

**Cartographie 2D de la porosité des
géomatériaux par la méthode
d'imprégnation au ^{14}C – PMMA**

par

Paul SARDINI

Laboratoire HYDRASA
(*Hydrogéologie, Argiles, Sols et Altérations*)
FRE 3114 CNRS/INSU
Université de Poitiers

1. Introduction : Motivations et Historique
2. Principes de base
 - saturation MMA
 - autoradiographie
 - analyse d'image
3. Porosité des roches granitiques.
4. Modélisation de la diffusion.
5. Application aux matériaux cimentaires

Méthode PMMA?

- méthode de porosimétrie par cartographie 2D.

Motivations initiales?

- localisation spatiale de la porosité connectée dans les roches très peu poreuses (granitoïdes).
- **puis** quantification de la porosité en tout point d'une coupe.

Historique

- 1989 : premiers tests d'imprégnation par Karl-Heinz Hellmuth.
- 1991 : validation de la méthode.
- 1993 : 1^{ère} publication (Hellmuth et al., 1993, JCH).
- 1997 : lien avec le transport diffusif (Siitari-Kauppi et al., 1997, JCH)

-1998 : début de collaboration

Applications:

Stockage de déchets

- Études des argilites (Sammartino et al., 2002, JSR).
- Calcul diffusif sur autoradiographie
- Porosité des agrégats minéraux dans les granites (Sardini et al., 2006, AM).

Ressources énergétiques

- Gouges argileuses / barrières (Prêt et al., 2005, ACS).
- Porosité des remplissages intergranulaires des grès (Sardini et al., acceptée, JSR)

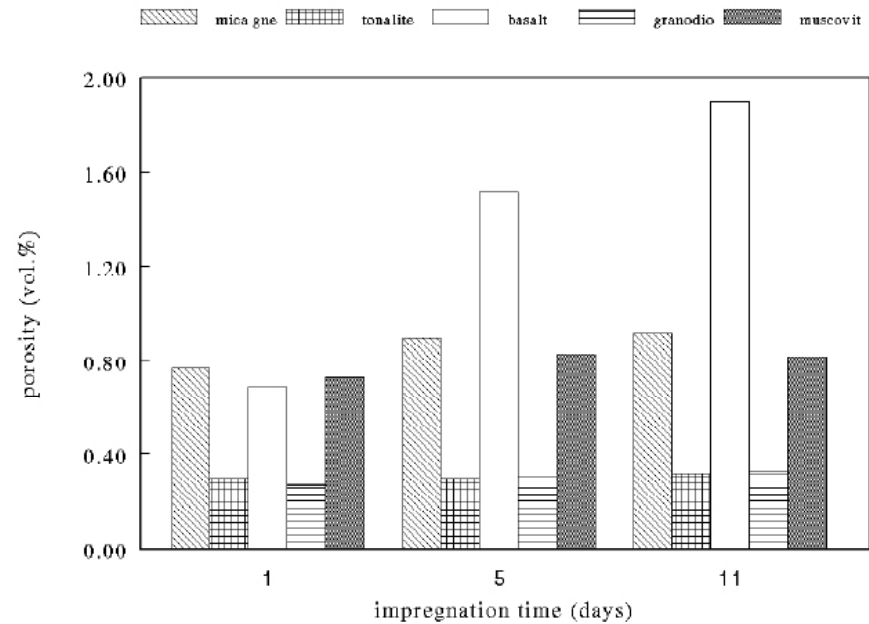
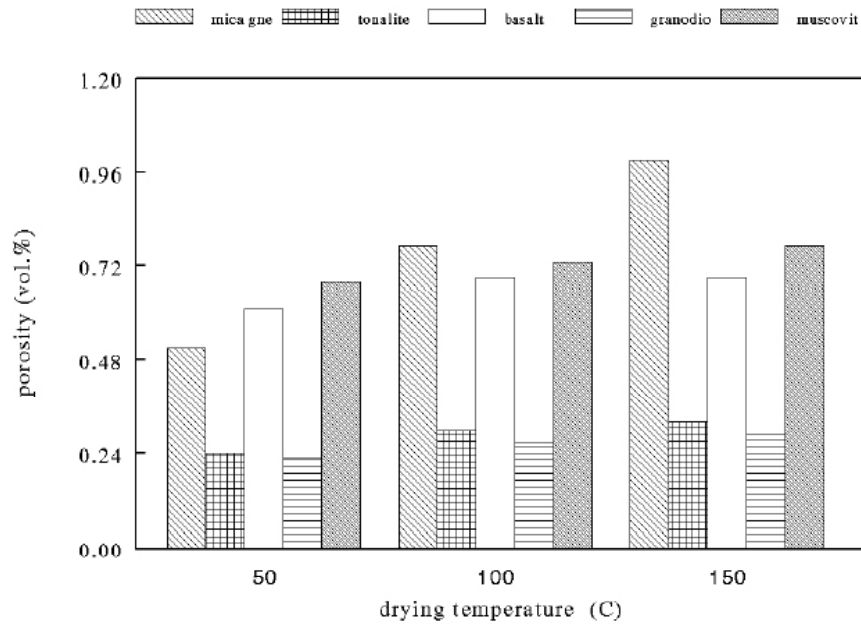
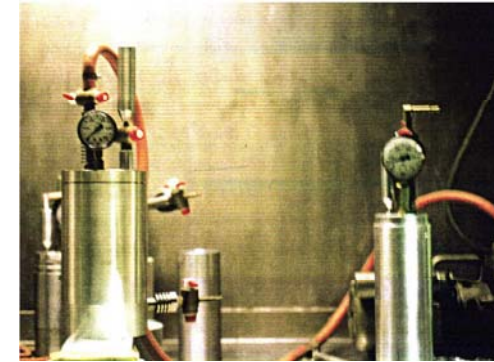
Matériaux cimentaires

- Mortiers, pâtes de ciments dégradées (Sardini et al., 2007, REGC)

Principes de base en trois étapes

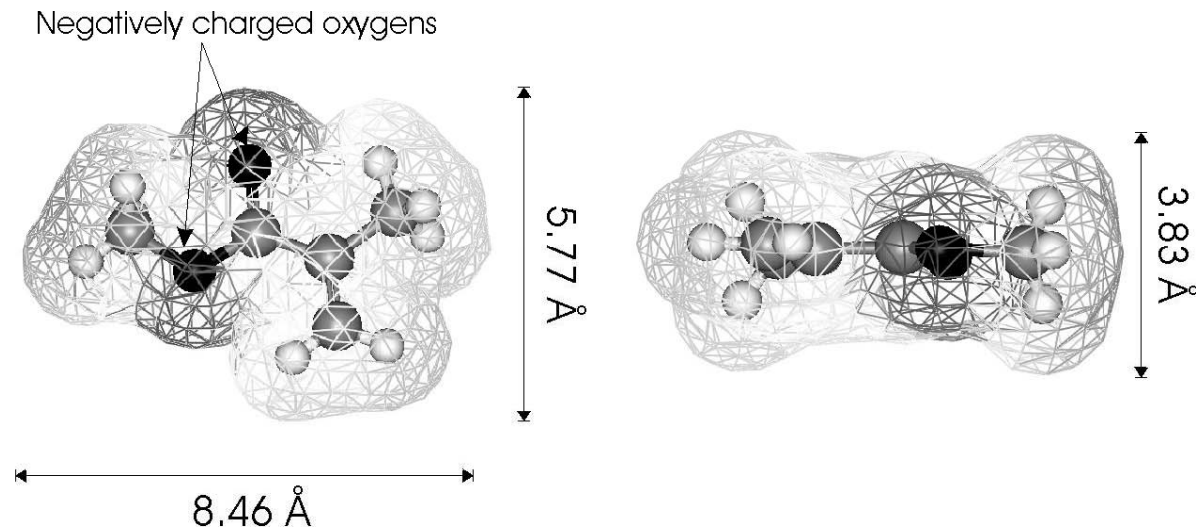
1. Séchage puis saturation de la porosité connectée par une molécule sonde marquée.
2. Exposition sur film autoradiographique d'une tranche de l'échantillon imprégné.
3. Quantification de la porosité par analyse d'image.

Phase de séchage (effets T°C et temps) Estimation empirique



Saturation à l'eau (Siitari-Kauppi, 2002)

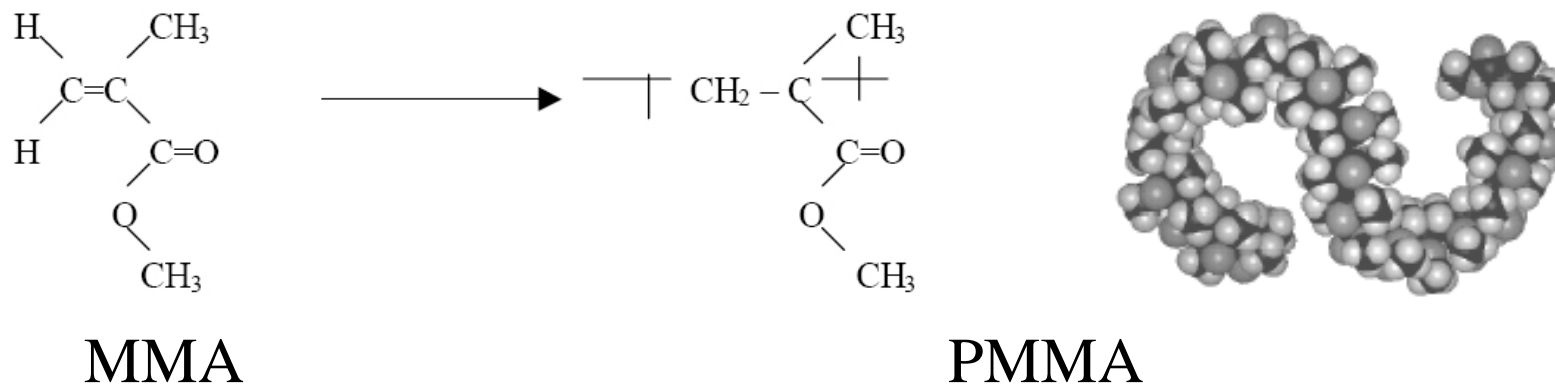
Phase d'imprégnation au ^3H ou ^{14}C -MMA (MéthylMéthAcrylate)



- Faible viscosité dynamique 0.584 mPa.s à 20°C (eau => 1 mPa.s à 20°C).
- Monomère polaire 1.7 Debye (eau => 1.85 Debye) : accès à l'espace interfoliaire des minéraux argileux gonflants.
- Faible taille => imprégnation de toute la porosité.
- Durée de l'imprégnation : empirique

Phase de polymérisation MMA → PMMA

Polymérisation du MMA (radicaux libres)
déclenchée par exposition à une source gamma



- Réchauffement lors de l'exposition → refroidissement nécessaire.
- Contraction en volume de 10 à 20% → endommagements possible, bulles de gaz dans macropores.
- Durée : quelques jours (fonction de la dose).
- Elimination de la thermoluminescence par chauffage.

Sciage au cœur, polissage.

Autoradiographie

Localisation spatiale d'un traceur radioactif

Utilisation classique en biologie (^{14}C) et en géologie (U).

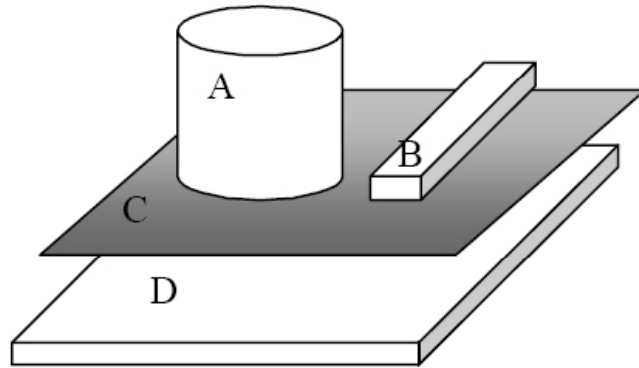
Processus physico/chimiques complexes :

émission radioactive (spectre d'énergie)

interaction particule/matière (loi d'absorption)

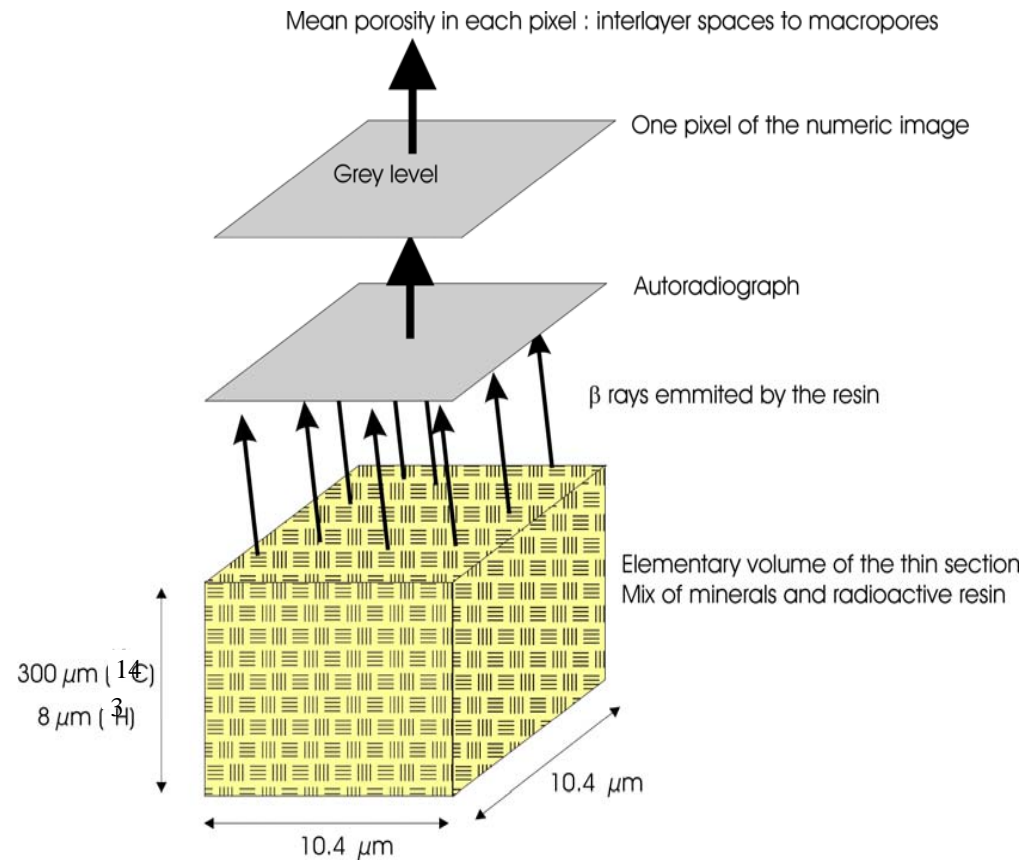
formation de l'image sur le film (réduction chimique AgBr)

Principes de base : étape 2



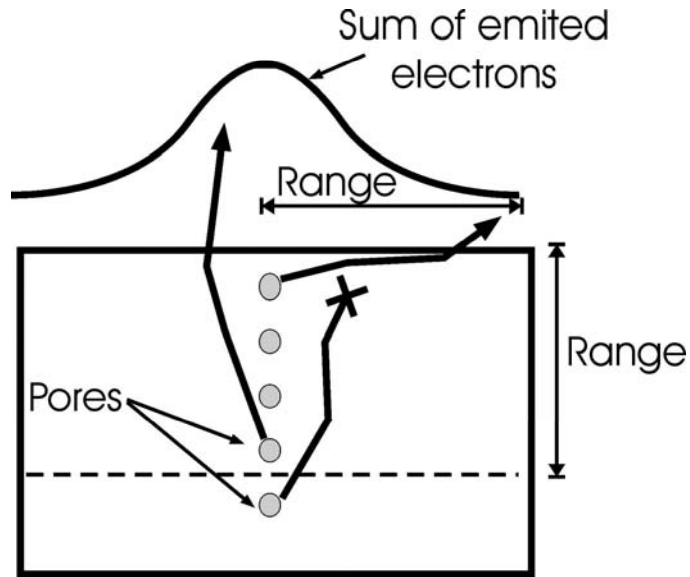
- A : échantillon
- B : standards
- C : feuille de mylar
- D : film autoradiographique

Système autoradiographique



Échelle du volume élémentaire
(résolution du film : 20 μm)

Principes de base : étape 2

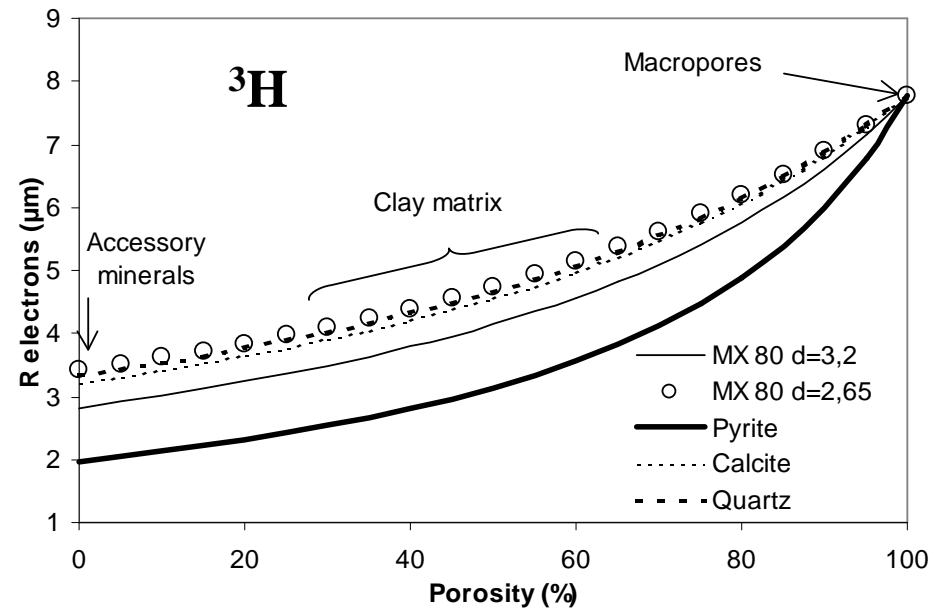
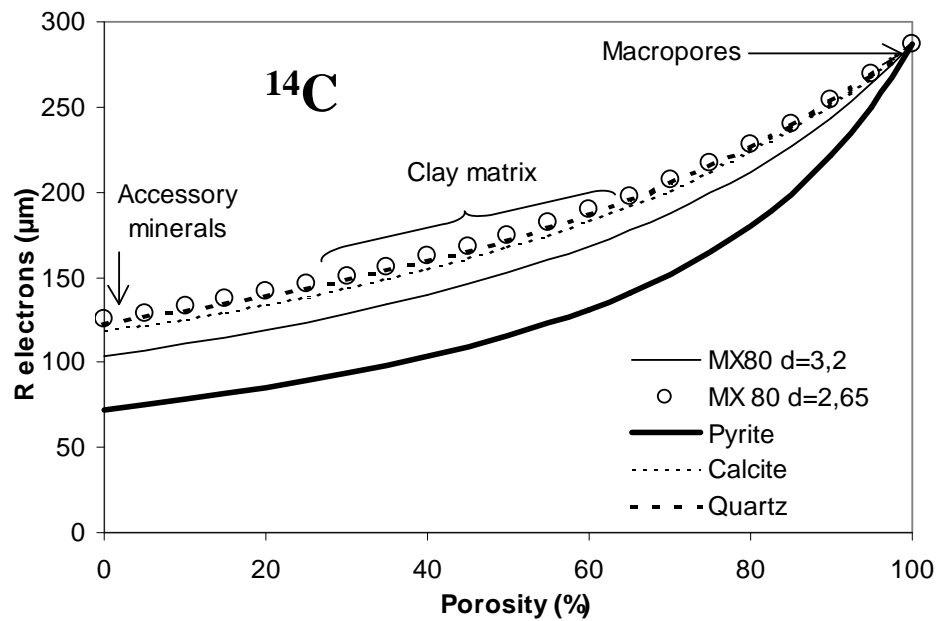


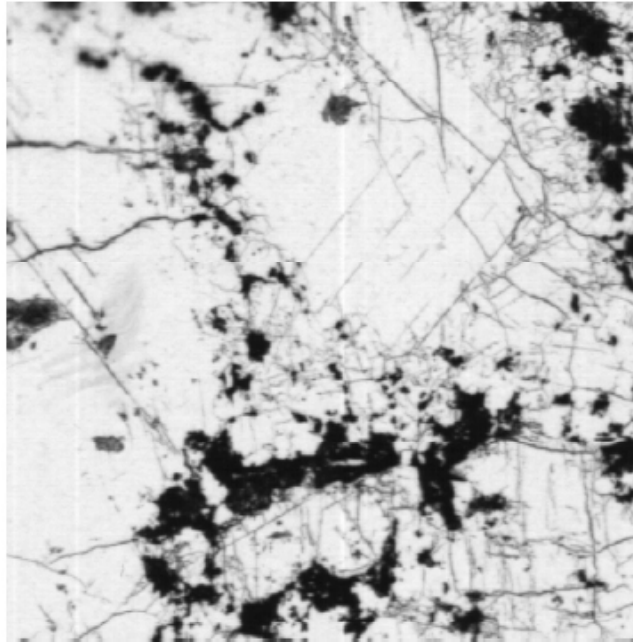
Range Latéral (lié à la résolution spatiale)
 Range Vertical (profondeur analysée)

Calculé par Kanaya - Okayama (1972)

Il dépend de :

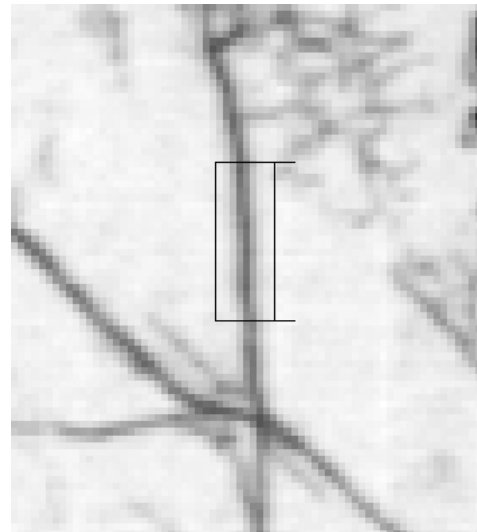
- la chimie des minéraux
- la porosité
- la densité





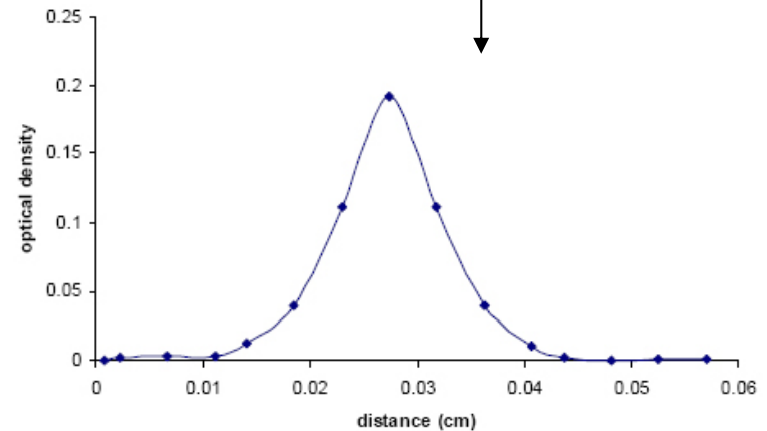
Autoradiographie ^{14}C -PMMA
Rapakivi granite. Largeur 2 cm

Zoom image de gauche
Largeur 3 mm



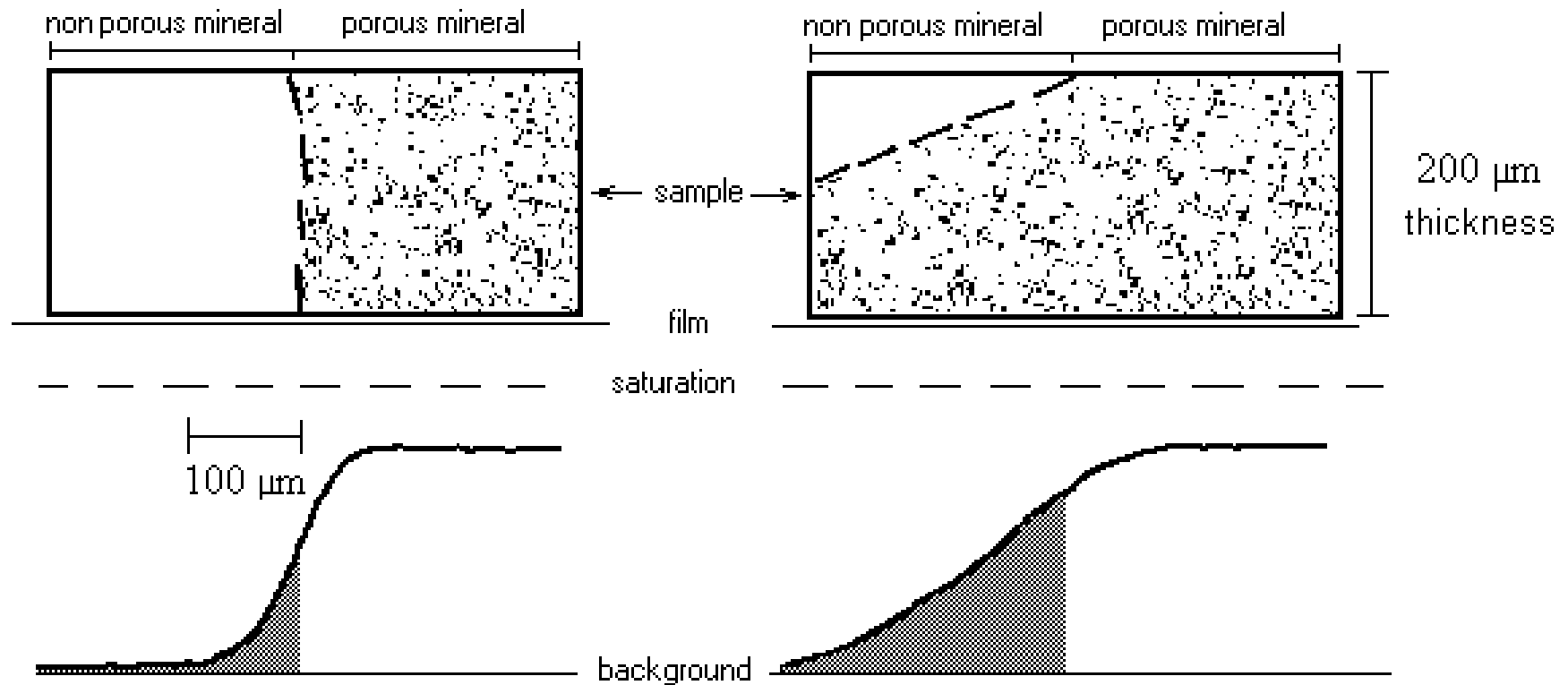
Variation de la densité optique
Largeur 0.6 mm

Ouverture app. de la fissure
déterminée au MEB : $3\ \mu\text{m}$



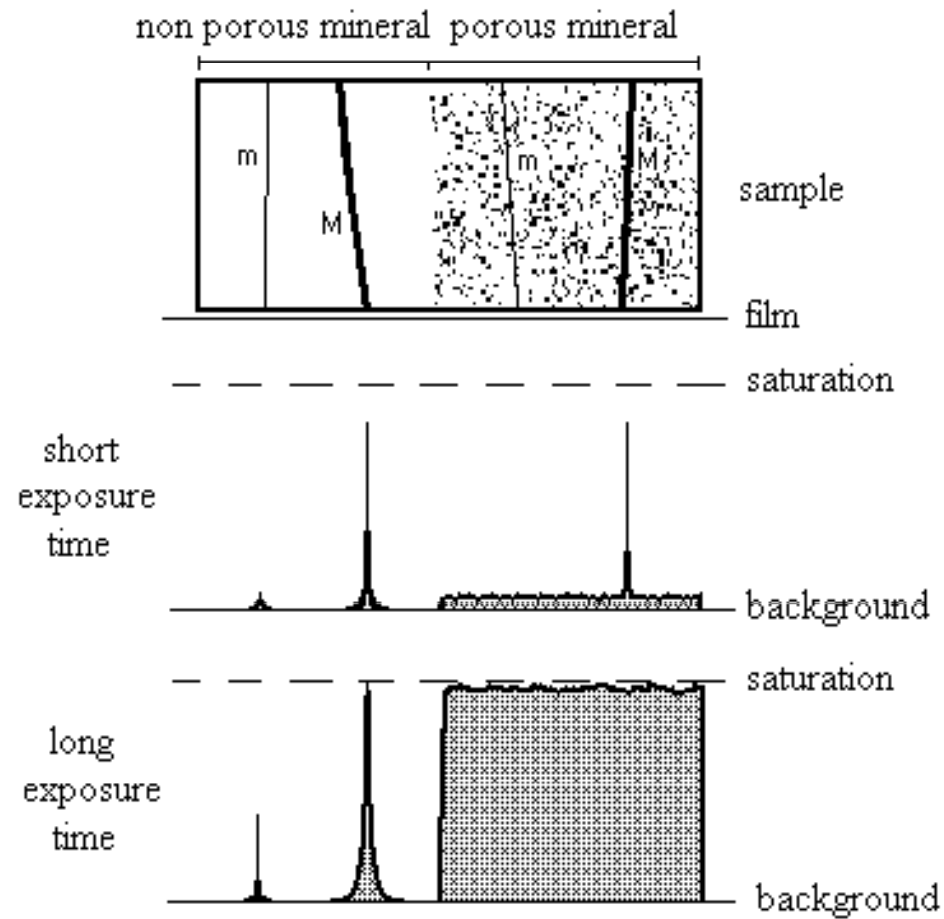
Diffusion sphérique de l'émission Béta,
effet (+) sur la formation de l'image :
détection de microfissures

Principes de base : étape 2



Diffusion sphérique de l'émission Béta,
effet (-) sur la formation de l'image :
artefacts de bord

Principes de base : étape 2c

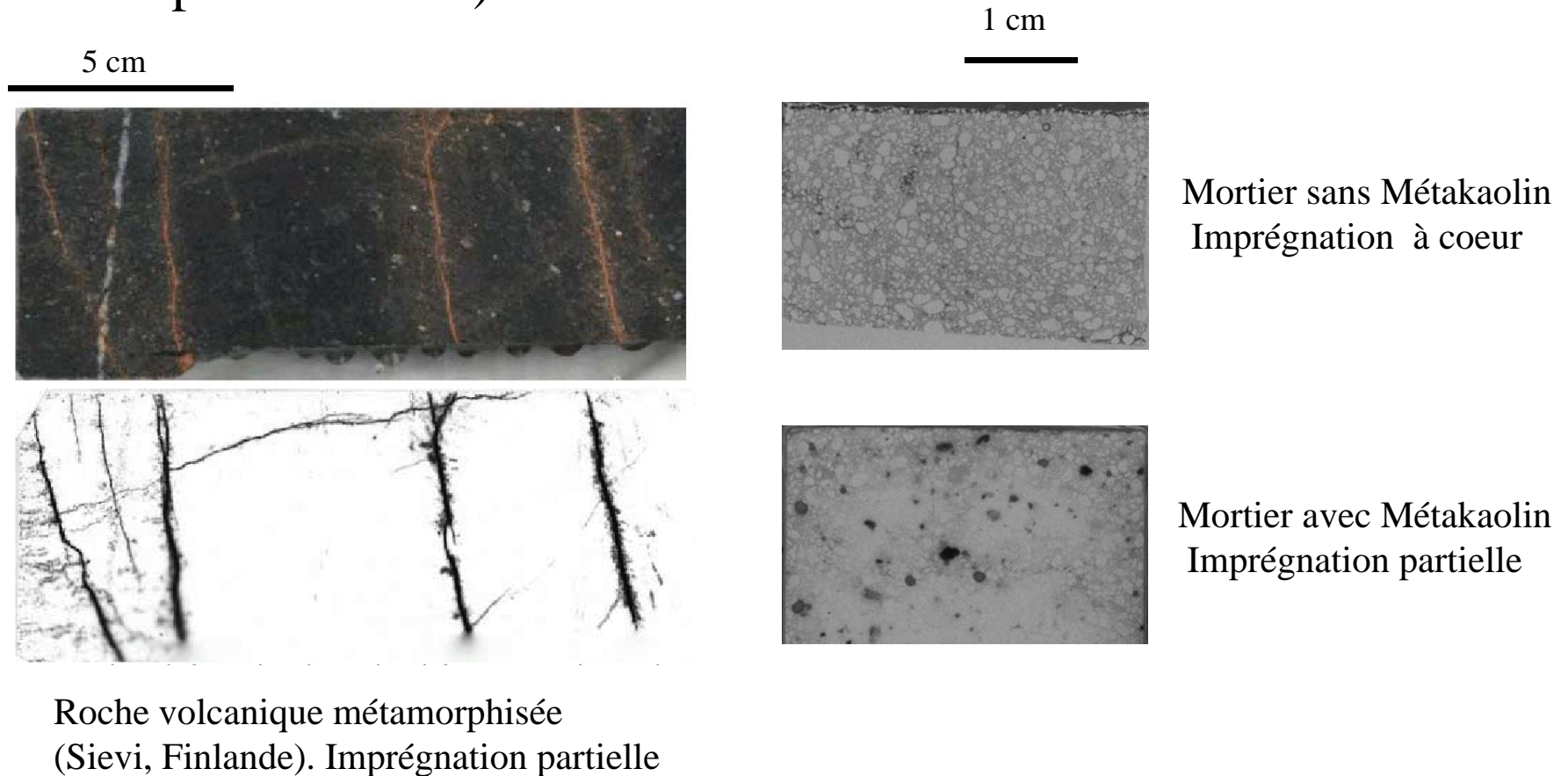


Effet de la saturation du film (linéarité)

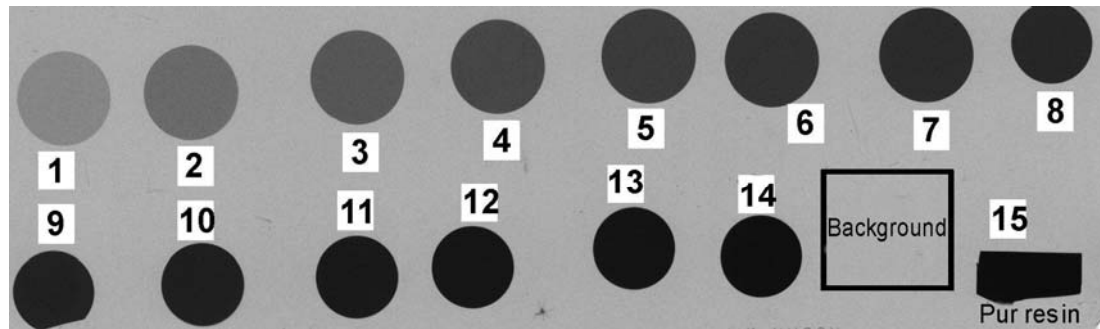
Principes de base : étape 2

Après un sciage à cœur, des zones non imprégnées sont détectés sur l'autoradiographie. Elles peuvent provenir :

- soit d'un séchage incomplet (MMA fortement hydrophobe).
- soit d'un temps d'imprégnation insuffisant (perméabilité faible, même si porosité forte).



Calcul de la porosité : les activités locales



$$D = \log\left(\frac{Ng_0}{Ng}\right)$$

Niveau de gris Background

Niveau de gris d'un pixel

¹⁴ C-PMMA		
Ref	A (μCi/mL)	
	Dilution	Mesure
C1	0,13	0,14
C2	0,26	0,26
C3	0,40	0,41
C4	0,53	0,53
C5	0,66	0,66
C6	0,79	0,81
C7	0,92	0,93
C8	1,05	1,03
C9	1,19	1,19
C10	1,32	1,29
C11	1,45	1,47
C12	1,58	1,62
C13	1,71	1,76
C14	2,11	2,13
C15	2,64	

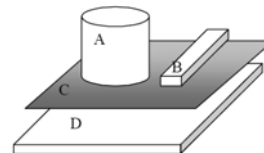
Calcul de la porosité

↓

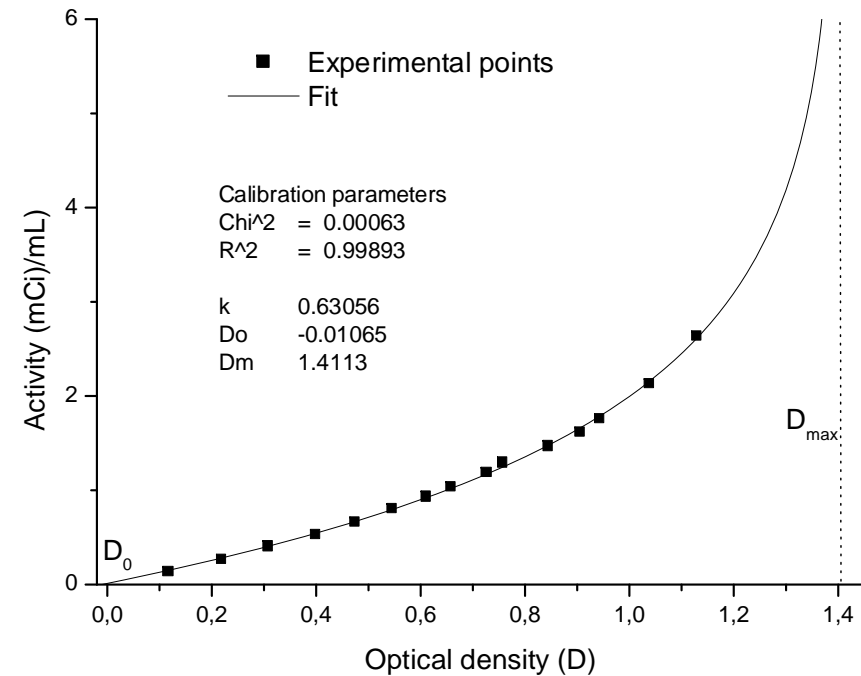
Relation entre l'activité locale et D

↓

Exposition conjointe de sources de calibration



← Activité de la résine pure utilisée lors de l'imprégnation (A_0)



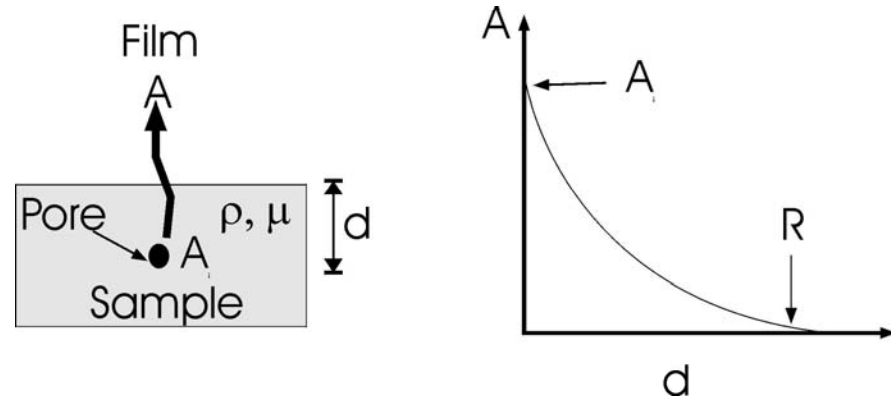
$$A_s = -k^{-1} \ln\left(1 - \frac{(D - D_0)}{D_{\max}}\right) = f(D)$$

Calcul de la porosité : les porosités locales

Absorption des rayons β à travers un échantillon :

$$A = A_i e^{-\mu \rho d}$$

← Profondeur
 ← Densité
 ← Coefficient d'atténuation (fonction de la chimie)



Impossible d'obtenir μ expérimentalement pour chaque mineral

Ces paramètres diffèrent de l'échantillon aux sources de calibration

Calcul de porosité locale :

$$\phi = \frac{A_p \rho_p}{A_s \rho_s} A_0^{-1} f(D) \times 100$$

↓ échantillon
 ↑ Sources de calibration

Hellmuth et al. (1996)

$$\rho_p = \frac{\phi}{100} \rho_r^{sol} + \left(1 - \frac{\phi}{100}\right) \rho_m$$

→ Densité de grain du mineral

Densité du PMMA (1.19 g/cm³)

$$\phi_2 = \frac{\frac{\phi_1}{100}}{1 + \frac{\rho_m}{\rho_r^{sol}} - 1} \times 100$$

Et aussi

$$\phi_1 = \frac{\rho_m}{\rho_r^{sol}} A_0^{-1} f(D) \times 100$$

Hellmuth et al. (1993)

Valide : Hypothèse de dilution (anisotropie d'émission)

Densité standard de la résine

Calcul de la porosité : porosité moyenne, ...

Calcul de Φ_1 pixel par pixel:

- Porosité moyenne
- Histogramme (ou distribution) de porosité
- Profil de porosité

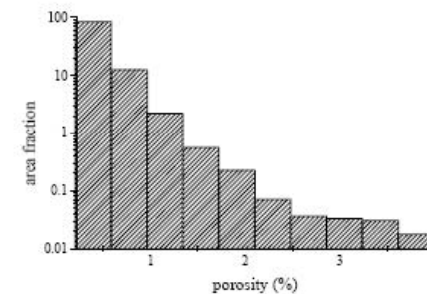
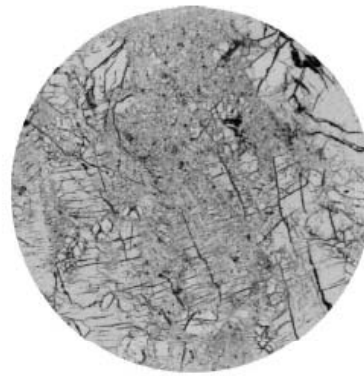
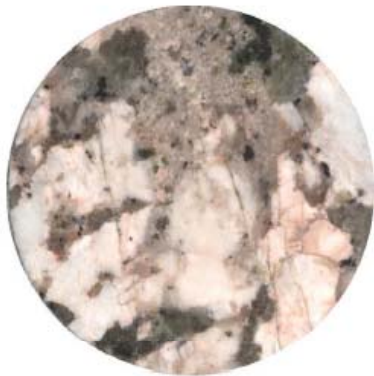


Image de surface autoradiographie distribution de porosité

Granite Rapakivi imprégné au ^{14}C -PMMA, diamètre 4 cm porosité connectée

Moyenne : 0,22% (from Siitari-Kauppi, 2002).

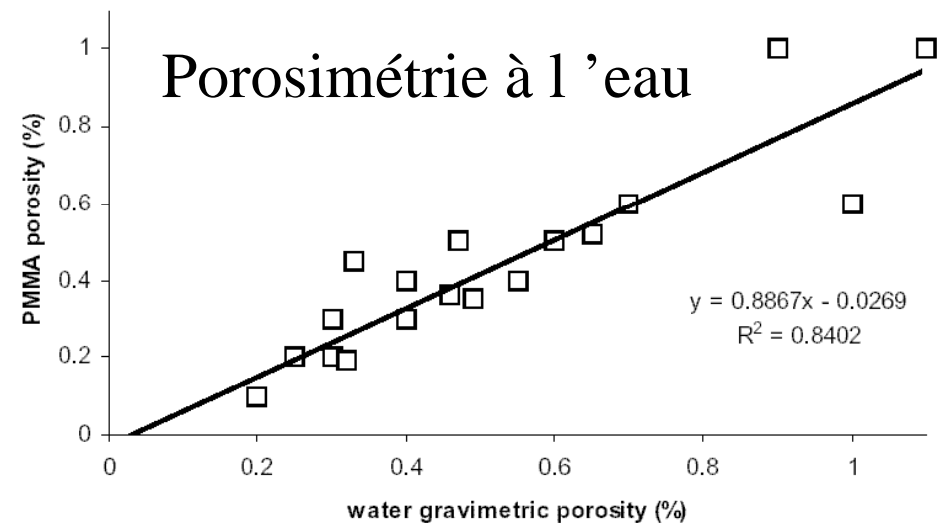
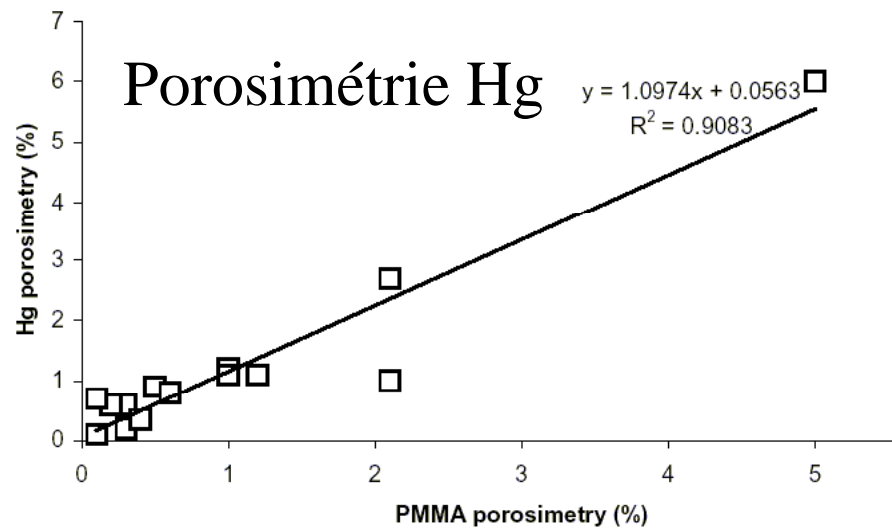
Calcul de la porosité : comparaison avec d'autres techniques

Matériau
Standard
Geltech®

Geltech's silica substrate	water gravimetry porosity (%)	PMMA porosity (%)
-2.5 nm-	43±2*	44±1**
-5 nm-	51±4*	59±2**

*average of three measured samples

**average of three measured autoradiographs of one impregnated sample

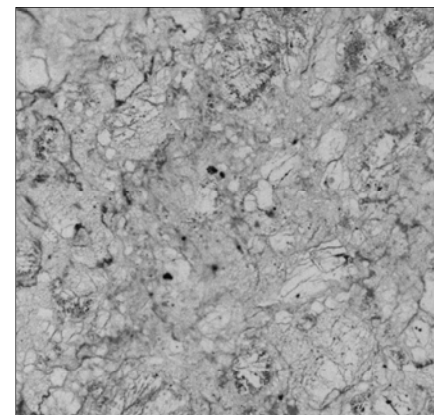
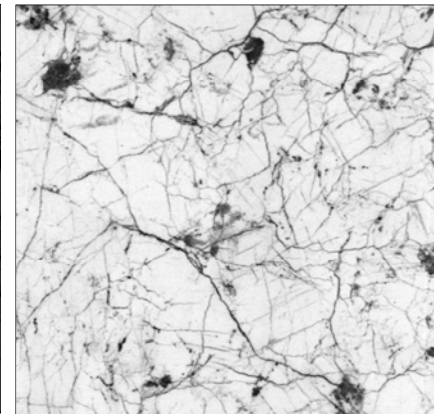
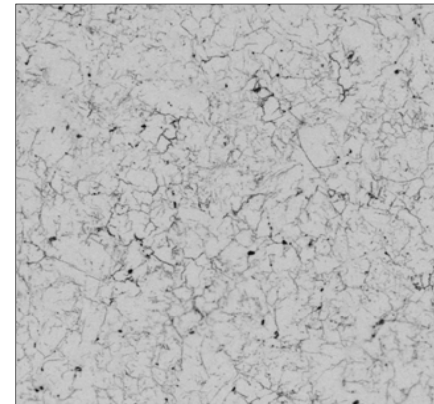
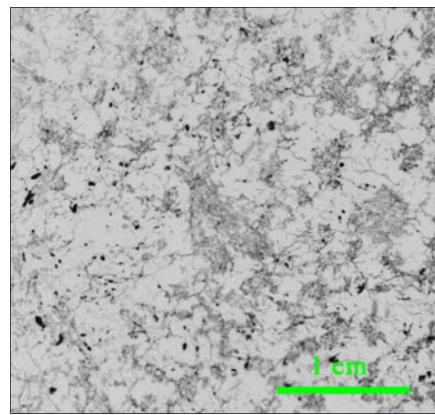
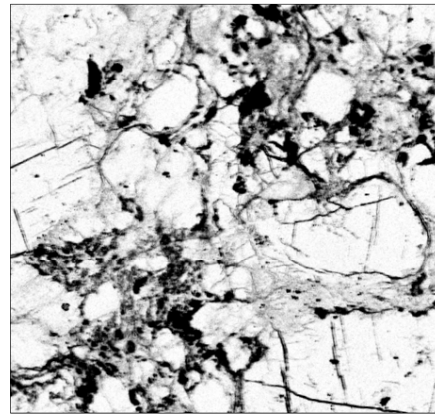
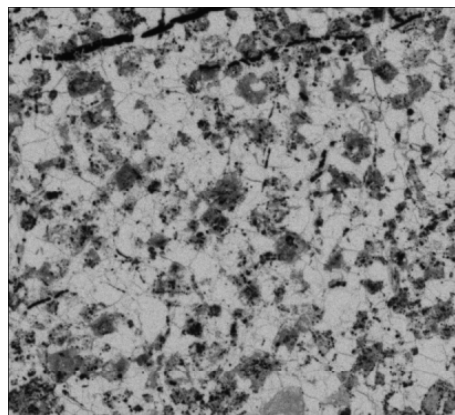


Compilation de données obtenues sur roches cristallines (Siitari-Kauppi, 2002)

Application aux roches granitiques : typologie

Cette méthode permet d'envisager, à l'instar des roches possédant une macroporosité facilement observable (type grès) une typologie de l'espace poral. Exemple des roches cristallines.

		1	1 : Charroux tonalite
	2	3	2 : Kivetty granodiorite
4	5	6	3 : Palmottu granite
			4 : Le Bourneix granite
			5 : Charroux monzodiorite
			6 : Grimsel granodiorite



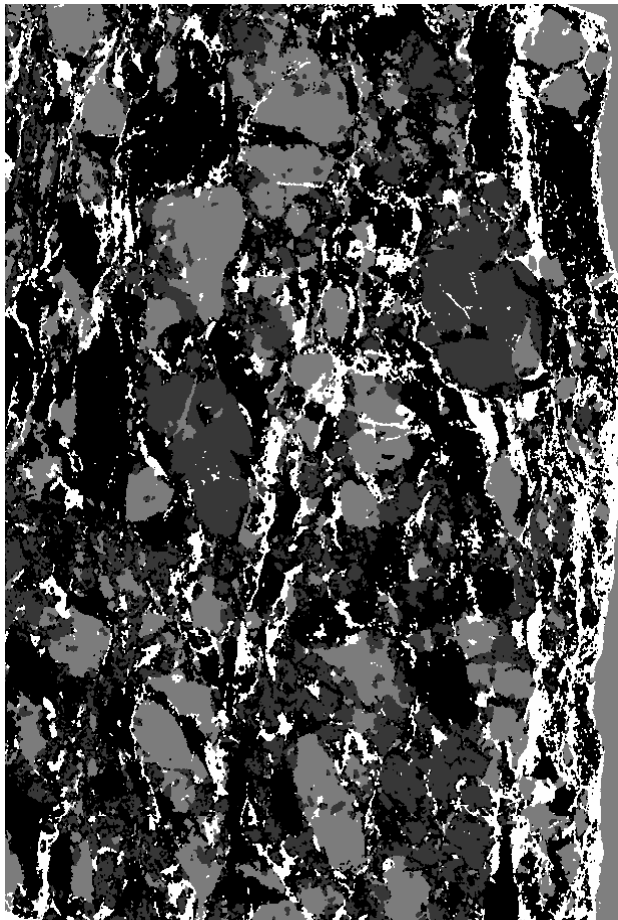
↓ Porous patches + ↓

- Microcracks +

Application aux roches granitiques : porosité des agrégats minéraux

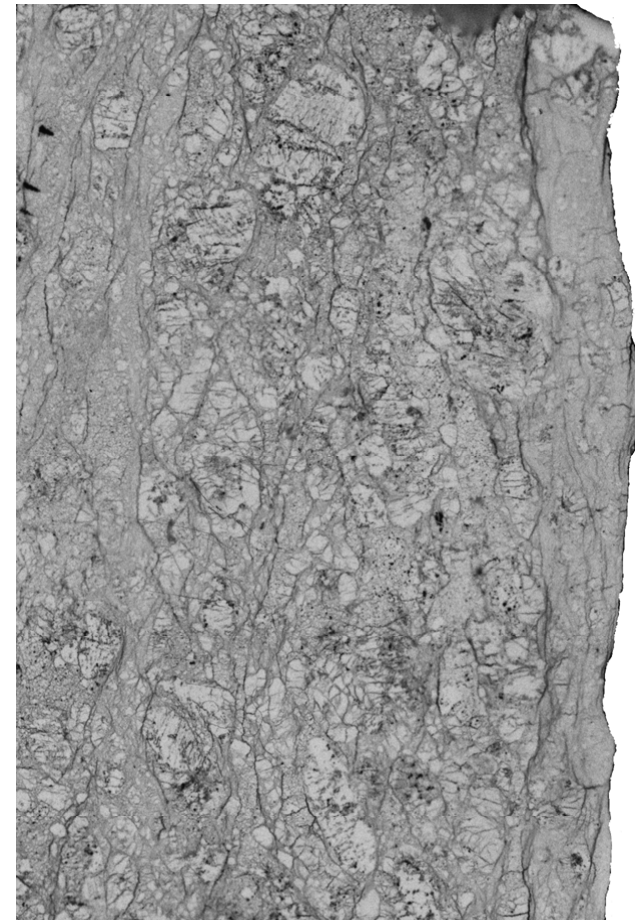
Idée : La superposition de carte de sous ensemble poreux (objet défini au sens pétrographique) et de carte de porosité permet de déterminer la porosité spécifique de ces sous-ensembles

Exemple de la granodiorite de Grimsel (Suisse) : sous-ensemble poreux = minéraux primaires



Carte des minéraux par coloration

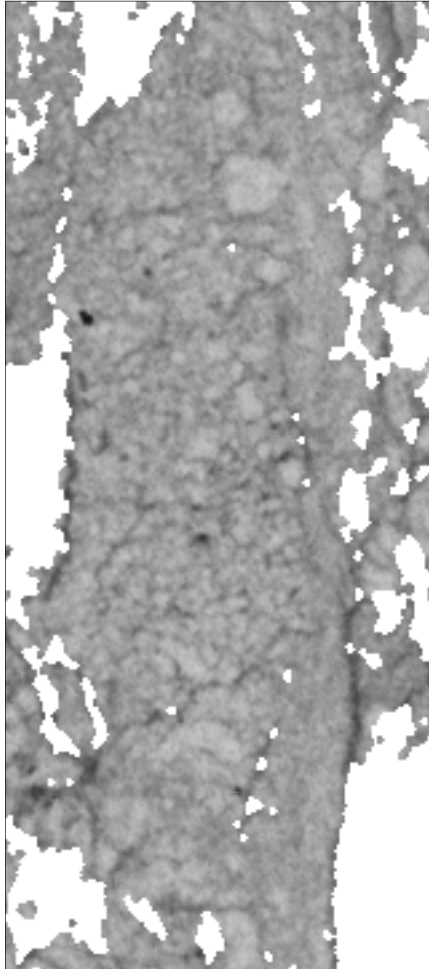
1 cm



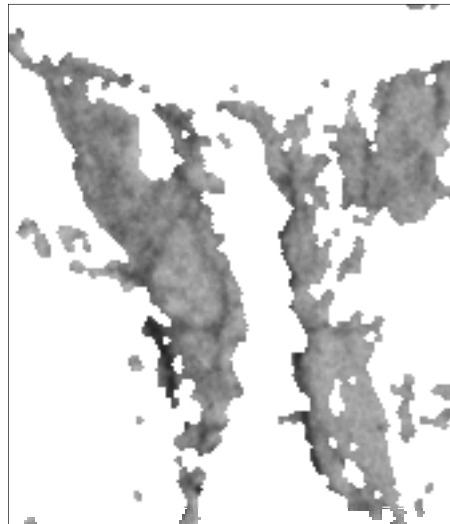
Carte de porosité par méthode ^{14}C -PMMA

Application aux roches granitiques : porosité des agrégats minéraux

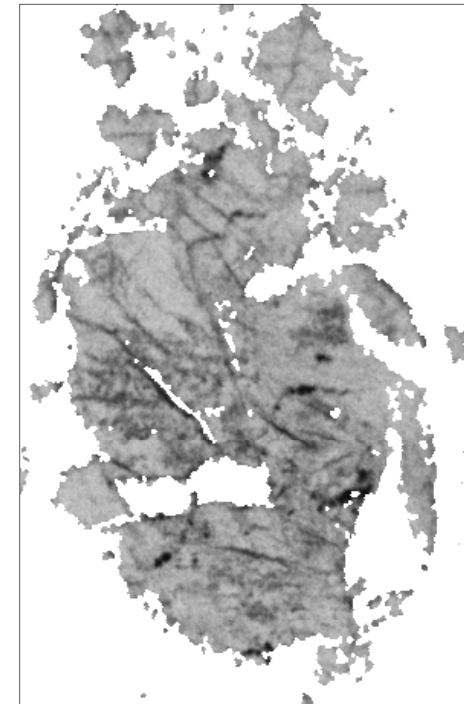
Visualisation des différents sous ensemble poreux (Grimsel granodiorite)



Ruban de quartz
(texture en mosaïque)



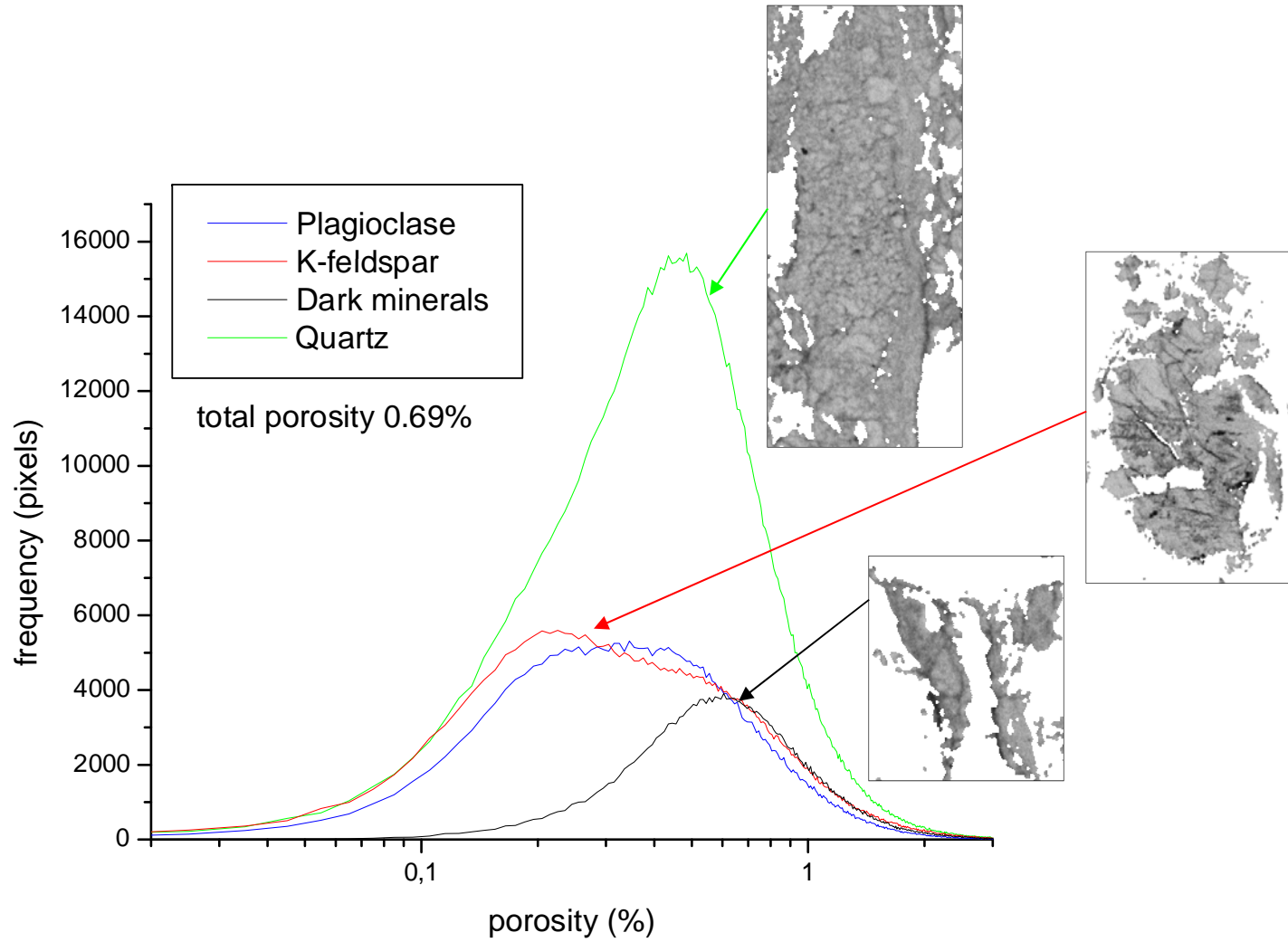
Biotite
(porosité élevée)



Phénocrystal de feldspath potassique
(zones poreuses et non poreuses)

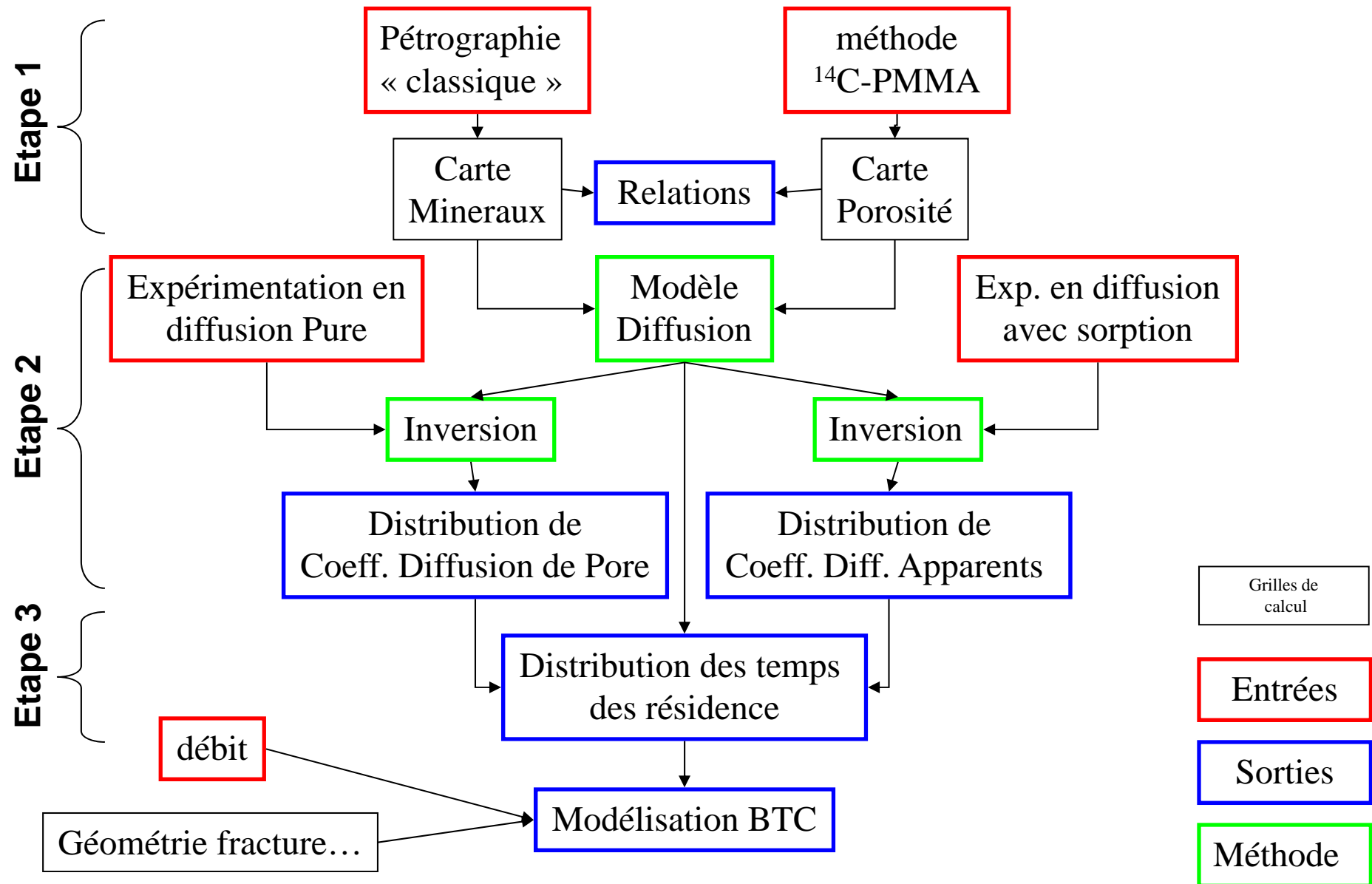
250 μm

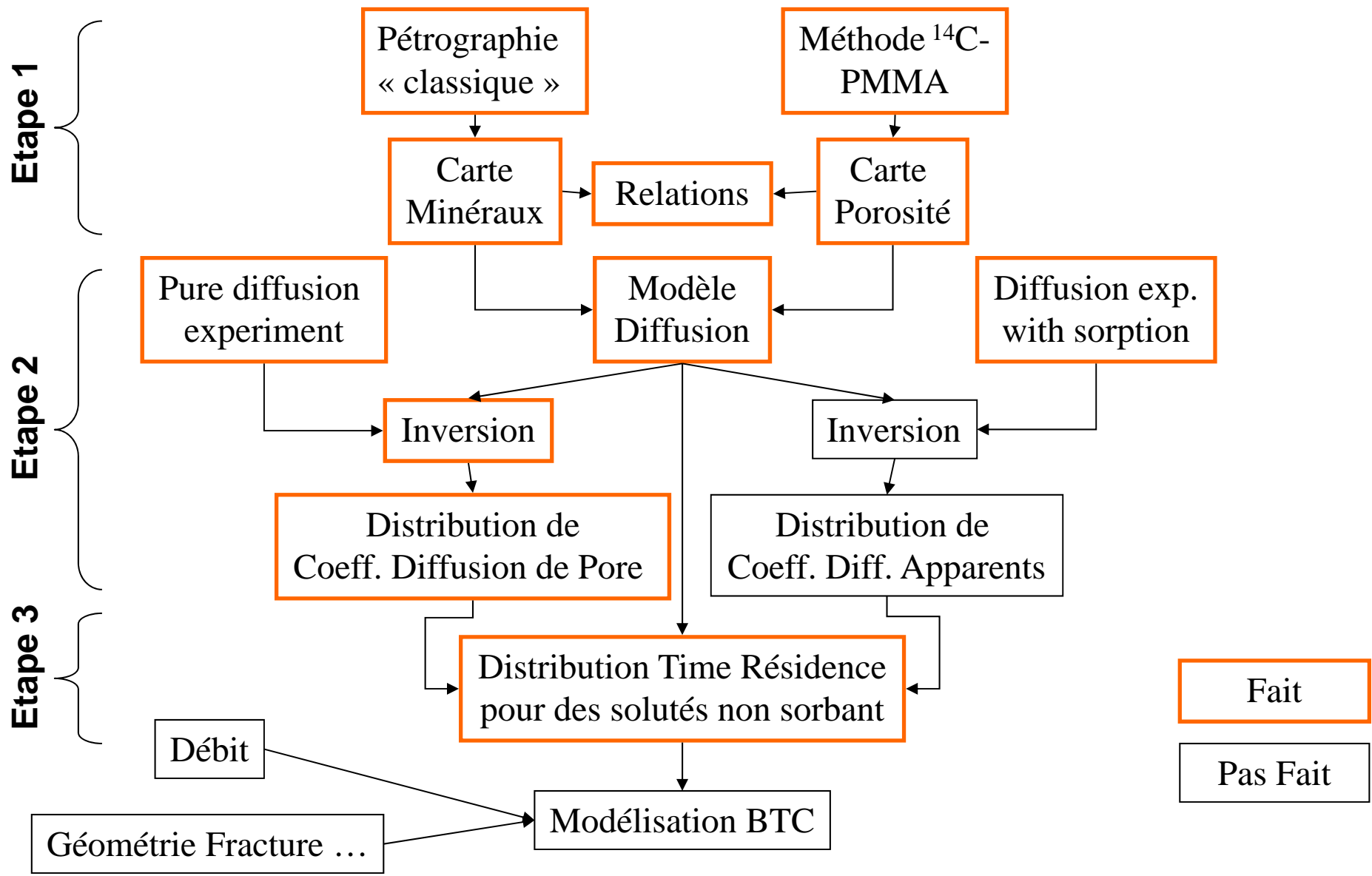
Application aux roches granitiques : porosité des agrégats minéraux



Histogrammes de porosité propre à chaque sous ensemble poreux (Grimsel Granodiorite)

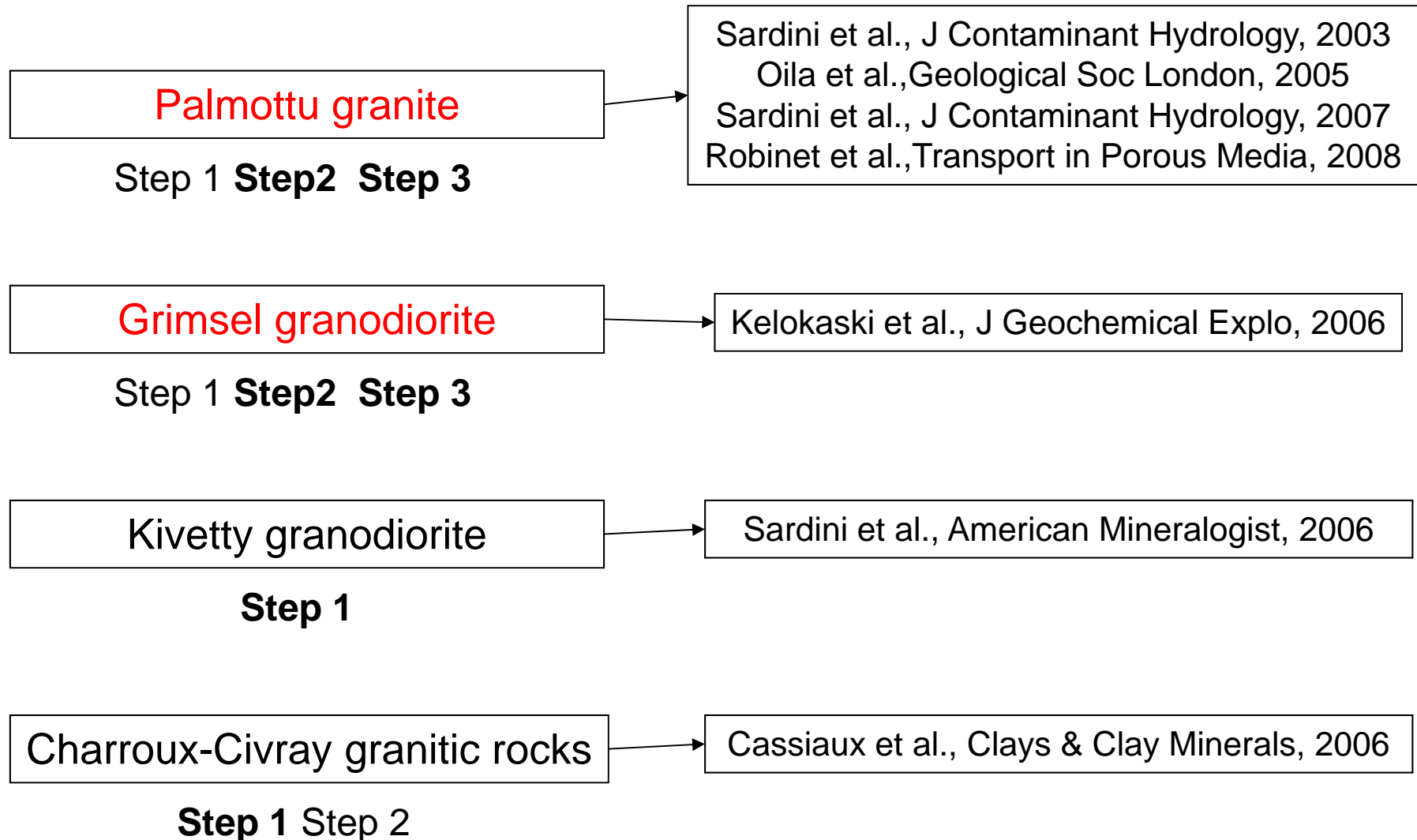
Modélisation de la diffusion





Quels Matériaux?

Papiers Récents

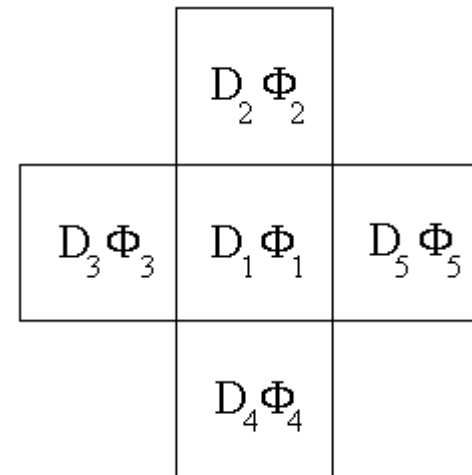


Calcul direct de la diffusion sur images numérisées méthode TDD (Time Domain Diffusion)

Méthode lagrangienne (suivi de particules)

En chaque pixel conducteur :

- porosité Φ connue
- coefficient de diffusion apparent D **inconnu**



Sans interaction avec la matrice $D_{\text{app}} = G \cdot D_w$

Hypothèse locale : $G = f(\Phi, \text{type de pore, minéralogie})$

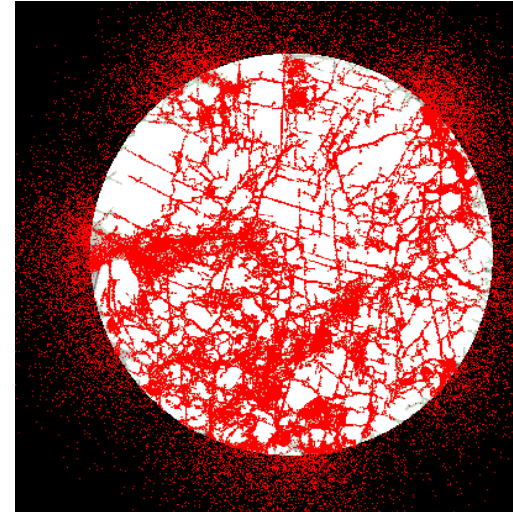
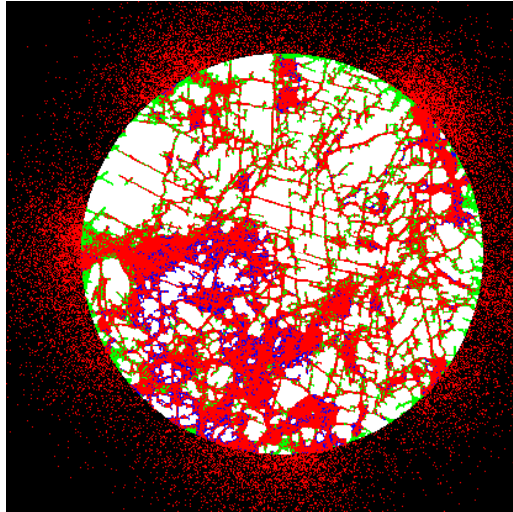
Modélisation de la diffusion

Visualisation d'un calcul direct de diffusion

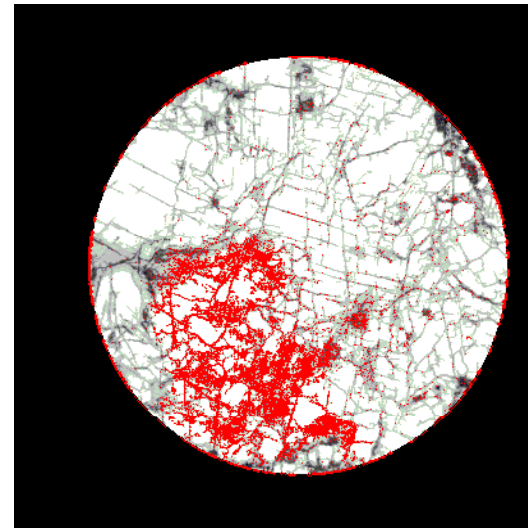
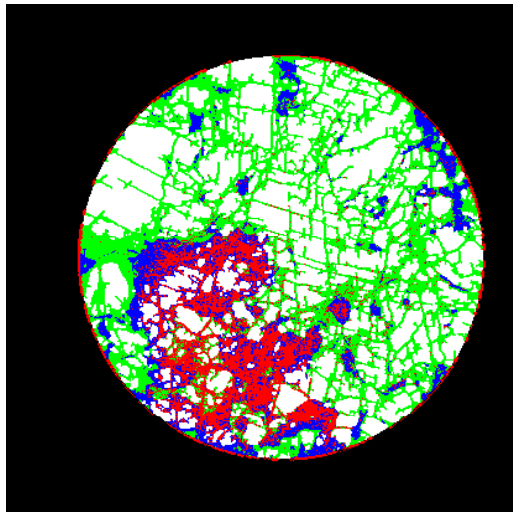
$$d = 125 \mu\text{m}; D_{\text{app}}(\text{fiss}) = 1.10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$$

$$D_{\text{app}}(\text{mx poreux}) = 1.10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$$

$t = 2\text{h}24$



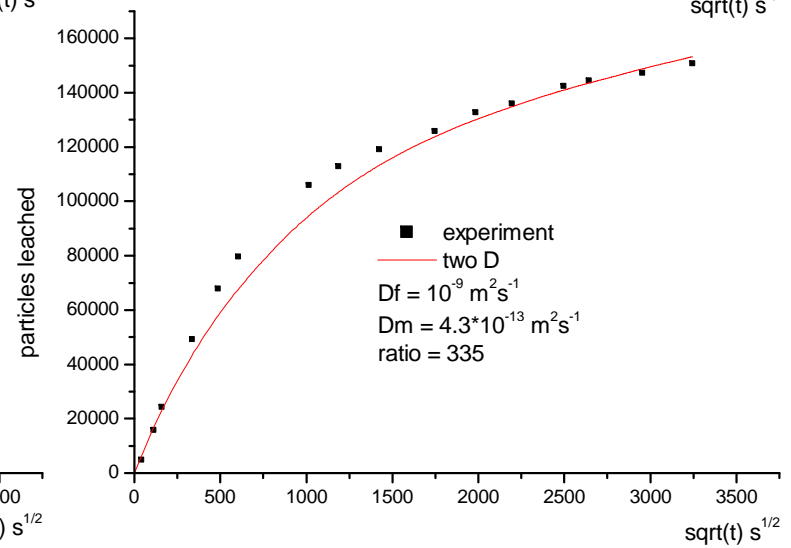
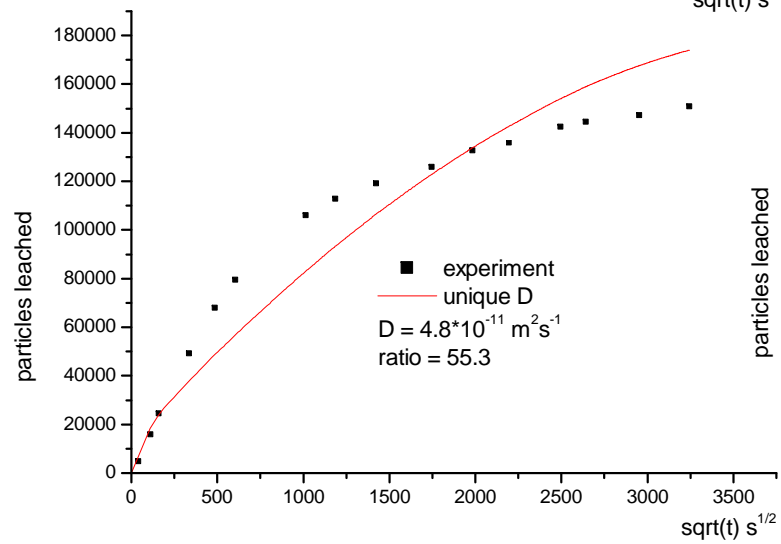
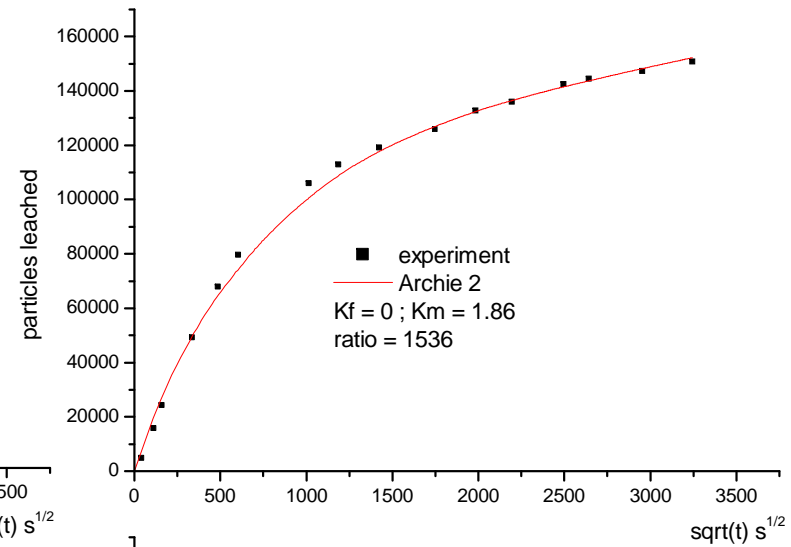
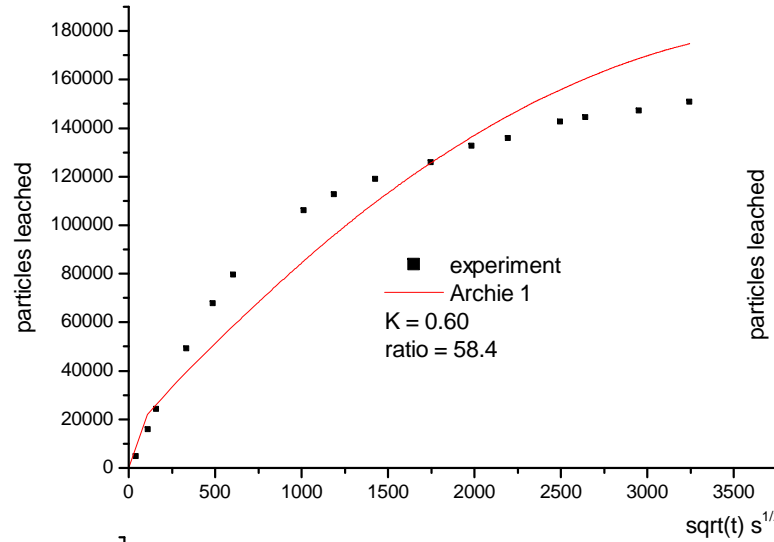
$t = 100\text{j}$



$\varnothing = 3 \text{ cm}$

Modélisation de la diffusion

SLICE 2



Application aux matériaux cimentaires

Premiers tests : Mortiers
« LEPTAB » Séchage 10 j à
100°C impr. ^{14}C -MMA 14 j.

$$52,5 - K = 3 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

$$\Phi_{\text{Hg}} = 12,4\%$$

$$\Phi_{\text{MMA}} = 13,6\%$$

$$32,5+\text{A} - K = 2,5 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

$$\Phi_{\text{Hg}} = 14,7\%$$

$$\Phi_{\text{MMA}} = 19,2\%$$

$$32,5 - K = 3 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

$$\Phi_{\text{Hg}} = 16,2\%$$

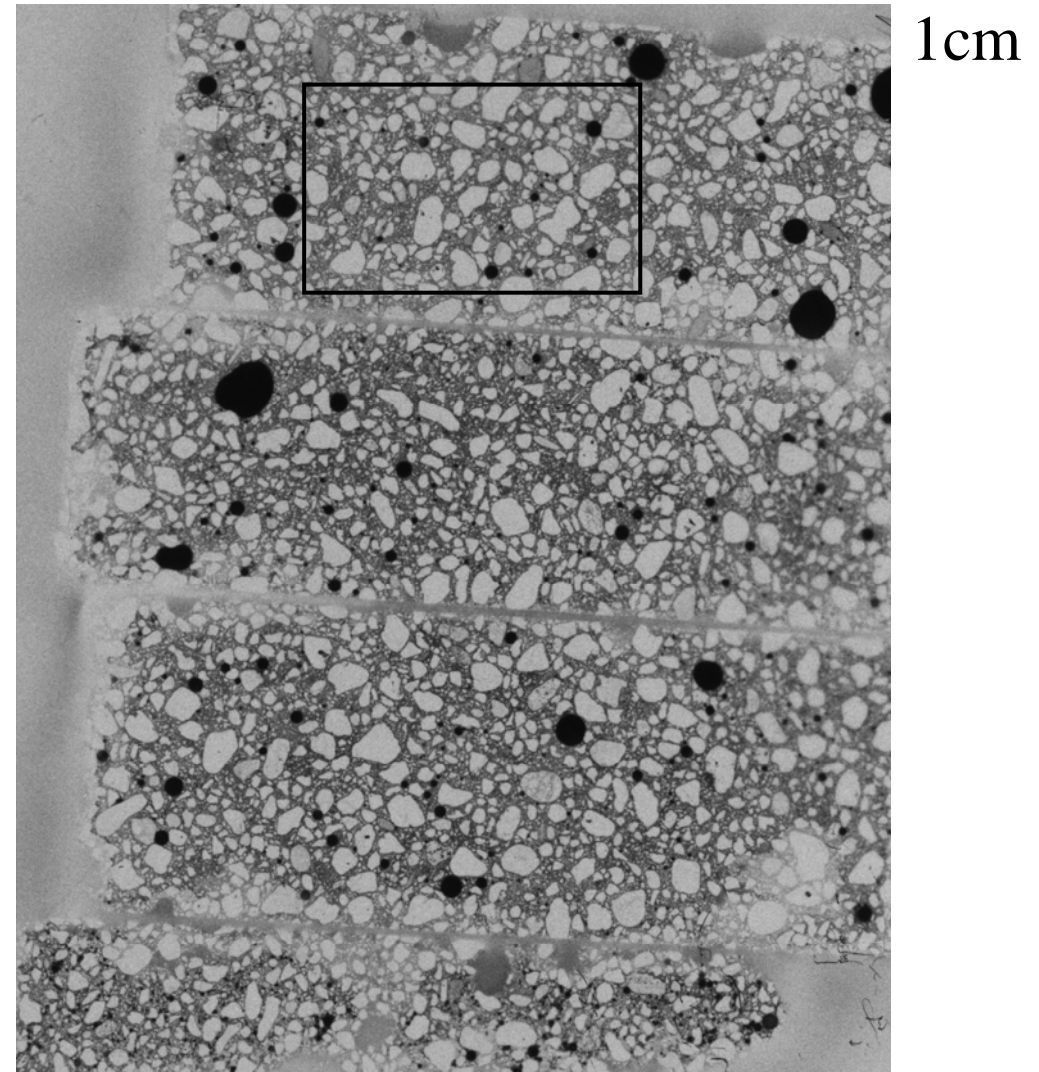
$$\Phi_{\text{MMA}} = 16,5\%$$

$$\text{MultiBat} - K = 9 \times 10^{-18} \text{ m}^2$$

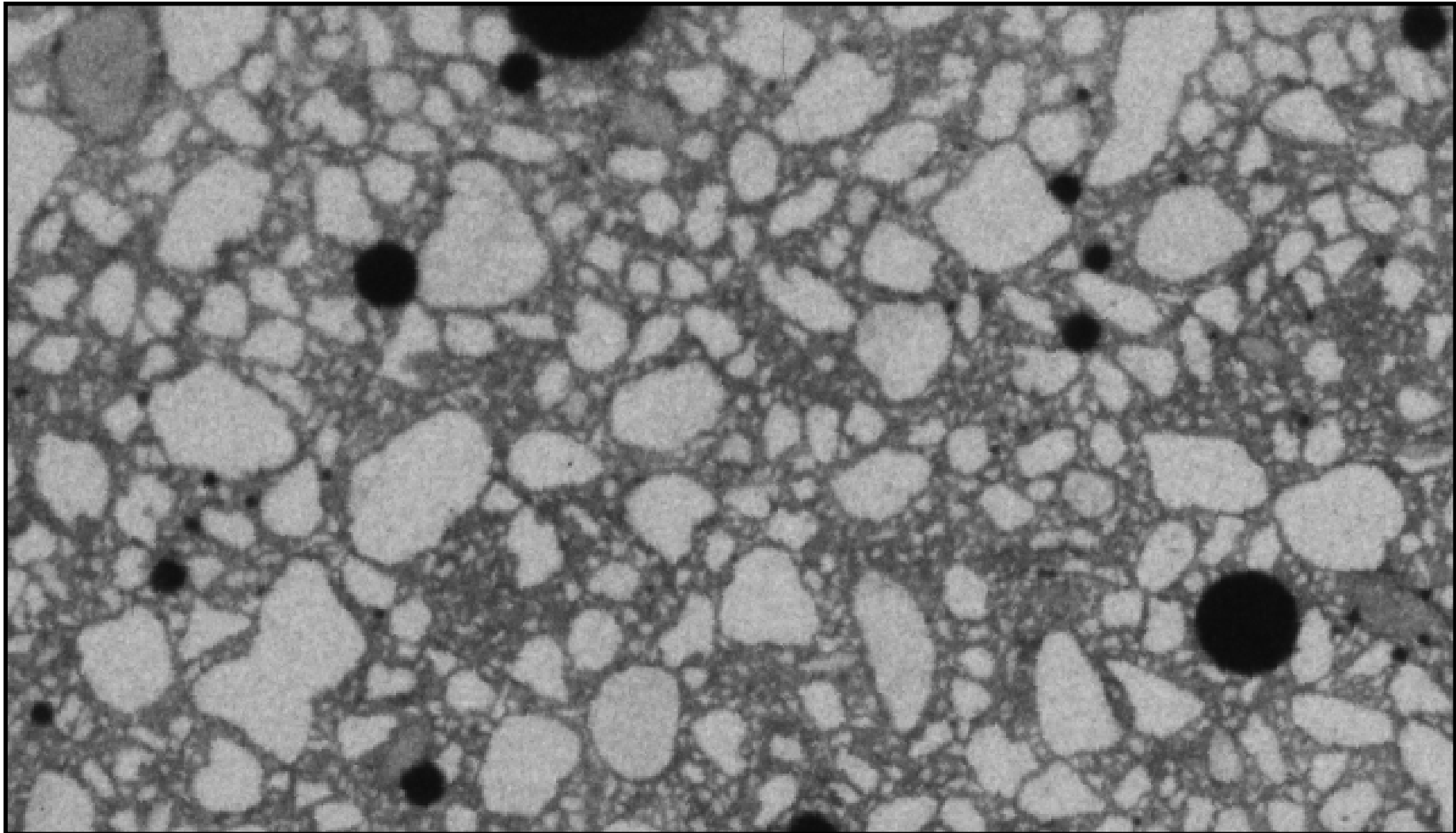
$$\Phi_{\text{Hg}} = 20,3\%$$

$$\Phi_{\text{MMA}} \text{ non mesurée}$$

Pas d'endommagement - Imprégnation au cœur
Out-diffusion partielle du traceur lors de la polymérisation



Mortier 52,5 - Vue détaillée



200 μm

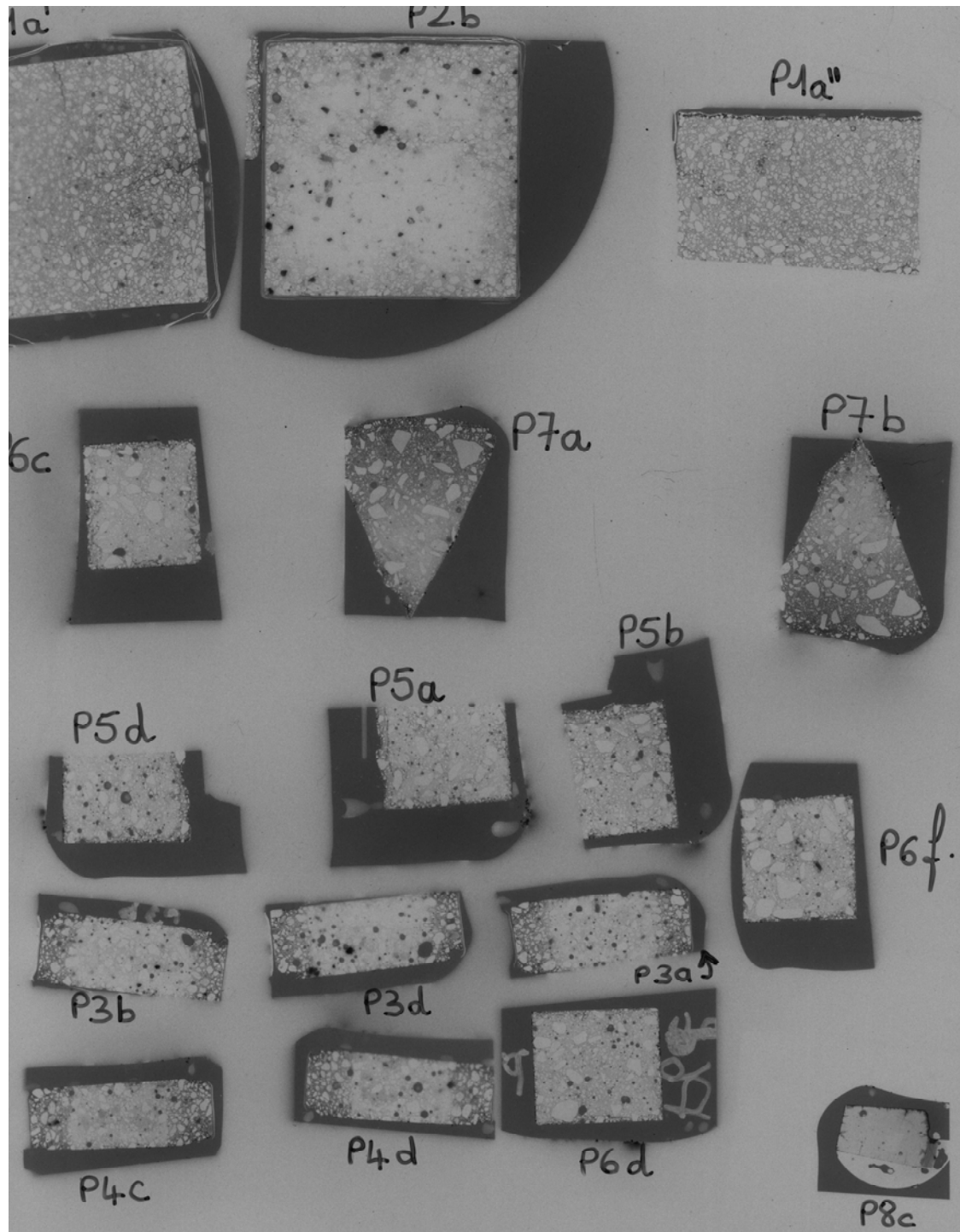
Echantillons INSA

P1-P2 : Mortiers
sans ou avec ajout
de métakaolin →

P8 : Pâte de ciment
Dégradée aux acides
organiques

P5-P6: Mortiers
Ayant subi
l'alcali-réaction →

P3-P4-P7 : Mortiers
dégradés au nitrate
d'ammonium →



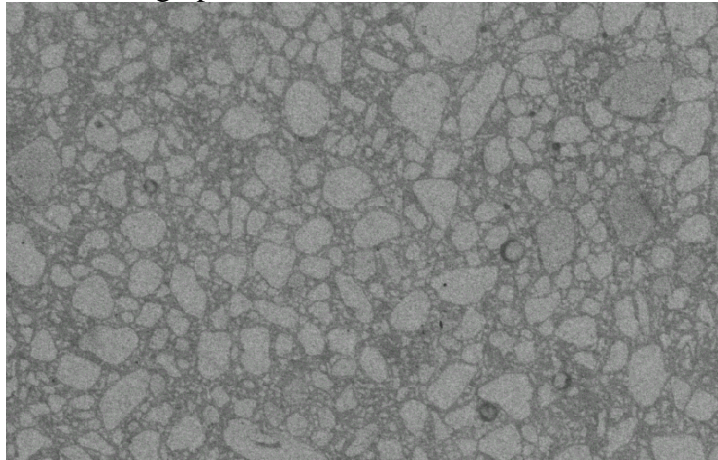
1 cm

**Mortiers « INSA »
Séchage 10 j 100°C
impr. ^3H -MMA 14 j.**

$$\Phi_W = 18,4 \pm 2,1\%$$

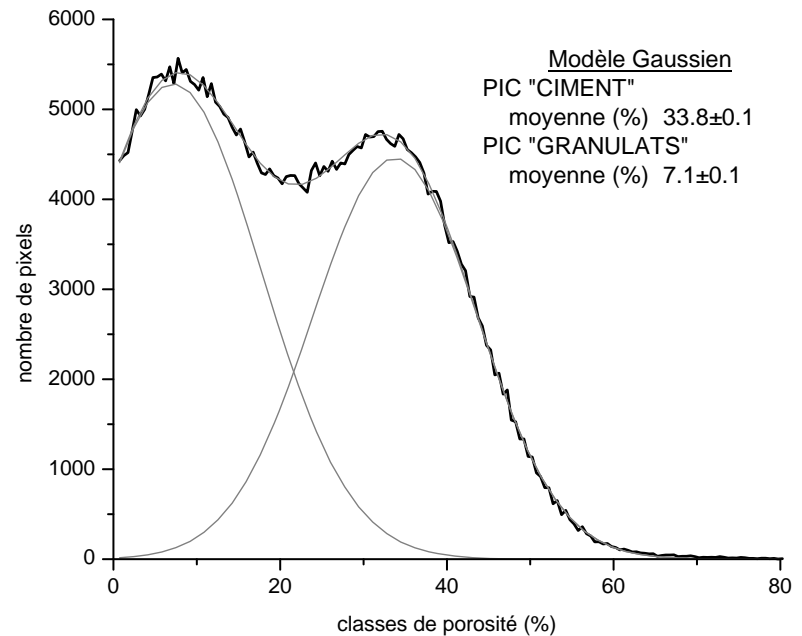
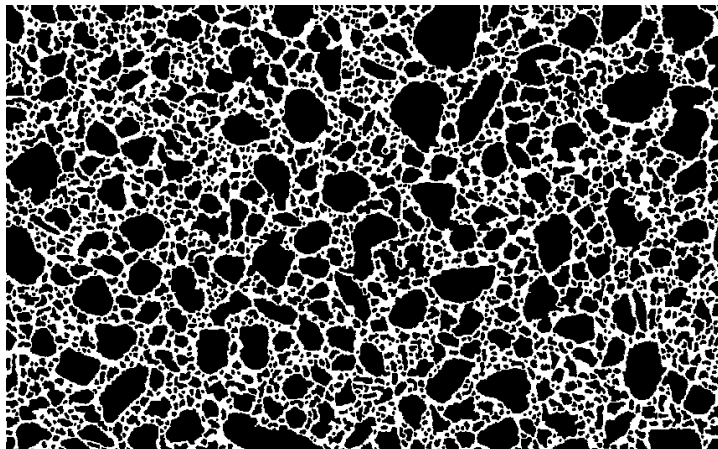
$$\Phi_{\text{MMA}} = 20,4\%$$

Autoradiographie brute



Seuillage des granulats par méthode
des bassins versants (Micromorph™)

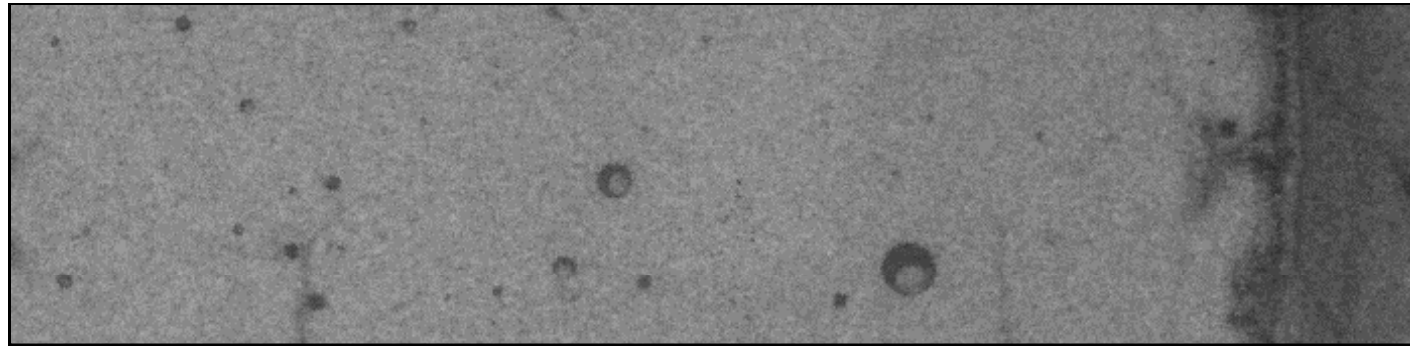
200 μm



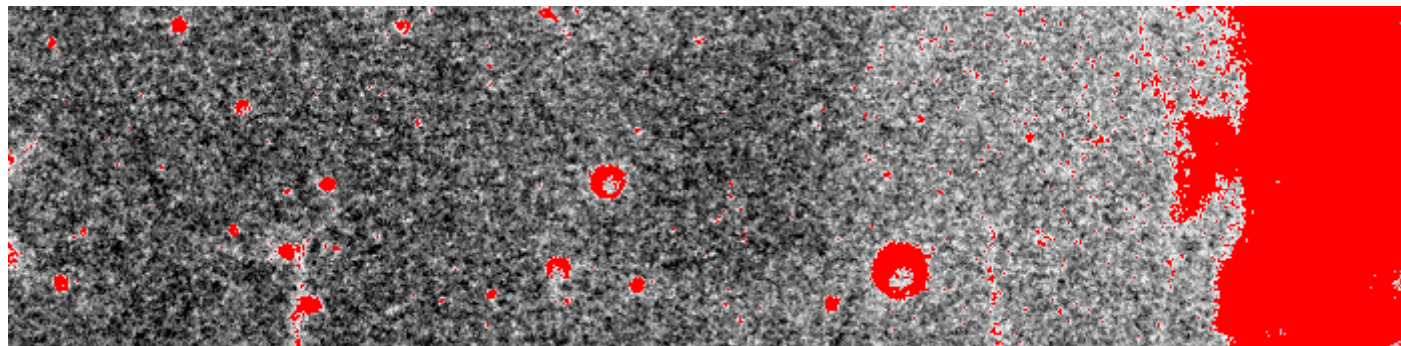
Distribution bimodale de la porosité

Pâte de ciment dégradée aux acides organiques (Bertron, 2004)

Autoradiographie



Carte de porosité



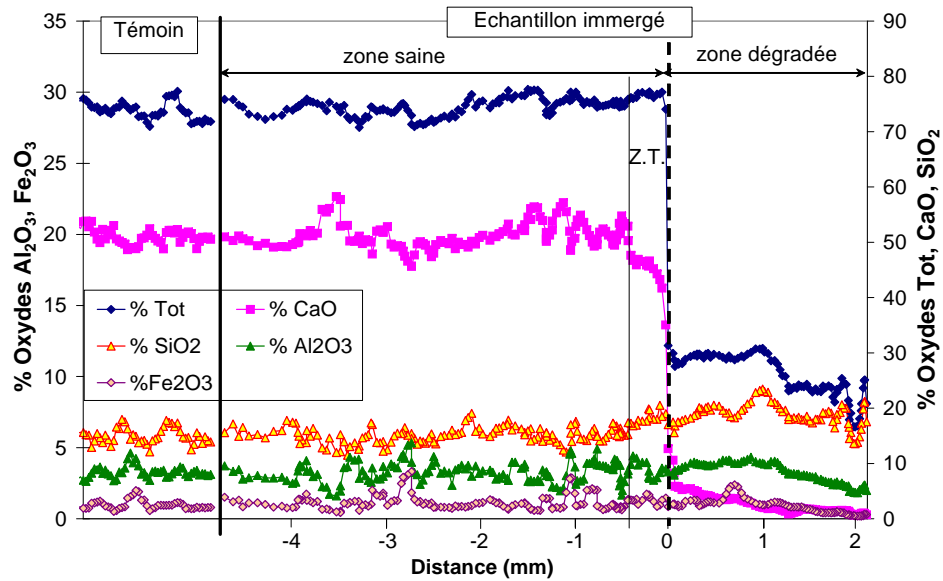
$\Phi = 0\%$



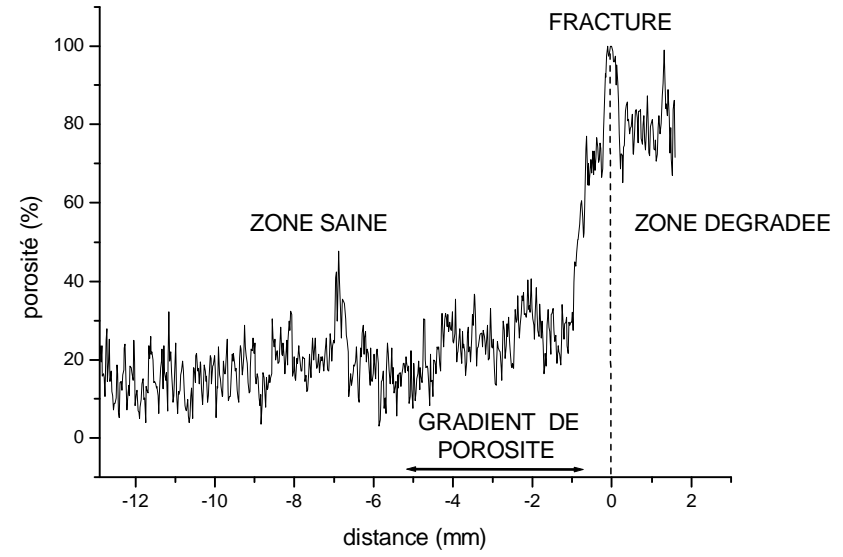
$\Phi = 45\%$

2 mm

Pâtes de ciment dégradées par acides organiques (Bertron, 2004)



Profils microsonde: zone de transition spatialement limitée à ≈ 0.5 mm.



Profil en porosimétrie ³H-MMA: épaisseur de la zone de transition: ≈ 5 mm