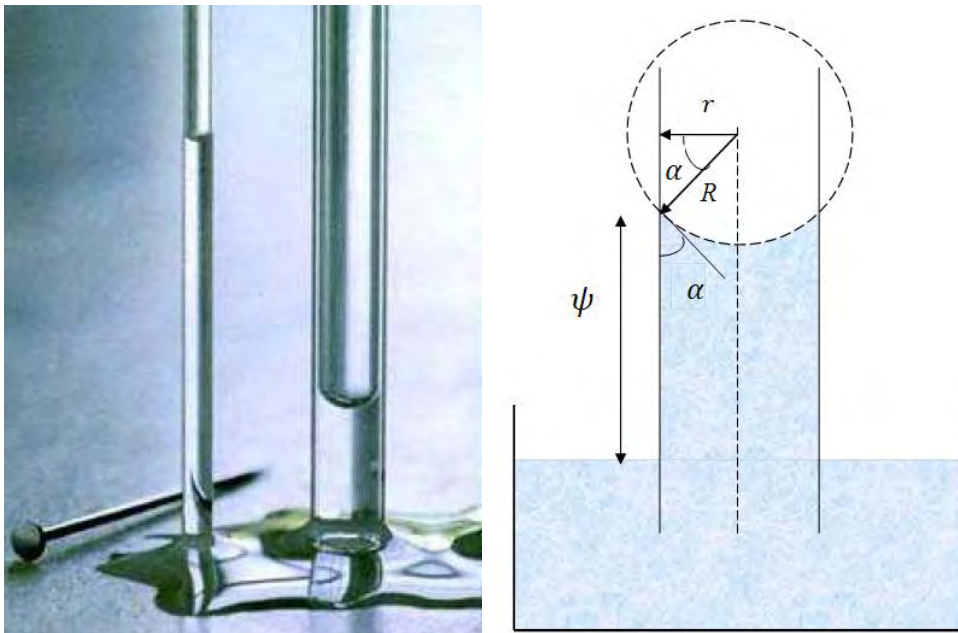


Figure 2.7 – L'Ascension capillaire d'un liquide mouillant.

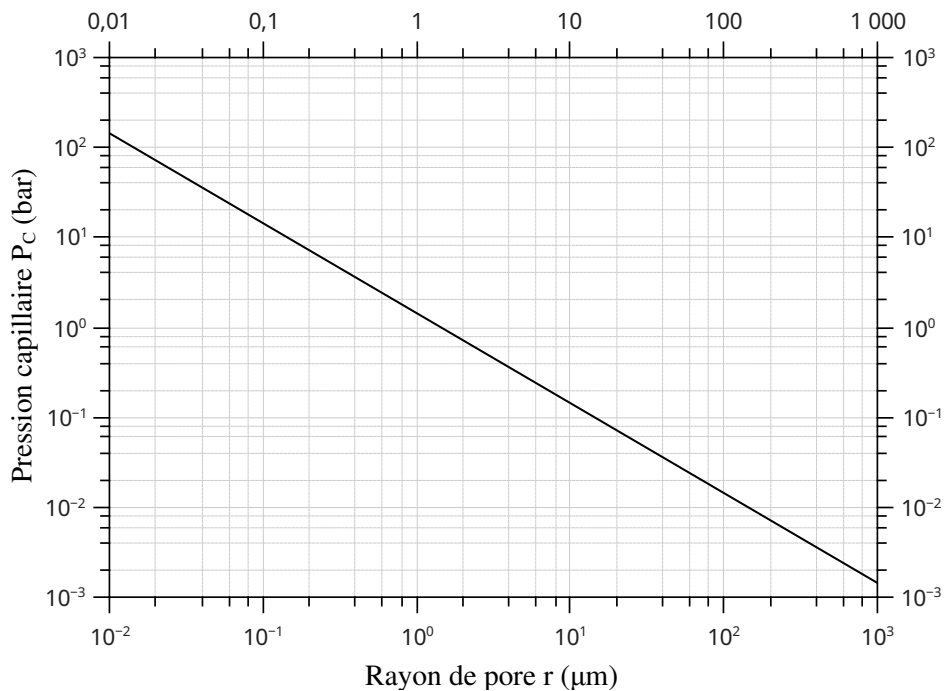


Figure 2.8 – Pression capillaire en fonction du rayon  $r$  pour un capillaire cylindrique rempli d'un fluide parfaitement mouillant.



### Condensation capillaire

Ce phénomène provient de la condensation de la vapeur d'eau contenue initialement dans le matériau, et de la condensation d'une partie du flux d'humidité en phase vapeur, s'écoulant vers les zones les plus froides par diffusion moléculaire (Berrada, 2000). D'après Quénard, la condensation capillaire est considérée comme un cas particulier du phénomène d'adsorption multicouches, lorsque les couches s'agrandissent depuis les parois des pores, elles se rencontrent en leurs milieu ce qui remplit le pore entièrement (Le Bris, 2003).

La compréhension du phénomène de condensation en milieu poreux est facilitée si l'on adopte un point de vue thermodynamique. Pour cela, comme pour étudier n'importe quel système binaire, il faut préalablement exprimer les potentiels chimiques des deux phases fluides en présence :

— pour l'eau liquide supposée incompressible et par unité de masse :

$$\mu_e = \mu_e^\circ + \frac{P_e}{\rho_e} = \mu_e^\circ - \frac{P_c}{\rho_e} = \mu_e^\circ - g\psi \quad (2.19)$$

— pour la vapeur d'eau assimilée à un gaz parfait, à une température  $T$  et pour l'unité de masse :

$$\mu_v = \mu_v^\circ + \frac{RT}{M_e} \ln \frac{P_v}{P_{vs}} = \mu_v^\circ + \frac{RT}{M_e} \ln \phi \quad (2.20)$$

où  $P_e$  et  $P_v$  sont respectivement la pression de l'eau liquide et de l'eau vapeur,  $P_{vs}$  la pression de vapeur saturante,  $\mu_e^\circ$  et  $\mu_v^\circ$  sont respectivement les potentiels chimiques de références arbitraires de l'eau liquide et de l'eau vapeur,  $\rho_e$  la densité de l'eau liquide,  $\phi$  le taux d'humidité relative et  $R$  la constante des gaz parfait.

A l'équilibre, les potentiels chimiques des deux phases sont égaux. Ceci s'écrit, en supposant que l'on peut définir des états de référence pour lesquels les potentiels chimiques de la vapeur et du liquide sont identiques on trouve :

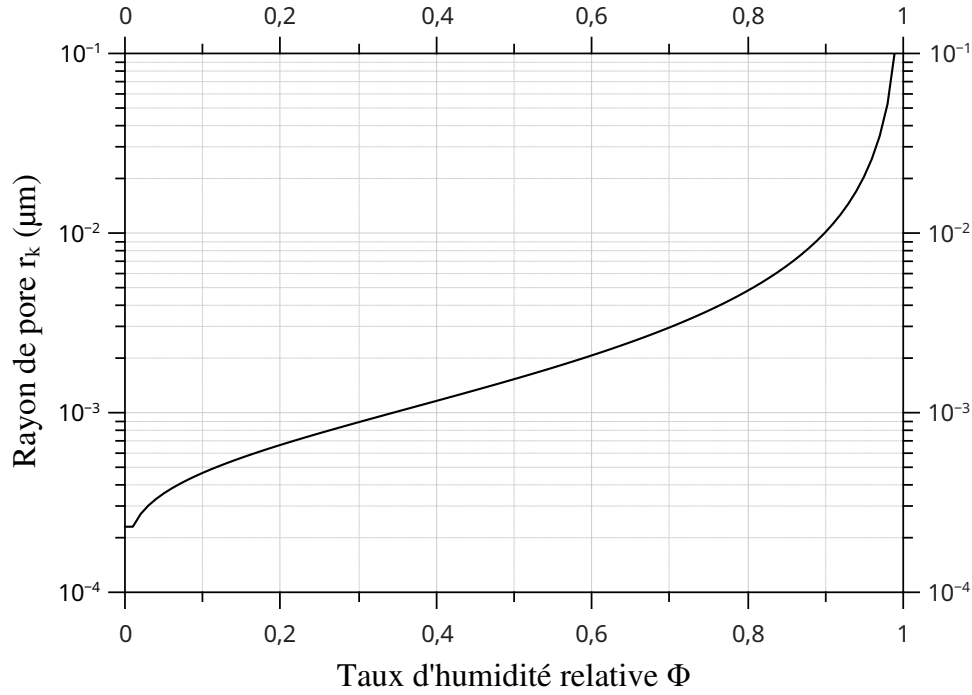
$$\mu_e = \mu_v \quad \Longleftrightarrow \quad g\psi = \frac{RT}{M_e} \ln \phi \quad (2.21)$$

Ce qui conduit à l'expression de la loi de Kelvin :

$$\psi = \frac{RT}{gM_e} \ln \phi \quad (2.22)$$

En combinant la loi de Kelvin (Éq. 2.22) avec la définition de la succion (Éq. 2.17), on obtient la nouvelle expression de la loi de Kelvin :

$$\phi = \exp\left(-\frac{M_e P_c}{\rho_e RT}\right) \quad (2.23)$$



**Figure 2.9** – Relation à 25°C entre le taux d’humidité relative de l’air  $\phi$  et le rayon des pores cylindriques  $r_k$  où l’eau peut condenser.

En combinant la loi de Kelvin (Éq. 2.23) et la loi de Laplace (Éq. 2.16), on obtient :

$$\phi = \exp\left(-\frac{2\gamma \cos \alpha M_e}{r \rho_e RT}\right) \quad (2.24)$$

De cette expression découle la valeur du « rayon de Kelvin »  $r_K$  qui correspond à la taille du plus grand rayon de pore dans lequel la condensation peut se produire (Éq. 2.25) :

$$r_k = -\frac{2\gamma \cos \alpha M_e}{\rho_e RT} \frac{1}{\phi} \quad (2.25)$$

Cette relation exprime qu’à l’équilibre, tous les pores de rayons inférieurs à  $r_k$  sont nécessairement remplis d’eau lorsque l’air humide dans le réseau poreux est caractérisé par une humidité relative  $\phi$ . C’est à dire, lorsqu’un milieu poreux est en contact avec un air humide, la condensation a lieu par capillarité dans tous les pores dont le rayon est inférieure au rayon donné par l’équation précédente.

Pour des conditions standards de pression et de température,  $T = 298,15$  K,  $R = 8,314$  J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, pour l’eau,  $\gamma = 72.10^{-3}$  N.m<sup>-1</sup>,  $\alpha = 0^\circ$  et  $\rho_l = 998,205$  kg.m<sup>-3</sup>, il vient (Fig. 2.9) :

$$r_k(\mu m) = -\frac{1,065.10^{-3}}{\ln \phi} \quad (2.26)$$

En présence de soluté, l'équilibre thermodynamique entre l'eau liquide et sa vapeur est modifié. Cet équilibre dépend de la pression capillaire et de la pression osmotique (Noggle, 1989). Les effets de ces deux pressions sur l'humidité relative  $\phi$  sont cumulatifs (Daïan et Madjoudj, 2001) :

$$\phi = \phi_c \times \phi_o \quad (2.27)$$

L'équilibre thermodynamique entre l'eau pure et sa vapeur sous pression capillaire peut être exprimé selon la relation de Kelvin :

$$\phi_c = \exp\left(-\frac{M_e P_c}{\rho_e RT}\right) \quad (2.28)$$

L'influence de la salinité sur l'humidité relative peut être exprimée par la relation suivante (Noggle, 1989) :

$$\phi_o = \exp(-M_e I_k O_k c) \quad (2.29)$$

où  $c$  est la concentration en soluté,  $I_k$  est le nombre d'ions mis en solution par la molécule  $k$  (par exemple  $I_{\text{NaCl}} = 2$ ) et  $O_k$  est le coefficient (sans dimension) osmotique de l'espèce  $k$  (Robinson et Stokes 1959). Il vient alors :

$$\phi = \exp\left(-\frac{M_e P_c}{\rho_e RT}\right) \exp(-M_e I_k O_k c) \quad (2.30)$$

Daïan et Madjoudj (2001) ont proposé une relation similaire à celle de Kelvin traduisant l'influence de la pression osmotique  $P_o$  de la solution sur l'humidité :

$$\phi_o = \exp\left(-\frac{M_e P_o}{\rho_e RT}\right) \quad (2.31)$$

Donc :

$$\phi = \exp\left(-\frac{M_e P_c}{\rho_e RT}\right) \exp\left(-\frac{M_e P_o}{\rho_e RT}\right) \quad (2.32)$$

En ce qui concerne le chlorure de sodium, la relation entre l'humidité relative de l'air et la fraction massique de soluté est en première approximation linéaire et peut s'écrire (Daïan et Madjoudj, 2001) :

$$\phi_o = 1 - (1 - \phi_{os}) \frac{C}{C_s} \quad (2.33)$$

$\phi_{os}$  étant l'humidité relative de l'air à l'équilibre thermodynamique avec une solution de chlorure de sodium saturée,  $C(\text{kg.kg}^{-1})$  la fraction massique en soluté et  $C_s$  la fraction massique à saturation.

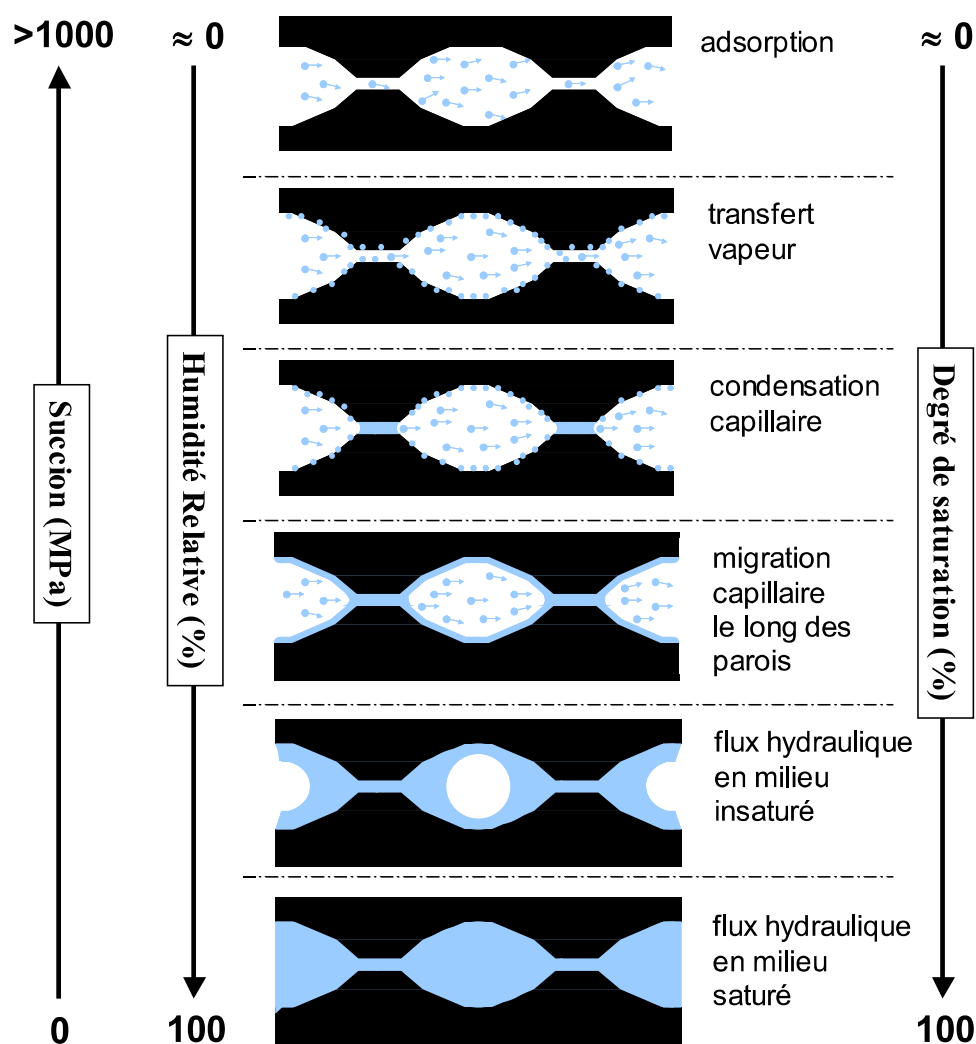
L'équation (2.32) peut enfin s'exprimer en fonction de  $P_c$  et  $C$  :

$$\phi = \exp\left(-\frac{M_e P_c}{\rho_e R T}\right) \left(1 - (1 - \phi_{os}) \frac{C}{C_s}\right) \quad (2.34)$$

### 2.2.3 Synthèse

Une fois à l'intérieur du matériau poreux, l'eau peut se déplacer sous forme liquide par capillarité et/ou sous forme vapeur par diffusion selon la teneur en eau du matériau. Les différentes étapes de la saturation d'un système poreux (de l'état sec à l'état saturé) et des différents mécanismes de transfert hydrique associé ont été données par Rose (1963b) et sont schématisées par la [Figure 2.10](#) :

- pour les très faibles humidités relatives (i.e. les fortes succions), il y a tout d'abord l'adsorption monomoléculaire sur les parois du squelette solide. Le transfert d'eau se fait essentiellement sous forme vapeur par diffusion gazeuse.
- ensuite il y a adsorption plurimoléculaire, et comme la succion diminue, des phénomènes de condensation capillaire peuvent apparaître dans les étranglements et les pores les plus fins. Les capillaires remplis d'eau liquide ne sont plus connectés entre eux et le transport d'eau s'effectuera alors principalement par diffusion de la vapeur d'eau, mais il est court-circuité par des zones d'eau liquide dans les étranglements. Ce processus de transfert est décrit comme un transfert de vapeur assisté par liquide car les zones d'eau liquide réduisent le parcours de diffusion de la vapeur (Rose, 1963a et b).
- Progressivement, la présence d'un film d'eau liquide continu sur les parois du squelette solide se développe. C'est ce qu'on appelle la connexion hydraulique où la phase liquide est continue à travers tout le réseau poreux. L'eau sera essentiellement transportée le long des parois par capillarité sous l'influence d'un gradient de teneur en eau et/ou de température. Il y a coexistence des deux phases (liquide et vapeur) dans les mécanismes de transfert d'eau avec un couplage condensation/évaporation. Cependant, vu la différence de cinétique entre les deux mécanismes, la contribution de la diffusion au transport d'eau est généralement négligée. A ce stade, les mouvements d'eau passent d'un régime de transfert de vapeur assisté par le liquide à un régime de transfert de liquide assisté par la vapeur. On peut noter que la teneur en eau  $\theta$  qui correspond au point de transition entre les deux mécanismes de transport est appelée teneur en eau critique (critical moisture content CMC,  $\theta_c$ ). Ce paramètre est une constante pour un matériau donné et dépend essentiellement de sa porosité et de sa distribution de taille de pores (Snethlage et Wendler, 1997).



**Figure 2.10** – Représentation schématique du mouvement de l'eau dans un ensemble de pores cylindriques à différentes phases d'humidification du matériau poreux (Rose, 1963b).

- Quand la succion devient suffisamment faible, l'eau liquide peut remplir la majeure partie de l'espace poral. Et selon leurs tailles, les pores peuvent être entièrement saturés ou non. L'eau sera majoritairement transportée sous forme liquide par écoulement dans les pores capillaires que ce soit en milieu partiellement saturé ou en milieu totalement saturé.

Le schéma représentatif (Fig. 2.10) du remplissage d'une structure poreuse est valable pour tout type de matériau poreux (Beck, 2006). C'est pourquoi il correspond bien à l'analyse classique de la courbe de rétention d'eau couramment exploitée en mécanique des sols non saturés (Beck, 2006).

## 2.3 Séchage des roches

Pour ce qui est de l'altération des matériaux de construction, il semble que ce n'est pas la présence d'eau dans le réseau poreux des pierres mise en œuvre qui génère les désordres les plus graves, mais au contraire son drainage par évaporation. Dans ce contexte, la cristallisation de sels induite par l'évaporation est un processus largement accepté pour expliquer ces altérations. En effet, quand l'eau saturant partiellement l'espace des pores d'un matériau s'évapore, la concentration du sel dissous contenu dans les pores croît. La poursuite de l'évaporation va ensuite induire la sursaturation de la solution, entraînant la précipitation et l'accumulation des cristaux de sel aux points d'évaporation. Ainsi, la pression de cristallisation provoque des contraintes élevées dans la matrice solide, conduisant finalement à l'effritement et la fissuration du matériau.

Le phénomène de séchage correspond à la diminution de la teneur en eau d'un matériau par le transfert de l'eau des pores du matériau vers l'air ambiant. La désaturation peut donc se décomposer en plusieurs étapes distinctes : transport du liquide à l'intérieur du matériau poreux, évaporation, transport de la vapeur à l'intérieur du matériau et transfert de la vapeur de la surface du matériau poreux à l'air environnant (Hall et Hoff, 2002). Ce phénomène a fait l'objet de nombreuses recherches et a été abordé de diverses façons par de nombreux auteurs (Pearse et al., 1949; Jouany, 1981; Puigali 1987; Rouger, 1988; Nadeau et Puigali, 1995; Sghaier-Ben Chiekh, 2006 etc.). Quant au séchage plus particulier des pierres naturelles, il a été traité par Camuffo (1984), Guillot et al. (1989), Hammecker (1993) ou encore Rousset Tournier (2001) etc.

Ainsi Camuffo (1984) a apporté des informations importantes sur la fin du séchage, lorsque le matériau poreux est occupé à la fois par de l'eau liquide et de la vapeur d'eau. En observant le séchage d'un échantillon par RMN, Guillot et al. (1989) constatent une répartition de l'eau dans l'échantillon au cours du séchage. Hammecker (1993) quant à lui, il s'est intéressé aux effets des conditions expérimentales sur les cinétiques de séchage des roches (Rousset Tournier, 2001).

Au cours du séchage par évaporation, un changement de phase de l'état liquide à l'état vapeur a lieu. Ce processus dépend des paramètres externes tels que la température, l'humidité relative de l'air et l'agitation de l'air ou la vitesse du vent, mais aussi des propriétés intrinsèques du matériau (Bouزيد, 2010; Samaouali, 2011).

### 2.3.1 Concepts théoriques

L'évaporation des solutions est un changement d'état qui correspond au passage d'un corps de la phase liquide à la phase vapeur. Néanmoins, ce processus ne peut durer dans le temps que s'il est entretenu par la diffusion de la vapeur d'eau dans l'air. La diffusion simple est définie comme un mécanisme de transfert d'entités élémentaires dans un milieu immobile (Cranck, 1975). Les équations qui régissent les transferts par diffusion ont été

établies par Fick (1855) et sont analogues au transfert de chaleur ou de quantité de mouvement.

### Première loi de Fick

Considérons deux masses d'air en contact et ayant des pressions partielles de vapeur d'eau différentes. Le système des deux masses se trouve alors en déséquilibre, et la vapeur d'eau se déplace spontanément de la zone à pression partielle de vapeur d'eau la plus élevée vers la zone à pression partielle la plus basse. La première loi de Fick (Éq. 2.35) traduit la vitesse de déplacement des molécules de vapeur d'eau lorsque les deux masses évoluent vers l'équilibre thermodynamique. Ce flux de matière qui se déplace est proportionnelle au gradient de pression (ou de concentration) :

$$\mathbf{q}_v = -D_a \nabla c_v \quad (2.35)$$

$D_a$  : le coefficient de diffusion de vapeur d'eau dans l'air pur [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ];

$c_v$  : la concentration massique de vapeur d'eau dans l'air [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ];

$q_v$  : la densité de flux massique ou masse de vapeur d'eau qui transite entre deux points A et B pendant l'unité de temps à travers l'unité de surface [ $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ].

Cette équation n'est valable que si la diffusion de la vapeur d'eau a lieu dans l'air pur, où les valeurs d'humidité relative sont très faibles. Avec l'augmentation de la concentration de molécules d'eau dans l'air, le processus de diffusion de la vapeur d'eau prend place dans un mélange (air + vapeur d'eau) (Houdaille, 1985). Autrement dit, pour les fortes valeurs d'humidité relative, la présence de vapeur d'eau dans l'air modifie fortement le processus de diffusion. Selon les travaux de De Groot et Mazur (1962), la densité de flux massique de vapeur d'eau peut s'écrire (Éq. 2.36) :

$$\mathbf{q}_v = -D_a \frac{M_v}{RT} \frac{P}{P - P_v} \nabla P_v \quad (2.36)$$

$M_v$  : la masse molaire de l'eau [ $18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ];

$P$  : la pression totale du mélange gazeux (air sec + vapeur)  $P = P_v + P_a$  [Pa];

$P_v$  : la pression partielle de la vapeur d'eau,  $P_a$  : la pression partielle de l'air sec;

$R$  : la constante universelle des gaz parfaits [ $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ];

$T$  : la température absolue [K].

De Vries et Kruger (1967) expriment le coefficient de diffusion de vapeur d'eau dans l'air en fonction de la température et de la pression, suivant la relation empirique :

$$D_a = 2,17 \cdot 10^{-5} \frac{P_r}{P_{atm}} \left( \frac{T}{T_r} \right)^{1,88} \quad (2.37)$$

avec

$P_r$  : la pression de référence [1, 013.10<sup>5</sup> Pa] ;

$P_{atm}$  : la pression atmosphérique ;

$T_r$  : la température de référence [273,15 K] ;

$T$  : la température de l'expérience [K].

On prenant  $P = P_{atm}$  et on remplaçant  $D_a$  par son expression dans l'équation (Éq. 2.36), on obtient :

$$\mathbf{q}_v = -2,17.10^{-5} \frac{18}{RT} \frac{P_{atm}}{P_a} \left( \frac{T}{273,15} \right)^{1,88} \nabla P_v \quad (2.38)$$

De manière simplifiée, l'expression du flux devient alors :

$$\mathbf{q}_v = -D_{vo} \nabla P_v \quad (2.39)$$

Lorsque la diffusion de gaz a lieu dans un milieu poreux, les chocs des molécules avec les parois solides s'ajoutent aux chocs des molécules de gaz entre elles. Le libre parcours moyen  $l_m$  effectif dépend aussi du diamètre des pores. Ce phénomène est appelé effet Knudsen (1909). En première analyse, on peut proposer la correction suivante pour le coefficient de diffusion binaire, si le diamètre des pores,  $d$ , est uniforme :

$$D_k = \frac{D_{vo}}{1 + l_m/d} \quad (2.40)$$

En milieu poreux, la diffusion est affectée également par les effets de tortuosité ( $\tau < 1$ ). Si le milieu est partiellement saturé, la diffusion sera en outre affectée par la section de passage disponible ( $\varepsilon - \theta_l$ ). En première analyse, on peut écrire le coefficient de diffusion en milieu poreux comme suit :

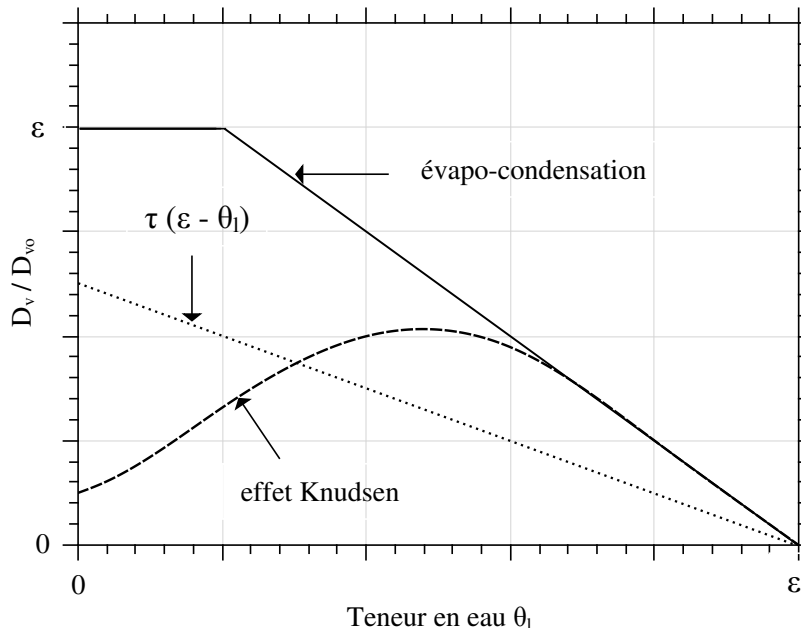
$$D_v = \tau(\varepsilon - \theta_l) D_{vo} \quad (2.41)$$

avec  $\varepsilon$  : la porosité du matériau poreux,  $\theta_l$  : la teneur volumique en eau .

En fait, l'eau condensée ne joue pas seulement un rôle passif, mais elle favorise aussi la diffusion par condensation-évaporation. Selon De Vries, ce phénomène joue pleinement lorsque la phase liquide n'est pas continue ( $\theta_l < \theta_r$ ). Il revient à annuler l'effet de tortuosité et à rendre la porosité  $\varepsilon$  totalement disponible pour la diffusion de vapeur. Pour ( $\theta_r < \theta_l$ ),  $D_v$  décroît linéairement avec  $\theta_l$  (Fig. 2.11).  $\theta_r$  étant la teneur en eau irréductible.

Lorsque l'effet Knudsen a lieu, il joue pleinement lorsque le milieu est sec, produisant un coefficient de diffusion très inférieur à  $D_{vo}$ . Quand la teneur en eau augmente, l'eau





**Figure 2.11** – Trois modèles du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau  $D_v$  dans un milieu poreux en fonction de la teneur volumique en eau  $\theta_l$  (Daïan et Laurent).

condensée se loge d'abord dans les pores les plus fins. Les pores les plus sensibles à l'effet Knudsen deviennent donc au contraire hautement conductifs pour l'humidité dès qu'ils se remplissent d'eau liquide. Il en résulte le comportement du coefficient  $D_v$  représenté schématiquement (Fig. 2.11).

### Deuxième loi de Fick

La première loi de Fick décrit le flux de diffusion lorsque les molécules de vapeur d'eau sont soumises à un gradient de pression partielle ou de concentration. Néanmoins elle ne peut être appliquée que si la répartition des molécules ou le profil de concentration est connue pour un instant donné. Afin d'évaluer la répartition spatio-temporelle des molécules de vapeur d'eau au cours d'un processus de diffusion, il faut appliquer l'expression de la deuxième loi de Fick (Éq. 2.43) qui correspond à une équation de conservation de masse, elle s'écrit :

$$\frac{\partial c_v}{\partial t} = \nabla \cdot (D_a \nabla c_v) \quad (2.42)$$

soit :

$$\frac{\partial c_v}{\partial t} = D_a \nabla^2 c_v \quad (2.43)$$

En fonction des pressions partielles, cette équation devient :

$$\frac{\partial P_v}{\partial t} = k_a \nabla^2 P_v \quad (2.44)$$

avec :  $k_a = D_a / RT$

### 2.3.2 Caractérisation graphique de la courbe d'évaporation

Depuis les travaux de Krisher (1963), l'évolution du taux d'évaporation en fonction de la saturation du liquide est classiquement décrite en trois périodes principales, souvent appelées période à taux d'évaporation constant (*Constant drying Rate Period* CRP ou phase I), période à taux d'évaporation décroissant (*Falling Rate Period* FRP ou phase II) et période à front récessif (*Receding Front Period* RFP ou phase III) (Rousset Tournier 2001 ; Sghaier-Ben Chiekh, 2006 ; Samaouali, 2011).

#### Période à taux d'évaporation constant CRP

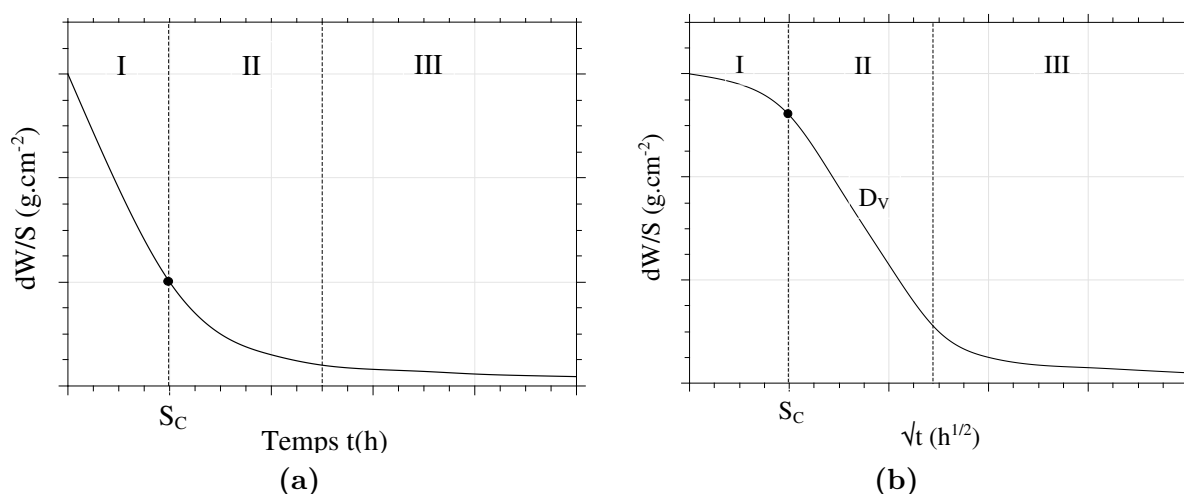
Pendant cette première phase, la teneur en eau du matériau est élevée et il existe une continuité de la phase liquide à l'intérieur du matériau et jusqu'à sa surface extérieure. La circulation de l'eau liquide approvisionne la surface du matériau, qui est donc humide, où se situe le front d'évaporation. Le transport capillaire de l'eau liquide est le mécanisme dominant, permettant une réserve en eau suffisante dans le réseau poreux de sorte que le flux d'évaporation soit constant. La désaturation est essentiellement gouvernée par des facteurs externes (température, humidité relative, vitesse du vent). Elle est cependant indépendante de la longueur de l'échantillon (Rousset Tournier, 2001).

Durant la période CRP, le taux d'évaporation n'est pas strictement constant comme signalé par Van Brakel (1980), ce qui a été aussi confirmé par des simulations sur des réseaux de pores (Le Bray et Prat, 1999). Cependant la décroissance du taux de séchage est faible, et le fait de considérer un taux d'évaporation constant est donc une bonne approximation. Ainsi pendant cette phase, le taux d'évaporation ne varie que faiblement alors que la saturation de l'échantillon diminue significativement (Sghaier-Ben Chiekh, 2006).

Avec la diminution de la quantité d'eau dans le réseau, l'eau se retire des pores de plus en plus fins et les films d'eau sur les parois se rétrécissent. Les interconnexions entre les pores ne sont plus totalement assurées. La continuité capillaire se rompt progressivement même s'il peut persister des îlots de solution dans le réseau. La phase CRP s'achève quand le transport de l'eau jusqu'à la surface du milieu poreux grâce aux forces capillaires ne peut plus compenser le flux d'évaporation. Ce dernier commence à ralentir et la quantité d'eau résiduelle dans le réseau correspond à la saturation hydrique critique ( $S_c$ ), caractéristique du milieu (Fig. 2.12).

#### Période à taux d'évaporation décroissant FRP

La saturation hydrique critique  $S_c$  marque le début de la deuxième phase FRP, au cours de laquelle le transport de l'eau liquide à l'intérieur du matériau vers la surface n'est plus suffisant pour compenser la perte d'eau par évaporation. La surface du matériau s'assèche alors progressivement et le front d'évaporation se retire à l'intérieur du matériau.



**Figure 2.12** – Caractéristiques du séchage dans les milieux poreux : en fonction du temps (a) ; en fonction de la racine carrée du temps (b) (Hammecker, 1993). I : stade capillaire ; II : stade funiculaire ; III : stade pendulaire ;  $S_c$  : saturation hydrique critique ;  $D_v$  : le coefficient de diffusion et  $dW/S$  : la perte de masse en fonction de l'aire de la surface évaporante.

La vitesse de séchage diminue fortement car la perte de poids devient d'autant plus lente que le phénomène de diffusion de vapeur d'eau devient majoritaire devant le transfert capillaire de la phase liquide. Le taux d'évaporation est alors principalement contrôlé par les interactions internes de l'eau et du matériau et devient quasi indépendant des conditions extérieures. La phase FRP marque un flux constant en fonction de la racine carrée du temps (Fig. 2.12b), cela permet de déterminer un coefficient de diffusion  $D_v$ , fortement influencée par les structures de porosité.

### Période à front récessif RFP

Cette dernière phase est caractérisée par une perte de poids constante, mais faible car la cinétique des transferts est fortement réduite en comparaison avec les deux premières phases de séchage (Fig. 2.12). Les amas d'eau liquide subsistant au sein du réseau poreux, ne peuvent plus se déplacer par capillarité. La surface évaporante est totalement sèche et le départ d'eau se fait seulement par diffusion de vapeur d'eau à travers l'air contenu dans le réseau poreux. L'humidité de l'air contenu dans l'espace poral tend à s'équilibrer avec celle du milieu extérieure (Rousset Tournier, 2001). La vitesse de séchage décroît puis s'annule lorsque cet équilibre est atteint ; le matériau garde une teneur en eau résiduelle sous forme hygroscopique que l'on ne peut pas évacuer (Samaouali, 2011).

## 2.4 Transport des sels

Les sels peuvent pénétrer et se déplacer dans un matériau poreux uniquement lorsqu'ils sont dissous dans l'eau liquide. Le transport des sels à travers un réseau poreux est donc lié aux phénomènes de transport de l'eau. Les circonstances qui déterminent la migration puis l'évaporation des solutions, gouvernent les cinétiques, la localisation et la morphologie des cristallisations (Hammecker, 1993 ; Rodriguez-Navarro et al., 1997 ; Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Charola, 2000 ; Doehne, 2002 ; Benavente et al., 2003 ; Pel et al., 2004 ; Steiger, 2005 ; Sawdy et al., 2008).

En considérant les espèces ioniques dissoutes en solution, la distribution des ions est gouvernée par deux principaux modes de transport, l'advection (aussi appelé convection) et la diffusion. Le mécanisme d'advection correspond au transport des ions par l'eau liquide sous l'effet d'un gradient de température et/ou de teneur en eau. Par ailleurs, la diffusion est le transport des ions au sein de l'eau liquide sous l'effet d'un gradient de concentration. Ce mécanisme vise à réhomogénéiser la concentration des ions en tout point d'une solution.

Durant le séchage d'un matériau poreux, l'eau liquide est transportée par advection jusqu'à la surface d'évaporation. Si le matériau est saturé par une solution saline, les ions seront donc également transportés par advection d'eau vers le front d'évaporation. Au fur et à mesure que l'eau s'évapore à la surface, la concentration des ions à cet endroit augmente jusqu'à excéder la solubilité du sel. Il y aura alors nucléation et croissance des cristaux de sel au front d'évaporation (Bourguignon, 2009). En même temps, les ions seront au contraire transportés par diffusion du front d'évaporation vers l'intérieur du matériau, dans la direction opposée à celle de l'advection. La diffusion permet donc de rétablir une concentration uniforme des ions dans la solution .

Ainsi, pendant le séchage d'un matériau poreux imprégné d'une solution saline, il existe une compétition entre les effets convectifs et diffusifs pour le transport des ions. Cette compétition a été caractérisée par le nombre de Peclet  $Pe$  afin d'évaluer l'importance de ces deux mécanismes antagonistes (Dullien, 1992 ; Huinink et al., 2002). Le nombre de Peclet  $Pe$  est un nombre adimensionnel qui est défini comme étant le rapport entre le transport convectif et le transport diffusif des ions au sein du liquide au cours du séchage d'un échantillon :

$$Pe = \frac{U \times L}{D_s} \quad (2.45)$$

avec

$U$  : la vitesse représentative de l'écoulement [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ];

$L$  : la longueur caractéristique du système [ $\text{m}$ ];

$D_s$  : la diffusivité du sel [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ].

- Si ( $1 \ll Pe$ ), l'écoulement est rapide, ce qui rend l'advection le moteur principal du transport des ions. Plus la désaturation du réseau est rapide, plus le mécanisme d'advection est important et favorise la cristallisation des sels près de la surface.
- Si ( $Pe \ll 1$ ), la vitesse de l'écoulement est très faible, la diffusion est donc le phénomène prédominant.

Un mécanisme particulier de transport des sels est celui lié au phénomène localisé, observé depuis longtemps, de sel grim pant «Salt creeping» (Bourguignon, 2009). La cristallisation de sel sur les bords d'un film de solution crée une structure microporeuse de sel dans laquelle la solution saline peut migrer par capillarité. Cette migration déplace alors les sites de cristallisation future aux bords des cristaux déjà formés. Le sel peut ainsi «grimper» le long des parois d'un récipient contenant une solution saline bien au-delà de la surface de la solution initiale (Bourguignon, 2009). Ce phénomène de «reptation», difficile à modéliser et rarement pris en considération. Or, Pühringer (1983, 1996) et Pühringer et al. (1985) proposent un modèle fondé sur ce mécanisme afin d'expliquer l'altération des matériaux de construction.

## 2.5 Propriétés de transfert de chaleur

Généralement, le transfert de chaleur dans la matière s'effectue selon trois processus le plus souvent combinés mais qui peuvent se produire séparément : La conduction, la convection et le rayonnement. Dans le cas d'un milieu poreux, le transfert de chaleur est un phénomène plus complexe. Les mécanismes de transfert, dans ces milieux, sont fortement influencés par la porosité et la structure du réseau poreux. Le transfert de masse se produit uniquement à travers le réseau poreux connecté, tandis que le transfert de chaleur implique la phase solide et l'espace des pores. Dans ce mémoire, nous nous intéresserons exclusivement au transfert thermique par conduction, ainsi nous négligerons les autres modes de transfert.

### 2.5.1 Loi de Fourier

Par définition, le transfert thermique par conduction pur, au sein d'un milieu solide et opaque, s'effectue, sans transfert de matière, sous l'influence d'un gradient de température entre deux points. La théorie de la conduction repose sur la loi de Fourier (Éq. 2.46) qui postule que la densité de flux de chaleur est proportionnelle au gradient de température :

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T \quad (2.46)$$

où  $\lambda$  est le tenseur conductivité thermique du matériau qui caractérise le transfert thermique dans le matériau. Dans un milieu isotrope,  $\lambda$  est un scalaire [ $\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ].

### 2.5.2 Équation de la chaleur

On peut dire en toute rigueur que les effets thermiques dus, d'une part aux changements de phase (condensation ou évaporation), et d'autre part aux réactions physico-chimiques (adsorption ou hydratation) peuvent être négligeables lorsque les pores d'un milieu poreux sont remplis par une seule phase fluide immobile. Ce milieu hétérogène à l'échelle microscopique peut donc être assimilé macroscopiquement à celui d'un milieu continu fictif unique. Les propriétés thermiques de ce dernier dépendent uniquement de la nature et de la répartition des phases qui le constituent (Berrada, 2000).

Le transfert de chaleur par conduction pur à travers un milieu poreux fictif, sans source de chaleur interne, est décrit par l'équation de conservation de l'énergie ci-après :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) \quad (2.47)$$

où  $\rho c_p$  est la chaleur volumique du milieu.

Un milieu poreux fictif peut être considéré comme un milieu homogène. Dans ce cas, la conductivité thermique  $\lambda$  du matériau est constante, nous obtenons donc l'équation de Poisson :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T \quad (2.48)$$

$a$  est la diffusivité thermique du matériau qui est fonction de la conductivité thermique  $\lambda$  et de la chaleur volumique du milieu  $\rho c_p$  :

$$a = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (2.49)$$

## Conclusion

Les pierres de construction sont des matériaux poreux. Ils sont très sensibles à l'eau qui peut agir de manière directe (gel, dissolution sélective de minéraux, recristallisation ...) ou indirecte (transport des sels solubles, favorisation de l'activité biologique ...). Vu la variabilité des conditions thermiques et hygrométriques ambiantes, ces matériaux sont le siège de plusieurs phénomènes : humidification, changement de phase, séchage et migration des sels solubles. Le couplage de tous ces phénomènes conditionne leurs propriétés d'usage et sa durabilité. Dans ce chapitre, nous avons présenté une description bibliographique qui s'articule autour de la description d'un milieu poreux et des mécanismes de transfert d'humidité (adsorption, capillarité et condensation), de chaleur et de sels au sein des milieux poreux. Les lois physiques fondamentales décrivant le phénomène de séchage ainsi que les caractéristiques de la courbe d'évaporation ont été présentés également.

# 3

## Matériaux, méthodes et procédures expérimentales

### Sommaire

Introduction . . . . .	93
3.1 Matériau étudié . . . . .	93
3.2 Choix du sel utilisé . . . . .	94
3.3 Mesures des propriétés de transfert . . . . .	96
3.3.1 Cinétique d'imbibition capillaire . . . . .	96
3.3.2 Perméabilité . . . . .	101
3.3.3 Conductivité thermique . . . . .	105
3.4 Mesures de la porosité . . . . .	108
3.4.1 Porosité libre à 24 heures . . . . .	108
3.4.2 Porosimétrie au mercure . . . . .	108
3.5 Diffractométrie de Rayons X . . . . .	113
3.6 Microscopie électronique à balayage . . . . .	116
Conclusion . . . . .	118





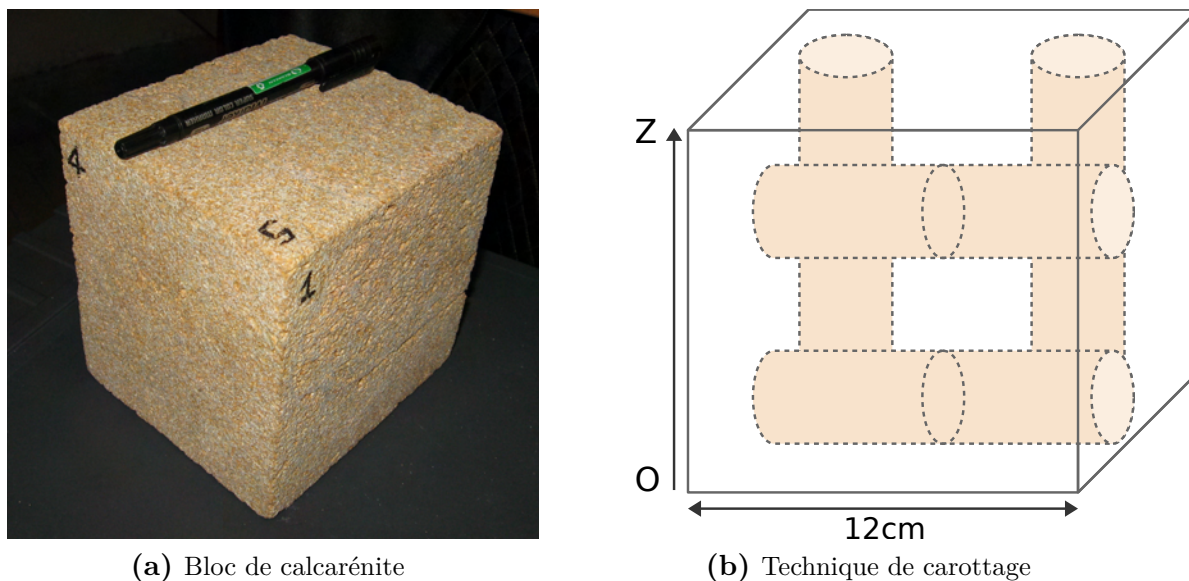
## Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des méthodes analytiques, des dispositifs expérimentaux et des matériaux mis en œuvre pour cette étude. Les objets d'études sélectionnés sont des solutions salines de chlorure de sodium et une pierre calcaire : la calcarénite plio-quadernaire. Le chlorure de sodium est employé dans l'étude en tant que sel contaminant les pierres. Les techniques expérimentales abordées sont : la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la porosimétrie par injection de mercure et les techniques de mesure de la perméabilité, de la conductivité thermique et des propriétés de transfert capillaire. Le principe de chacune des méthodes est décrit succinctement ainsi que les conditions de réalisation des essais (protocole de mesure) en fonction des propriétés du matériau. Les mesures ont été réalisées au sein du Laboratoire de Pétrophysique à l'Institut de Physique du Globe de Strasbourg.

### 3.1 Matériau étudié

Nous avons choisi dans notre étude la pierre calcarénite, un matériau utilisé depuis l'antiquité dans la construction des monuments historiques au Maroc, aussi bien les très anciens (phéniciens, carthaginois, romains) que les plus récents (almohades, mérinides, Saadiens). La pierre calcarénite est un calcaire grossier bioclastique. Elle correspond à des grès littorales plio-quadernaires qui affleurent d'une manière plus ou moins continue entre Casablanca et Larache. Cette roche sédimentaire détritique est composée essentiellement du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  (50 à 57%), d'une faible teneur en silice ( $\text{SiO}_2$ ) qui se présente sous forme de grains de quartz, et des dépôts d'oxyde de fer (0,90%), lesquels déterminent sa couleur jaune ocre (Azouaoui et al., 2000 ; Samaouali et al., 2010). Les différentes caractéristiques sédimentologiques (teneur en carbonate, granulométrie, etc.) et pétrographiques (texture, pourcentage de ciment, sa granulométrie et les phénomènes diagénétiques, etc.) observées tout au long des affleurements, affectent les propriétés physiques et mécaniques de ce matériau (Azouaoui et al., 2000 ; Benbourhaba, 2001 ; Asebry et al., 2007). En effet, les calcarénites sont caractérisées par une porosité élevée et variable (18 à 47%) (Zaouia et al., 2005 ; Samaouali et al., 2010 ; Boulanouar et al., 2012 ; Rahmouni et al., 2013 ; Hraïta et al., 2014 ; El Rhaffari et al., 2014 ; Samaouali et al., 2017), et une assez bonne résistance à la compression (Benbourhaba, 2001). Néanmoins, l'essai de la résistance à la rupture testé par l'indice de résistance (IR) montre que les calcarénites plio-quadernaires résistent peu à la rupture avec des valeurs comprises entre 0,01 et 0,84 kN/cm<sup>2</sup> (Zaouia et al., 2014).

Nos mesures pétrophysiques ont été effectuées sur des échantillons provenant de la carrière de Rabat, origine de la pierre utilisée dans la construction des monuments de Rabat-Salé. Un bloc de calcarénite de 12 cm de côté a servi pour le carottage de 8 éprouvettes cylindriques identiques de 33 mm de diamètre et de 50 mm de hauteur, quatre



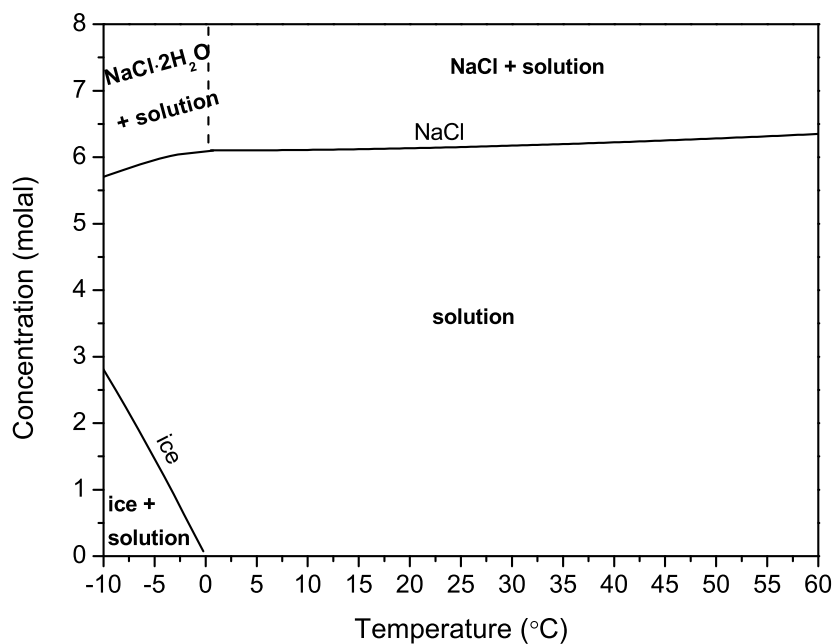
**Figure 3.1** – (a) Bloc de calcarénite provenant de la carrière de Rabat ; (b) Technique de carottage du bloc de calcarénite, l'axe OZ est perpendiculaire au plan de stratification. Quatre éprouvettes sont prélevées parallèlement au plan de stratification (série 1) et quatre autres perpendiculaires à celui-ci (série 2). Les éprouvettes ont une forme cylindrique de 33 mm de diamètre et de 50 mm de hauteur.

éprouvettes prélevées parallèlement au plan de stratification (série 1) et quatre autres perpendiculaires à celui-ci (série 2) (Fig. 3.1).

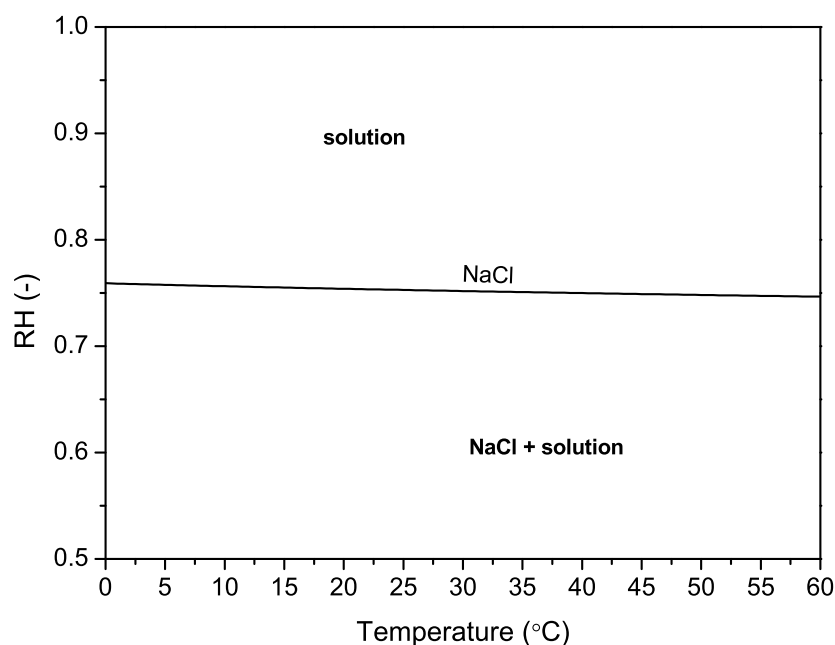
## 3.2 Choix du sel utilisé

Nous avons choisi le chlorure de sodium en raison de son usage très fréquent dans les expériences de laboratoire (Sghaier-Ben Chiekh, 2006). C'est le sel naturel le plus largement répandu. La présence du chlorure de sodium a été mentionnée dans différents cas d'altérations causées par le sel, en particulier dans les monuments situés au bord de la mer. Dans le cas de Rabat, différentes études ont été menées sur la citadelle de Chellah ainsi que les remparts et les portes de l'ancienne médina (Zaouia et al., 2005 ; Azerwal et al., 2005 ; Samaouali, 2010). Ces auteurs ont étudié l'altération de surface de ces monuments et ont montré que le chlorure de sodium constitue le principal facteur de détérioration de ces pierres que ce soit par formation de croûtes noires ou encore par la formation de la halite.

Le chlorure de sodium présente deux phases stables de cristallisation. Le diagramme de solubilité (Fig. 3.2) montre qu'il ne s'hydrate que pour des températures inférieures à  $0,1^{\circ}\text{C}$  pour former un dihydrate ( $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Lubelli, 2006). Cette phase hydratée est souvent négligée dans les processus d'altération (Williams et Robinson, 1981). Au-dessus de  $0,1^{\circ}\text{C}$ , le chlorure de sodium précipite sous forme de cristaux cubiques (halite  $\text{NaCl}$ ). La solubilité



**Figure 3.2** – Diagramme de solubilité du chlorure de sodium (Steiger et al., 2008 ; Haynes and Lide, 2012) : forme anhydre NaCl (halite) ; forme hydratée NaCl • 2H<sub>2</sub>O (dihydrate).



**Figure 3.3** – Diagramme de phase du chlorure de sodium : la ligne d'équilibre entre la solution et NaCl (Derluyn, 2012).

de cette phase stable anhydre varie peu avec la température, et son humidité relative d'équilibre fluctue autour de 75% (Tab. 1.2, page : 28). À des températures inférieures à 0,1°C et des concentrations très élevées, supérieures à 27,8 molal, le chlorure de sodium hydraté (NaCl•2H<sub>2</sub>O) et l'halite (NaCl) coexistent. Le [Tableau 3.1](#) présente quelques propriétés physico-chimique de ce sel.

<b>Propriétés générales du chlorure de sodium :</b>	
Nom commun	Halite
Formule chimique	NaCl
Masse molaire [g.mol <sup>-1</sup> ]	58,443
Masse volumique - cristaux [g.cm <sup>-3</sup> ]	2,165
<b>Solubilité dans l'eau [g de sel pour 100g d'eau] :</b>	
À 20°C	35,89
À 25°C	35,96
À 30°C	36,09
À 40°C	36,37
<b>Propriétés de la solution saturée à 20°C :</b>	
Concentration [pourcent massique]	26,41
Masse volumique [g.cm <sup>-3</sup> ]	1,1978
Tension de surface [Pa]	8,35
Viscosité [mPa.s]	1,986
Pression de vapeur saturante [kPa]	1,7634
Humidité relative d'équilibre [%]	75,4

**Tableau 3.1** – Propriétés physico-chimiques du chlorure de sodium (Bourguignon 2009).

La morphologie des cristaux dépend des paramètres de transition de phase mais elle est peu affectée par les conditions environnementales (Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999). Lors du séchage, plus l'humidité relative est faible, plus le nombre de cristaux est réduit, le sel cristallise selon une structure de forme cubique (croissance à faible degré de sursaturation). En revanche, si l'humidité relative est élevée, la cristallisation du sel se produit sous forme dendritique (croissance à fort degré de sursaturation) (Fig. 3.3).

### 3.3 Mesures des propriétés de transfert

#### 3.3.1 Cinétique d'imbibition capillaire

La propriété d'imbibition par capillarité d'une pierre est directement liée à la taille et à la forme des pores, ainsi qu'à la connectivité du milieu poreux. Le principe est que lorsqu'un solide poreux est mis en contact avec de l'eau liquide, le fluide non mouillant (air) qui remplissait les pores est déplacé par le fluide mouillant (eau) sans qu'une pression extérieure soit appliquée. Le modèle théorique se base sur la remontée de l'eau par capillarité dans un tube cylindrique vertical.

#### Équation de Washburn (1921)

L'écoulement d'un fluide newtonien en régime permanent à travers un tube cylindrique de section circulaire est décrit par la loi de Hagen-Poiseuille. Cette dernière exprime le

débit volumétrique  $Q$  en fonction du rayon du tube  $R$ , de sa longueur  $L$ , de la viscosité dynamique du fluide  $\mu$  et d'un gradient de pression  $\Delta P$  :

$$Q = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8\mu L} \quad (3.1)$$

Dans les conditions naturelles d'imbibition et en considérant qu'un milieu poreux puisse être représenté par une succession de tubes capillaires droits, le débit d'eau suit la loi de Hagen-Poiseuille en assimilant la longueur du tube à la hauteur d'ascension capillaire et en considérant le gradient de pression comme exclusivement imputé à la somme des forces capillaires et celle de gravité.

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{lg} \cos \alpha}{R} - \rho g L \quad (3.2)$$

La formulation générale de l'équation de Washburn est obtenue donc en remplaçant  $\Delta P$  par son expression dans l'équation de Hagen-Poiseuille :

$$Q = \frac{\pi R^4 \left( \frac{2\gamma_{lg} \cos \alpha}{R} - \rho g L \right)}{8\mu L} \quad (3.3)$$

D'autre part :

$$Q = \frac{dV}{dt} = \pi R^2 \frac{dL}{dt} \quad (3.4)$$

$V$  : est le volume du liquide pénétrant dans le tube capillaire à tout instant.

On obtient donc :

$$\frac{dL}{dt} = \frac{R^2 \left( \frac{2\gamma_{lg} \cos \alpha}{R} - \rho g L \right)}{8\mu L} \quad (3.5)$$

Si l'on considère un tube horizontal ou de faible hauteur, les forces gravitaires deviennent négligeables et on peut simplifier l'équation (3.5) :

$$\frac{dL}{dt} = \frac{R\gamma_{lg} \cos \alpha}{4\mu L} \quad (3.6)$$

L'équation (3.6) de Washburn simplifiée relie la vitesse de déplacement du ménisque aux autres propriétés du système en considérant que l'angle de contact dynamique est identique à l'angle de contact statique. Cette équation se ramène à une équation différentielle du premier ordre :

$$L dL = \frac{R\gamma_{lg} \cos \alpha}{4\mu} dt \quad (3.7)$$

Après intégration, on obtient finalement une relation de la hauteur du ménisque  $L$  en fonction de la racine carrée du temps :

$$L = \sqrt{\frac{R\gamma_{lg} \cos \alpha}{2\mu}} \sqrt{t} \quad (3.8)$$

soit :

$$L = B \cdot \sqrt{t} \quad (3.9)$$

avec  $B$  : un coefficient qui dépend des propriétés du système, appelé coefficient de capillarité ou coefficient de migration linéaire de la frange capillaire, son expression est :

$$B = \sqrt{\frac{R\gamma_{lg} \cos \alpha}{2\mu}} \quad (3.10)$$

Le volume  $V$  du liquide pénétrant dans le tube capillaire à tout instant s'écrit :

$$V = \pi R^2 L = \pi R^2 \sqrt{\frac{R\gamma_{lg} \cos \alpha}{2\mu}} \sqrt{t} \quad (3.11)$$

soit :

$$V = A \cdot \sqrt{t} \quad (3.12)$$

avec  $A$  : le coefficient représentatif du volume du liquide adsorbé par unité de temps ou encore de la prise de poids du liquide, son expression est :

$$A = \pi R^2 \sqrt{\frac{R\gamma_{lg} \cos \alpha}{2\mu}} \quad (3.13)$$

Deux relations (3.9 et 3.12) exprimant la proportionnalité de la hauteur de la frange capillaire ainsi que la prise de poids hydrique (en eau ou en solution) de l'échantillon en fonction de la racine carrée du temps sont donc obtenues.

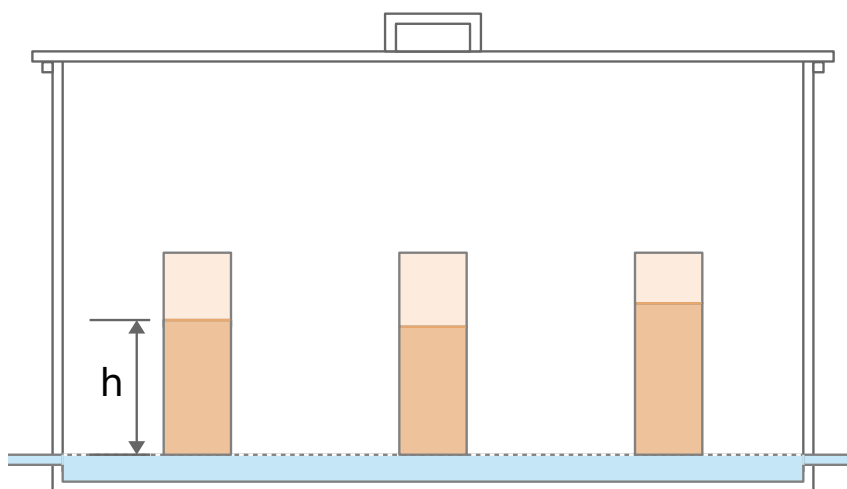
### Protocole de mesure

L'imbibition capillaire a été effectuée par une technique expérimentale inspirée du protocole de l'essai N°II.6 de la norme RILEM (1978). Les éprouvettes prélevées sont préalablement séchées dans une étuve à 60°C jusqu'à poids sec constant. Elles sont placées ensuite verticalement sur une grille, dans un bac fermé hermétiquement par un couvercle étanche qui permet de maintenir une hygrométrie proche de la saturation (Fig. 3.4). Ceci permet d'éviter la superposition de phénomènes d'évaporation à ceux d'imbibition capillaire. Un niveau d'eau d'environ 3 mm est maintenue constant au fond du bac pendant

toute la durée de l'expérience réalisée dans une pièce climatisée à 25°C (Mertz, 1991). L'éprouvette en contact par sa base avec le film d'eau subit donc une imbibition progressive qui se traduit par :

- Une extension vers le haut de la zone mouillée : c'est la frange capillaire ;
- Une augmentation de son poids.

La hauteur de la frange capillaire ( $h$ ) et la prise de poids du fluide imbibé par unité de surface de l'échantillon ( $dW/S$ ) ont été mesurée à des intervalles de temps croissants jusqu'à la saturation.



**Figure 3.4** – Dispositif expérimental de l'imbibition capillaire.

### Interprétation des courbes d'imbibition capillaire

Les deux relations (3.9 et 3.12) ont été établies pour décrire la cinétique d'imbibition dans un tube capillaire droit, lisse et de rayon constant ; à priori, ce modèle n'a rien à voir avec une roche. En effet, la structure poreuse d'une roche est constituée d'une succession d'évasement et de rétrécissement avec de nombreuses interconnexions et une tortuosité élevée. Pourtant, le plus souvent la juxtaposition et la répétition à l'échelle millimétrique, voire micrométrique, de ces évasements et rétrécissement, déterminent des réseaux dont les propriétés peuvent être décrites par ces deux relations théoriques en suivant différentes évolutions (Chabas, 1997). L'ensemble des essais d'imbibition capillaire (Mertz, 1991) montre que les courbes obtenues se classent, selon leur forme, dans l'une des trois catégories suivantes (Fig. 3.5) :

*Cas d'un réseau unimodal :*

En reportant la prise de poids par unité de surface de l'éprouvette  $dW/S$  (en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) en fonction de la racine carrée du temps, on obtient une courbe linéaire (Fig. 3.5a) au début de l'expérience conformément à la loi de Washburn, du type :

$$\frac{dW}{S} = A\sqrt{t} + W_o \quad (3.14)$$

$dW/S$  : prise de poids en eau rapportée à la surface de la base immergée de l'éprouvette ( $\text{g.cm}^{-2}$ );

$A$  : coefficient représentatif de la prise de poids en eau ( $\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1/2}$ );

$t$  : temps (secondes);

$W_o$  : poids initial de l'eau lors de l'immersion de l'éprouvette (g).

Cette première partie linéaire, caractérisée par la pente  $A$ , correspond à l'envahissement progressif par imbibition capillaire de la porosité librement accessible par capillarité ( $N_{\text{cap}}$ ). La courbe de prise de poids subit une rupture de pente plus ou moins nette qui coupe la droite de porosité à 48 heures ( $N_{48}$ ). Cette rupture de pente correspond à l'arrivée de la frange capillaire au sommet de l'éprouvette. L'évolution se poursuit par une courbe subrectiligne de pente  $A'$  plus faible qui correspond au remplissage de la porosité piégée par diffusion de l'air dans le liquide selon la loi de Fick. Dans ce cas, on ne peut plus parler de cinétique d'imbibition capillaire, mais de diffusion qui se caractérise par une cinétique très lente (Bousquié, 1979; Mertz, 1991).

Entre les deux parties linéaires, il peut exister une zone intermédiaire de forme courbée qui se traduit par la superposition du phénomène d'imbibition et celui de la diffusion.

L'allure de la courbe d'imbibition capillaire dans le cas d'un réseau unimodal se traduit donc par l'existence d'une famille de pores prédominante bien interconnectée et uniformément répartie dans toute l'éprouvette (Thomachot, 2002).

*Cas d'un réseau bimodal :*

Un réseau bimodal est caractérisé par la coexistence de deux familles de pores : une famille est bien interconnectée et remplie en premier, l'autre est moins bien interconnectée et correspond à un remplissage plus lent (Fig. 3.5b). Ce type de réseau poreux se caractérise sur la courbe de prise de poids par deux (ou plus) segments de droite, dont les pentes sont de plus en plus faibles ( $A, A_1$ ) lorsqu'on s'éloigne de la base de l'éprouvette.

En comparant la courbe de prise de poids à celle de migration de la frange capillaire, deux cas peuvent être rencontrés :

- Soit la frange humide arrive au sommet de l'éprouvette au moment de la première rupture de pente. Dans ce cas la famille de pore bien interconnectée est répartie uniformément au sein de toute l'éprouvette;
- Soit la courbe de la frange capillaire subit elle aussi une rupture de pente en même temps que celle de la prise de poids et atteint le sommet de l'éprouvette lors de la seconde rupture de pente. Ce type de courbe traduit une répartition verticale hétérogène de deux familles de pores parallèles dans lesquelles le liquide migre avec



des cinétiques différentes. C'est le cas par exemple d'éprouvettes qui possèdent des plans de stratification orienté perpendiculairement à la direction d'imbibition.

*Cas d'un réseau plurimodal :*

Ce type de réseau est caractérisé par un décalage de temps entre la prise de poids et la hauteur de la frange capillaire (Fig. 3.5c), cette frange atteint le sommet de l'éprouvette alors que la porosité libre n'est pas encore complètement saturée (Jeannette et Schramm, 1990). Ce type de courbe traduit la présence de plusieurs familles de pores « parallèles » dans lesquelles la migration du liquide a des cinétiques différentes. Dans ce cas, la courbe de prise de poids correspond à la famille de pores qui a la cinétique la plus lente. Cependant, le déplacement de la frange humide correspond à la famille de pores qui a la cinétique la plus rapide « pas nécessairement à celle la plus volumineuse ».

### 3.3.2 Perméabilité

La zone endommagée d'un matériau de construction constitue une zone d'échange privilégiée. Les phénomènes de transfert et d'altération dépendent fortement des circulations de fluides, et la perméabilité des différentes structures doit être identifiée. Cette dernière désigne l'aptitude d'un matériau poreux à être traversé par un fluide, en l'occurrence l'eau. Ce paramètre est étroitement lié, non seulement aux propriétés intrinsèques du milieu poreux comme la taille des pores, la tortuosité et la connectivité de son réseau poreux (Guégen et Palciauskas, 1992 ; Hammecker, 1993), mais aussi aux conditions extérieures, telles que le gradient de pression appliquée ou la nature du fluide circulant dans le réseau poreux (Mertz, 1991).

La perméabilité constitue une propriété de transport essentielle pour la modélisation numérique et permet de fournir des indications sur l'organisation du réseau poreux, notamment en terme de tortuosité (Rosener, 2007). Sa détermination repose sur la loi de Darcy (1956). Cette loi est trouvée empiriquement par son auteur en 1856 dans le cas d'un écoulement d'eau unidimensionnel, dans des colonnes formées de sable, homogènes et isotropes. Henry Darcy l'a formulée sous la forme suivante :

$$Q_\ell = \frac{k}{\mu} S \frac{\Delta P}{L} \quad (3.15)$$

$Q_\ell$  : débit volumique de l'eau [ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ];

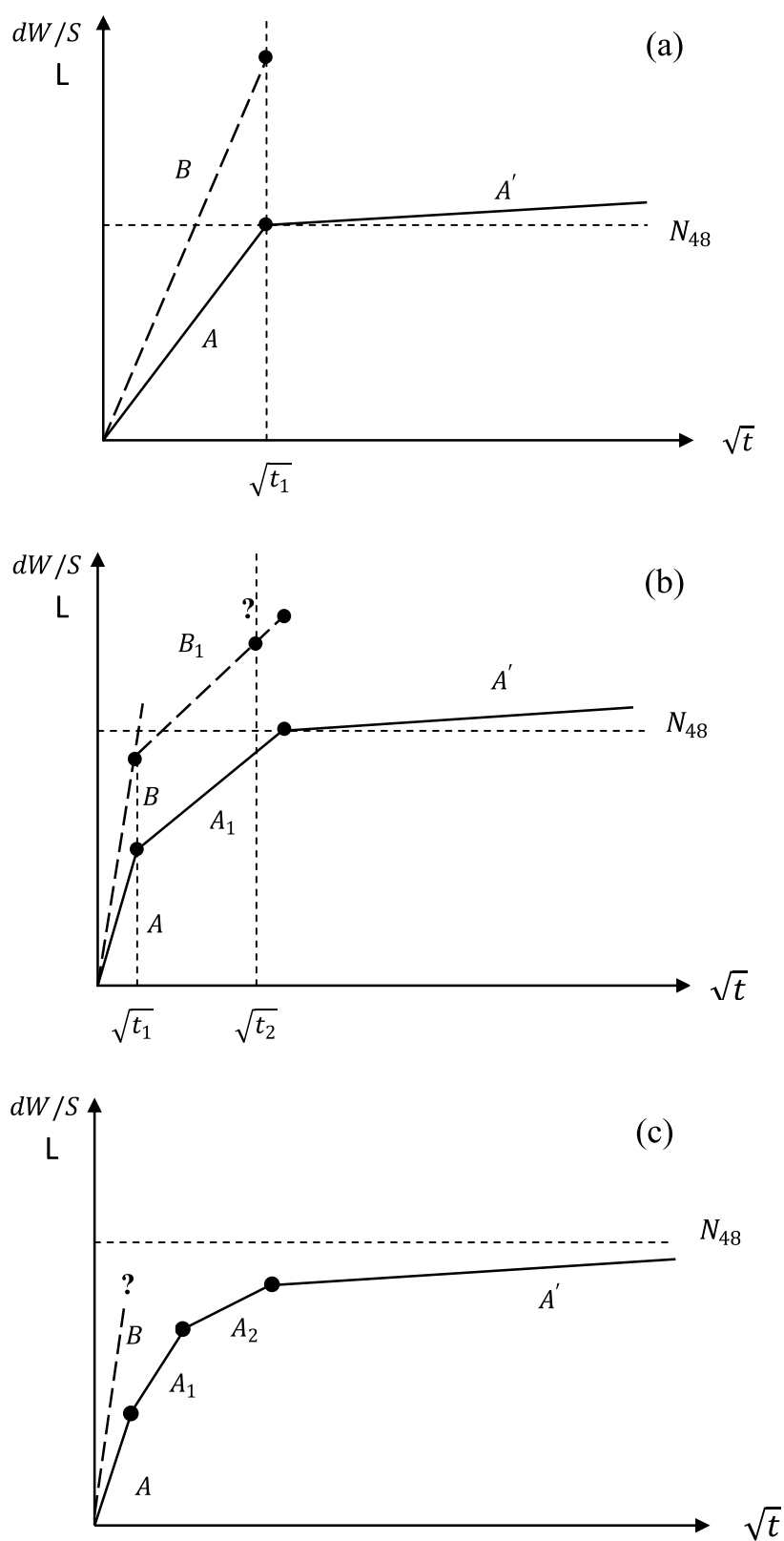
$k$  : perméabilité spécifique du réseau poreux [ $\text{m}^2$ ];

$\mu$  : viscosité dynamique de l'eau [ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ];

$\Delta P$  : gradient de pression ( $P_{\text{amont}} - P_{\text{aval}}$ ) [ $\text{Pa}$ ];

$L$  : longueur de l'échantillon traversé [ $\text{m}$ ];

$S$  : section traversée par l'eau [ $\text{m}^2$ ].



**Figure 3.5** – Différents types de réseaux poreux en fonction de l'allure des courbes d'imbibition capillaire : a) réseau unimodal ; b) réseau bimodal ; c) réseau hétérogène (Mertz, 1991).

### Écarts à la loi de Darcy : Perméabilité au gaz et effet Klinkenberg

Contrairement à l'écoulement d'un liquide, celui d'un gaz saturant un milieu poreux et à faible pression, le rapport du libre parcours moyen d'une molécule au rayon de pore est inférieur à 0,1. En conséquence, l'adhérence du fluide sur la paroi du solide (modèle de Poiseuille décrivant l'écoulement d'un fluide dans un tube) n'a pas lieu à l'échelle du pore, ce qui rend la loi de Darcy incorrecte à l'échelle macroscopique. En effet, des chocs ont lieu d'une part entre les molécules elles-mêmes, et d'autre part entre les molécules et la paroi, ce qui donne lieu à un flux de gaz plus important que celui prédit par la loi de Darcy. Ce phénomène est appelé écoulement de Knudsen (1909) ou régime moléculaire.

Pour remédier à ce problème, Klinkenberg (1941) a transposé ces résultats au cas des milieux poreux et a introduit le facteur  $(1 + \frac{\beta}{P'})$  de correction en établissant une relation qui permet de quantifier l'influence de ce phénomène sur la perméabilité mesurée :

$$k_a = k \left( 1 + \frac{\beta}{P'} \right) \quad (3.16)$$

$k_a$  : perméabilité apparente (mesurée avec un gaz) ;

$k$  : perméabilité réelle (mesurée avec un liquide) ;

$\beta$  : constante de Klinkenberg, propre au matériau ;

$P'$  : Pression moyenne du fluide  $(P_{\text{amont}} + P_{\text{aval}})/2$ .

### Dispositif expérimental

L'appareil de mesure de perméabilité utilisé est le mini-perméamètre TinyPerm II (Miniperme Tiny Perm = MTP) fabriqué par New England Research. Il s'agit d'un appareil portable (Fig. 3.6) qui mesure la perméabilité des roches et des sols. Les mesures peuvent être réalisées en laboratoire directement sur les surfaces des d'échantillons, ou in situ sur des parois d'affleurements nettoyées. Ce perméamètre à air comporte une seringue pour évacuer l'air de l'échantillon, un capteur de pression, une unité de contrôle (microcontrôleur) pour le traitement des données et un câble électrique de raccordement (Fig. 3.6). TinyPerm II est capable de réaliser des mesures de perméabilité variant de 0,01 à 10 darcies pour les matrices rocheuses. Aussi, il permet de mesurer des ouvertures de fractures d'environ 10 microns à 2 millimètres (New England Research, 2010).

La pointe de la seringue se compose d'une buse en caoutchouc de 22 mm de taille avec un diamètre d'entrée de 9 mm. Afin d'éviter les fuites entre la pointe de la seringue et la surface de l'échantillon, la buse a été en outre équipé d'un anneau imperméable en caoutchouc élargie de 9 mm de diamètre interne (entrée) et de 27 mm de diamètre externe, fournissant un joint de 9 mm d'épaisseur autour de l'entrée. L'application de ce joint supplémentaire est fortement recommandée pour optimiser les mesures. Comme le



**Figure 3.6** – Le perméamètre à air TinyPerm II.

caoutchouc est très souple, son expansion resserre la rugosité de la surface de l'échantillon pour empêcher les fuites, et force l'intrusion de l'air dans l'échantillon seulement.

### Protocole de mesure

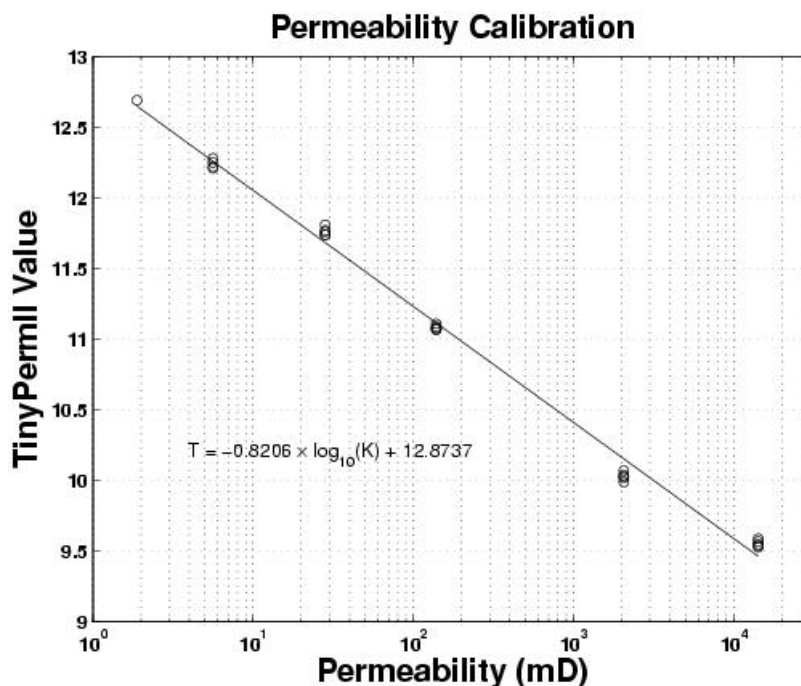
Le principe de mesure par MTP est assez simple, l'expérimentateur appuie sur la buse de la seringue contre la surface de l'échantillon et retire l'air d'un seul coup avec la seringue d'évacuation. L'unité du microcontrôleur surveille simultanément le volume de la seringue et l'impulsion du vide transitoire créée à la surface de l'échantillon. Lorsque l'air est évacué de l'échantillon, l'unité du microcontrôleur calcule la fonction de réponse ( $T$ ) du système échantillon/instrument et affiche les principales caractéristiques sur son écran. Sur le manuel d'utilisation de l'appareil MTP, la fonction de réponse est liée à la perméabilité de l'échantillon par l'équation empirique suivante :

$$T = -0,8206 \times \log k + 12,8737 \quad (3.17)$$

où  $k$  est la perméabilité absolue en millidarcy (mD).

Cette équation est déterminée à partir du diagramme d'étalonnage fournis avec l'instrument (Fig. 3.7). Elle doit être appliquée à toutes les valeurs fournies par le dispositif MTP après la fin des mesures afin de calculer la bonne valeur de perméabilité en millidarcy.

Les mesures ont été réalisées au laboratoire de pétrophysique, à l'Institut de Physique du Globe de Strasbourg (France). Pour chaque échantillon, 3 à 6 mesures ont été effectuées pour s'assurer de la qualité des données. Ainsi, la valeur retenue pour la perméabilité est la moyenne des valeurs mesurées.



**Figure 3.7** – Courbe d'étalonnage du perméamètre TinyPerm II permettant de déterminer la valeur de la perméabilité absolue.

### 3.3.3 Conductivité thermique

La conductivité thermique d'un milieu désigne sa capacité à conduire plus ou moins bien la chaleur sans mouvement macroscopique de matière. Cette propriété physique est un scalaire pour les corps isotropes et un tenseur dans les cas contraires, elle s'exprime en  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . On appelle conductivité thermique apparente, la conductivité d'un matériau poreux en supposant que celui-ci est homogène (Naitali, 2005). En effet, lorsqu'un milieu poreux est saturé par une seule phase fluide immobile, en l'occurrence l'air, le phénomène de transfert thermique de ce milieu hétérogène microscopiquement, peut être assimilé macroscopiquement, à celui d'un milieu continu fictif unique. Les propriétés thermiques de ce dernier dépendent uniquement de la nature et de la répartition des phases qui le constituent (Berrada, 2000). Ce milieu poreux fictif peut être considéré comme un milieu homogène sans sources de chaleur interne.

Actuellement, différentes techniques existent pour la mesure de la conductivité thermique. Nous pouvons faire référence à deux types : les méthodes stationnaires (méthode de la plaque chaude gardée, méthode du flux radial, méthode de la barre, méthode des boîtes ...) et les méthodes instationnaire (méthode du fil chaud, méthode du plan chaud, méthode du ruban chaud, méthode de la pastille chaude ...) (Filali, 2006). Ces méthodes nécessitent un contact physique entre la ou les sondes de mesure et l'échantillon. Or, les résistances de contact sont difficiles à déterminer car elles dépendent aussi bien de la qualité du contact (état de surface de chaque élément), que des conditions physiques appliquées. Limiter les résistances de contact revient donc à limiter les erreurs

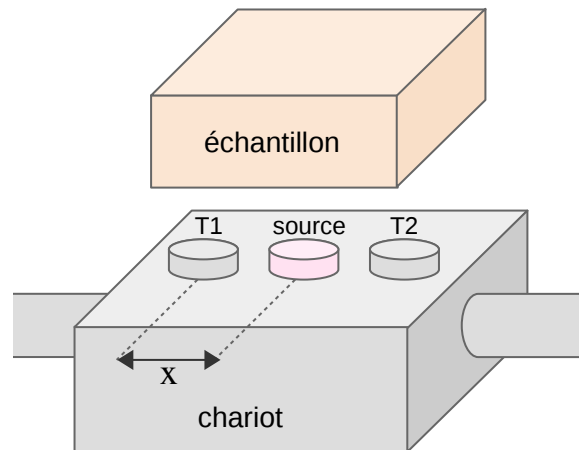
sur la mesure (Popov et al., 1999).

Dans ce travail, notre intérêt s'est porté sur une méthode stationnaire relativement nouvelle : la mesure optique par TCS (Thermal Conductivity Scanner). Cette technique permet de faire des mesures de la conductivité de surface sans aucun contact thermique avec l'échantillon. De plus, c'est une technique non destructive, rapide et permet de faire des mesures sur des échantillons cylindriques de petites dimensions.

### Dispositif expérimental

La mesure optique par TCS repose sur l'échauffement de la surface de l'échantillon par l'apport d'une quantité de chaleur bien déterminée (Popov et al., 1983; Popov et al., 1985; Popov et al., 1999). L'appareil de mesure dispose d'un chariot mobile sur lequel sont placés deux capteurs de température de part et d'autre d'une source de chaleur. Le chariot est placé juste au dessous d'une plate forme horizontale sur laquelle est posé l'échantillon à tester.

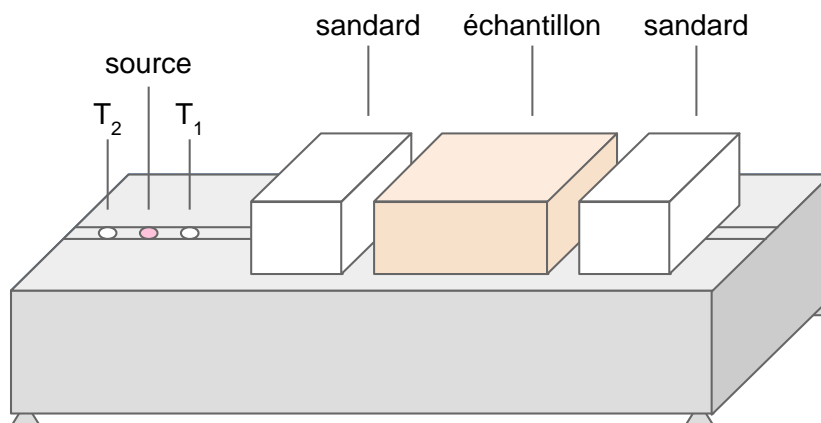
La source de chaleur et les capteurs sont alignés parallèlement à l'axe de déplacement de façon à mesurer la température de l'échantillon en chaque point d'une ligne de mesure (Fig. 3.8). Le long de cette ligne, le chariot se déplace à vitesse constante, tout près de la surface de l'échantillon, et permet ainsi d'obtenir un profil de conductivité thermique à l'aide d'un programme assisté par ordinateur.



**Figure 3.8** – Disposition du chariot par rapport à l'échantillon

Les deux capteurs permettent de mesurer la différence de température due au flux de chaleur généré par la source. La distance entre la source et le second capteur ainsi que la vitesse de déplacement du chariot sont constantes, ce qui permet de relier la température  $T(x)$  au point  $x$  à la conductivité thermique  $\lambda(x)$  (Éq. 3.18) (Popov et al., 1999) :

$$T(x) = \frac{Q}{2\pi \cdot x \cdot \lambda(x)} \quad (3.18)$$



**Figure 3.9** – Disposition de l'échantillon et des standards lors d'une mesure de conductivité thermique.

avec :

$Q$  : la puissance thermique générée par la source ;

$x$  : la distance entre la source et le second capteur thermique ;

$\lambda(x)$  : la conductivité thermique de l'échantillon au point de mesure.

Pour réaliser une mesure, l'échantillon est positionné sur la plateforme du dispositif entre deux standards identiques de conductivité thermique connue  $\lambda_{std}$ , le long de la ligne de mesure (Fig. 3.9). La conductivité thermique de l'échantillon sera donc déterminée à partir de  $\lambda_{std}$  et du rapport des températures  $T(x)$  et  $T_{std}$  (Éq. 3.19) :

$$\lambda(x) = \lambda_{std} \frac{T_{std}}{T(x)} \quad (3.19)$$

### Protocole de mesure

La préparation des échantillons destinés à l'analyse est relativement simple. La rugosité induite par les découpes à l'aide d'une scie diamantée n'a pas ou peu d'impact sur les mesures. Les échantillons ne nécessitent pas de traitement particulier quant à leur état de surface. Afin de minimiser l'influence due à la variation du coefficient de réflexion optique, un recouvrement de la surface de l'échantillon par une couche de peinture noire (25 – 40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur), le long de la ligne de mesure, est jugée nécessaire. De cette façon, le coefficient d'absorption de chaleur est maximum et homogène. Le parcours maximum du chariot mobile est de 65 cm ; du fait de l'utilisation des deux standards, la longueur maximum des échantillons peut atteindre jusqu'à 50 cm. La mesure proprement dite est intégralement pilotée par ordinateur. La gamme des conductivités mesurables est comprise entre 0,2 et 70  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . La conductivité thermique de l'échantillon est déterminée comme une valeur moyenne des conductivités locales mesurées tout le long du profil. L'incertitude relative de mesure est estimée à une valeur inférieure ou égale à 3% (Popov et al 1999).

## 3.4 Mesures de la porosité

La porosité d'un milieu est une grandeur mesurable, exprimée en pourcentage. Sa mesure s'effectue de manière indirecte et repose sur la saturation du volume poreux de l'échantillon par un fluide mouillant comme l'eau, ou un fluide non mouillant comme le mercure. Bien qu'il existe de nombreuses méthodes pour l'estimation de la porosité (porosimétrie à l'eau, porosimétrie à partir la composition minéralogique, porosimétrie par pycnométrie, porosimétrie par succion, analyse d'image ...), la porosimétrie au mercure reste la technique la plus largement utilisée pour caractériser la structure des milieux poreux.

### 3.4.1 Porosité libre à 24 heures

La porosité libre à 24 heures est la porosité ouverte accessible à l'eau par capillarité sous pression atmosphérique, conditions comparables aux conditions naturelles d'absorption. Elle a été mesurée en appliquant le protocole suivant :

Un échantillon de volume total apparent  $V$  est séché à  $60^{\circ}\text{C}$  et pesé (masse  $M_s$ ). L'échantillon est alors lentement imbibé d'eau dé-ionisée par sa base pendant deux heures à pression atmosphérique. Une fois saturé, l'échantillon est laissé immerger sous l'eau pendant 24 heures à pression atmosphérique. L'échantillon saturé d'eau est alors pesé ( $M_{24}$ ).

La porosité libre à 24 heures ( $N_{24}$ ) est alors calculée par l'expression suivante :

$$N_{24} = \frac{V_{p24}}{V} \quad (3.20)$$

$V_{p24}$  : volume des pores accessible à l'eau pendant 24 heures sous pression atmosphérique ;  
 $V$  : volume total apparent de l'échantillon.

Soit

$$N_{24} = \frac{M_{24} - M_s}{\rho_{eau} V} \quad (3.21)$$

$\rho_{eau}$  : masse volumique de l'eau.

### 3.4.2 Porosimétrie au mercure

Le tchèque Smetana (1842) est le premier à avoir imaginé l'étude de la structure interne du bois en y introduisant du mercure. Mais ce n'est qu'en 1921 que Washburn (1921a et b) préconise l'utilisation de l'injection de mercure au laboratoire comme méthode assez simple pour déterminer la porosité et la distribution des accès aux pores dans une roche poreuse.



## Principe

Cette technique consiste à injecter du mercure dans l'échantillon pour déterminer la porosité et la distribution des accès aux pores en fonction de la pression et du volume. L'injection du mercure se fait à une pression donnée, dans une enceinte initialement sous vide où l'échantillon est préalablement dégazé à 2,6 Pa. La méthode utilise la relation (3.22), établie à partir de la loi des pressions capillaires de Laplace (1806) et de l'équation de Young (1855) qui détermine les angles de contact entre trois phases non miscibles. En assimilant le rayon de pore à celui d'un tube capillaire, la pression capillaire  $P_c$  peut être exprimée à l'équilibre par une relation inversement proportionnelle au rayon de pore  $R_c$  :

$$P_c = \frac{2\gamma \cos \alpha}{R_c} \quad (3.22)$$

$\alpha$  : L'angle de raccordement (mercure liquide/vapeur de mercure) au grain ;

$\gamma$  : tension de surface du mercure (0,486 N.m<sup>-1</sup> à 25°C).

La pression capillaire  $P_c$  est définie comme la différence de pression entre le fluide mouillant et le fluide non-mouillant, de part et d'autres du ménisque. Dans le cas du mercure, elle s'écrit :

$$P_c = P_{Hg} - P_{vap} \quad (3.23)$$

La pression de vapeur de mercure  $P_{vap}$  ne peut en aucun cas dépasser la pression de vapeur saturante du mercure qui est de 26 Pa à une température ambiante de 25°C. La pression capillaire peut être approchée par la pression de mercure liquide injecté  $P_c \simeq P_{Hg}$ . Ainsi, à chaque pression correspondra un rayon d'accès de pore. En remplaçant  $\gamma$  et  $\alpha$  par leurs valeurs dans l'équation (3.22), on obtient la relation suivante :

$$P_{Hg}(\text{MPa}) = \frac{0,7445}{R_c(\mu\text{m})} \quad (3.24)$$

L'invasion d'un pore, même de grande taille, est donc contrôlée par la pression nécessaire pour franchir le rétrécissement qui y donne accès (Pellerin, 1980). Ainsi, la pression appliquée doit correspondre à la pression contrôlée par le rétrécissement qui donne accès au volume poreux. La saturation en mercure liquide du milieu poreux est d'autant plus grande que la pression est forte. Cette méthode permet d'estimer la porosité totale et la répartition des rayons d'accès aux pores progressivement saturés en mercure (Wardlaw et Taylor, 1976).

## Dispositif expérimental

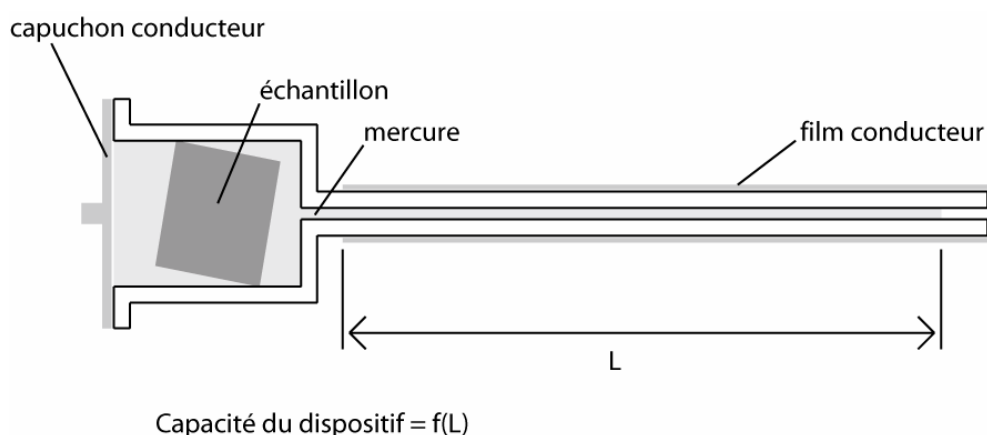
Les mesures sont réalisées au laboratoire de pétrophysique, à l'Institut de Physique du Globe de Strasbourg (France), sur un porosimètre Micromeritics Pore Sizer 9320 pouvant couvrir approximativement des accès aux pores compris entre 400 et 0,06  $\mu\text{m}$ , soit des pressions allant de 0,001 à 207 MPa. L'appareillage est constitué du porosimètre proprement dit et d'un ordinateur qui permet, d'une part, le pilotage automatique de la mesure de pression, et d'autre part, l'acquisition des données. La mesure s'opère en deux temps : la mesure basse pression (0,001 – 0,150 MPa) et la mesure haute pression (0,150 – 207 MPa). L'incertitude relative sur la valeur de la porosité totale ( $\Delta N_{\text{Hg}}/N_{\text{Hg}}$ ) calculée par Carrio-Schaffhauser (1987) est de 4%.

## Protocole de mesure

Dans la pratique, les dimensions de l'échantillon sont conditionnées par le volume de la cellule d'injection (pénétrromètre) dans laquelle il sera placé pendant la mesure ; dans notre cas, la mesure s'est opérée sur des échantillons cylindriques de 15mm de diamètre et 18 mm de long. L'échantillon est préalablement séché dans une étuve à 40°C jusqu'à ce que sa masse devienne constante. Ensuite, il est pesé et mis dans la cellule du pénétrromètre (Fig. 3.10).

L'ensemble (échantillon + pénétrromètre) est également pesé et placé dans l'unité basse pression de l'appareil. Afin de remplir entièrement le pénétrromètre, le vide est fait dans tout le système pour dégazer totalement l'échantillon avant de faire pénétrer le mercure. Le volume de mercure remplissant la cellule est alors fixé et ne variera plus au cours de la mesure. Au fur et à mesure que la pression augmente, le mercure pénètre dans l'échantillon, faisant varier davantage le volume restant dans la canule. Comme cette dernière est recouverte d'un film métallique, la mesure de la capacité électrique entre ce film et le mercure permet d'estimer le volume injecté dans l'échantillon, les caractéristiques géométriques de la canule sont parfaitement connues. A chaque montée en pression, on mesure la variation de capacité et on calcule le volume de mercure injecté dans l'échantillon. De cette manière, il est possible de représenter le volume de mercure injecté dans le réseau poreux en fonction de la pression, qui peut être convertie en diamètre d'accès grâce à l'équation (3.22) de Young-Laplace. La première partie de mesure, réalisée en basse pression, jusqu'à 0,15 MPa, permet d'accéder aux pores dont les seuils d'accès sont compris entre 400 et 10  $\mu\text{m}$ . Autrement dit, les mesures basse pression renseignent sur la macroporosité de l'échantillon.

Une fois la pression 0,15 MPa atteinte, l'ensemble pénétrromètre-échantillon-mercure est pesé, et positionné dans l'unité haute pression dans un bain d'huile qui permet d'appliquer la pression de manière isotrope, pouvant aller jusqu'à 207 MPa. Sous haute pression, le mercure pourra donc pénétrer dans l'échantillon et accéder à des pores dont l'accès est d'environ 0,003  $\mu\text{m}$ . Les mesures haute pression permettent donc de renseigner



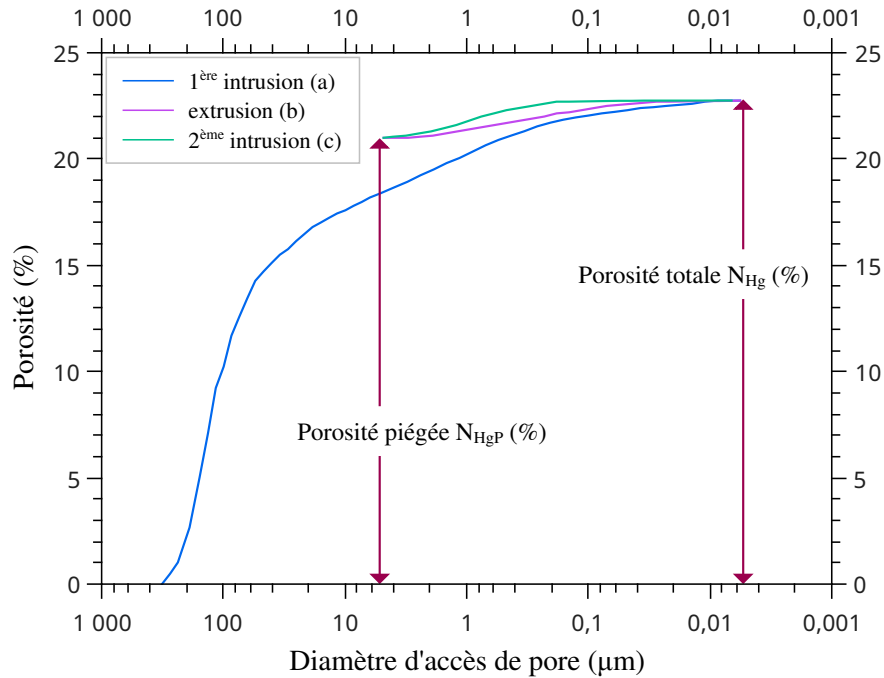
**Figure 3.10** – Cellule de mesure de la porosité par injection de mercure (Rosener, 2007).

sur la microporosité. Le principe de la mesure par capacité est le même qu'en basse pression, la mesure est effectuée après chaque incrément de pression, une fois l'équilibre atteint. Ce temps d'équilibre est défini par l'expérimentateur et représente le temps minimum pendant lequel la pression doit rester stable avant de passer à l'incrément suivant.

Dans la seconde partie de la mesure, la pression est générée mécaniquement, via un système de vérin hydraulique. Il est donc également possible de réduire cette pression en cours de mesure (min. 0,1 MPa) pour observer le retrait du mercure (Rosener, 2007).

Dans certaines conditions géométriques, un phénomène de piégeage du mercure peut être observé. En effet, d'après Wardlaw (1976), si le rapport entre le diamètre moyen d'un pore et son seuil d'accès est supérieur à 7, le mercure reste piégé dans le pore lors du retrait. Il est donc possible de discerner la porosité libre de la porosité piégée. Pour ce faire, on procède en trois étapes :

- la première étape correspond au premier drainage de mercure (Fig. 3.11a). L'injection de mercure se fait comme décrite précédemment, et pour un seuil d'accès donné, la porosité libre et la porosité piégée sont envahies, sans distinction particulière.
- la seconde étape correspond au retrait du mercure (Fig. 3.11b). Une fois la pression maximum atteinte (207 MPa), elle est abaissée à 0,1 MPa et le mercure liquide quitte le réseau poreux. L'espace poreux ainsi libéré représente la porosité libre. Le volume du mercure qui n'a pas été évacuée, à la fin de cette phase, définit la porosité piégée.
- la troisième étape correspond au second drainage de mercure (Fig. 3.11c). Cette fois-ci, seuls les volumes injectés dans la porosité libre sont mesurés, la porosité piégée contenant déjà du mercure. Pendant cette phase, on observe un phénomène d'hystérésis par rapport à l'imbibition (Fig. 3.11) : pour un pore de taille donnée, la pénétration du mercure se fait pour une pression supérieure à la pression de retrait. Ce phénomène est dû à une variation de l'angle de contact du mercure entre l'injection et la désorption (Lowell et Shields, 1984).



**Figure 3.11** – Exemple de courbe de porosimétrie au mercure (grès à Meules) : (a) première injection de mercure (b) retrait du mercure (c) seconde injection de mercure;  $N_{Hg}$  porosité totale,  $N_{HgP}$  porosité piégée au mercure.

La répartition des volumes injectés en porosité libre et en porosité piégée est directement liée à la géométrie du réseau poreux et permet d'évaluer son hétérogénéité.

### Variation de l'angle de contact

Un autre paramètre important de la mesure est l'angle de contact entre le mercure et le matériau. Suivant la nature du matériau étudié, la géométrie du réseau poreux, et selon les conditions de pression appliquées au système, cet angle peut varier de  $95^\circ$  à  $175^\circ$  (Morrow and McCaffrey, 1978 ; Good and Mikhail, 1981). Dans le cadre de cette étude, la valeur de  $130^\circ$  a été retenue pour l'angle de contact lors de l'injection et du retrait de mercure, ce qui est typique pour la plupart des solides (Good et Mikhail, 1981). L'effet de la présence de sel dans les échantillons altérés a été négligé, bien que les angles de contact mercure-sel et mercure-pierre soient certainement différents (Ruiz-Agudo et al., 2007).

### Surface spécifique

La surface spécifique d'un matériau est définie comme la somme de sa surface externe et de sa surface interne (surface du réseau poreux). Elle représente la surface susceptible de fixer des molécules par adsorption, mais également de permettre une interaction entre le matériau et les fluides présents dans le réseau poreux (Brunauer et al., 1938).

Lors d'un essai, le logiciel de traitement des données de porosimétrie au mercure calcule

la surface spécifique du matériau testé. Ce calcul est fondé sur le travail développé par la pression capillaire qui est proportionnelle à l'étendue de la surface de contact (Hammecker, 1993; Rémy, 1993). L'énergie ou le travail  $\delta W$  développé pour contrebalancer la pression capillaire lors de l'injection de mercure dans un corps poreux peut s'écrire :

$$\delta W = -\gamma \cos \alpha . dS_{Hg} \quad (3.25)$$

$\gamma$  : tension interfaciale entre le mercure et sa vapeur ;

$\alpha$  : angle de contact entre le mercure et le solide ;

$dS_{Hg}$  : incrément de surface couvert par le mercure lors de son introduction.

Le travail nécessaire à l'injection de mercure peut également s'écrire :

$$\delta W = PdV \quad (3.26)$$

En combinant les deux équations (3.25) et (3.26), il vient :

$$dS_{Hg} = -\frac{PdV}{\gamma \cos \alpha} \quad (3.27)$$

En intégrant l'équation (3.27) sur tout l'ensemble du volume poreux, on obtient toute la surface  $S_{Hg}$  couverte par le mercure lors de la mesure porosimétrique :

$$S_{Hg} = -\frac{1}{\gamma \cos \alpha} \int_0^V PdV \quad (3.28)$$

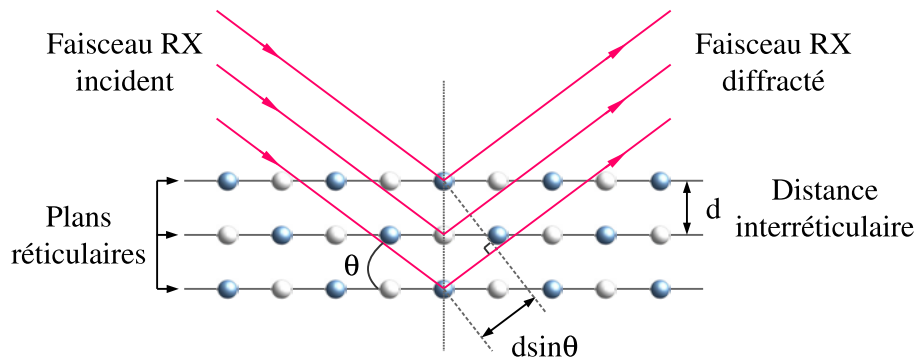
D'un point de vue appliqué, la détermination de la surface  $S_{Hg}$  revient à calculer l'aire délimitée par la courbe d'injection de mercure.

## 3.5 Diffractionométrie de Rayons X

La diffractionométrie de rayons X<sup>1</sup> est une méthode d'analyse physico-chimique largement utilisée pour identifier qualitativement les minéraux constitutifs d'un matériau. Son principe consiste à bombarder un échantillon avec des rayons X monochromatiques, et à mesurer l'intensité des rayons X diffractés selon l'orientation dans l'espace (Fig. 3.12). En effet, le réseau d'un cristal est une distribution régulière en trois dimensions des atomes dans l'espace. Ils sont arrangés pour former une série de plans réticulaires parallèles et équidistants, séparés par une distance  $d$ , qui varie selon la nature du matériau.

---

1. Étant donné que la longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques (quelques angström), ils peuvent être utilisés pour explorer la structure des cristaux.



**Figure 3.12** – Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires;  $\theta$  est l'angle de Bragg.

L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. Ce phénomène de diffusion conduit à des ondes d'amplitude très faibles dans le cas d'un atome. En revanche, la diffusion par un réseau cristallin (ensemble de plans atomiques) entraîne l'interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Ces ondes, dites diffractées, dépendent de la structure atomique du matériau.

La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction, à savoir : deux rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus au sein du cristal est égale à  $n$  fois ( $n =$  nombre entier) leur longueur d'onde :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.29)$$

avec :

$n$  = ordre de diffraction (nombre entier) ;

$\lambda$  = longueur d'onde des rayons X ;

$\theta$  = angle d'incidence ou demi-angle de déviation ;

$d$  = distance interréticulaire séparant deux plans cristallographiques de même famille (h,k,l).

En changeant l'angle  $\theta$ , la condition de la loi de Bragg est satisfaite pour différentes distances  $d$ . En enregistrant les intensités  $I$  des rayons X diffractés en fonction des angles de déviation  $2\theta$  du faisceau, on obtient une succession de « pics » correspondant à des angles précis. La courbe ainsi obtenue est appelée : diffractogramme. Celui-ci est formé par l'addition des diagrammes individuels car il peut présenter un mélange de différentes phases.

L'angle  $2\theta$  pour chaque pic de diffraction peut être converti en distance interréticulaire  $d$ , en utilisant la formule de Bragg (Éq. 3.29).

Les positions des pics de diffraction permettent l'identification des phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé. On peut associer à chaque pic de diffraction une famille de plans réticulaires avec les indices de Miller (h,k,l) qui lui correspondent.

### Mode opératoire

En théorie, nous devons réorienter le cristal de telle façon à ce que d'autres plans réticulaires soient exposés, et nous mesurerons à chaque fois la distance  $d$  entre ces plans, et ce n'est qu'en déterminant le plus grand nombre possible de distances inter-réticulaires dans le cristal que nous pourrions déterminer la structure interne du cristal et les dimensions de la maille élémentaire.

En pratique, on perdrait beaucoup de temps en utilisant cette méthode. Pour contourner cet inconvénient, on utilise une méthode plus rapide et plus efficace : c'est la méthode des poudres. Dans cette méthode, le minéral est pulvérisé en une poudre possédant une granulométrie fine. Dans la poudre, comme les grains sont petits, toutes les orientations sont statistiquement réalisées, de sorte que, pour chacune des familles de plans réticulaires, il se trouve un grand nombre de grains disposés suivant un angle  $\theta$  qui satisfait la loi de Bragg.

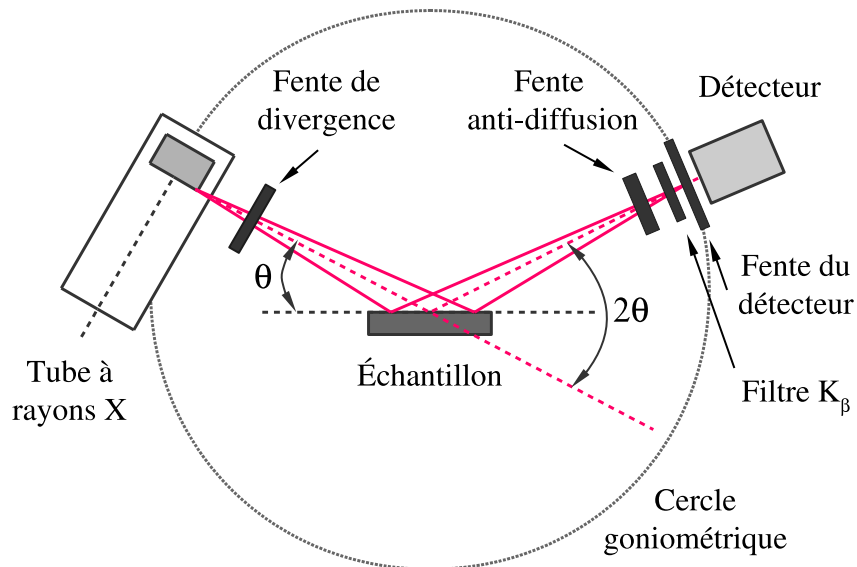
### Dispositif expérimental

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Philips AP1700. Il comprend un tube à rayons X avec anti-cathode en cuivre. Un échantillon en poudre est placé sur une lame de verre en position d'être irradié par un faisceau de rayons X issu du tube. Pour détecter les rayons X diffractés, un détecteur électronique est placé du côté opposé de l'échantillon par rapport au tube (Fig. 3.13).

L'instrument utilisé pour faire tourner le tube à rayons X et le détecteur est un goniomètre. Le goniomètre mesure avec précision l'angle de diffraction  $\theta$  et envoie l'information à l'ordinateur pendant que le détecteur mesure l'intensité des rayons X diffractés de l'échantillon et envoie à son tour ces informations à l'ordinateur.

Les mesures ont été réalisées sur des préparations en poudre désorientée de granulométrie inférieure à deux micron pour avoir la composition des minéraux argileux. Les conditions d'analyse sont les suivantes :

- tension : 40 kV ;
- intensité du courant : 20 mA ;
- angle de balayage : variant de 3 à 65° ;
- vitesse de rotation du goniomètre (détecteur) : 0,020 deg/s ;
- anticathode de cuivre de longueur d'onde caractéristique :  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ .



**Figure 3.13** – Schéma représentatif d'un diffractomètre.

Le dépouillement des diffractogrammes s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM (*American Society for Testing Materials*), faisant correspondre les distances interréticulaires  $d$  aux angles  $2\theta$  enregistrés. L'identification des composés cristallins est réalisée en comparant le diffractogramme obtenu avec la base de données PDF (*Powder Diffraction File*). Elle est mise à jour annuellement et distribuée par ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). Chacune des milliers de fiches actuellement enregistrées contient au moins l'ensemble des couples  $(d, I)$  pour chaque pic connu. Elles nous renseignent aussi souvent sur la structure du matériau, les conditions opératoires, les plans réticulaires  $(h,k,l)$ , etc.

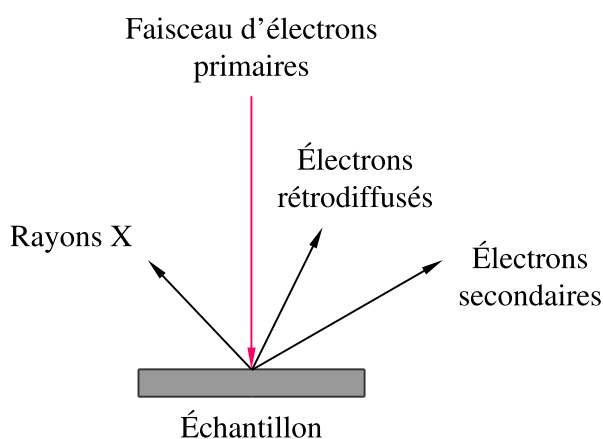
### 3.6 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est un outil fondamental pour accéder aux caractéristiques morphologiques et granulométriques des échantillons étudiés et à leur composition chimique élémentaire. Il permet d'observer plus finement l'état de surface des matériaux et rendre compte des précipités grossiers présents dans les divers matériaux. Cette technique d'observation permet donc une approche complémentaire de la diffraction des rayons X, tant du point de vue minéralogique que du point de vue structural. Le principe de cette technique repose sur le phénomène d'interaction électron-matière. En effet, l'imagerie MEB consiste à composer une image de surface à partir des électrons secondaires éjectés du matériau sous l'effet du faisceau primaire. L'énergie de ces électrons dépend directement de l'énergie des électrons primaires et du numéro atomique de l'élément qui interagit avec le faisceau primaire.



## Dispositif expérimental

Des fragments d'échantillons sains ou contaminés expérimentalement par le chlorure de sodium ont été observés, après une étape de métallisation, en utilisant le MEB « TESCAN VÉGA » couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). Ce microscope est équipé d'un canon à électrons à filament de tungstène. Il possède deux types de détecteurs pour l'imagerie. Un détecteur à électrons secondaires (SE) permettant d'observer la topographie de surface, alors qu'un détecteur à électrons rétrodiffusés (BSE) permettant d'obtenir une image en contraste chimique (Fig. 3.14). Ainsi, l'observation de "cassures fraîches" d'une roche donne une vision tridimensionnelle de l'arrangement des minéraux et du volume poreux. La gamme de grandissement de l'appareil s'étend d'environ 10 à  $10^6$  fois. Cet appareil permet aussi de faire des analyses chimiques élémentaires in-situ non destructives des diverses phases présentes à la surface du matériau. Elles sont effectuées à partir de l'énergie des photons X émis par excitation du matériau par le faisceau d'électrons (analyse EDS). Le microscope dispose également d'une caméra pour l'analyse cristallographique par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD, *Electron BackScattered Diffraction*) associée à un détecteur d'électrons diffusés "vers l'avant" (FSD), sensible à l'orientation cristalline et la topographie. L'appareil peut indifféremment fonctionner en mode vide poussé ( $< 10^{-2}$  Pa) ou en vide partiel (0–500 Pa). Le microscope est environnée de divers accessoires indispensables aux réglages de la machine et à la préparation des échantillons (métalliseurs, polisseuse, étalons).



**Figure 3.14** – Illustration de certaines radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet par le MEB.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné une description des méthodes analytiques utilisées et des dispositifs expérimentaux mis en œuvre pour cette étude. Les méthodes analytiques choisies ont été, pour la plupart d'entre elles, optimisées au laboratoire de l'Institut de Physique du Globe de Strasbourg (France). Les dispositifs expérimentaux, quant à eux, ont été conçus afin de se rapprocher des conditions réelles d'expérimentation. Le rappel de certains détails des techniques de mesures a été nécessaire dans ce chapitre afin de mieux comprendre les propriétés de transfert dans les matériaux poreux et par conséquent le mécanisme d'altérations de ces derniers.

# 4

## Calcarénite saine, caractérisation pétrophysique, minéralogique et structurale

### Sommaire

Introduction . . . . .	121
4.1 Analyse par diffraction des rayons X . . . . .	121
4.2 Observations au MEB . . . . .	123
4.3 Porosimétrie au mercure . . . . .	124
4.4 Cinétique d'imbibition capillaire . . . . .	131
4.5 Perméabilité . . . . .	132
4.6 Conductivité thermique . . . . .	137
Conclusion . . . . .	138



## Introduction

DANS ce chapitre, nous présentons les résultats de l'étude des propriétés pétrographiques, minéralogiques et structurales que nous avons menée sur la pierre calcarénite. Nous avons choisi de travailler sur des échantillons sains prélevés de la carrière d'origine. Des fragments d'échantillons ont alors été étudiés par diffraction des rayons X (DRX) afin d'identifier les minéraux qui entrent dans la composition du matériau. Aussi, les observations par microscope électronique à balayage (MEB) constituent une approche complémentaire de la technique DRX, tant du point de vue minéralogique que du point de vue structural. Pour déterminer la distribution des accès aux pores en fonction de la pression et du volume, nous avons utilisé la méthode d'analyse par injection de mercure.

Nous présentons également dans ce chapitre les résultats pétrographiques concernant la cinétique d'imbibition capillaire, la conductivité thermique ainsi que la perméabilité du matériau. Des essais ont été ainsi effectués sur des éprouvettes prélevées respectivement parallèlement et perpendiculairement aux plans de stratification de la roche.

L'ensemble de ces résultats a été analysé afin de trouver une corrélation entre le réseau de pores et les propriétés de transferts.

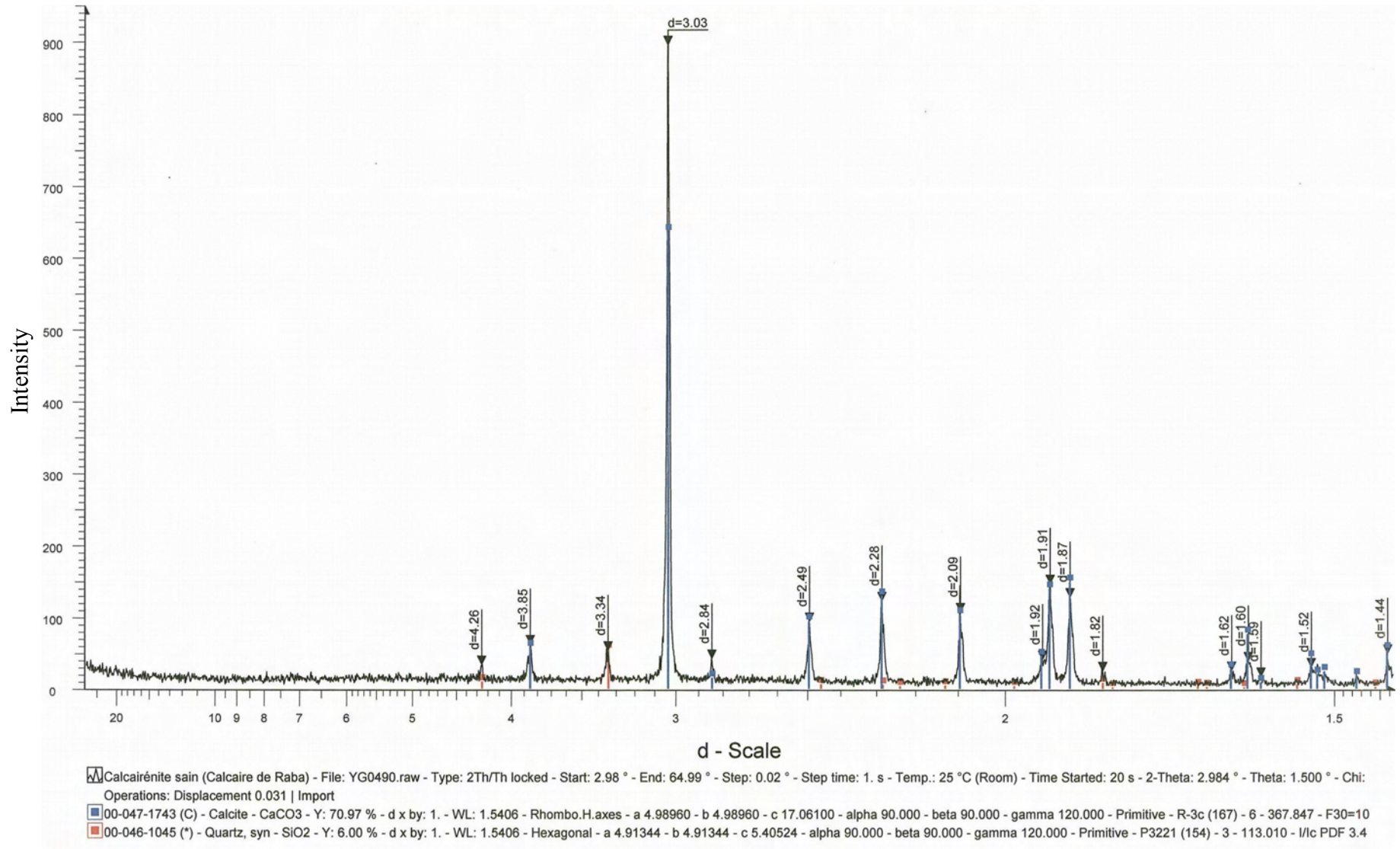
### 4.1 Analyse par diffraction des rayons X

IL ressort du diffractogramme ci-dessus (Fig. 4.1) que les phases minéralogiques principales constituant la structure cristalline de la roche sont comme suit :

- La silice  $\text{SiO}_2$  sous forme de quartz de structure hexagonale (pic principal à  $d_{011} = 3,34 \text{ \AA}$ ) en quantité minoritaire (6%) ;
- La calcite  $\text{CaCO}_3$  en quantité majoritaire (70,97%) de structure rhomboédrique (pic principal à  $d_{104} = 3,03 \text{ \AA}$ ). Cette phase est caractérisée par un réseau de cristaux rhomboédres imbriqués étroitement dans la matrice de la pierre.
- L'absence de minéraux argileux dans l'échantillon. Néanmoins, des analyses par ICP-AES et XRF, d'un échantillon sain de calcarénite décèle la présence de minéraux argileux en quantité négligeable (Samaouali, 2011).

Les positions des pics de ces minéraux sont en bon accord avec les résultats trouvés par Zaouia (2005), Samaouali (2011) et El Rhaffary (2016).

Une analyse minéralogique par DRX menée par samaouali (2011) sur un échantillon sain de calcarénite prélevé de la carrière de Rabat révèle la présence d'une autre phase, la dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  sous forme de trace (0,002%).



**Figure 4.1** – Diffractogramme obtenu sur une poudre de calcarénite saine (issue de la carrière) (Hraitia et al., 2014).

## 4.2 Observations au MEB

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) montrent que la microstructure de la pierre calcarénite comporte deux familles de grains de calcite (Fig. 4.3) (Hraita et al., 2014). La première famille correspond à des grains primaires ( $\alpha$ ) (Fig. 4.3b) anguleux de tailles plurimétriques pouvant atteindre quelques centaines de microns. Leur agencement peu compact engendre des espaces vides ( $\delta$ ) (Fig. 4.3a) induisant une porosité importante de forme relativement allongée. La deuxième famille est constituée de grains secondaires de formes rhomboédriques ( $\beta$ ) (Fig. 4.3c, d) et de tailles micrométriques (entre 5 et 50  $\mu\text{m}$ ) formant un ciment. Ces grains de sparite sont précipités entre les grains primaires et diminuent la taille des accès aux macropores en favorisant leur piégeage (Hraita et al., 2014). On observe également la présence d'un enrobage de calcite micritique ( $\gamma$ ) (Fig. 4.3d) qui se compose de cristaux très fins (inférieur à 4  $\mu\text{m}$ ). Ces agrégats forment une couche d'environ 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur qui peut colmater les grains secondaires en constituant la microporosité du matériau et favorisant aussi le piégeage des macropores. Ainsi, la structure de la roche calcarénite peut être comparée à un assemblage de grains micritiques, et d'éléments détritiques par un ciment sparitique. L'empilement inhomogène de ces grains favorise des espaces inter-granulaires présentant des irrégularités de taille et de forme et communiquant par des connexions plus ou moins larges.

La microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) d'un échantillon sain (Fig. 4.2), révèle que la composition chimique de la pierre calcarénite présente de fortes teneurs en Oxygène (44.21%), Calcium (39.43%), Carbone (14.16%), et de faibles teneurs

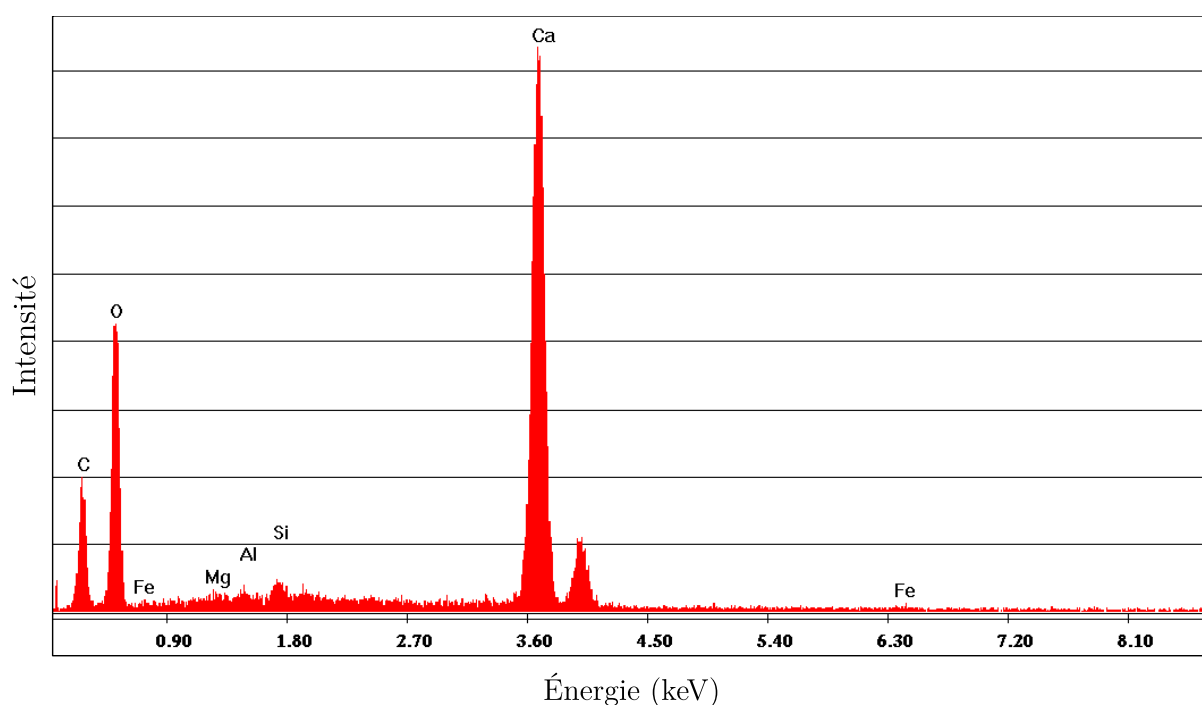
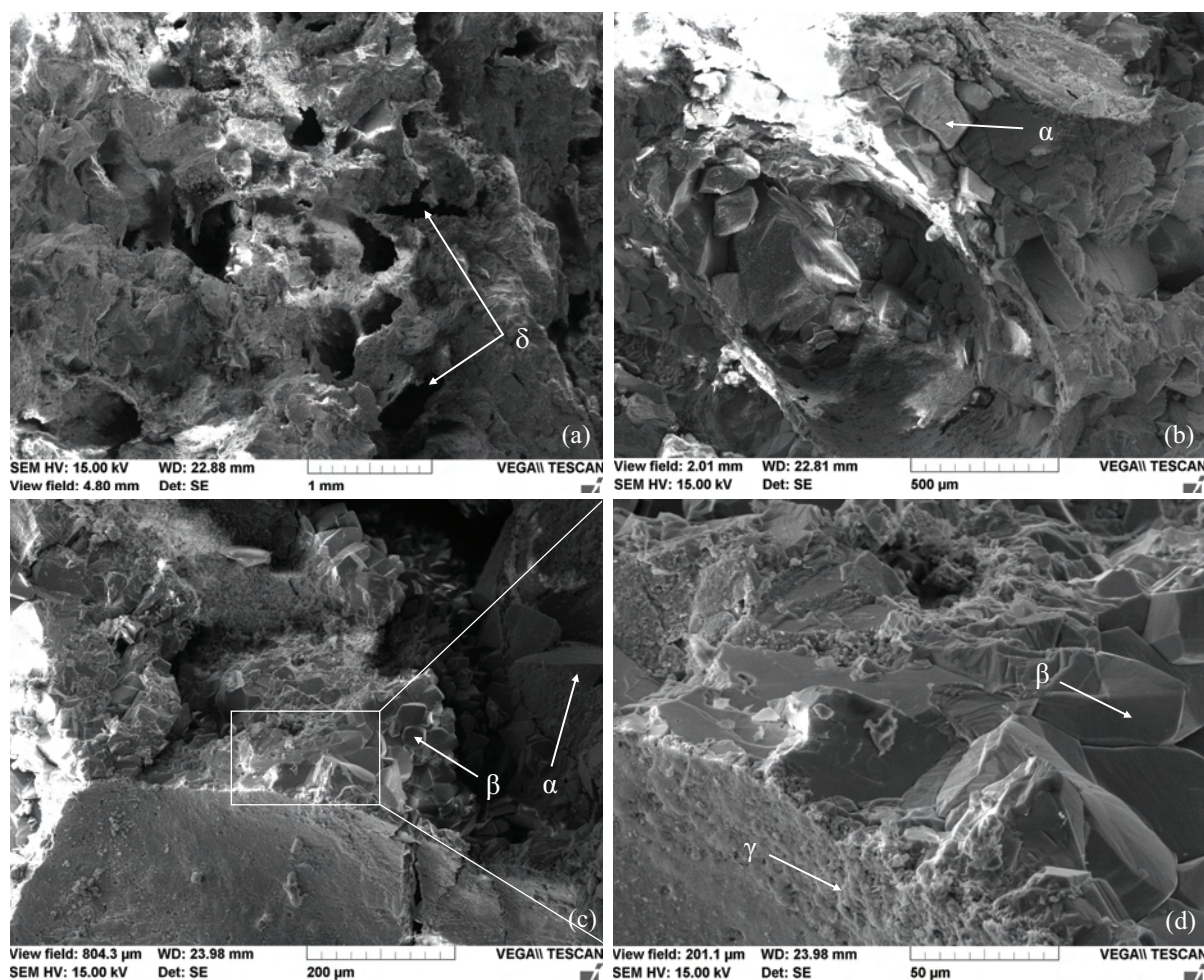


Figure 4.2 – Résultat de la microanalyse X (EDX) sur un fragment sain de calcarénite.



**Figure 4.3** – Images prises au MEB sur des fragments de la roche calcarénite à différentes échelles : (a) : x20 ; (b) : x40 ; (c) : x100 ; (d) : x400. ( $\alpha$ ) grains primaires de calcite, ( $\beta$ ) grains secondaires de calcite, ( $\gamma$ ) calcite micritique et ( $\delta$ ) espaces vides (Hraitia et al., 2014).

en Fer (0.86%) et en Silicium (0.72%). Néanmoins, d'autres éléments ont été détectés avec de faibles proportions comme l'Aluminium (0.2%) et le magnésium (0.42%). Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par Samaouali et al. (2010) et El Rhaffari (2016).

### 4.3 Porosimétrie au mercure

L'analyse par porosimétrie au mercure a été effectuée sur quatre échantillons cylindrique non orientés de dimensions connues (15 mm de diamètre et 20 mm de longueur). Ces échantillons sont prélevés selon deux directions différentes EX et EZ afin d'être représentatif du bloc entier. EX1 et EX2 sont deux échantillons sélectionnés suivant le plan de stratification et prélevés de la même zone que celle des éprouvettes de la série 1, EZ1 et EZ2 sont deux échantillons pris perpendiculairement à ce plan, dans la même zone que celle des éprouvettes de la série 2.



Échantillon	EX1	EX2	EZ1	EZ2
Porosité totale $N_{Hg}$ (%)	29,61	24,48	27,90	22,44
Porosité piégée $N_{HgP}$ (%)	28,90	23,27	27,36	22,02
Porosité libre $N_{HgL}$ (%)	0,71	1,21	0,54	0,42
Microporosité (%)	6,56	4,75	5,28	5,35
Macroporosité (%)	23,05	19,73	22,62	17,09
Pourcentage de la macroporosité (%)	77,84	80,6	81,08	76,16
Densité apparente ( $g.cm^{-3}$ )	2,67	2,63	2,80	2,45
Diamètre d'accès seuil $D_a$ ( $\mu m$ )	156,79	156,86	156,69	156,67
Diamètre moyen des pores ( $\mu m$ )	3,078	2,404	1,985	1,530
Surface spécifique ( $m^2.g^{-1}$ )	0,2047	0,2054	0,2780	0,3090
Coefficient de dispersion ( $C_d$ )	1,80	1,45	1,30	1,74

**Tableau 4.1** – Résultats de mesures par la technique de la porosimétrie au mercure (Hrait et al., 2014).

L'espace poral d'un matériau correspond au domaine occupé par le vide. Il est représenté par la porosité totale qui est le rapport entre le volume des vides et le volume total de la roche, et par la distribution en taille de pores pouvant être explorée par la porosimétrie au mercure (Beck, 2006). On distingue classiquement deux types de porosité : la porosité fermée (résiduelle) qui n'est pas accessible aux fluides, mais elle joue un rôle important vis-à-vis des propriétés mécaniques et thermiques, elle est souvent négligeable surtout dans les pierres sédimentaires, et la porosité ouverte (connectée) qui joue un rôle important dans les processus de transport de fluides et conditionne la durabilité du matériau. Cette dernière se décompose elle-même en deux parties : la porosité de fractures et la porosité matricielle. La première peut être considérée comme une porosité à deux dimensions car elle est constituée principalement de fissures et de canaux de dissolution (Fronteau, 2000). Ce type de porosité est rarement initial, car elle résulte souvent de l'altération de la roche. La porosité matricielle résulte des vides générés par l'agencement des particules solides. Les résultats (Tab. 4.1) montrent que la porosité totale de la pierre calcarénite varie entre 22,44% pour l'échantillon EZ2 et 29,61% pour l'échantillon EX1. Cette porosité assez forte, typique de la roche calcarénite, correspond à une densité apparente assez faible comprise entre 2,45  $g.ml^{-1}$  pour l'échantillon EZ2 et 2,8  $g.ml^{-1}$  pour EZ1. Ces valeurs témoignent une hétérogénéité importante du matériau étudié.

Les pores peuvent être de forme et de taille très variées, de l'ordre du nanomètre jusqu'au centimètre. Les classifications de la porosité en fonction de la taille des pores sont très nombreuses et souvent arbitraires car les seuils de coupures entre les domaines dits microporeux et macroporeux varient selon les auteurs et selon les méthodes utilisées pour l'investigation du milieu poreux. La complexité des structures de pores nécessite de se donner une convention pour classer les différents domaines poreux, car les pores n'interviennent pas de la même manière dans les phénomènes de transport. Cardell et

al. (2003) a proposé de définir les intervalles de porosité selon les forces influençant le mouvement des fluides à travers le milieu poreux :

- l'infraporosité quand la taille du pore est inférieure à  $0,01\ \mu\text{m}$  où les mouvements du fluide sont causés par les forces d'adsorption ;
- la supraporosité quand la taille du pore est supérieure à  $2500\ \mu\text{m}$  où la mobilité du fluide est gouverné par les forces gravitationnelles ;
- la porosité capillaire entre  $0,01$  et  $2500\ \mu\text{m}$  où les mouvements de l'eau sont dus aux forces capillaires (Beck, 2006). Dans ce dernier intervalle dans lequel se situent les distributions porales de la plupart des pierres sédimentaires, on peut distinguer trois catégories : la microporosité, la mésoporosité et la macroporosité.

Traditionnellement, les géologues (Goni et al., 1968 ; Dessandier, 1995 ; Zinszner et Pellerin, 2007) admettent la valeur de  $7,5\ \mu\text{m}$  pour rayon de pore comme limite inférieure de la macroporosité, c'est-à-dire le volume poreux accessible en porosimétrie au mercure par des accès aux macropores de  $15\ \mu\text{m}$  de diamètre à la pression atmosphérique (1 bar). Cette classification ne fait pas l'unanimité (Colas, 2011) .

La mesure, basse pression, renseigne sur la valeur de la macroporosité. Les résultats présentés au [Tableau 4.1](#) montrent que la porosité de la pierre calcarénite est essentiellement du type macroporeux. Effectivement, la macroposité varie entre 17,09% pour l'échantillon EZ2 et 23,05% pour l'échantillon EX1. Elle représente 76,16% de la porosité totale pour l'échantillon EZ2 et 77,84% pour l'échantillon EX1. Bien que l'échantillon EX1 possède la valeur la plus élevée de la porosité et de la macroporosité, EZ1 et EX2 restent les échantillons les plus macroporeux parmi les autres, car leur macroporosité représente respectivement 81,08% et 80,6% de la porosité totale. La présence de grains anguleux de grandes tailles dans la matrice solide semble être à l'origine de cette macroporosité. Samaouali et al. (2008) ont montré que la taille des cristaux de calcite et de quartz que renferme la calcarénite à l'état sain est comprise entre 5 et  $54\ \mu\text{m}$  avec une taille moyenne de  $22\ \mu\text{m}$  et un écart type de  $5\ \mu\text{m}$ . La porosimétrie au mercure permet ainsi de quantifier les observations faites au MEB ([Fig. 4.3](#)).

La distribution porale de la calcarénite apparaît assez étendue mais à forte dominance macroporeuse. Il existe aussi une très faible proportion d'infraporosité (inférieure à 1% du volume poral) générée par la rugosité de surface de certains minéraux et par les cristaux les plus fins. Cette classe de porosité peut vraisemblablement être négligée. On note également l'absence totale de la supraporosité dans la pierre calcarénité, la valeur la plus élevée du rayon de pore est comprise entre  $316,04\ \mu\text{m}$  pour EZ1 et  $364,16\ \mu\text{m}$  pour EX1, elle est nettement inférieure à  $2500\ \mu\text{m}$ . Néanmoins, les distributions porales diffèrent au niveau de la mésoporosité où l'on constate une proportion importante du volume poreux accessible par des pores de diamètre d'accès compris entre  $0,1$  et  $10\ \mu\text{m}$ .

Cette technique permet aussi de mesurer la surface spécifique qui correspond à la somme des surfaces développées par les particules formant le squelette du milieu poreux (et

donc la surface des parois des pores). Cette dernière représente donc la surface susceptible de fixer des molécules par adsorption et varie essentiellement selon la taille des pores et l'importance de la fraction argileuse. C'est au niveau de cette surface que se réalisent les échanges de chaleur entre roche et fluide (Rosener, 2007). D'un point de vue appliqué, la détermination de la surface revient à calculer l'aire délimitée au-dessus de la courbe d'injection de mercure. La surface spécifique déterminée par cette méthode ne peut pas être considérée comme une valeur absolue ; elle est généralement inférieure à la surface spécifique mesurée par la méthode BET. Sa valeur (Tab. 4.1), inversement proportionnelle à celle du diamètre moyen des pores, est relativement faible (de l'ordre de  $0,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour EX1 et EX2 et  $0,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour EZ1 et EZ2). A titre comparatif, la surface spécifique de la Montmorillonite (une argile gonflante) est de l'ordre de  $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , celle de la biotite (micas noir) est de l'ordre de  $4,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et celle d'une poudre de verre est de  $0,3$  à  $0,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Fripiat et al., 1971), celle du Grès de Fontainebleau est de moins de  $0,02 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et d'environ  $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour la micrite (Rousset Tournier, 2001). La faible valeur de la surface spécifique développée par ce matériau s'explique aisément par l'absence de minéraux à grande surface spécifique comme le cas des argiles.

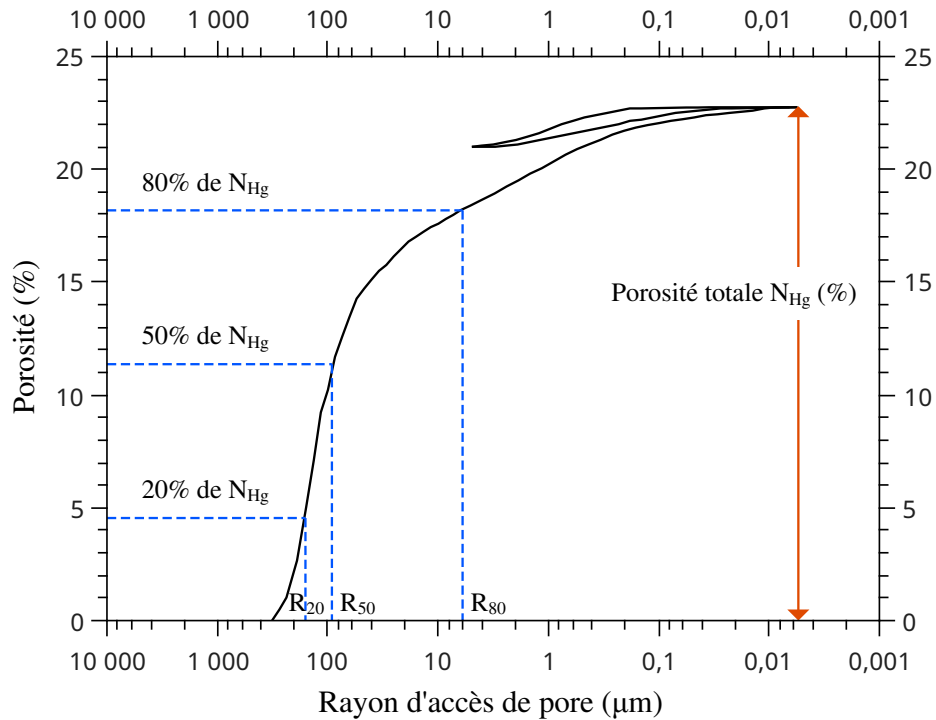
Les courbes d'injection de mercure peuvent avoir diverses formes selon la structure porale de la roche. Elles peuvent comporter, par exemple, plusieurs points d'inflexion témoignant d'un réseau poreux multimodal où plusieurs familles d'accès aux pores coexistent. L'étalement du spectre porosimétrique ou modalité du réseau poreux est caractérisé par le coefficient de dispersion des tailles d'accès aux pores,  $C_d$ , qui s'exprime par un rapport de pressions d'injection (Éq. 4.1) (Wardlaw et al., 1988 ; Géraud, 1991 ; Rémy, 1993) :

$$C_d = \frac{P_{80} - P_{20}}{P_{50}} = \frac{R_{80} - R_{20}}{R_{50}} \quad (4.1)$$

où  $P_{80}$ ,  $P_{50}$  et  $P_{20}$  sont les pressions d'injection de mercure correspondant respectivement à l'envahissement de 80, 50 et 20% du milieu poreux. Ceci peut être ramené au rapport des rayons d'accès  $R_{80}$ ,  $R_{50}$  et  $R_{20}$  correspondants (Fig. 4.4).

Pour les valeurs de  $C_d < 1$ , les accès aux pores sont peu dispersés et la distribution est resserrée autour d'une valeur de rayon d'accès aux pores. Ainsi, soit le réseau est unimodal strict ne présentant qu'une seule taille de pore, soit la distribution porale du réseau est large mais répartie aléatoirement.

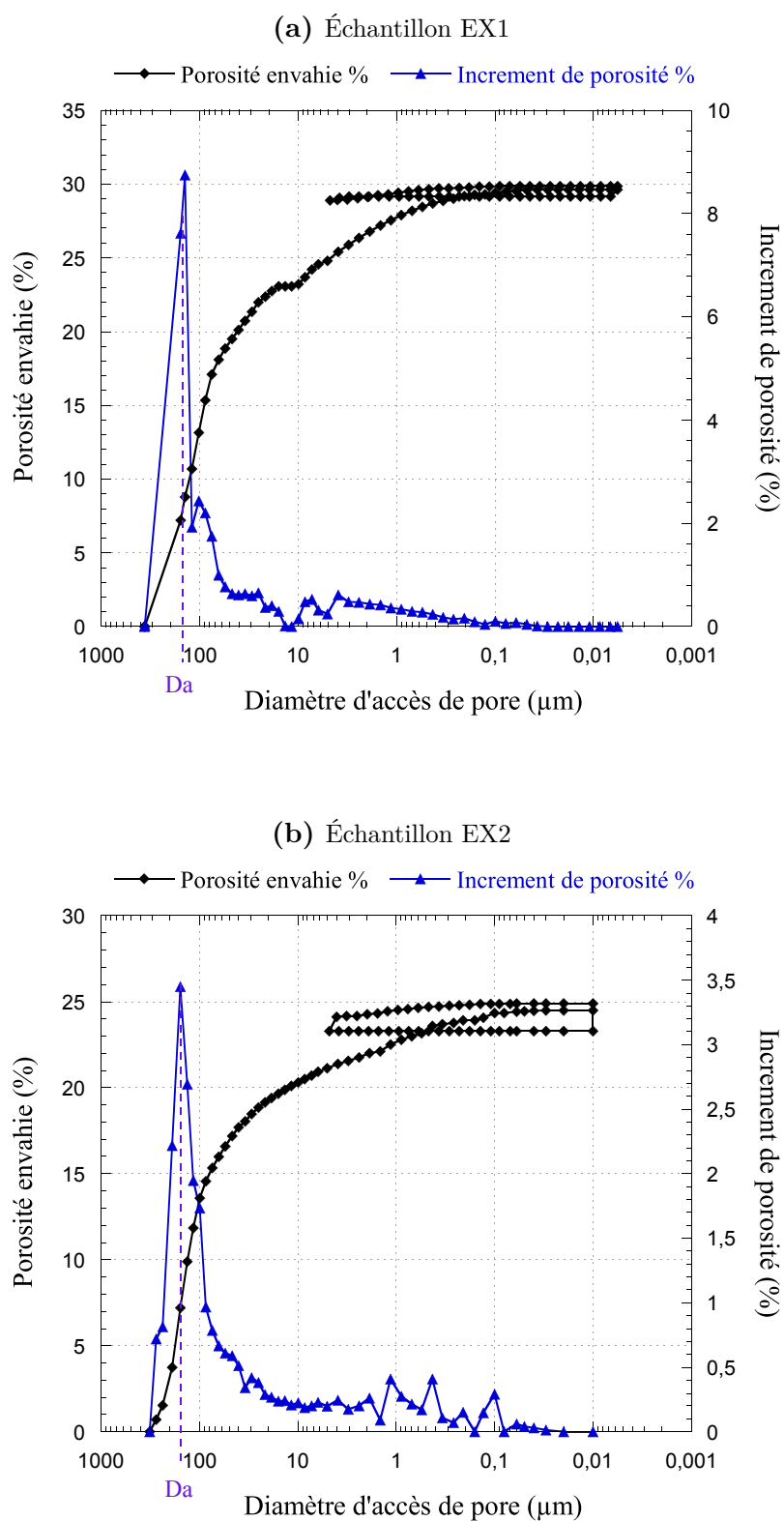
Pour les valeurs de  $C_d > 1$ , les accès aux pores sont moyennement dispersés ou très dispersés et la distribution est étalée. On a donc affaire soit à un réseau unimodal à distribution étalée, soit à un réseau multimodal strict ou à distribution étalée. Cette répartition correspond à des milieux où les hétérogénéités dimensionnelles sont considérées comme non aléatoires, et l'arrangement spatial des pores conduit à un milieu compartimenté en domaines de pores d'une taille donnée (Rémy, 1993).



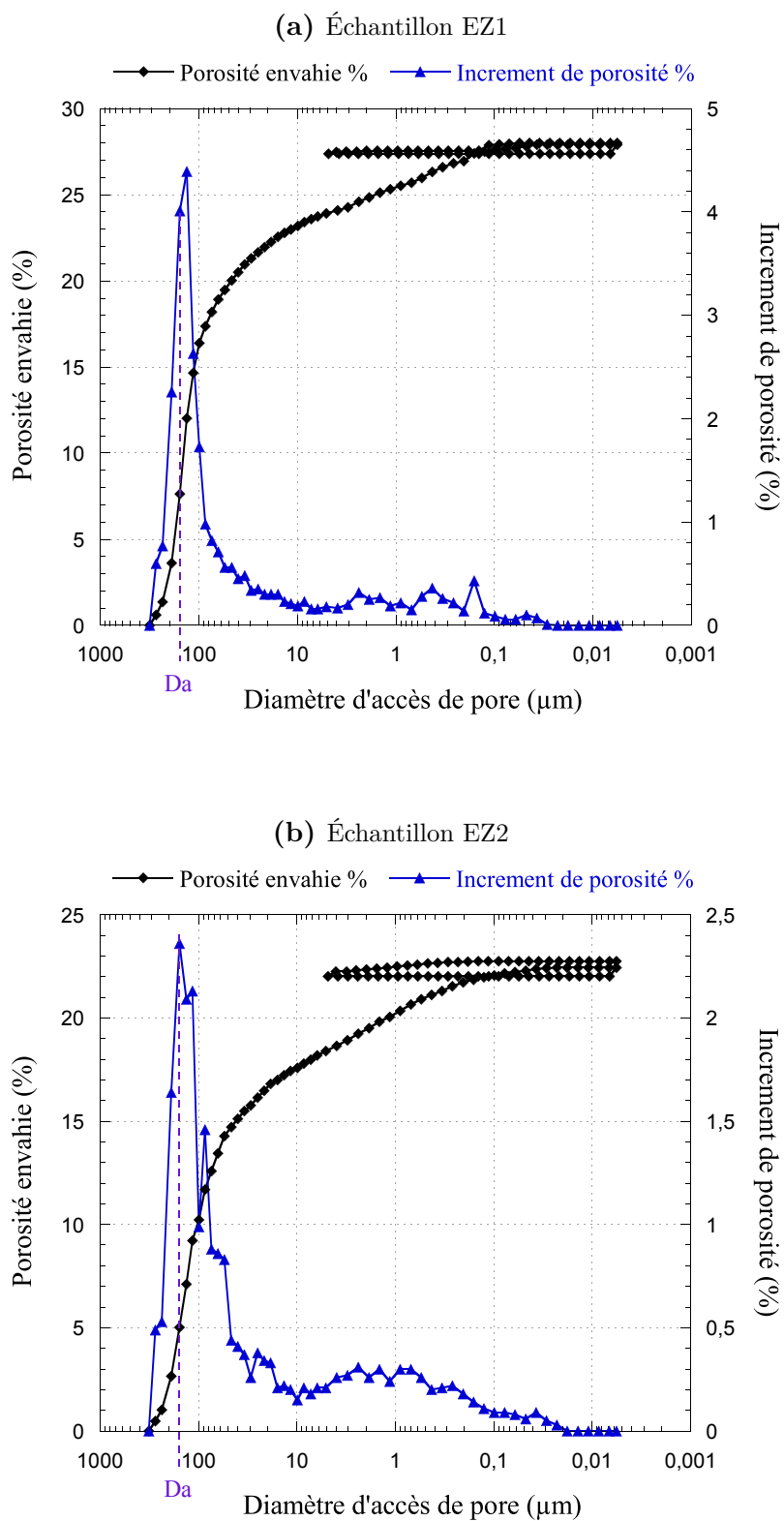
**Figure 4.4** – Détermination du coefficient de dispersion  $C_d$  sur une courbe porosimétrique ( $C_d = (P_{80} - P_{20})/P_{50}$ ).

Les résultats (Tab. 4.1) montrent que la valeur du coefficient de dispersion  $C_d$  diffère d'un échantillon à l'autre, elle varie entre 1,3 pour EZ1 et 1,8 pour EX1. Elle est supérieure à l'unité, ce qui témoigne que les accès aux pores sont moyennement dispersés et la distribution est étalée. D'après les courbes d'injection de mercure (Figs. 4.5 et 4.6), la répartition des volumes poreux est en générale unimodale caractérisée par une seule famille de pores dominante qui se traduit par un seul point d'inflexion sur la courbe d'injection de mercure. Ces résultats sont en bon accord avec celle trouvée par Samaouali (2010). Par ailleurs, El Rhaffari (2016) a trouvé sur des échantillons de calcarénite prélevés de la carrière de Rabat que la répartition des volumes poreux est bimodale où deux familles de pores sont dominantes qui se traduisent par deux points d'inflexion sur la courbe d'injection. Ces résultats montrent que la pierre calcarénite est un matériau qui se caractérise par une hétérogénéité importante tant à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle mégascopique.

En présence d'une roche dont la répartition des volumes poreux est unimodale qui se traduit par un seul point d'inflexion sur la courbe d'injection, il est possible de déterminer graphiquement un diamètre seuil d'accès de pore  $Da$  (p. ex. Fig. 4.5a). Il s'agit du diamètre le plus grand qui, pour un faible incrément de pression de mercure, donne accès au maximum de volume poreux. Ce concept est emprunté à la théorie de la percolation (Dullien, 1992). Le diamètre seuil apparaît sur la première courbe d'injection comme le diamètre correspondant au point d'inflexion de la courbe (Mertz, 1991 ; Rousset Tournier, 2001 ; Thomachot, 2002). Sa valeur est quasiment identique pour les quatre échantillons



**Figure 4.5** – Courbes de porosimétrie au mercure des échantillons EX1 et EX2 représentatifs de la pierre Calcarénite ;  $D_a$  étant le diamètre seuil d'accès aux pores (Hraïta et al., 2014).



**Figure 4.6** – Courbes de porosimétrie au mercure des échantillons EZ1 et EZ2 représentatifs de la pierre Calcarénite ;  $D_a$  étant le diamètre seuil d'accès aux pores (Hraïta et al., 2014).

testés et vaut environ  $156,7 \mu\text{m}$  (Tab. 4.1). L'existence d'un diamètre d'accès aux pores marqué et très bien défini dans la pierre calcarénite peut être assimilé à un seuil de percolation. Plus ce diamètre d'accès est grand, plus la roche est perméable.

Une autre donnée mesurable sur les courbes d'injection de mercure est la porosité piégée  $N_{\text{HgP}}$ . Les valeurs obtenues (Tab. 4.1) montrent à quel point la différence de taille entre les cavités et leurs accès est beaucoup plus importante dans ce matériau. En d'autre terme, les valeurs élevées de la porosité piégée, s'explique aisément aux vues des contrastes plus forts existants entre les rayons des cavités et les rayons des étranglements. En effet, la quasi-totalité du volume de mercure introduit reste piégé lors de l'extrusion :  $N_{\text{HgP}}$  vaut 28,9% pour une porosité totale  $N_{\text{Hg}}$  de 29,61% pour EX1 par exemple, c.à.d. que  $N_{\text{HgP}}$  constitue 97,6% de la porosité totale. Ceci veut dire que le réseau poreux de la pierre calcarénite est beaucoup plus favorable au piégeage du mercure.

## 4.4 Cinétique d'imbibition capillaire

Lors des essais d'imbibition, les échantillons étaient mouillés irrégulièrement, la frange capillaire n'était pas très visible et les mesures de la hauteur de cette dernière ont été difficiles pour les deux séries d'éprouvettes. Ceci rend difficile l'estimation du temps mis pour le mouillage de toute la carotte. Les droites représentatives de la courbe de la frange capillaire sont donc peu précises.

Les courbes d'imbibition capillaire (Figs. 4.7 et 4.8) montrent que plus la porosité est importante (Tab. 4.2), plus la vitesse d'imbibition est élevée. Ces courbes montrent également la présence de deux types de réseaux poreux (unimodal et bimodal), Ce qui explique l'hétérogénéité macroscopique du matériau étudié. La présence d'un réseau bimodal dans les carottes EP1, EP2, EH2 et EH4 montre l'hétérogénéité microscopique du matériau. Les échantillons EP3, EP4, EH1 et EH3 se caractérisent par un réseau unimodal et une porosité à l'eau assez élevée par rapport aux autres carottes (Tab. 4.2). Ce type de réseau se traduit, sur les courbes de prise de poids en eau, par une seule rupture de pente qui correspond à l'arrivée de la frange mouillée au sommet de l'éprouvette. Entre les deux parties linéaires, il existe une zone intermédiaire de forme courbée qui se traduit par la superposition du phénomène d'imbibition et celui de la diffusion de l'air dans l'eau (Thomachot, 2002). L'allure des courbes d'imbibition capillaire se traduit par l'existence d'une famille de pores prédominante bien interconnectée et uniformément répartie dans l'éprouvette (Chabas, 1997 ; Thomachot, 2002).

Le second réseau bimodal dans les carottes EP1, EP2, EH2 et EH4, se traduit sur les courbes d'imbibition capillaire par une (ou plusieurs) rupture de pente obtenue entre la droite de pente  $A_1$  et celle de pente  $A_2$  plus faible. Ceci s'explique par la coexistence au sein de l'échantillon, de deux familles de pores : une qui est bien connectée et saturée en premier et une autre moins bien connectée dont le remplissage s'effectue plus lentement

(Chabas, 1997 ; Thomachot, 2002). La multiplication de ruptures de pente indique une hétérogénéité croissante d’un réseau poreux librement interconnecté. Les carottes EH2 et EH4 possèdent des plans de stratification orientés perpendiculairement à la direction de l’imbibition, on observe ainsi des courbes en escalier marquant des variations locales de la cinétique d’imbibition (Rousset Tournier, 2001). Si l’on compare la courbe de prise de poids en eau à la courbe de migration de la frange capillaire, on remarque que la frange capillaire arrive au sommet de l’échantillon approximativement lors de la seconde rupture de pente de la courbe de prise de poids. Cela s’explique par une répartition hétérogène des deux familles de pores à l’échelle de l’éprouvette (Thomachot, 2002).

Les résultats de la cinétique d’imbibition capillaire sont généralement en accord avec ceux de la porosimétrie au mercure et particulièrement avec ceux du coefficient de dispersion  $C_d$ . Les différences observées entre la porosité à l’eau et la porosité au mercure peuvent s’expliquer par :

- les carottes ne sont pas dégazées préalablement lors de la porosimétrie à l’eau ;
- la durée de 24 heures est insuffisante pour la saturation en eau des carottes ;
- dans la technique de porosimétrie au mercure, l’échantillon a un volume limité qui ne dépasse guère  $11 \text{ cm}^3$  (entre  $1,5$  et  $11 \text{ cm}^3$ ), ce qui pose le problème de sa représentativité vis à vis de la roche (Thomachot, 2002).

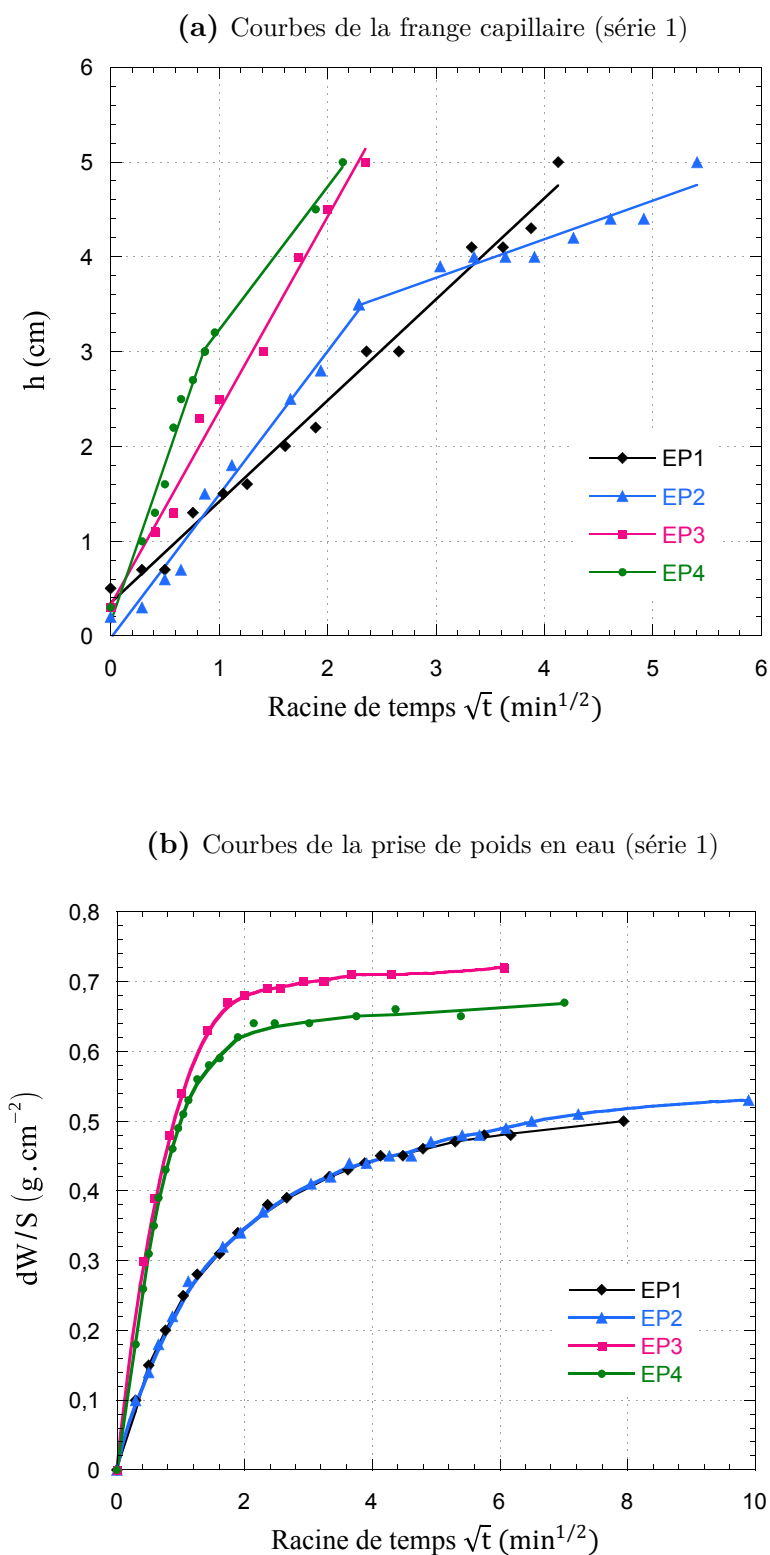
	Carottes \ \ aux strates (série 1)				Carottes $\perp$ aux strates (série 2)			
	EP1	EP2	EP3	EP4	EH1	EH2	EH3	EH4
Porosité à l’eau (24h)	15,98	16,38	18,27	18,86	19,35	16,31	19,29	17,16

**Tableau 4.2** – Porosité à l’eau pendant 24 heures de deux séries d’éprouvettes (Hraïta et al., 2014).

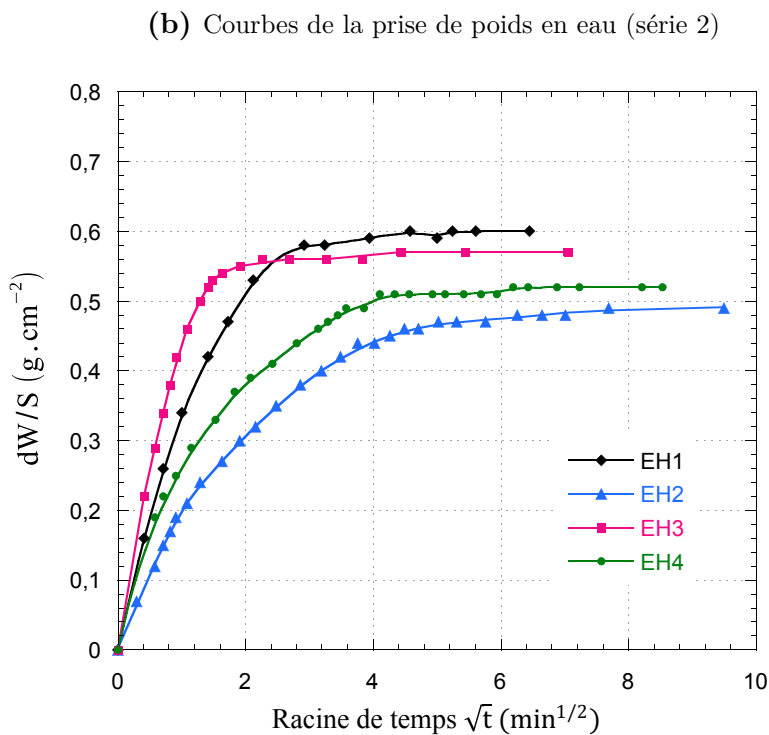
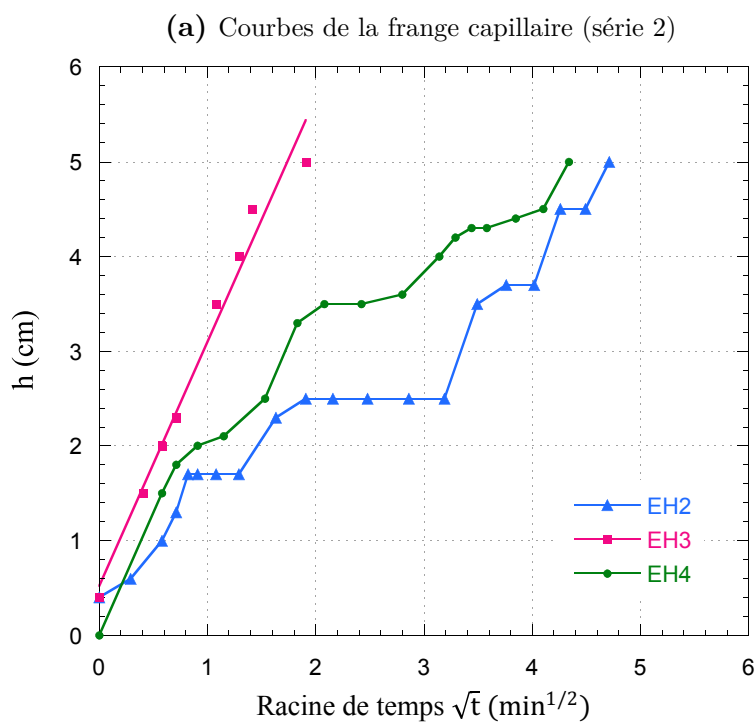
## 4.5 Perméabilité

Les mesures de la perméabilité ont été effectuées sur des éprouvettes parallèles (série 1) ou perpendiculaires (série 2) au litage. Pour chaque échantillon, la valeur considérée pour la perméabilité est la moyenne des valeurs obtenues sur chaque face. Ces valeurs (Tab. 4.3) sont particulièrement importantes et montrent que la pierre calcarénite a une grande aptitude au transfert de fluides. Ceci étant dû généralement à une porosité assez élevée de ce matériau (Benboughaba, 2001). Par ailleurs, la perméabilité d’une roche dépend aussi de ses propriétés texturales intrinsèques comme la taille des pores, la tortuosité et la connectivité de son réseau poreux (Guégen et Palciauskas, 1992 ; Hammecker, 1993). En effet, (Mertz, 1991) a montré que la perméabilité augmente avec l’accroissement du





**Figure 4.7** – Courbes de la cinétique d’imbibition capillaire (a et b) effectuées sur les carottes prélevées parallèlement au plan de stratification (série 1) (Hrait et al., 2014).



**Figure 4.8** – Courbes de la cinétique d’imbibition capillaire (a et b) effectuées sur les carottes prélevées perpendiculairement au plan de stratification (série 2) (Hraïta et al., 2014).

seuil de pore mais sans relation linéaire entre ces deux paramètres. Ce phénomène est du au mode de détermination graphique du seuil de pore et de la singularité du seuil de pore donnant accès à un pourcentage variable de la porosité. Par exemple, si on compare le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol (Tab. 4.4) qui possèdent des porosités totales assez fortes et semblables, alors que leurs seuils de pore sont très différents, la perméabilité va dans le sens d'une macroporosité importante (Beck, 2006). Ceci s'observe également pour les calcaires de Lerouville et de Chassignelle et aussi pour les calcaires de Vassens et de Méry (Tab. 4.4). Cette différence confirme le fait que la perméabilité est davantage corrélée au diamètre seuil d'accès de pore et à la proportion de la macroporosité qu'à la simple valeur de porosité totale (Rémy, 1993 ; Dessandier, 1995). Pourtant, la différence de perméabilité entre les calcaires de Sireuil et de Mériel (Tab. 4.4) montre qu'il est nécessaire de prendre en compte d'autres paramètres autres que la porosité totale et le diamètre d'accès seuil de pore. Par exemple, les Grès Vosgien et à Meules, se caractérisent par des porosités totales et des seuils de pore similaires, ont des perméabilités très contrastés. Ceci étant dû à la différence de taille des particules argileuses qui sont plus ou moins facilement mobilisables pour obstruer certains pores et ainsi diminuer la connectivité du réseau poreux (Thomachot, 2002).

Nous pouvons conclure que la perméabilité élevée de la pierre calcarénite peut donc s'expliquer par l'absence de grains argileux et par les valeurs importantes de la porosité totale, de la macroporosité et du diamètre d'accès seuil de pore de ce matériau.

Nous constatons également que les valeurs moyennes de la perméabilité obtenues (Tab. 4.3) sont du même ordre de grandeurs suivant les deux directions parallèle et perpendiculaire au plan de stratification. La dispersion des valeurs est due essentiellement à l'hétérogénéité du matériau. En tenant compte des différentes valeurs de perméabilité et de sa moyenne, il semble alors que ce matériau à l'état sain présente une certaine isotropie vis-à-vis de la perméabilité.

	Carottes \ \ aux strates (série 1)				Carottes $\perp$ aux strates (série 2)			
	EP1	EP2	EP3	EP4	EH1	EH2	EH3	EH4
Permeability (Darcy)	2,027	2,291	5,014	7,470	5,785	5,341	6,731	4,201
Average (Darcy)	4,200				5,515			

**Tableau 4.3** – Résultats des mesures de la perméabilité effectuées sur les deux séries d'éprouvettes (Hraitia et al., 2014).

Appellation	Geological Stage (provenance)	Total porosity (%)	Threshold pore diameter ( $\mu\text{m}$ )	Permeability (mD)
Lerouville	Rauracien (Meuse)	11	40 and 0,5	170 – 190
Chassignelle	Bathonien (Yonne)	12	0,25	0,18
Vosgien sandstone	Buntsandstein Moy. (Bas-Rhin)	18	6 and 0,05	0,3 – 2
Meules sandstone	Buntsandstein Sup. (Haut-Rhin)	23	5	90 – 120
Sireuil	Cénomancien (Charentes)	35	11 and 0,3	550 – 750
Mériel	Lutétien Moy. (Val d'Oise)	36	16 and 0,15	75 – 310
Savonnière	Portlandien Inf. (Meuse)	37	7 and 0,1	60 – 140
Vassens	Lutétien Inf. (Aisne)	40	14 and 0,13	970 – 1710
Méry	Lutétien Sup. (Val d'Oise)	41	7 and 0,1	120
Sebastopol stone	Lutétien Moy. (Oise)	42	20	1400
white tuff	Turonien Moy. (Maine-et-Loire)	48	5	100

**Tableau 4.4** – Perméabilités absolue de quelques roches sédimentaires (Bousquié 1979 ; Jouniaux, 1996 ; Thomachot, 2002 ; Beck, 2006).

## 4.6 Conductivité thermique

Les pierres de construction sont généralement des milieux poreux diphasiques constitués d'une phase solide saturée par une seule phase fluide immobile, en l'occurrence l'air. Le transfert thermique au sein de ces milieux hétérogènes microscopiquement, peut être assimilé à l'échelle macroscopique à celui d'un milieu continu fictif. Les propriétés thermiques de ce dernier dépendent donc uniquement de la nature et de la répartition des phases qui le constituent (Berrada, 2000). En effet, les valeurs des conductivités thermiques déterminées par TCS sur les échantillons secs sont comprises entre 0,972 et 1,1 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour les profils réalisés le long d'une génératrice des carottes, et entre 1,258 et 1,357 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour les profils réalisés selon les diamètres (Tab. 4.5) (Hraitia et al., 2014). Ces variations sont significatives de l'hétérogénéité initiale du matériau. La conductivité thermique de ces mêmes échantillons, saturés à l'eau pendant 24 h, ne semble pas évoluer considérablement, elle varie entre 1,328 et 2,141 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> selon la génératrice et entre 1,699 et 1,804 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> selon les diamètres (Tab. 4.6) (Hraitia et al., 2014). Ces résultats montrent une augmentation de la conductivité thermique en fonction de la teneur en eau. En effet, l'espace porale contenant initialement de l'air, se trouve rempli par l'eau ayant une conductivité thermique plus grande (Hraitia et al., 2014).

	Carottes \ \ aux strates (série 1)				Carottes $\perp$ aux strates (série 2)			
	EP1	EP2	EP3	EP4	EH1	EH2	EH3	EH4
$\lambda$ -diameter	1,327	1,258	1,345	1,357	1,277	1,342	1,326	1,321
$\lambda$ -generatrix	1,060	1,043	0,985	0,975	1,100	1,016	0,972	0,982
$\lambda$ -moyenne	1,194	1,150	1,165	1,166	1,188	1,179	1,150	1,151

**Tableau 4.5** – Conductivités thermiques  $\lambda$  des carottes à l'état sec (Hraitia et al., 2014).

	Carottes \ \ aux strates (série 1)				Carottes $\perp$ aux strates (série 2)			
	EP1	EP2	EP3	EP4	EH1	EH2	EH3	EH4
$\lambda$ -diameter	1,699	1,680	1,789	1,804	1,732	1,692	1,793	1,726
$\lambda$ -generatrix	2,141	1,415	0,356	0,421	1,398	1,328	0,444	0,422
$\lambda$ -average	1,920	1,550	1,573	1,612	1,565	1,510	1,618	1,574

**Tableau 4.6** – Conductivités thermiques  $\lambda$  des carottes saturées à l'eau pendant 24 heures.

Nous pouvons conclure que les conductivités thermiques des échantillons à l'état sec sont du même ordre de grandeur et sont indépendantes de l'orientation. Les fluctuations obtenues dans les valeurs de conductivité sont vraisemblablement dues à l'état de surface du matériau ainsi qu'aux erreurs systématiques de mesures. Le matériau semble alors présenter une certaine isotropie vis-à-vis de la conductivité thermique. Une même interprétation peut être attribuée au matériau saturé à l'eau pendant 24 h.

## Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les résultats de l'étude des propriétés pétro-physiques, minéralogiques et structurales de la roche calcarénite non altérée. L'analyse par diffraction des rayons X montre la présence de deux phases cristallines majeures constituant la structure de la roche : la calcite et le quartz. L'observation par le MEB montre une microstructure caractérisée par des espaces inter et intra-granulaires présentant des irrégularités de taille et de forme et communiquant par des connexions plus ou moins larges, ce qui explique la valeur élevée de la perméabilité mesurée. L'agencement peu compact des grains engendre des espaces vides induisant une porosité importante dans le matériau. Cette dernière, de forme relativement allongée, se localise essentiellement entre les grains primaires et peut être colmatée par des précipitations secondaires. Les courbes d'injection de mercure et celles de la cinétique d'imbibition montrent que la calcarénite, de porosité totale élevée et de forte porosité piégée, est une roche macroporeuse, caractérisée par la coexistence de deux familles de pores : macroporeuse et microporeuse. La première famille est dominante, bien connectée et saturée en premier, la deuxième est moins bien connectée et dont le remplissage s'effectue plus lentement. D'autres résultats mettent en évidence l'anisotropie initiale de ce matériau selon l'orientation du litage vis-à-vis de la conductivité thermique et de la perméabilité.

# 5

## Impact du plan de stratification et de la concentration en sel sur l'altération de la pierre calcarénite

### Sommaire

Introduction . . . . .	141
5.1 Méthodologie expérimentale . . . . .	141
5.2 Précipitation de sel . . . . .	142
5.3 Analyse par diffraction des rayons X . . . . .	142
5.4 Porosimétrie au mercure . . . . .	148
5.5 Cinétique d'imbibition capillaire . . . . .	153
5.6 Perméabilité . . . . .	157
5.7 Conductivité thermique . . . . .	159
5.8 Observations aux MEB . . . . .	162
Conclusion . . . . .	167





## Introduction

LES altérations liées à la présence des sels solubles dans les pierres de construction induisent des modifications texturales et minéralogiques dans ces pierres. La halite NaCl provenant de différentes sources fait partie des sels les plus fréquents et les plus destructeurs. Ce sel est à l'origine de nombreuses dégradations rencontrées sur les pierres de construction de monuments. Une méthode largement utilisée permettant de simuler expérimentalement des altérations naturelles in-situ et d'observer le comportement des pierres en laboratoire face à différents agents d'altération est de réaliser des cycles d'imbibition-séchage.

Ce chapitre est consacré à l'évaluation de l'impact du plan de stratification et de la concentration en sel sur l'altération de la pierre calcarénite par cristallisation de sels. Notre étude porte sur les mêmes éprouvettes des deux séries précédentes : parallèles et perpendiculaires au plan de stratification. Elle consiste à réaliser des cycles d'imbibition-séchage sous l'action de chlorure de sodium, et suivre ainsi l'évolution des différentes propriétés de la roche (porosité, conductivité thermique, perméabilité ...). L'imbibition capillaire est réalisée par des solutions salines de différentes concentrations. Différentes techniques de mesure ont été utilisées par la suite afin d'observer en détail les éventuelles modifications apparues. La caractérisation des éprouvettes est déterminée par deux techniques complémentaires : la diffraction des rayons-X et la microscopie électronique à balayage. La caractérisation de l'espace poral est réalisée par porosimétrie au mercure.

## 5.1 Méthodologie expérimentale

Des cycles d'imbibition-séchage ont été réalisés sur les éprouvettes prélevées parallèlement (série 1) ou perpendiculairement (série 1) au plan de stratification en utilisant le protocole suivant :

- **1ère étape - imbibition** : Les éprouvettes sont préalablement séchées dans une étuve à 60°C jusqu'à poids sec constant. Elles sont ensuite placées verticalement sur une grille, dans un bac fermé hermétiquement par un couvercle étanche qui permet de maintenir une hygrométrie proche de la saturation. Les éprouvettes sont imbibées à leur base avec une solution saline de chlorure de sodium de 15g/L ou de 45g/L de concentration (Tab. 5.1). Un niveau de la solution de 3mm est maintenue constant au fond du bac pendant toute la durée de l'expérience réalisée dans une pièce climatisée à 25°C.
- **2ème étape - séchage** : Lorsque la saturation massique est atteinte, on fait sécher l'échantillon dans l'étuve à 60°C durant 48-72 heures jusqu'à poids sec constant. Enfin, on le pèse et on lui fait subir une nouvelle imbibition.

On fait ainsi subir aux éprouvettes des cycles d'imbibition-séchage.

## 5.2 Précipitation de sel

A la fin de l'étape de séchage, on observe la formation d'efflorescences de la halite sur la surface de l'éprouvette, une faible proportion de sel reste piégé dans l'espace poreux de la pierre. La croûte de sel formée est mince et ne se détache pas facilement de la surface de la pierre. Ces efflorescences s'accumulent d'un cycle à l'autre, notamment dans la partie inférieure de l'éprouvette sous l'effet de la force de pesanteur. Cette force provoque le transfert de fluide du haut vers la base de l'éprouvette. La diffusion du soluté vers la surface est régie par la loi de Fick. Quand l'eau saturant partiellement le réseau poreux de la pierre s'évapore, la concentration du sel dissous augmente, devient importante et atteint la concentration critique de saturation à la surface de l'éprouvette. Le sel cristallise alors en formant des efflorescences à la fin du séchage.

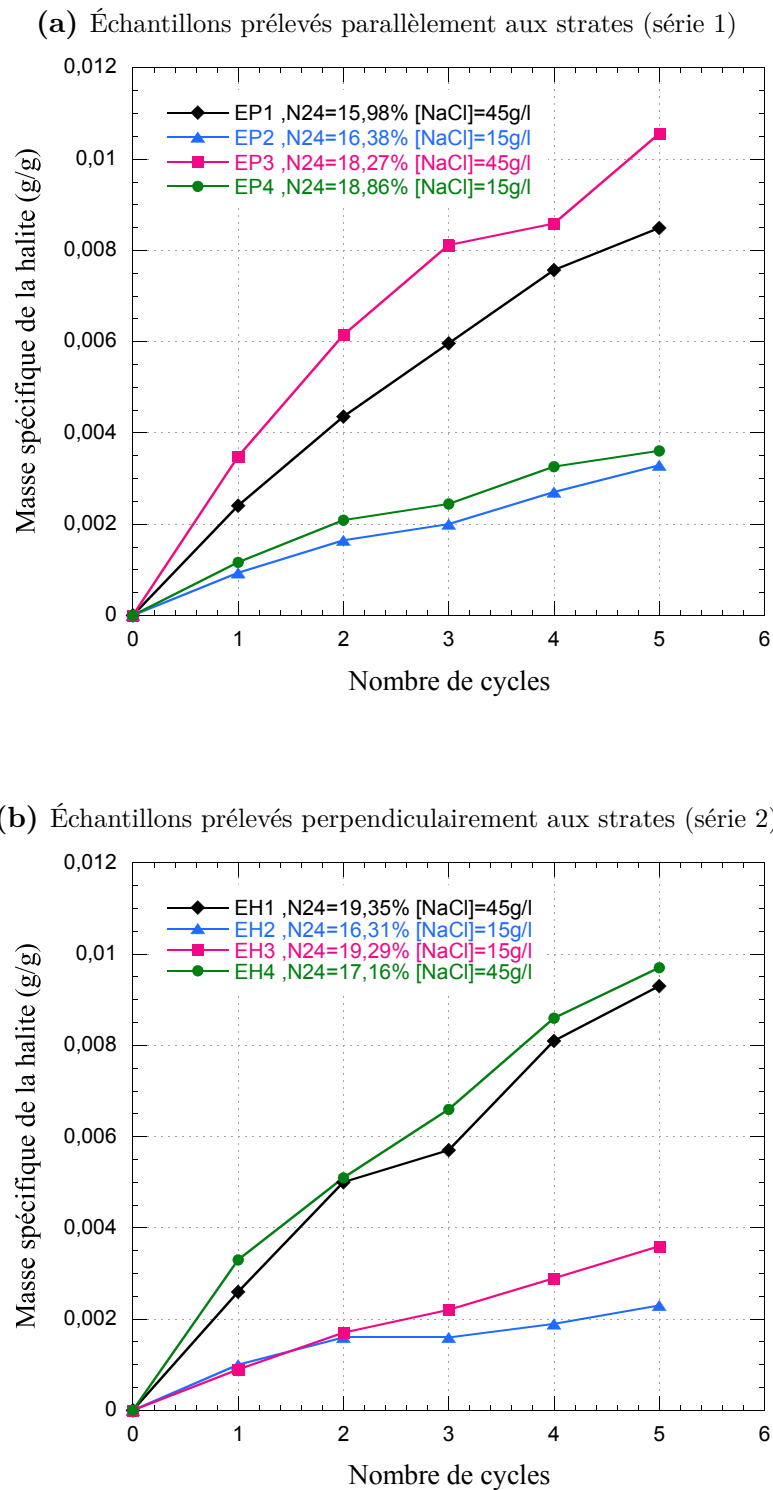
Les mesures de la masse spécifique de la halite précipitée ont été effectuées sur les éprouvettes parallèles (séries 1) et perpendiculaires (séries 2) au plan de stratification. La valeur considérée pour chaque échantillon est la masse du sel précipité sur la masse de l'échantillon. Les [Figures 5.1a](#) et [5.1b](#) montrent que la quantité de sel précipité dépend étroitement de la concentration de la solution et de la porosité du matériau (Hraitia et al., 2016). En effet, les essais d'imbibition-séchage réalisés avec la même concentration en NaCl (45g/L), sur des carottes de porosités différentes, montrent que la masse spécifique du sel précipité est importante pour des valeurs élevées de la porosité (EP1 et EP3) ([Fig. 5.1a](#), [Tab. 5.1](#)). Des essais similaires effectués sur des éprouvettes de même porosité, montre que la quantité de sel précipité croît avec la concentration en sel de la solution (EH1 et EH3) ([Fig. 5.1b](#), [Tab. 5.1](#)).

	Carottes \ \ aux strates (série 1)				Carottes $\perp$ aux strates (série 2)			
	EP1	EP2	EP3	EP4	EH1	EH2	EH3	EH4
Porosité à l'eau (24 h)	15,98	16,38	18,27	18,86	19,35	16,31	19,29	17,16
Concentration [NaCl] (g/L)	45	15	45	15	45	15	15	45
Pente (masse de NaCl) ( $10^{-3}$ g.g $^{-1}$ )	1,7	0,63	2	0,71	1,82	0,41	0,7	1,88

**Tableau 5.1** – Valeurs de la pente de la masse spécifique de la halite précipitée dans les éprouvettes de calcarénite (séries 1 et 2) au cours des cycles d'altération par imbibition-séchage (Hraitia et al., 2016).

## 5.3 Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X des échantillons (série 1 et 2) contenant du chlorure de sodium, après cinq cycle d'imbibition-séchage, a pu être effectué sur des portions d'échantillons mises en poudre. Les résultats sont reportés dans le [Tableau 5.2](#) et les [Figures 5.2](#) et [5.3](#). D'autres diffractogrammes obtenus par cette



**Figure 5.1** – Évolution de la masse spécifique de la halite précipitée au cours de cinq cycles d'imbibition-séchage. Les expériences sont réalisées par des solutions de chlorure de sodium de deux concentrations différentes 15 et 45 g/L (Hraitia et al., 2016).

méthode se trouve à l'annexe (section A.1, page 265). Ainsi, on constate que la calcite et le quartz sont les deux phases principales qui constituent la structure cristalline de la pierre calcarénite. Ces éléments sont identifiés par des pics, dont l'intensité maximale en  $2\theta$  est de  $29,46^\circ$  (soit  $d_{104} = 3,03 \text{ \AA}$ ) pour la calcite  $\text{CaCO}_3$  et de  $26,67^\circ$  (soit  $d_{011} = 3,34 \text{ \AA}$ ) pour la silice  $\text{SiO}_2$  (Figs. 5.2 et 5.3). La position des pics en  $2\theta$  de ces minéraux confirme les résultats trouvés pour l'échantillon sain, les diffractogrammes montrent en plus, la présence du chlorure de sodium due à la précipitation de sel durant les cycles d'imbibition-séchage (Tab. 5.2, Figs. 5.2 et 5.3). Cette phase est caractérisée par un réseau de cristaux cubique dont le pic principale en  $2\theta$  est de  $31,7^\circ$ , soit  $d_{hkl} = 2,82 \text{ \AA}$ .

	Carottes \ \ aux strates (série 1)				Carottes $\perp$ aux strates (série 2)			
	EP1	EP2	EP3	EP4	EH1	EH2	EH3	EH4
Calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) (%)	64,82	70,18	78,42	78,4	96,45	33,28	49,28	70,58
Silice ( $\text{SiO}_2$ ) (%)	13,03	6,44	6,62	12,23	8,15	4,55	3,54	5,88
Halite ( $\text{NaCl}$ ) (%)	2,71	3,33	4,17	2,73	4,53			5,22
Hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (%)		2,44						

**Tableau 5.2** – Composition de la pierre calcarénite, contaminée par le chlorure de sodium, après cinq cycles d'imbibition-séchage.

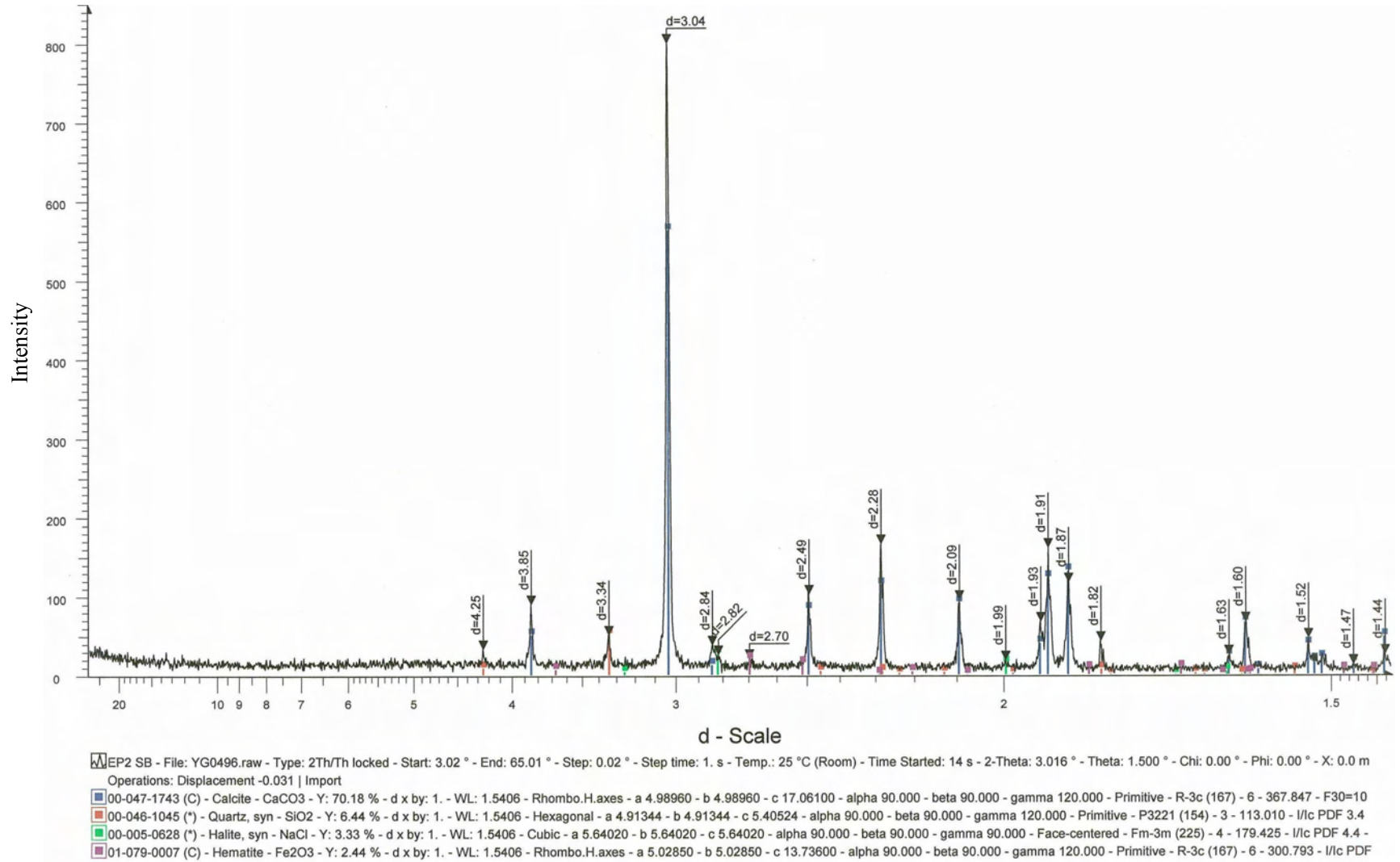
Les proportions de ces phases cristallines varie d'un échantillon à l'autre. En effet, la proportion de la calcite, phase majoritaire, varie entre 64,82 et 78,42% pour les échantillons carottés parallèlement au plan de stratification (série 1) et entre 33,28 et 96,45% pour ceux prélevés perpendiculairement (série 2). Quant à la proportion de la Silice, phase minoritaire, elle varie entre 6,44 et 13,03% pour les échantillons de la série 1 et entre 3,54 et 8,15% pour ceux de la série 2. On constate que les éprouvettes de la série 1 contiennent plus de quartz que celles de la série 2. L'observation la plus remarquable concerne la présence de chlorure de sodium en quantités importantes avec des pourcentages qui varient entre 2,71 et 4,17% pour les échantillons de la série 1 et entre 4,53 et 5,22% pour ceux de la série 2. Il ressort de ces résultats que le sel précipite préférentiellement dans les carottes prélevées perpendiculairement au plan de stratification que dans celles prélevées parallèlement. Cela montre que la direction de la remontée capillaire vis-à-vis du litage contrôle la précipitation de sel et ainsi l'endommagement de la roche calcarénite. Notons que le diffractomètre utilisé dans cette méthode n'a pas détecté des cristaux de sel dans les échantillons EH2 et EH3 contrairement aux observations visuelles faites à l'œil ou au MEB. En effet, il arrive que deux pics appartenant à deux phases différentes soient si proches l'un de l'autre que l'on ne peut pas les distinguer sur le diffractogramme.

Notons particulièrement que l'analyse par diffraction des rayons X décèle la présence d'une autre phase cristalline, l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dans l'échantillon EP2 en quantité non négligeable (2,44%). Cette phase est caractérisée par un réseau cristallin rhomboédrique (pic principal à  $2\theta = 33,15^\circ$ , soit  $d_{hkl} = 2,70 \text{ \AA}$ ) imbriqué minoritairement dans la matrice

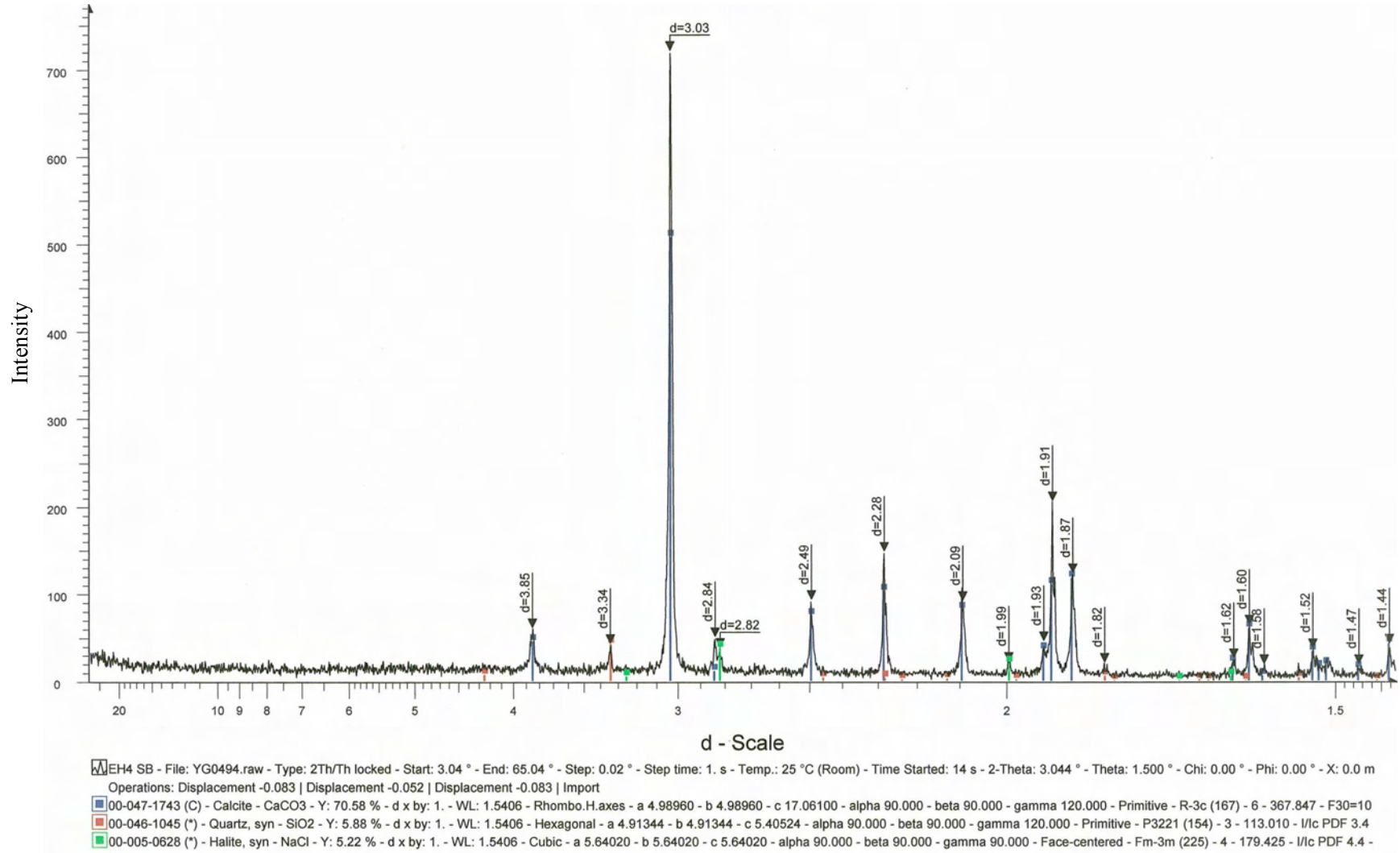
de l'échantillon (Fig. 5.2).

Cette méthode n'est pas quantitative (Samaouali, 2011), mais elle reste néanmoins, une méthode de caractérisation intéressante dans notre travail, car elle a permis de déceler une modification minéralogique dans les échantillons altérés.

Ces résultats témoignent de l'hétérogénéité élevée de la pierre calcarénite. Cette hétérogénéité explique les variations significatives dans les propriétés pétrophysiques (porosité, conductivité thermique, perméabilité) et structurales de la roche.



**Figure 5.2** – Diffractogramme obtenu sur l'échantillon de calcarénite EP2SB contaminé par le chlorure de sodium après cinq cycles d'imbibition-séchage.



**Figure 5.3** – Diffractogramme obtenu sur l'échantillon de calcarénite EH4SB contaminé par le chlorure de sodium après cinq cycles d'imbibition-séchage.

## 5.4 Porosimétrie au mercure

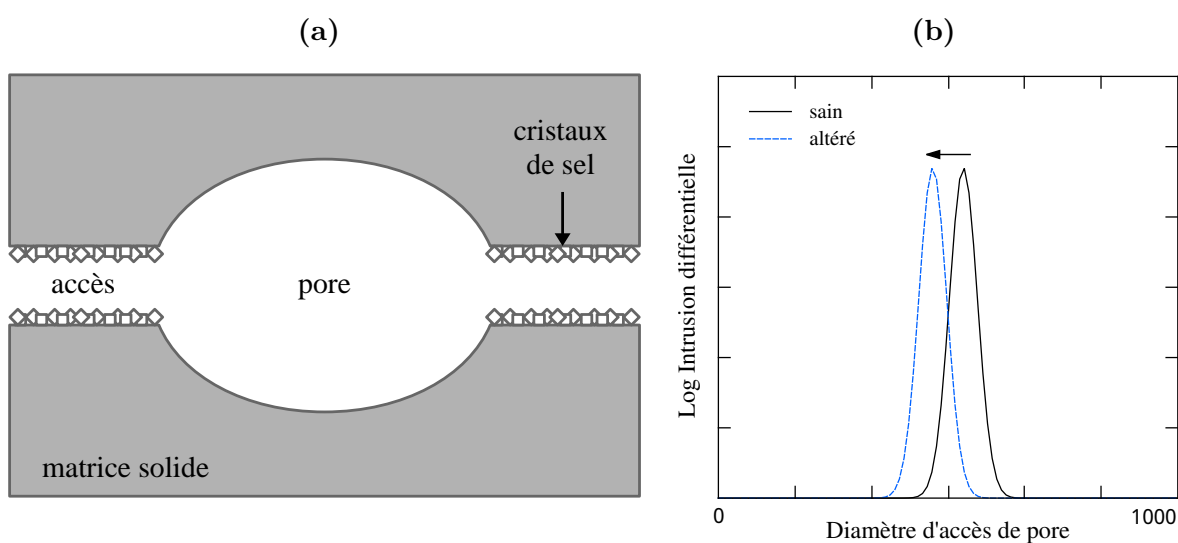
Dans la section 1, nous avons signalé que les efflorescences de la halite s'accumulent, d'un cycle à l'autre, surtout dans la partie inférieure de l'éprouvette. C'est la raison pour laquelle nous avons considéré deux zones différentes de prélèvement pour l'analyse par porosimétrie au mercure. Un premier échantillon a été prélevé dans une zone proche de la partie basale de l'éprouvette et un deuxième échantillon dans la zone proche de la partie sommitale de l'éprouvette. Les échantillons testés ont une forme cylindrique de dimensions connues (15 mm de diamètre et 20 mm de longueur).

**Remarque :** Nous avons ajouté deux lettres à la nomenclature des échantillons afin de préciser la zone de prélèvement :

- SB : échantillon prélevé dans la zone basale de l'éprouvette (EP1SB, EH2SB ...).
- SH : échantillon prélevé dans la zone sommitale de l'éprouvette (EP1SH ...);

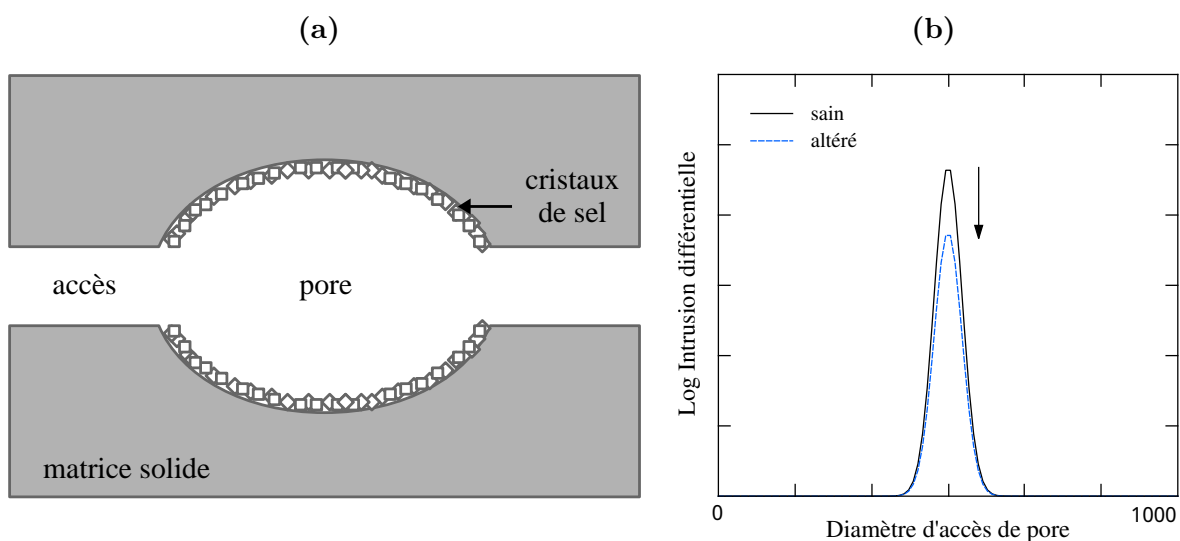
Afin d'interpréter les résultats de la porosimétrie par injection de mercure de façon simple, il est utile de distinguer entre deux cas :

**Cas 1 :** si l'accès d'un pore est obstruée par des cristaux de sel (Fig. 5.4a), le volume entier de pore est vu par le porosimètre avec un diamètre plus petit, d'où le pic qui lui correspond dans le spectre porosimétrique se déplacera vers les valeurs des diamètres les plus petits. La valeur de porosité attribuée au volume globale du pore restera presque inchangée (Fig. 5.4b).

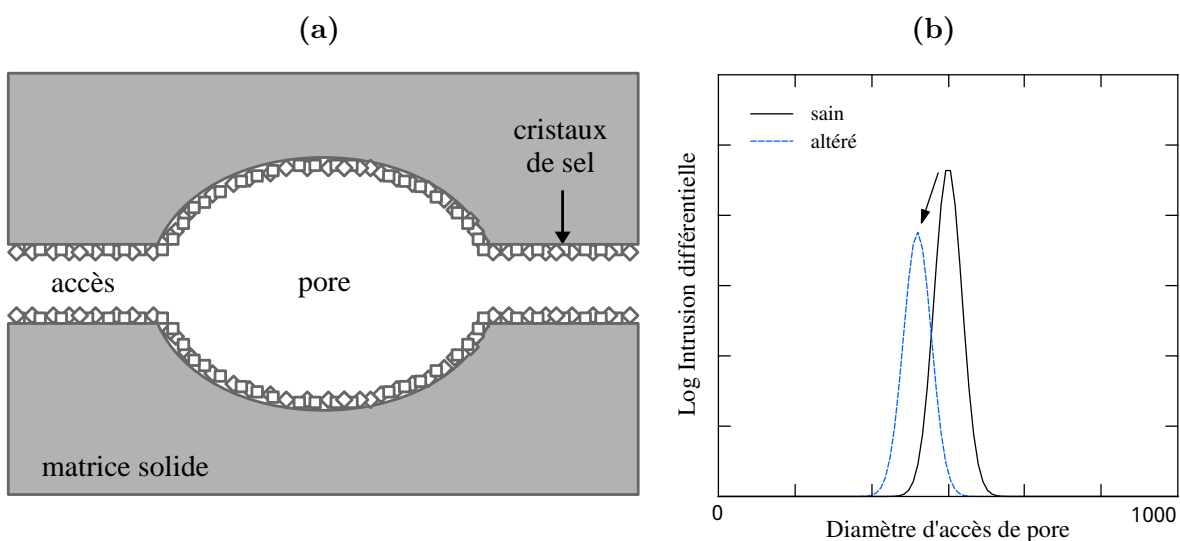


**Figure 5.4** – (a) des cristaux de sel obstruent une entrée de pore, (b) interprétation sur les données de porosimétrie au mercure.





**Figure 5.5** – (a) des cristaux de sel remplissant partiellement un pore, (b) interprétation sur les données de porosimétrie au mercure.



**Figure 5.6** – (a) des cristaux de sel obstruent l'entrée de pore et le remplissent partiellement, (b) interprétation sur les données de porosimétrie au mercure.

**Cas 2** : si les cristaux de sel se développent à l'intérieur du pore (Fig. 5.5a), la taille de son accès ne sera pas modifiée, mais le volume global du pore apparaîtra plus petit dans le spectre porosimétrique (Fig. 5.5b). La valeur de porosité attribuée au volume globale du pore sera plus petite (Angelie, 2007).

Dans ces deux cas, étant donné que nous supposons qu'il n'y a pas de fissures induites par la croissance des cristaux, le volume des pores devrait revenir à sa valeur d'origine après la dissolution totale de sel (c.à.d après le nettoyage du matériau par dessalement).

**Cas 3** : dans la plupart du temps, les deux derniers cas sont observés en même temps, c'est-à-dire que les cristaux de sel obstruent les entrées et diminuent le volume à l'intérieur des pores (Figs. 5.6a et 5.6b). Il convient de noter que si certains des pores sont complètement bloqués, le cas 3 peut ne pas être distingué du cas 1. Cela veut dire qu'il pourrait y avoir des précipitations de sel exclusivement dans de petites entrées de pores, mais le volume des pores diminuerait parce que certains gros pores sont isolés par le blocage complet de leurs entrées (Angelie, 2007).

### Résultats et commentaires

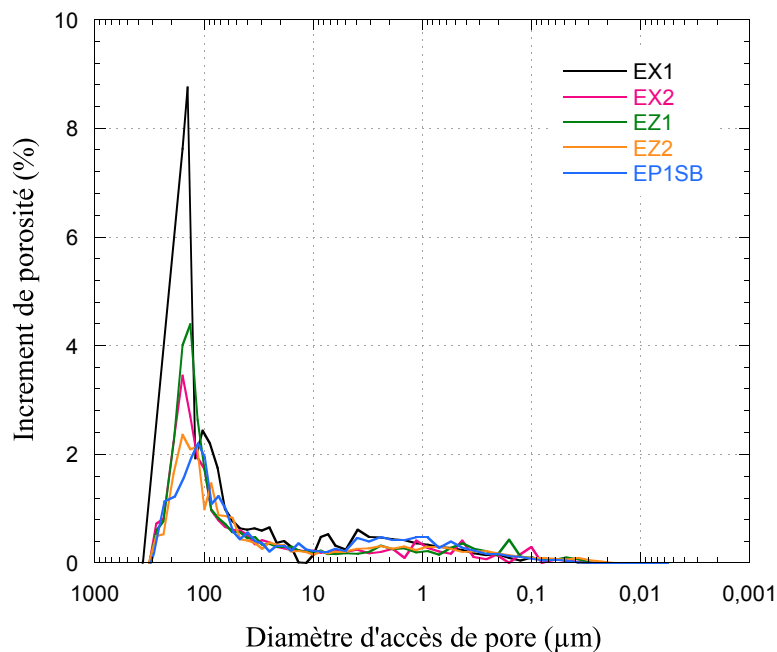
Les courbes de la distribution porale sont reportées dans les figures 5.7a, 5.7b, 5.8a et 5.8b. Une présentation complète des spectres obtenus par cette méthode se trouve à l'annexe (section A.2, page 268). L'étude morphologique des spectres de distribution des rayons d'accès aux pores ne révèle aucune évolution significative en dessous d'une valeur seuil de  $1\ \mu\text{m}$ . Les espaces poreux les plus fins ne semblent pas affectés par les sollicitations imposées lors des cycles appliqués quel que soit la concentration de la solution saline et l'orientation des éprouvettes vis-à-vis le plan de stratification. Au contraire, des distinctions significatives apparaissent dans la gamme des pores d'une taille supérieure à  $1\ \mu\text{m}$ . Cette différence ne peut pas être attribuée à la précipitation de sel seulement, puisque on l'observe entre les courbes des échantillons sains (EX1, EX2, EZ1 et EZ2). Elle est due essentiellement à la différence dans la mésoporosité et la macroporosité des échantillons à cause de l'hétérogénéité globale du matériau.

D'après ces résultats, on constate que les cristaux de chlorure de sodium ont tendance à précipiter sur la surface de l'échantillon (efflorescence), une quantité minoritaire de sel peut éventuellement précipiter dans le réseau poreux. En revanche, les essais de porosimétrie au mercure ne permettent pas de distinguer clairement la taille de pores préférentielle pour la cristallisation de sel. Ces analyses ne fournissent alors que peu d'information sur le rôle spécifique de la microstructure sur l'altération de la pierre calcarénite par le chlorure de sodium.

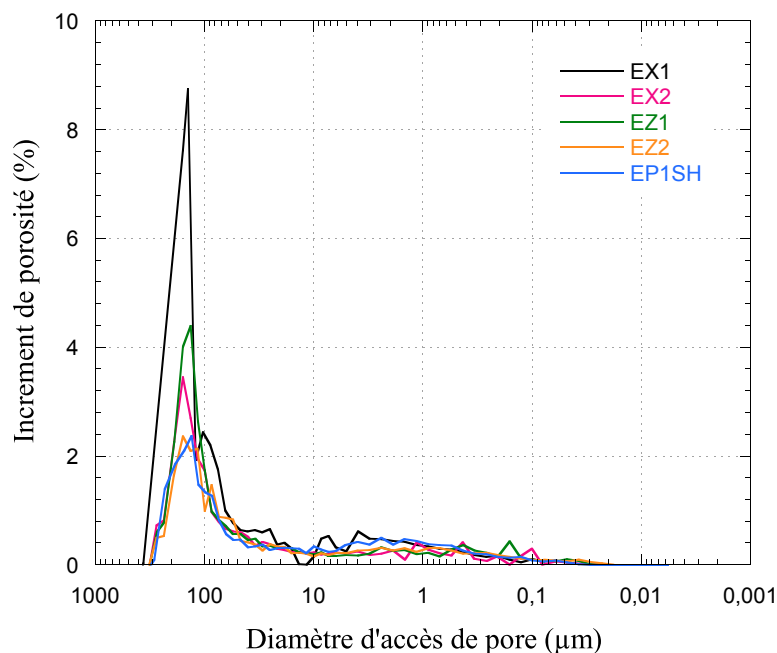
L'efflorescence du chlorure de sodium peut être expliqué en partie par le fait que la pierre calcarénite est de type macroporeux. Plusieurs auteurs admettent que les pierres comportant un large nombre de micropores sont plus sensibles à l'action des sels que celles où les macropores sont majoritaires (Honeyborne et Harris, 1958 ; Fitzner et Snethlage, 1982 ; Zehnder et Arnold, 1989 ; Rossi-Manaresi et Tucci, 1991). D'autre part, Benavente et al. (2004b) ont montré que pour des conditions identiques d'humidité relative et de température, le chlorure de sodium précipite en surface des pierres (efflorescence) alors que le sulfate de sodium précipite à l'intérieure de celles-ci (subflorescence).

L'évaporation a été réalisées au laboratoire après la saturation capillaire, les échantillons sont placé dans l'étuve pour chaque cycle d'imbibition-séchage et sont soumis à un régime de chauffage convectif. Gomez-Heras et Fort (2007) ont montré par une étude,

(a) Courbe d'incrément de porosité en fonction du diamètre d'accès de pore, effectuée sur la partie basale EP1SB de l'éprouvette EP1.

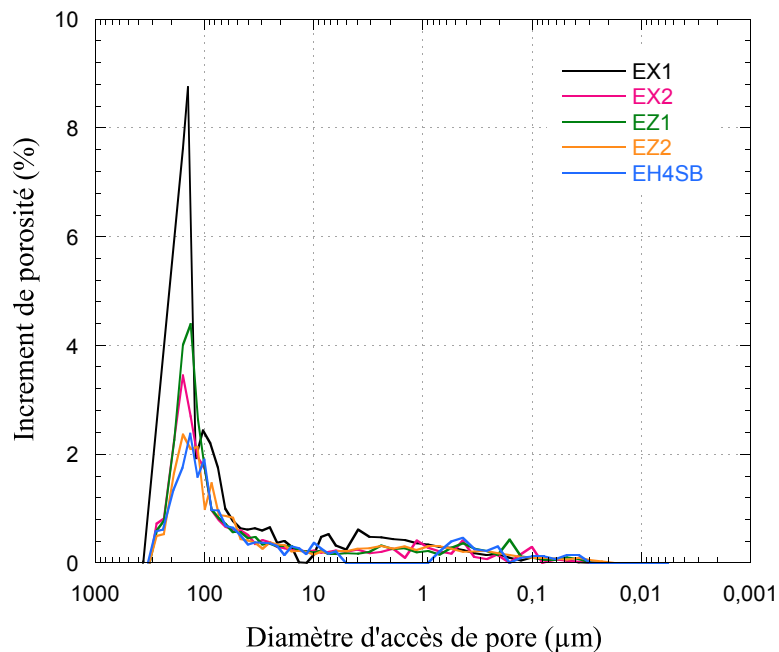


(b) Courbe d'incrément de porosité en fonction du diamètre d'accès de pore, effectuée sur la partie sommitale EP1SH de l'éprouvette EP1.

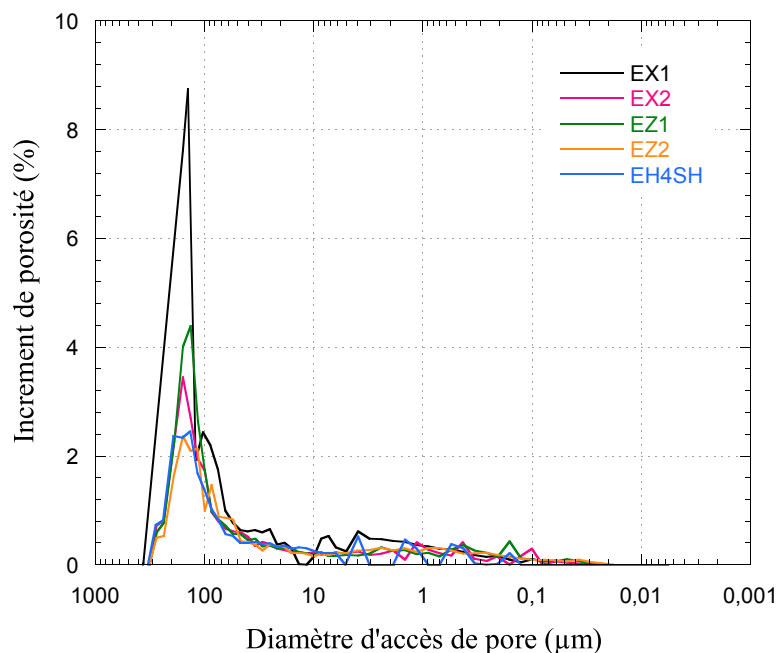


**Figure 5.7** – Courbe de porosimétrie au mercure de l'échantillon EP1 prélevé parallèlement aux strates, en comparaison avec celles des échantillons sains (EX1, EX2, EZ1 et EZ2). L'analyse est effectuée, après cinq cycles d'imbibition-séchage sous l'action du chlorure de sodium, sur les parties basale (a) et sommitale (b) de l'éprouvette.

(a) Courbe d'incrément de porosité en fonction du diamètre d'accès de pore, effectuée sur le partie basale EH4SB de l'éprouvette EH4.



(b) Courbe d'incrément de porosité en fonction du diamètre d'accès de pore, effectuée sur le partie sommitale EH4SH de l'éprouvette EH4.



**Figure 5.8** – Courbes de porosimétrie au mercure de l'échantillon EH4 prélevé perpendiculairement aux strates, en comparaison avec celles des échantillons sains (EX1, EX2, EZ1 et EZ2). L'analyse est effectuée, après cinq cycles d'imbibition-séchage sous l'action du chlorure de sodium, sur les parties basale (a) et sommitale (b) de l'éprouvette.

menée sur des pierres imprégnées de chlorure de sodium, que le régime de chauffage affecte la localisation de la cristallisation de sel. Un chauffage radiant favorise effectivement la subfloreescence alors qu'un chauffage convectif favorise l'effloreescence. Ils notent également que l'utilisation d'un régime de chauffage uniquement convectif, dans la plupart des expériences menées en laboratoire, a pour conséquence une sous-estimation du potentiel destructeur du chlorure de sodium, potentiel largement confirmé sur des cas réels. Ceci concorde avec le fait que la pression de cristallisation du chlorure de sodium ne crée ou n'agrandit pas des fissures ou des pores dans les échantillons testés.

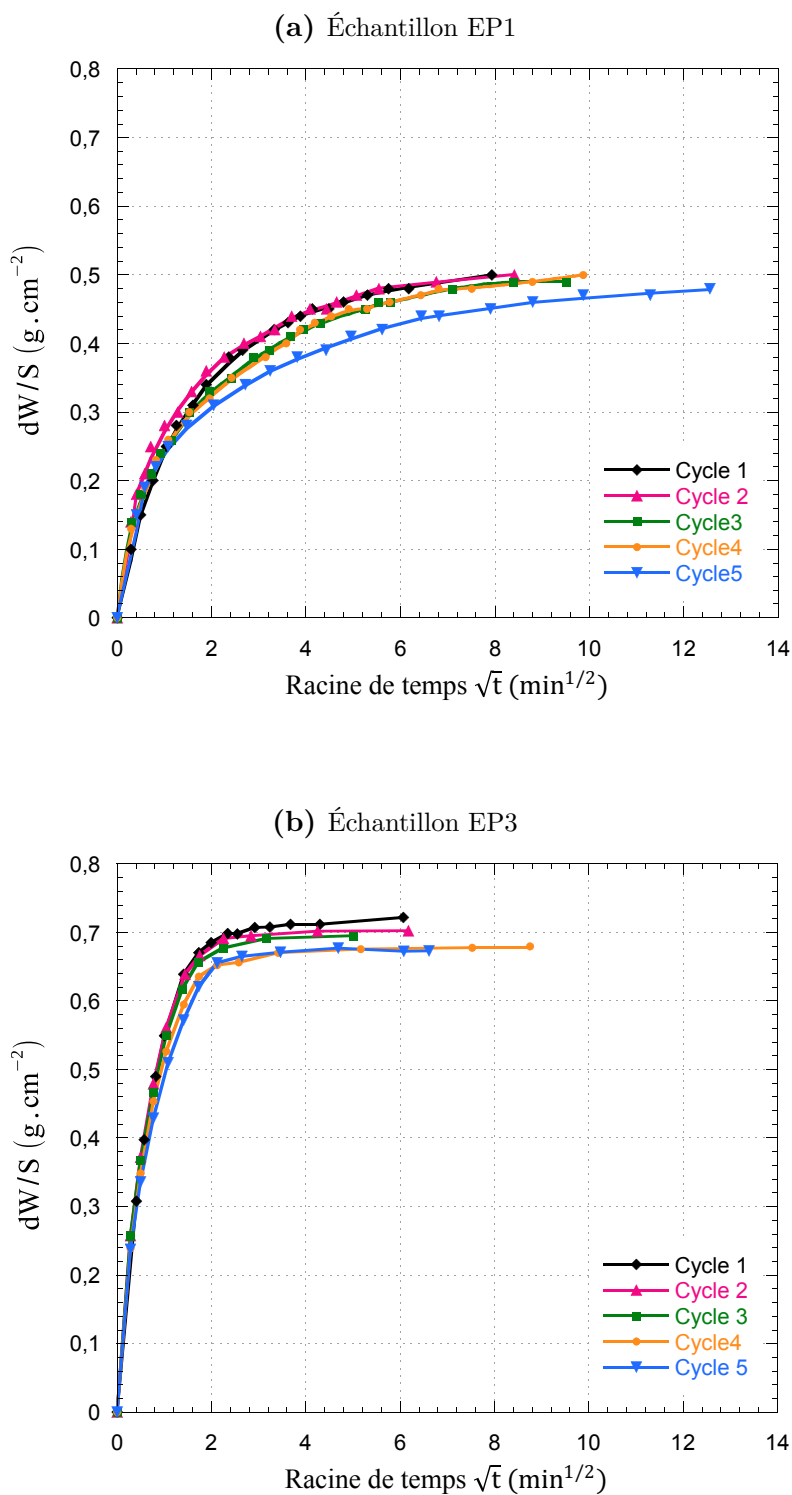
Plus tard, Samaouali (2011) a étudié la cinétique d'évaporation sur trois éprouvettes en calcarénite. Ces éprouvettes ont été carottées d'un bloc de calcarénite issu de la carrière de Rabat. Les courbes de séchages montrent que l'évaporation se produit activement sur la surface et elle est moins importante en profondeur de la pierre. Ces caractéristiques sont déterminantes dans le processus de dégradation par la cristallisation de sel.

D'autres travaux révèlent que sous l'action d'une évaporation très rapide qui ne permet donc pas le déplacement de la solution saline vers la surface de la pierre, une bonne pénétration du front évaporatoire dans la pierre est favorisée, ce qui se manifeste par la subfloreescence. Or, si la vitesse d'évaporation est plus faible, la solution migre plus facilement vers la surface externe du matériau, le front d'évaporation resterait localisé en surface, provoquant l'effloreescence.

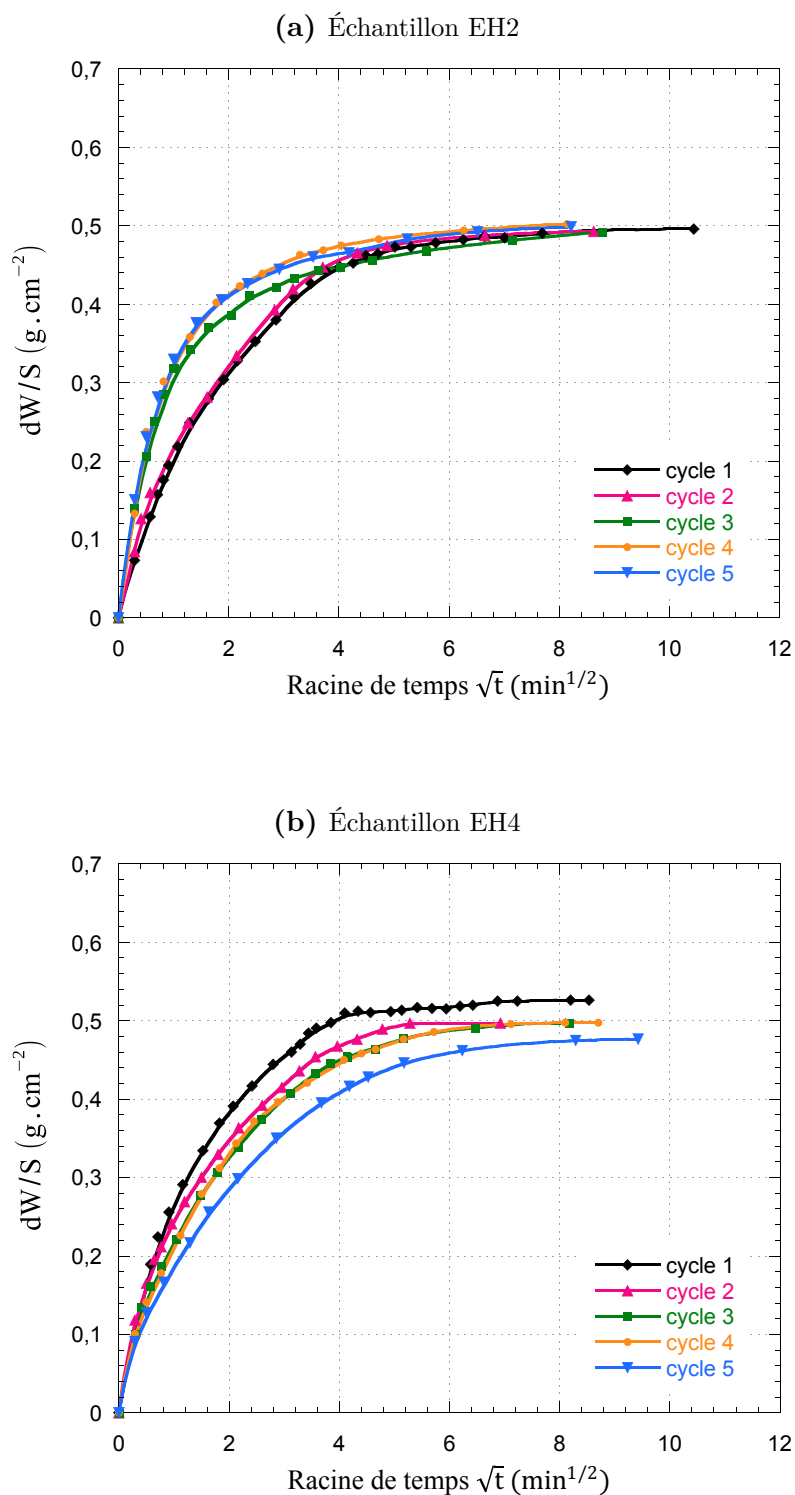
## 5.5 Cinétique d'imbibition capillaire

La cinétique d'imbibition capillaire a souvent été étudiée dans des roches sédimentaires (Mertz, 1991 ; Hammecker, 1993 ; Rousset Tournier 2001 ; Thomachot, 2002, Samaouali, 2011 ; Rahmouni, 2016) ou dans des granites (Garcia-Talegon, 1995). En effet, ce sont les propriétés de transfert capillaire des roches qui influencent la cristallisation et la dissolution des sels et donc l'importance de dégradations (Samaouali, 2011).

Les résultats obtenus pour les échantillons sains montrent que les courbes de la cinétique d'imbibition capillaire (hauteur de la frange capillaire et prise de poids) évoluent proportionnellement et simultanément dans le même sens. C'est la raison pour laquelle, nous allons présenter et analyser dans ce chapitre uniquement l'évolution de la masse de la solution prise par l'échantillon au cours des cycles d'imbibition-séchage. Les résultats sont reportés dans les [Figures 5.9](#) et [5.10](#). D'autres courbes de la cinétique d'imbibition capillaire figurent en annexe (section [A.3](#), page [270](#)). Ainsi, on constate que le taux d'imbibition en fonction du temps et donc la vitesse d'imbibition capillaire dépendent de la concentration de la solution, de la porosité et de la direction de prélèvement de l'échantillon (parallèle ou perpendiculaire à la stratification) durant les cycles d'imbibition-séchage.



**Figure 5.9** – Courbes de la prise de poids en solution effectuées sur les carottes EP1 (a) et EP3 (b) prélevées parallèlement au plan de stratification (série 1).



**Figure 5.10** – Courbes de la prise de poids en solution effectuées sur les carottes EH2 (a) et EH4 (b) prélevées perpendiculairement au plan de stratification (série 2).

En effet, pour les échantillons prélevés parallèlement au plan de stratification (séries 1), la vitesse d'imbibition capillaire en fonction des cycles de vieillissement appliqués est quasiment constante pour  $t < t_1$  (Tab. 5.3) (des pentes superposables sur les courbes d'imbibition (Figs. 5.9a et 5.9b)). Ceci explique que la famille de pores bien connectés qui est saturée en premier ( $t < t_1$ ) ne subie aucune évolution en fonction du nombre de cycles. Pour  $t_1 < t$ , la vitesse d'imbibition capillaire diminue significativement en fonction du nombre de cycles (des pentes distinctes sur les courbes d'imbibition (Figs. 5.9a et 5.9b)). Ainsi, la famille de pores imprégnée par la solution est moins connectée et subie des changements dans la structure poreuse due vraisemblablement à la précipitation de sel. Il semble que la répartition du sel dans les échantillons de la série 1 n'est pas uniforme. Pourtant, pour les échantillons prélevés perpendiculairement au plan de stratification (séries 2), on constate que la vitesse d'imbibition capillaire varie en fonction du nombre de cycles à partir du début de l'expérience ( $t = 0$ ) (Tab. 5.3, Figs. 5.10a et 5.10b). Ceci montre que le sel précipite uniformément dans le réseau poreux de l'échantillon (série 2), le sel s'accumule donc davantage dans les échantillons de la série 2 que dans ceux de la série 1. D'après ces résultats, on peut dire que l'orientation de la pierre vis-à-vis du plan de stratification joue un rôle important dans l'altération de la pierre.

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons à la saturation massique, correspondant à la stabilisation de la masse de la solution imbibée dans l'éprouvette à la fin du test d'imbibition. Nous avons calculé la variation durant les cycles appliqués de la masse de la solution captée à l'état de saturation. Les résultats sont reportés dans le Tableau 5.3. Ainsi, on constate que pour toutes les éprouvettes prélevées parallèlement ou perpendiculairement au plan de stratification (série 1 et 2), l'aptitude d'adsorber la solution saline jusqu'à la saturation dépend étroitement de la concentration en sel et de la porosité. En effet, les essais d'imbibition-séchage réalisés avec la même concentration en NaCl (45 g/L), sur des carottes de porosités différentes (EP1 et EP3), montrent que la variation  $\Delta(dW/S)$  augmente considérablement pour les fortes valeurs de porosité. D'autres essais effectués sur des éprouvettes de même porosité, montre que la variation  $\Delta(dW/S)$  croît significativement avec la concentration en NaCl (EH2 et EH4 par exemple). Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la masse spécifique du sel précipité (Figs. 5.1a et 5.1b). Ce comportement pourrait s'expliquer par une diminution de la porosité due à une altération et une répartition de sel dans le réseau poreux de la pierre. Ces résultats montrent que la concentration en sel ainsi et la porosité du matériau jouent un rôle essentiel dans l'altération de la pierre.

La pierre calcarénite à l'état sain semble présenter une isotropie initiale, selon l'orientation du lit de stratification, vis-à-vis des propriétés de transferts capillaires (Hrait et al, 2014) (Section 4.6 du chapitre 4). En revanche, nous avons montré que ces propriétés évoluent anisotropiquement au cours des cycles d'imbibition-séchage (Figures 5.9 et 5.10). Ceci peut être attribué aux différences d'orientations et aux structures de réseaux poreux spécifiques à chaque direction de prélèvement (parallèle ou perpendiculaire à la



stratification). En effet, la pierre calcarénite est une pierre sédimentaire caractérisée par le positionnement de son lit de carrière qui est lié à son historique de sédimentation, la roche s'étant formée par empilement de couches successives de sédiments. C'est un matériau fortement anisotrope, et la connaissance du positionnement de son lit de sédiments est indispensable pour toute étude. De ce fait, les propriétés d'imbibition (taille des pores, leur connectivité et leur tortuosité) découlent directement de la géométrie capillaire du réseau poreux.

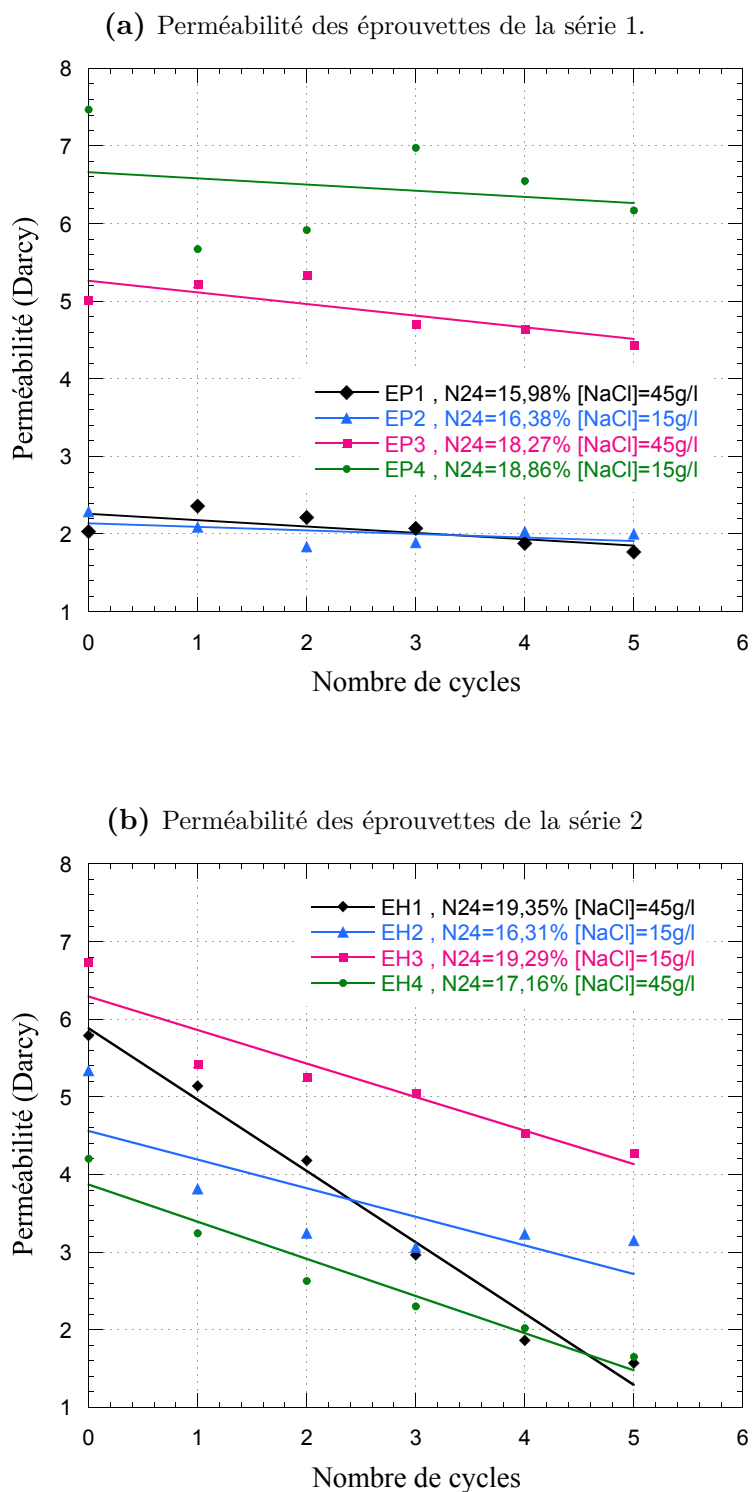
Par conséquent, l'anisotropie de structure du matériau et de la connectivité de son réseau poreux est caractéristique de l'anisotropie des propriétés de transfert par capillarité et par suite du comportement de la pierre durant les cycles d'altération.

	Carottes \ \ aux strates (série 1)				Carottes $\perp$ aux strates (série 2)			
	EP1	EP2	EP3	EP4	EH1	EH2	EH3	EH4
Porosité à l'eau (24 h)	15,98	16,38	18,27	18,86	19,35	16,31	19,29	17,16
Concentration [NaCl] (g/L)	45	15	45	15	45	15	15	45
dW/S (g.cm <sup>-2</sup> )	0,25	0,4	0,4	0,4	0	0	0,3	0,06
$\Delta$ (dW/S) (10 <sup>-3</sup> g.cm <sup>-2</sup> )	20	10	48,7	46,8	14	10,1	30,3	49,6

**Tableau 5.3** – valeurs de la prise de poids en solution à l'instant  $t_1$ ,  $t_1$  étant l'instant qui marque le début de la déviation des courbes de la prise de poids dW/S (changement de la vitesse d'imbibition).  $\Delta$ (dW/S) est la variation au cours du cyclage de la masse en solution captée par l'éprouvette après son état de saturation.

## 5.6 Perméabilité

Les valeurs de perméabilités mesurées sur les carottes saines, parallèle (séries 1) ou perpendiculaire (séries 2) au litage, sont les moyennes des valeurs obtenues sur chaque face pour chaque carotte. Ces valeurs sont comprises entre 2,03 et 7,47 Darcy pour les éprouvettes de la série 1 et entre 4,2 et 6,73 Darcy pour celles de la série 2. Elles témoignent de la grande aptitude de ce matériau au transfert de fluides (Figs. 5.11a et 5.11b). Ceci s'explique par l'absence de grains argileux dans la structure de la pierre, par les valeurs importantes de la porosité totale, de la macroporosité et du diamètre d'accès seuil de pore de ce matériau (Hraitia et al., 2014). La dispersion des valeurs est due essentiellement à l'hétérogénéité du matériau (Hraitia et al., 2014). Après cinq cycles d'altération par imbibition-séchage, la perméabilité subit une diminution significative et varie entre 1,77 et 6,17 Darcy pour les éprouvettes de la série 1 et entre 1,57 et 4,28 Darcy pour celles de la série 2 (Figs. 5.11a et 5.11b). Cette variation peut être expliquée par la présence de sel dans le système poreux qui fait diminuer la porosité (Hraitia et al., 2016). Le Tableau 5.4 présente les pentes en valeurs absolues de la perméabilité en fonction du nombre de cycles appliqués. Il montre que celle-ci dépend considérablement de la concentration de la solution et de la porosité du matériau. Par exemple, les mesures réalisées avec la même



**Figure 5.11** – Évolution de la perméabilité des éprouvettes de calcarénite en fonction des cycles d'imbibition-séchage réalisés avec du chlorure de sodium. (a) carottes prélevées parallèlement au plan de stratification (série 1), (b) carottes prélevées perpendiculairement au plan de stratification (série 2) (Hrait et al., 2016).

concentration en NaCl (45 g/L), sur des carottes de porosités différentes (EH1 : 19,35% et EH4 : 17,16%), montrent que la pente est importante pour des valeurs de porosité élevées. En outre, les essais effectués sur des éprouvettes de même porosité (EH1 : 19,35% et EH3 : 19,29%), montre que la perméabilité décroît considérablement durant les cycles appliqués avec la concentration de la solution. La Figure 5.11 montre également que la décroissance de la perméabilité au cours des cycles de vieillissement est moins importante pour les carottes prélevées suivant le plan de stratification (série 1, Fig. 5.11a) que pour celles prélevées perpendiculairement (série 2, Fig. 5.11b). Les valeurs des pentes sont en effet comprises entre 0,044 et 0,15 pour la série 1 et entre 0,37 et 0,92 pour la série 2 (Tab. 5.4).

Par conséquent, l'influence des cycles d'altération par le sel sur la pierre calcarénite est contrôlée par la direction de l'écoulement du fluide (parallèlement ou perpendiculairement au plan de stratification), la concentration de la solution ainsi que la porosité du matériau (Hraïta et al., 2016).

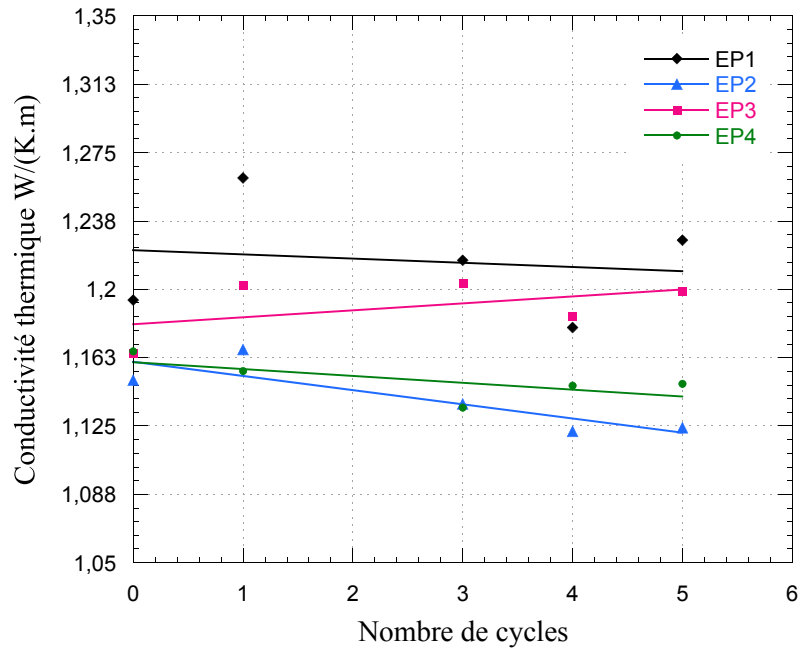
	Carottes \ \ aux strates (série 1)				Carottes $\perp$ aux strates (série 2)			
	EP1	EP2	EP3	EP4	EH1	EH2	EH3	EH4
Porosité à l'eau (24 h)	15,98	16,38	18,27	18,86	19,35	16,31	19,29	17,16
Concentration [NaCl] (g/L)	45	15	45	15	45	15	15	45
Pente de $k$ (Darcy/cycles)	0,081	0,044	0,150	0,070	0,92	0,37	0,43	0,48

**Tableau 5.4** – Valeurs de la pente de perméabilité  $k$  des éprouvettes de la calcarénite (séries 1 et 2) au cours des cycles d'altération par imbibition-séchage (Hraïta et al., 2016).

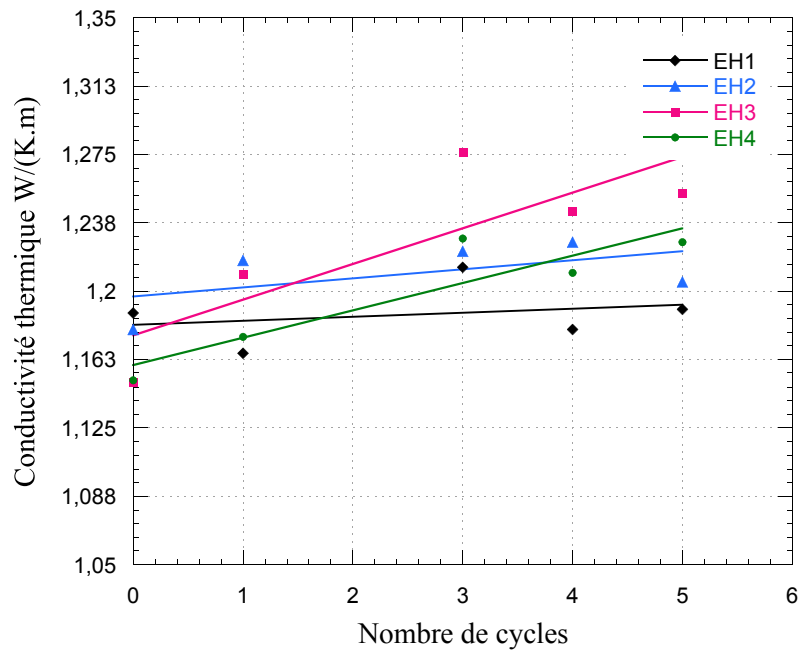
## 5.7 Conductivité thermique

La conductivité thermique d'un matériau de construction (pierre, brique, mortier) dépend étroitement de sa porosité et de sa minéralogie, ces deux paramètres caractéristiques du matériau évoluent avec son altération (Samaouali et al., 2010). La mesure de la conductivité thermique peut donc être utilisée pour caractériser l'altération du matériau. En effet, les variations journalières et saisonnières de la température ambiante créent des cycles thermiques qui peuvent être à l'origine de l'altération de la pierre. Si la conductivité est faible, la température de la surface de la pierre augmente plus rapidement par rapport à sa partie sous-jacente, ce qui génère des gradients thermiques considérables. Par contre, une forte conductivité favorise l'absorption de l'irradiation solaire et atténue les variations de température entre la surface et l'intérieur de la pierre. La méthode TCS permet de déterminer la conductivité thermique surfacique de l'échantillon (Popov et al., 1999). Les mesures se font le long d'un profil sur la surface de l'échantillon. Nous avons considéré deux profils, le premier selon la génératrice de l'éprouvette, et deux autres suivant les diamètres des bases. La conductivité thermique est alors déterminée comme une valeur

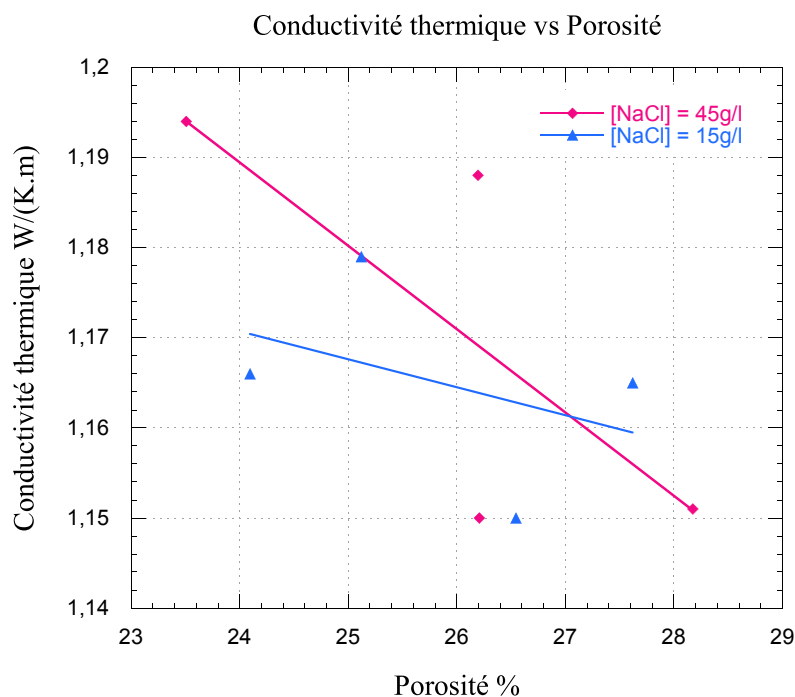
(a) Conductivité thermique moyenne des éprouvettes de la série 1.



(b) Conductivité thermique moyenne des éprouvettes de la série 2.



**Figure 5.12** – Évolution de la conductivité thermique moyenne des éprouvettes de calcarénite en fonction des cycles d'imbibition-séchage réalisés avec du chlorure de sodium. (a) carottes prélevées parallèlement au plan de stratification (série 1), (b) carottes prélevées perpendiculairement au plan de stratification (série 2) (Hraitia et al., 2016).



**Figure 5.13** – Conductivité thermique des échantillons de calcarénite en fonction de la porosité pour deux concentrations en chlorure de sodium 15 et 45 g/L (Hraitia et al., 2016).

moyenne des conductivités thermiques locales mesurées tout au long du profil ; l'erreur est inférieure ou égale à 2% (Popov et al., 1999).

Les principaux minéraux constituant la pierre calcarénite sont le quartz et la calcite ; les conductivités thermiques moyennes de ces minéraux trouvées dans la littérature sont respectivement  $\lambda_{\text{quartz}} = 7,69 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (Guéguen et Palciauskas, 1992) et  $\lambda_{\text{calcite}} = 3,59 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (Horai, 1971). Les Figures 5.12a et 5.12b présentent les profils de conductivité thermique moyenne, au cours des cycles d'imbibitions-séchage des éprouvettes parallèles (série 1) et perpendiculaires (série 2) au litage. Les profils de conductivité thermique selon la génératrice et le diamètre des éprouvettes (série 1 et 2) sont présentés dans l'annexe (section A.4, page 271). Ainsi, sur des carottes saines, les valeurs sont comprises entre 0,97 et 1,1  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour les profils réalisés le long d'une génératrice, et entre 1,25 et 1,36  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour des profils réalisés selon les diamètres. Les variations notables de la conductivité thermique observées sur l'ensemble des profils étudiés, sont significatives d'une hétérogénéité initiale du matériau (Hraitia et al., 2014). Après cinq cycles d'altération par imbibition-séchage, les valeurs sont comprises entre 1,07 et 1,12  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  sur les génératrices, et entre 1,25 et 1,40  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  sur les diamètres des carottes. Cette augmentation de conductivité thermique ne semble pas évoluer considérablement avec la quantité de sel précipité, mais elle indique la présence de sel dans le réseau poreux et donc une diminution de la porosité. En effet, le sel qui remplit les pores possède une conductivité plus grande que celle de l'air.

Les résultats montrent également que l'impact des cycles d'imbibition-séchage par cristallisation de sel sur la conductivité thermique est moins important pour les carottes prélevées dans le plan de stratification que pour celles prélevées perpendiculairement (Figs. 5.12a et 5.12b). Ces résultats sont conformes à ceux de la perméabilité et montrent que la direction de la remontée capillaire contrôle l'endommagement du matériau (Hraitia et al., 2016).

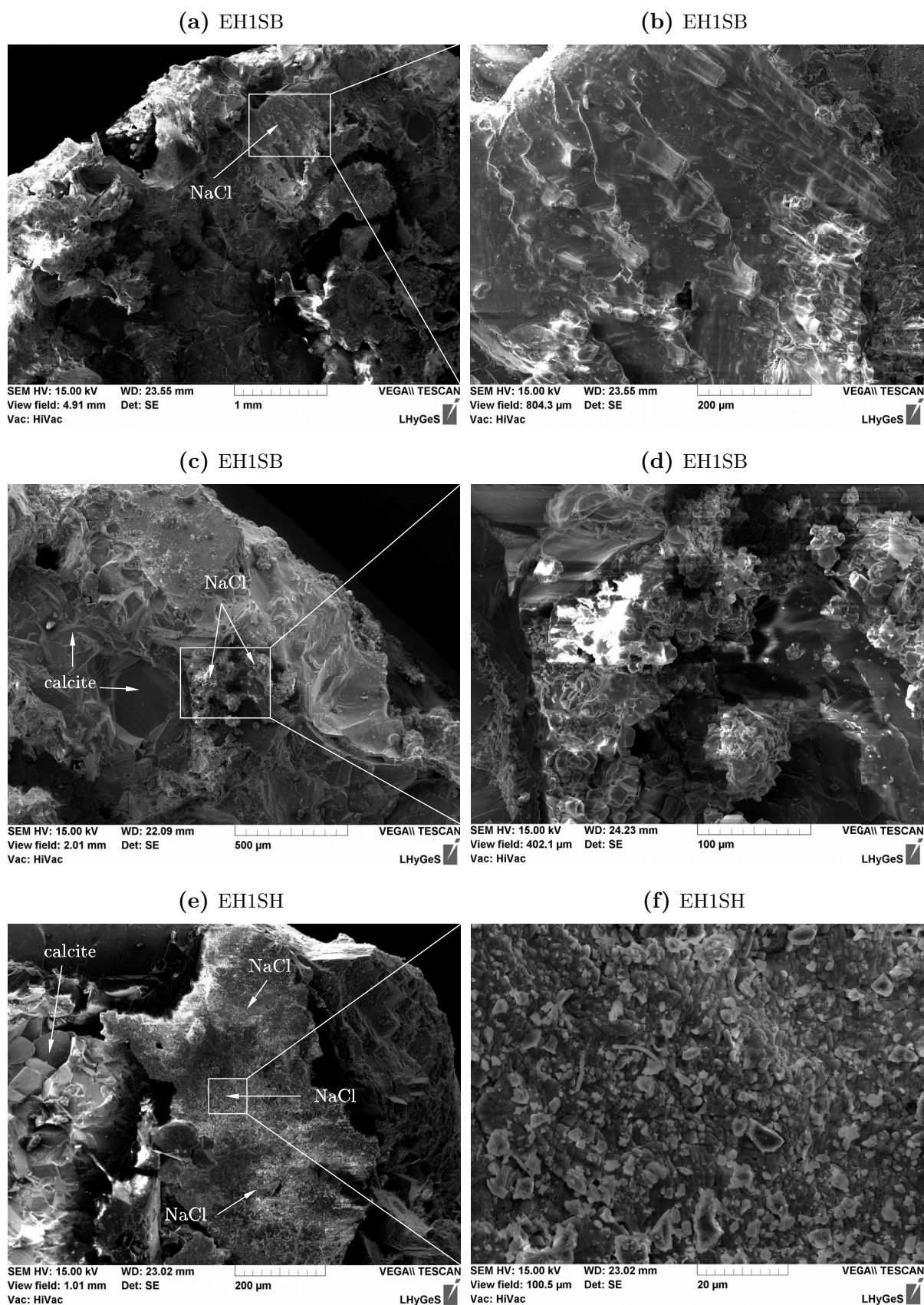
La Figure 5.13 montrent que la conductivité thermique augmente lorsque la porosité diminue (Hraitia et al., 2016); ce résultat est en bon accord avec celui trouvé par (El Rhaffari et al., 2014). Les fortes valeurs de la conductivité thermique obtenues correspondraient à des régions de faible porosité témoignant de l'existence d'une cimentation en calcite et en quartz; et réciproquement.

## 5.8 Observations aux MEB

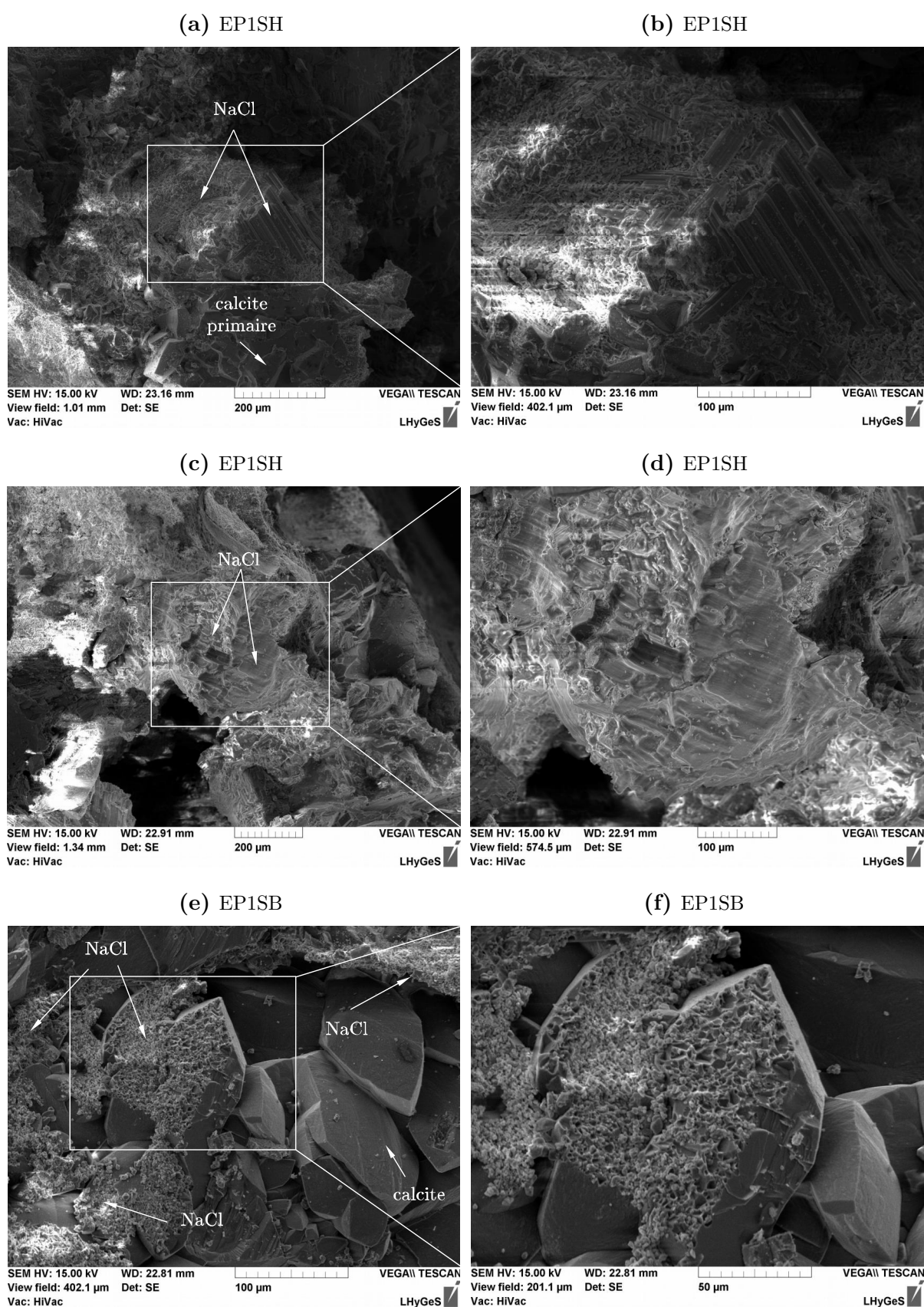
Nous présentons sur les Figures 5.14 à 5.16 les images de l'analyse par MEB de plusieurs fragments de calcarénite contaminée par le sel. D'autres images de la même méthode figurent en annexe (section A.5, pages 273 et 274). Nous avons choisi deux zones de prélèvement dans l'échantillon altéré : une zone de la surface et proche de celle-ci, et une deuxième qui permet de caractériser la pierre en profondeur. Les observations ont été effectuées après avoir subi aux échantillons (séries 1 et 2) cinq cycle d'imbibition-séchage sous l'action du chlorure de sodium. Les fragments ont été mis en place dans un dessiccateur (humidité relative, Hr = 0%) pendant 24 heures, puis métallisés à l'or. Les images ont été obtenues en électrons secondaires pour différents grossissements.

Les observations montrent que pour tous les échantillons contaminés et quelle que soit la concentration utilisé, la halite précipite essentiellement sur les surfaces des échantillons, donnant lieu à la formation d'efflorescence (e.g Figs. 5.14a, 5.14c and 5.14e). Une quantité minoritaire, voir négligeable, de cristaux de sels précipitent à l'intérieur du réseau poreux (subflorescence). Notons que les sites de subflorescence sont à peine trouvés lors de l'analyse.

De nombreuses observations, à l'échelle microscopique (e.g les tubes capillaires) ou macroscopique (e.g. pierres de constructions) (Rodriguez et al., 1996; Rodriguez et Doehne, 1999; Benavente et al., 2004b), ont montré que, pour des pierres similaires, le chlorure de sodium précipite en surface « efflorescent » quels que soient les paramètres physico-chimiques (Bouزيد, 2010), alors que le sulfate de sodium, par exemple, précipitent dans le matériau « subflorescent » (Coussy, 2006). Cette différence de comportement (de précipitation) en fonction de la nature de la solution a été expliquée par Coussy (2006) comme un résultat de la différence des tensions de surface liquide/vapeur entre les deux solutions salines. Cette différence peut être responsable d'une différence de pression capillaire. La tension de surface liquide/vapeur associée aux chlorures

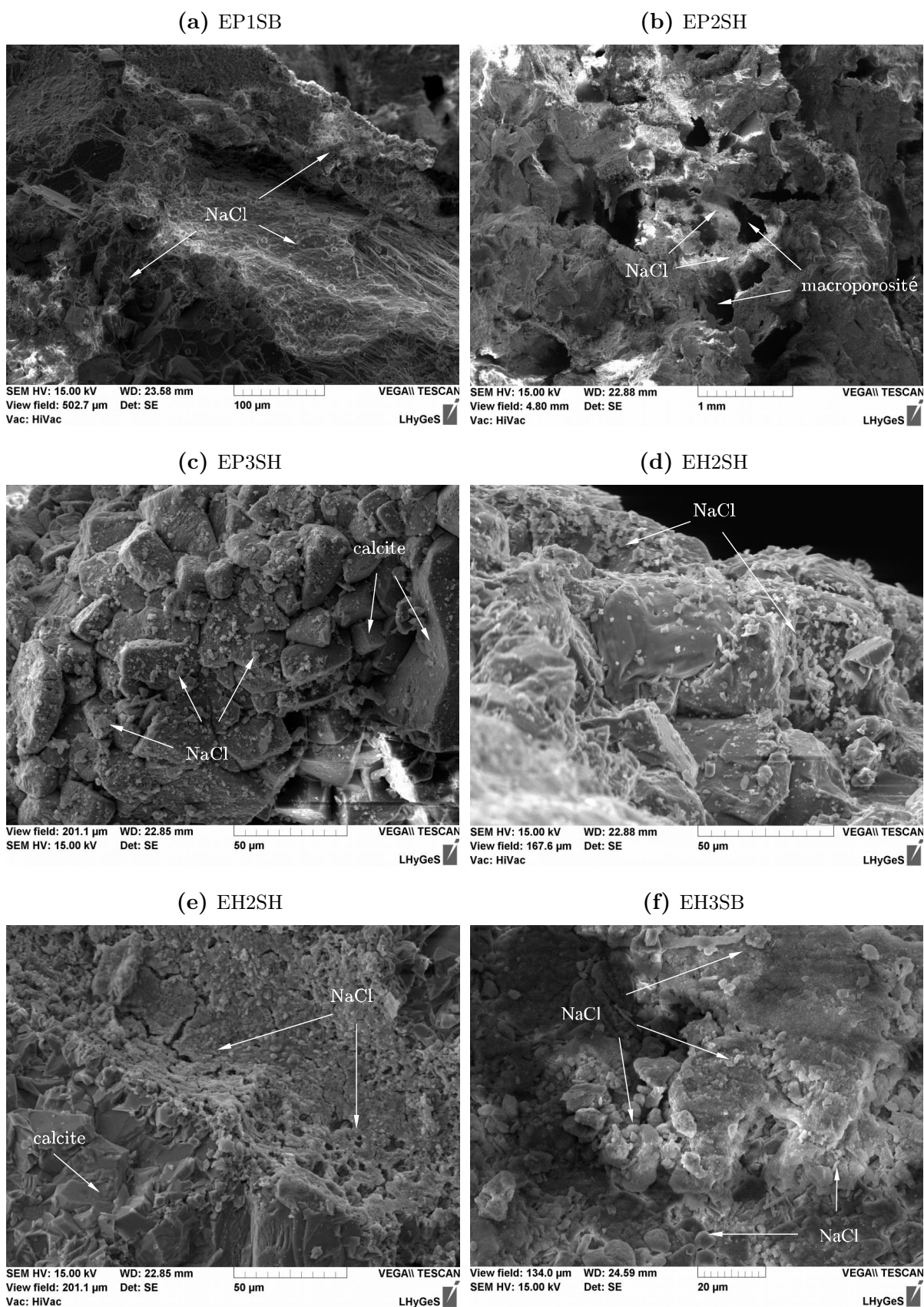


**Figure 5.14** – Images prises au MEB à différentes échelles sur des fragments de la roche calcarénite contaminée par le chlorure de sodium.



**Figure 5.15** – Images prises au MEB à différentes échelles sur des fragments de la roche calcarénite contaminée par le chlorure de sodium.





**Figure 5.16** – Images prises au MEB   différentes échelles sur des fragments de la roche calcarénite contaminée par le chlorure de sodium.

de sodium ( $\gamma_{\text{NaCl}} = 84 \text{ mN/m}$ ) est plus importante que celle des sulfates de sodium ( $\gamma_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 81 \text{ mN/m}$ ). Lorsque la tension de surface est importante, elle contribue à augmenter le gradient de pression capillaire. Ce dernier étant responsable du transport de la solution vers la surface, peut être l'une des conséquences de l'efflorescence. Dans les cas des sulfates de sodium l'écoulement de la solution est plus lent. L'évaporation est alors beaucoup plus importante au sein du matériau, entraînant la subflorescence.

Les résultats montrent également que les cristaux de NaCl se localisent préférentiellement sur les parois des pores, sur les faces des grains de quartz, des grains de calcite secondaires (Fig. 5.16c) et micritiques et aux joints de grains (e.g Figs. 5.14d et A.10b), mais ne semblent occuper ni les faces non rugueuses des grains de calcite primaire (e.g Figs. 5.14c et 5.15e) ni les macroporespores. Généralement en amas xénomorphes (e.g Figs. 5.14b et 5.16f), les cristaux de sel peuvent prendre des formes cubiques sub-automorphes de 2 à 10  $\mu\text{m}$  de côté (Fig. 5.14d). De plus, la localisation des cristallites révèle des différences significatives dans la taille et la morphologie des cristaux (Figs. 5.14b, 5.14d, 5.14f and 5.15b). Les différences de forme et de taille des cristallites suggèrent des conditions de cristallisation différentes selon la composition chimique (Oxygène, Calcium, Carbone, Fer, Silicium ...) et minéralogique (grains primaires, sparitiques ou micritiques) des sites de précipitation et selon le degré de sursaturation. En effet, le degré de sursaturation qui est atteint lorsque la cristallisation a finalement lieu va affecter la vitesse de croissance des cristaux qui, elle même va affecter la morphologie des cristaux formés. Plus spécifiquement, si le degré de sursaturation est faible, les cristaux peuvent croître plus vite que la nucléation qu'ils subissent (cristallisation à l'équilibre), entraînant une distribution plus grande de taille des cristaux (Fig. 5.15b). Alors que si le degré de sursaturation est plus élevé, la nucléation l'emporte par rapport à la croissance des cristaux, provoquant au final l'apparition de cristaux plus petits (e.g Figs. 5.16c et 5.16d).

En outre, la croissance de la halite se fait de manière hétérogène sur la paroi des pores, ce qui manifeste une forte interaction entre eux (Benavente et al., 2004b). Autrement dit, la germination de la halite commence à partir de la paroi des pores ou toutes autres surfaces (nucléation hétérogène). En revanche, Bouzid (2010) suppose que le mode de nucléation du chlorure de sodium reste incertain (car il s'effectue rapidement), mais se fait certainement en plusieurs étapes. Durant certaines observations de précipitation de sels dans des tubes capillaires, Bouzid (2010) suppose que, le chlorure de sodium, avant de former le précipité massif, commence par la formation de petits cristaux cubiques à partir de l'interface solution/air, et ce sont ces cristaux qui fusionnent entre eux (observation dans certains cas sous le microscope optique), par la suite, pour former le précipité massif. D'autres observations révèlent que le solide NaCl n'interagit pas avec la paroi du capillaire (contrairement à ce que semble dire Benavente et al., 2004b), puisque elles montrent la présence de la solution entre le solide et la paroi du capillaire, ce qui signifie que le solide ne précipite pas à partir de la paroi.

Par ailleurs, nos observations ne permettant pas d'expliquer les différences, après les cycles appliqués, de la conductivité thermique et la perméabilité entre les éprouvettes prélevées parallèlement (série 1) ou perpendiculairement (série 2) aux stratifications.

## Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les résultats d'étude de l'altération de la pierre calcarénite par le chlorure de sodium en utilisant différentes techniques. Cinq cycles d'imbibition-séchage ont été réalisés avec des solutions de chlorure de sodium, sur des échantillons de calcarénite prélevés parallèlement (série 1) et perpendiculairement au plan de stratification (série 2). Les observations montrent la formation d'efflorescence de la halite sur la surface des échantillons, une partie mineure de sel reste piégée dans le réseau poreux. Ces efflorescences ont provoqué des changements significatifs dans la structure et la texture des échantillons testés, ce qui a entraîné une diminution de perméabilité et une légère augmentation de conductivité thermique avec les cycles. Les observations au MEB révèlent que les cristaux de sels précipitent sous forme d'amas xénomorphe sur les parois des pores, sur les faces des grains de quartz et de calcite (primaire non rugueuse, secondaires et micritiques) et aux joints de grains. Ces observations mettent en évidence des différences significatives dans la taille et la morphologie des cristaux de sel dues à des conditions de cristallisation différentes selon la composition chimique et minéralogique des sites de précipitation et selon le degré de sursaturation. Les résultats révèlent aussi que l'orientation du plan de stratification, la porosité ainsi que la concentration en sel sont des facteurs importants dans l'altération de la calcarénite. En effet, l'évolution de la perméabilité et de la masse spécifique du sel précipité dépend de la concentration en sel et de la porosité. De plus, les variations de la conductivité thermique et de la perméabilité pendant les cycles d'imbibition-séchage sont moins importantes pour les échantillons de la série 1 que pour ceux de la série 2. L'analyse par DRX révèle aussi que le sel précipite préférentiellement dans les carottes prélevées perpendiculairement au plan de stratification. Cependant, le nombre limité de cycles appliqués n'a pas permis de montrer l'effet de la différence de concentration en sel sur la conductivité thermique. Les résultats ont montré également que la conductivité thermique diminue lorsque la porosité augmente. En outre, la pierre de calcarénite saine semble présenter une isotropie initiale en fonction de l'orientation des stratifications vis-a-vis la conductivité thermique et la perméabilité. Cependant, ces propriétés évoluent anisotropiquement lors des cycles appliqués.



# 6

## Modélisation des transferts couplés d'humidité, de chaleur et de soluté dans un milieu poreux

### Sommaire

Introduction . . . . .	171
6.1 Principe de la modélisation . . . . .	171
6.1.1 Volume Élémentaire Représentatif . . . . .	172
6.1.2 Prise de moyenne . . . . .	173
6.1.3 Différents régimes d'écoulement . . . . .	175
6.1.4 Écoulements visqueux . . . . .	176
6.1.5 Diffusion . . . . .	178
6.2 Relations d'équilibres locaux . . . . .	180
6.2.1 Équilibre thermodynamique entre l'eau et sa vapeur . . . . .	180
6.2.2 Équilibre mécanique de l'eau dans les pores . . . . .	180
6.2.3 Équilibre thermique entre les différentes phases . . . . .	182
6.2.4 Densité de vapeur saturante . . . . .	182
6.3 Construction du modèle . . . . .	183
6.3.1 Hypothèses . . . . .	184
6.3.2 Équations de conservation de la masse de la phase liquide . . . . .	185
6.3.3 Équation de transport de soluté . . . . .	186
6.3.4 Équations de conservation de la masse de la phase gazeuse . . . . .	188
6.3.5 Équation de transport de la vapeur d'eau . . . . .	190
6.3.6 Équation de conservation de l'énergie . . . . .	191
6.3.7 Propriétés de transfert du matériau . . . . .	195
6.4 Simulation numérique . . . . .	199
6.4.1 Exemple d'application du modèle . . . . .	199
6.4.2 Adimensionnalisation . . . . .	201

6.4.3	Méthode numérique . . . . .	204
6.4.4	Procédure de résolution . . . . .	206
6.4.5	Méthode de résolution . . . . .	209
6.4.6	Paramètres du modèle . . . . .	210
6.4.7	Critère de convergence . . . . .	211
6.5	Résultats . . . . .	<b>214</b>
6.5.1	Effet de la longueur $L$ du milieu . . . . .	214
6.5.2	Effet de la porosité . . . . .	218
6.5.3	Effet de la perméabilité . . . . .	222
6.5.4	Effet de la vitesse moyenne de l'écoulement . . . . .	226
6.5.5	Effet du paramètre $\alpha$ du coefficient de dispersion . . . . .	230
Conclusion	. . . . .	<b>234</b>

## Introduction

LES modèles mathématiques, en développement permanent, ont prouvé leur efficacité à expliquer différents phénomènes complexes, tels que le séchage, le mécanisme de transfert d'humidité dans l'enveloppe des bâtiments, la cristallisation, la croissance de sels, etc. Les recherches actuelles visent d'abord à comprendre les mécanismes physiques locaux ou à fournir des modèles dans le cadre de la mécanique des milieux continus décrivant l'évolution des propriétés macroscopiques des matériaux, et puis, à mieux appréhender les problèmes de durabilité ou d'impact sur l'environnement de ces matériaux.

Compte tenu des phénomènes thermiques, hydriques et chimiques, est-il possible de développer alors un modèle théorique générale de transferts couplés, de masse et de chaleur dans un milieu poreux. En effet, ces phénomènes physiques sont en interaction constante les unes avec les autres, et il ne suffit pas de poser les équations relatives à chaque phénomène. Une élévation de température par exemple, augmente la solubilité des sels et influence en conséquence la vitesse de réactions chimiques; la concentration en sel quant à elle, modifie les propriétés de l'eau (viscosité, perméabilité, densité volumique ...) et perturbe ainsi le comportement hydrique de la roche, etc. Certaines équations permettent déjà un couplage direct entre plusieurs phénomènes, la loi de Kelvin par exemple qui lie l'humidité relative à la pression et à la température; la loi de rétention de Van Genuchten (1980) qui lie le potentiel capillaire à la teneur en eau, ou encore la formule de Clausius-Clapeyron qui exprime la chaleur latente de vaporisation de l'eau en fonction de la pression. Cependant, ces lois n'autorisent que certains couplages particuliers et il faudra donc envisager des modèles permettant de tenir compte de toutes les interactions à la fois.

Nous nous proposons dans le présent chapitre de construire un nouveau modèle Thermo-Hydro-Chimique « THC » de transferts couplés d'humidité, de soluté et de chaleur dans un milieu poreux indéformable comme les pierres de construction. La formulation de ce modèle est basée particulièrement sur les travaux de Grossein (2009) et Gondrand (2006). Ce travail présente l'extension du modèle de Grossein (2009). Son originalité réside dans le fait que la convection dans la phase gazeuse est prise en compte.

## 6.1 Principe de la modélisation

La modélisation des phénomènes de transfert en milieux poreux s'inspire directement des méthodes classiques de la mécanique des milieux continus pour rechercher les expressions locales des lois de conservation. Toute fois, cette approche ne peut pas être mise en pratique en raison de la complexité de la géométrie de l'espace poreux, il convient en général d'effectuer un changement d'échelle, dont l'étape essentielle consiste à définir un volume élémentaire représentatif, permettant d'établir une équivalence entre le milieu poreux et un milieu continu fictif. Par opposition avec l'échelle du milieu continu classique,

dite microscopique, l'échelle du milieu continu fictif équivalent est dite macroscopique. Les valeurs locales des variables et paramètres physiques sont identifiées à des valeurs moyennes sur un certain volume du milieu poreux. L'état de connaissance dans cette section est inspiré des travaux de Gondrand (2006).

### 6.1.1 Volume Élémentaire Représentatif

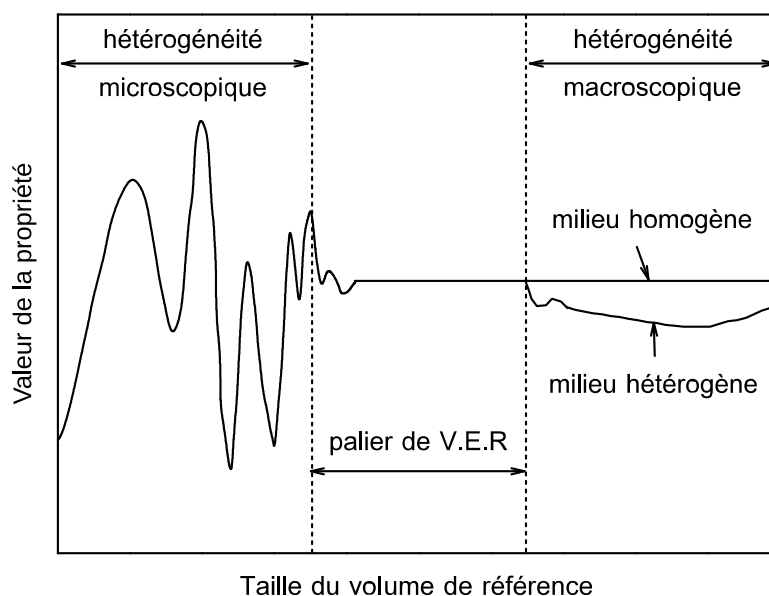
L'analyse théorique des écoulements diphasiques en milieux poreux s'appuie sur les équations de conservation de l'énergie, de la masse et de la quantité de mouvement. Ces équations sont écrites à l'échelle microscopique pour chaque constituant à partir de la mécanique des milieux continus. Mais en réalité, un milieu poreux est constitué de grains solides et de vides pour lequel la notion de porosité ou de perméabilité n'a de sens qu'à partir d'une certaine échelle de pores. Pour décrire un milieu poreux, il est donc nécessaire de définir différentes échelles :

- l'échelle locale est classique en mécanique des fluides. On définit à ce niveau des paramètres locaux qui décrivent une quantité physique en un point et dans un élément de volume infiniment petit, comme la vitesse du fluide ou la concentration en soluté par exemple.
- à l'échelle microscopique ou échelle des pores apparaissent les discontinuités entre le solide et les phases fluides (Fig. 6.1).
- l'échelle macroscopique est caractérisée par la dimension du Volume Élémentaire Représentatif V.E.R (Fig. 6.1). C'est un volume pour lequel les propriétés caractéristiques moyennes (comme la porosité, la perméabilité dans le cas d'un milieu poreux) peuvent être déduites. Le milieu poreux peut alors être considéré comme continu.
- l'échelle mégascopique prend en compte les variations spatiales des propriétés macroscopiques du milieu (Fig. 6.1).

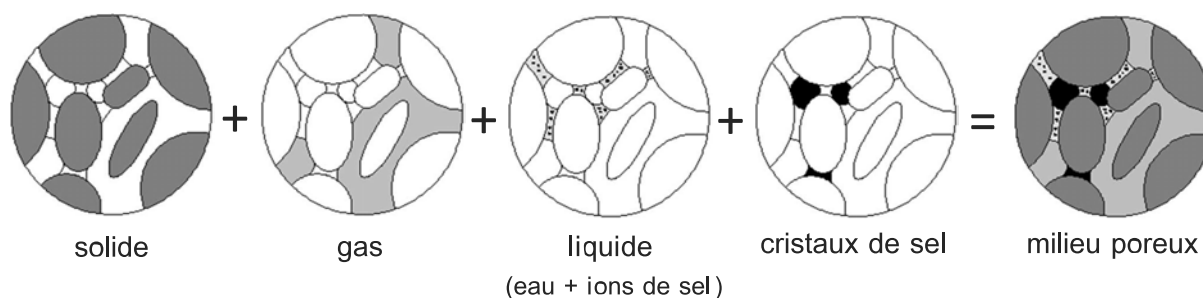
De ce fait, l'échelle macroscopique est donc la plus adaptée pour décrire les phénomènes de transfert dans un système plurimétrique. La formulation mathématique des équations qui gouvernent les phénomènes physiques doit être moyennée sur un volume élémentaire représentatif V.E.R entourant un point singulier du milieu. Le choix de ce volume doit donc répondre aux critères suivants (De Marsily, 1994) :

- le V.E.R doit être suffisamment grand par rapport au volume des pores pour englober toutes les phases de telle manière que la moyenne ait un sens et que les grandeurs microscopiques issues du changement d'échelle soient continues (Fig. 6.2).
- le V.E.R doit être également suffisamment petit pour que les grandeurs moyennes définies puissent être considérées comme locales.





**Figure 6.1** – Si on représente la valeur d’une propriété d’un milieu poreux en fonction du volume de référence, la courbe obtenue présente d’abord des oscillations, puis un palier à partir du Volume Élémentaire Représentatif V.E.R. Pour des volumes de référence de plus en plus grands, la valeur de la propriété demeure constante pour un milieu homogène, tandis que la courbe diverge du palier pour un milieu hétérogène.



**Figure 6.2** – Schéma représentatif du Volume Élémentaire Représentatif V.E.R. (Derluyn, 2012).

Si  $\ell$  représente l’échelle de longueur de la microstructure et  $L$  l’échelle de longueur du milieu poreux, l’échelle  $r_o$  du V.E.R doit satisfaire :  $\ell \ll r_o \ll L$  (Bear, 1972 ; Whitacker, 1999).

### 6.1.2 Prise de moyenne

La méthode de changement d’échelle par prise de moyenne volumique a été introduite par Whitaker (1967) et Marle (1967). Elle consiste à intégrer les équations du modèle microscopique valables à l’échelle du pore sur un volume d’intégration représenté par le V.E.R et à décomposer les variables microscopiques en la somme d’une valeur moyenne

macroscopique et d'une déviation spatiale (Gray, 1975; Whitaker, 1999). La résolution approchée du système d'équations pour les déviations spatiales sur une cellule périodique permet d'obtenir une forme fermée du système d'équations macroscopiques. Ce dernier système d'équations constitue le modèle macroscopique recherché (Grossein, 2009).

La formulation mathématique des phénomènes physiques à l'échelle macroscopique est loin d'être triviale. Plusieurs théories s'affrontent pour effectuer le changement d'échelle, à savoir : les méthodes stochastiques (Dagan, 1989), les méthodes d'homogénéisation (Sanchez-Palencia, 1974; Bensoussan et al., 1978) ou les méthodes de prises de moyenne avec diverses façons d'obtenir les propriétés effectives macroscopiques (Quintard et Whitaker, 1993; Hassanizadeh et Gray, 1979; Gray, 1999). Bien que s'appuyant sur des raisonnements et hypothèses différents, ces techniques aboutissent à des résultats identiques quant à la description macroscopique des processus (Grossein, 2009). Dans ce travail, nous allons utiliser le fil directeur offert par la prise de moyenne spatiale des équations microscopiques. Des moyennes volumiques sont appliquées aux équations microscopiques (Whitaker, 1999).

On considère l'écoulement de la phase ( $\beta$ ) dans un milieu poreux dont le solide constitue la phase ( $s$ ). Il y a deux types de moyenne qui sont généralement rencontrées dans l'étude des phénomènes de transport dans plusieurs phases. Soit  $\psi_\beta$  une variable, la moyenne de phase est définie par :

$$\langle \psi_\beta \rangle = \frac{1}{V} \int_{V_\beta} \psi_\beta dV \quad (6.1)$$

où  $V$  est le volume de moyenne et  $V_\beta$  le volume occupé par la phase  $\beta$  au sein du volume de moyenne. On notera que  $\langle \psi_\beta \rangle$  n'est pas égal à  $\psi_\beta$  quand celle-ci est constante.

La moyenne intrinsèque est, quant à elle, définie de la manière suivante :

$$\langle \psi_\beta \rangle^\beta = \frac{1}{V_\beta} \int_{V_\beta} \psi_\beta dV \quad (6.2)$$

Elle est plus représentative des conditions régnant dans la phase  $\beta$ .

Les deux moyennes sont reliées par la relation :

$$\langle \psi_\beta \rangle = \theta_\beta \langle \psi_\beta \rangle^\beta \quad (6.3)$$

où  $\theta_\beta$  est la fraction volumique de la phase  $\beta$ , définie par :

$$\theta_\beta = \frac{V_\beta}{V} \quad (6.4)$$

Les moyennes volumiques des opérateurs de dérivation spatiale et temporelle obéissent aux théorèmes suivants :

$$\langle \nabla \psi_\beta \rangle = \nabla \langle \psi_\beta \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{\beta s}} \psi_\beta \mathbf{n}_{\beta s} dA \quad (6.5)$$

$$\left\langle \frac{\partial \psi_\beta}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi_\beta \rangle - \frac{1}{V} \int_{A_{\beta s}} \psi_\beta \mathbf{w} \cdot \mathbf{n}_{\beta s} dA \quad (6.6)$$

avec

$A_{\beta s}$  : la surface qui sépare la phase  $\beta$  et la phase solide dans le volume  $V$  ;

$\mathbf{w}$  : le vecteur vitesse de déplacement des points de l'interface  $A_{\beta s}$  lorsque celle-ci varie ;

$\mathbf{n}_{\beta s}$  : le vecteur normal à l'interface  $A_{\beta s}$  orientée de la phase  $\beta$  vers la phase solide.

### 6.1.3 Différents régimes d'écoulement

Le modèle classique le plus simple pour décrire l'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux est celui basé sur la loi de Darcy (1856), mais cette loi n'est pas applicable dans tous les cas de figure. En toute rigueur, la loi de Darcy ne s'applique que pour un régime d'écoulement rampant où les effets d'inertie sont négligeables. Lorsque les effets d'inertie ne sont pas négligeables, des écarts par rapport à cette loi sont observés. Le nombre de Reynolds permet d'évaluer le type d'écoulement considéré, il est défini par  $Re = \rho v d / \mu$  pour l'écoulement d'un fluide de masse volumique  $\rho$ , de viscosité dynamique  $\mu$  dans un milieu poreux dont les pores ont une taille  $d$ , avec une vitesse de filtration  $v$ . Cette déviation à la loi de Darcy se manifeste pour un nombre de Reynolds compris entre 1 et 10 au niveau du pore (Bear, 1972). Pour des nombres de Reynolds plus grands, l'écoulement est décrit par le modèle élargie de Darcy-Forchheimer (Van der Snam, 2002) qui inclut un terme quadratique. Pour un écoulement dans un milieu très confiné et à haute porosité, cette équation est parfois complétée par un terme dit de Brinkman qui rend compte des interactions entre les parois et l'écoulement dans le milieu poreux :

$$-\nabla P = \frac{\mu}{k} \mathbf{v} + \beta \rho v \mathbf{v} - \mu_{\text{eff}} \nabla^2 \mathbf{v} \quad (6.7)$$

où  $P$  est la pression du fluide,  $\beta$  la constante de Forchheimer et  $\mu_{\text{eff}}$  la viscosité dynamique effective dans la couche limite à l'interface solide/milieu poreux. L'effet du terme de Brinkman est l'apparition d'une couche limite dans laquelle la vitesse est nulle au niveau de la paroi solide, mais il modifie peu la perte de pression loin des parois. L'écoulement d'un liquide est classiquement décrit par ces modèles.

### 6.1.4 Écoulements visqueux

Pour un milieu continu fictif, à l'échelle microscopique, les équations de conservation de masse et de quantité de mouvement de la phase  $\beta$  s'écrivent de la manière suivante :

$$\frac{\partial \rho_\beta}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\beta \mathbf{v}_\beta) = 0 \quad (6.8)$$

$$\rho_\beta \left( \frac{\partial \mathbf{v}_\beta}{\partial t} + \mathbf{v}_\beta \nabla \cdot \mathbf{v}_\beta \right) = -\nabla P_\beta + \rho_\beta \mathbf{g} + \mu_\beta \nabla^2 \mathbf{v}_\beta \quad (6.9)$$

Si on considère que dans un milieu poreux, les effets de la viscosité sont plus importants que les effets convectifs (faibles nombres de Reynolds), on peut alors écrire l'équation de Stokes en régime stationnaire comme suit :

$$0 = -\nabla P_\beta + \rho_\beta \mathbf{g} + \mu_\beta \nabla^2 \mathbf{v}_\beta \quad (6.10)$$

avec  $\mathbf{g}$  le vecteur champ de pesanteur.

On s'intéresse à l'écoulement de la phase  $\beta$  dans un milieu poreux de perméabilité  $k$ . Les équations microscopiques sont intégrées sur un volume  $V$  (V.E.R), en appliquant les définitions (Éqs. (6.1) et (6.2)). On appelle  $\langle \mathbf{v}_\beta \rangle$  le vecteur vitesse moyenne de phase (ou vitesse de filtration) et  $\langle P_\beta \rangle^\beta$  la pression moyenne intrinsèque. Le système d'équations régissant le système devient :

$$\frac{\partial \theta_\beta \rho_\beta}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle) = 0 \quad (6.11)$$

$$\langle \mathbf{v}_\beta \rangle = -\frac{k}{\mu_\beta} \left( \nabla \langle P_\beta \rangle^\beta - \rho_\beta \mathbf{g} \right) \quad (6.12)$$

où  $\langle \rho_\beta \rangle^\beta = \rho_\beta = cste$ .

L'équation (6.11) est obtenue par la prise de moyenne du bilan de masse microscopique et l'équation (6.12) est obtenue par la prise de moyenne de l'équation de Stokes en régime stationnaire comme le montre par exemple Whitaker (1986). La forme de l'équation (6.12) est analogue à la loi de Darcy. Il y a donc une justification théorique de cette relation. De plus, si on considère que la teneur en phase  $\theta_\beta$  ne change pas au cours du temps, le système devient :

$$\theta_\beta \frac{\partial \rho_\beta}{\partial t} - \nabla \cdot \left( \rho_\beta \frac{k}{\mu_\beta} (\nabla P_\beta - \rho_\beta \mathbf{g}) \right) = 0 \quad (6.13)$$

Une prise de moyenne est effectuée de la même manière sur les bilans microscopiques de masse et de quantité de mouvement d'un écoulement diphasique (phases  $\alpha$  et  $\beta$ ) afin de remonter à des grandeurs continues. On a à l'échelle du pore :

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha) = 0 \quad (6.14)$$

$$\frac{\partial \rho_\beta}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\beta \mathbf{v}_\beta) = 0 \quad (6.15)$$

$$\rho_\alpha \left( \frac{\partial \mathbf{v}_\alpha}{\partial t} + \mathbf{v}_\alpha \nabla \cdot \mathbf{v}_\alpha \right) = -\nabla P_\alpha + \rho_\alpha \mathbf{g} + \mu_\alpha \nabla^2 \mathbf{v}_\alpha \quad (6.16)$$

$$\rho_\beta \left( \frac{\partial \mathbf{v}_\beta}{\partial t} + \mathbf{v}_\beta \nabla \cdot \mathbf{v}_\beta \right) = -\nabla P_\beta + \rho_\beta \mathbf{g} + \mu_\beta \nabla^2 \mathbf{v}_\beta \quad (6.17)$$

Les équations microscopiques sont moyennées sur le volume  $V$  (V.E.R). D'après Whitaker (1986), le système d'équations devient pour des milieux isotropes :

$$\frac{\partial \theta_\alpha \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \mathbf{v}_\alpha \rangle) = 0 \quad (6.18)$$

$$\frac{\partial \theta_\beta \langle \rho_\beta \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot (\langle \rho_\beta \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle) = 0 \quad (6.19)$$

$$\langle \mathbf{v}_\alpha \rangle = -\frac{k k_{r\alpha}}{\mu_\alpha} (\nabla \langle P_\alpha \rangle^\alpha - \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \mathbf{g}) + K_{\beta\alpha} \langle \mathbf{v}_\alpha \rangle \quad (6.20)$$

$$\langle \mathbf{v}_\beta \rangle = -\frac{k k_{r\beta}}{\mu_\beta} (\nabla \langle P_\beta \rangle^\beta - \langle \rho_\beta \rangle^\beta \mathbf{g}) + K_{\alpha\beta} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle \quad (6.21)$$

où  $k$  est la perméabilité intrinsèque et  $k_r$  la perméabilité relative du milieu poreux.  $K_{\beta\alpha}$  et  $K_{\alpha\beta}$  sont des coefficients qui rendent compte des phénomènes de couplage entre les phases, mais d'après Whitaker (1986) et Zarcone et Lenormand (1994) ceux-ci sont souvent négligeables, notamment si  $\mu_\beta \ll \mu_\alpha$ .

$$\langle \mathbf{v}_\alpha \rangle = -\frac{k k_{r\alpha}}{\mu_\alpha} (\nabla \langle P_\alpha \rangle^\alpha - \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \mathbf{g}) \quad (6.22)$$

$$\langle \mathbf{v}_\beta \rangle = -\frac{k k_{r\beta}}{\mu_\beta} (\nabla \langle P_\beta \rangle^\beta - \langle \rho_\beta \rangle^\beta \mathbf{g}) \quad (6.23)$$

où  $k_{r\alpha}$  et  $k_{r\beta}$  sont les perméabilités relatives. Elles sont principalement fonction des teneurs en phases  $\theta_\alpha$  et  $\theta_\beta$  et ne sont donc pas intrinsèques au milieu. Cette correction rend compte des « frottements » entre les phases ainsi que des pertes de pression que ceux-ci entraînent. De plus, en effectuant la prise de moyenne de la condition d'interface, les pressions  $P_\alpha$  et  $P_\beta$  des deux phases ne sont pas indépendantes, elles sont reliées par la pression capillaire  $P_c$ . Le système d'équations s'écrit alors :

$$\frac{\partial \theta_\alpha \rho_\alpha}{\partial t} - \nabla \cdot \left( \rho_\alpha \frac{k k_{r\alpha}}{\mu_\alpha} (\nabla P_\alpha - \rho_\alpha \mathbf{g}) \right) = 0 \quad (6.24)$$

$$\frac{\partial \theta_\beta \rho_\beta}{\partial t} - \nabla \cdot \left( \rho_\beta \frac{k k_{r\beta}}{\mu_\beta} (\nabla P_\beta - \rho_\beta \mathbf{g}) \right) = 0 \quad (6.25)$$

$$P_\alpha - P_\beta = P_c \quad (6.26)$$

$$\theta_\alpha - \theta_\beta = \varepsilon \quad (6.27)$$

### 6.1.5 Diffusion

Des phénomènes de diffusion sont présents dans de très nombreux domaines de la Physique. La diffusion étant par nature un processus irréversible qui peut toujours être considérée selon deux approches : du point de vue ondulatoire, et du point de vue particulière. Dans le premier cas, la diffusion de la chaleur constitue le meilleur exemple.

L'approche particulière concerne davantage la diffusion d'un gaz ou d'un corps en solution. Dans ce deuxième cas, la diffusion est liée à l'entremêlement d'atomes et de molécules de plusieurs espèces. C'est le résultat des mouvements aléatoires des particules qui sont spatialement distribuées. La diffusion se caractérise par un transfert de matière, créé par des gradients de concentration, ou plus précisément par des gradients de potentiel chimique. Turner (1975) a montré que la diffusion n'est pas simplement affectée par des variations de concentration, mais que le processus pouvait être affecté par des changements au niveau des interactions moléculaires. Ainsi, les théories modernes de la diffusion préfèrent définir la position d'équilibre à atteindre par un système perturbé en termes d'annulation de gradients de potentiels chimiques, afin de tenir compte de toutes les variations des environnements chimique et physique des molécules. Même à l'équilibre, les échanges de matière se poursuivent continuellement à l'échelle moléculaire : on parle alors d'auto-diffusion. Le développement d'une théorie cinétique rigoureuse pour décrire l'entremêlement des particules dans le cas d'un mélange de gaz a été l'une des avancées scientifiques majeures du 19<sup>ème</sup> siècle (Taylor et Krishna, 1993 ; Krishna et Wesselingh, 1997).

La première loi de Fick constitue l'équation fondamentale de la diffusion de particules. Elle s'applique aussi bien au gaz qu'aux liquides ou solides. En présence d'un gradient de concentration, on admet qu'il s'établit un flux de particules dans le sens décroissant de la concentration, et que ce flux est proportionnel au gradient correspondant.

Ainsi, au sein même d'une phase ( $\alpha$  par exemple), il peut y avoir des mouvements entre les différents constituants représentés par un flux de diffusion  $\mathbf{J}_i$ . En tenant compte du mouvement d'ensemble de la phase par convection, les bilans de masse des différents constituants s'écrivent sous la forme :

$$\frac{\partial \theta_\alpha \rho_{\alpha,i}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_{\alpha,i} \mathbf{v}_\alpha + \theta_\alpha \mathbf{J}_i) = 0 \quad (6.28)$$

où  $\rho_{\alpha,i}$  est la masse volumique de l'espèce  $i$  dans la phase  $\alpha$ .

Considérons une phase constituée de  $n$  espèces chimiques. Soit  $\mathbf{u}_i$  la vitesse de l'espèce  $i$ , la vitesse massique moyenne est définie par :

$$\mathbf{u} = \sum_{i=1}^n \frac{\rho_{\alpha,i}}{\rho_\alpha} \mathbf{u}_i = \sum_{i=1}^n \omega_i \mathbf{u}_i \quad (6.29)$$

où  $\rho_\alpha$  est la densité de masse du mélange.

Le flux de diffusion massique relatif à la vitesse massique moyenne est :

$$\mathbf{J}_i = \rho_{\alpha,i} (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}) \quad (6.30)$$

avec :

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i = 0 \quad (6.31)$$

Dans le cas d'un mélange binaire, le phénomène de diffusion est régi par la loi dite de Fick généralisée :

$$\mathbf{J}_i = -\rho_{\alpha,i} D \nabla \left( \frac{\rho_{\alpha,i}}{\rho_\alpha} \right) \quad (6.32)$$

Le coefficient  $D$  est appelé coefficient de diffusion mutuel de Fick qui est égal aux coefficients de diffusion binaire.

Pour prendre en compte la présence d'un milieu poreux, une démarche classique heuristique consiste à garder les mêmes équations de transport que dans une phase fluide « libre », mais à utiliser un coefficient de diffusion effectif  $D^*$ .

Le bilan de masse global d'un constituant peut ainsi s'écrire dans chaque phase ( $\alpha$  et  $\beta$ ) comme suit :

$$\frac{\partial \theta_{\alpha} \rho_{\alpha,i}}{\partial t} + \nabla \cdot \left( -\rho_{\alpha,i} \frac{k k_{r\alpha}}{\mu_{\alpha}} (\nabla P_{\alpha} - \rho_{\alpha} \mathbf{g}) - \theta_{\alpha} \rho_{\alpha} D_{\alpha}^* \nabla \left( \frac{\rho_{\alpha,i}}{\rho_{\alpha}} \right) \right) = 0 \quad (6.33)$$

$$\frac{\partial \theta_{\beta} \rho_{\beta,i}}{\partial t} + \nabla \cdot \left( -\rho_{\beta,i} \frac{k k_{r\beta}}{\mu_{\beta}} (\nabla P_{\beta} - \rho_{\beta} \mathbf{g}) - \theta_{\beta} \rho_{\beta} D_{\beta}^* \nabla \left( \frac{\rho_{\beta,i}}{\rho_{\beta}} \right) \right) = 0 \quad (6.34)$$

## 6.2 Relations d'équilibres locaux

Les phases constituant le système sont localement considérées en équilibre. Notamment, l'eau et sa vapeur sont à l'équilibre thermodynamique. Cet équilibre lie de façon forte la densité de vapeur dans le gaz au potentiel capillaire et à la concentration en soluté. Un deuxième équilibre local concerne l'eau liquide dans les pores. Cet équilibre mécanique signifie que l'eau remplit les pores selon leur taille (des plus petits au plus gros). Il en résulte une relation (univoque si l'hystérèse n'est pas prise en compte) entre la teneur en eau et le potentiel capillaire : la courbe de rétention.

### 6.2.1 Équilibre thermodynamique entre l'eau et sa vapeur

De Boer (1953) a montré que, dans un milieu poreux, l'eau et sa vapeur peuvent être considérées en équilibre thermodynamique. Cet équilibre dépend de la pression capillaire ( $P_c$ ) entre les phases liquide et gazeuse et de la concentration en soluté ( $c$ ) présent dans le liquide. Les deux effets sur l'humidité relative sont cumulatifs (Daïan et Madjoudj, 2001). Nous avons montré au [chapitre 2](#) que l'expression du taux d'humidité relative de l'air à l'équilibre thermodynamique avec une solution de chlorure de sodium saturée peut s'écrire :

$$\phi = \frac{\rho_v}{\rho_{vs}} = \exp \left( -\frac{M_e P_c}{\rho_e R T} \right) \left( 1 - (1 - \phi_{os}) \frac{C}{C_s} \right) \quad (6.35)$$

### 6.2.2 Équilibre mécanique de l'eau dans les pores

L'équilibre mécanique local de l'eau dans les pores provient de la capillarité, dont la conséquence est de remplir les pores d'eau selon leur taille. Le lien entre le potentiel capillaire et la teneur en eau dans le milieu poreux est appelé courbe de rétention. Pratiquement toutes les études des milieux poreux non saturés exigent que cette courbe soit continue pour qu'elle soit facilement intégrable dans les modèles de simulations numériques. Les résultats expérimentaux sont souvent représentés par un ensemble de points éparpillés sur toute la gamme de succion. Plusieurs auteurs ont proposés des



modèles mathématiques paramétriques pour la corrélation des données expérimentales de la courbe caractéristique (Leverett, 1940 ; Brooks et Corey, 1964 ; Van Genuchten, 1980 ...). Dans ce cas uniquement quelques points expérimentaux sont nécessaires pour obtenir la courbe complète.

On définit le taux de saturation effective en liquide par :

$$s_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (6.36)$$

avec :

$\theta$  : teneur en eau volumique ;

$\theta_s$  : teneur en eau volumique lorsque le milieu est saturé en liquide ;

$\theta_r$  : teneur en eau volumique résiduelle.

Leverett (1940) a développé une relation semi-empirique donnant des corrélations entre la pression capillaire et le taux de saturation effective. Leverett a tracé une pression capillaire adimensionnelle  $J$  (fonction de Leverett) en fonction du taux de saturation effective :

$$J(s_e) = \frac{\sqrt{k/\varepsilon}}{\gamma \cos \alpha} P_c \quad (6.37)$$

avec  $\sqrt{k/\varepsilon}$  la longueur caractéristique représentant la dimension moyenne des pores et en négligeant l'effet de la mouillabilité. Cette corrélation rejoignait relativement bien les données expérimentales, une pour le drainage (ou « désaturation ») (Gondrand, 2006), et l'autre pour l'imbibition (déplacement de la phase non mouillante par la phase mouillante, également appelée « saturation »).

Pour un milieu hydrophobe comme les pierres de construction, Leverett a trouvé en 1941<sup>1</sup> la corrélation suivante (Fig. 6.3) :

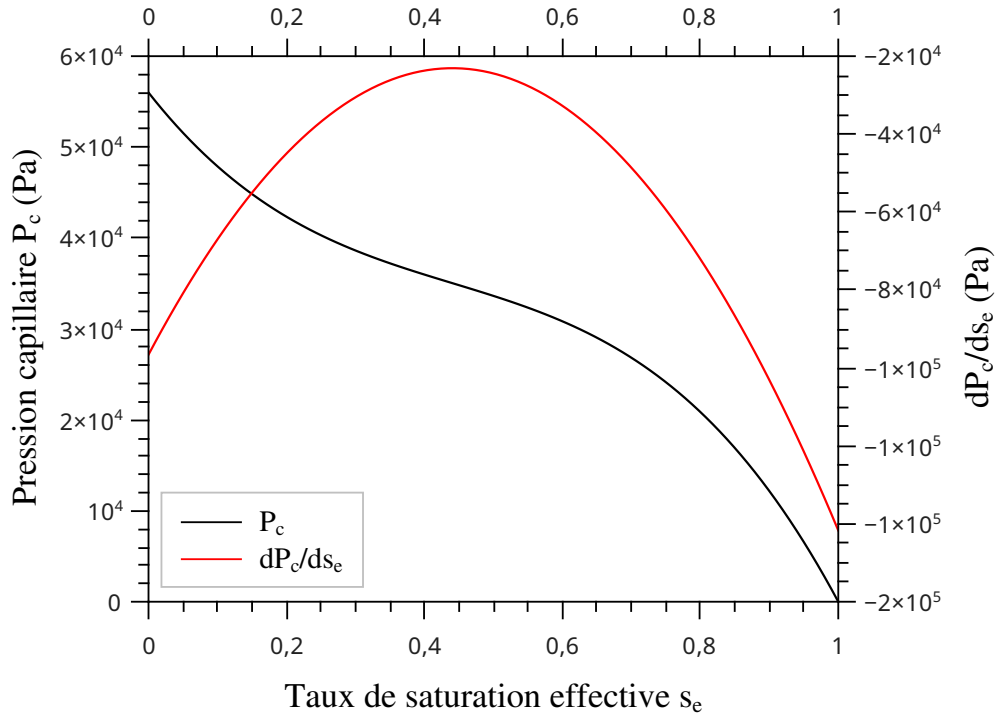
$$P_c = \frac{\gamma \cos \alpha}{\sqrt{k/\varepsilon}} [1,417(1 - s_e) - 2,12(1 - s_e)^2 + 1,263(1 - s_e)^3] \quad (6.38)$$

Pour le couple air-eau :  $\cos \alpha = 1$ .

Par ailleurs, la présence de soluté modifie l'angle de contact du liquide avec la matrice solide ainsi que la tension superficielle de l'interface liquide-gaz (Sghaier-Ben Chiekh, 2006). Ces effets sont ici négligés.

---

1. Il faut cependant garder à l'esprit que ce genre de corrélations a été déterminée à l'aide d'expériences faites sur du sable, ce qui est bien éloigné de notre matériau poreux.



**Figure 6.3** – Modèle de Leverett pour la pression capillaire  $P_c$  en fonction du taux de saturation effective  $s_e$ .  $dP_c/ds_e$  étant la dérivée de  $P_c$  par rapport à  $s_e$ .

### 6.2.3 Équilibre thermique entre les différentes phases

L'hypothèse d'équilibre thermique local revient à considérer que les températures des trois phases (matrice solide, liquide et gaz) sont localement égales, de même que leurs gradients. Ceci permet de considérer un seul champ de température macroscopique, tel que :

$$T_m = T_l = T_g = T \quad (6.39)$$

Cette hypothèse est d'autant plus valable que les gradients thermiques sont faibles.

### 6.2.4 Densité de vapeur saturante

L'expression de la chaleur latente de vaporisation de l'eau  $L_v$  [ $\text{J.kg}^{-1}$ ] en fonction de la pression de vapeur saturante  $P_{vs}$  est donnée par la formule de Clausius-Clapeyron :

$$\frac{1}{P_{vs}} \frac{dP_{vs}}{dT} = \frac{M_e L_v}{RT^2} \quad (6.40)$$

La vapeur d'eau est assimilée à un gaz parfait, la densité de vapeur saturante peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$\rho_{vs} = \frac{M_e P_{vs}}{RT} \quad (6.41)$$

D'après ces deux relations (6.40 et 6.41), on peut déduire l'expression du coefficient de variation de la relation de Clausius-Clapeyron  $\alpha_{vs}$  [K<sup>-1</sup>] :

$$\alpha_{vs} = \frac{1}{\rho_{vs}} \frac{d\rho_{vs}}{dT} = \frac{M_e L_v}{RT^2} - \frac{1}{T} \quad (6.42)$$

### 6.3 Construction du modèle

Le comportement de la matrice d'un matériau poreux dépend des conditions extérieures auxquelles il est exposé, y compris les contraintes mécaniques, les flux de chaleur et de masse, et il dépend des conditions internes qui prévalent dans l'espace poreux. Des forces internes sont imposées à la matrice du matériau lorsqu'une phase fluide est présente ou lorsque des changements de phase se produisent. Lors de l'adsorption de molécules d'eau sur une surface de pores initialement sèche, des couches mono-moléculaires se développent, suivies d'une adsorption multi-moléculaire et finalement de condensation capillaire, entraînant des changements dans les contraintes interfaciales. Les forces internes se développent également lorsque les sels cristallisent à partir d'une phase liquide saline en raison des changements de température et d'humidité relative. Cet aperçu soulève des pistes de réflexion, et permet de dégager des arguments quant à la nécessité d'un modèle qui décrit les transferts couplés d'humidité, de soluté et de chaleur dans un matériau poreux initialement insaturé :

Le premier point est qu'il existe un grand nombre de phénomènes. L'étude de l'altération des matériaux de construction rassemble des mécaniciens, chimistes, géologues, numériciens, géochimistes, minéralogistes, thermiciens, etc. Les profils des uns et des autres sont différents et chacun de son côté, essaie d'adapter ses compétences pour décrire et expliquer les phénomènes. Ceci donne naissance à des collaborations entre chercheurs, laboratoires et institutions. L'application scientifique de cela doit donc se traduire par un même type de comportement : elle doit être globale, précise, et rigoureuse. Elle doit ouvrir une fenêtre vers les différentes disciplines impliquées, et tenir compte des points de vue du plus grand nombre possible de disciplines. C'est pourquoi le modèle à établir doit englober un grand nombre d'aspects. Aussi, rassembler les effets thermiques, hydriques, mécaniques et chimiques constitue une première étape dans cette idée de pluralité. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'utiliser une formulation thermodynamique, qui a l'avantage de considérer les différents aspects de la physique dès leurs bases. Cela explique aussi la nature théorique du modèle, qui présente des applications autres que l'altération des matériaux de construction.

Le second point réside dans la complexité des phénomènes à modéliser. Il exige une grande précision, et surtout, beaucoup de temps et de moyens tant financiers qu'humains. Ainsi, un modèle global constituant une base de travail est nécessaire. L'affinement

du modèle pour obtenir la précision nécessaire à la bonne description des phénomènes viendrait alors enrichir le modèle.

Le troisième point est la prise en compte des couplages. Leur importance conditionnera l'élaboration du modèle. Une des lignes de conduite consiste à considérer tous les couplages, quelle que soit leurs importances, des simplifications pouvant être faites par la suite.

### 6.3.1 Hypothèses

Pour pouvoir proposer une description mathématique des transferts couplés d'humidité, de soluté et de chaleur dans les matériaux de construction comme la calcarénite, nous devons émettre certaines hypothèses, qui définissent le cadre de la modélisation. Des hypothèses simplificatrices sont introduites explicitement ou implicitement dans le modèle. D'autres hypothèses viennent compléter la modélisation :

- le matériau poreux est considéré comme la juxtaposition de trois phases : une matrice solide, une phase liquide et une phase gazeuse. Les phases fluides sont constituées de plusieurs espèces chimiques qui peuvent se mouvoir par diffusion et par convection :
  - la phase liquide : c'est la solution saline (le sel dissout dans l'eau) ;
  - la phase gazeuse : c'est le mélange d'air sec + vapeur d'eau.
- la matrice solide est indéformable. La théorie ne s'applique pas aux matériaux qui gonflent ou se contractent lors de variations de température ou de teneur en eau (argiles gonflantes par exemple). De même, la matrice solide ne peut pas être déformée par des forces extérieures ;
- le milieu poreux est supposé homogène et isotrope à l'échelle macroscopique ;
- les flux de liquide sont visqueux, entraînés par les forces de capillarité et d'adsorption.
- la loi de Darcy peut être généralisée dans le cas où le milieu poreux est non saturé (faible nombre de Reynolds :  $Re < 1$ ) ;
- le mélange gazeux est considéré comme un mélange de gaz parfait ;
- les différentes phases sont supposées en équilibre thermique ;
- la masse volumique de l'eau et la chaleur latente de vaporisation sont supposées indépendantes de la température ;
- les phénomènes d'hystérèse de la courbe de rétention ne sont pas pris en compte ;
- les phénomènes de surface entre le solide et le liquide ainsi que l'effet Knudsen pour la phase gazeuse ne sont pas pris en compte ;
- aucune interaction chimique entre la phase solide et la phase fluide dans l'espace poreux n'est envisagée.

Suite à ces hypothèses, nous pouvons écrire à l'échelle macroscopique, les équations de conservation de masse pour chacun des constituants du milieu poreux non saturé ainsi que les équations de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie. Les grandeurs physiques descriptives du milieu sont la teneur en liquide volumique ( $\theta_l$ ) du milieu, la fraction massique de la concentration en sel dans la phase liquide ( $C$ ), la température ( $T$ ) du milieu et la pression totale ( $P_g$ ) de la phase gazeuse. L'introduction du taux d'humidité relative ( $\phi$ ) permettra de simplifier le système d'équations du modèle.

### 6.3.2 Équations de conservation de la masse de la phase liquide

Lorsque la concentration en sel devient importante, les variations de la densité massique de la phase liquide  $\rho_l$  doivent être considérées. La description mathématique du transport de la phase liquide est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{\partial (\theta_l \rho_l)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_l \mathbf{v}_l) = -\dot{m}_{lv} \quad (6.43)$$

où  $\dot{m}_{lv}$  est le flux massique d'évaporation ou de condensation du solvant par unité de volume et par unité de temps,  $\mathbf{v}_l$  est la vitesse moyenne de la phase liquide (ou vitesse de filtration).

De nombreux auteurs ont proposé des relations qui expriment la dépendance entre la densité d'une solution  $\rho_l$  et la fraction massique de soluté  $C$ , parmi lesquels Voss et Souza (1987) et Diersch et Kolditz (2002). Voss et Souza (1987) proposent une relation linéaire entre  $\rho_l$  et  $C$  :

$$\rho_l = \rho_e (1 + \gamma_s C) \quad (6.44)$$

où  $\rho_e$  est la densité massique de l'eau pure. Le paramètre  $\gamma_s$  est un nombre adimensionnel qui dépend du sel et de la température (Sghaier-Ben Chiekh, 2006). Dans le cas de chlorure de sodium (NaCl) à une température de 20°C,  $\gamma_s = 0,7$  (Ben Nasrallah et al., 1991).

Diersch et Kolditz (2002) proposent, quant à eux, une relation de type exponentielle entre  $\rho_l$  et  $C$  que nous allons retenir dans ce modèle :

$$\rho_l = \rho_e \exp(\gamma_s C) \quad (6.45)$$

La densité variable du liquide interdit les simplifications issues de l'incompressibilité supposée de l'eau utilisées couramment lors de la description mathématique du transfert d'humidité (Grossein, 2009). En prenant en compte l'expression (6.45), le terme d'instationnarité de l'équation (6.43) de transport du liquide devient :

$$\frac{\partial (\theta_l \rho_l)}{\partial t} = \rho_l \frac{\partial \theta_l}{\partial t} + \theta_l \gamma_s \rho_l \frac{\partial C}{\partial t} \quad (6.46)$$

L'eau liquide est transportée sous l'action des forces capillaires et de gravité. Le moteur osmotique est supposé négligeable. La vitesse moyenne de la phase liquide a une expression classique issue de la loi de Darcy généralisée.

$$\mathbf{v}_l = -\frac{k k_{rl}}{\mu_l} (\nabla P_l - \rho_l \mathbf{g}) \quad (6.47)$$

où  $k$  et  $k_{rl}$  sont respectivement les perméabilités intrinsèque et relative du milieu poreux,  $\mu_l$  étant la viscosité dynamique du liquide.

Le flux massique darcien de la phase liquide sera donc :

$$\mathbf{J}_l = \rho_l \mathbf{v}_l = -\rho_l \frac{k k_{rl}}{\mu_l} (\nabla P_l - \rho_l \mathbf{g}) \quad (6.48)$$

D'autre part, la pression capillaire représente la différence entre la pression du gaz  $P_g$  et celle du liquide  $P_l$  :

$$P_c = P_g - P_l \quad (6.49)$$

d'où :

$$\mathbf{J}_l = \rho_l \frac{k k_{rl}}{\mu_l} \left( \frac{\partial P_c}{\partial \theta_l} \nabla \theta_l - \nabla P_g + \rho_l \mathbf{g} \right) \quad (6.50)$$

Finalement, le bilan de masse de la phase liquide peut être décrit par l'équation suivante :

$$\rho_l \frac{\partial \theta_l}{\partial t} + \theta_l \gamma_s \rho_l \frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \rho_l \frac{k k_{rl}}{\mu_l} \left( \frac{\partial P_c}{\partial \theta_l} \nabla \theta_l - \nabla P_g + \rho_l \mathbf{g} \right) \right) = -\dot{m}_{lv} \quad (6.51)$$

### 6.3.3 Équation de transport de soluté

Le modèle de transport de soluté est influencé par la variabilité de la densité de la phase liquide. La quantité de soluté présent dans la solution est  $\rho_s = \rho_l C$ . Le transport de soluté est décrit par l'équation de convection-dispersion suivante :

$$\frac{\partial (\theta_l \rho_s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_s \mathbf{v}_l + \mathbf{J}_s) = -\dot{m}_{sel} \quad (6.52)$$

avec :

$$\dot{m}_{sel} = \frac{\partial(\theta_{sel}\rho_{sel})}{\partial t} \quad (6.53)$$

où  $\rho_{sel}$  et  $\theta_{sel}$  sont respectivement la masse volumique [ $\text{kg.m}^{-3}$ ] et la fraction volumique du sel précipité,  $\dot{m}_{sel}$  est le flux massique de précipitation ou de dissolution de soluté par unité de volume et par unité de temps (terme source de masse résultant de la précipitation ou de la dissolution de soluté) [ $\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ].

Le flux de diffusion massique du soluté est régi par la loi de Fick :

$$\mathbf{J}_s = -\theta_l \rho_l D_s^* \nabla \left( \frac{\rho_s}{\rho_l} \right) \quad (6.54)$$

Or, la fraction massique du soluté présent en solution est :

$$C = \frac{\rho_s}{\rho_l} \quad (6.55)$$

Donc :

$$\mathbf{J}_s = -\theta_l \rho_l D_s^* \nabla C \quad (6.56)$$

Le terme d'instationnarité peut s'écrire :

$$\frac{\partial(\theta_l \rho_s)}{\partial t} = \rho_s \frac{\partial \theta_l}{\partial t} + \theta_l \frac{\partial \rho_s}{\partial t} \quad (6.57)$$

En substituant les relations (6.45) et (6.55) dans l'équation (6.57) on trouve :

$$\frac{\partial(\theta_l \rho_s)}{\partial t} = C \rho_l \frac{\partial \theta_l}{\partial t} + \theta_l (1 + \gamma_s C) \rho_l \frac{\partial C}{\partial t} \quad (6.58)$$

Par conséquent, le bilan de masse du soluté peut être décrit par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} C \rho_l \frac{\partial \theta_l}{\partial t} + \theta_l (1 + \gamma_s C) \rho_l \frac{\partial C}{\partial t} \\ + \nabla \cdot \left( C \rho_l \frac{k k_{rl}}{\mu_l} \left( \frac{\partial P_c}{\partial \theta_l} \nabla \theta_l - \nabla P_g + \rho_l \mathbf{g} \right) - \theta_l \rho_l D_s^* \nabla C \right) = -\dot{m}_{sel} \end{aligned} \quad (6.59)$$

Le transfert cinétique entre le sel solide et le soluté (la cristallisation et la dissolution du sel) à l'intérieur d'un milieu poreux peut être décrit à l'échelle macroscopique. L'approche la plus fréquente consiste à considérer les deux phénomènes comme une seule réaction réversible. Le modèle le plus courant revient à exprimer l'évolution temporelle de la masse

de sel  $\rho_{sel}\theta_{sel}$  en fonction du taux de sursaturation (ou sous-saturation) du soluté (Shalev et al., 2006 ; Grossein, 2009) :

$$\dot{m}_{sel} = \rho_{sel} \frac{\partial \theta_{sel}}{\partial t} = \begin{cases} R_r A_r (C - C_s)^r & \text{si } C \geq C_s \text{ ou si } \theta_{sel} \geq 0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (6.60)$$

où  $R_r$  est le taux de réaction [ $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ],  $A_r$  est la surface spécifique de cristallisation [ $\text{m}^2.\text{m}^{-3}$ ],  $r$  est l'ordre de la réaction. Le modèle réactif de premier ordre ( $r = 1$ ) est le plus fréquemment utilisé.

### 6.3.4 Équations de conservation de la masse de la phase gazeuse

Le gaz est supposé soumis aux seules forces de pression. La gravité est négligeable étant donné la faible densité du gaz. Le transport de la phase gazeuse est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{\partial (\theta_g \rho_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g \mathbf{v}_g) = +\dot{m}_{lv} \quad (6.61)$$

avec  $\rho_g$  la masse volumique de la phase gazeuse [ $\text{kg.m}^{-3}$ ] et  $\mathbf{v}_g$  sa vitesse moyenne donnée par la loi de Darcy :

$$\mathbf{v}_g = -\frac{k k_{rg}}{\mu_g} \nabla P_g \quad (6.62)$$

où  $k_{rg}$  est la perméabilité relative au gaz du milieu poreux,  $\mu_g$  la viscosité dynamique du gaz et  $\theta_g$  la teneur en gaz volumique, tel que :

$$\theta_l + \theta_g = \varepsilon \quad (6.63)$$

Le terme d'instationnarité peut s'écrire :

$$\frac{\partial (\theta_g \rho_g)}{\partial t} = \rho_g \frac{\partial (\varepsilon - \theta_l)}{\partial t} + (\varepsilon - \theta_l) \frac{\partial \rho_g}{\partial t} \quad (6.64)$$

soit :

$$\frac{\partial (\theta_g \rho_g)}{\partial t} = -\rho_g \frac{\partial \theta_l}{\partial t} + (\varepsilon - \theta_l) \frac{\partial \rho_g}{\partial t} \quad (6.65)$$

Suivant la loi de Dalton, la pression totale du gaz est la somme des pressions partielles de chacun des gaz (considérés comme gaz parfaits) :



$$P_g = P_v + P_a \quad (6.66)$$

avec  $P_a$  et  $P_v$  vérifiant les équations :

$$\rho_a = \frac{M_a P_a}{RT} \quad \text{et} \quad \rho_v = \frac{M_e P_v}{RT} \quad (6.67)$$

D'autre part, la densité massique du gaz  $\rho_g$  est la somme des densités massiques de ses constituants (air  $\rho_a$  et vapeur  $\rho_v$ ) :

$$\rho_g = \rho_v + \rho_a \quad (6.68)$$

D'après les relations (6.66), (6.67) et (6.68) on trouve l'expression de la densité du gaz en fonction des variables principales du modèle :

$$\rho_g = \left(1 - \frac{M_a}{M_e}\right) \rho_v + \frac{M_a P_g}{RT} \quad (6.69)$$

En sait que :

$$\rho_v = \rho_{vs}(T)\phi \quad (6.70)$$

Donc, d'après les équations (6.42), (6.69) et (6.70) on trouve :

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} = \rho_{vs} \left(1 - \frac{M_a}{M_e}\right) \frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{M_a}{RT} \frac{\partial P_g}{\partial t} + \left(\alpha_{vs} \rho_{vs} \phi \left(1 - \frac{M_a}{M_e}\right) - \frac{M_a P_g}{RT^2}\right) \frac{\partial T}{\partial t} \quad (6.71)$$

Le terme d'instationnarité devient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\theta_g \rho_g)}{\partial t} = & -\rho_g \frac{\partial \theta_l}{\partial t} + (\varepsilon - \theta_l) \left( \rho_{vs} \left(1 - \frac{M_a}{M_e}\right) \frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{M_a}{RT} \frac{\partial P_g}{\partial t} \right. \\ & \left. + \left( \alpha_{vs} \rho_{vs} \phi \left(1 - \frac{M_a}{M_e}\right) - \frac{M_a P_g}{RT^2} \right) \frac{\partial T}{\partial t} \right) \end{aligned} \quad (6.72)$$

Finalement, le bilan de masse de la phase gazeuse peut être décrit par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} -\rho_g \frac{\partial \theta_l}{\partial t} + (\varepsilon - \theta_l) \left( \rho_{vs} \left(1 - \frac{M_a}{M_e}\right) \frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{M_a}{RT} \frac{\partial P_g}{\partial t} \right. \\ \left. + \left( \alpha_{vs} \rho_{vs} \phi \left(1 - \frac{M_a}{M_e}\right) - \frac{M_a P_g}{RT^2} \right) \frac{\partial T}{\partial t} \right) - \nabla \cdot \left( \rho_g \frac{k k_{rg}}{\mu_g} \nabla P_g \right) = +\dot{m}_{lv} \end{aligned} \quad (6.73)$$

### 6.3.5 Équation de transport de la vapeur d'eau

Le transport de la vapeur peut être décrit par l'équation de convection-dispersion suivante :

$$\frac{\partial(\theta_g \rho_v)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_v \mathbf{v}_g + \mathbf{J}_v) = +\dot{m}_{lv} \quad (6.74)$$

La vapeur d'eau diffuse dans l'air au sein du réseau poreux selon la loi de Fick modifiée :

$$\mathbf{J}_v = -(\varepsilon - \theta_l) D_v^* \nabla \rho_v \quad (6.75)$$

En utilisant les relations (6.42) et (6.70), on peut trouver :

$$\nabla \rho_v = \rho_{vs} \nabla \phi + \alpha_{vs} \rho_{vs} \phi \nabla T \quad (6.76)$$

et

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial t} = \rho_{vs} \frac{\partial \phi}{\partial t} + \alpha_{vs} \rho_{vs} \phi \frac{\partial T}{\partial t} \quad (6.77)$$

Le flux diffusif de vapeur d'eau devient alors :

$$\mathbf{J}_v = -(\varepsilon - \theta_l) D_v^* \nabla (\rho_{vs} \nabla \phi + \alpha_{vs} \rho_{vs} \phi \nabla T) \quad (6.78)$$

Le terme d'instationnarité peut se décomposer en :

$$\frac{\partial(\theta_g \rho_v)}{\partial t} = -\rho_v \frac{\partial \theta_l}{\partial t} + (\varepsilon - \theta_l) \frac{\partial \rho_v}{\partial t} \quad (6.79)$$

soit :

$$\frac{\partial(\theta_g \rho_v)}{\partial t} = -\rho_v \frac{\partial \theta_l}{\partial t} + (\varepsilon - \theta_l) \left( \rho_{vs} \frac{\partial \phi}{\partial t} + \alpha_{vs} \rho_{vs} \phi \frac{\partial T}{\partial t} \right) \quad (6.80)$$

Finalement, le bilan de masse de la vapeur d'eau peut être décrit par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} & -\rho_v \frac{\partial \theta_l}{\partial t} + (\varepsilon - \theta_l) \left( \rho_{vs} \frac{\partial \phi}{\partial t} + \alpha_{vs} \rho_{vs} \phi \frac{\partial T}{\partial t} \right) \\ & - \nabla \cdot \left( \rho_v \frac{k k_{rg}}{\mu_g} \nabla P_g + (\varepsilon - \theta_l) D_v^* (\rho_{vs} \nabla \phi + \alpha_{vs} \rho_{vs} \phi \nabla T) \right) = +\dot{m}_{lv} \end{aligned} \quad (6.81)$$

### 6.3.6 Équation de conservation de l'énergie

À l'échelle microscopique, l'énergie est stockée sous forme de chaleur sensible dans chacune des phases. S'il existe un gradient de température, l'énergie se transfère de proche en proche par conduction. De plus, si la phase considérée est un fluide en mouvement, le déplacement du fluide entraîne un transfert d'énergie par advection. Les échanges thermiques par rayonnement interne au milieu sont négligeables lorsque la température est proche de la température ambiante notamment et lorsque la taille de la porosité est micrométrique (Grossein, 2009). Par ailleurs, il peut exister des sources de chaleur à savoir : les réactions chimiques exo- ou endothermiques, la désintégration radioactive, les frottements visqueux d'un fluide en déplacement ou encore l'énergie consommée ou générée par changement de phase, en l'occurrence l'évaporation et la condensation de l'eau.

Si les phases sont en équilibre thermique, l'équation de conservation de l'énergie à l'échelle macroscopique s'écrit comme suit :

$$\frac{\partial(\theta_i \rho_i h_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i h_i \mathbf{v}_i + \mathbf{q}) = \alpha_T \quad (6.82)$$

avec :

$i$  : indice muet désignant une phase. Notons que nous avons utilisé la convention de sommation d'Einstein. En effet, chaque fois qu'un indice  $i$  est répété deux fois dans un même monôme, ce monôme doit être remplacé par la somme des trois termes obtenus en donnant successivement à cet indice les lettres  $s$  (solide),  $l$  (liquide),  $g$  (gaz) ;

$h_i$  : enthalpie massique de la phase  $i$  [J.kg<sup>-1</sup>] ;

$\alpha_T$  : terme source de production de chaleur [W.m<sup>-3</sup>] ;

$\mathbf{q}$  : vecteur flux de chaleur [W.m<sup>-2</sup>].

Pour formuler la loi de comportement thermique, plusieurs auteurs ont proposés des expressions reliant le vecteur flux de chaleur  $\mathbf{q}$  au gradient de température  $T$ . Le modèle le plus utilisé est celui proposé par Fourier dans la cadre de la thermodynamique classique, basé sur l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique locale (LTE) et sur le principe de localité spéciale :

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T \quad (6.83)$$

où  $\lambda$  est la conductivité thermique apparente du milieu.

On décompose le terme d'instationnarité et la divergence du flux convectif successivement :

$$\frac{\partial(\theta_i \rho_i h_i)}{\partial t} = h_i \frac{\partial(\theta_i \rho_i)}{\partial t} + \theta_i \rho_i \frac{\partial h_i}{\partial t} \quad (6.84)$$

$$\nabla \cdot (\rho_i h_i \mathbf{v}_i) = h_i \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}_i) + \rho_i \mathbf{v}_i \cdot \nabla h_i \quad (6.85)$$

En substituant les équations (6.83), (6.84) et (6.85) dans l'équation de chaleur (6.82) on trouve :

$$h_i \left( \frac{\partial(\theta_i \rho_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}_i) \right) + \rho_i \left( \theta_i \frac{\partial h_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i \cdot \nabla h_i \right) - \nabla \cdot (\lambda \nabla T) = \alpha_T \quad (6.86)$$

On sait que :

$$\frac{\partial(\theta_l \rho_l)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_l \mathbf{v}_l) = -\dot{m}_{lv} \quad (6.87)$$

$$\frac{\partial(\theta_g \rho_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g \mathbf{v}_g) = +\dot{m}_{lv} \quad (6.88)$$

La phase solide est considérée comme indéformable, immobile et non réactive. L'équation de bilan de masse pour la phase solide s'écrit alors :

$$\frac{\partial(\theta_m \rho_m)}{\partial t} = 0 \quad (6.89)$$

où  $\rho_m$  et  $\theta_m$  sont respectivement la masse volumique [ $\text{kg.m}^{-3}$ ] et la fraction volumique de la matrice solide.

D'après les trois équations (6.87), (6.88) et (6.89) on trouve :

$$h_i \left( \frac{\partial(\theta_i \rho_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}_i) \right) = +\dot{m}_{lv}(h_g - h_l) = L_v \dot{m}_{lv} \quad (6.90)$$

où  $L_v = h_g - h_l$  est la chaleur latente de vaporisation de l'eau.

D'autre part : l'enthalpie massique de la phase  $i$  est donnée par l'expression suivante :

$$h_i(T) = c_{p,i}(T - T_{ref}) \quad (6.91)$$

avec  $c_{p,i}$  : la chaleur spécifique de la phase  $i$  [ $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ],  $T_{ref}$  : la température de référence [K].

Donc :

$$\frac{\partial h_i}{\partial t} = c_{p,i} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (6.92)$$

$$\nabla h_i = c_{p,i} \nabla T \quad (6.93)$$

Par suite, l'équation de transfert de chaleur devient :

$$(\rho c_p)^* \frac{\partial T}{\partial t} + \left( (\rho c_p)_l \mathbf{v}_l + (\rho c_p)_g \mathbf{v}_g \right) \nabla T - \nabla \cdot (\lambda \nabla T) = -L_v \dot{m}_{lv} + \alpha_T \quad (6.94)$$

Il ressort de notre développement qu'il faut définir des propriétés équivalentes ou effectives pour tenir compte de la structure du milieu poreux dans l'approche continue. C'est ainsi qu'on définit une conductivité thermique apparente  $\lambda$  ainsi qu'une capacité thermique volumique effective  $(\rho c_p)^*$  :

$$(\rho c_p)^* = \sum_i^{l,g,m} \theta_i (\rho c_p)_i = \theta_l (\rho c_p)_l + (\varepsilon - \theta_l) (\rho c_p)_g + (1 - \varepsilon) (\rho c_p)_m \quad (6.95)$$

$$\lambda = \sum_i^{l,g,m} \theta_i \lambda_i = \theta_l \lambda_l + (\varepsilon - \theta_l) \lambda_g + (1 - \varepsilon) \lambda_m \quad (6.96)$$

où  $(\rho c_p)_i = \rho_i c_{p,i}$  est la chaleur volumique de la phase  $i$  et  $\lambda_i$  sa conductivité thermique [ $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ].

Pour la conductivité thermique apparente, plusieurs auteurs ont proposé des modèles à corrélations en fonction de la structure du milieu poreux. Ces modèles dépendent tous de la conductivité thermique des phases fluides et solides ainsi que de la porosité et de la topologie du milieu.

Finalement, l'équation de la chaleur peut être décrite comme suit :

$$\begin{aligned} (\rho c_p)^* \frac{\partial T}{\partial t} + \left( (\rho c_p)_l \frac{k k_{rl}}{\mu_l} \left( \frac{\partial P_c}{\partial \theta_l} \nabla \theta_l - \nabla P_g + \rho_l \mathbf{g} \right) - (\rho c_p)_g \frac{k k_{rg}}{\mu_g} \nabla P_g \right) \nabla T \\ - \nabla \cdot (\lambda \nabla T) = -L_v \dot{m}_{lv} + \alpha_T \end{aligned} \quad (6.97)$$

## Bilan Synthèse

Nous avons établi dans ce chapitre un modèle de transferts couplés d'humidité, de soluté et de chaleur dans un matériaux poreux indéformable. Cette modélisation s'appuie sur les équations de conservation de masse et d'énergie de la mécanique des milieux continus. Comme variables principales indépendantes, nous avons choisi la teneur en eau volumique «  $\theta_l$  », la fraction massique de la concentration en sel «  $C$  », la pression totale de la phase gazeuse «  $P_g$  » et la température «  $T$  ». Nous obtenons alors un système

couplé de quatre équations différentielles non linéaires : le bilan de masse du liquide, de la vapeur, du soluté ainsi que le bilan thermique. Nous avons introduit le taux d'humidité relative afin de simplifier le système. Le bilan de gaz est utilisé pour obtenir l'expression du terme de changement de phase  $\dot{m}_{lv}$ .

$$\rho_l \frac{\partial \theta_l}{\partial t} + \theta_l \gamma_s \rho_l \frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \rho_l \frac{k k_{rl}}{\mu_l} \left( \frac{\partial P_c}{\partial \theta_l} \nabla \theta_l - \nabla P_g + \rho_l \mathbf{g} \right) \right) = -\dot{m}_{lv} \quad (6.98)$$

$$C \rho_l \frac{\partial \theta_l}{\partial t} + \theta_l (1 + \gamma_s C) \rho_l \frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot \left( C \rho_l \frac{k k_{rl}}{\mu_l} \left( \frac{\partial P_c}{\partial \theta_l} \nabla \theta_l - \nabla P_g + \rho_l \mathbf{g} \right) - \theta_l \rho_l D_s^* \nabla C \right) = -\dot{m}_{sel} \quad (6.99)$$

$$-\rho_v \frac{\partial \theta_l}{\partial t} + (\varepsilon - \theta_l) \left( \rho_{vs} \frac{\partial \phi}{\partial t} + \alpha_{vs} \rho_{vs} \phi \frac{\partial T}{\partial t} \right) - \nabla \cdot \left( \rho_v \frac{k k_{rg}}{\mu_g} \nabla P_g + (\varepsilon - \theta_l) D_v^* (\rho_{vs} \nabla \phi + \alpha_{vs} \rho_{vs} \phi \nabla T) \right) = +\dot{m}_{lv} \quad (6.100)$$

$$(\rho c_p)^* \frac{\partial T}{\partial t} + \left( (\rho c_p)_l \frac{k k_{rl}}{\mu_l} \left( \frac{\partial P_c}{\partial \theta_l} \nabla \theta_l - \nabla P_g + \rho_l \mathbf{g} \right) - (\rho c_p)_g \frac{k k_{rg}}{\mu_g} \nabla P_g \right) \nabla T - \nabla \cdot (\lambda \nabla T) = -L_v \dot{m}_{lv} + \alpha_T \quad (6.101)$$

Les équations supplémentaires pour la fermeture du système sont :

$$-\rho_g \frac{\partial \theta_l}{\partial t} + (\varepsilon - \theta_l) \left( \rho_{vs} \left( 1 - \frac{M_a}{M_e} \right) \frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{M_a}{RT} \frac{\partial P_g}{\partial t} \right) + \left( \alpha_{vs} \rho_{vs} \phi \left( 1 - \frac{M_a}{M_e} \right) - \frac{M_a P_g}{RT^2} \right) \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot \left( \rho_g \frac{k k_{rg}}{\mu_g} \nabla P_g \right) = +\dot{m}_{lv} \quad (6.102)$$

$$\phi = \frac{\rho_v}{\rho_{vs}} = \exp \left( -\frac{M_e P_c}{\rho_e RT} \right) \left( 1 - (1 - \phi_{os}) \frac{C}{C_s} \right) \quad (6.103)$$

Les coefficients de transferts ainsi que les termes sources sont déterminés soit de façon expérimentale, soit à partir de modèles mathématiques ou empiriques. Cependant, certains sont encore mal définis, et il faudra envisager une étude expérimentale afin de mieux les évaluer.

### 6.3.7 Propriétés de transfert du matériau

#### Perméabilité

$k$  est le tenseur des perméabilités intrinsèques du milieu poreux. Si le milieu est homogène,  $k$  est unique pour tout le milieu. De plus, si le milieu est isotrope, la perméabilité est identique dans toutes les directions, dans ce cas le tenseur perméabilité intrinsèque est réduit à un scalaire. La perméabilité intrinsèque, exprimée en  $m^2$ , ne dépend que de la structure du milieu. On trouve ainsi dans la littérature de nombreuses formules théoriques et empiriques permettant de calculer la perméabilité d'un milieu poreux en fonction de certaines de ses caractéristiques structurales tels la porosité, la tortuosité, le diamètre moyen des pores (Dullien, 1992).

Dans le cas d'un écoulement diphasique,  $\alpha$  et  $\beta$  par exemple, on introduit les notions de perméabilités relatives (sans dimension) qui dépendent des teneurs volumiques  $\theta_\alpha$  et  $\theta_\beta$  :

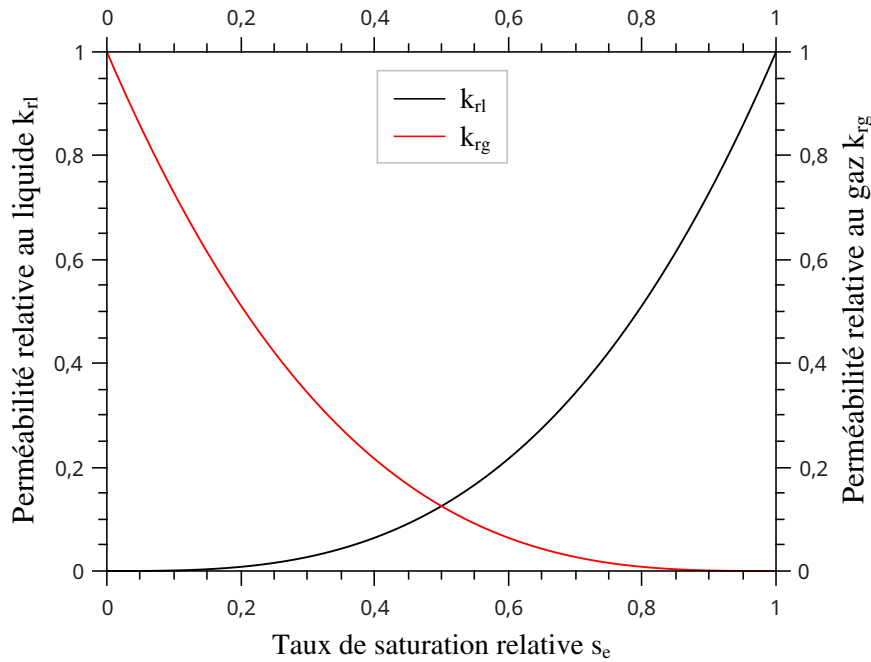
$$k_\alpha(\theta_\alpha) = k k_{r\alpha}(\theta_\alpha) \quad \text{et} \quad k_\beta(\theta_\beta) = k k_{r\beta}(\theta_\beta) \quad (6.104)$$

avec  $k_\alpha$  et  $k_\beta$  sont les perméabilités effectives aux phases  $\alpha$  et  $\beta$  (en  $m^2$ ). Si par exemple le milieu est parfaitement saturé par la phase  $\alpha$ , la perméabilité effective devient égale à la perméabilité intrinsèque.  $k_{r\alpha}$  et  $k_{r\beta}$  sont les perméabilités relatives des phases  $\alpha$  et  $\beta$ , elles rendent compte des «frottements» entre les phases ainsi que des pertes de pression que ceux-ci entraînent. Leur connaissance est très importante pour prédire au mieux les écoulements sous diverses conditions et aussi pour les calculs d'écoulements diphasiques dans un milieu poreux. Les perméabilités relatives sont dépendantes de la saturation  $s$  du milieu et elles sont différentes selon les milieux considérés.

La perméabilité relative à un fluide peut être difficilement obtenue expérimentalement à une teneur différente de la saturation. Cependant, il existe de nombreuses corrélations empiriques liant la perméabilité relative de l'eau à sa teneur volumique dans un milieu poreux, mais chacune comprend des paramètres qui doivent être déterminés expérimentalement (Mualem, 1978). Les valeurs de ces paramètres peuvent fortement varier pour deux types de milieux différents, et même pour deux échantillons d'un même milieu.

Les corrélations expérimentales qui existent pour ces grandeurs sont souvent de la forme :  $k_{r\alpha} = s_e^n$  où  $n$  est un exposant variant entre 1 et 4. Dans de nombreuses études, la valeur  $n = 3$  est retenue, elle correspond à la corrélation de Corey et al. (1956), valeur que nous retenons, nous aussi, dans notre modèle. Pour le couple air-eau (Fig. 6.4) :

$$\begin{cases} k_{rl} = s_e^3 \\ k_{rg} = (1 - s_e)^3 \end{cases} \quad \text{avec :} \quad \begin{cases} \text{si } \theta_l = \theta_r : & k_{rl} = 0 \quad \text{et} \quad k_{rg} = 1 \\ \text{si } \theta_l = \theta_s : & k_{rl} = 1 \quad \text{et} \quad k_{rg} = 0 \end{cases} \quad (6.105)$$



**Figure 6.4** – Perméabilités relatives au liquide  $k_{rl}$  et au gaz  $k_{rg}$  en fonction du taux de saturation effective  $s_e$  selon la corrélation de corey et al. (1956).

### Tenseur diffusion-dispersion du soluté dans l'eau

$D_s^*$  est le tenseur de diffusion-dispersion du soluté dans l'eau ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Il intègre les fluctuations microscopiques. Les deux effets dont il tient compte, la diffusion et la dispersion hydromécanique, sont additifs. L'expression mathématique générale du tenseur de diffusion-dispersion macroscopique est la suivante :

$$D_s^* = D_{s,dif} I + D_{s,disp}^* \quad (6.106)$$

où  $D_{s,dif}$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) est le coefficient de diffusion effectif du soluté dans le milieu poreux non saturé.  $D_{s,disp}^*$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) est le tenseur de dispersion hydrodynamique, due au mélange mécanique microscopique.

### La diffusion

Auriault et Lewandowska (1997) montrent que la description macroscopique par homogénéisation de la diffusion dépend de la tortuosité de la phase liquide :

$$D_{s,dif} = \tau D_{so} \quad (6.107)$$

$D_{so}$  : est le coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans l'eau ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ );

$\tau$  : est le coefficient de tortuosité.



Auriault et Lewandowska (1997) précisent que cette écriture reste valable lorsque  $D_{s,dif}$  est dépendant de la concentration. Le coefficient de tortuosité est lié à la longueur de cheminement qui augmente avec la diminution du taux de saturation en eau  $s$  (Grossein, 2009). Il existe plusieurs expressions liant  $\tau$  et  $s$ . Par exemple, Millington et Quirk (1961) ont proposé la relation suivante :

$$\tau(s) = \varepsilon^{1/3}(1 - s)^{7/3} \quad (6.108)$$

d'où

$$D_{s,dif} = D_{so} \varepsilon^{1/3}(1 - s)^{7/3} \quad (6.109)$$

Le coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau libre pour les sels peut être calculé à partir de ceux de ses composants (Lide, 2003) :

$$D_{so} = \frac{(Z^+ + |Z^-|)D_{dif}^+ D_{dif}^-}{Z^+ D_{dif}^+ + |Z^-| D_{dif}^-} \quad (6.110)$$

où  $D_{dif}^+$  et  $D_{dif}^-$  sont les coefficients de diffusion d'anion et de cation et  $Z^+$ ,  $Z^-$  sont les charges d'anion et de cation (Tab. 6.1).

Espèce chimique	$D_{dif}^+$ ou $D_{dif}^-$ ( $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
H <sup>+</sup>	9,311
OH <sup>-</sup>	5,273
Na <sup>+</sup>	1,334
K <sup>+</sup>	1,957
Ca <sup>2+</sup>	0,792
Pb <sup>2+</sup>	0,945
Cl <sup>-</sup>	2,032
Mg <sup>2+</sup>	0,706

**Tableau 6.1** – Coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau libre en solutions diluées à 25°C (Lide, 2003).

Dans le cas du chlorure de sodium (NaCl), on trouve la valeur :

$$D_{so}(\text{NaCl}) = 1,61 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \quad (6.111)$$

### **La dispersion**

Le tenseur de dispersion hydrodynamique dans un milieu poreux isotrope peut s'écrire (Salles et al., 1993) comme suit :

$$D_{s,disp}^* = D_{s,disp} I \quad (6.112)$$

où  $D_{s,disp}$  est le coefficient de dispersion hydrodynamique ( $m^2.s^{-1}$ ) :

$$D_{s,disp} = \beta Pe^\alpha \quad (6.113)$$

où  $\beta$  ( $m^2.s^{-1}$ ) est la dispersivité,  $Pe$  est le nombre adimensionnel de Péclet et  $\alpha$  est une puissance variable selon le régime hydrodynamique considéré.

La part relative des effets de diffusion et de dispersion dépend du régime hydrodynamique caractérisé par le nombre de Péclet  $Pe$  (De Marsily, 1981) :

$$Pe = \frac{u_{p,l} d_p}{D_{so}} \quad (6.114)$$

$u_{p,l}$  est la vitesse moyenne de l'écoulement dans les pores ;  $d_p$  est une longueur caractéristique de l'écoulement à l'échelle microscopique, en l'occurrence le diamètre de pore moyen (ou diamètre efficace des grains).

L'ordre de grandeur du nombre de Pecllet permet de définir différents régimes d'écoulement (De Marsily, 1981) :

- $Pe < 10^{-1}$ , la vitesse d'écoulement est très faible, ce qui rend la dispersion hydromécanique négligeable ;
- $10^{-1} < Pe < 30$ , les deux effets, diffusion et dispersion, sont à considérer simultanément ;
- $Pe > 30$ , l'écoulement est rapide. La diffusion est négligeable devant la dispersion.

### Diffusion de la vapeur d'eau

En milieu poreux, la diffusion de la vapeur d'eau est affectée par les effets de tortuosité ( $\tau < 1$ ). Les effets de dispersion sont supposés négligeables.

$$D_v^* = \tau D_{vo} \quad (6.115)$$

$D_{vo}$  est le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air. Il est proportionnel à la vitesse moyenne des molécules et à leur libre parcours moyen  $l_m$  (de l'ordre de 0,1 mm pour l'eau dans les conditions normales). Il dépend donc de la température  $T$  et de la pression totale  $P_g$ . D'autre part, lorsque la concentration de vapeur n'est pas négligeable, notamment en ce qui concerne l'eau, aux températures dépassant 40°C environ, une correction a été proposée par De Vries et Kruger (1967). Compte-tenu de ceci nous avons pour la vapeur d'eau :

$$D_{vo}(P_g, T) = 2,17 \cdot 10^{-5} \left( \frac{P_{atm}}{P_g} \right) \left( \frac{T}{273,15} \right)^{1,88} \left( \frac{P_g}{P_g - P_v} \right) \quad (6.116)$$

$P_{atm}$  : la pression atmosphérique ;

Dans la littérature, la valeur suivante est retenue :

$$D_{vo} \approx 2,42 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} \quad (6.117)$$

## 6.4 Simulation numérique

Le problème des transferts couplés de masse et de chaleur dans un milieu poreux est gouverné par des équations de convection-diffusion. L'approche numérique pour résoudre ce système s'impose ; d'une part, à cause de la complexité de ces problèmes (équations non-linéaires et couplées ; impossibilité d'une solution analytique sauf pour des cas très simples) et d'autre part, pour compléter les études expérimentales.

### 6.4.1 Exemple d'application du modèle

Le système que l'on veut décrire se compose d'une éprouvette de calcarénite placée verticalement sur une grille dans un bac fermé par un couvercle étanche afin de maintenir un taux d'humidité constant (Fig. 6.5). Le niveau de la solution est d'environ 3 mm est maintenue constant au fond du bac. Le système est placé dans une pièce climatisée à température constante  $T = 20^\circ\text{C}$ .

En plus des hypothèses déjà faites dans le début de ce chapitre, on suppose que :

- le transport convectif de vapeur est négligeable devant le transport diffusif. Le bilan de masse de la phase gazeuse n'est donc pas nécessaire dans notre modèle ;
- la masse de la phase vapeur est négligeable devant celle du liquide ;
- les changements de phases (évaporation ou condensation) et le transport d'énergie sont négligeables. Le bilan d'énergie n'est donc pas nécessaire dans notre modèle.

Sous ces hypothèses, la formulation du problème devient :

- Équation de transport d'humidité (liquide + vapeur) :

$$\varepsilon \rho_l \frac{\partial s}{\partial t} + \varepsilon s \gamma_s \rho_l \frac{\partial C}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left( \rho_l \frac{k k_{rl}}{\mu_l} \left( \frac{\partial P_c}{\partial s} \vec{\nabla} s + \rho_l \vec{g} \right) - \varepsilon (1 - s) \rho_{vs} D_{vo} \vec{\nabla} \phi \right) = 0 \quad (6.118)$$

- Équation de transport de soluté :

$$\begin{aligned} \varepsilon \rho_l C \frac{\partial s}{\partial t} + \varepsilon s \rho_l (1 + \gamma_s C) \frac{\partial C}{\partial t} \\ + \vec{\nabla} \cdot \left( C \rho_l \frac{k k_{rl}}{\mu_l} \left( \frac{\partial P_c}{\partial s} \vec{\nabla} s + \rho_l \vec{g} \right) - \varepsilon s \rho_l (1 + \gamma_s C) D_s \vec{\nabla} C \right) = -\dot{m}_{sel} \end{aligned} \quad (6.119)$$

- Taux d'humidité relative :

$$\phi = \exp \left( -\frac{M_e P_c}{\rho_e R T} \right) \left( 1 - (1 - \phi_{os}) \frac{C}{C_s} \right) \quad (6.120)$$

- Pression capillaire selon la relation semi-empirique de Leverett (1940) :

$$P_c = \frac{\gamma}{\sqrt{k/\varepsilon}} \left[ 1,417(1 - s_e) - 2,12(1 - s_e)^2 + 1,263(1 - s_e)^3 \right] \quad (6.121)$$

où  $s_e$  est le taux de saturation effective en eau donné par :

$$s_e = \frac{s - s_r}{s_s - s_r} \quad (6.122)$$

$s_s$  : taux de saturation en eau à saturation ;

$s_r$  : taux de saturation en eau résiduelle.

Les relations (6.121) et (6.122) permettent de déduire l'expression suivante :

$$\frac{\partial P_c}{\partial s} = \frac{-\gamma}{(s_s - s_r) \sqrt{k/\varepsilon}} \left[ 1,417 - 4,24(1 - s_e) + 3,789(1 - s_e)^2 \right] \quad (6.123)$$

- Perméabilité relative du liquide selon la corrélation classique de Corey (1956) :

$$k_{rl} = s_e^3 \quad (6.124)$$

- Densité volumique du liquide selon Diersch et Kolditz (2002) :

$$\rho_l = \rho_e \exp(\gamma_s C) \quad (6.125)$$

- Coefficient de diffusion-dispersion de soluté dans l'eau :

$$D_s = s_e (\varepsilon s_s)^{1/3} D_{s_0} + D_{s,disp} \quad (6.126)$$

- Conditions aux limites :

Les conditions aux limites inférieures et supérieures de l'éprouvette sont supposées de type Dirichlet (Fig. 6.5). En effet, la limite inférieure de l'éprouvette (surface basale  $z = 0$ ) présente une concentration constante en soluté (NaCl), c'est la fraction massique en soluté

de la solution supposée à l'état de saturation  $C_{inf} = C_s$ . Pour le taux de saturation, on peut imposer la valeur  $s_{inf} = s_s$  puisque la base de l'éprouvette est saturée en solution. La limite supérieure de l'éprouvette ( $z = L$ ) est en contact avec l'air, la fraction massique en soluté est supposée nulle  $C_{sup} = 0$ . Le taux de saturation de la surface sommitale est supposée égale à une valeur  $s_{sup}$  tel que  $s_{sup} < s_{inf}$ .

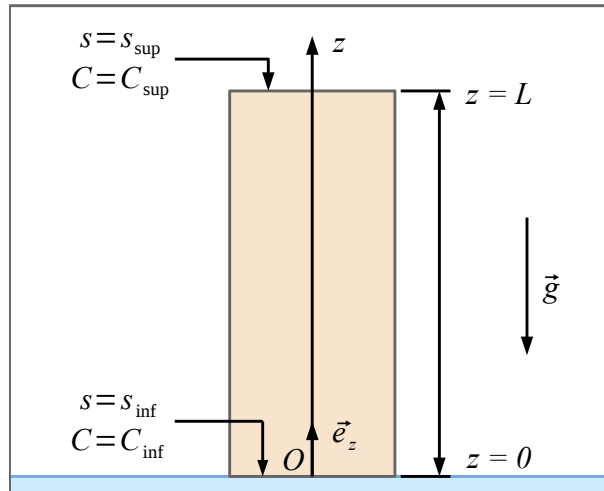


Figure 6.5 – Schéma du système modélisé.

## 6.4.2 Adimensionnalisation

Le problème de la convection diffusion fait intervenir un grand nombre de paramètres pouvant varier dans des intervalles très larges. L'adimensionnalisation, en regroupant ces paramètres dans des combinaisons sans dimension, permet d'une part de réduire le nombre des paramètres régissant effectivement le phénomène, et d'autre part, d'appliquer la description mathématique d'un problème donné à une large classe de problème. Nous nous limiterons dans notre travail de thèse à la résolution de système d'équations qui composaient notre modèle dans une seule direction (suivant l'axe Oz verticale orienté vers le haut).

L'adimensionnalisation se fait par le choix de certaines grandeurs de références. Les grandeurs caractéristiques retenues pour ce travail sont définies de la façon suivante :

$L$  : longueur du milieu ;

$u_o$  : vitesse moyenne de l'écoulement du liquide ;

$C_o$  : fraction massique en soluté de référence.

Pour mettre en évidence des nombres sans dimension caractéristiques de l'écoulement et dont l'ordre de grandeur pour l'application envisagée permet de mesurer l'importance relative des différentes contributions, on introduit les grandeurs adimensionnelles suivantes :

$$\begin{aligned}
\hat{t} &= \frac{tu_o}{\varepsilon L} & ; & & \hat{z} &= \frac{z}{L} & ; & & \hat{C} &= \frac{C}{C_o} \\
\hat{\rho}_l &= \frac{\rho_l}{\rho_e} & ; & & \hat{\rho}_{vs} &= \frac{\rho_{vs}}{\rho_e} & ; & & \hat{P}_c &= \frac{P_c}{\rho_e u_o^2} \\
\hat{D}_s &= \frac{D_s}{D_{so}} & ; & & \hat{k} &= \frac{k}{L^2} & ; & & \hat{g} &= \frac{gL}{u_o^2}
\end{aligned}$$

En introduisons ces grandeurs adimensionnelles, le système d'équations devient :

- Équation de transport d'humidité :

$$\hat{\rho}_l \hat{C} \frac{\partial s}{\partial \hat{t}} + s \gamma_s C_o \hat{\rho}_l \frac{\partial \hat{C}}{\partial \hat{t}} + \frac{d}{d\hat{z}} \left( R_e \hat{\rho}_l \hat{k} k_{rl} \left( \frac{\partial \hat{P}_c}{\partial s} \frac{ds}{d\hat{z}} - \hat{\rho}_l \hat{g} \right) - \varepsilon (1-s) \frac{\hat{\rho}_{vs}}{P_e} \frac{d\phi}{d\hat{z}} \right) = 0 \quad (6.127)$$

- Équation de transport de soluté :

$$\begin{aligned}
\hat{\rho}_l \hat{C} \frac{\partial s}{\partial \hat{t}} + s \hat{\rho}_l (1 + \gamma_s C_o \hat{C}) \frac{\partial \hat{C}}{\partial \hat{t}} \\
+ \frac{d}{d\hat{z}} \left( R_e \hat{C} \hat{\rho}_l \hat{k} k_{rl} \left( \frac{\partial \hat{P}_c}{\partial s} \frac{ds}{d\hat{z}} - \hat{\rho}_l \hat{g} \right) - \varepsilon s \hat{\rho}_l (1 + \gamma_s C_o \hat{C}) \frac{\hat{D}_s}{P_e} \frac{d\hat{C}}{d\hat{z}} \right) = 0 \quad (6.128)
\end{aligned}$$

- Taux d'humidité relative :

$$\phi = \exp \left( -\frac{M_e u_o^2 \hat{P}_c}{RT} \right) \left( 1 - (1 - \phi_{os}) \frac{C_o \hat{C}}{C_s} \right) \quad (6.129)$$

- Pression capillaire et sa dérivée :

$$\hat{P}_c = \frac{\gamma}{\rho_e u_o^2 L \sqrt{\hat{k}/\varepsilon}} \left[ 1, 417(1 - s_e) - 2, 12(1 - s_e)^2 + 1, 263(1 - s_e)^3 \right] \quad (6.130)$$

$$\frac{\partial \hat{P}_c}{\partial s} = \frac{-\gamma}{(s_s - s_r) \rho_e u_o^2 L \sqrt{\hat{k}/\varepsilon}} \left[ 1, 417 - 4, 24(1 - s_e) + 3, 789(1 - s_e)^2 \right] \quad (6.131)$$

- Perméabilité relative du liquide :

$$k_{rl} = s_e^3 \quad (6.132)$$

- Densité volumique du liquide :

$$\hat{\rho}_l = \exp(\gamma_s C_o \hat{C}) \quad (6.133)$$

- Coefficient de diffusion-dispersion de soluté dans l'eau :

$$\hat{D}_s = s_e(\varepsilon s_s)^{1/3} + bP_e^\alpha \quad (6.134)$$

où  $b$  et  $\alpha$  sont des paramètres sans dimension,  $P_e$  est le nombre de Péclet macroscopique pour le soluté. D'autres auteurs utilisent un nombre de Péclet microscopique, lié à l'échelle microscopique, où ils remplacent  $L$  par une longueur caractéristique du milieu, en l'occurrence le diamètre de pore moyen  $d_p$ . De plus, la détermination de  $b$  et  $\alpha$  diffère d'un auteur à l'autre. D'après Bear (1972),  $b$  vaut environ 0,5 et  $\alpha$  est compris entre 1 et 1,2. Bruderer (1999) décrit plutôt 1,2 comme une valeur moyenne, car selon les études  $\alpha$  est compris entre 1 et 2. Par ailleurs, Céline Dalla Costa (2007) a montré que l'ordre de grandeur de  $b$  dépend de la longueur caractéristique choisie. Elle a constaté également que  $b$  croît avec la longueur  $L$  du milieu poreux, tout comme l'exposant  $\alpha$ . Selon les résultats d'une expérimentation menée sur des colonnes de longueurs  $L$  différentes, Céline conclut que  $b$  varie entre 223 pour  $L = 10$  cm et 873 pour  $L = 40$  cm, alors que  $\alpha$  est comprise entre 1,1 et 1,34.

Cette diversité peut rendre difficiles les comparaisons entre études, d'autant plus que d'autres définitions sont utilisées dans les simulations numériques (Bruderer 1999).

- Conditions aux limites :

$$\begin{array}{ll} \text{(a)} & \text{pour } \hat{z} = 0 : \quad s(0, \hat{t}) = s_{inf} \quad \text{et} \quad \hat{C}(0, \hat{t}) = \hat{C}_{inf} \\ \text{(b)} & \text{pour } \hat{z} = 1 : \quad s(1, \hat{t}) = s_{sup} \quad \text{et} \quad \hat{C}(1, \hat{t}) = \hat{C}_{sup} \end{array}$$

Les équations adimensionnées font apparaître des nombres sans dimension, à savoir :

- Le nombre de Reynolds macroscopique :

$$Re = \frac{\rho_e u_o L}{\mu_l} \quad (6.135)$$

- Le nombre de Péclet macroscopique pour le soluté :

$$P_e = \frac{u_o L}{D_{so}} \quad (6.136)$$

À partir des calculs préliminaires, le nombre de Péclet<sup>2</sup> macroscopique pour la vapeur d'eau  $P_{evap}$  peut être évalué. Ce nombre permet de comparer la convection et la diffusion dans le transport de la vapeur, il s'exprime comme suit :

$$P_{evap} = \frac{u_g L}{D_{vo}} \quad (6.137)$$

---

2.  $P_{ev} = \frac{u_o L}{D_{vo}}$  est un nombre sans dimension différent du nombre de Péclet macroscopique  $P_{evap}$ . Son introduction permet de simplifier l'écriture de l'équation de transport d'humidité.

où  $L$  est la longueur caractéristique de l'écoulement à l'échelle macroscopique, en l'occurrence choisie égale à  $5.10^{-2}$  m. La vitesse macroscopique maximale  $u_g$  du gaz est de l'ordre de  $10^{-8}$  m.s $^{-1}$ , cette valeur est estimée à partir des résultats de la cinétique d'évaporation mesurée sur des échantillons de calcarénite (Samaouali, 2011). Le coefficient de diffusion moléculaire de vapeur  $D_{vo}$  est égale à  $2,42.10^{-5}$  m $^2$ .s $^{-1}$ . Ainsi, le nombre de Péclet  $P_{evap}$  est de l'ordre de  $2,1.10^{-5}$ , cette valeur permet de considérer que le transport de la vapeur d'eau par convection est négligeable devant celui par diffusion, elle confirme alors l'hypothèse que nous avons considéré au début de la section (6.4.1, page 199) : le bilan de masse de la phase gazeuse n'est pas nécessaire dans notre modèle.

### 6.4.3 Méthode numérique

Il existe plusieurs méthodes de discrétisation permettant de transformer les équations aux dérivées partielles (EDP) en équations algébriques, à savoir : la méthode des différences finies (MDF), la méthode des volumes finis (MVF), la méthode des éléments finis (MEF) etc. Dans le cadre de cette étude, nous avons opté pour la méthode des différences finies qui s'avère la plus adaptée et la plus facile à utiliser pour les problèmes à géométrie simple.

Nous avons choisi, pour l'approximation des termes advectifs et diffusifs, le schéma centré d'ordre deux (CDS). Ce schéma, bien qu'il génère des solutions oscillantes pour les maillages grossiers - ce qui signifie que le nombre de points est insuffisant - procure des résultats précis dès que le maillage est suffisamment fin. Pour les termes d'instationnarité (dérivée temporelle), nous avons choisi le schéma implicite (schéma décentré arrière d'ordre 1 en temps).

#### Principe - ordre de précision

Soit  $u(x, t)$  une fonction de l'espace et du temps. Par définition de la dérivée, on a :

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{u(x + \Delta x, t) - u(x, t)}{\Delta x} \quad (6.138)$$

Si  $\Delta x$  est petit, un développement de Taylor de  $u(x + \Delta x, t)$  au voisinage de  $x$  donne :

$$u(x + \Delta x, t) = u(x, t) + \Delta x \frac{\partial u}{\partial x}(x, t) + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}(x, t) + \frac{\Delta x^3}{6} \frac{\partial^3 u}{\partial x^3}(x, t) + \dots \quad (6.139)$$

En tronquant la série au premier ordre en  $\Delta x$ , on obtient :

$$\frac{u(x + \Delta x, t) - u(x, t)}{\Delta x} = \frac{\partial u}{\partial x}(x, t) + O(\Delta x) \quad (6.140)$$



L'approximation de la dérivée est  $\frac{\partial u}{\partial x}(x, t)$  est alors d'ordre 1 indiquant que l'erreur de troncature  $O(\Delta x)$  tend vers zéro comme la puissance première de  $\Delta x$ . On appelle *ordre de la méthode* la puissance de  $\Delta x$  avec laquelle l'erreur de troncature tend vers zéro.

### Notation indicielle

Considérons un cas unidimensionnel où l'on souhaite déterminer l'évolution d'une grandeur  $u(x, t)$  en fonction de l'espace et du temps sur l'intervalle  $[0, L]$ . La recherche d'une solution discrète de la grandeur  $u(x, t)$  amène à constituer un maillage de l'intervalle de définition. On considère un maillage (ou grille de calcul) composé de  $i_{max}$  points  $x_i$  pour  $i = 1, \dots, i_{max}$  régulièrement espacés avec un pas  $\Delta x$ . Les points  $x_i = (i-1)\Delta x$  sont appelés les nœuds du maillage. De même, le temps est décomposé en intervalle élémentaire de pas constant  $\Delta t$ . On notera  $u_i^n = u(x_i, t_n)$  la valeur discrète de la grandeur  $u(x, t)$  au nœud  $x_i$  et à l'instant  $t_n = (n-1)\Delta t$  pour  $n = 1, \dots, n_{max}$ .

De même pour la dérivée de  $u(x, t)$  au nœud  $x_i$ , on note :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{x=x_i}^{t=t_n} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_i^n \quad (6.141)$$

Ainsi, la détermination d'une grandeur continue  $u(x, t)$  sur un ensemble de dimension infinie se ramène à la recherche de  $i_{max}$  valeurs discrètes de  $u_i^n$  de cette grandeur aux différents nœuds du maillage.

### Schémas aux différences finies

Le schéma aux différences finies d'ordre 1 présenté au-dessus (6.140) peut être appliqué à la dérivée temporelle en notation indicielle :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_i^n = \frac{u_i^{n+1} - u_i^n}{\Delta t} + O(\Delta t) \quad (6.142)$$

Ce schéma est dit "avant" ou "décentré avant" ou "upwind".

Il est possible de construire un autre schéma d'ordre 1, appelé "arrière" :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_i^n = \frac{u_i^n - u_i^{n-1}}{\Delta t} + O(\Delta t) \quad (6.143)$$

ou bien :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_i^{n+1} = \frac{u_i^{n+1} - u_i^n}{\Delta t} + O(\Delta t) \quad (6.144)$$

Des schémas aux différences finies d'ordre supérieur peuvent être construits en manipulant des développements de Taylor au voisinage de  $x_i$ . On écrit :

$$u_{i+1}^n = u_i^n + \Delta x \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_i^n + \frac{\Delta x^2}{2} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)_i^n + \frac{\Delta x^3}{6} \left( \frac{\partial^3 u}{\partial x^3} \right)_i^n + O(\Delta x^4) \quad (6.145)$$

$$u_{i-1}^n = u_i^n - \Delta x \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_i^n + \frac{\Delta x^2}{2} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)_i^n - \frac{\Delta x^3}{6} \left( \frac{\partial^3 u}{\partial x^3} \right)_i^n + O(\Delta x^4) \quad (6.146)$$

La soustraction des deux relations (6.145) et (6.146) donne :

$$u_{i+1}^n - u_{i-1}^n = 2\Delta x \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_i^n + O(\Delta x^3) \quad (6.147)$$

Ce qui permet d'obtenir le schéma CDS pour approximer la dérivée première de  $u(x, t)$  :

$$\left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_i^n = \frac{u_{i+1}^n - u_{i-1}^n}{2\Delta x} + O(\Delta x^2) \quad (6.148)$$

En faisant la somme de deux relations (6.145) et (6.146), on aboutit à :

$$u_{i+1}^n - 2u_i^n + u_{i-1}^n = \Delta x^2 \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)_i^n + O(\Delta x^4) \quad (6.149)$$

Ce qui permet d'obtenir le schéma CDS pour approximer la dérivée seconde de  $u(x, t)$  :

$$\left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)_i^n = \frac{u_{i+1}^n - 2u_i^n + u_{i-1}^n}{\Delta x^2} + O(\Delta x^2) \quad (6.150)$$

#### 6.4.4 Procédure de résolution

La performance d'une technique numérique s'évalue par son efficacité et la précision de la solution qu'elle donne. La précision de la solution ne dépend que de la méthode utilisée pour discrétiser les équations, alors que l'efficacité de la technique dépend, en plus de cette méthode, de la procédure retenue pour la résolution des équations aux dérivées partielles.

### Discrétisation des équations de transport

Les équations différentielles de notre modèle peuvent se mettre sous la forme générique :

$$A \frac{\partial s}{\partial \hat{t}} + B \frac{\partial \hat{C}}{\partial \hat{t}} + \frac{\partial}{\partial \hat{z}} \left( E \frac{\partial s}{\partial \hat{z}} + F \frac{\partial \hat{C}}{\partial \hat{z}} + G \frac{\partial \phi}{\partial \hat{z}} + H \right) = 0 \quad (6.151)$$

Coefficient	Équation d'humidité	Équation de soluté
A	$\hat{\rho}_l$	$\hat{\rho}_l \hat{C}$
B	$s \gamma_s C_o \hat{\rho}_l$	$s \hat{\rho}_l (1 + \gamma_s C_o \hat{C})$
E	$R_e \hat{\rho}_l \hat{k} k_{rl} \frac{\partial \hat{P}_c}{\partial s}$	$R_e \hat{C} \hat{\rho}_l \hat{k} k_{rl} \frac{\partial \hat{P}_c}{\partial s}$
F	0	$-\varepsilon s \hat{\rho}_l (1 + \gamma_s C_o \hat{C}) \frac{\hat{D}_s}{P_e}$
G	$-\varepsilon (1 - s) \frac{\hat{\rho}_{vs}}{P_{ev}}$	0
H	$-R_e \hat{k} k_{rl} \hat{\rho}_l^2 \hat{g}$	$-R_e \hat{k} k_{rl} \hat{C} \hat{\rho}_l^2 \hat{g}$

**Tableau 6.2** – Synthèse des coefficients du modèle.

Les équations de transport d'humidité et de soluté étant paraboliques, l'intégration dans le temps peut être effectuée à l'aide d'un schéma explicite ou implicite. Les schémas explicites utilisent une discrétisation au nœud  $z_i$  et à l'itération courante  $n$ . Ces schémas sont coûteux en effort de calcul par pas de temps, mais peuvent nécessiter, pour des raisons de stabilité, des pas des temps très petits. Les schémas implicites utilisent une discrétisation au nœud  $z_i$  et à l'itération  $n + 1$ . Ces schémas ne sont généralement pas influencés par les contraintes de stabilité. De plus, ils autorisent des pas de temps assez grands mais nécessitent la résolution de systèmes algébriques très importants.

Le choix d'écritures implicites en temps est absolument nécessaire à la stabilité des discrétisations centrées en espace des équations originales. Ainsi, nous utiliserons un schéma arrière d'ordre 1 pour la dérivée temporelle et un schéma centré d'ordre 2 pour la dérivée seconde en espace, l'équation générique s'écrit :

$$\begin{aligned} \left( A \frac{\partial s}{\partial \hat{t}} \right)_i^{n+1} + \left( B \frac{\partial \hat{C}}{\partial \hat{t}} \right)_i^{n+1} + \left[ \frac{\partial}{\partial \hat{z}} \left( E \frac{\partial s}{\partial \hat{z}} \right) \right]_i^{n+1} \\ + \left[ \frac{\partial}{\partial \hat{z}} \left( F \frac{\partial \hat{C}}{\partial \hat{z}} \right) \right]_i^{n+1} + \left[ \frac{\partial}{\partial \hat{z}} \left( G \frac{\partial \phi}{\partial \hat{z}} \right) \right]_i^{n+1} + \left( \frac{\partial H}{\partial \hat{z}} \right)_i^{n+1} = 0 \end{aligned} \quad (6.152)$$

avec :

$$\left( K \frac{\partial u}{\partial \hat{t}} \right)_i^{n+1} = K_i^n \frac{u_i^{n+1} - u_i^n}{\Delta \hat{t}} \quad (6.153)$$

où  $u$  représente les variables taux de saturation  $s$  ou concentration  $\hat{C}$  et  $K$  représente les coefficients  $A$  ou  $B$ .

$$\left( \frac{\partial H}{\partial \hat{z}} \right)_i^n = \frac{H_{i+1}^n - H_{i-1}^n}{2\Delta \hat{z}} \quad (6.154)$$

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial}{\partial \hat{z}} \left( K \frac{\partial u}{\partial \hat{z}} \right) \right]_i^{n+1} &= \left[ \frac{\partial K}{\partial \hat{z}} \right]_i^{n+1} \left[ \frac{\partial u}{\partial \hat{z}} \right]_i^{n+1} + \left[ K \frac{\partial^2 u}{\partial \hat{z}^2} \right]_i^{n+1} \\ &= \left( \frac{K_{i+1}^{n+1} - K_{i-1}^{n+1}}{2\Delta \hat{z}} \right) \left( \frac{u_{i+1}^{n+1} - u_{i-1}^{n+1}}{2\Delta \hat{z}} \right) + K_i^{n+1} \left( \frac{u_{i+1}^{n+1} - 2u_i^{n+1} + u_{i-1}^{n+1}}{\Delta \hat{z}^2} \right) \end{aligned} \quad (6.155)$$

où  $u$  représente les variables taux de saturation  $s$ , la fraction massique en soluté  $\hat{C}$  ou le taux d'humidité  $\phi$  et  $K$  représente les coefficients  $E$ ,  $F$  ou  $G$ .

Après l'étape de discrétisation, on regroupe les différents termes de l'équation générique (6.152), on peut aboutir finalement à une forme tri-diagonale :

— Équation de transport d'humidité :

$$A_s s_{i-1}^{n+1} + B_s s_i^{n+1} + C_s s_{i+1}^{n+1} = D_s \quad (6.156)$$

avec :

$$A_s = \frac{\Delta \hat{t}}{4\Delta \hat{z}^2} [E_{i-1}^{n+1} + 4E_i^{n+1} - E_{i+1}^{n+1}] \quad (6.157)$$

$$B_s = A_i^n - \frac{2\Delta \hat{t}}{\Delta \hat{z}^2} E_i^{n+1} \quad (6.158)$$

$$C_s = \frac{\Delta \hat{t}}{4\Delta \hat{z}^2} [E_{i+1}^{n+1} + 4E_i^{n+1} - E_{i-1}^{n+1}] \quad (6.159)$$

$$\begin{aligned} D_s &= A_i^n s_i^n - B_i^n [\hat{C}_i^{m+1} - \hat{C}_i^m] - \frac{\Delta \hat{t}}{4\Delta \hat{z}^2} [G_{i+1}^{m+1} - G_{i-1}^{m+1}] [\phi_{i+1}^{n+1} - \phi_{i-1}^{n+1}] \\ &\quad - \frac{\Delta \hat{t}}{\Delta \hat{z}^2} G_i^{m+1} [\phi_{i+1}^{n+1} - 2\phi_i^{n+1} + \phi_{i-1}^{n+1}] - \frac{\Delta \hat{t}}{2\Delta \hat{z}} [H_{i+1}^{n+1} - H_{i-1}^{n+1}] \end{aligned} \quad (6.160)$$

— Équation de transport de soluté :

$$A_c \hat{C}_{i-1}^{m+1} + B_c \hat{C}_i^{m+1} + C_c \hat{C}_{i+1}^{m+1} = D_c \quad (6.161)$$

avec :

$$A_c = \frac{\Delta \hat{t}}{4\Delta \hat{z}^2} [F_{i-1}^{n+1} + 4F_i^{n+1} - F_{i+1}^{n+1}] \quad (6.162)$$

$$B_c = B_i^n - \frac{2\Delta \hat{t}}{\Delta \hat{z}^2} F_i^{n+1} \quad (6.163)$$

$$C_c = \frac{\Delta \hat{t}}{4\Delta \hat{z}^2} [F_{i+1}^{n+1} + 4F_i^{n+1} - F_{i-1}^{n+1}] \quad (6.164)$$

$$\begin{aligned} D_c = & B_i^n \hat{C}_i^n - A_i^n [s_i^{n+1} - s_i^n] - \frac{\Delta \hat{t}}{4\Delta \hat{z}^2} [E_{i+1}^{n+1} - E_{i-1}^{n+1}] [s_{i+1}^{n+1} - s_{i-1}^{n+1}] \\ & - \frac{\Delta \hat{t}}{\Delta \hat{z}^2} E_i^{n+1} [s_{i+1}^{n+1} - 2s_i^{n+1} + s_{i-1}^{n+1}] - \frac{\Delta \hat{t}}{2\Delta \hat{z}} [H_{i+1}^{n+1} - H_{i-1}^{n+1}] \end{aligned} \quad (6.165)$$

### Discrétisation des conditions aux limites

Les conditions aux frontières sont discrétisées selon un schéma aux différences finies décentré avant ou arrière selon la paroi considérée :

$$\begin{aligned} \text{(a) pour } \hat{z} = 0 : & \quad s_1 = s_{inf} & \quad \text{et} & \quad \hat{C}_1 = \hat{C}_{inf} \\ \text{(b) pour } \hat{z} = 1 : & \quad s_{imax} = s_{sup} & \quad \text{et} & \quad \hat{C}_{imax} = \hat{C}_{sup} \end{aligned}$$

### 6.4.5 Méthode de résolution

A chaque itération, le vecteur des inconnues discrètes se détermine par la résolution d'un système linéaire. La matrice du système étant tridiagonale, un algorithme de Thomas **TDMA** (**T**ri-**D**iagonal **M**atrix **A**lgorithm) est très souvent utilisé.

Les systèmes tri-diagonaux (6.156) et (6.161) peuvent être mis sous la forme générique suivant :

$$A_u u_{i-1}^{n+1} + B_u u_i^{n+1} + C_u u_{i+1}^{n+1} = D_u \quad (6.166)$$

où  $u$  représente la variable  $s$  ou la variable  $\hat{C}$ .

Cette équation peut être résolue par la méthode de double balayage que nous rappelons ici. On considère la matrice  $\alpha_i$  et le vecteur  $\beta_i$  tels que :

$$u_i = \alpha_i u_{i+1} + \beta_i \quad (6.167)$$

soit :

$$u_{i-1} = \alpha_{i-1} u_i + \beta_{i-1} \quad (6.168)$$

Ces deux relations sont introduites dans l'équation précédente (6.166), on trouve :

$$u_i = \frac{-C_u}{B_u + A_u \alpha_{i-1}} u_{i+1} + \frac{D_u - A_u \beta_{i-1}}{B_u + A_u \alpha_{i-1}} \quad (6.169)$$

D'où, la matrice  $\alpha_i$  et le vecteur  $\beta_i$  sont évalués par les relations de récurrence suivantes :

$$\alpha_i = \frac{-C_u}{B_u + A_u \alpha_{i-1}} \quad (6.170)$$

$$\beta_i = \frac{D_u - A_u \beta_{i-1}}{B_u + A_u \alpha_{i-1}} \quad (6.171)$$

avec  $\alpha_1 = 0$  et  $\beta_1 = u_1$ , ou  $u_1$  est une condition aux limites. Ainsi, l'algorithme de résolution peut se décomposer de la manière suivante :

- $\alpha_1 = 0$  et  $\beta_1 = u_1$ , ou  $u_1$  est une condition aux limites ;
- lors du premier balayage allant de  $i = 2$  jusqu'à  $i = i_{max-1}$ , on détermine les coefficients  $\alpha_i$  et  $\beta_i$  par les relations (6.170) et (6.171).
- $u_{max}$  est donnée par les conditions aux limites ;
- la grandeur physique  $u_i$  sera déterminée lors du balayage inverse pour  $i$  allant de  $i_{max-1}$  jusqu'à 2.

## 6.4.6 Paramètres du modèle

Les tableaux 6.3, 6.4, 6.5 et 6.6 présentent les paramètres constants du modèle. Quelques paramètres (porosité, perméabilité, vitesse d'infiltration, taux de saturation ...) sont déterminés grâce aux résultats expérimentaux obtenus dans le chapitre 4. On suppose que le soluté ne modifie pas les propriétés de l'eau :

Paramètre	Symbole	Valeur
constante des gaz parfait	$R$	8,314 [J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
accélération de la gravité	$g$	9,807 [m.s <sup>-2</sup> ]
température	$T$	293,15 [K]
tension de surface liquide-air	$\gamma$	0,072 [N.m <sup>-1</sup> ]
vitesse macroscopique moyenne de l'écoulement	$u_o$	1,4.10 <sup>-5</sup> [m.s <sup>-1</sup> ]
	$\alpha$	1,7
	$b$	0,5

Tableau 6.3 – Paramètres généraux du modèle.

Paramètre	Symbole	Valeur
masse molaire de l'eau	$M_e$	$18.10^{-3}$ [kg.mol <sup>-1</sup> ]
masse volumique de l'eau	$\rho_e$	998,23 [kg.m <sup>-3</sup> ]
masse volumique de vapeur à saturation	$\rho_{vs}$	0,017 [kg.m <sup>-3</sup> ]
perméabilité intrinsèque de liquide	$k$	$5.10^{-12}$ [m <sup>2</sup> ]
viscosité du liquide	$\mu$	0,001 [kg.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]
coefficient de diffusion moléculaire de vapeur dans l'air	$D_{vo}$	$2,42.10^{-5}$ [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
taux d'humidité à saturation	$M$	0,75

Tableau 6.4 – Paramètres de transport d'humidité.

Paramètre	Symbole	Valeur
contraste de densité de sel	$\gamma_s$	0,7
fraction massique de soluté à saturation	$C_s$	0,29 [kg.kg <sup>-1</sup> ]
fraction massique de soluté de référence	$C_o$	0,29 [kg.kg <sup>-1</sup> ]
coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans l'eau	$D_{so}$	$10^{-9}$ [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]

Tableau 6.5 – Paramètres de transport de soluté (NaCl).

Paramètre	Symbole	Valeur
porosité	$\varepsilon$	0,3
longueur de l'échantillon	$L$	0,05 [m]
taux de saturation à saturation	$s_s$	0,5
taux de saturation résiduelle	$s_r$	0,01

Tableau 6.6 – Paramètres du matériau.

### 6.4.7 Critère de convergence

#### Test de convergence

Nous avons développé un solveur avec le langage de programmation Fortran (Fig. 6.6) afin de résoudre itérativement le système algébrique. Partant d'un profil initial, le solveur le fait évoluer vers une solution numérique qui respecte au mieux les diverses équations du problème. Pour s'assurer que la solution numérique peut être considérée comme une bonne approximation de la solution exacte des équations continues, il est nécessaire de considérer un critère de convergence. Ce critère doit être vérifié pour arrêter le calcul. On peut par exemple imposer un nombre d'itérations ou alors demander à ce que le calcul continue d'itérer tant que le résidu  $\varepsilon_o$  ( $\varepsilon_o$  mesure l'écart à une solution exacte) n'a pas atteint une certaine valeur.

Nous avons choisi, dans ce travail, de lancer le procédé itératif par la résolution de l'équation de transport d'humidité, suivi par l'équation de transport de soluté. Ce procédé continu jusqu'à ce que le critère de convergence porté sur le taux de saturation  $s$  soit satisfait :

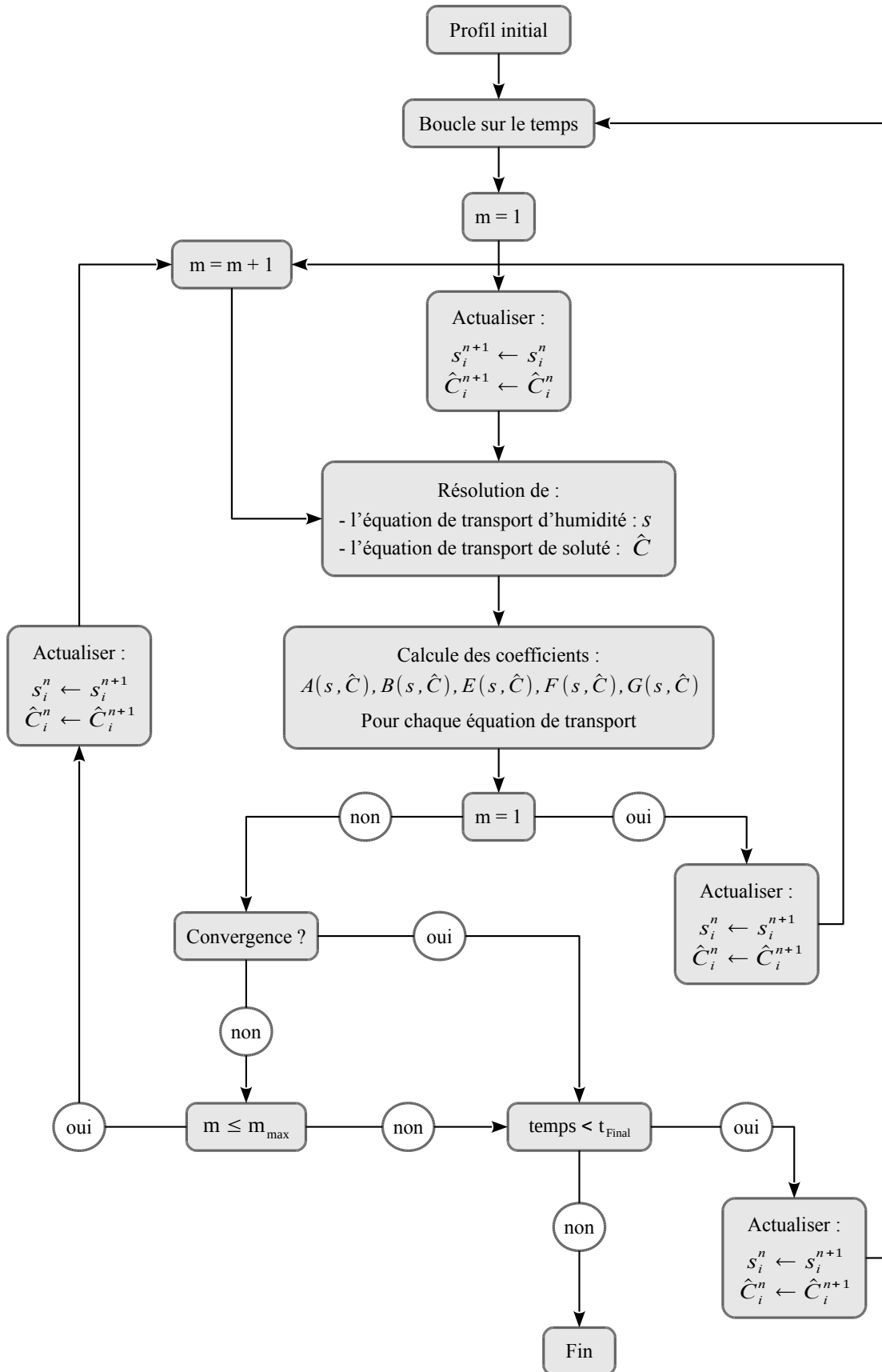
$$\left| \frac{s_i^{n+1} - s_i^n}{s_i^n} \right| \leq \varepsilon_o \quad (6.172)$$

Nous avons fixé la valeur de  $\varepsilon_o$  à  $10^{-4}$ .

### Initialisation du calcul

Pour amorcer le calcul, il faut initier le programme par un profil initial. Ce profil peut être absolument arbitraire à condition qu'il satisfasse les conditions aux limites imposées. Il existe plusieurs possibilité d'initialisation, soit en imposant des valeurs constantes pour les différentes variables, soit en imposant des valeurs à partir d'une fonction, soit à partir d'un tableau de valeur. Nous avons choisi d'initialiser les calculs en imposant des valeurs constantes conformément aux conditions de l'entrée de la solution dans le milieu poreux.



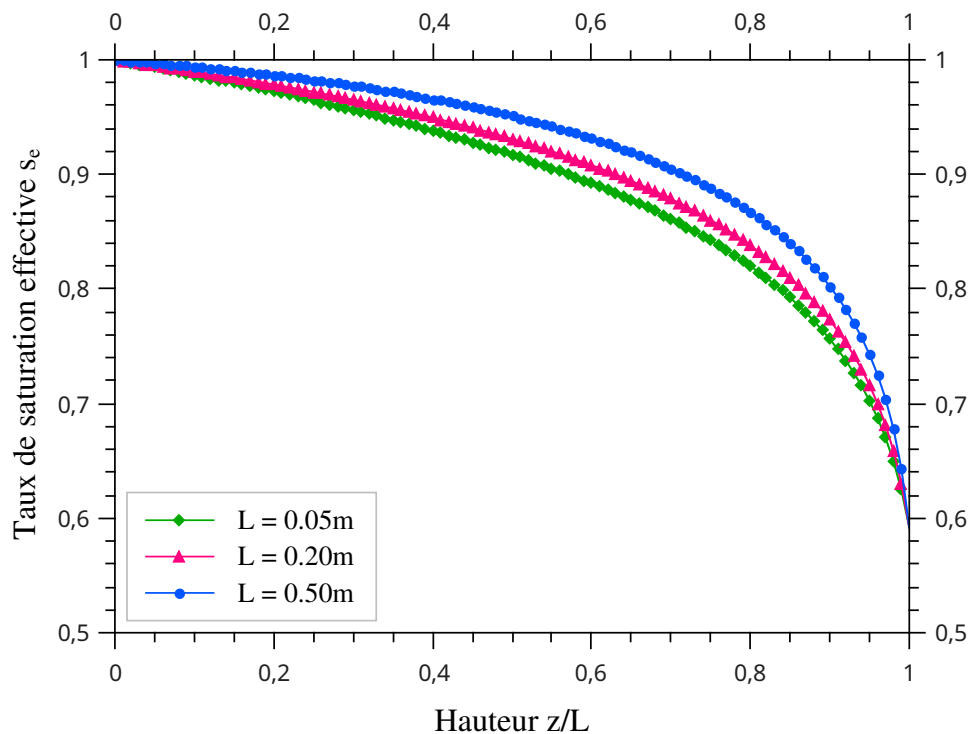


**Figure 6.6** – Organigramme de l’algorithme utilisé pour résoudre le système d’équations algébriques de notre problème. Le paramètre  $m_{max}$  est pris égale à 12.

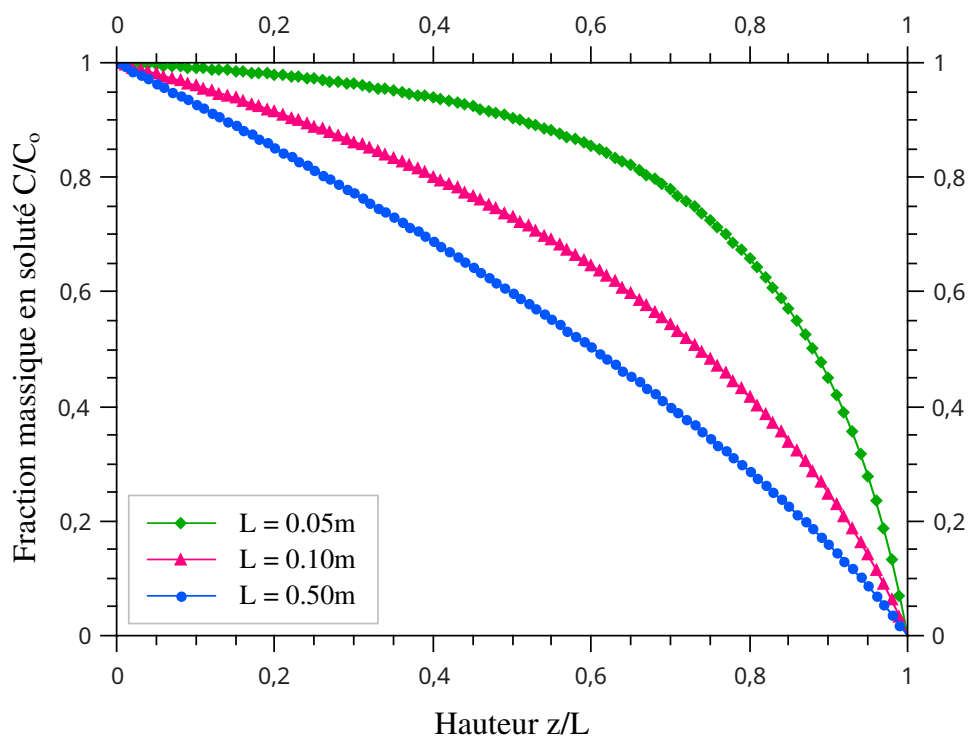
## 6.5 Résultats

Après avoir mis au point et validé notre modèle numérique grâce aux résultats disponibles dans la littérature, nous allons présenter dans ce chapitre les résultats de la simulation numérique sous forme discrète en fonction de l'espace et du taux de saturation. Le solveur numérique permet de donner les profils des variables principales indépendantes du modèle, le taux de saturation « $s$ » et la fraction massique de la concentration en sel « $C$ ». Ces deux variables permettent de déterminer les profils des autres variables secondaires, le taux d'humidité et la pression capillaire. Le solveur permet de calculer ces variables adimensionnelles pour différentes valeurs des paramètres suivants : la longueur du milieu « $L$ », la porosité « $\varepsilon$ », la perméabilité absolue « $k$ », la vitesse moyenne de l'écoulement « $u_o$ » et du paramètre « $\alpha$ » du coefficient de dispersion.

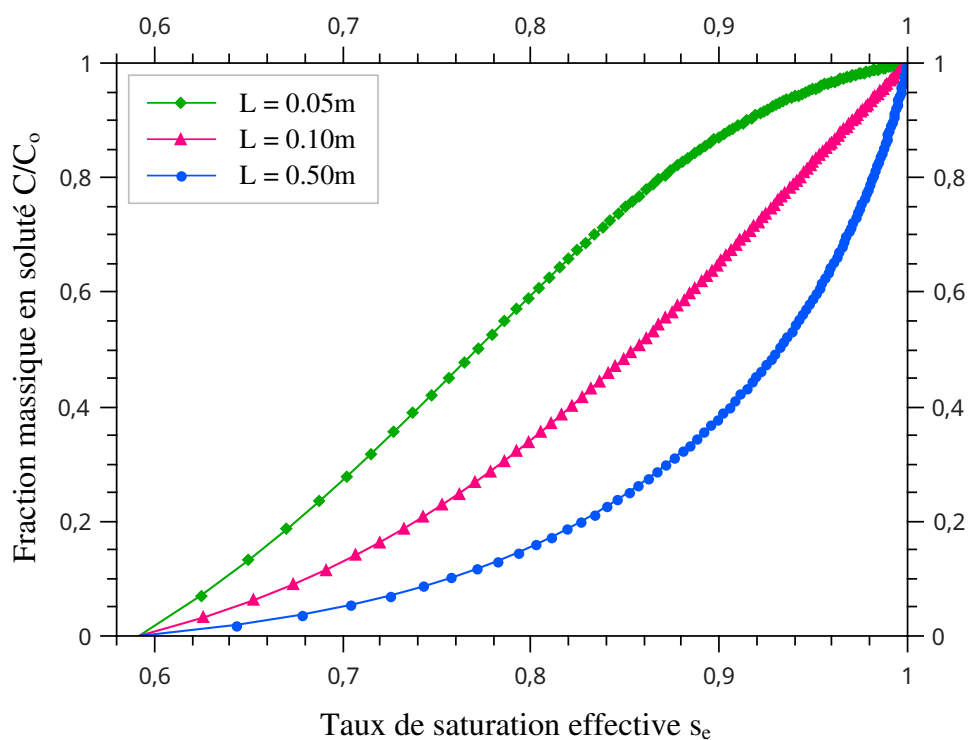
### 6.5.1 Effet de la longueur $L$ du milieu



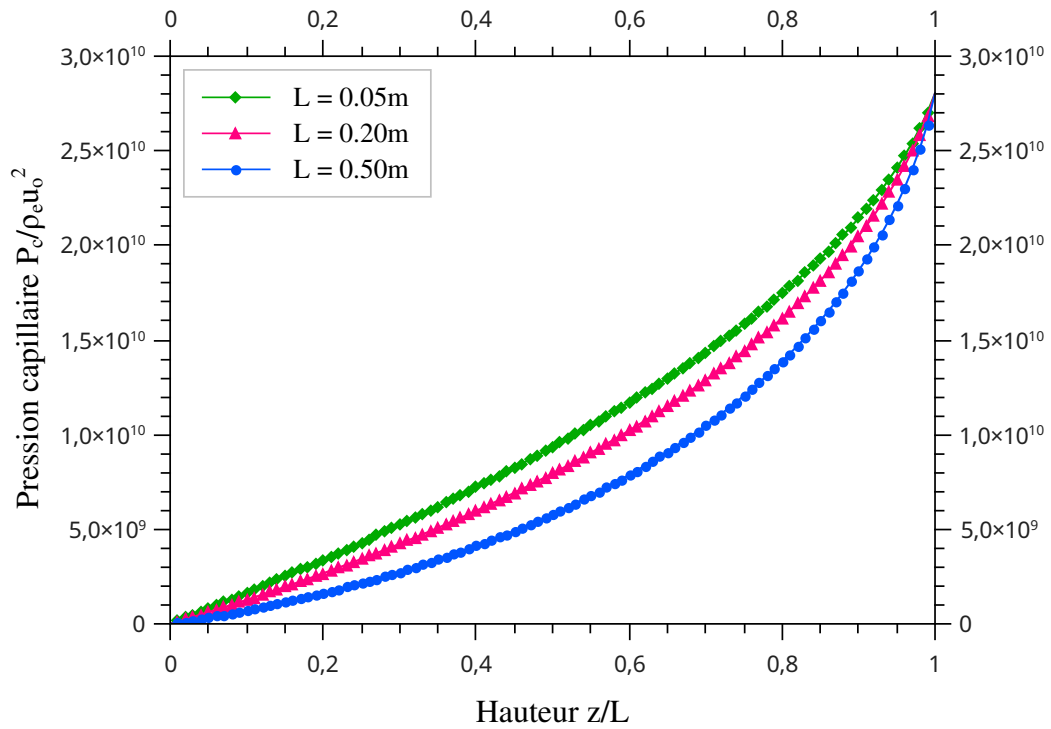
**Figure 6.7** – Profil du taux de saturation effective  $s_e$  en fonction de la variable adimensionnelle  $z/L$  pour différentes valeurs de la longueur  $L$  du milieu.



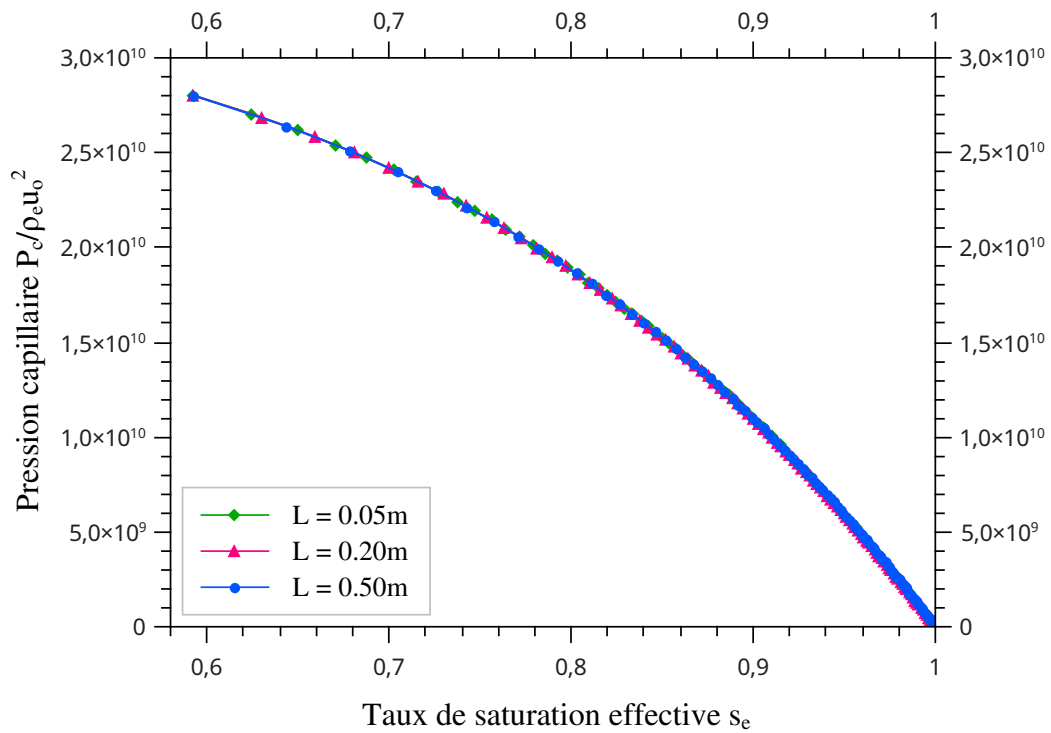
**Figure 6.8** – Profil de la fraction massique en soluté adimensionnelle  $\hat{C}$  en fonction de la variable adimensionnelle  $\hat{z}$  pour différentes valeurs de la longueur  $L$  du milieu.



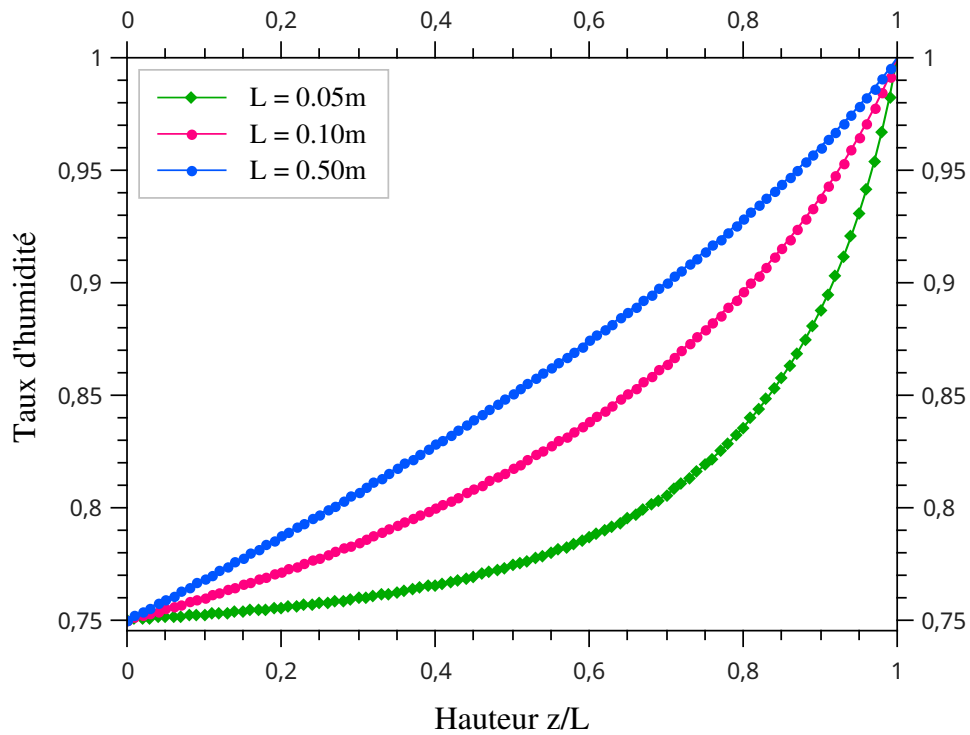
**Figure 6.9** – Profil de la fraction massique en soluté adimensionnelle  $\hat{C}$  en fonction du taux de saturation effective  $s_e$  pour différentes valeurs de la longueur  $L$  du milieu.



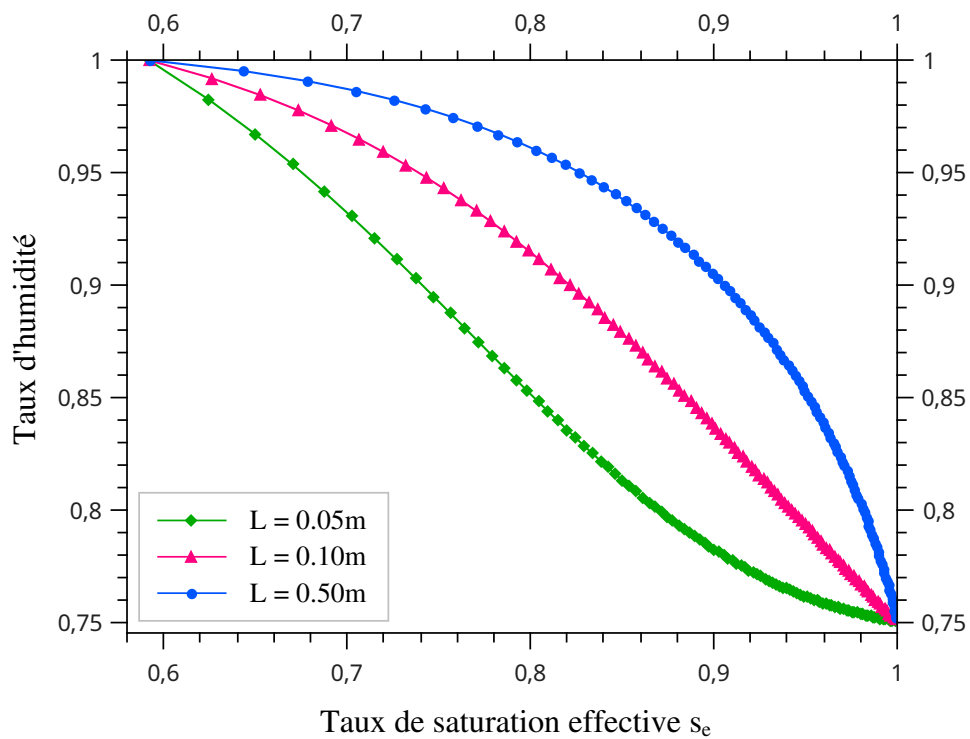
**Figure 6.10** – Profil de la pression capillaire adimensionnelle  $\hat{P}_c$  en fonction de la variable adimensionnelle  $\hat{z}$  pour différentes valeurs de la longueur  $L$  du milieu.



**Figure 6.11** – Profil de la pression capillaire adimensionnelle  $\hat{P}_c$  en fonction du taux de saturation effective  $s_e$  pour différentes valeurs de la longueur  $L$  du milieu.

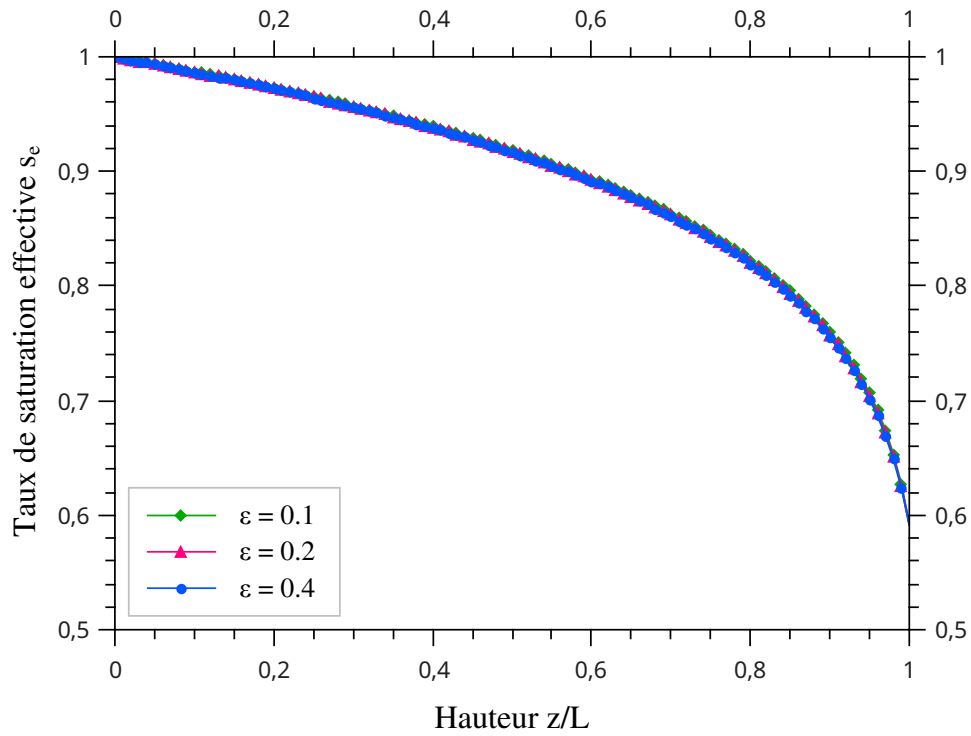


**Figure 6.12** – Profil du taux d'humidité  $\phi$  en fonction de la variable adimensionnelle  $\hat{z}$  pour différentes valeurs de la longueur  $L$  du milieu.

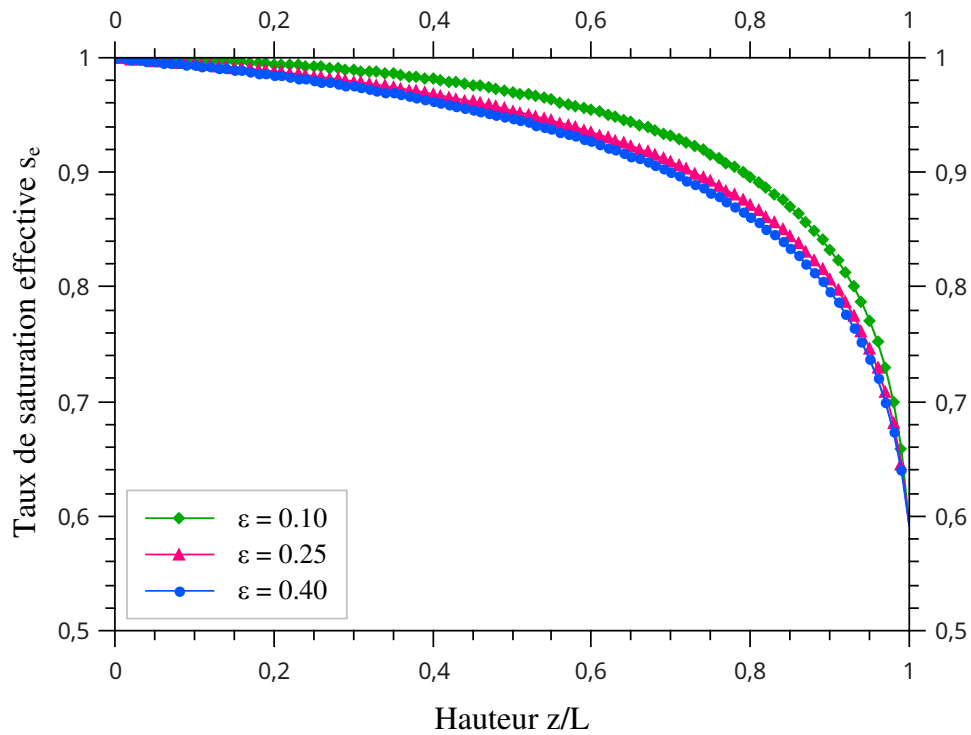


**Figure 6.13** – Profil du taux d'humidité  $\phi$  en fonction du taux de saturation effective  $s_e$  pour différentes valeurs de la longueur  $L$  du milieu.

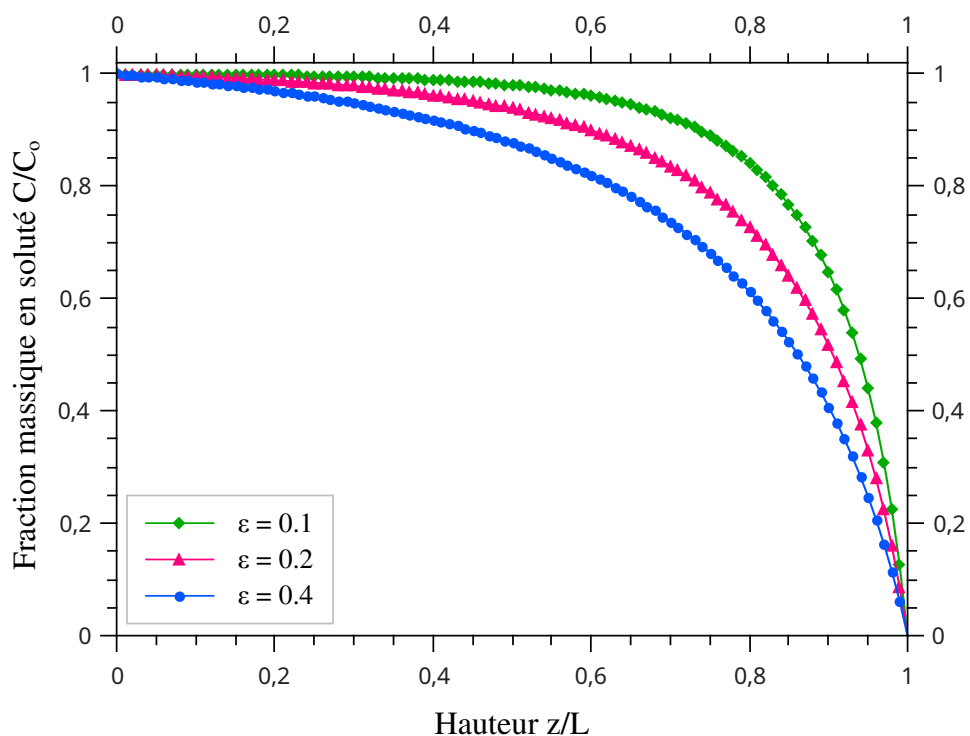
### 6.5.2 Effet de la porosité



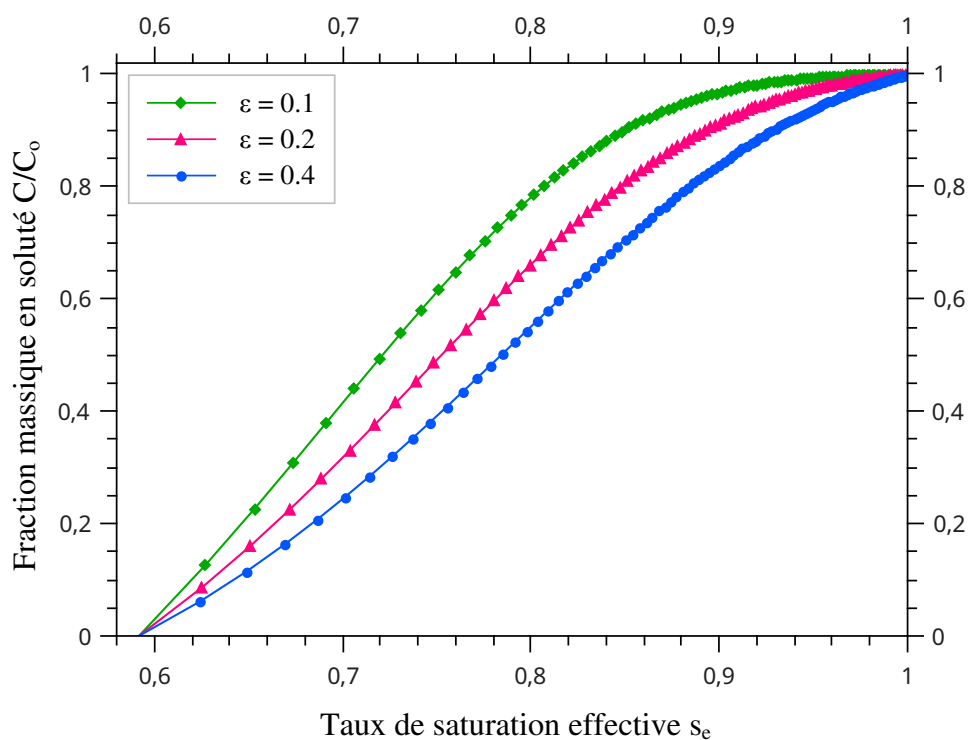
**Figure 6.14** – Profil du taux de saturation effective  $s_e$  en fonction de la variable adimensionnelle  $\hat{z}$  pour différentes valeurs de la porosité  $\varepsilon$  du milieu,  $L = 0,05$  m.



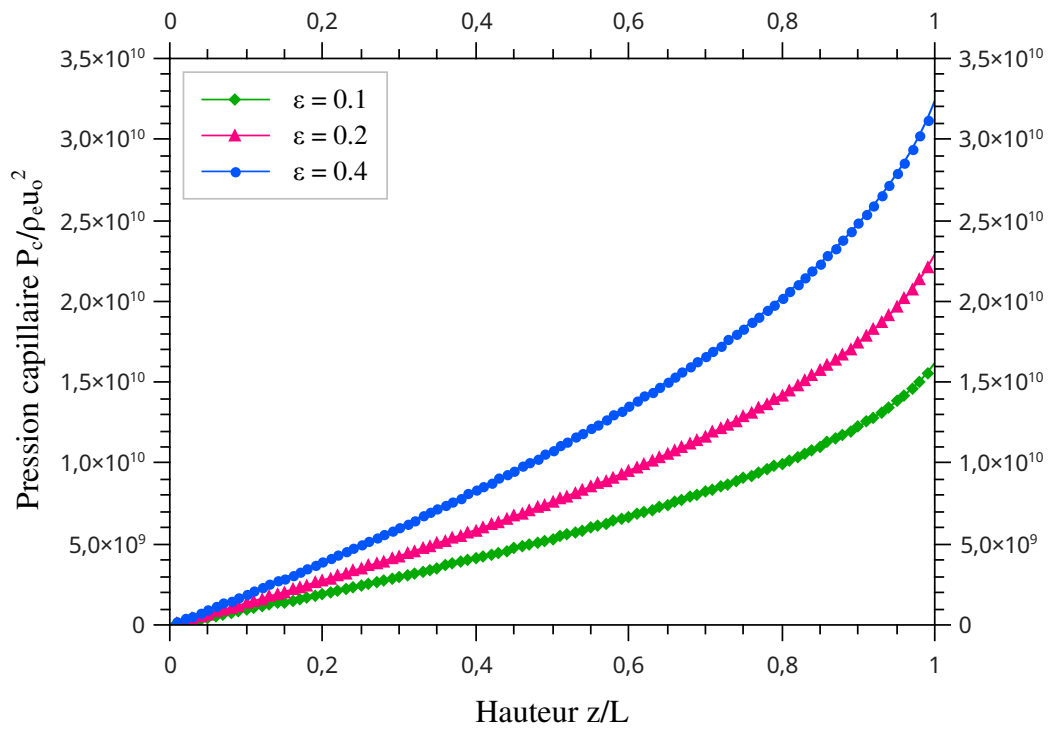
**Figure 6.15** – Profil du taux de saturation effective  $s_e$  en fonction de la variable adimensionnelle  $\hat{z}$  pour différentes valeurs de la porosité  $\varepsilon$  du milieu,  $L = 0,5$  m.



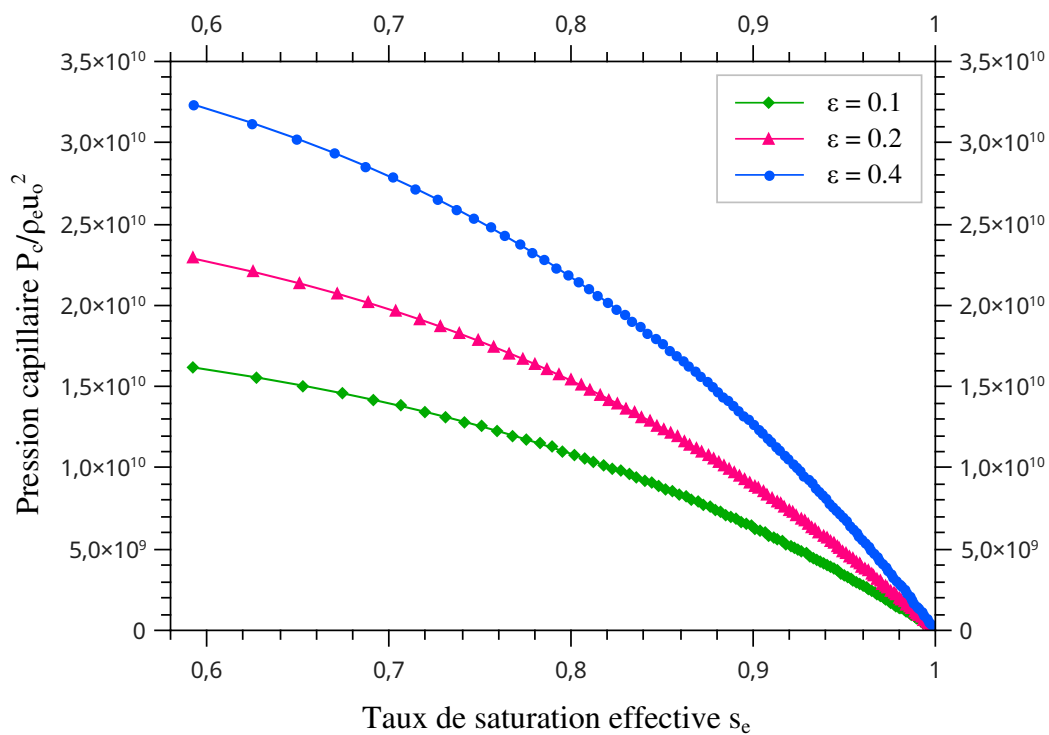
**Figure 6.16** – Profil de la fraction massique en soluté adimensionnelle  $\hat{C}$  en fonction de la variable adimensionnelle  $\hat{z}$  pour différentes valeurs de la porosité  $\varepsilon$  du milieu,  $L = 0,05$  m.



**Figure 6.17** – Profil de la fraction massique en soluté adimensionnelle  $\hat{C}$  en fonction du taux de saturation effective  $s_e$  pour différentes valeurs de la porosité  $\varepsilon$  du milieu,  $L = 0,05$  m.

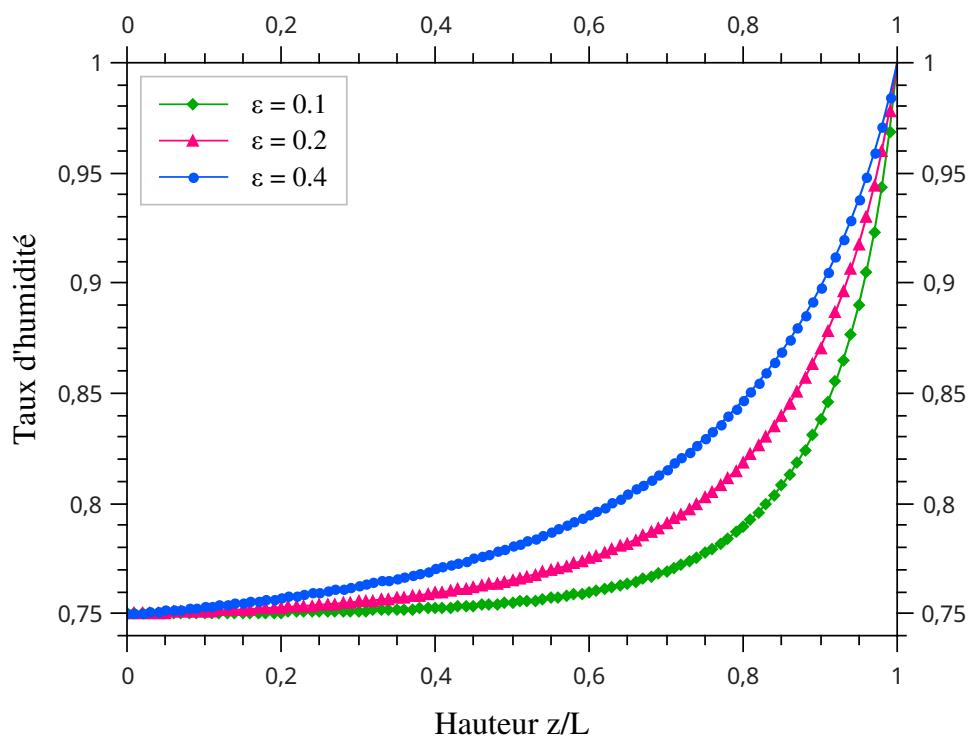


**Figure 6.18** – Profil de la pression capillaire adimensionnelle  $\hat{P}_c$  en fonction de la variable adimensionnelle  $\hat{z}$  pour différentes valeurs de la porosité  $\epsilon$  du milieu,  $L = 0,05$  m.

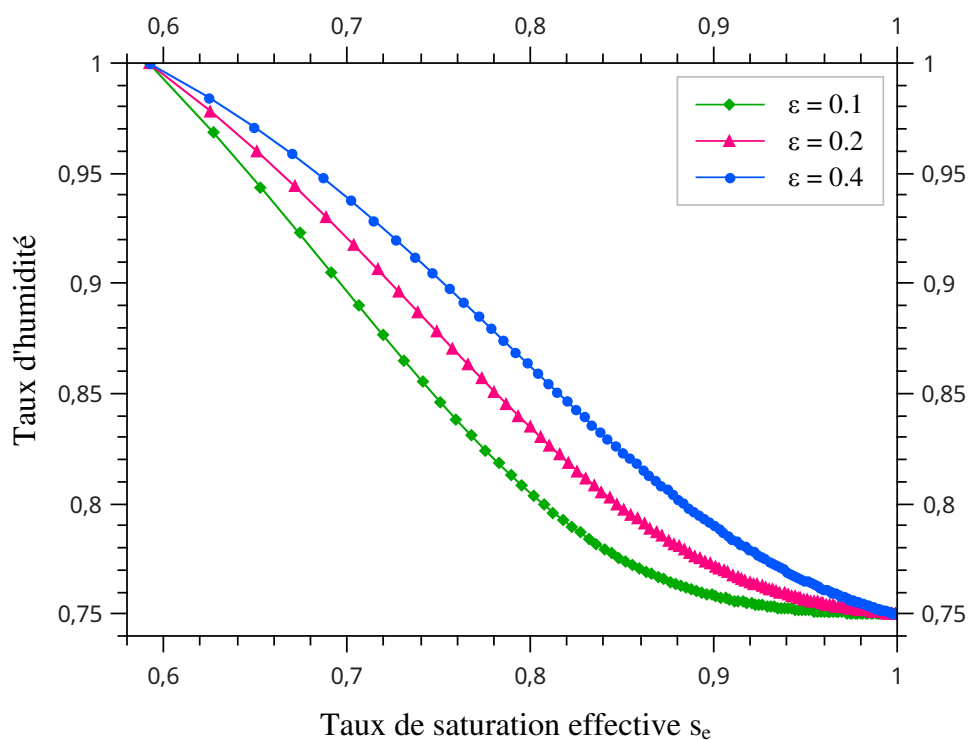


**Figure 6.19** – Profil de la pression capillaire adimensionnelle  $\hat{P}_c$  en fonction du taux de saturation effective  $s_e$  pour différentes valeurs de la porosité  $\epsilon$  du milieu,  $L = 0,05$  m.



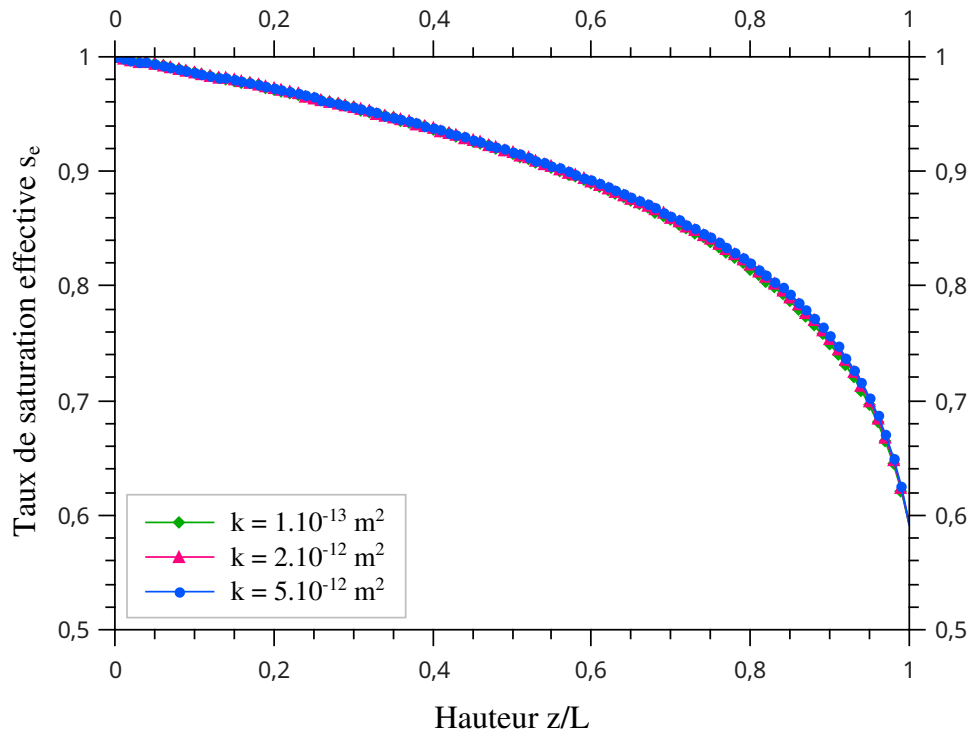


**Figure 6.20** – Profil du taux d'humidité  $\phi$  en fonction de la variable adimensionnelle  $\hat{z}$  pour différentes valeurs de la porosité  $\varepsilon$  du milieu,  $L = 0,05$  m.

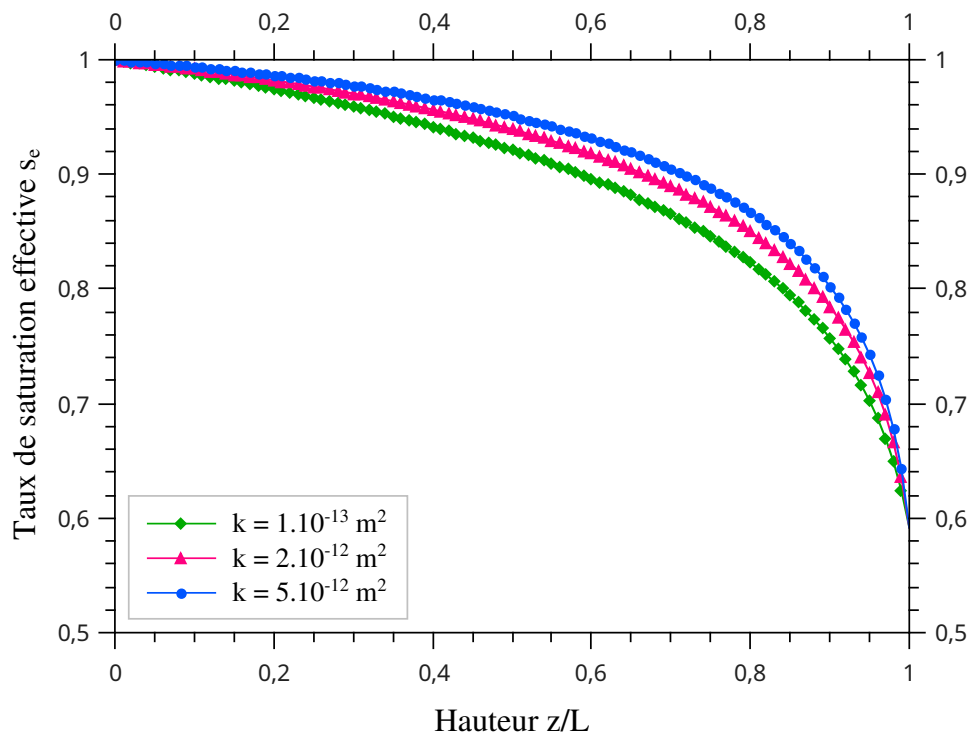


**Figure 6.21** – Profil du taux d'humidité  $\phi$  en fonction du taux de saturation effective  $s_e$  pour différentes valeurs de la porosité  $\varepsilon$  du milieu,  $L = 0,05$  m.

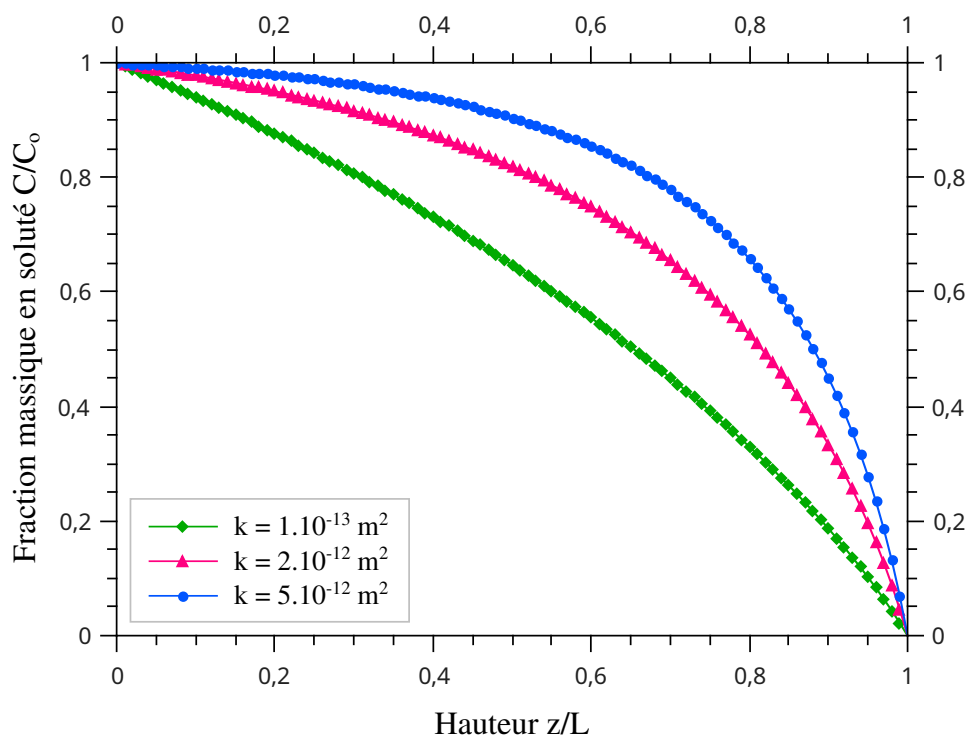
### 6.5.3 Effet de la perméabilité



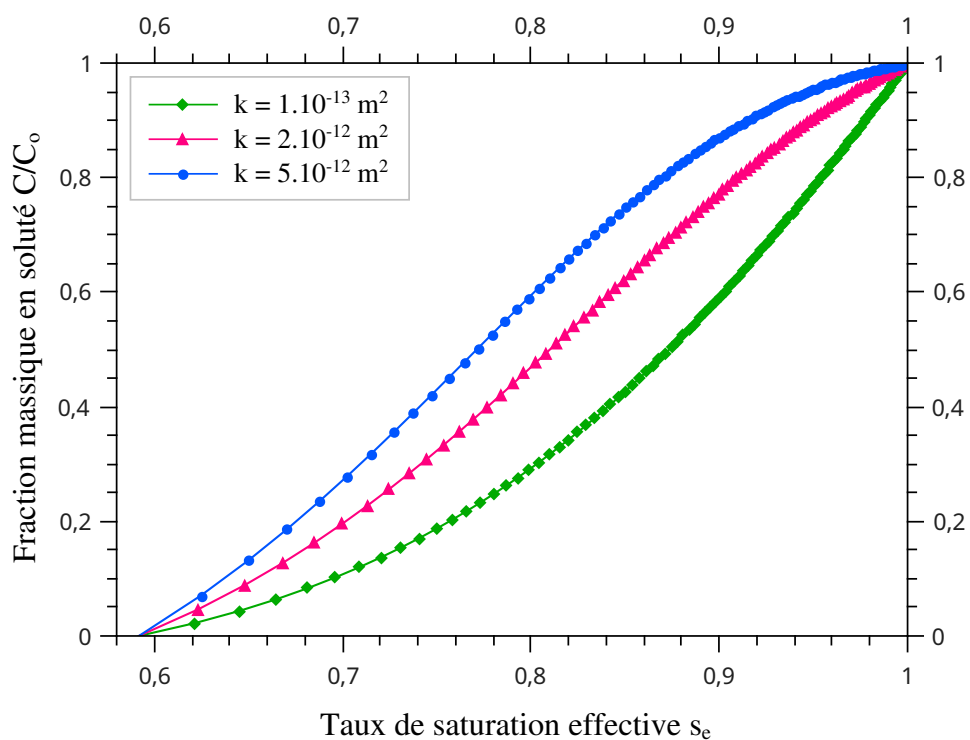
**Figure 6.22** – Profil du taux de saturation effective  $s_e$  en fonction de la variable adimensionnelle  $\hat{z}$  pour différentes valeurs de la perméabilité  $k$  du milieu,  $L = 0,05 \text{ m}$ .



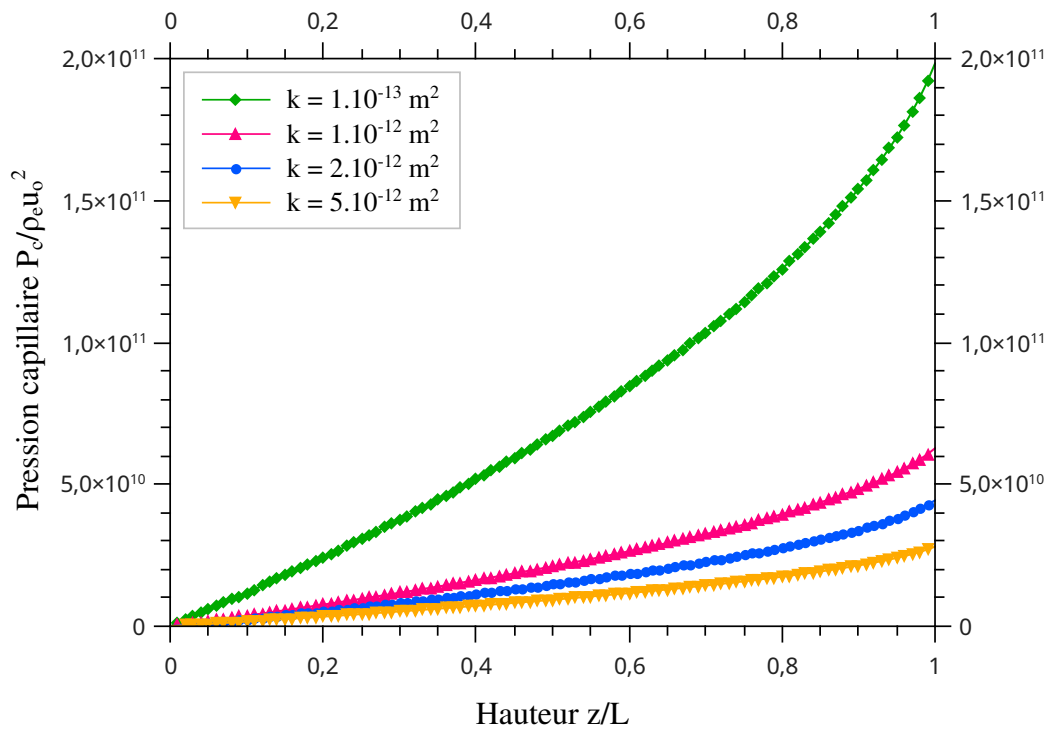
**Figure 6.23** – Profil du taux de saturation effective  $s_e$  en fonction de la variable adimensionnelle  $\hat{z}$  pour différentes valeurs de la perméabilité  $k$  du milieu,  $L = 0,5 \text{ m}$ .



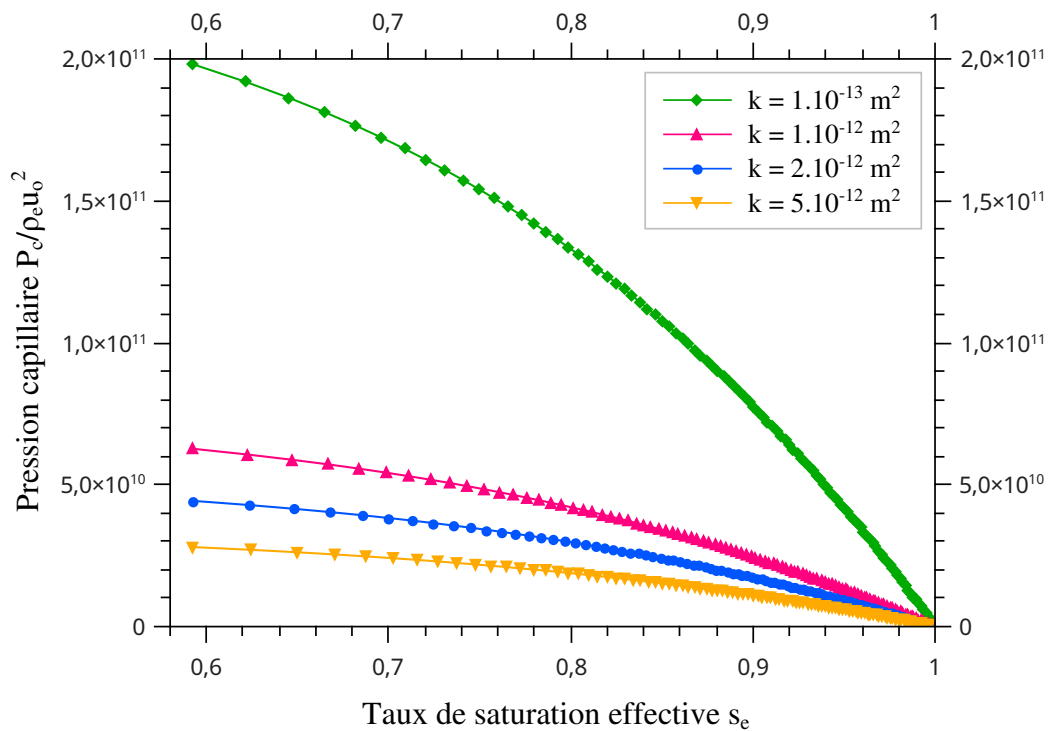
**Figure 6.24** – Profil de la fraction massique en soluté adimensionnelle  $\hat{C}$  en fonction de la variable adimensionnelle  $\hat{z}$  pour différentes valeurs de la perméabilité  $k$  du milieu,  $L = 0,05 \text{ m}$ .



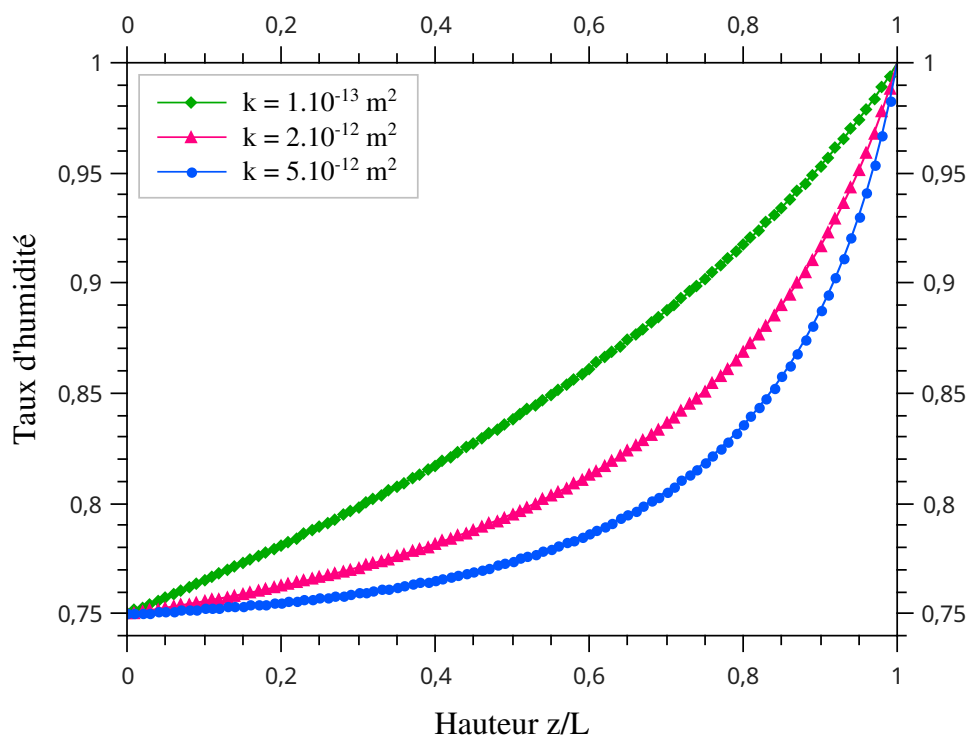
**Figure 6.25** – Profil de la fraction massique en soluté adimensionnelle  $\hat{C}$  en fonction du taux de saturation effective  $s_e$  pour différentes valeurs de la perméabilité  $k$  du milieu,  $L = 0,05 \text{ m}$ .



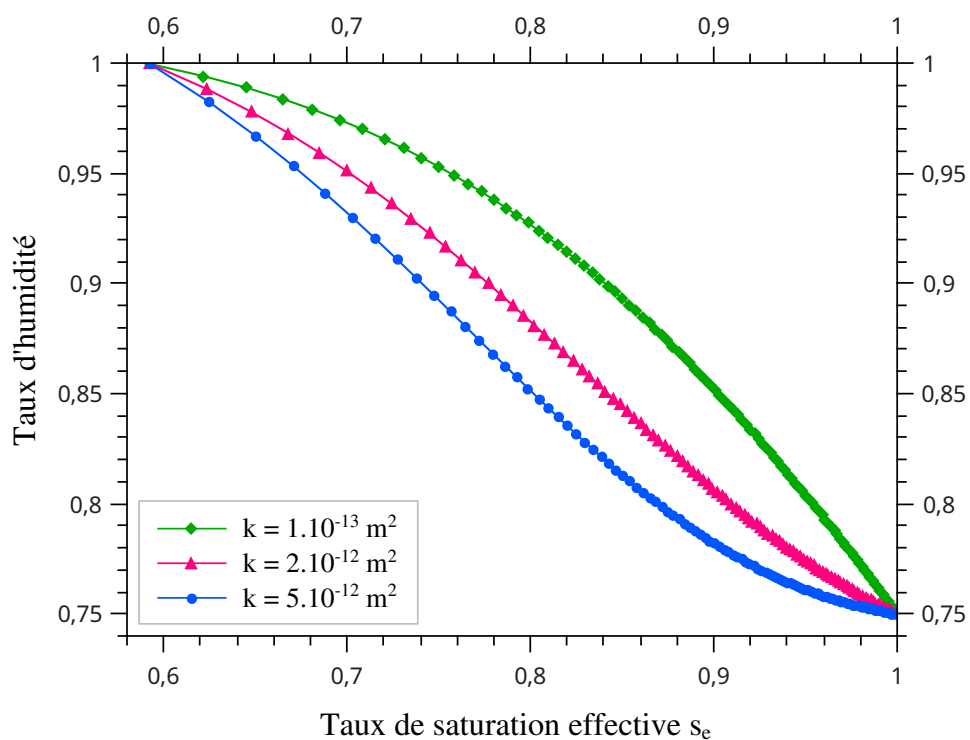
**Figure 6.26** – Profil de la pression capillaire adimensionnelle  $\hat{P}_c$  en fonction de la variable adimensionnelle  $\hat{z}$  pour différentes valeurs de la perméabilité  $k$  du milieu,  $L = 0,05$  m.



**Figure 6.27** – Profil de la pression capillaire adimensionnelle  $\hat{P}_c$  en fonction du taux de saturation effective  $s_e$  pour différentes valeurs de la perméabilité  $k$  du milieu,  $L = 0,05$  m.

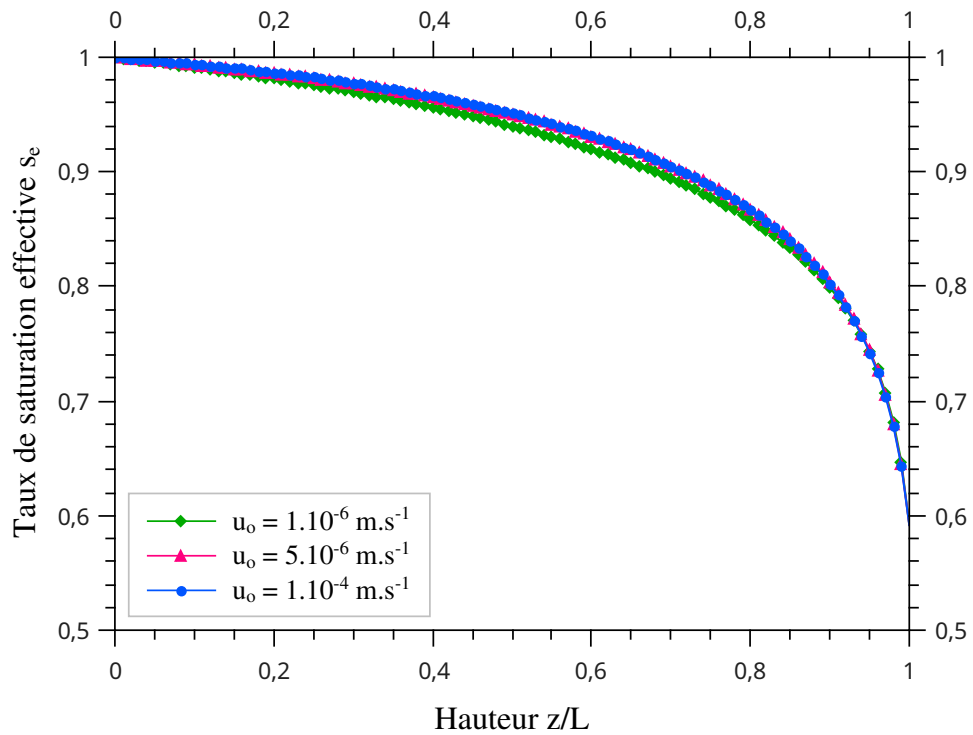


**Figure 6.28** – Profil du taux d’humidité  $\phi$  en fonction de la variable adimensionnelle  $\hat{z}$  pour différentes valeurs de la perméabilité  $k$  du milieu,  $L = 0,05 \text{ m}$ .

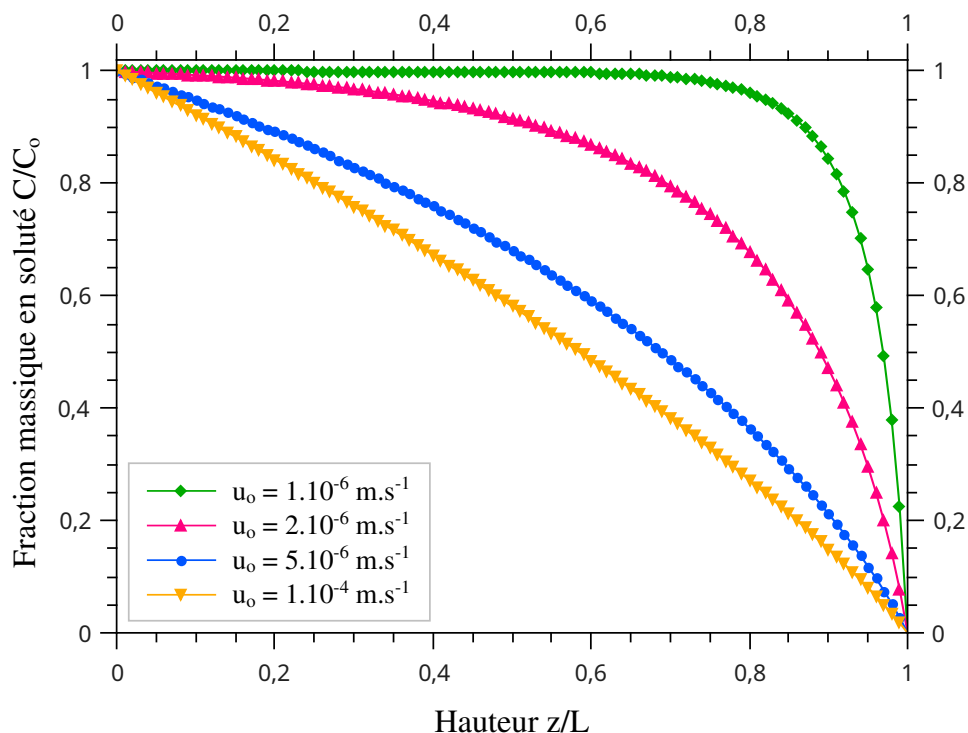


**Figure 6.29** – Profil du taux d’humidité  $\phi$  en fonction du taux de saturation effective  $s_e$  pour différentes valeurs de la perméabilité  $k$  du milieu,  $L = 0,05 \text{ m}$ .

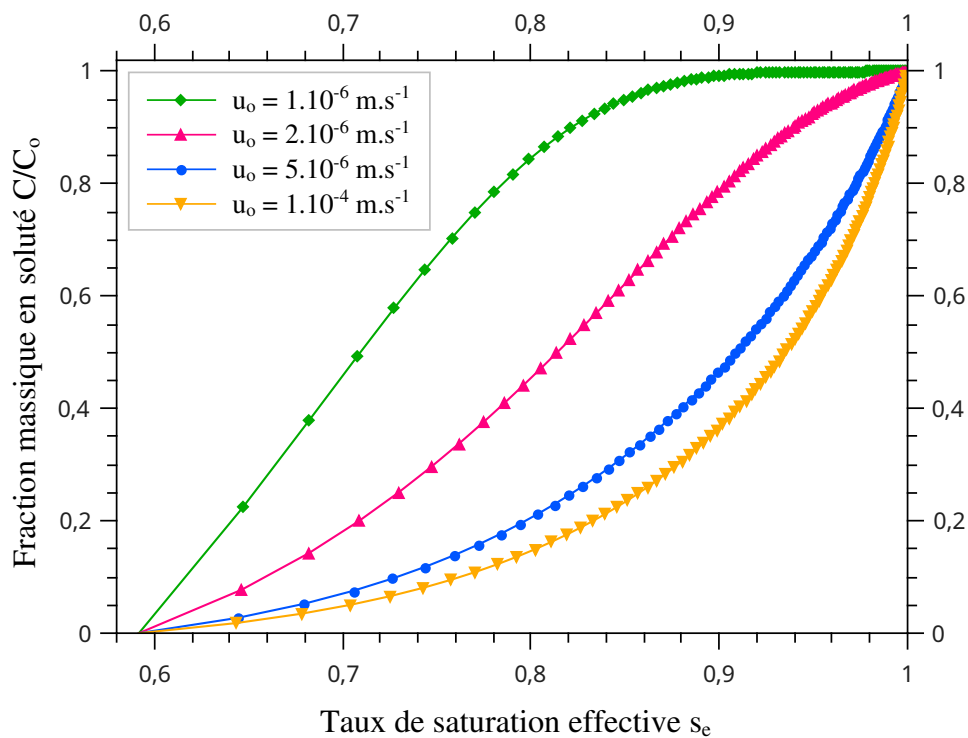
### 6.5.4 Effet de la vitesse moyenne de l'écoulement



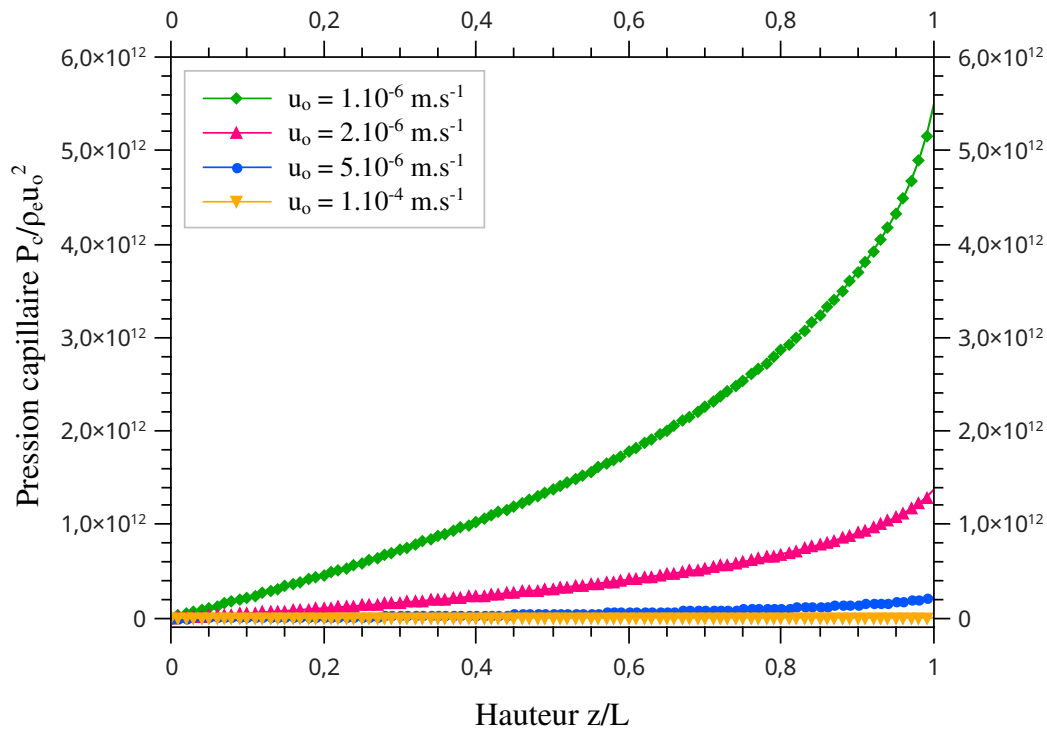
**Figure 6.30** – Profil du taux de saturation effective  $s_e$  en fonction de la variable adimensionnelle  $\hat{z}$  pour différentes valeurs de la vitesse moyenne  $u_o$  de l'écoulement,  $L = 0,5 \text{ m}$ .



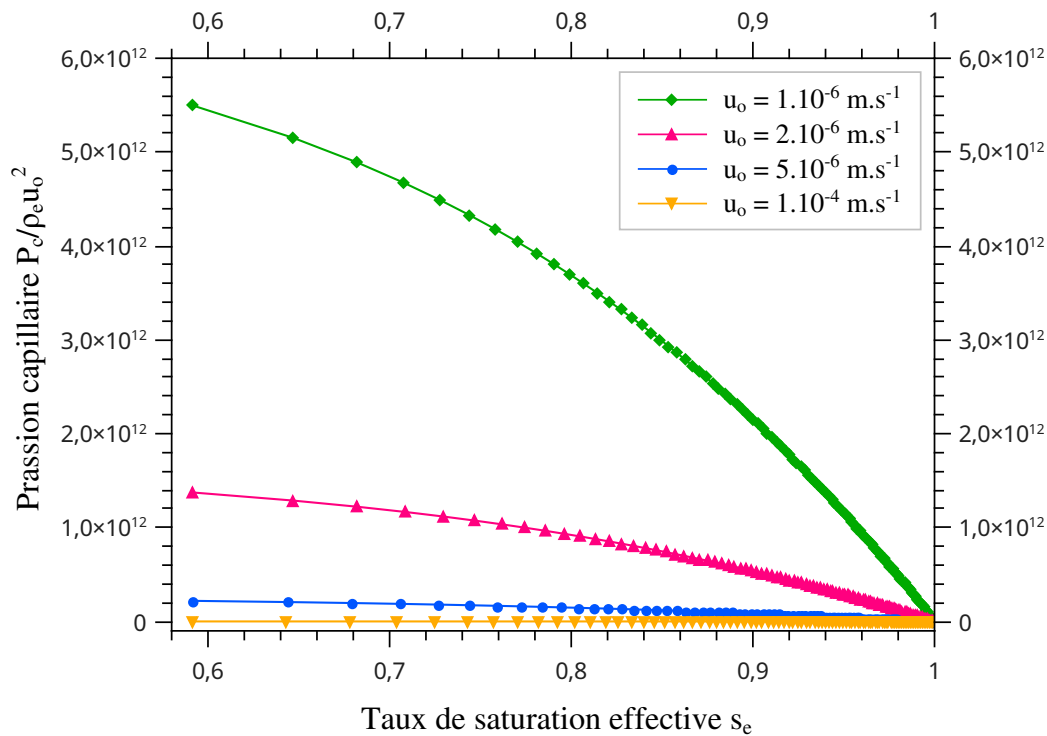
**Figure 6.31** – Profil de la fraction massique en soluté adimensionnelle  $\hat{C}$  en fonction de la variable adimensionnelle  $\hat{z}$  pour différentes valeurs de la vitesse moyenne  $u_0$  de l'écoulement,  $L = 0,5 \text{ m}$ .



**Figure 6.32** – Profil de la fraction massique en soluté adimensionnelle  $\hat{C}$  en fonction du taux de saturation effective  $s_e$  pour différentes valeurs de la vitesse moyenne  $u_0$  de l'écoulement,  $L = 0,5 \text{ m}$ .

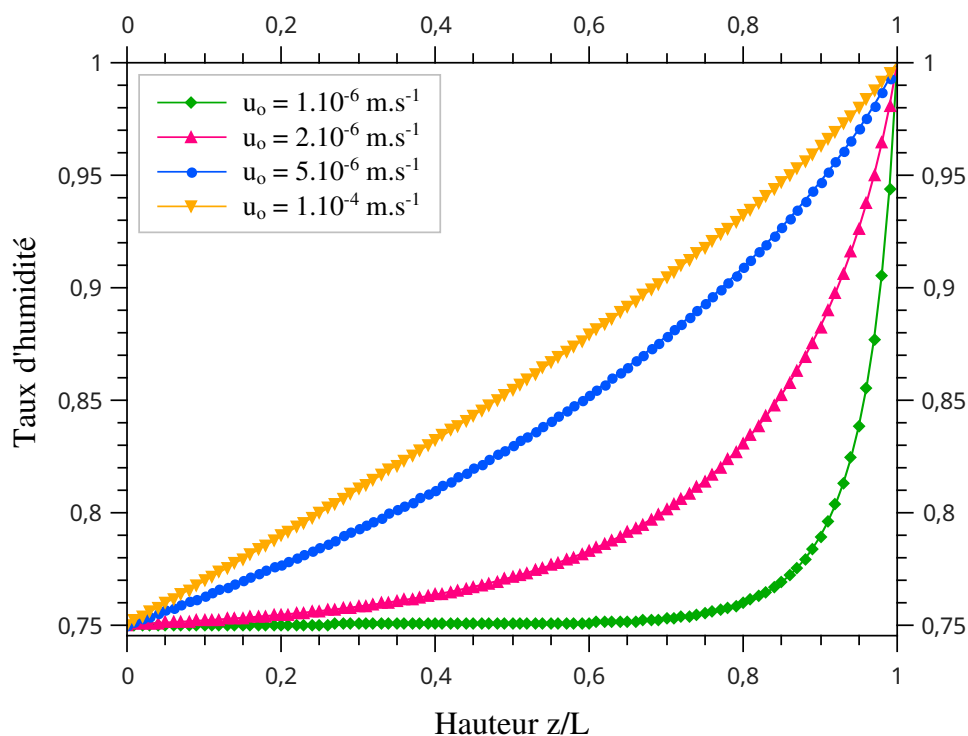


**Figure 6.33** – Profil de la pression capillaire adimensionnelle  $\hat{P}_c$  en fonction de la variable adimensionnelle  $\hat{z}$  pour différentes valeurs de la vitesse moyenne  $u_o$  de l'écoulement,  $L = 0,5 \text{ m}$ .

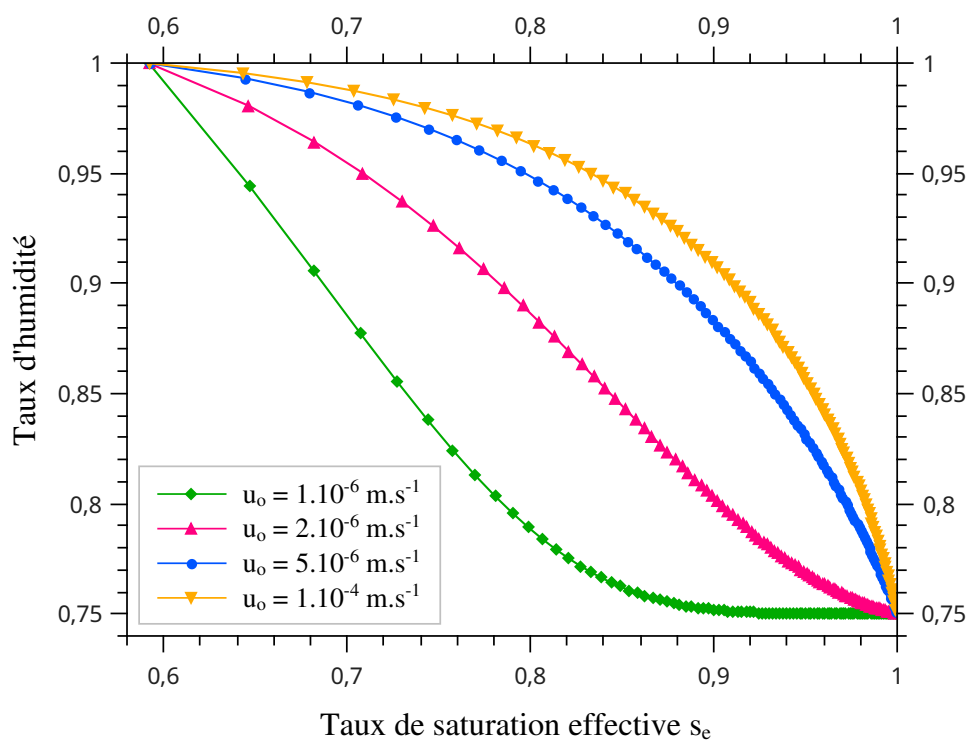


**Figure 6.34** – Profil de la pression capillaire adimensionnelle  $\hat{P}_c$  en fonction du taux de saturation effective  $s_e$  pour différentes valeurs de la vitesse moyenne  $u_o$  de l'écoulement,  $L = 0,5 \text{ m}$ .



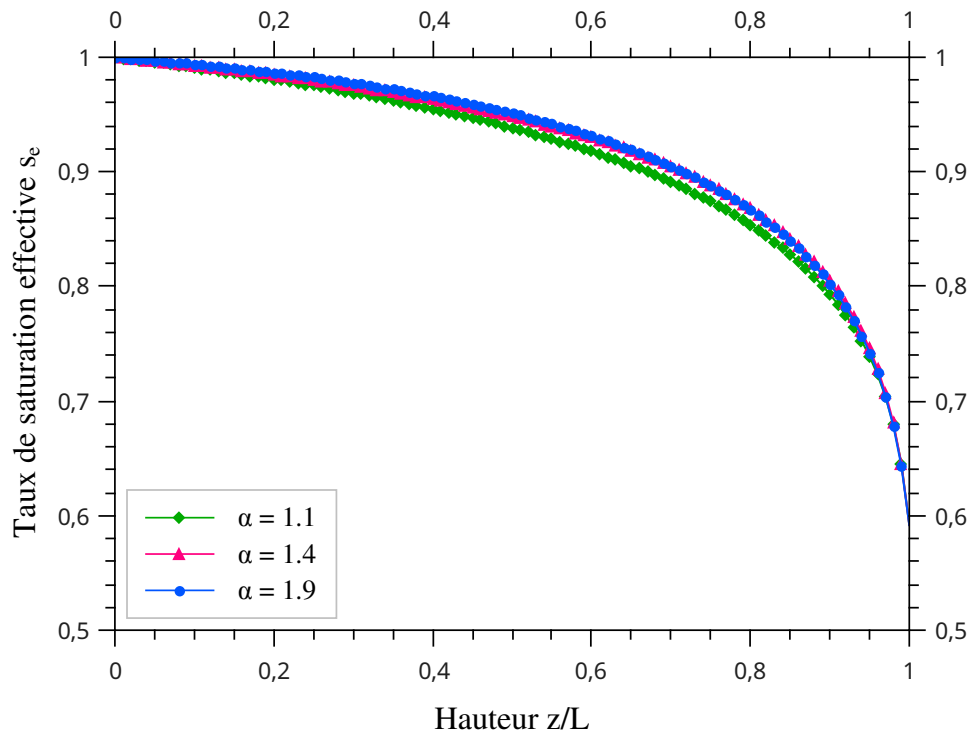


**Figure 6.35** – Profil du taux d'humidité  $\phi$  en fonction de la variable adimensionnelle  $\hat{z}$  pour différentes valeurs de la vitesse moyenne  $u_o$  de l'écoulement,  $L = 0,5 \text{ m}$ .

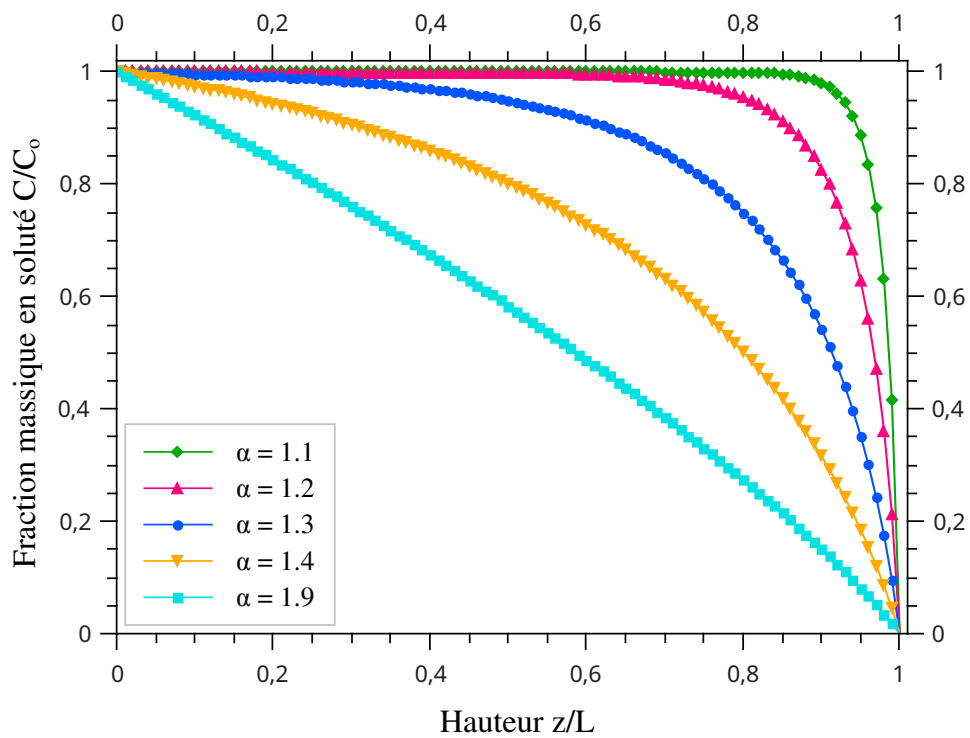


**Figure 6.36** – Profil du taux d'humidité  $\phi$  en fonction du taux de saturation effective  $s_e$  pour différentes valeurs de la vitesse moyenne  $u_o$  de l'écoulement,  $L = 0,5 \text{ m}$ .

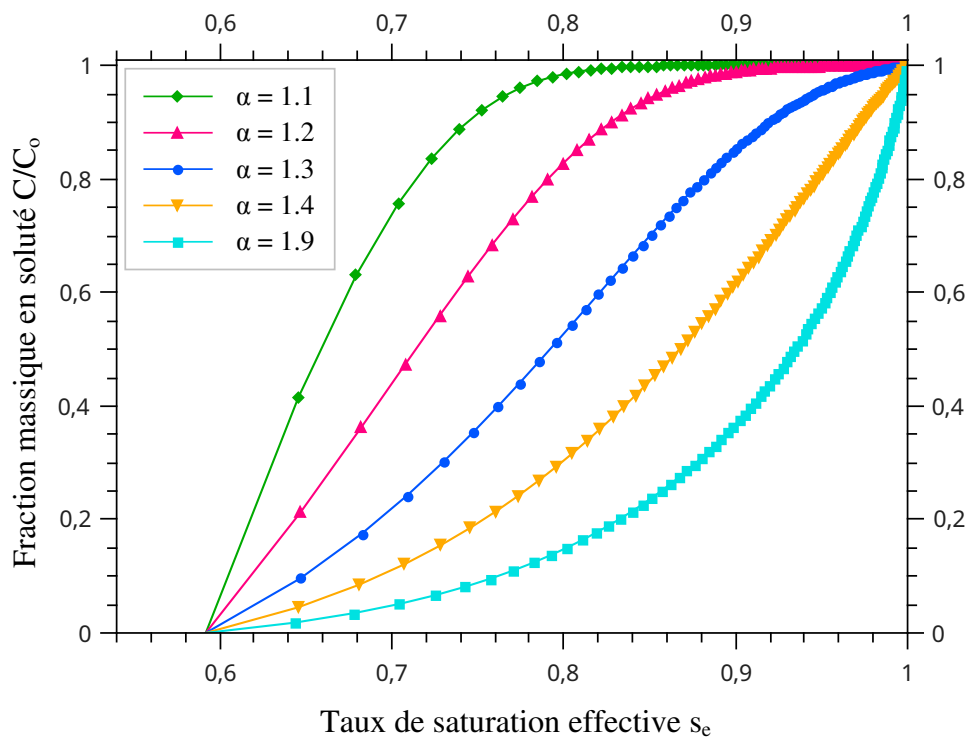
### 6.5.5 Effet du paramètre $\alpha$ du coefficient de dispersion



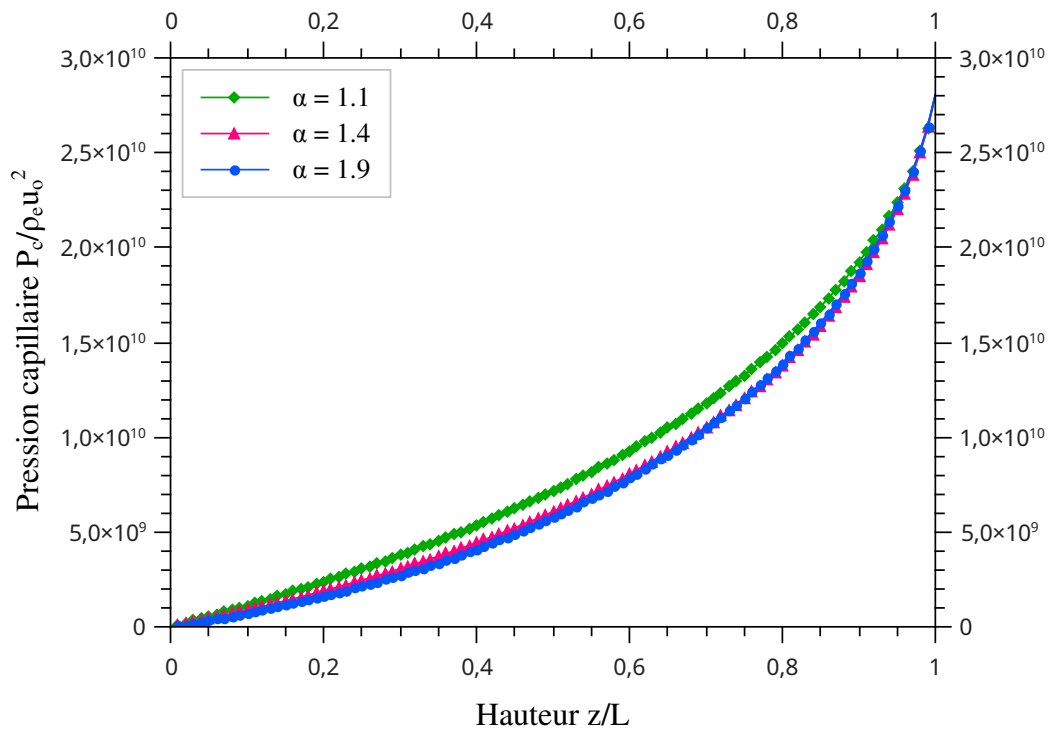
**Figure 6.37** – Profil du taux de saturation effective  $s_e$  en fonction de la variable adimensionnelle  $\hat{z}$  pour différentes valeurs du paramètre  $\alpha$ ,  $L = 0,5$  m.



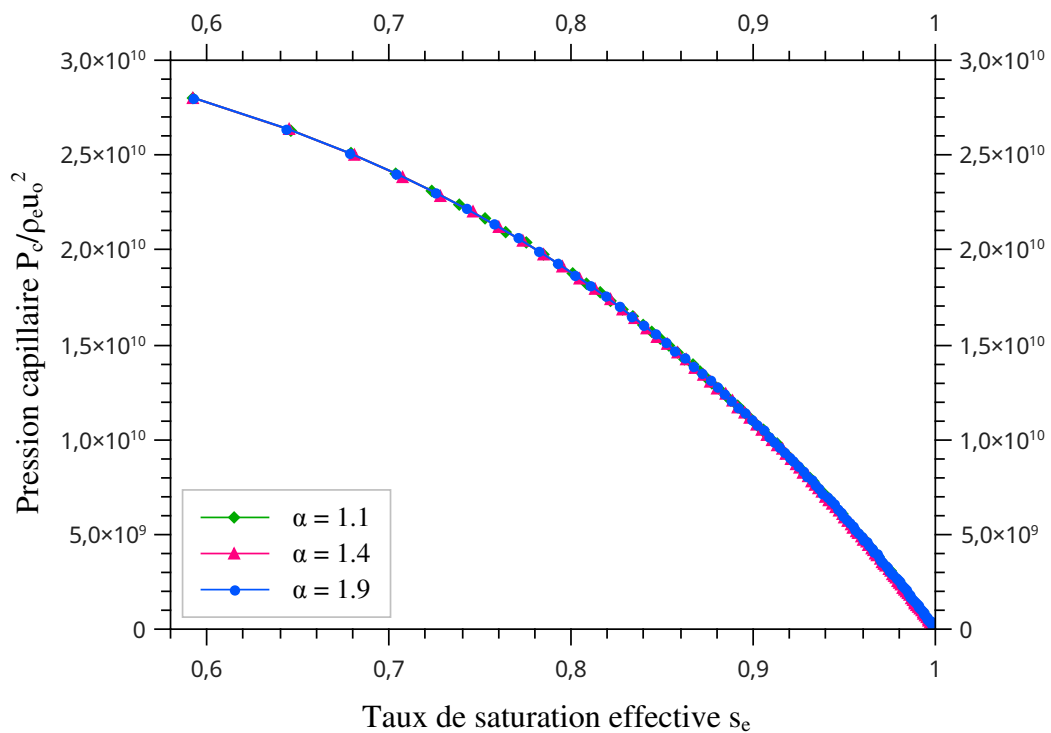
**Figure 6.38** – Profil de la fraction massique en soluté adimensionnelle  $\hat{C}$  en fonction de la variable adimensionnelle  $\hat{z}$  pour différentes valeurs du paramètre  $\alpha$ ,  $L = 0,5$  m.



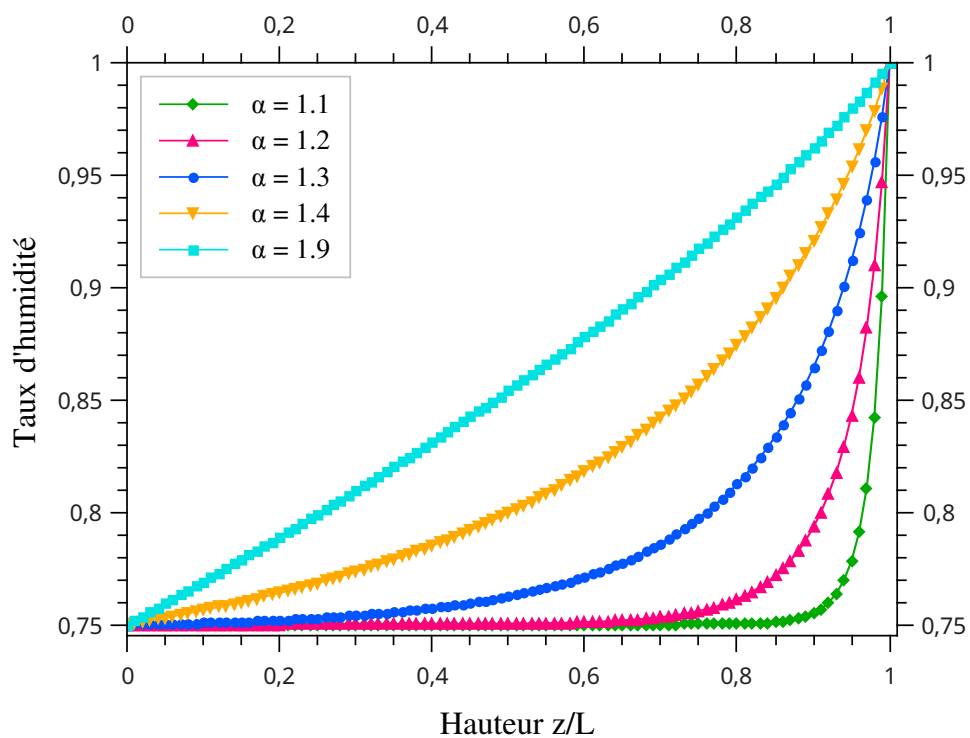
**Figure 6.39** – Profil de la fraction massique en soluté adimensionnelle  $\hat{C}$  en fonction du taux de saturation effective  $s_e$  pour différentes valeurs du paramètre  $\alpha$ ,  $L = 0,5$  m.



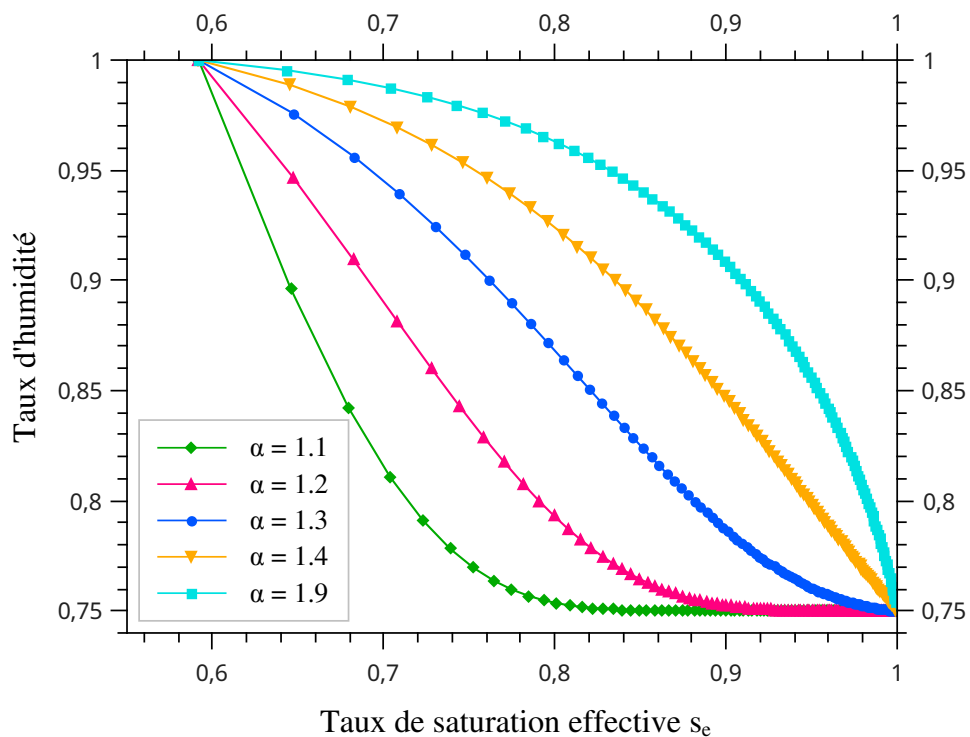
**Figure 6.40** – Profil de la pression capillaire adimensionnelle  $\hat{P}_c$  en fonction de la variable adimensionnelle  $\hat{z}$  pour différentes valeurs du paramètre  $\alpha$ ,  $L = 0,5$  m.



**Figure 6.41** – Profil de la pression capillaire adimensionnelle  $\hat{P}_c$  en fonction du taux de saturation effective  $s_e$  pour différentes valeurs du paramètre  $\alpha$ ,  $L = 0,5$  m.



**Figure 6.42** – Profil du taux d'humidité  $\phi$  en fonction de la variable adimensionnelle  $\hat{z}$  pour différentes valeurs du paramètre  $\alpha$ ,  $L = 0,5$  m.



**Figure 6.43** – Profil du taux d'humidité  $\phi$  en fonction du taux de saturation effective  $s_e$  pour différentes valeurs du paramètre  $\alpha$ ,  $L = 0,5$  m.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis au point un modèle mathématique fortement couplé décrivant le transport d'humidité, de soluté et de chaleur dans un milieu poreux indéformable. Une étude de cas traite particulièrement le processus d'imbibition capillaire d'une solution saline de chlorure de sodium dans la pierre calcarénite. La résolution des équations est réalisée dans le cas unidirectionnel à l'aide d'un code de calcul établi en Fortran en se basant sur de la méthode des différences finies et l'algorithme de Thomas (TDMA). Le choix d'un schéma implicite en temps est absolument nécessaire à la stabilité des discrétisations centrées en espace des termes advectifs et de diffusifs. La simulation numérique illustre la capacité du modèle à prédire l'influence de certains paramètres importants sur les profils des différentes variables du système. Pourtant, par manque de temps nous n'avons pas pu donner une interprétation physique des résultats obtenus.

# Conclusion générale

LE travail de recherche présenté dans ce mémoire de thèse contribue à l'étude des processus d'altération qui affectent les pierres de construction. Parmi ces processus d'altération, les processus physico-chimiques mettent en cause très souvent des précipitations de produits secondaires comme les sels. Ces phénomènes de précipitations sont contrôlés par des cinétiques d'évaporation et d'imbibition capillaire. Les observations de terrain ont permis de mettre en évidence les principales formes d'altération dues, entre autres, aux précipitations de sels. Les altérations les plus remarquables sont celles obtenues par perte de matière (desquamation, désagrégation sableuse, alvéolisation) ou, au contraire, par apport de matière (efflorescences, subflorescences, encroûtements). Ces observations ont porté principalement sur les monuments du patrimoine architectural de la région de Rabat-Salé, en particulier, la Kasbah des Oudayas.

Nous nous sommes particulièrement intéressés dans ce travail, à la caractérisation pétrophysique, minéralogique et structurale de la pierre calcarénite avant et après contamination par le sel. Cette caractérisation a été menée sur des éprouvettes non altérées provenant de la carrière de Rabat, origine de la pierre utilisée dans la construction des monuments de Rabat-Salé.

## Matériau sain

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) d'un échantillon sain de calcarénite, montre que les phases minéralogiques principales constituant la structure cristalline de la roche sont : la calcite  $\text{CaCO}_3$  en quantité majoritaire et la silice  $\text{SiO}_2$  sous forme de quartz en quantité minoritaire. Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) montrent que la microstructure de la pierre calcarénite comporte deux familles de grains de calcite. La première famille correspond à des grains primaires anguleux de tailles plurimétriques pouvant atteindre quelques centaines de microns. Leur agencement peu compact, engendre des espaces vides induisant une porosité importante de forme relativement allongée. La deuxième famille est constituée de grains secondaires de tailles micrométriques formant un ciment. Ces grains sont précipités entre les grains primaires et diminuent la taille des accès aux macropores en favorisant leur piégeage. La microstructure de ce matériau est caractérisée ainsi par un empilement inhomogène de grains qui favorise des espaces inter et intra-granulaires présentant des irrégularités de taille et de forme et communiquant par des connexions plus ou moins larges.

Ces observations ont été quantifiées en partie par porosimétrie au mercure. Les courbes obtenues montrent que le réseau poreux du matériau est essentiellement du type macroporeux. Le réseau macroporeux constitue à peu près 79% du volume poreux et est contrôlé par un diamètre seuil d'accès tournant autour de 156,75  $\mu\text{m}$ . Une autre donnée mesurable sur les courbes d'injection de mercure est la porosité piégée. La valeur élevée obtenue s'explique aux vues des contrastes très forts existants entre les rayons des cavités et les rayons des étranglements. Ceci veut dire que le réseau poreux de la pierre calcarénite est beaucoup plus favorable au piégeage du mercure. Cette technique nous a permis aussi de mesurer la surface spécifique développée par ce matériau. Les faibles valeurs obtenues s'expliquent par l'absence de minéraux à grande surface spécifique comme le cas des argiles. La modalité du réseau poreux a été caractérisée par le coefficient de dispersion Cd. Sa valeur est supérieure à l'unité, ce qui témoigne que les accès aux pores sont moyennement dispersés et la distribution est étalée. La répartition des volumes poreux est en générale unimodale caractérisée par une seule famille de pores dominante qui se traduit par un seul point d'inflexion sur la courbe d'injection de mercure.

L'établissement des courbes de cinétique capillaire par imbibition d'eau distillé pour deux séries d'échantillons orientés parallèlement ou perpendiculairement à la stratification, a apporté des informations complémentaires sur la géométrie du réseau poreux. Nous avons ainsi montré que plus la porosité est importante, plus la vitesse d'imbibition est élevée. Ces courbes montrent également la présence de deux types de réseaux poreux (unimodal et bimodal), ce qui explique l'hétérogénéité macroscopique du matériau étudié. Le réseau unimodal correspond à l'existence d'une famille de pores prédominante bien interconnectée et uniformément répartie dans l'éprouvette. Le second réseau bimodal traduit la coexistence de deux familles de pores : l'une bien connectée et saturée en premier et l'autre moins bien connectée et dont le remplissage s'effectue lentement.

Les mesures par TCS ont permis de montrer que la conductivité thermique moyenne du matériau à l'état sec ne varie pas significativement en fonction de la direction de mesures (Parallèle ou perpendiculaire au plan de stratification). Les résultats ont montré également une augmentation de la conductivité thermique en fonction de la teneur en eau.

Ces résultats permettent de conclure que la perméabilité élevée de la pierre calcarénite peut s'expliquer par l'absence de grains argileux et par les valeurs importantes de la porosité totale, de la macroporosité et du diamètre d'accès seuil de pore. Ils permettent aussi de mettre en évidence une hétérogénéité importante de la pierre calcarénite tant à l'échelle macroscopique (V.E.R) qu'à l'échelle mégascopique.

### **Matériau contaminé par le sel**

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons effectué des cycles d'imbibition-séchage sous l'action de chlorure de sodium, et nous avons suivi l'évolution des différentes propriétés de la roche notamment la conductivité thermique et la perméabilité.



L'imbibition capillaire a été réalisée par des solutions salines de deux concentrations différentes sur des éprouvettes prélevées parallèlement et perpendiculairement au plan de stratification.

L'analyse par porosimétrie au mercure a montré que pour l'ensemble des échantillons testés, les courbes d'intrusion de mercure présentent la même allure pour des rayons d'accès inférieurs à 59  $\mu\text{m}$ . Les échantillons présentent alors des volumes poreux comparables. Cependant, pour des rayons d'accès supérieurs à 59  $\mu\text{m}$ , l'incrément du volume de mercure injecté diffère énormément d'un échantillon à l'autre. Cette différence est due au fait que la macroporosité diffère d'un échantillon à l'autre à cause de l'hétérogénéité globale du matériau. Ceci laisse supposer que les cristaux de la halite ont tendance à précipiter sur la surface de l'échantillon (efflorescence), une quantité minoritaire de sel peut éventuellement précipiter dans le réseau poreux.

Les observations au MEB ont révélé que les cristaux de sels précipitent sous forme d'amas xénomorphe sur la paroi des pores, sur les faces des grains de quartz et de calcite et au niveau des joints de grains. Ces observations ont mis en évidence des différences significatives dans la taille et la morphologie des cristaux de sel, ces différences proviennent de la composition chimique, du degré de sursaturation du sel et des conditions de cristallisations.

L'efflorescence observée est due en partie à la macroporosité élevée du matériau et aussi à l'utilisation d'un régime de chauffage convectif pendant le séchage. Ce dernier conduit à une sous-estimation du potentiel destructeur du chlorure de sodium, potentiel largement attesté sur des cas réels. Ces résultats montrent également que les pierres comportant un grand nombre de macropores sont moins sensibles à l'action des sels que celles où les micropores sont majoritaires. Les changements ainsi obtenus ont entraîné une diminution significative dans la perméabilité et une augmentation dans la conductivité thermique en fonction des cycles appliqués.

Les résultats de mesures pétrophysiques montrent que l'évolution de la perméabilité et de la masse spécifique de la halite précipitée dépend étroitement de la concentration de la solution saline et de la porosité. Ces différentes mesures permettent de mettre en évidence une anisotropie du matériau contrôlée par des structures héritées de l'histoire sédimentaire du matériau. En effet, les variations de la conductivité thermique et de la perméabilité en fonction des cycles d'imbibition-séchage sont moins importantes pour les éprouvettes prélevées parallèlement au plan de stratification que pour celles prélevées perpendiculairement. L'analyse par diffraction des rayons X révèle aussi que le sel précipite préférentiellement dans les carottes prélevées perpendiculairement au plan de stratification. Ceci montre que la direction de la remontée capillaire vis-à-vis du litage contrôle la précipitation de sel et par conséquent l'endommagement de la roche calcarénite. Ainsi, l'orientation de la literie ainsi que la concentration en sel sont des facteurs essentiels dans l'altération de la pierre calcarénite sous l'action de sels.

Les résultats ont montré également que la conductivité thermique diminue lorsque la porosité augmente. Cependant, le nombre limité de cycles imbibition-séchage n'a pas permis de montrer l'effet de la différence de concentration de sel sur la conductivité thermique.

### Modélisation et simulation numérique

Nous avons élaboré dans ce travail de thèse un nouveau modèle mathématique traduisant les transferts couplés d'humidité, de soluté et de chaleur dans un milieu poreux indéformable et initialement insaturé. Ce modèle est basé sur les équations de conservations de la masse, de l'énergie et de la quantité de mouvement pour chacune des espèces en présence et permet de prédire l'évolution spatio-temporelle des champs hydriques, chimiques, thermiques et de pression totale (air + vapeur d'eau) du système. La formulation mathématique s'appuie sur la méthode de prise de moyenne avec l'hypothèse de l'existence d'un Volume Élémentaire Représentatif V.E.R permettant de réaliser des changements d'échelles microscopiques - macroscopiques. Les coefficients du modèle (porosité, perméabilités, courbe de la rétention d'eau, tension interfaciale, conductivité thermique, ...) sont déterminés à partir de lois empiriques ou de relevés expérimentaux réalisés en laboratoire.

Une étude de cas traite particulièrement le processus d'imbibition capillaire d'une solution saline de chlorure de sodium dans la pierre calcarénite. L'étape de l'adimensionnalisation a permis de simplifier considérablement le système d'équations. La simulation numérique a été réalisée dans le cas unidirectionnel à l'aide d'un code de calcul établi en Fortran. La construction du solveur est basé sur la méthode des différences finies et l'algorithme de Thomas (TDMA). De plus, le choix d'un schéma implicite en temps était absolument nécessaire à la stabilité des discrétisations centrées en espace. Cette étude a permis de mettre en évidence l'effet certains paramètres importants (la longueur du milieu, la porosité, la perméabilité absolue, la vitesse moyenne de l'écoulement et le coefficient de dispersion de vapeur d'eau) sur les profils des différentes variables du modèle.

### Perspectives

Dans la continuité directe de notre travail de thèse, nous pouvons esquisser un certain nombre de pistes de recherche futures.

- Les conditions environnementales subies par les monuments durant leur histoire étant très variables, simuler expérimentalement en laboratoire le vieillissement des pierres de constructions est une tâche très difficile. A cet effet, il convient de contrôler les paramètres prépondérants comme le taux d'humidité, la température, la vitesse de l'air ambiant durant le cycle imbibition-séchage et suivre en continu les changements provoqués au sein du matériau tant au niveau macroscopique qu'au niveau structural et textural.

- Afin d’apporter une meilleure compréhension des processus de cristallisation de sels dans de nombreux matériaux du patrimoine bâti, il faut définir le plus finement possible la localisation et les conditions de l’endommagement de ces matériaux. Pour ce faire, il est très important d’utiliser d’autres techniques de caractérisation à savoir : la pycnométrie à helium, la Spectrométrie d’émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES), la Spectrométrie de Fluorescence X (SFX) etc.
- Les sulfates de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) sont admis comme étant les sels les plus destructeurs pour les matériaux poreux ; leur utilisation est fréquente dans les études sur l’endommagement des roches naturelles en laboratoire, ainsi que dans les tests de durabilité des matériaux. De plus, ces sels sont présents en quantité significative dans les sols naturels et les eaux souterraines. Cependant le rôle de ces sels demeure encore partiellement incompris dans l’endommagement des pierres, en raison des nombreuses phases que présente le système  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . L’étude de leur impact sur l’altération de la pierre calcarénite constituera sans conteste une contribution certaine au domaine de la pétrophysique. De telles recherches doivent avoir pour but de permettre d’appréhender le rôle des sulfates de sodium dans l’endommagement des pierres, et plus particulièrement la relation entre les deux hydrates : l’heptahydrate et la mirabilite.
- Le travail de simulation numérique est beaucoup plus pertinent s’il s’appuie sur l’étude d’une situation réelle. Ainsi, il serait intéressant d’étudier le comportement du matériau (pierre calcarénite) soumis à des variations de teneur en eau telles que celles induites par les variations atmosphériques journalières. Dans ce cas, le taux d’humidité relative de l’air et la température présentent des variations significatives. Ces variations modifient les propriétés de transport de la solution saline, ces propriétés peuvent alors influencer la cinétique d’évaporation, la cristallisation-dissolution de sels ainsi que la localisation des cristaux de sels. Cette étude, très complémentaire de notre travail, représente une tâche conséquente importante.  
La simulation numérique d’un tel problème en deux dimensions spatiales peut s’effectuer à l’aide de la méthode ADI (**A**lternating **D**irection **I**mplicit Method). Cette méthode consiste à diviser chaque pas de temps en deux demi-pas. À chaque demi-pas, une dimension différente est traitée implicitement. L’avantage de cette méthode est qu’elle est inconditionnellement stable.



# Bibliographie

- Alcantar N., Israelachvili J., Boles J., 2003.** Forces and ionic transport between mica surfaces : Implication for pressure solution. *Geochimica et Cosmochimica acta* 67 : pp. 1289-1304.
- Angeli M., 2007.** Etude multiéchelle de la dégradation des roches par la cristallisation de sels dans les réseaux poreux. Thèse de doctorat, Cergy-Pontoise, 239p.
- Angeli M., Benavente D., Bigas J.P., Menendez B., Hebert R. et David C., 2007.** Modification of the porous network by salt crystallization in experimentally weathered sedimentary stones, *Materials and Structures*. DOI 10.1617/s11527-007-9308-z
- Arnold A. et Kueng A., 1985a.** Crystallization and habits of salt efflorescences on walls I : methods of investigation and habits. In *Proceedings of the 5th international congress on deterioration and conservation of stone*, Lausanne, 25-27 September 1985. Lausanne : Presses polytechniques romandes. 255-267.
- Arnold A. et Zehnder K., 1985b.** Crystallization and habits of salt efflorescences on walls II : conditions of crystallization. In *Proceedings of the 5th international congress on deterioration and conservation of stone*, Lausanne, 25-27 September 1985. Lausanne : Presses polytechniques romandes. 269-277.
- Arnold A. et Zehnder K., 1990.** Salt weathering on monuments. In *The influence of coastal environment and salt spray on limestone and marble : proceedings of the 1st international symposium on the conservation of monuments in the Mediterranean basin*, Bari, 7-10 June 1989. Brescia : Grafo Edizioni. 31-58.
- Arnold A. et Zehnder K., 1991.** Monitoring wall paintings affected by soluble salts. In *The conservation of wall paintings : proceedings of a symposium*, London, 13-16 July 1987. Los Angeles : The Getty Conservation Institute. 103-135.
- Arnold A. et Zehnder K., 1998.** Evolution of salt systems and weathering in the zone of rising damp- *Sciences and Technologies of the Materials and of the Environment for the Protection of Stained Glass and Stone Monument*, *Energy Environment and sustainable development*, N°14, pp. 133-145.
- Asebriy L., Bucci C., EL Amrani I., Franchi R., Guerrera F., Martin-Martin M., Patamia C., Raffaelli G., Robles Marin P., Tejera De Leon J. et Tentoni L., 2007.** Étude intégrée de la dégradation des monuments historiques Romains et Islamiques de la ville de Rabat (Maroc) : proposition de solutions durables de prévention et de restauration. *Science and Technology for Cultural Heritage*, 16 : pp. 45-65.
- Auger F., 1990.** World limestone decay under marine spray conditions. In *The conservation of monuments in the Mediterranean Basin : the influence of coastal environment and salt spray on limestone and marble*. *Proceedings of the 1st International Symposium*, Bari, 7-10 June 1989= *La conservazione dei monumenti nel bacino Mediterraneo : Influenza dell ambiente costiero e dello spray*

- marino sulla pietra calcarea e sul marmo. Atti del 1 Simposio internazionale, Bari, 7-10 giugno 1989, pages 65-69. Grafo Edizioni.
- Auriault J.L. et Lewandowska J., 1997.** Non-linear diffusion in porous media. Comptes Rendus De L'Académie Des Sciences Série II Fascicule B-Mécanique Physique Chimie Astronomie 324(5), pp. 293-298.
- Ausset P., Lefèvre R., Philippon J., and Venet C., 1994.** Présence constante de cendres volantes industrielles dans les croûtes noires d'altération superficielle de monuments français en calcaire compact. Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2. Sciences de la terre et des planètes, 318(4) :493-499.
- Azeroual M., Bouamar B., Bounakhla M., Doukkali A. et EL Wartiti M., 2005.** Action de la pollution atmosphérique sur les monuments historiques : caractérisation et estimation de l'état de dégradation des remparts de la médina de salé (Action of the atmospheric pollution on the historical buildings : characterization and estimate of the medina ramparts degradation). 3ème Journées des géo-sciences de l'Environnement. El Jadida 8, 9 et 10 Juin, Maroc.
- Azouaoui H., El Hatimi N. and El Yamine N., 2000.** Plio-Quaternary formations of the Casablanca area (Morocco) : Sedimentological and geotechnical aspects, Bull Eng Geol Environ, 59.
- Bear J., 1972.** Dynamics of fluids in porous media. New York : American Elsevier.
- Beck K., 2006.** Étude des propriétés hydriques et des mécanismes d'altération de pierres calcaires à forte porosité. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 226 pp.
- Becker G. F., Day, A. L., 1905.** The linear force of growing crystals. Proceedings of the Washington academy of sciences VII : 283-288.
- Becker, G. F., Day A. L., 1916.** Note on the linear force of growing crystals. Journal of geology 4 : 313-333.
- Benavente D., Garcia del Cura M., Fort R., and Ordóñez S., 1999.** Thermodynamic modelling of changes induced by salt pressure crystallisation in porous media of stone. Journal of Crystal growth, 204(1) :168-178.
- Benavente D., Garcia Del Cura M. A., Ordonez S., 2003.** Salt influence on evaporation from porous building rocks. Construction and Building Materials, 17, p.113-122.
- Benavente D., Garcia del Cura M., Fort R., and Ordóñez S., 2004a.** Durability estimation of porous building stones from pore structure and strength. Engineering Geology, 74(1) :113-127.
- Benavente D., Garcia del Cura M.A., García-Guinea J., Sánchez-Moral S., Ordóñez, S., 2004b.** Role of pore structure in salt crystallization in unsaturated porous stone. Journal of Crystal Growth 260, 532-544.
- Benbourhaba R., 2001.** Etude Sédimentologique et Géophysique des formations littorales plio-quatérnaires de l'axe Rabat- Kenitra (Maroc). Thèse de doctorat, Université Mohammed V- Agdal, Rabat, Maroc, p 233.
- Ben Nasrallah S., Damak O., Ben Dhia H. and Arnaud G., 1991.** Transfert de soluté au cours du séchage convectif, International J. of Heat and Mass Transfer, 34, p. 911-917.

- Bensoussan J., Lions L. and Papanicolao G., 1978.** Asymptotic analysis for periodic structure, North-Holland, Amsterdam.
- Berrada M.R., 2000.** Identification des caractéristiques thermiques des principaux matériaux locaux de construction au Maroc ; étude expérimentale et simulation numériques. Thèse de doctorat, Université Mohammed V Agdal.
- Bigas J.P., Martinet G. et Perrot A.C., 2009.** Pierre et patrimoine : Connaissance et conservation. Actes sud.
- Biscontin G., Fassina V., Maravelaki P., and Zendri E., 1991.** scholarship holder of the state scholarships foundation of greece, greece. *Materials Issues in Art and Archaeology*, 2 :253.
- Bläuer C., 1987.** Verwitterung der Berner Sandsteine. Ph.D. dissertation. University of Bern.
- Bläuer-Böhm C. et Häfner K., 1996.** Desalting a wall painting after application of silicic acid ester. In *Le dessalement des matériaux poreux : 7es journées d'études de la SFIIC*, Poitiers, 9-10 mai 1996. Champs-sur-Marne : Section française de l'International institute for conservation of historic and artistic works. 161-175.
- Boulanour A., Rahmouni A., Boukalouch M., Géraud Y., El Amrani E., Harnafi M., Sebbani M.J., 2012.** Corrélation entre la vitesse d'onde P et la conductivité thermique des matériaux hétérogènes et poreux. *MATEC Web of Conferences* ; 2 :1e7 (in French).
- Bourguignon E.S.O., 2009.** Dessalement de matériaux poreux modèles par la méthode des compresseurs, Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Bousquié P., 1979.** Texture et porosité de roches calcaires, Thèse de l'Université Paris VI et Ecole des Mines de Paris, 191p.
- Bouziid M., 2010.** Géochimie et Géomécanique des Interactions Solides-Solutions en Milieux Non-Saturés. Perspectives pour le Stockage de Déchets Nucléaires. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, France.
- Bowley M.J., 1975.** Desalination of stone : a case study. Watford, UK : Building Research Establishment.
- Braitsch O. 1971.** Salt deposits, their origin and composition. New York : Springer.
- Bromblet P. et Floch P., 2004.** Le retable sculpté de l'église Sainte-Croix de Quimperlé (Finistère) : mise en évidence des interventions antérieures et de leur impact sur les dégradations. In *Retables in situ : conservation et restauration. 11es journées d'études de la SFIIC*, Roubaix, 24-25 juin 2004. Champs-sur-Marne : Section française de l'International institute for conservation of historic and artistic works. 281-290.
- Brooks R. H. et Corey A. T., 1964.** Hydraulic properties of porous media. *Colorado State University Hydraulic Paper*, 3-27.
- Bruderer C., 1999.** Simulation sur réseau de la dispersion hydrodynamique. Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg I.
- Brunauer S., Emmett P.H. et Teller, E., 1938.** Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-319.

- Buil M., 1983.** Thermodynamic and experimental study of the crystallization pressure of water-soluble salts. In *Werkstoffwissenschaften und bausanierung. Berichtsband des internationalen kolloquiums.* Esslingen, 6-8 sept. 1983. Materials science and restoration. Proceedings of the international conference. Esslingen, 6-8 sept. 1983, pages 373-377. Lack und chemie.
- Camuffo D., Del Monte M., Sabbioni C., and Vittori O., 1982.** Wetting, deterioration and visual features of stone surfaces in an urban area. *Atmospheric Environment* (1967), 16(9) :2253-2259.
- Camuffo D., Del Monte M. and Sabbioni C., 1983.** Origin and growth mechanisms of the sulfated crusts on urban limestone. *Water, Air, and Soil Pollution*, 19(4) :351-359.
- Camuffo D., 1984.** Condensation-evaporation cycles in pore and capillary systems according to the Kelvin model water-Air and oil Pollutions, 21, p. 151-159.
- Camuffo D., 1998.** *Microclimate for cultural heritage.* Elsevier, Amsterdam, Lausanne, 416p.
- Cardell C., Delalieux F., Roumpopoulos K., Moropoulou A., Auger F., and Van Grieken R., 2003.** Salt-induced decay in calcareous stone monuments and buildings in a marine environment in sw france. *Construction and building materials*, 17(3) :165-179.
- Cardell C., Benavente D., and Rodríguez-Gordillo J., 2008.** Weathering of limestone building material by mixed sulfate solutions. characterization of stone microstructure, reaction products and decay forms. *Materials characterization*, 59(10) :1371-1385.
- Carrío-Schaffhauser E., 1987.** Évolution des propriétés pétrophysiques d'un calcaire : le rôle de la dissolution-cristallisation dans une déformation cassante, Thèse de l'Université de Aix-Marseille I, pp. 291 ;
- Chabas A., 1997.** Rôle de l'environnement atmosphérique marin dans la dégradation des marbres et du granite de Délos (Cyclades - Grèce). Thèse de doctorat, Université Paris XII - Val de Marne.
- Chabas A. et Lefèvre R.A., 2000.** Chemistry and microscopy of atmospheric particulates at Delos (Cyclades, Greece). *Atmospheric environment* 34 (2) : 225-238.
- Charola A.E. et Weber J., 1992.** The hydration-dehydration mechanism of sodium sulphate. In *Proceedings of the 7th international congress on deterioration and conservation of stone*, Lisbon, 15-18 June 1992. Lisbon : Laboratório Nacional de Engenharia Civil. 581-590.
- Charola A.E., 2000.** Salts in the deterioration of porous materials : an overview. *Journal of the American Institute for Conservation* 39(3) : 327-343.
- Charola A.E. et Pühringer J., 2005.** Salts in the deterioration of porous materials : a call for the right question. *Restoration of buildings and monuments : an international journal* 11 (6) : 433-442.
- Charola A.E., J. Pühringer et M. Steiger., 2007.** Gypsum : a review of its role in the deterioration of building materials. *Environmental geology* 52 (2) : 207-220.
- Chatterji S. and Thaulow N., 1997.** Unambiguous demonstration of destructive crystal growth pressure. *Cement and concrete research*, 27(6) :811-816.
- Choquette P.W. et Pray L.C., 1970.** Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates, *The Amer. Ass. Of Petro. Geol. Bull.*, Vol. 54, N°2, pp. 207-250 ;
- Christian J., 1975.** *The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Part 1, Equilibrium and General Kinetic Theory*, volume 542. Pergamon press Oxford.



- Colas E., 2011.** Impact de l'humidité et des solutions salines sur le comportement dimensionnel de grès du Buntsandstein : contribution à la sélection de faciès de restauration. Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne.
- Collepari M., 1990.** Degradation and restoration of masonry walls of historical buildings. *Materials and structures* 23 (134) : 81-102.
- Colston B.J., Watt D.S. et Munro H.L., 2001.** Environmentally-induced stone decay : the cumulative effects of crystallization-hydration cycles on a Lincolnshire oopelsparite limestone. *Journal of cultural heritage* 2 (4) : 297-307.
- Cooke R.U. et Smalley I.J., 1968.** Salt weathering in deserts. *Nature* 220 : 1226-1227.
- Cooke R.U. et Gibbs G.B., 1994.** Crumbling heritage? Studies of stone weathering in polluted atmospheres. *Atmospheric environment. Part A, general topics* 28 (7) : 1355-1356.
- Coremans P.B., 1947.** L'altération et le traitement des calcaires égyptiens infectés de sels solubles. *Chronique d'Égypte : bulletin périodique de la fondation égyptologique reine Elisabeth* 22 : 119-122.
- Corey A.T., Rathjens C.H., Henderson J.H. and Wyllie M.R.J., 1956.** Three phase relative permeability, *Petroleum Transactions, AIME*, 207, pp. 349-351.
- Correns C.W., 1926.** Über die Erklärung der sogenannten Kristallisationkraft. *Berichte der Preussischen Akademie der Wissenschaft* 11 : 81-88.
- Correns C.W. et Steinborn W., 1939.** Experimente zur Messung und Erklärung der sogenannten Kristallisationkraft. *Zeitschrift für Kristallographie* 101 : 117-133.
- Correns C.W., 1949.** Growth and dissolution of crystals under linear pressure. *Discussions of the Faraday society* 5 : 267-271.
- Coussy O., 2006.** Deformation and stress from in-pore drying-induced crystallization of salt. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 54(8) :1517-1547.
- Cranck J., 1975.** The mathematics of diffusion. Clarendon Press Oxford 2 nd Ed., 414p.
- Crèvecoeur R., 1982.** The desalination of a marble carved seat in the Royal Palace, Amsterdam. In *Proceedings of the 3rd international congress on deterioration and preservation of stones, Venice, 24-27 Octobre 1979. Padua : Universita degli studi di Padua*, p. 471-479.
- Dagan G., 1989.** Flow and transport in porous formations, Springer-Verlag, Heidelberg Berlin New York.
- Daïan J.F. et Madjoudj N., 2001.** Diffusion de sels dans les matériaux humides - Analyse des processus couplés et étude expérimentale. *Revue Française de Génie Civile* 5, pp. 331-355.
- Daïan J.F. et Laurent J.P.** Structure poreuse et transport d'humidité dans les roches. Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement (INPG, UJF, CNRS URA 1512). Domaine Universitaire, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9 (France).
- Dalla Costa C., 2007.** Transferts d'un traceur en milieu poreux consolidé et en milieu poreux fissuré : Expérimentations et modélisations, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble 1, 189p.
- Darcy H., 1856.** Les fontaines publiques de la ville de Dijon. Victor Dalmont Ed., Paris.

- David C., Menéndez B., and Mengus J., 2011.** X-ray imaging of water motion during capillary imbibition : Geometry and kinetics of water front in intact and damaged porous rocks. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth (1978-2012)*, 116(B3).
- De Boer J.H., 1953.** The dynamical character of adsorption. Clarendon Press.
- De Groot S. R. et Mazur P., 1962.** Non equilibrium thermodynamics. North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 510p.
- Dei L., Mauro M., Baglioni P., Manganelli Del Fa C. et Fratini F., 1999.** Growth of crystal phases in porous media. *Langmuir*, 15, 8915-8922.
- Diersch H.J.G. et Kolditz O., 2002.** Variable-density flow and transport in porous media : approaches and challenges. *Advances in Water Resources* 25, pp. 899-944.
- De Marsily G., 1981.** Hydrogologie quantitative . Masson.
- De Marsily G., 1994.** Quelques réflexions sur l'utilisation des modèles en hydrologie *Rev Sci Eau* 7(3) :219-234.
- Denecker M. F. C., 2014.** Le rôle des sulfates de sodium dans l'altération des pierres du patrimoine bâti : méthodes indirectes d'identification pour l'approche expérimentale, Thèse de doctorat, université de Cergy-Pontoise.
- Derbez, M. et Lefèvre R., 2003.** Composition chimico-minéralogique et sources d'émissions des particules atmosphériques urbaines, spécialement des sulfates : le cas de la ville de Tours (France). *Pollution atmosphérique* 45 (177) : 103-126.
- Derluyn H., 2012.** Salt transport and crystallization in porous limestone : neutron-X-ray imaging and poromechanical modeling. PhD thesis, ETH.
- Desarnaud J., 2009.** Mécanisme de croissance et de dissolution de cristaux de KCl sous charge. Thèse de Doctorat, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, 194p.
- Dessandier D., 1995.** Étude du milieu poreux et des propriétés de transfert des fluides du tuffeau blanc de touraine : application à la durabilité des pierres en œuvre. Thèse de doctorat, Université Sc. de la Terre de Tours, BRGM, 279p.
- De vries D.A et Kruger A.J., 1967.** On the value of the diffusion coefficient of water vapour in air-In *Phenomenes de transport dans les milieux poreux ou colloïdaux-* Ed CNRS, 160, p 61-72.
- Doehne E., 2002.** Salt weathering : a selective review. *Natural stones, weathering phenomena, conservation strategies and case studies*, Ed. by S. Siegesmund, T. Weiss, A. Vollbrecht, Geological Society Special Publication, 205, p.43-56.
- Doehne E., 2003.** Salt weathering : a selective review. In *Natural stone, weathering phenomena, conservation strategies and case studies*. London : Geological Society of London. 51-64.
- Dullien F.A.L., 1992.** Porous media : fluid transport and pore structure. 2nd Ed. By Academic Press, 574p.
- Durán J. D. G., Ontiveros A., Chibowski E. and González-Caballero F., 1999.** Deposition of Colloidal Zinc Sulfide on Glass Substrate, *J. of Colloid Interface*, 214, p. 53-63.

- Duttlinger W. et Knöfel D., 1993.** Salzkristallisation und Salzschadensmechanismen. Jahresbericht Steinerfall-Steinkonservierung, Ernst & Sohn Verlag, : 197-123.
- Dysthe D. K., Podladchikov Y., Renard F., Feder J. et Jamtveit B., 2002.** Universal Scaling in transient creep. *Physical Review Letters* 89 : 246102-1 - 246102-4.
- Eloukabi H., Sghaier N., Ben Nasrallah S., and Prat M., 2013.** Experimental study of the effect of sodium chloride on drying of porous media : The crusty-patchy efflorescence transition. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 56(1) :80-93.
- El Rhaffari Y., Hraitia M., Samaouli A., Boukalouch M. and Géraud Y., 2014.** Thermal and petrophysical characteristics of calcarenite rocks used in the construction of monuments of Rabat, *Romanian Journal of Materials*, 44(2), 153-159.
- El Rhaffari Y., 2016.** Caractérisation thermophysique des matériaux de construction : Cas des pierres de monuments historiques de Rabat. Thèse de doctorat, Université Mohammed V, p. 131.
- Eriksson E., 1960.** The yearly circulation of chloride and sulfur in nature ; meteorological, geochemical and pedological implications. Part II. *Tellus*, 12(1) : pp. 63-109.
- Espinosa-Marzal R. M. and Scherer G. W., 2008.** Crystallization of sodium sulfate salts in limestone. *Environmental Geology*, 56(3-4) :605-621.
- Espinosa R.M., Franke L. and Deckelmann G., 2008.** Model for the mechanical stress due to the salt crystallization in porous materials. *Construction and Building Materials*, 22(7) :1350-1367.
- Ettl H. et Krus M., 2003.** Salzreduzierung am Schloss Frankenberg : Kompressen im Test, begleitende rechnerische Untersuchungen. *Restauro : Zeitschrift für Kunsttechniken, Restaurierung und Museumsfragen* 109 (5) : 322-326.
- Evans I. S., 1970.** Salt crystallization and rock weathering. *Revue de geomorphologie dynamique* 19 : 153-177.
- Everett D., 1961.** The thermodynamics of frost damage to porous solids. *Transactions of the Faraday Society*, 57 :1541-1551.
- Ezzdine R., 2009.** Endommagement des monuments historiques en maçonnerie. Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux 1, 227 p.
- Fassina V., Baron G. et Rossetti M., 1992.** Risultati preliminari sulla rimozione dei sali solubili dai marmi parietali della chiesa di S. Maria dei Miracoli in Venezia. In *Proceedings of the 2nd international symposium on the conservation of monuments in the Mediterranean basin*, Geneva, 19-21 Novembre 1991. Geneva : Musée d'histoire naturelle & Musée d'art et d'histoire. 333-341.
- Fassina V. et Molteni C., 1994.** Problemi di conservazione connessi all'umidità delle murature : la diagnostica e le tecnologie conservative applicate al restauro della cripta di S. Marco in Venezia. In *Proceedings of the 3rd international symposium on the conservation of monuments in the Mediterranean basin*, Venice, 22-25 June 1994. Venice : Soprintendenza ai beni artistici e storici di Venezia. 803-813.
- Felix C., 1985.** Alterations desquamantes et composés soufres d'origine atmosphérique : cas des gres tendres molassiques de quelques monuments lausannois. In *Ve congrès international sur l'altération et la conservation de la pierre. Actes. Vth international congress on deterioration and conservation of stone. Proceedings*, lausanne, 25-27-9, 1985, pages 391-409. Presses polytechniques romandes.

- Fick A., 1855.** *Annal. Phys.*, 170, 59p.
- Filali M., 2006.** Conductivité thermique apparente des milieux granulaires soumis à des contraintes mécaniques : modélisation et mesures. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, p. 211.
- Fitzner B. and Sneathlge R., 1982.** Einfluss der porenradienverteilung auf das verwitter ungsverhalten ausgewaehlter sandsteine. *Bautenschutz + bausanierung*, 1982(3) :97-103.
- Fitzner B., 1993.** Porosity properties and weathering behavior of naturals stones. Methodology and examples. In *Stone material in monuments : diagnosis and conservation*, Crete, p.43-54.
- Flatt R. J., 2002.** Salt damage in porous materials : how high supersaturations are generated. *Journal of crystal growth*, 242(3) :435-454.
- Flatt R. J. et Scherer G. W., 2002.** Hydration and Crystallization Pressure of Sodium Sulfate : A Critical Review. In *Materials issues in arts and archaeology VI*, Boston, Materials Research Society, p.29-34.
- Flatt R. J., Steiger M., Scherer G. W., 2007.** A commented translation of the paper by C.W. Correns and W. Steinborn on crystallization pressure. *Environmental Geology*, 52, p.187-203.
- Fletcher R. C. and Merino E., 2001.** Mineral growth in rocks : kinetic-rheological models of replacement, vein formation, and syntectonic crystallization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(21) :3733-3748.
- Friese P. et Protz A., 1994.** Salzschaeden an Ziegelmauerwerk und praktische Erfahrungen mit Entsalzungsverfahren. *Bautenschutz + Bausanierung* 17 (8) : 39-45.
- Friese P. et Protz A., 1998.** Desalination of brickwork and other porous media. In *Conservation of historic brick structures : case studies and reports of research*. London : Donhead Publishing. 335-345.
- Fripiat J., Chaussidon J. et Jelli A., 1971.** Chimie-physique des phénomènes de surface, applications aux oxydes et aux silicates, Masson & Cie, Paris, 387p.
- Fronteau G., 2000.** Comportements télogénétiques des principaux calcaires de Champagne-Ardenne en relation avec leur faciès de dépôt et leur séquençage diagénétique. Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 312 p.
- Genkinger S. et Putnis A., 2007.** Crystallisation of sodium sulfate : supersaturation and metastable phases. *Environ. Geol*, 52, pp. 329-337.
- Géraud Y., 1991.** Déformation thermomécanique et porosité des roches granitiques. Evolution des espaces poreux, Thèse de doctorat, Université de Provence (Aix-Marseille I). 329 pp.
- Giona M. et Adrover A. 1994.** Local Porosity Analysis of Disordered Porous Matrices. Characterization of Porous Solids III - Studies in Surface Science and Catalysis - Elsevier Science B.V., 87 :197-206.
- Gomez-Heras M., Benavente D., De Buergo M. A., and Rafael F., 2004.** Soluble salt minerals from pigeon droppings as potential contributors to the decay of stone based cultural heritage. *European journal of mineralogy*, 16(3) :505-509.
- Gomez-Heras M., et Fort R., 2007.** Patterns of halite (NaCl) crystallisation in building stone conditioned by laboratory heating regimes. *Environmental geology*, 52(2), 239-247.

- Gondrand C., 2006.** Analyse des transferts d'eau dans les micropiles à combustible. These de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse, 222p.
- Goni I., Ragot J.P. et Sima A., 1968.** Méthode d'étude du champ microfissural des minéraux et des roches et possibilité d'application en géologie. Bull BRGM (2° série) section II, n°4, p.51-92.
- Good R.J. et Mikhail R.Sh., 1981.** The contact angle in mercury intrusion porosimetry. Powder Technology, 29, 53-62.
- Goudie A., 1974.** Futher experimental investigation of rock weathering by salt and by other mechanical process. Zeitschrift für Geomorphologie Supplementband 21 : 1-12.
- Goudie A. et Viles H., 1997.** Salt weathering Hazards. Chichester : John Wiley.
- Grassegger G. et Grüner F., 1991.** Extraction of salts on monuments : evaluation of results from applications and boundary conditions. Otto Graf journal 2 : 57-71.
- Gray W.G., 1975.** A derivation of the equations for multiphase transport. Chemical Engineering Science 30, pp. 229-233.
- Gray W.G., 1999.** Thermodynamics and constitutive theory for multiphase porous media flow considering internal constraints, Advances in Water Resources, 22-5, pp. 521-547.
- Grossein O., 2009.** Modélisation et simulation numérique des transferts couplés d'eau, de chaleur et de solutés dans le patrimoine architectural en terre, en relation avec sa dégradation. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble 1, France, 226p.
- Guéguen Y. et Palciauskas V., 1992.** Introduction a la physique des roches, Hermann Ed., 299 p.
- Guillot G., Trokiner A., Darrasse L. et Saint-James H., 1989.** Drying of a porous rock monitored by NMR imaging. J. Phys. D. : Appl. Phys., 22 : pp. 1646-1649.
- Gustafsson M. E. and Franzén L. G., 1996.** Dry deposition and concentration of marine aerosols in a coastal area, sw sweden. Atmospheric Environment, 30(6) : pp. 977-989.
- Hall, C. et Hoff W.D., 2002.** Water transport in brick, stone and concrete. London and New York : Spon Press.
- Hamilton A. et Hall C., 2008.** Crystallization of sodium sulfate heptahydrate : Implications for stone decay. In Proceedings of the 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Torun, Ed. by J. W. Lukaszewicz et P. Niemcewicz, p.145-151.
- Hammecker C., 1993.** Importance des transferts d'eau dans la dégradation des pierres en œuvre. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 254 p.
- Hammer I., 1991.** The conservation in situ of the Romanesque wall paintings of Lambach. In The conservation of wall paintings : proceedings of a symposium, London, 13-16 July 1987. Los Angeles : The Getty Conservation Institute. 43-55.
- Handbook of chemistry and physics - Ed. 1980-1981.** R. C. Weast. Ph.D, CRC Press.
- Hassanizadeh M. and Gray W.G., 1979.** General conservations equations for multiphase systems 1 : averaging procedure, Advances in Water Ressources, 2, pp. 131-144.

- Haynes W., and Lide D. (Eds.) 2012.** CRC Handbook of Chemistry and Physics, 92ed., Internet Version 2012.
- Helmi F.M., 1990.** Study of salt problem in the Sphinx, Giza, Egypt. In Preprints of the 9th triennial meeting of the ICOM Committee for Conservation, Dresden, 26-31 August 1990. Paris : ICOM Committee for Conservation. 326-329.
- Hérodote., -440.** Histoires d'Hérodote, livre II : Euterpe, XII.
- Honeyborne D.B. et Harris P.B., 1958** The structure of porous building stone and its relation to weathering behaviour. In The structure and properties of porous materials : proceedings of the 10th symposium of the Colston research society, Bristol, 1958. Guildford : Butterworth Scientific, vol. 10 : pp. 342-365.
- Horai K., 1971.** Thermal conductivity of rock-forming minerals. J. Geoph. Res. 26 : 1278-1308.
- Houdaille F., 1985.** Mesure du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'atmosphère et du coefficient de frottement de la vapeur d'eau. Thèse Sci., Paris, 94p.
- Hraita M., El Rhaffari Y., Samaouali A., Géraud Y. and Boukalouch M., 2014.** Petrophysical, petrographical and mineralogical characterization of calcarenite rock used for monumental building in Morocco, Romanian Journal of Materials, 44(4), 365-374.
- Hraita M., El Rhaffari Y., Fadili G., Samaouali A., Géraud Y. and Boukalouch M., 2016.** role of sediment bedding orientation and salt concentration on the evolution of petrophysical properties of calcarenite stone during salt weathering cycles by sodium chloride. Romanian Journal of Materials, 46 (2), p. 242 -249.
- Hudec P.P. et Sitar N., 1975.** Effects of water sorption on carbonate rock expansivity- Can. Geotech. J., Vol. 12, pp. 179-186.
- Huinink H.P., Pel L., Michels M.A.J., 2002.** How ions distribute in a drying porous medium : a simple model. Physics of fluids, 14, p.1389-1395.
- ICOMOS, 2008.** Illustrated Glossary on Stone Deterioration Patterns : Glossaire Illustré Sur Les Formes D'altération de la Pierre. ICOMOS.
- Jeannette D., 1981.** Modifications superficielles de grès en oeuvre dans des monuments alsaciens. Science Géologique Bulletin, 34(1) : pp. 37-46.
- Jeannette D. et Schramm G., 1990.** Méthodes de déterminations des propriétés pétrophysiques des roches. Notes techniques de l'Institut de Géologie, Université Louis Pasteur Strasbourg, 60 p.
- Jeannette D., Lefèvre R.A. and Philippon J., 1992.** La conservation de la pierre monumentale en France, volume 2. Presses du CNRS.
- Jeannette D., 1997.** Structures de porosité, mécanismes de transfert des solutions et principales altérations des roches des monuments. La pietra dei monumenti in ambiente fisico e culturale. Atti del, 2 :49-77.
- Jouany C., 1981.** Transfert d'eau par évaporation dans les milieux argileux. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 102 p.

- Journiaux L., Dubet L., Zamora M. et Morat P., 1996.** Etude des propriétés physiques du calcaire de la carrière de Mériel. Comptes-rendus de l'académie des Sciences - Série 2, Sciences de la terre et des planètes, vol. 322, No. 5 : p. 361-367.
- Klenz Larsen P., 2007.** The salt decay of Medieval bricks at a vault in Brarup church, Denmark. Environmental geology 52 (2) : 259-267.
- Klinkenberg, 1941.** The permeability of porous media to liquid and gases, Drilling and Production Practice ;
- Knudsen M., 1909.** Ann. Phys., 28 : pp. 75 ;
- Krisher O., 1963.** Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik, 1, 298, Springer, Berlin.
- Krishna R. and Wesselingh J.A., 1997.** The Maxwell-Stefan approach to mass transfer, Chemical Engineering Science, 52-6 : pp. 861-911.
- Langmuir, 1918.** J. Am. Chem. Soc., 40, p 1361.
- Laplace P. S., 1806.** Mécanique céleste.
- Larsen, E.S. et Nielsen C.B., 1990.** Decay of bricks due to salt. Materials and structures 23 (133) : 16-25.
- Lavalle J., 1853.** Recherches sur la formation lente des cristaux à la température ordinaire. Comptes . Rendus. Academie des. Sciences. 36 : 493-495.
- Le Bray Y. and Prat M., 1999.** Three dimensional pore network simulation of drying in capillary porous media, Int. J. of Heat and Mass Tr.,42, p.4207-4224.
- Le Bris E., 2003.** Modélisation d'une pénétration d'une colle à solvant dans un milieu poreux.. Thèse de doctorat, Ecole nationale des ponts et chaussées, France.
- Lefèvre R. and Ausset P., 2002.** Atmospheric pollution and building materials : stone and glass. Geological Society, London, Special Publications, 205(1) :329-345.
- Leverett M.C., 1940.** Capillary behaviour in porous solids, Journal of Petroleum Technology, pp. 152-169.
- Leverett M.C., 1941.** Capillary behaviour in porous solids. AIME Trans, Vol. 142, pp. 152-169.
- Lewin S.Z., 1981.** The mechanism of masonry decay through crystallization. In : Barkin SM, editor. Conservation of Historic Stone Building and Monuments. Washington D.C : National Academy of Science ; p. 120-44.
- Lewin S.Z., 1982.** The mechanism of masonry decay through crystallization. In Conservation of historic stone buildings and monuments : proceedings, Washington, D.C., 2-4 February 1981. Washington, D.C. : National Academy Press. 120-144.
- Lide D.R. (ed.), 2003.** CRC Handbook of chemistry and physics, 84th Edn., CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 2003-2004, pp. 2475.
- Lide, D.R., ed. 2007-2008.** CRC handbook of chemistry and physics. 88th ed. Boca Raton, USA : CRC Press.

- Lowell S. et Shields J. E., 1984.** Powder surface area and porosity. Powder Technology series, Chapman and Hall, London, 2nd edition, 234p.
- Lubelli B., van Hees R.P.J. et Groot C.J.W.P., 2004.** The role of sea salts in the occurrence of different damage mechanisms and decay patterns on brick masonry. Construction and building materials 18 (2) : 119-124.
- Lubelli, B.A. 2006.** Sodium chloride damage to porous building materials. PhD, Delft University of Technology.
- Lubelli, B., Van Hees R.P.J. et Groot C.W.P., 2006a.** Irreversible dilatation of NaCl contaminated lime-cement mortar due to crystallization cycles. Cement and concrete research 36 : 678-687.
- Lubelli, B., Van Hees R.P.J. et Groot C.J.W.P., 2006b.** Sodium chloride crystallization in a "salt transporting" restoration plaster. Cement and concrete research 36 (8) : 1467-1474.
- Marle C.M., 1967.** Écoulements monophasiques en milieu poreux. Revue de l'Institut Français du Pétrole 22(10), pp. 1471-1509.
- Mertz J.D., 1991.** Structures de porosité et propriétés de transport dans les gres, Sciences géologiques, n°90, Thèse de doctorat, ULP.
- Mertz J., 2007.** Altération des matériaux du patrimoine : influence des contaminants et de la nature des substrats. 18 ème journées scientifiques de l'environnement. Créteil, Hôtel de Département.
- McGreevy J.P. et Smith B.J., 1984.** The possible role of clay minerals in salt weathering. Catena 11 : 169-75.
- Millington R.J. et Quirk J.P., 1961.** Permeability of porous solids. Transactions of the Faraday Society 57, pp. 1200-1207.
- Montana G., Randazzo L., Oddo I.A., and Valenza M., 2008.** The growth of black crusts on calcareous building stones in palermo (sicily) : a first appraisal of anthropogenic and natural sulphur sources. Environmental Geology, 56(2) :367-380.
- Morrow N.R. et McCaffrey F.G., 1978.** In : Wetting, Spreading and adhesion, J.F. Padday Ed., Academic Press, New York, 289 p.
- Mortensen H., 1933.** Die salzsprengung und ihre bedeutung für die regionalklimatische gliederung der wüsten. Petermanns Mitteilungen aus Justus Perthes geographischer Anstalt, 79 :130-135.
- Mottershead, D. N. 1982.** Coastal spray weathering of bedrock in the supratidal zone at East Prawle, South Devon. Field Studies 5 : 663-684.
- Mouton B., 1996.** Le dessalement du cellier de Loëns à Chartres (28). In Le dessalement des matériaux poreux : 7es journées d'études de la SFIIC, Poitiers, 9-10 mai 1996. Champs-sur-Marne : Section française de l'International institute for conservation of historic and artistic works. 279-287.
- Mualem Y. et Dagan G., 1978.** Hydraulic Conductivity of Soils : Unified Approach to the Statistical Models. Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 42, pp. 392-395.
- Mullin J. W. (1993).** Crystallization, 3th Edition. Butterworths.
- Mustoe C.E., 1982.** The origine of the honeycomb weathering. Bulletin of the Geological Society of America 93 : 108-115.



- Muttoni A. et Croset P.A., 2004.** L'art des structures : Une introduction des structures en architecture. PPUR Presses polytechniques : 272.
- Nadeau J.P. et Puiggali J.R., 1995.** Séchage - des processus physiques aux procédés industriels. Nadeau & Puiggali ed, Lavoisier, Tec & doc. 307 p.
- Naitali B., 2005.** Elaboration, caractérisation et modélisation de matériaux poreux. Influence de la structure poreuse sur la conductivité thermique effective. Thèse de doctorat, Université de Limoges, Faculté des Sciences, p. 131.
- Nasraoui M. et Mertz J.D., 2004.** Les salines royales de Dieuze : un site naturel de vieillissement accéléré de mortiers résistants aux sels. In Enduits dégradés par les sels : pathologies et traitements, journée technique internationale, Paris, 14 décembre 2004. Paris : ICOMOS France.
- New England Research, Inc., 2010.** Tiny Perm II : Portable Air Permeameter, User's Manual.
- Noggle J.H., 1989.** Physical chemistry. Foresman and Co (2nd Ed.).
- Pacary V., 2008.** Etude des procédés de décontamination des effluents liquides radioactifs par coprécipitation : de la modélisation à la conception de nouveaux procédés. Thèse de l'INP Lorraine, 198p.
- Palem P., 1996.** Essai d'extraction de sels par électrodialyse sur l'église Saint-Philibert de Dijon. In Le dessalement des matériaux poreux : 7es journées d'études de la SFIIC, Poitiers, 9-10 mai 1996. Champs-sur-Marne : Section française de l'International institute for conservation of historic and artistic works. 269-278.
- Paradise T. R., 1998.** Limestone weathering and rate variability, great temple of amman, jordan. *Physical Geography*, 19(2) :133-146.
- Pearse J.F., Olivier T.R. et Newitt D.M., 1949.** The mechanisms of drying of solids : I. the forces giving rise to movement of water in granular beds during drying. *Tran. Inst. Chem. Eng., London*, 27, p 1-8.
- Pel L., Huinink H., Kopinga K., Van Hees R.P.J., Adan O.C.G., 2004.** Efflorescence pathway diagram : understanding salt weathering. *Construction and Building Materials*, 18, p.309-313.
- Pellerin F., 1980.** La porosimétrie au mercure appliquée à l'étude géotechnique des sols et des roches - *Bull. Liaison Lab. Ponts. et Chaussée*, 106, 35 p.
- Perrier R., 2004.** Les roches ornementales. Ed. PRO ROC, 703 p.
- Pittman E.D., 1971.** Microporosity in Carbonate Rocks, *The Atm. Ass. Of Petr. Geol. Bull.*, Vol. 55, N°10, pp. 1873-1881.
- Popov Y.A., Semionov V.G., Korosteliyov V.M. et Berezin V.V., 1983.** Non-contact evaluation of thermal conductivity of rocks with the aid of a mobile heat source. *Izvestiya, Physics of the Solid Earth*, 19, 563-567.
- Popov Y.A., Berezin V.V., Semionov V.G. et Korosteliyov V.M., 1985.** Complex detailed investigations of the thermal properties of rocks on the basis of a moving point source. *Izvestiya, Physics of the Solid Earth*, 21, 64-70.
- Popov Y.A., Pribnow D., Sass J.H., Williams C.F. and Burkhardt H., 1999.** Characterization of rock thermal conductivity by high-resolution optical scanning, *Geothermics*, 28, p. 253-276.

- Porter D. A. and Easterling K. E., 1992.** Phase transformations in metals and alloys. CRC press.
- Poupeleer A., 2007.** Transport and crystallization of dissolved salts in cracked porous building materials, Ph.D. thesis, K.U.Leuven, Belgium.
- Price C. et Brimblecombe P., 1994.** Preventing salt damage in porous materials. In Preventive conservation : practice, theory and research. Preprints of the contributions to the Ottawa Congress, 12-16 September 1994. London : International institute for conservation of historic and artistic works. P. 90-93.
- Price C.A., 1996.** Stone conservation : an overview of current research. Los Angeles : The Getty Conservation Institute.
- Price C.A., ed., 2000.** An expert chemical model for determining the environmental conditions needed to prevent salt damage in porous materials. London : Archetype Publications.
- Pühringer J., 1983.** Salt disintegration : salt migration and degradation by salt-a hypothesis. Stockholm : The Swedish council for building research.
- Pühringer J., Berntsson L. et Hedberg B., 1985.** Hydrate salts and degradation of materials. In Proceedings of the 5th international congress on deterioration and conservation of stone, Lausanne, 25-27 September 1985. Lausanne : Presses polytechniques romandes. 231-240.
- Pühringer J., 1996.** Deterioration of materials by hydraulic pressure in salt/water systems : an outline model. In Proceedings of the 8th international congress on deterioration and conservation of stone, Berlin, 30 September - 4 October 1996. Berlin : Möller Druck und Verlag. 545-556.
- Puiggali J. R., 1987.** Séchage de produits naturels : du processus au procédé. Thèse d'état, Université de Bordeaux I, 88 p.
- Punuru A. R., Chowdhury A. N., Kulshreshtha N. P., and Gauri K., 1990.** Control of porosity on durability of limestone at the great sphinx, egypt. Environmental Geology and Water Sciences, 15(3) :225-232.
- Putnis A. and Mauthe G., 2001.** The effect of pore size on cementation in porous rocks. Geofluids, 1(1) : 37-41.
- Quenard D. et Sallée H., 1991.** Le transfert isotherme de la vapeur d'eau condensable dans les matériaux microporeux du bâtiment. Cahiers de CSTB, n°2525.
- Quenard D., Kalifa P. et Pardo., 1999.** Mesure du facteur de formation et de la perméabilité dans des pâtes de ciment- Thème de recherche du L.C.P.C, CSTB, Paris, février 1999, 24 p.
- Quintard M. and Whitaker S., 1993.** Transport in ordered and disordered porous media : volume averaged equations, closure problems and comparison with experiment, Chemical Engineering Science, 48, pp. 2537-2564.
- Rager G., Payre M. et Lefèvre L., 1996.** Mise au point d'une méthode de dessalement pour des sculptures du XVe siècle en pierre polychromée. In Le dessalement des matériaux poreux : 7es journées d'études de la SFIIC, Poitiers, 9-10 mai 1996. Champs-sur-Marne : Section française de l'International institute for conservation of historic and artistic works. 241-256.
- Rahmouni A., Boulanouar A., Boukalouch M., Géraud Y., Samaouali A., Harnafi M. et Sebbani J., 2013.** Prediction of porosity and density of calcarenite rocks from P-wave velocity measurements. International Journal of Geosciences ; 4(9) : 1292-1299.

- Rémy J.M., 1993.** Influence de la structure du milieu poreux carbonaté sur les transferts d'eau et les changements de phase eau-glace. Application à la durabilité au gel de roches calcaires de Lorraine. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Renard F. and Ortoleva P., 1997.** Water films at grain-grain contacts : Debye-hückel, osmotic model of stress, salinity, and mineralogy dependence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(10) : 1963-1970.
- Riecke E., 1894.** Ueber des Gleichgewicht zwischeneinem festen, homogen deformirten Korpen und einer flussigen Phase, insbesondere uber die depression des Schmelzpunktes durch eiseitige Spannung. *Nachrichten von der (koniglichen) gesellschaft der wissens* : 278-284.
- Rijniers L.A., 2004.** Salt crystallization in porous materials : an NMR study. Eindhoven : Technische Universiteit, Eindhoven, 122p.
- Rijniers L., Pel L., Huinink H.P. et Kopinga K., 2005.** Salt crystallization as damage mechanism in porous building materials : a nuclear magnetic resonance study. *Magnetic resonance imaging* 23 (2) : 273-276.
- RILEM, 1978.** Coefficient d'absorption d'eau (capillarité). Altération et protection des monuments en pierre, Colloque International ; UNESCO ; RILEM, Paris, 5-9 juin 1978, Réf. II/6.
- Robinson R.A. et Stokes R.H., 1959.** Electrolyte solutions : The measurement and interpretation of conductance, chemical potential and diffusion in solutions of simple electrolytes (2nd éd.). Butterworths.
- Robinson D.A., Williams R.B.G., 2000.** Experimental weathering of sandstone by combinations of salts. *Earth surface processes and landforms*, 25, p.1309-1315.
- Rodríguez-Navarro C., Doehne E., Ginell W.S. et Sebastian E., 1996.** Salt growth in capillary and porous media. In *Rehabilitación del patrimonio arquitectónico y edificación : III congreso internacional de rehabilitación del patrimonio arquitectonico y edificación*, Granada, 20-25 de Mayo de 1996. Granada : CEHOPU-CEDEX (MOPTMA). 509-514.
- Rodríguez-Navarro C., Hansen E., Sebastian Pardo E.M. et Ginell W.S., 1997.** The role of clays in the decay of ancient Egyptian limestone sculptures. *Journal of the American institute for conservation* 36 (2) : 151-163.
- Rodríguez-Navarro C., Sebastian E., Doehne E. et Ginell W.S., 1998.** The role of sepiolite-palygorskite in the decay of ancient Egyptian limestone sculptures. *Clays and clay minerals* 46 (4) : 414-422.
- Rodríguez-Navarro C. et Doehne E., 1999.** Salt weathering : Influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth surface processes and landforms* 24 : 191-209.
- Rodríguez-Navarro C., Doehne E., and Sebastian E., 1999.** Origins of honeycomb weathering : the role of salts and wind. *Geological Society of America Bulletin*, 111(8) :1250-1255.
- Rose D.A., 1963a.** Water movement in porous materials : Part 1 - Isothermal vapour transfer. *British journal of applied physics*, vol. 14, p. 256-262.
- Rose D.A., 1963b.** Water movement in porous materials : Part 2 - The separation of the components of water movement. *British journal of applied physics*, vol. 14, p. 491-496.
- Rosener M., 2007.** Transfert de chaleur entre fluide et roches, exemple du site géothermique de Soultz-sous-Forêts. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, 204 p.

- Rossi-Manaresi R. and Tucci A., 1991.** Pore structure and the disruptive or cementing effect of salt crystallization in various types of stone. *Studies in conservation*, 36(1) :53-58.
- Rouger P., 1988.** Séchage des poreux granulaires par thermomigration : analyse théorique et résultats expérimentaux. Thèse - Institut de mécanique de Grenoble, 183 p.
- Rousset Tournier B., 2001.** Transferts par capillarité et évaporation dans des roches : rôles des structures poreuses, Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, 204 pp.
- Ruedrich J. and Siegesmund S., 2007.** Salt and ice crystallisation in porous sandstones. *Environmental Geology*, 52(2) : pp. 225-249.
- Ruiz-Agudo E., Mees F., Jacobs P., Rodriguez-Navarro C., 2007.** The role of saline solution properties on porous limestone salt weathering by magnesium and sodium sulfates. *Environ Geol* 52 : pp. 269-281.
- Sabbioni C., 1995.** Contribution of atmospheric deposition to the formation of damage layers. *Science of the total environment*, 167(1) :49-55.
- Sabbioni C., Zappia G., Ghedini N., Gobbi G., and Favoni O., 1998.** Black crusts on ancient mortars. *Atmospheric environment*, 32(2) :215-223.
- Saidov T. et Pel L. 2008.** The formation of meta stable sodium sulfate heptahydrate during drying as measured by NMR. In *Proceedings of the 11h international congress on deterioration and conservation of stone*, Torun, 15-20 September, 2008. Torun : Nicolaus Copernicus university press. 251-256.
- Saidov T.A., Espinosa-Marzal R.M., Pel L., and Scherer G.W., 2012.** Nucleation of sodium sulfate heptahydrate on mineral substrates studied by nuclear magnetic resonance. *Journal of Crystal Growth*, 338(1) :166-169.
- Salles J., Thovert J.F., Delannay R., Prevors L., Auriault J.L. et Adler P., 1993.** Taylor dispersion in porous media. Determination of the dispersion tensor. *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics* 5(10), pp. 2348-2376.
- Samaouali A., Laânab L., Geraud Y., Nounah A. et Boukalouch M., 2008.** Experimental study of chemical deterioration of Chellah monument stones. *Phys. Chem. News*, 44, pp. 103-106.
- Samaouali A., Laânab L., Boukalouch M. and Géraud Y., 2010.** Porosity and mineralogy evolution during the decay process involved in the Chellah monument stones, *Environ Earth Sci*, 59, 1171-1181. DOI : 10.1007/s12665-009-0106-5.
- Samaouali A., 2011.** Processus d'altération et transfert de fluides dans les pierres calcarénites du monument chellah-Rabat, Thèse de doctorat, Université Mohammed V de Rabat, Maroc, 191p.
- Samaouali A., El Rhaffari Y., Hraitia M., Laanab L., Oudrhiri H., Geraud Y. 2017.** Porous network structure and total porosity of rocks used in historical monument Chellah. *Romanian Journal of Materials*, 47 (2), 222 -229.
- Samson-Gombert C., 1993.** Influences d'un environnement urbain et maritime sur l'altération d'un calcaire en œuvre : la Pierre de Caen. Thèse de doctorat.
- Sanchez-Palencia E., 1974.** Comportements local et macroscopiques d'un type de milieux physiques hétérogènes, *International Journal of Engineering Science*, 12-4, pp. 331-351.

- Sawdy A. et Heritage A., 2007.** Evaluating the influence of mixture composition on the kinetics of salt damage in wall paintings using time lapse video imaging with direct data annotation. *Environ. Geol.*, 52, p.303-315.
- Sawdy A., Heritage A. et Pel L., 2008.** A review of salt transport in porous media, assessment methods and salt reduction treatments. SWBSS, Copenhagen, p.1-8.
- Schaffer R., 1932.** The natural weathering of building stones. Technical report, Building Research Special Report.
- Scherer G.W., 1999.** Crystallization in pores. *Cement and Concrete research*, 29(8) :1347-1358.
- Scherer G.W., 2000.** Stress from crystallization of salt in pores.
- Scherer G.W., 2004.** Stress from crystallization of salt. *Cement and Concrete Research*, 34(9) : 1613-1624, 2004.
- Sghaier-Ben Chiekh N., 2006.** Evaporation en milieu poreux en présence de sel dissous. Influence des films liquides et des conditions de mouillabilité. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 215p.
- Shahidzadeh-Bonn N., Rafai S., Bonn D., and Wegdam G., 2008.** Salt crystallization during evaporation : impact of interfacial properties. *Langmuir*, 24(16) :8599-8605.
- Shahidzadeh-Bonn N., Desarnaud J., Bertrand F., Chateau X., and Bonn D., 2010.** Damage in porous media due to salt crystallization. *Physical Review E*, 81(6) :066110.
- Shahidzadeh-Bonn N. et Desarnaud J., 2012.** Damage in porous media : role of the kinetics of salt (re) crystallization. *The European Physical Journal Applied Physics*, 60(02) :24205,.
- Shalev E., Lyakhovsky V., et Yechieli Y., 2006.** Salt dissolution and sinkhole formation along the dead sea shore. *Journal of Geophysical Research - Solid Earth* 111(B3).
- Shaw G. E., 1991.** Aerosol chemical components in alaska air masses : 2. sea salt and marine product. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* (1984-2012), 96(D12) :22369-22372.
- Shoeib A.S.A., Roznerska M. et Boryk-Jozefowicz K., 1990.** Weathering effects on an ancient Egyptian limestone which has been affected by salt. In *The influence of coastal environment and salt spray on limestone and marble : proceedings of the 1st international symposium on the conservation of monuments in the Mediterranean basin*, Bari, 7-10 June 1989. Brescia : Grafo Edizioni. 203-208.
- Siedel H., 1995.** Untersuchungen zum Feuchte- und Salzgehalt. In *Die Tulpenkanzel im Dom zu Freiberg*. Dresden : Landesamt für Denkmalpflege Sachsen. 96-104.
- Siedel H., 1996.** Experiences from desalting of tuffstone and sandstone monuments by compresses. Le dessalement des matériaux poreux : 7es journées d'études de la SFIIC, Poitiers, 9-10 mai 1996. Champs-sur-Marne : Section française de l'International institute for conservation of historic and artistic works. 191-198.
- Sizun J.P., 1995.** Modifications des structures de porosités de grès lors de transformation pétrographiques dans la diagenèse et l'hydrothermalisme, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 256 p. ;
- Smetana J., 1842.** *Sjlozpyt cili Fysika - Nàkladem Céského Museum*, Prague, 17, p 11.

- Smith B.J., 1994.** Weathering processes and forms. In *Geomorphology of desert environments*. London : Chapman and Hall Ltd. 39-63.
- Snethlage R. et Wendler E., 1997.** Moisture cycles and sandstone degradation. Saving our architectural heritage : The conservation of Historic Stone Structure. R. S. N.S. Baer. Chichester : John Wiley & Sons : 7-24.
- Spennemann D.H.R., 2001.** The creeping disaster : dryland and urban salinity and its impact on heritage. *Cultural resource management* 24 (8) : 22-25.
- Sperling C. and Cooke R., 1985.** Laboratory simulation of rock weathering by salt crystallization and hydration processes in hot, arid environments. *Earth Surface Processes and Landforms*, 10(6) :541-555.
- Steiger M., 1997.** Distribution of salt mixtures in a sandstone monument : sources, transport and crystallization properties. In *Origin, mechanisms and effects of salts on degradation of monuments in marine and continental environments*, Bari, 25-27 March 1996. Brussels : European Commission. 241-246.
- Steiger M., 2003.** The effects of air pollution on the built environment. *Air Pollution Reviews*, Imperial College Press, 448p.
- Steiger M., 2005a.** Crystal growth in porous materials I : The crystallization pressure of large crystals. *Journal of crystal growth* 282 : 455-469.
- Steiger M., 2005b.** Crystal growth in porous materials II : Influence of crystal size on the crystallization pressure. *Journal of crystal growth*, 282(3) :470-481.
- Steiger M., 2005.** Salts in porous materials : Thermodynamics of phase transitions, modeling and preventive conservation. *Restoration of buildings and monuments : an international journal* 11 (6) : 419-431.
- Steiger M. et Asmussen S., 2008.** Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials : The phase diagram  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and the generation of stress. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, p.4291-4306.
- Steiger M., 2008.** Personal communication.
- Steiger M., Kiebusch J., and Nicolai A., 2008.** An improved model incorporating Pitzer's equations for calculation of thermodynamic properties of pore solutions implemented into an efficient program code, *Construction and Building Materials*, 22 (8) : 1841-1850.
- Taber S., 1916.** The growth of crystals under external pressure. *American journal of science* 41A : 532-557.
- Taber S., 1917.** Pressure phenomena accompanying the growth of the crystals, 297-230.
- Taber S., 1929.** Frost heaving. *Journal of geology* 37 : 428-461.
- Taylor R. and Krishna R., 1993.** *Multicomponent Mass Transfer*, John Wiley & Sons INC.
- Thaulow N. et Sahu S., 2004.** Mechanism of concrete deterioration due to salt crystallization, *Materials Characterization* 53 : 123-127.

- The Conservation of Wall Paintings, 1987.** Proceedings of a symposium organized by the Courtauld Institute of Art and the Getty Conservation Institute, London, Sharon Cather Editor, July 13-16, 181 p.
- Thomachot C., 2002.** Modifications des propriétés pétrophysiques de grès soumis au gel ou recouverts d'encroûtements noirs vernissés. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 263 p.
- Thomson J., 1860-1862.** On crystallization and liquefaction, as influenced by stresses tending to change of forms in crystals. Proceedings of the royal society of London 11 : 472-481.
- Tiller W.A., 1991.** The science of crystallization : microscopic interfacial phenomena. Cambridge University Press.
- Török A., 2007.** Morphology and detachment mechanism of weathering crusts of porous limestone in the urban environment of budapest. Central European Geology, 50(3) :225-240.
- Tsui N., Flatt R. J. and Scherer G. W., 2003.** Crystallization damage by sodium sulfate. Journal of cultural heritage, 4(2) : 109-115.
- Turner J.C.R., 1975.** Chem. Eng. Soc., 30, p. 151.
- Uccheddu B., 2011.** Observateurs pour un procédé de cristallisation en batch. PhD thesis, Université Claude Bernard-Lyon I.
- Vallet J., Gosselin C., Bromblet P., Rolland O., Vergès-Belmin V. and Kloppmann W., 2006.** Origin of salts in stone monument degradation using sulphur and oxygen isotopes : First results of the bourges cathedral (France). Journal of geochemical exploration, 88(1) :358-362.
- Van Brakel J., 1980.** Mass transfer in convective drying, in Advances in Drying, A.S. Mujumdar ed., Hemisphere : New-York, 1980, p.217- 267.
- Van Der Sman R.G.M., 2002.** Prediction of airflow through a vented box by the Darcy-Forchheimer equation, Journal of Food Engineering, 55, pp. 49-57.
- Van Genuchten M.T., 1980.** A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soil Science Society of America Journal 44, pp. 892-898.
- Veran-Tissoires S. and Prat M., 2014.** Evaporation of a sodium chloride solution from a saturated porous medium with efflorescence formation. Journal of Fluid Mechanics, 749 :701-749.
- Vergès-Belmin V., Oriol G., Garnier D., Bouineau A. and Coignard R., 1992.** Impregnation of badly decayed carrara marble by consolidating agents : comparison of seven treatments. In La conservation des monuments dans le bassin méditerranéen : actes du 2ème symposium international, pages 421-437. Musée d'Art et d'Histoire-Geneve ; Museum d'Histoire Naturelle.
- Vergès-Belmin V., 1992.** Répartition des sels et cartographie des altérations sur la façade de l'église Notre-Dame-La-Grande à Poitiers, France. In Proceedings of the 7th international congress on deterioration and conservation of stone, Lisbon, 15-18 June 1992. Lisbon : Laboratório Nacional de Engenharia Civil. 927-936.
- Vergès-Belmin V., 1994.** Pseudomorphism of gypsum after calcite, a new textural feature accounting for the marble sulphation mechanism. Atmospheric Environment, 28(2) :295-304.
- Vergès-Belmin V. et Bromblet P., 2001.** La pierre et les sels. Monumental 2001 : 224-261.

- Viles H., 1990.** The early stages of building stone decay in an urban environment. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24(1) :229-232.
- Vos B.H., 1976.** Water absorption and drying of materials. In *The conservation of stone I. Proceedings of the international symposium, Bologna, June 19-21, 1975*, pages 679-694. Centro per la conservazione delle sculture all'aperto.
- Voss C.I. et Souza W.R., 1987.** Variable density flow and solute transport simulation of regional aquifers containing a narrow freshwater-saltwater transition zone. *Water Resources Research* 23(10), pp. 1851-1866.
- Vouvé J., et Vouvé F., 1996.** Mécanismes d'acquisition et processus de transferts des sels au sein de matériaux et objets poreux perméables. In *Le dessalement des matériaux poreux : 7es journées d'études de la SFIIC, Poitiers, 9-10 mai 1996*. Champs-sur-Marne : Section française de l'International institute for conservation of historic and artistic works. 21-32.
- Wardlaw N.C. et Taylor R.P., 1976.** Mercury capillary pressure curves and the interpretation of pore structure and capillary behaviour in reservoir rocks. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 24 (2), 225-262.
- Wardlaw N.C., 1976.** Pore geometry of carbonate rocks as revealed by pore casts and capillary pressure. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 60 (2), 245-257.
- Wardlaw N.C., McKellar M. et Li Y., 1988.** Pore and throat size distributions determined by mercury porosimetry and by direct observation, *Carbonates and Evaporites*, Vol. 3, N° 1, pp. 1-15 .
- Washburn E. W., 1921a.** The dynamics of capillary flow. *Physical review*, 17(3) :273.
- Washburn E.W., 1921b.** *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 7, p. 115-116.
- Weiss T., Siegesmund S., Kirchner D. et Sippel J., 2004.** Insolation weathering and hygric dilatation : two competitive factors in stone degradation. *Environmental geology*, 46, p.402-413.
- Wellman H.W. et Wilson A.T., 1965.** Salt weathering, a neglected geological erosive agent in coastal and arid environments. *Nature* 205 : 1097-1098.
- Wellman H.W. et Wilson A.T., 1968.** Salt weathering or fretting. In *Encyclopedia of geomorphology*. Stroudsburg, USA : Dowden, Hutchinson & Ross. 968-970.
- Wendler E. et Ruckert-Thumbling R. 1992.** Gefügezerstörendes Verformungsverhalten bei salzbefrachteten Sandstein unter hyfrischer Wechselbelastung. *Proceedings. in the third international colloquium on materials Science and restoration*.
- Wendler E., 2002.** Laboratory measurement on salt-loaded brick samples in periodically changing climate conditions. *The Study of salt Deterioration Mechanisms*. T. V. Konow. Helsinki, Finland : 81-87.
- Whitaker S., 1967.** Diffusion and dispersion in porous media. *AIChE Journal* 13, pp. 420-427.
- Whitaker S., 1986.** Flow in porous media I : A theoretical derivation of Darcy's law, *Transport in Porous Media*, 1, 3-25
- Whitaker S., 1999.** *The method of volume averaging*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands.



- Williams R. B. G. et Robinson D. A., 1981.** Weathering of sandstone by the combined action of frost and salt. *Earth Surf. Proc. Landforms*, 6, p.1-9.
- Winkler M.E. et Singer C.P., 1972.** Crystallization pressure of salts in stone and concrete. *Geological society of America bulletin* 83(11) : 3509-3514.
- Young D., 1995.** Rising damp and salt attack. Adelaide : State Heritage Branch.
- Young T., 1805.** *Trans. Roy. Soc. London*, 95, 65.
- Young T., 1855.** *Miscellaneous Works - G. Peacock ed., J. Murray, London, vol.1, p.418.*
- Zaouia N., EL Wartiti M. and Baghdad B., 2005.** Superficial alteration and soluble salts in the calcarenite weathering. Case study of almohade monument in Rabat : Morocco. *Environ. Geol.*, 48, 742-747.
- Zaouia N., El Wartiti M., Nahraoui F.Z. et Dabi S., 2014.** Etude de l'altération de la calcarénite des monuments de Rabat : Influence de la Pollution Atmosphérique et des Aérosols Marins. *MATEC Web of Conferences*, 11, 03015. Published by EDP Sciences, 2014.
- Zarcone C. et Lenormand R., 1994.** Détermination expérimentale du couplage visqueux dans les écoulements diphasiques en milieu poreux, *Comptes Rendus de L'Académie des Sciences Paris Série II*, 318, pp. 1429-1435.
- Zehnder K., 1982.** Verwitterung von Molassesandsteinen an Bauwerken und in Naturaufschlüssen. *Beitr Geol Schweiz, Geotechn Ser 61. Kümmerly & Frey, Bern : Schweiz-erischen Naturforschende Gesellschaft, Geotechnische Kommission.*
- Zehnder K., et Arnold A., 1988.** New experiments on salt crystallization. In *Proceedings of the 6th international congress on deterioration and conservation of stone, Torun, 12-14 September 1988. Torun : Nicholas Copernicus university press. 320-329.*
- Zehnder K., et Arnold A., 1989.** Crystal growth in salt efflorescence. *Journal of crystal growth* 97 (2) : 513-521.
- Zeza F. and Macrì F., 1995.** Marine aerosol and stone decay. *Science of the total environment*, 167 (1) : 123-143.
- Zinszner B., 1980.** Généralités sur les relations entre les propriétés pétrophysiques matricielles et les caractéristiques pétrographiques des roches carbonatées, *IFP Géologie N°24*, 120 pp.
- Zinszner B. et Pellerin F.M., 2007.** *A geoscientist's guide to petrophysics, Paris, Ed. Technip., 384p.*
- Zsigmondy R., 1911.** *Z. anorg. Allgem. Chem.*, 71, 356p.



# A

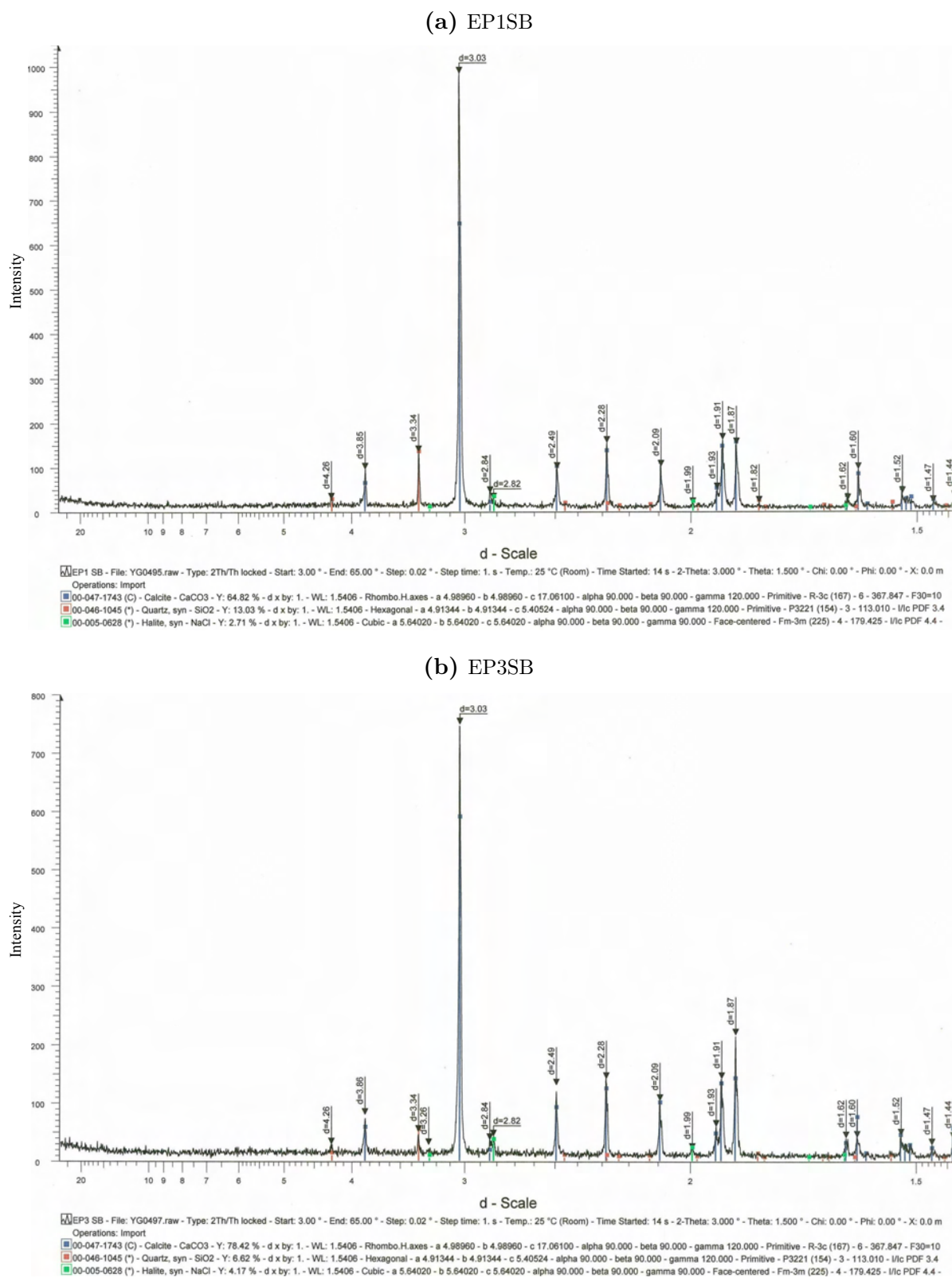
## Annexes

### Sommaire

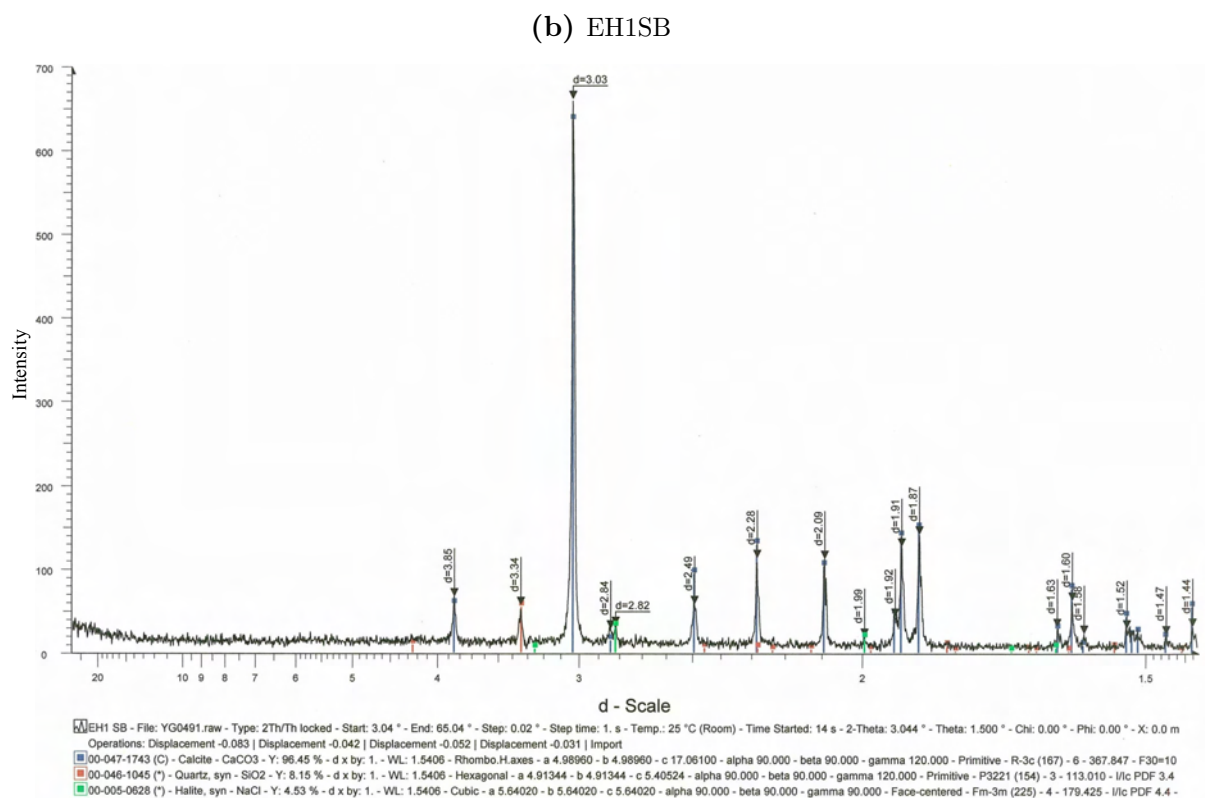
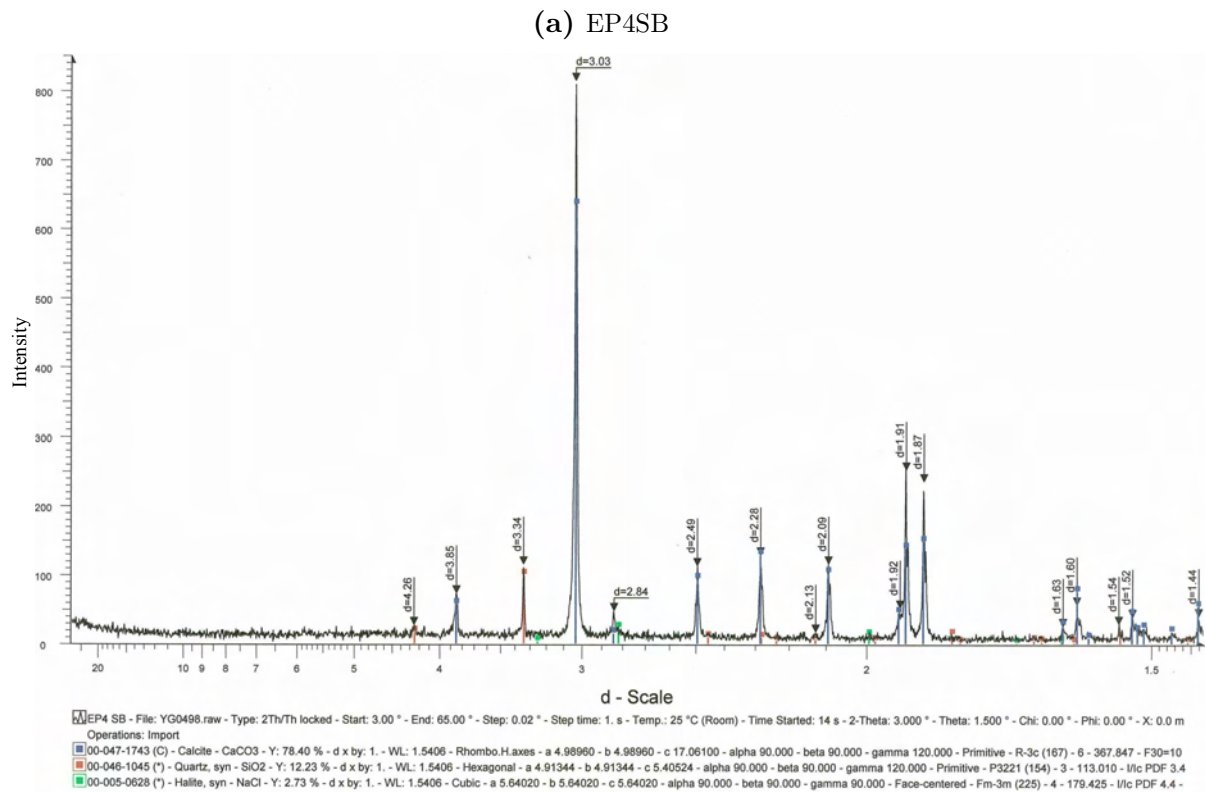
A.1	Diffraction des rayons X . . . . .	265
A.2	Porosimétrie au mercure . . . . .	268
A.3	Cinétique d'imbibition capillaire . . . . .	270
A.4	Conductivité thermique . . . . .	271
A.5	Observations au MEB . . . . .	272



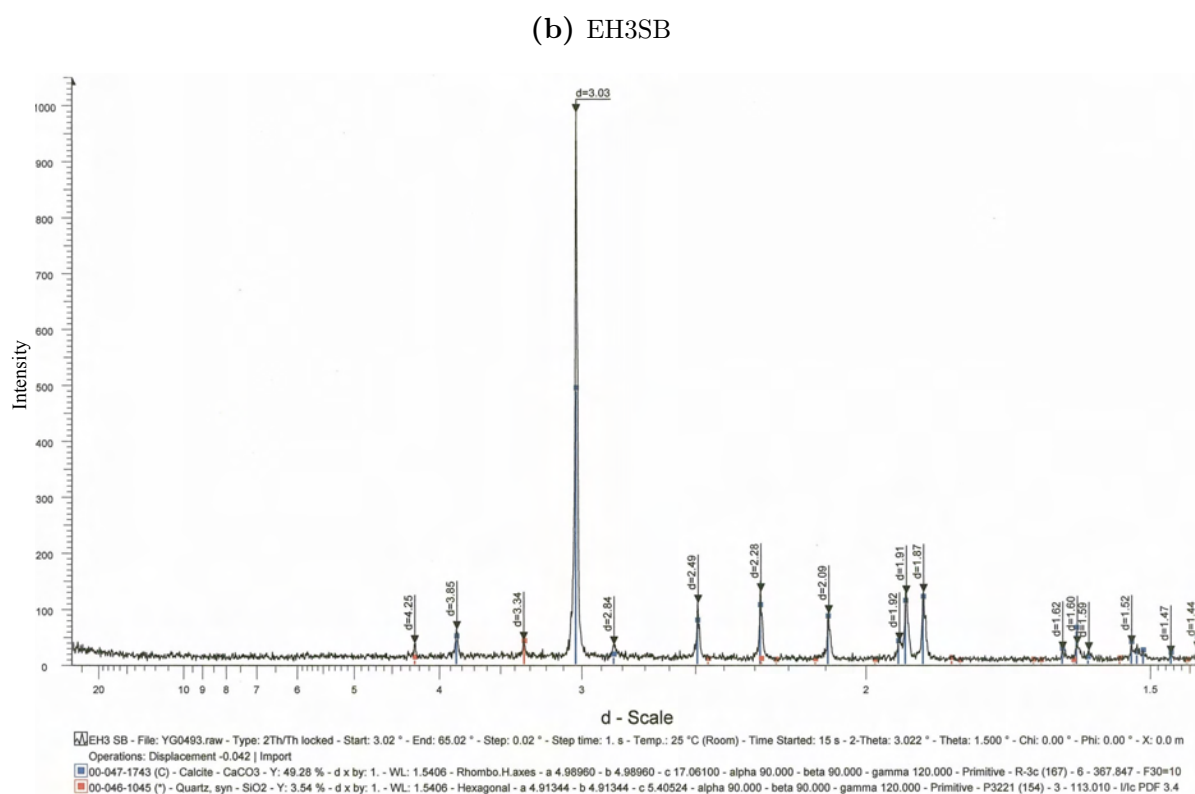
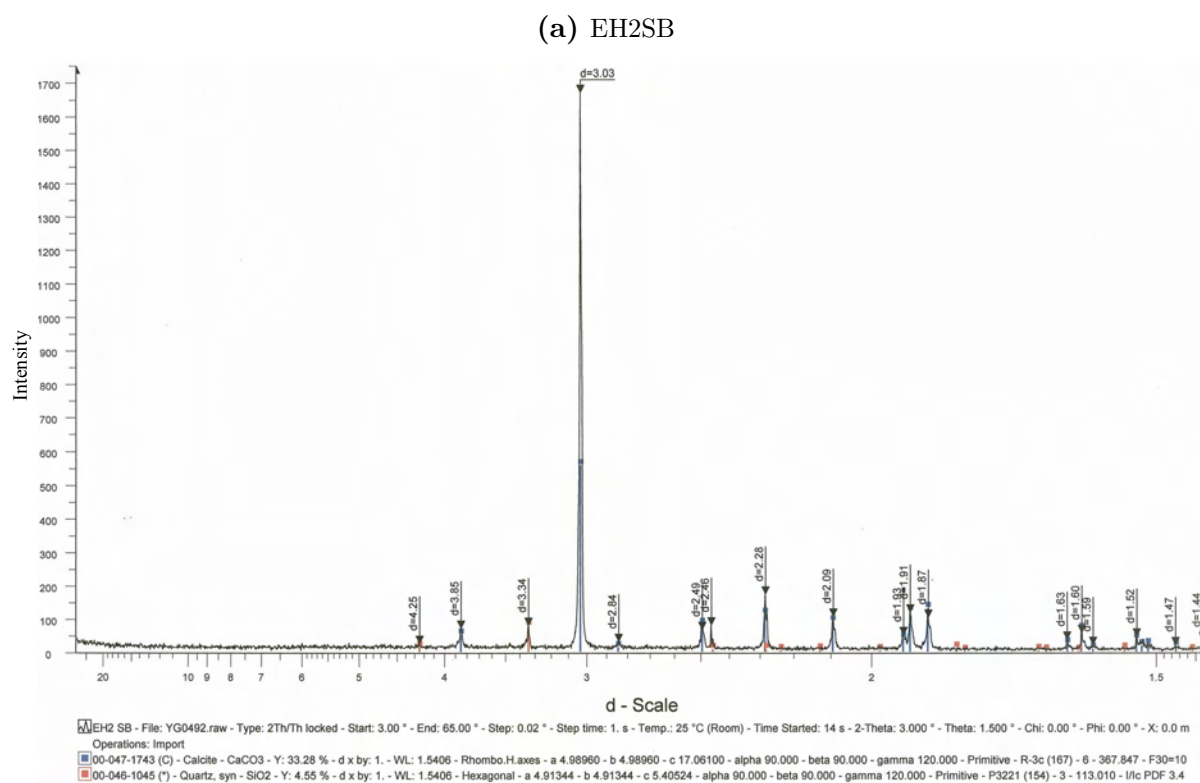
## A.1 Diffraction des rayons X



**Figure A.1** – Diffractogrammes obtenus sur des échantillons de calcarénite (a) et (b) contaminés par le chlorure de sodium après cinq cycles d’imbibition-séchage.

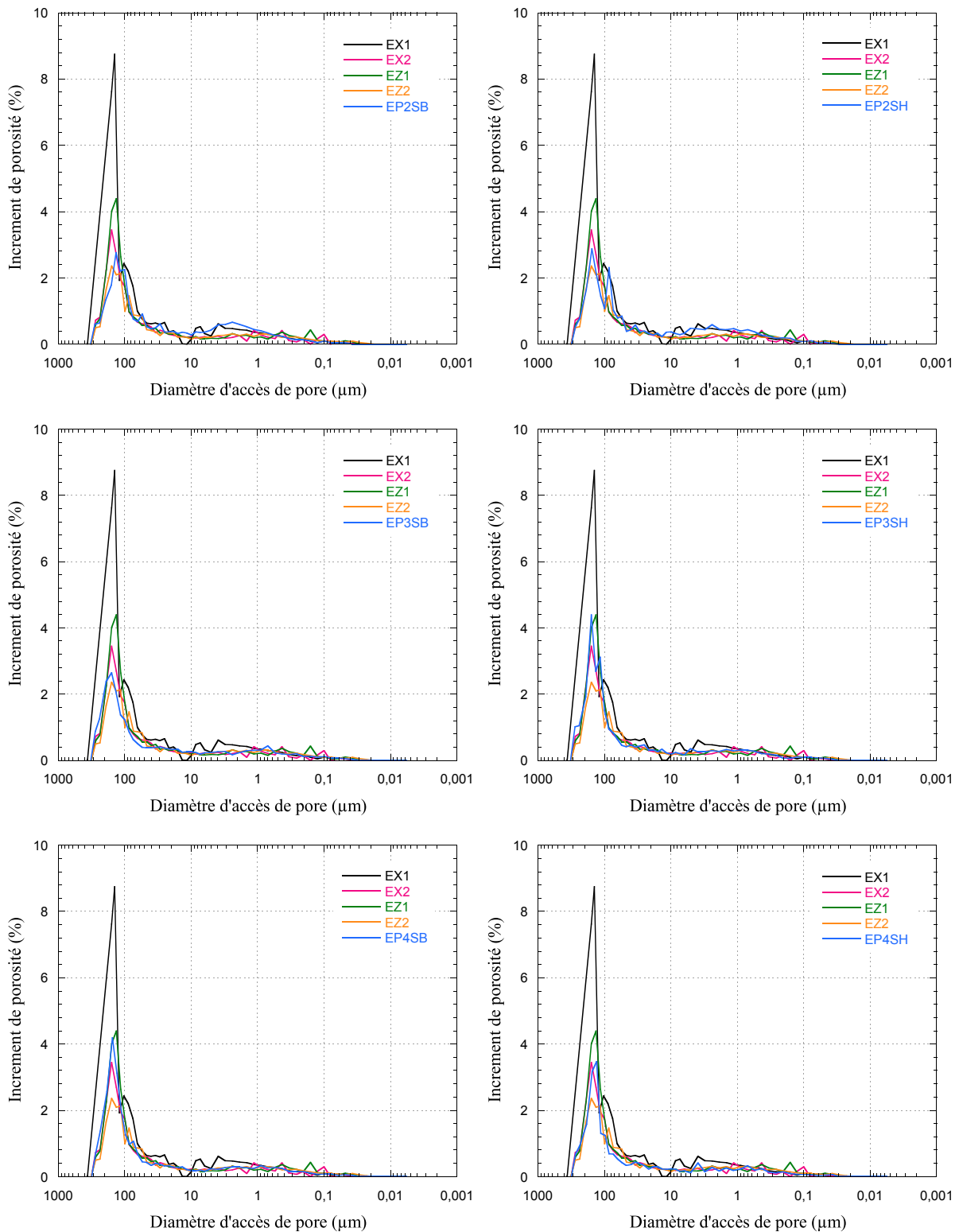


**Figure A.2** – Diffractogrammes obtenus sur des échantillons de calcarénite (a) et (b) contaminés par le chlorure de sodium après cinq cycles d’imbibition-séchage.



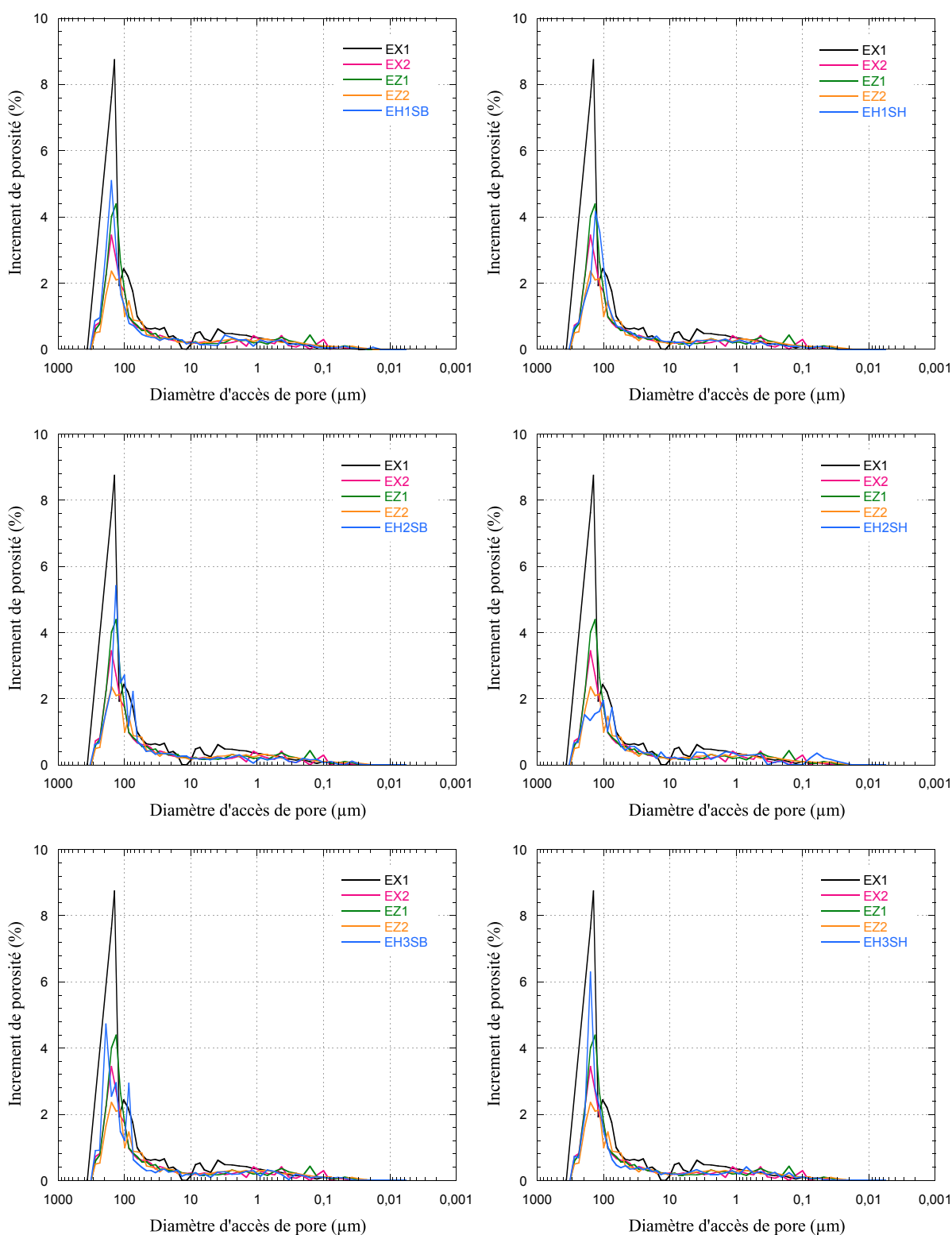
**Figure A.3** – Diffractogrammes obtenus sur des échantillons de calcarénite (a) et (b) contaminés par le chlorure de sodium après cinq cycles d’imbibition-séchage.

## A.2 Porosimétrie au mercure



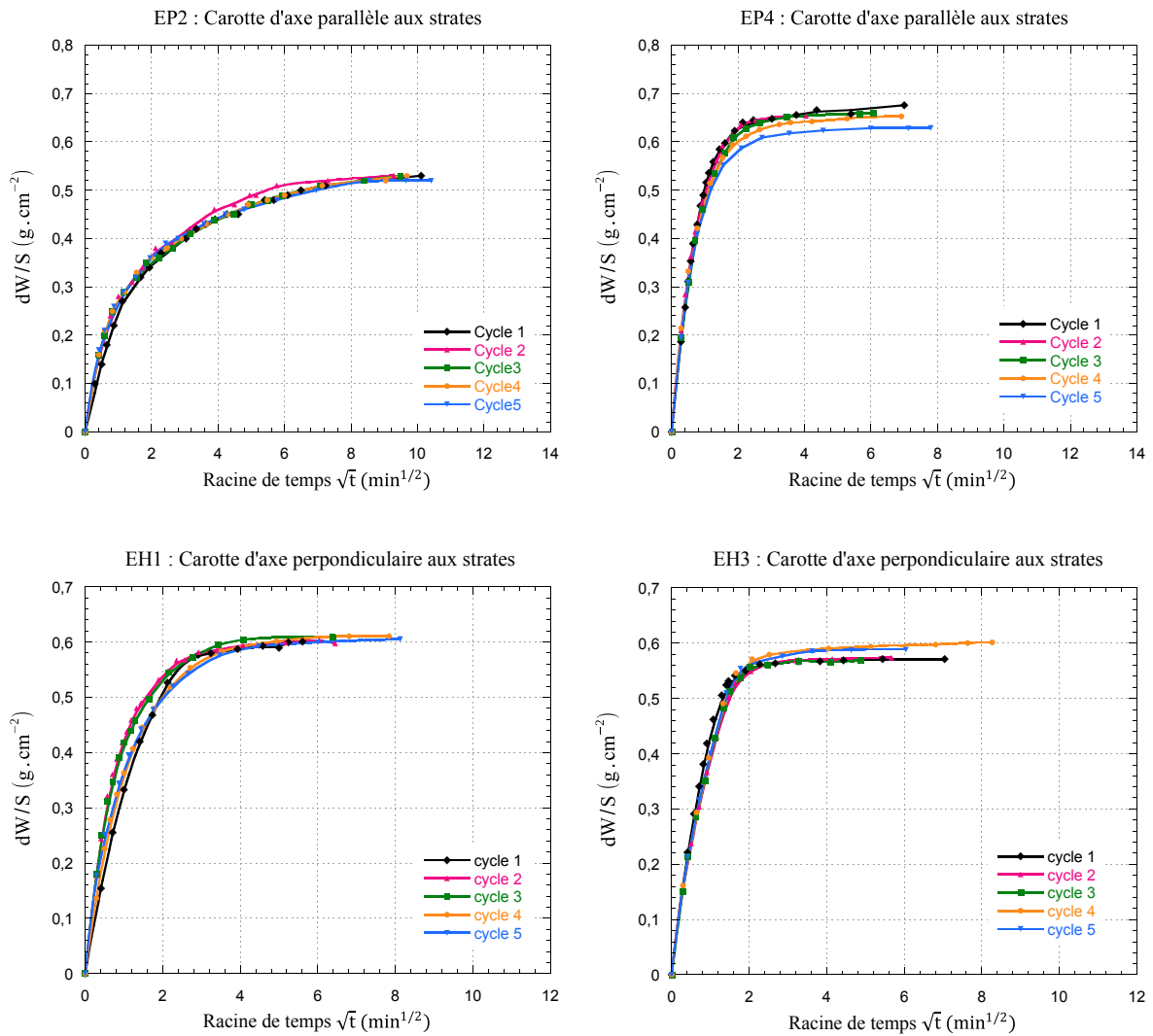
**Figure A.4** – Spectres porosimétriques des échantillons, prélevés parallèlement aux strates, après cinq cycles d’imbibition-séchage sous l’action de chlorure de sodium NaCl. (SB) partie basale et (SH) partie sommitale de l’éprouvette EPI. EX1, EX2, EZ1 et EZ2 : échantillons sains.





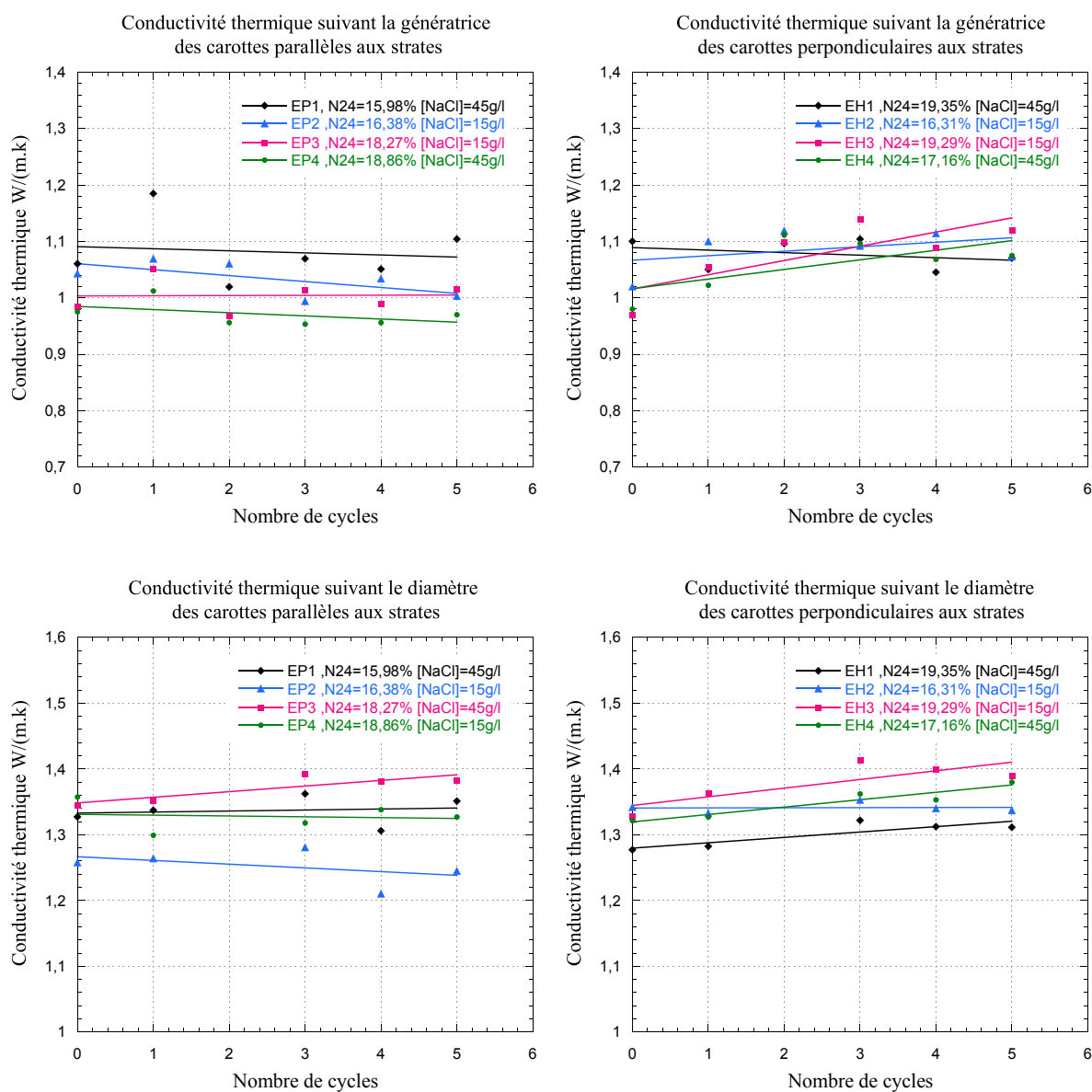
**Figure A.5** – Spectres porosimétriques des échantillons, prélevés perpendiculairement aux strates, après cinq cycles d’imbibition-séchage sous l’action de chlorure de sodium NaCl. (SB) partie basale et (SH) partie sommitale de l’éprouvette EH*i*. EX1, EX2, EZ1 et EZ2 : échantillons sains.

### A.3 Cinétique d'imbibition capillaire



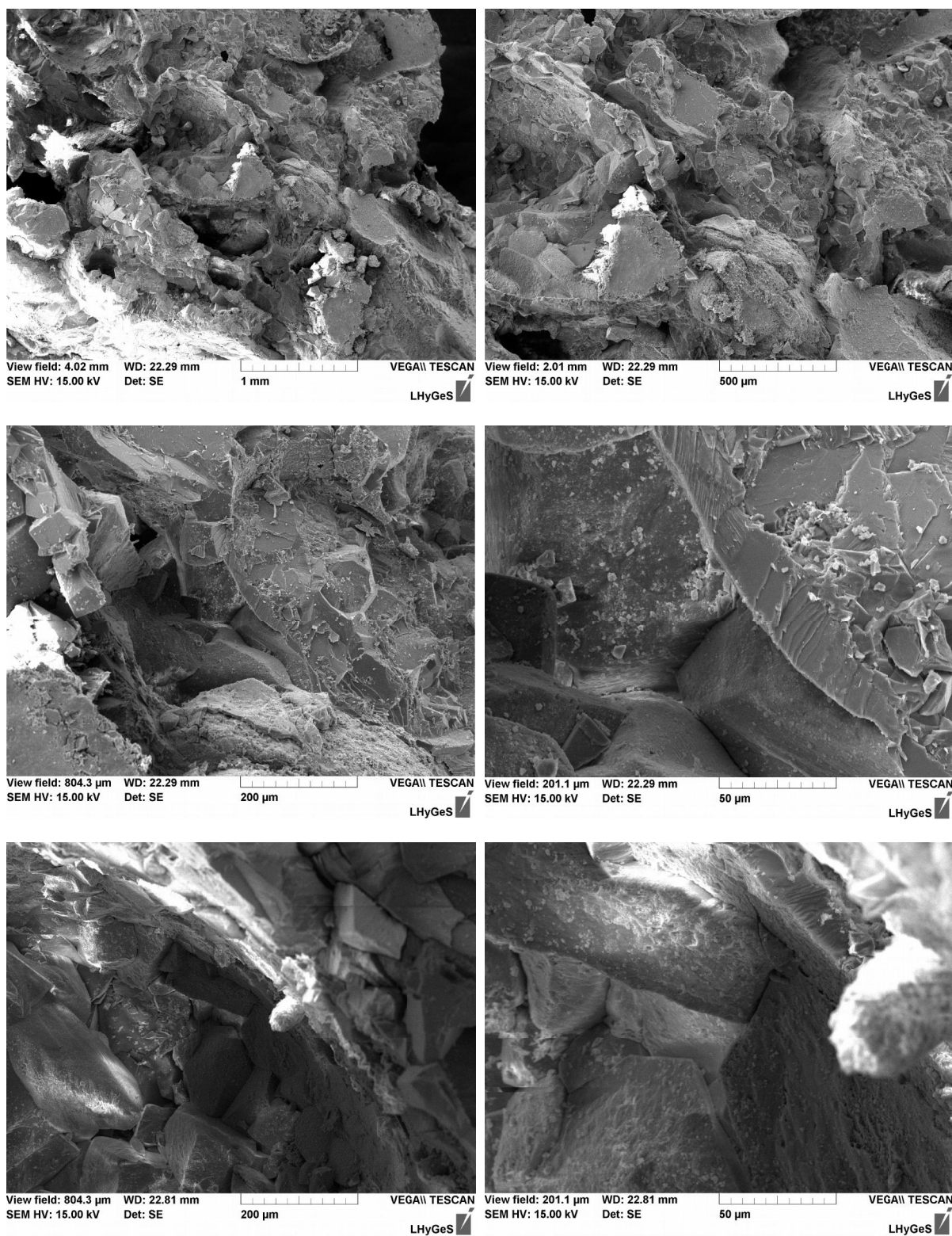
**Figure A.6** – Courbes de la prise de poids en solution de chlorure de sodium effectuée sur les carottes prélevées parallèlement au plan de stratification (EP2 et EP4) et perpendiculairement à celui-ci (EH1 et EH3).

## A.4 Conductivité thermique

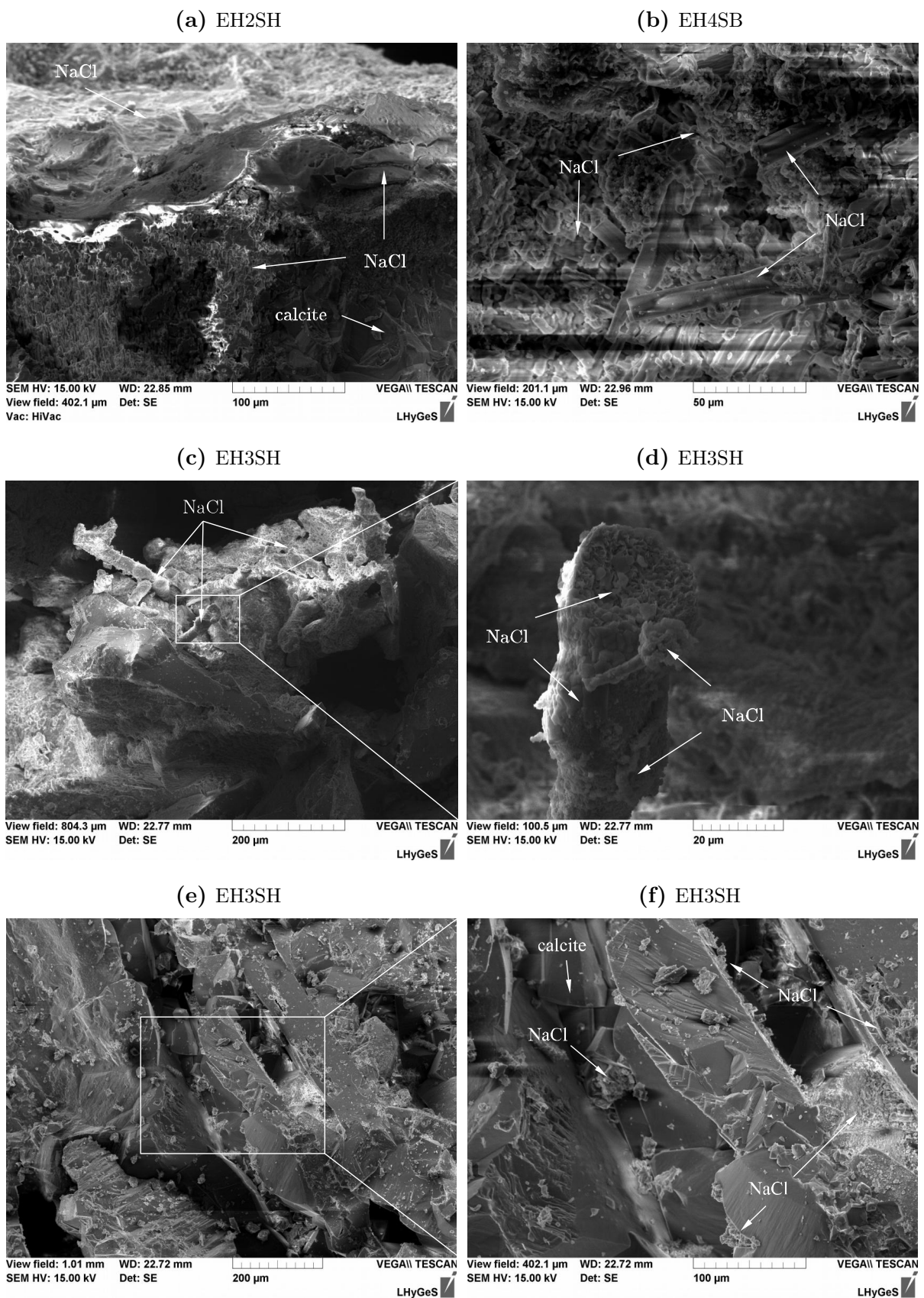


**Figure A.7** – Évolution de la conductivité thermique des éprouvettes de calcarénite en fonction des cycles d'imbibition-séchage sous l'action de chlorure de sodium.

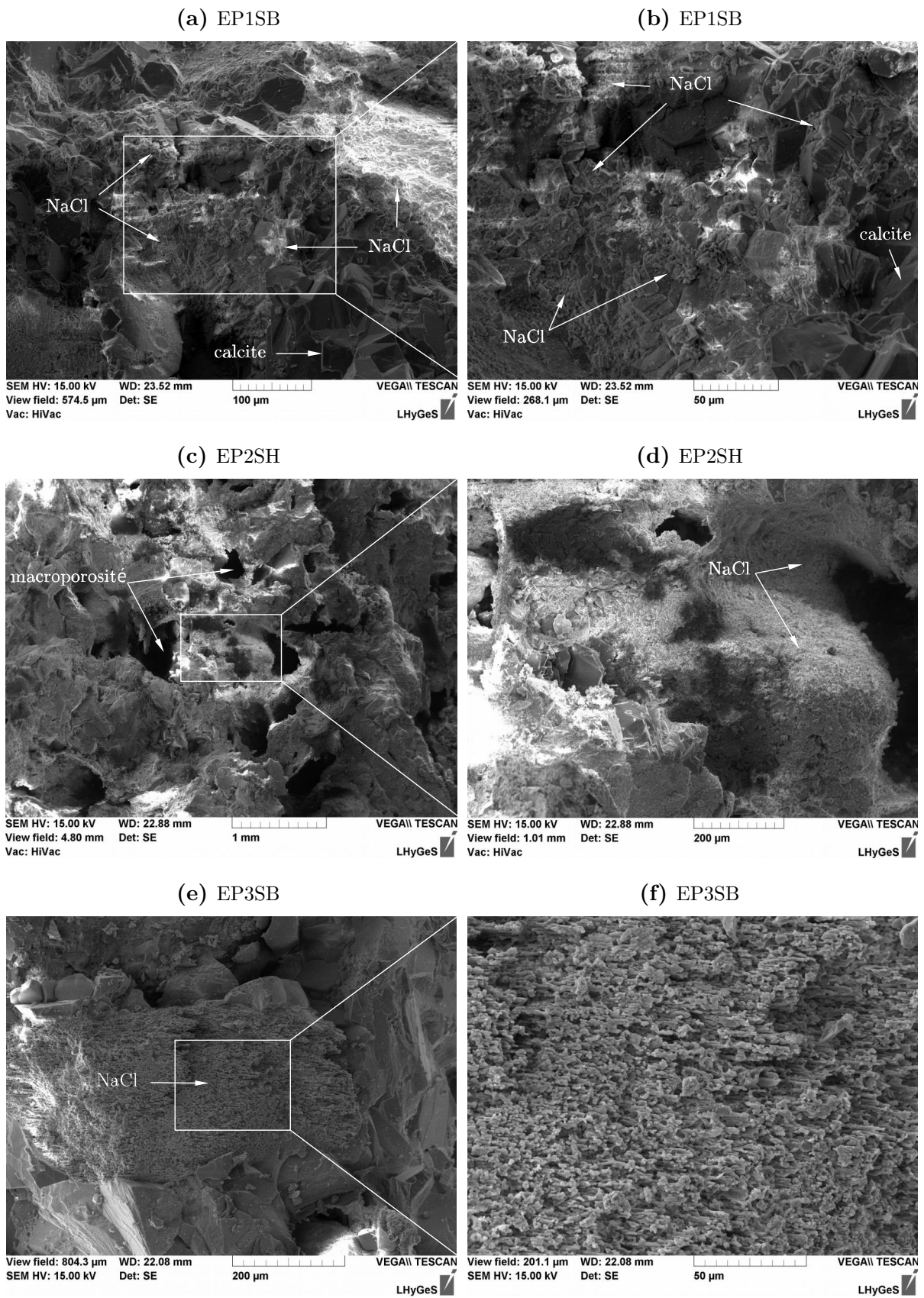
## A.5 Observations au MEB



**Figure A.8** – Images prises au MEB sur des fragments sains de la roche calcarénite à différentes échelles.



**Figure A.9** – Images prises au MEB à différentes échelles sur des fragments de la roche calcarénite contaminée par le chlorure de sodium.



**Figure A.10** – Images prises au MEB à différentes échelles sur des fragments de la roche calcarénite contaminée par le chlorure de sodium.

# Liste des figures

1.1	Porte et muraille de kasbah des Oudayas. . . . .	8
1.2	Diagramme climatique de Rabat-Salé. . . . .	10
1.3	Diagramme climatique de Rabat-Salé. . . . .	10
1.4	Un exemple typique de l'efflorescence croûte de sel sur un mur <b>(a)</b> et <b>(d)</b> . Efflorescence chou-fleur de la halite, l'épaisseur de la couche de sel est de quelques millimètres <b>(c)</b> (Sghaier-Ben Chiekh, 2006). Cristallisation des sulfates de sodium à l'intérieur d'un échantillon de calcaire Cordoba Cream « subflorescence » entraînant son détérioration, une couche de la pierre est séparée sous forme de plaques de toutes les faces <b>(b)</b> (Scherer, 2004). . . . .	12
1.5	Altération en plaques (de quelques centimètres d'épaisseur) sur des murs en calcarénite du site Oudaya. . . . .	14
1.6	Encroûtements blancs <b>(a)</b> , <b>(b)</b> et noirs <b>(a)</b> , <b>(c)</b> sur les façades des murs, des tours et portes du site Oudaya. . . . .	15
1.7	Alvéolisation et désagrégation sableuse de la calcarénite sur les façades des tours du site Oudaya. . . . .	17
1.8	Désagrégation sableuse sur un mur en calcarénite (site Oudaya). . . . .	17
1.9	Les domaines de stabilité d'un sel en solution en fonction de la concentration et de la température. . . . .	21
1.10	Profil de la concentration autour d'un cristal. <b>(a)</b> croissance d'un cristal contrôlée par la réaction de surface; <b>(b)</b> croissance d'un cristal contrôlée par la diffusion de la matière. . . . .	24
1.11	Relation entre la morphologie des cristaux et l'humidité du substrat poreux. (a) Substrat mouillé, croissance immergée dans une solution : large cristaux, forme d'équilibre; (b) Substrat humide, solution recouvrant juste les cristaux : croûte granulaire faite de cristaux plus petits et isométriques; (c) Surface du substrat recouverte d'un fin film de solution : croûte fibreuse croissant dans l'air; (d) Substrat légèrement humide, film de solution présent en quelques points seulement de la surface : fibres cristallines épaisses et columnaires; (e) Surface quasi-sèche avec apport local de solution : fibres cristallines très fines (Arnold et Zehnder, 1991). . . . .	26
1.12	Diagramme de solubilité du chlorure de sodium (Steiger et al., 2008; Haynes and Lide 2012) : forme anhydre NaCl (halite); forme hydraté NaCl • 2H <sub>2</sub> O (dihydrate). . . . .	30

1.13	Diagramme de solubilité dans le système $\text{Na}_2\text{SO}_4 \bullet \text{H}_2\text{O}$ (Steiger et Asmusen, 2008) où les courbes de solubilité de la thénardite (t), de la mirabilite et de l’heptahydrate (h) sont représentées. La courbe de sursolubilité de l’heptahydrate ainsi que la courbe de solidification de l’eau sont également représentées. La solution et les phases cristallines peuvent coexister dans les domaines bordés par les courbes de solubilité. . . . .	30
1.14	Les différentes phases cristallines du sulfate de sodium ((a), (b), (c) et (d) : Derluyn, 2012 ; (e) : Denecker, 2014) et du chlorure de sodium ((f) : Derluyn, 2012). . . . .	31
1.15	Représentation schématique de l’expérience réalisée par Lavalley (1853) (Desarnaud, 2009). . . . .	34
1.16	Représentation schématique de l’expérience de Becker & Day (1905) avec une charge de 1kg (Desarnaud, 2009). . . . .	34
1.17	Représentation schématique de l’expérience de Becker & Day (1916) avec une charge de 190g (Desarnaud, 2009). . . . .	34
1.18	Représentation d’un cristal de sel dans un pore cylindrique. Un film de liquide est maintenu entre la surface du cristal et la paroi du pore. $P_{cr}$ : pression du cristal, $P_l$ : pression du liquide. . . . .	35
1.19	État d’un cristal sous contrainte en solution en fonction du degré de sursaturation (Desarnaud, 2009). . . . .	37
1.20	Evolution de la pression de cristallisation du sulfate de sodium en fonction du taux de sursaturation (Flatt et al., 2007). . . . .	38
1.21	Pression de cristallisation de l’alun de potassium calculée pour une solution idéale (1), pour une solution où l’activité est calculée selon l’approche de Pitzner (2), et selon Correns (3) (Flatt et al., 2007). . . . .	39
1.22	Schéma représentatif du modèle défini par Scherer (2000). Les contraintes radiale $\sigma_r$ et tangentielle $\sigma_\theta$ provoquent la rupture du matériau (Desarnaud, 2009). . . . .	42
1.23	Représentation schématique d’un cristal confiné dans un pore pendant l’évaporation où seules les faces contraintes du cristal sont en contact avec le film de solution d’épaisseur $\delta$ (Scherer, 2004). . . . .	43
1.24	(a) Pression de cristallisation à 20°C de solutions avec une concentration comprise entre 1 et 2 fois la concentration à saturation et (b) relation entre le rapport de molalité $m/m_o$ et le rapport d’activité $a/a_o$ (Derluyn , 2012). . . . .	44
1.25	Pression de cristallisation de solutions à 20°C avec un taux de sursaturation compris entre 1 et 10 (Derluyn , 2012). . . . .	45



- 1.26 Schéma représentatif de l'ascension capillaire et de l'évaporation au sein d'un matériau poreux au contact d'un sol humide. La remontée capillaire de l'eau dans ce matériau s'effectue avec une vitesse décroissante en fonction de la hauteur, alors que l'évaporation se produit avec une vitesse presque constante. À  $h \leq h_s$  le flux de la remontée capillaire est plus important que celui de l'évaporation, l'eau s'évapore à la surface du matériau entraînant ainsi l'efflorescence. À  $h = h_s$ , le flux de la remontée capillaire devient égal à celui de l'évaporation, au-dessus l'eau s'évapore à l'intérieur du matériau provoquant la subflorescence (Scherer, 2004). . . . . 57
- 1.27 Localisation, d'après documentation et analyse, des systèmes salins présents dans les murs des absides de l'église conventuelle de Müstair (Suisse) sujets à des remontées capillaires (Arnold et Zehnder, 1991). . . . . 60
- 1.28 Différentes zones observées sur un mur, objet de remontées capillaires. (A) zone située juste au-dessus du soubassement, toujours humide mais peu détériorée, car la majorité des sels restent en solution; (B) zone où la détérioration est la plus importante (désintégration granulaire, effritement, écaillage, etc.), la plupart des efflorescences salines apparaît (essentiellement des sulfates et des nitrates); (C) zone légèrement détériorée, apparaissant généralement sombre et humide, est particulièrement bien développé sur les murs des écuries, des églises, et d'autres monuments historiques, elle contient des sels déliquescents en particulier les nitrates et les chlorures; (D) mur sec. (Arnold et Zehnder, 1991). . . . . 60
- 2.1 Schématisation d'un milieu poreux dans un état hydrique quelconque **(a)**, avec  $V$  : volume apparent du milieu ( $m^3$ ),  $V_s$  : volume de la matrice solide ( $m^3$ ),  $V_l$  : volume de la phase liquide ( $m^3$ ),  $V_g$  : volume de la phase gazeuse ( $m^3$ ),  $V_p$  : volumes des pores ( $m^3$ ),  $m$  : masse totale du milieu (kg),  $m_s$  : masse du solide (kg),  $m_l$  : masse du liquide (kg),  $m_g$  : masse du gaz (kg) **(b)**. 66
- 2.2 Isothermes d'adsorption-désorption en fonction du taux d'humidité relative HR. (I) : adsorption monomoléculaire, (II) : adsorption plurimoléculaire et (III) : condensation capillaire. . . . . 71
- 2.3 Représentation schématique des processus d'adsorption,  $dW/W_s$  (g/g) est la prise de poids en g d'eau/g d'échantillon à l'état sec (Rousset Tournier, 2001). . . . . 71
- 2.4 Représentation schématique d'une inclusion sphérique de rayon  $r$ , du fluide (1) dans le fluide (2).  $P_1$  et  $P_2$  sont respectivement les pressions des fluides (1) et (2);  $\gamma$  la tension de surface qui caractérise le couple de fluides (1 et 2). 72
- 2.5 Représentation schématique de l'état d'équilibre d'une goutte de liquide sur un solide : **(a)** fluide mouillant et **(b)** non mouillant. . . . . 74
- 2.6 Évolution de la tension superficielle d'une solution aqueuse en fonction de la concentration massique du sel (Handbook of physics and chemistry, 1980). 75

2.7	L'Ascension capillaire d'un liquide mouillant. . . . .	76
2.8	Pression capillaire en fonction du rayon $r$ pour un capillaire cylindrique rempli d'un fluide parfaitement mouillant. . . . .	76
2.9	Relation à 25°C entre le taux d'humidité relative de l'air $\phi$ et le rayon des pores cylindriques $r_k$ où l'eau peut condenser. . . . .	78
2.10	Représentation schématique du mouvement de l'eau dans un ensemble de pores cylindriques à différentes phases d'humidification du matériau poreux (Rose, 1963b). . . . .	81
2.11	Trois modèles du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau $D_v$ dans un milieu poreux en fonction de la teneur volumique en eau $\theta_l$ (Daïan et Laurent). . . . .	85
2.12	Caractéristiques du séchage dans les milieux poreux : en fonction du temps <b>(a)</b> ; en fonction de la racine carrée du temps <b>(b)</b> (Hammecker, 1993). I : stade capillaire ; II : stade funiculaire ; III : stade pendulaire ; $S_c$ : saturation hydrique critique ; $D_v$ : le coefficient de diffusion et $dW/S$ : la perte de masse en fonction de l'aire de la surface évaporante. . . . .	87
3.1	(a) Bloc de calcarénite provenant de la carrière de Rabat ; (b) Technique de carottage du bloc de calcarénite, l'axe OZ est perpendiculaire au plan de stratification. Quatre éprouvettes sont prélevées parallèlement au plan de stratification (série 1) et quatre autres perpendiculaires à celui-ci (série 2). Les éprouvettes ont une forme cylindrique de 33 mm de diamètre et de 50 mm de hauteur. . . . .	94
3.2	Diagramme de solubilité du chlorure de sodium (Steiger et al., 2008 ; Haynes and Lide, 2012) : forme anhydre NaCl (halite) ; forme hydratée NaCl • 2H <sub>2</sub> O (dihydrate). . . . .	95
3.3	Diagramme de phase du chlorure de sodium : la ligne d'équilibre entre la solution et NaCl (Derluyn, 2012). . . . .	95
3.4	Dispositif expérimental de l'imbibition capillaire. . . . .	99
3.5	Différents types de réseaux poreux en fonction de l'allure des courbes d'imbibition capillaire : a) réseau unimodal ; b) réseau bimodal ; c) réseau hétérogène (Mertz, 1991). . . . .	102
3.6	Le perméamètre à air TinyPerm II. . . . .	104
3.7	Courbe d'étalonnage du perméamètre TinyPerm II permettant de déterminer la valeur de la perméabilité absolue. . . . .	105
3.8	Disposition du chariot par rapport à l'échantillon . . . . .	106
3.9	Disposition de l'échantillon et des standards lors d'une mesure de conductivité thermique. . . . .	107
3.10	Cellule de mesure de la porosité par injection de mercure (Rosener, 2007). . . . .	111
3.11	Exemple de courbe de porosimétrie au mercure (grès à Meules) : (a) première injection de mercure (b) retrait du mercure (c) seconde injection de mercure ; $N_{Hg}$ porosité totale, $N_{HgP}$ porosité piégée au mercure. . . . .	112

3.12	Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires ; $\theta$ est l'angle de Bragg. . . . .	114
3.13	Schéma représentatif d'un diffractomètre. . . . .	116
3.14	Illustration de certaines radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet par le MEB. . . . .	117
4.1	Diffractogramme obtenu sur une poudre de calcarénite saine (issue de la carrière) (Hraïta et al., 2014). . . . .	122
4.2	Résultat de la microanalyse X (EDX) sur un fragment sain de calcarénite. . . . .	123
4.3	Images prises au MEB sur des fragments de la roche calcarénite à différentes échelles : (a) : x20; (b) : x40; (c) : x100; (d) : x400. ( $\alpha$ ) grains primaires de calcite, ( $\beta$ ) grains secondaires de calcite, ( $\gamma$ ) calcite micritique et ( $\delta$ ) espaces vides (Hraïta et al., 2014). . . . .	124
4.4	Détermination du coefficient de dispersion $C_d$ sur une courbe porosimétrique ( $C_d = (P_{80} - P_{20})/P_{50}$ ). . . . .	128
4.5	Courbes de porosimétrie au mercure des échantillons EX1 et EX2 représentatifs de la pierre Calcarénite; $D_a$ étant le diamètre seuil d'accès aux pores (Hraïta et al., 2014). . . . .	129
4.6	Courbes de porosimétrie au mercure des échantillons EZ1 et EZ2 représentatifs de la pierre Calcarénite; $D_a$ étant le diamètre seuil d'accès aux pores (Hraïta et al., 2014). . . . .	130
4.7	Courbes de la cinétique d'imbibition capillaire (a et b) effectuées sur les carottes prélevées parallèlement au plan de stratification (série 1) (Hraïta et al., 2014). . . . .	133
4.8	Courbes de la cinétique d'imbibition capillaire (a et b) effectuées sur les carottes prélevées perpendiculairement au plan de stratification (série 2) (Hraïta et al., 2014). . . . .	134
5.1	Évolution de la masse spécifique de la halite précipitée au cours de cinq cycles d'imbibition-séchage. Les expériences sont réalisées par des solutions de chlorure de sodium de deux concentrations différentes 15 et 45 g/L (Hraïta et al., 2016). . . . .	143
5.2	Diffractogramme obtenu sur l'échantillon de calcarénite EP2SB contaminé par le chlorure de sodium après cinq cycles d'imbibition-séchage. . . . .	146
5.3	Diffractogramme obtenu sur l'échantillon de calcarénite EH4SB contaminé par le chlorure de sodium après cinq cycles d'imbibition-séchage. . . . .	147
5.4	(a) des cristaux de sel obstruent une entrée de pore, (b) interprétation sur les données de porosimétrie au mercure. . . . .	148
5.5	(a) des cristaux de sel remplissant partiellement un pore, (b) interprétation sur les données de porosimétrie au mercure. . . . .	149

5.6	(a) des cristaux de sel obstruent l'entrée de pore et le remplissent partiellement, (b) interprétation sur les données de porosimétrie au mercure.	149
5.7	Courbe de porosimétrie au mercure de l'échantillon EP1 prélevé parallèlement aux strates, en comparaison avec celles des échantillons sains (EX1, EX2, EZ1 et EZ2). L'analyse est effectuée, après cinq cycles d'imbibition-séchage sous l'action du chlorure de sodium, sur les parties basale (a) et sommitale (b) de l'éprouvette. . . . .	151
5.8	Courbes de porosimétrie au mercure de l'échantillon EH4 prélevé perpendiculairement aux strates, en comparaison avec celles des échantillons sains (EX1, EX2, EZ1 et EZ2). L'analyse est effectuée, après cinq cycles d'imbibition-séchage sous l'action du chlorure de sodium, sur les parties basale (a) et sommitale (b) de l'éprouvette. . . . .	152
5.9	Courbes de la prise de poids en solution effectuées sur les carottes EP1 (a) et EP3 (b) prélevées parallèlement au plan de stratification (série 1). . . . .	154
5.10	Courbes de la prise de poids en solution effectuées sur les carottes EH2 (a) et EH4 (b) prélevées perpendiculairement au plan de stratification (série 2).	155
5.11	Évolution de la perméabilité des éprouvettes de calcarénite en fonction des cycles d'imbibition-séchage réalisés avec du chlorure de sodium. (a) carottes prélevées parallèlement au plan de stratification (série 1), (b) carottes prélevées perpendiculairement au plan de stratification (série 2) (Hraïta et al., 2016). . . . .	158
5.12	Évolution de la conductivité thermique moyenne des éprouvettes de calcarénite en fonction des cycles d'imbibition-séchage réalisés avec du chlorure de sodium. (a) carottes prélevées parallèlement au plan de stratification (série 1), (b) carottes prélevées perpendiculairement au plan de stratification (série 2) (Hraïta et al., 2016). . . . .	160
5.13	Conductivité thermique des échantillons de calcarénite en fonction de la porosité pour deux concentrations en chlorure de sodium 15 et 45 g/L (Hraïta et al., 2016). . . . .	161
5.14	Images prises au MEB à différentes échelles sur des fragments de la roche calcarénite contaminée par le chlorure de sodium. . . . .	163
5.15	Images prises au MEB à différentes échelles sur des fragments de la roche calcarénite contaminée par le chlorure de sodium. . . . .	164
5.16	Images prises au MEB à différentes échelles sur des fragments de la roche calcarénite contaminée par le chlorure de sodium. . . . .	165

6.1	Si on représente la valeur d'une propriété d'un milieu poreux en fonction du volume de référence, la courbe obtenue présente d'abord des oscillations, puis un palier à partir du Volume Élémentaire Représentatif V.E.R. Pour des volumes de référence de plus en plus grands, la valeur de la propriété demeure constante pour un milieu homogène, tandis que la courbe diverge du palier pour un milieu hétérogène. . . . .	173
6.2	Schéma représentatif du Volume Élémentaire Représentatif V.E.R (Derluyn, 2012). . . . .	173
6.3	Modèle de Leverett pour la pression capillaire $P_c$ en fonction du taux de saturation effective $s_e$ . $dP_c/ds_e$ étant la dérivée de $P_c$ par rapport à $s_e$ . . .	182
6.4	Perméabilités relatives au liquide $k_{rl}$ et au gaz $k_{rg}$ en fonction du taux de saturation effective $s_e$ selon la corrélation de corey et al. (1956). . . . .	196
6.5	Schéma du système modélisé. . . . .	201
6.6	Organigramme de l'algorithme utilisé pour résoudre le système d'équations algébriques de notre problème. Le paramètre $m_{max}$ est pris égale à 12. . . .	213
6.7	Profil du taux de saturation effective $s_e$ en fonction de la variable adimensionnelle $\hat{z}$ pour différentes valeurs de la longueur $L$ du milieu. . . .	214
6.8	Profil de la fraction massique en soluté adimensionnelle $\hat{C}$ en fonction de la variable adimensionnelle $\hat{z}$ pour différentes valeurs de la longueur $L$ du milieu. . . . .	215
6.9	Profil de la fraction massique en soluté adimensionnelle $\hat{C}$ en fonction du taux de saturation effective $s_e$ pour différentes valeurs de la longueur $L$ du milieu. . . . .	215
6.10	Profil de la pression capillaire adimensionnelle $\hat{P}_c$ en fonction de la variable adimensionnelle $\hat{z}$ pour différentes valeurs de la longueur $L$ du milieu. . . .	216
6.11	Profil de la pression capillaire adimensionnelle $\hat{P}_c$ en fonction du taux de saturation effective $s_e$ pour différentes valeurs de la longueur $L$ du milieu. .	216
6.12	Profil du taux d'humidité $\phi$ en fonction de la variable adimensionnelle $\hat{z}$ pour différentes valeurs de la longueur $L$ du milieu. . . . .	217
6.13	Profil du taux d'humidité $\phi$ en fonction du taux de saturation effective $s_e$ pour différentes valeurs de la longueur $L$ du milieu. . . . .	217
6.14	Profil du taux de saturation effective $s_e$ en fonction de la variable adimensionnelle $\hat{z}$ pour différentes valeurs de la porosité $\varepsilon$ du milieu, $L = 0,05$ m. . . . .	218
6.15	Profil du taux de saturation effective $s_e$ en fonction de la variable adimensionnelle $\hat{z}$ pour différentes valeurs de la porosité $\varepsilon$ du milieu, $L = 0,5$ m. . . . .	218
6.16	Profil de la fraction massique en soluté adimensionnelle $\hat{C}$ en fonction de la variable adimensionnelle $\hat{z}$ pour différentes valeurs de la porosité $\varepsilon$ du milieu, $L = 0,05$ m. . . . .	219

6.17	Profil de la fraction massique en soluté adimensionnelle $\hat{C}$ en fonction du taux de saturation effective $s_e$ pour différentes valeurs de la porosité $\varepsilon$ du milieu, $L = 0,05$ m. . . . .	219
6.18	Profil de la pression capillaire adimensionnelle $\hat{P}_c$ en fonction de la variable adimensionnelle $\hat{z}$ pour différentes valeurs de la porosité $\varepsilon$ du milieu, $L = 0,05$ m. . . . .	220
6.19	Profil de la pression capillaire adimensionnelle $\hat{P}_c$ en fonction du taux de saturation effective $s_e$ pour différentes valeurs de la porosité $\varepsilon$ du milieu, $L = 0,05$ m. . . . .	220
6.20	Profil du taux d'humidité $\phi$ en fonction de la variable adimensionnelle $\hat{z}$ pour différentes valeurs de la porosité $\varepsilon$ du milieu, $L = 0,05$ m. . . . .	221
6.21	Profil du taux d'humidité $\phi$ en fonction du taux de saturation effective $s_e$ pour différentes valeurs de la porosité $\varepsilon$ du milieu, $L = 0,05$ m. . . . .	221
6.22	Profil du taux de saturation effective $s_e$ en fonction de la variable adimensionnelle $\hat{z}$ pour différentes valeurs de la perméabilité $k$ du milieu, $L = 0,05$ m. . . . .	222
6.23	Profil du taux de saturation effective $s_e$ en fonction de la variable adimensionnelle $\hat{z}$ pour différentes valeurs de la perméabilité $k$ du milieu, $L = 0,5$ m. . . . .	222
6.24	Profil de la fraction massique en soluté adimensionnelle $\hat{C}$ en fonction de la variable adimensionnelle $\hat{z}$ pour différentes valeurs de la perméabilité $k$ du milieu, $L = 0,05$ m. . . . .	223
6.25	Profil de la fraction massique en soluté adimensionnelle $\hat{C}$ en fonction du taux de saturation effective $s_e$ pour différentes valeurs de la perméabilité $k$ du milieu, $L = 0,05$ m. . . . .	223
6.26	Profil de la pression capillaire adimensionnelle $\hat{P}_c$ en fonction de la variable adimensionnelle $\hat{z}$ pour différentes valeurs de la perméabilité $k$ du milieu, $L = 0,05$ m. . . . .	224
6.27	Profil de la pression capillaire adimensionnelle $\hat{P}_c$ en fonction du taux de saturation effective $s_e$ pour différentes valeurs de la perméabilité $k$ du milieu, $L = 0,05$ m. . . . .	224
6.28	Profil du taux d'humidité $\phi$ en fonction de la variable adimensionnelle $\hat{z}$ pour différentes valeurs de la perméabilité $k$ du milieu, $L = 0,05$ m. . . . .	225
6.29	Profil du taux d'humidité $\phi$ en fonction du taux de saturation effective $s_e$ pour différentes valeurs de la perméabilité $k$ du milieu, $L = 0,05$ m. . . . .	225
6.30	Profil du taux de saturation effective $s_e$ en fonction de la variable adimensionnelle $\hat{z}$ pour différentes valeurs de la vitesse moyenne $u_o$ de l'écoulement, $L = 0,5$ m. . . . .	226
6.31	Profil de la fraction massique en soluté adimensionnelle $\hat{C}$ en fonction de la variable adimensionnelle $\hat{z}$ pour différentes valeurs de la vitesse moyenne $u_o$ de l'écoulement, $L = 0,5$ m. . . . .	227

6.32	Profil de la fraction massique en soluté adimensionnelle $\hat{C}$ en fonction du taux de saturation effective $s_e$ pour différentes valeurs de la vitesse moyenne $u_o$ de l'écoulement, $L = 0,5$ m. . . . .	227
6.33	Profil de la pression capillaire adimensionnelle $\hat{P}_c$ en fonction de la variable adimensionnelle $\hat{z}$ pour différentes valeurs de la vitesse moyenne $u_o$ de l'écoulement, $L = 0,5$ m. . . . .	228
6.34	Profil de la pression capillaire adimensionnelle $\hat{P}_c$ en fonction du taux de saturation effective $s_e$ pour différentes valeurs de la vitesse moyenne $u_o$ de l'écoulement, $L = 0,5$ m. . . . .	228
6.35	Profil du taux d'humidité $\phi$ en fonction de la variable adimensionnelle $\hat{z}$ pour différentes valeurs de la vitesse moyenne $u_o$ de l'écoulement, $L = 0,5$ m.	229
6.36	Profil du taux d'humidité $\phi$ en fonction du taux de saturation effective $s_e$ pour différentes valeurs de la vitesse moyenne $u_o$ de l'écoulement, $L = 0,5$ m.	229
6.37	Profil du taux de saturation effective $s_e$ en fonction de la variable adimensionnelle $\hat{z}$ pour différentes valeurs du paramètre $\alpha$ , $L = 0,5$ m. . . . .	230
6.38	Profil de la fraction massique en soluté adimensionnelle $\hat{C}$ en fonction de la variable adimensionnelle $\hat{z}$ pour différentes valeurs du paramètre $\alpha$ , $L = 0,5$ m. . . . .	231
6.39	Profil de la fraction massique en soluté adimensionnelle $\hat{C}$ en fonction du taux de saturation effective $s_e$ pour différentes valeurs du paramètre $\alpha$ , $L = 0,5$ m. . . . .	231
6.40	Profil de la pression capillaire adimensionnelle $\hat{P}_c$ en fonction de la variable adimensionnelle $\hat{z}$ pour différentes valeurs du paramètre $\alpha$ , $L = 0,5$ m. . . . .	232
6.41	Profil de la pression capillaire adimensionnelle $\hat{P}_c$ en fonction du taux de saturation effective $s_e$ pour différentes valeurs du paramètre $\alpha$ , $L = 0,5$ m.	232
6.42	Profil du taux d'humidité $\phi$ en fonction de la variable adimensionnelle $\hat{z}$ pour différentes valeurs du paramètre $\alpha$ , $L = 0,5$ m. . . . .	233
6.43	Profil du taux d'humidité $\phi$ en fonction du taux de saturation effective $s_e$ pour différentes valeurs du paramètre $\alpha$ , $L = 0,5$ m. . . . .	233
A.1	Diffractionogrammes obtenus sur des échantillons de calcarénite (a) et (b) contaminés par le chlorure de sodium après cinq cycles d'imbibition-séchage.	265
A.2	Diffractionogrammes obtenus sur des échantillons de calcarénite (a) et (b) contaminés par le chlorure de sodium après cinq cycles d'imbibition-séchage.	266
A.3	Diffractionogrammes obtenus sur des échantillons de calcarénite (a) et (b) contaminés par le chlorure de sodium après cinq cycles d'imbibition-séchage.	267
A.4	Spectres porosimétriques des échantillons, prélevés parallèlement aux strates, après cinq cycles d'imbibition-séchage sous l'action de chlorure de sodium NaCl. (SB) partie basale et (SH) partie sommitale de l'éprouvette EPI. EX1, EX2, EZ1 et EZ2 : échantillons sains. . . . .	268

---

A.5	Spectres porosimétriques des échantillons, prélevés perpendiculairement aux strates, après cinq cycles d'imbibition-séchage sous l'action de chlorure de sodium NaCl. (SB) partie basale et (SH) partie sommitale de l'éprouvette EHi. EX1, EX2, EZ1 et EZ2 : échantillons sains. . . . .	269
A.6	Courbes de la prise de poids en solution de chlorure de sodium effectuée sur les carottes prélevées parallèlement au plan de stratification (EP2 et EP4) et perpendiculairement à celui-ci (EH1 et EH3). . . . .	270
A.7	Évolution de la conductivité thermique des éprouvettes de calcarénite en fonction des cycles d'imbibition-séchage sous l'action de chlorure de sodium. . . . .	271
A.8	Images prises au MEB sur des fragments sains de la roche calcarénite à différentes échelles. . . . .	272
A.9	Images prises au MEB à différentes échelles sur des fragments de la roche calcarénite contaminée par le chlorure de sodium. . . . .	273
A.10	Images prises au MEB à différentes échelles sur des fragments de la roche calcarénite contaminée par le chlorure de sodium. . . . .	274



# Liste des tableaux

1.1	Pression de vapeur saturante (kPa) en fonction de la température pour une sélection de solutions salines saturées et pour l'eau (Lide, 2008). . . . .	27
1.2	Humidités relatives d'équilibre (en pourcentage) pour certains sels qui peuvent être présents dans les murs des bâtiments (Arnold et Zehnder, 1991). . . . .	28
1.3	Principales sources courantes de sels solubles pouvant être présents dans la roche insitu (Mertz, 2007). . . . .	53
1.4	Les différents sels pouvant être présents dans les murs des bâtiments (The Conservation of Wall Paintings, 1987). . . . .	56
2.1	Valeurs des angles de contact $\alpha$ et des tensions de surface $\gamma$ pour différentes interfaces. . . . .	74
3.1	Propriétés physico-chimiques du chlorure de sodium (Bourguignon 2009). . . . .	96
4.1	Résultats de mesures par la technique de la porosimétrie au mercure (Hraitia et al., 2014). . . . .	125
4.2	Porosité à l'eau pendant 24 heures de deux séries d'éprouvettes (Hraitia et al., 2014). . . . .	132
4.3	Résultats des mesures de la perméabilité effectuées sur les deux séries d'éprouvettes (Hraitia et al., 2014). . . . .	135
4.4	Perméabilités absolue de quelques roches sédimentaires (Bousquié 1979; Jouniaux, 1996; Thomachot, 2002; Beck, 2006). . . . .	136
4.5	Conductivités thermiques $\lambda$ des carottes à l'état sec (Hraitia et al., 2014). . . . .	137
4.6	Conductivités thermiques $\lambda$ des carottes saturées à l'eau pendant 24 heures. . . . .	137
5.1	Valeurs de la pente de la masse spécifique de la halite précipitée dans les éprouvettes de calcarénite (séries 1 et 2) au cours des cycles d'altération par imbibition-séchage (Hraitia et al., 2016). . . . .	142
5.2	Composition de la pierre calcarénite, contaminée par le chlorure de sodium, après cinq cycles d'imbibition-séchage. . . . .	144

---

5.3	valeurs de la prise de poids en solution à l'instant $t_1$ , $t_1$ étant l'instant qui marque le début de la déviation des courbes de la prise de poids $dW/S$ (changement de la vitesse d'imbibition). $\Delta(dW/S)$ est la variation au cours du cyclage de la masse en solution captée par l'éprouvette après son état de saturation. . . . .	157
5.4	Valeurs de la pente de perméabilité $k$ des éprouvettes de la calcarénite (séries 1 et 2) au cours des cycles d'altération par imbibition-séchage (Hraïta et al., 2016). . . . .	159
6.1	Coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau libre en solutions diluées à 25°C (Lide, 2003). . . . .	197
6.2	Synthèse des coefficients du modèle. . . . .	207
6.3	Paramètres généraux du modèle. . . . .	210
6.4	Paramètres de transport d'humidité. . . . .	211
6.5	Paramètres de transport de soluté (NaCl). . . . .	211
6.6	Paramètres du matériau. . . . .	211

# Liste des publications

- Y. El Rhaffari, M. Hraita, A. Samaouali, M. Boukalouch and Y. Géraud.** Thermal and petrophysical characteristics of calcarenite rocks used in the construction of historical monuments of rabat, Romanian Journal of Materials, 44 (2), 2014, p. 153-159.
- M. Hraita, Y. El Rhaffari, A. Samaouali, Y. Géraud and M. Boukalouch.** Petrophysical, petrographical and mineralogical characterization of calcarenite rock used for monumental building in morocco, Romanian Journal of Materials, 44 (4), 2014, p. 365-374.
- M. Hraita, Y. El Rhaffari, G. Fadili, A. Samaouali, Y. Géraud and M. Boukalouch.** Role of sediment bedding orientation and salt concentration on the evolution of petrophysical properties of calcarenite stone during salt weathering cycles by sodium chloride. Romanian Journal of Materials, 46 (2), 2016, p. 242-249.
- A. Samaouali, Y. El Rhaffari, M. Hraita, L. Laanab, H. Oudrhiri, Y. Geraud.** Porous network structure and total porosity of rocks used in historical monument chellah, Romanian Journal of Materials, 47 (2), 2017, p. 222-229.
- Y. El Rhaffari, M. Hraita, A. Rahmouni, A. Samaouali, M. Boukalouch and Y. Géraud.** Elemental Chemical Analysis by X-ray Fluorescence of Calcarenite Stones Used in Historical Monuments Building of Rabat (Morocco), MATEC Web of Conferences 149, 02057 (2018), p. 1-3

# Liste des communications

- M. Hrait, M. Boukalouch, Y. Géraud, A. Samaouali, K. Gueraoui.** Altération par cristallisation de sel des pierres de construction de monuments, influence des propriétés pétrophysiques de la Calcarénite, 10ème Congrès International de Mécanique, 19-22 Avril 2011, ENSA, Oujda.
- M. Hrait, M. Boukalouch, A. Samaouali, K. Gueraoui, Y. El Rhaffary, L. Laanab, H. Oudrhiri, Y. Géraud.** Altération par cristallisation de sel des pierres Calcarénites utilisées dans la construction de monuments historiques, II ème Séminaire International INVACO, 23-25 Novembre 2011, Rabat.
- A. Samaouali, L. Laanab, M. Boukalouch, Y. El Rhaffary, M. Hrait, Y. Géraud, H. Oudrhiri.** Diagnostic et analyse des altérations du site monument Chellah Rabat (Maroc), IIème Séminaire International INVACO, 23-25 Novembre 2011, Rabat.
- M. Hrait, A. Samaouali, Y. EL Rhaffari, Y. Géraud, M. Boukalouch.** Caractérisation de la roche calcarénite utilisée dans la construction des monuments au Maroc, 11ème Congrès International de Mécanique, 23-26 Avril 2013, Agadir.
- M. Hrait, A. Samaouali, Y. El Rhaffari, Y. Géraud, M. Boukalouch.** Étude minéralogique, pétrographique et structurale de la roche calcarénite utilisée dans la construction des monuments au Maroc, International Congress on Materials & Structural Stability CMSS, 27-30 Novembre 2013, Rabat.
- A. Samaouali, L. Laanab, M. Hrait, Y. El Rhaffari, H. Oudghiri, A. Elbouzidi, A. Rahmouni and Y. Géraud.** Characterization of the porosity by thermal conductivity mapping in the Chellah monument stones (Morocco), International Congress on Materials & Structural Stability CMSS, 27-30 Novembre 2013, Rabat.
- Y. El Rhaffari, M. Boukalouch, A. Samaouali, Y. Géraud and M. Hrait.** The moisture effect on the average thermal conductivity of porous materials - the application of the optical method TCS (Thermal Conductivity Scanner), International Congress on Materials & Structural Stability CMSS, 27-30 Novembre 2013, Rabat.
- A. Radouani, A. El Harif, M. Hrait.** Modélisation des voiles en béton armée par la méthode des éléments finis : Modèle plaque multicouche multicellulaire, 12ème congrès de mécanique 21-24 Avril 2015, Casablanca.
- Y. El Rhaffari, M. Hrait, A. Rahmouni, A. Samaouali, M. Boukalouch, H. Oudrhiri.** Elemental chemical Analysis by X-ray fluorescence of calcarenite stones used in historical monuments building of Rabat (Morocco), International Congress on Materials & Structural Stability CMSS, 21-25 Novembre 2017, Rabat.

Une seule  
chose est certaine. Une  
fois que vous aurez goûté à  
L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X, vous ne pourrez plus  
vous en passer. Vous en  
serez littéralement  
amoureux ..!



### Colophon

Ce document a été préparé avec le système d'exploitation GNU/Linux Mint  
par l'éditeur de texte Kile et la distribution T<sub>E</sub>XLive du système de  
composition de documents L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X 2<sub>ε</sub>.

## Résumé

Les monuments historiques du Maroc, à l'instar de l'ensemble des monuments dispersés à travers le monde, constituent la mémoire de la civilisation de toute l'humanité. Leur intérêt est à la fois national et international. Un nombre important de cas d'altération de ces édifices sont liés à la présence de sels marins.

L'objectif principal de ce travail de thèse est l'étude expérimentale du comportement de la pierre calcarénite vis-à-vis de l'altération provoquée par des précipitations de sels. L'étude a été menée sur des échantillons provenant de la carrière de Rabat, origine de la pierre utilisée dans la construction des monuments de Rabat-Salé. Dans une première partie, une caractérisation multi-échelles a été effectuée afin de bien connaître la pierre à l'état sain du point de vue de sa constitution minéralogique, de la morphologie de son réseau poreux et surtout de ses propriétés thermiques et hydriques. Dans la deuxième partie, notre étude consiste à réaliser des cycles d'imbibition-séchage avec des solutions salines de chlorure de sodium, et suivre ainsi l'évolution des propriétés pétrophysiques de la roche. Le second objectif consiste à établir un nouveau modèle mathématique des transferts couplés d'humidité, de chaleur et de soluté dans un milieu poreux. Un code numérique a été développé afin de simuler numériquement le processus de propagation du chlorure de sodium dans la pierre calcarénite.

**Mots-clés :** Pierre calcarénite, altération des matériaux de construction, chlorure de sodium, porosité, imbibition capillaire, conductivité thermique, perméabilité.

## Abstract

The historical monuments of Morocco, like all the monuments scattered around the world, are the memory of the civilization of all humanity. Their interest is both national and international. A significant number of cases of alteration of these buildings are related to the presence of marine salts.

The main objective of this thesis is to study, by an experimental approach, the behavior of calcarenite stone with respect to the alteration due to salt precipitation. The study was conducted on unaltered samples from the quarry of Rabat, origin of the stone used as building material of the monuments of Rabat-Salé. In a first part, a multi-scale characterization was carried out in order to know the stone in a healthy state from the point of view of its mineralogical constitution, the morphology of its porous network and especially of its thermal and hydric properties. In the second part, our study consists in performing imbibition-drying cycles with saline solutions of sodium chloride, and thus follow the evolution of the petrophysical properties of the rock. The second objective is to establish a new mathematical model of coupled transfer of moisture, heat and solute in a porous media. A numerical code has been developed to numerically simulate the propagation process of sodium chloride in calcarenite stone.

**Keywords :** Calcarenite stone, alteration of building materials, sodium chloride, porosity, capillary imbibition, thermal conductivity, permeability.

Année Universitaire : 2018/2019