HAL
archives-ouvertes.fr

Expérimentation et Modélisation du Transfert d'hydrogène à travers des argiles de centre de stockage de déchets radioactifs

Pierre Boulin

▶ **To cite this version:**

Pierre Boulin. Expérimentation et Modélisation du Transfert d'hydrogène à travers des argiles de centre de stockage de déchets radioactifs. Hydrologie. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2008. Français. <tel-00331826>

HAL Id: tel-00331826

https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00331826

Submitted on 17 Oct 2008

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

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

INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque
/__/__ /__/__/__/__/__/__/__/__/

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'Institut polytechnique de Grenoble
Spécialité : Océan, Atmosphère, Hydrologie

préparée au sein du

***L**aboratoire d'étude des **T**ransferts en **H**ydrologie et **E**nvironnement*
(LTHE, UMR 5564, CNRS-INPG-IRD-UJF)

dans le cadre de l'Ecole Doctorale « Terre, Univers, Environnement »

présentée et soutenue publiquement par
Pierre Boulin
le 2 octobre 2008

« Expérimentation et Modélisation du Transfert d'hydrogène à travers des argiles de centre de stockage de déchets radioactifs »

Directeur de thèse :
Rafael Angulo- Jaramillo

JURY

M. Pierre FORAY,	Prof. I.N.P.G., Grenoble	Président
M. Michel QUINTARD	Dir. de Recherche CNRS, Toulouse	Rapporteur
M. Frédéric SKOCZYLAS	Prof. Ecole Centrale de Lille, Lille	Rapporteur
M. Rafael ANGULO-JARAMILLO	Chargé de Recherche CNRS, Grenoble	Directeur de thèse
M. Philippe BERNE	Ing. de Recherche CEA, Grenoble	Encadrant de thèse
M. Christophe GALLE	Dir. d'unité CEA Saclay, Orsay	Examinateur
M. Jean TALANDIER	Ing. de Recherche ANDRA, Châtenay	Examinateur
M. Jean Francois DAÏAN	Maître de Conférence UJF, Grenoble	Invité

Remerciements

Cette thèse a été financée par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA) qui a pour mission d'étudier la faisabilité d'un stockage profond des déchets radioactifs de Haute Activité et à Vie Longue. Je remercie l'ANDRA pour m'avoir permis de réaliser un travail de recherche sur un sujet aussi intéressant que le transfert de gaz en zone fortement saturée et de m'avoir donné les financements nécessaires au bon déroulement de ce projet de recherche. Je remercie plus particulièrement Mme Martine KLAJMAN pour l'accueil réservé aux thésards lors des journées des doctorants ainsi que Mme Véronique ENSERGUEIX pour la gestion à distance de mes déplacements ainsi que de ma prise intempestive de jours de congés.

Ma thèse a été pilotée au niveau de l'ANDRA par M Jean TALANDIER. Je le remercie pour avoir suivi avec efficacité les différents travaux réalisés au CEA Grenoble. Je le remercie pour l'ensemble des documents qu'il a pu me fournir durant cette thèse et qui se sont révélés être des éléments clés de mon travail. Je le remercie aussi pour les simulations faites dans les dernières semaines de la rédaction.

Elle fut encadrée par un excellent directeur de thèse, Raphaël ANGULO JARAMILLO. Je le remercie de sa présence aux moments les plus importants de ma thèse. Tout d'abord, je tiens à dire que j'ai beaucoup appris de la rigueur scientifique et du travail de recherche auprès de lui. Je le remercie énormément pour tous les moments où l'on se trouvait bloqué, Philippe et moi, sur la rédaction ou sur une présentation, et où un simple coup de fil à Raphaël permettait d'avoir les idées plus claires.

M Michel QUINTARD, directeur de recherche à l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse ainsi que M. Frédéric SKOCZYLAS, professeur à l'Ecole Centrale de Lille, ont accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je tiens à les remercier pour leurs remarques pertinentes qui m'ont été très utiles pour préparer l'oral et la correction de ce rapport de thèse. Je remercie aussi M. Jean Francois DAIAN, M. Pierre FORAY, et M. Christophe GALLE pour avoir accepté de faire partie du jury de thèse et pour avoir rendu le débat aussi intéressant.

Et enfin un grand merci à M. Philippe BERNE pour avoir été mon encadrant au sein du CEA Grenoble. Ce paragraphe lui est consacré. Merci de déprimer à ma place quand je suis triste. Merci de croire que ce que je dis c'est malin alors que je ne suis convaincu qu'à moitié par mes propos. Merci d'avoir cru en moi et non en « Transport Phenomena » sur le coefficient de diffusion. Merci de froncer les sourcils quand je dis des phrases qui, dites ensembles, ne veulent rien dire. Merci d'avoir supporter mes exaspérations et mes déprimes sur le chemin de Lyon. Merci d'avoir corrigé mes innombrables fautes d'orthographe et de me faire croire que c'est moi qui ne me relis pas (même si c'est vrai je me relis pas mais bon ça me permet de me mentir à moi-même ☺). Merci de s'être intéressé à ce que je disais et à mes manips alors que je me sentais abandonné. Merci d'avoir soulevé tous les petits trucs qui sont un peu bancals scientifiquement et dont ma seule réponse est «il faut juste y croire très fort». Quelque part la science ne serait-elle pas une nouvelle religion ? Merci d'y avoir tout simplement cru. Merci pour toutes les alertes e-mail de science direct sur des articles que je n'ai pas pris la peine d'imprimer. Merci d'avoir été à mes côtés lors de l'utilisation d'hydrogène pour pas que je meurs seul en cas d'explosion (même si je suis sûr qu'une explosion aurait aussi tué David et Daniel). Merci tout simplement d'avoir été là. « J'aimerais

tant pouvoir lui rendre un jour toute l'aide qu'il m'a offerte ». Sinon merci à M Georges BAUDOING pour avoir monté le sujet de thèse.

Un grand nombre de personnes, même si je n'ai pu discuter avec elles directement, ont été très importantes dans cette formation par la recherche. Ce paragraphe leur est consacré. Je tiens à remercier Anonymous Rewiever 1 pour ses nombreuse remarques intéressantes sur mon premier article et dont je partage l'essentiel de ses avis. Je remercie moins Anonymous Rewiever 2. Je remercie M. STUCKI qui m'a montré que je ne savais pas écrire des abstracts et m'avoir enseigné le motto : what/why/how/results. Concernant les articles les plus intéressants et les plus formateurs, je remercie Klinkenberg (1941) pour vous savez quoi, Van Genuchten (1980) pour m'avoir montré qu'on peut être fainéant en math mais quand même être reconnu mondialement, Whitaker (1986) pour réussir à faire passer des messages clairs à partir d'équations qui font peur, Homand et al. (2004) pour m'avoir montré qu'on pouvait faire compliqué à partir de choses simples, Horseman et Harrington parce qu'ils sont trop forts, Thorstenson et Pollock (1989) qui font partie de mes premiers émois en littérature scientifique et pour finir Ambusso et al. (1996) qui est un exemple pour tous ceux qui veulent écrire un article sur une expérience à 1 million d'euros utilisant rayon X, un four à plus de 100°C, quatre mille paramètres, tout en restant compréhensible pour le commun des mortels.

J'ai eu l'opportunité de faire ma thèse au sein du laboratoire L2T (Laboratoire de Technologie des Traceurs) du CEA Grenoble. Mes premiers remerciements vont d'abord au directeur Francois TARDIF pour avoir accepté de m'accueillir au sein de son unité et d'avoir mis les moyens nécessaires au bon déroulement de ma thèse. Je tiens à remercier Stéphanie SZENKNECT qui, à défaut de ne pouvoir épiloguer autant qu'un certain Guillaume, est un modèle pour moi, qui allie maîtrise, professionnalisme et yoga. Olivier PONCELET est aussi un modèle pour moi, salaire, nombre de brevets, expérience, à un ou deux enfants près. Je remercie tout l'équipe d'hydrogéologie du L2T pour leur expertise et toutes leurs expériences des plus intéressantes, Véronique BARTHES même si je n'ai jamais pu aller dans sa piscine, Sylvie MOTELLIER même si je n'ai pas toujours laissé le labo de chimie si propre que ça, Sakina YAHIAOUI merci pour ta bonne humeur et gros bisous à tes enfants. Je remercie aussi Daniel GETTO pour m'avoir accepté comme déménageur sur la mission d'Annecy où j'ai pu enfin faire du terrain, et Patrick BURGHOFFER pour m'avoir passé plein de matos au M27. Je tiens aussi à remercier toute l'équipe nanotechnologie. Tout d'abord, les premiers que j'ai pu rencontrer, Florence ROUILLON, Olivier RACCURT et RENARD qui ont pu être de bon conseils et je les remercie de leur accueil. Je remercie Arnaud GUIOT pour sa bonne humeur et son dynamisme, Luana GOLANSKI pour sa gentillesse, Yves SICARD pour son portail Nan☺smile. Pour finir Je tiens à remercier mon équipe. Je ne sais pas vraiment comment la qualifier, « barrière pour NTE » ou « Transfert » on va juste se contenter d'un « équipe où on fait des choses avec des trucs ». Un grand merci à Christophe BROUARD pour plein de choses, l'ICPE, les blagues, les manips de diffusion, COMSOL, merci quoi. Ensuite je tiens à remercier François SAINT-ANTONIN pour son fun. Merci Barbara CANIFFI pour son rire qui s'entend et pour m'avoir montré les clés du VARIMASS. Merci Thierry MELKIOR pour m'avoir montré les dessiccateurs, tu es parti trop tôt. Merci David ALINCANT pour plein de choses : la pièce 107, les fils, les tubes, les swageloks. Et un dernier merci pour le doyen des doyens celui sans qui l'activité « on fait des choses dans des trucs » ne survivrait pas : Jacques POCACHARD. Même si je lui en veux pour plein de trucs (surtout m'avoir fait réaliser cette cellule de mesure qui sert à rien), il est comme l'alcool, il fait plus de bien que de mal (en tout cas selon mon point de vu, faut dire que je tiens bien l'alcool). Merci d'avoir cru en mes travaux, merci de t'être pris à moi quand je déconnais (même si le coup du GC ce n'était pas moi je n'y ai jamais touché). Et pour finir je tiens à

remercier les personnes derrières chaque bons de commande que je passais en douce aux frais du CEA, non pas moussemousse mais Dominique BAGUET et Francis BOASSO.

Au niveau des « jeunes » du laboratoire mes premiers remerciements vont bien entendu à solenn COTEL, la première personne que j'ai pu voir du L2T, pour sa bonne humeur, sa détermination et plein d'autres choses. Finalement on a pu la finir au même moment cette thèse. Merci d'avoir chanté lors de nos promenades au Yellowstone et ainsi éloigné les ours. Il y a les autres thésards qui ont fait un petit bout de chemin au L2T : Jorice SAMUEL pour qui il reste encore un an et sûrement encore deux trois déménagements. J'espère te retrouver sur Paris pour faire du squash. Stéphanie HUGUET et ses plantes, je suis désolé de t'avoir entraînée dans ma folie sur une piste verte, je te souhaite bon rétablissement après ton opération. Elsa VITORGE qui m'a sauvé la vie, futur membre de la brigade NANO en 2010 ou future femme au foyer, l'avenir nous le dira. Pierre BACHAUD qui croit encore qu'un bureau est un ring de catch, psychorigide de nature je pense que le job de chef est fait pour lui. Myriam PROTIERE qui a dû bien s'amuser avec le gentil cadmium. Guillaume LIMOUSIN pour avoir créé sa légende. Il faut aussi remercier les stagiaires qui ont pu égailler le laboratoire même pour un court instant notamment Anne DEBECDELIEVRE avec qui on partage, non pas l'enfant qu'elle a eu, mais un poster tout vert et tout pixellisé (mais fort intéressant), Laura SOUTO, à prononcer laora, qui est mon amie …. facebook et dont je garde nombre de souvenirs et de post it ; et Pierre BACHAUD que finalement je cite deux fois et avec qui je partage, non plus MON bureau et MON écran plat, mais un proceeding qui a envoyé son directeur de thèse au Brésil. Et pour finir un grand merci aux « intérimaires » du L2T : Bertrand MOREL pour toutes les longues journées passées avec moi au M27 le nez devant le spectro. Stephanie BERNARD pour les pauses café animées et ses yeux bien amochés. Sylvaine SAINT JALMES pour sa désespérante bonne humeur et je lui souhaite une bonne fin de mission au sein du CEA.

Au sein du CEA Grenoble il y a encore beaucoup de personnes à remercier. Tout d'abord tous les doctorants que j'ai pu rencontrer au sein de l'association des doctorants du CEA Grenoble AITAP, les anciens, Jean, Béatrice, la CJC (☺), Sébastien, Caroline MONTAGNER, Caroline MARIE, les présents Cécile, Anne laure RAFFIN, Simon, et les petits nouveaux, Marion, Khaled, Lise, Cyril, Julia. Je remercie Didier BORDET et Jean THERME pour avoir fait confiance à l'association en renouvelant les subventions de l'association et les différentes équipes pour avoir toujours tenté de renouveler les idées pour aider au mieux les doctorants à s'insérer dans le monde professionnel. Je remercie Joël dans ce paragraphe car quelque part, c'est la classe d'être remercié juste à côté de Jean THERME. Je remercie aussi Pascal pour avoir réalisé en peu de temps les travaux sur les armoires de gaz. Je fus surpris de pouvoir faire entrer dans une Twingo une taule de 3mx2m. Je tiens à remercier les responsables de la sécurité au CEA, Nathalie CARDESI et Magali RENZY, pour avoir été d'une grande aide dans la détermination et localisation des dangers liés à l'hydrogène.

Je tiens tout particulièrement à remercier Jean Francois DAIAN pour la deuxième fois pour d'une part m'avoir inculqué les bases du transfert de gaz en milieux poreux, notamment sur la notion d'effet Klinkenberg, et de m'avoir fourni les premiers articles qui ont été des plus formateurs et riches en information. D'autre part, il a été présent lorsque je me posais des questions et élaborais des pseudo théories sur les résultats expérimentaux que j'ai pu obtenir et je l'en remercie.

J'ai eu l'opportunité de passer deux mois au LTHE pendant ma première année de thèse. Je tiens à remercier les doctorants et stagiaires là bas qui ont été très accueillants : Céline, Vincent, Olivier et Oké mes ex cobureau, Tien Doung, Héléne et Anne sophie. Du LTHE, je remercie Jean Paul GAUDET pour sa gestion et son animation de l'équipe TRANSPORE. J'ai toujours aimé ces petites réunions de 4h au LTHE. Je remercie Hervé DENIS pour avoir fait les tests de porosimétrie mercure sur ces argilites. Je remercie tout particulièrement Odette NAVE, qui gère, je ne sais comment, toutes les commandes du LTHE et arrive à s'occuper avec une grande efficacité de mon cas si particulier (mais sûrement attachant). Merci à Joseph GERMIANO pour s'être occupé de mes dernières missions. Je remercie Anne Marie BOULLIER de l'école doctorale TUE pour avoir été à mon écoute lorsque je me suis plaint de mon encadrement.

Je remercie Jean Pierre LECLERC pour avoir réalisé au sein du LSGC des tests d'isotherme de sorption en azote. Je voudrais remercier Patricia CARLES pour s'être intéressée à mes travaux et à m'avoir invité au séminaire organisé par l'IFP. Je remercie M. Jean-Claude DIEM pour avoir réalisé mes différentes cellules en Inox et je m'excuse si je suis responsable de la faillite de son entreprise ERTAM. Je remercie M. Roland LEAU, non pas pour ses délicieuses confitures, mais pour toute son expertise en mécanique et pour toutes ses réalisations dont la cellule triaxiale qui est devenue ma meilleure amie. Merci à ma cellule Triaxiale, tu vas me manquer. Merci au piston qui m'aidait à sortir mes échantillons de cette cellule, même s'il n'a jamais réussi à arracher l'araldite de mes premières manips.

Conformément aux derniers remerciements que j'ai pu faire dans ma vie, je réitère mes remerciements à mon ordinateur qui cette fois n'a pas été formaté (merci le service informatique du CEA, merci la vie), Vincent pour m'avoir aidé après mon expulsion par la police, Marie et Emilie qui cette fois n'ont rien à voir avec la problématique des déchets nucléaires, Oscar car je suis sûr que si il avait fait une thèse j'aurais été dans ses remerciements, Simona car je parle encore des nombreuses anecdotes qui ont pu ponctuer notre voyage à moins de 100 euros dans le pays le plus cher du monde, et M. Dieke POSTMA pour avoir écrit « groundwater pollution » et quelque part être une star de la géochimie. Un énorme merci, même s'il ne lira jamais ses lignes, à M. Philip BINNING pour m'avoir fait aimer et apprécier la recherche et parce qu'il est vraiment trop fort (même si quelque part il y a bien eu une erreur d'indice dans son programme C++, sacrés hydrologues !).

Il y a bien sûr ma famille qui m'a toujours soutenu, ma sœur pour avoir fait comprendre à ma mère qu'une thèse est aussi un travail (avec un vrai salaire et même on paye ses impôts), mon autre sœur aussi pour pas faire de jalouse, mon papa et ma maman qui m'aiment, mes cousins, cousines, oncles et tantes et ma grand mère. Bienvenu aux nouveaux venus, Cédric, Axelle, Maude, Mael, Lisa et Périphérique ; ainsi que son père Thibo (quelque part tu n'es pas vraiment nouveau, ça fait bien 8 ans que tu squattes les repas de famille).

Et bien sur un gros merci à tous mes amis, même si il n'y en a que 16 sur mon profil facebook (dont ma sœur et un gars que j'ai vu qu'une fois), ils sont trop nombreux pour être tous nommés ☺

Et pour finir, un énorme merci à celui et à celle qui étaient toujours là le soir quand je rentrais chez moi. Merci à mon canapé extra large et ma télé écran plat 107 cm qui ont partagé tous les moments de joie et malheureusement des moments plus difficiles.

Résumé

Des gaz, et notamment de l'hydrogène, vont être générés par corrosion des conteneurs de déchets radioactifs au niveau d'un stockage en couche géologique profonde. Le gaz va d'abord migrer par diffusion sous forme dissoute. Une bulle de gaz va ensuite se créer, monter en pression et vaincre les barrières capillaires de la formation géologique. Si le gaz pénètre difficilement celle-ci, l'augmentation de pression pourra la fissurer et créer des chemins préférentiels à la migration de radionucléides. Les argilites du Callovo-Oxfordien sont ici caractérisées vis-à-vis de cette problématique.

Un nouveau dispositif d'estimation du coefficient de diffusion d'hydrogène dissous a été conçu et réalisé. Des tests de porosimétrie au mercure et des isothermes de sorption, couplés à un modèle de réseaux de pore, ont été effectués afin de caractériser les réseaux de pores accessibles ou non au gaz. Un dispositif permettant de mesurer de très faibles perméabilités à l'hydrogène/hélium a été utilisé. Les résultats ont été analysés au moyen du Dusty Gas Model qui s'est révélé utile pour la compréhension des phénomènes observés.

Les argilites proches de la saturation ont une porosité accessible au gaz, certes inférieure à 1% voire 0,1% de la porosité totale, mais suffisante pour laisser passer le gaz. A partir de l'étude de l'effet Knudsen cette porosité pourrait être due aux pores, de l'ordre de 50 à 200 nm de diamètre, mis en évidence lors de la caractérisation des réseaux. Les perméabilités mesurées au gaz vont de 10^{-22} m^2 à 10^{-20} m^2. En intégrant ces résultats dans un modèle opérationnel de l'ANDRA, la pression maximale atteinte au sein d'une alvéole de stockage serait de 83 bar.

Mots clés : Perméabilité, Effet Klinkenberg/Knudsen, Isotherme de sorption, Porosimétrie mercure, Dusty Gas Model, Argiles, Argilites, Gaz, Hydrogène, Transfert biphasique.

Abstract

Gases, especially hydrogen, will be generated by corrosion of high radioactive waste containers in deep geological repositories. Firstly, hydrogen will migrate by diffusion. A gas phase will be generated. Gas pressure will build up and penetrated the saturated geological formation. If gases do not penetrate the geological barrier efficiently, the pressure build up may create a risk of fracturation and of creation of preferential pathways for radionuclide migration. The present work focuses on Callovo-Oxfordian argillites characterisation with respect to gas issues.

A new experimental set up was implemented to estimate dissolved hydrogen effective diffusion coefficient. Mercury intrusion and water vapour sorption tests, coupled with a porous network model, were used to characterize the accessible pore networks for gas intrusion. An experiment, designed to measure very low permeabilities, was used with hydrogen/helium. The results were analysed using the Dusty Gas Model, that proved to be relevant for the understanding of the whole transport process in such an experiment.

Argillites close to saturation have an accessible porosity to gas transfer that is lower than 0,1% to 1% of the porosity. Analysis of the Knudsen effect suggests that this accessible network should be made of 50 nm to 200 nm diameter pores. Characterisation by mercury intrusion and water vapour sorption showed evidence that such pores existed. Permeabilities lie between 10^{-22} m^2 and 10^{-20} m^2. The permeabilities values were integrated to an ANDRA operating model. The model showed that the maximum pressure expected near the repository would be 83 bar.

Keywords : Permeability, Klinkenberg /Knudsen Effect, Sorption isotherm, Mercury Intrusion, Dusty Gas Model, Clay, Argillites, Gas, Hydrogen, Biphasic transfer

Notations et Nomenclature

Notation		
A	*Nombre d'Avogadro*	$6{,}022\ 10^{23}$ mol^{-1}
b_k	*Coefficient de Klinkenberg*	Pa
b_i	*Coefficient de Biot*	-
c	*Covolume*	m^3
c_i	*Concentration dans la phase liquide du composant i*	mol m^{-3}
d_i	*Diamètre de la particule i*	m
d	*Diamètre de capillaire ou diamètre de pore*	m
e	*Epaisseur des échantillons*	m
D	*Diamètre des échantillons*	m
$D_{i,j}$	*Coefficient de diffusion de la paire i,j*	m^2 s^{-1}
$D_{i,j}^{e}$	*Coefficient effectif de diffusion de la paire i,j*	m^2 s^{-1}
$D_{i,M}^{e}$	*Coefficient effectif de diffusion Knudsen*	m^2 s^{-1}
$D_{i,eau}^{e}$	*Coefficient effectif de diffusion du gaz i sous forme dissoute*	m^2 s^{-1}
D_θ	*Coefficient de diffusion hydrique*	m^2 s^{-1}
g	*Accélération*	9,81 m s^{-1}
g_i	*Potentiel chimique du composant i*	J mol^{-1}
h	*Charge Hydraulique*	m
h_g	*Paramètre de van Genuchten*	m
$\underline{I}$	*Tenseur Identité*	-
J	*Fonction de Leverett*	-
k	*Perméabilité*	m^2
k_r	*Perméabilité relative*	-
K_H	*Constante de Henry*	mol Pa^{-1} m^{-3}
m	*Masse*	kg
n	*Nombre de moles*	mol
n,m	*Paramètres de van Genuchten*	-
M_i	*Masse molaire du composant i*	kg mol^{-1}
M	*Masse*	kg
N_i^D	*Flux molaire du composant i dû à la diffusion*	mol m^{-2} s^{-1}
N^μ	*Flux visqueux molaire*	mol m^{-2} s^{-1}
N_i^T	*Flux total du composant i*	mol m^{-2} s^{-1}

P	*Pression*	Pa
P_i	*Pression partielle du composant i*	Pa
P_e	*Pression d'entrée*	Pa
P_d	*Pression résiduelle*	Pa
q	*Vitesse de Darcy*	m s^{-1}
R	*Constante des gaz parfaits*	8,314 J mol^{-1} K^{-1}
r	*Rayon de pore*	m
S_g	*Saturation des pores en gaz (indice entre 0 et 1)*	-
S_l	*Saturation des pores en liquide (indice entre 0 et 1)*	-
S_e	*Saturation effective des pores en liquide (indice entre 0 et 1)*	-
T	*Température*	K
t	*Temps*	s
u_i	*Vitesse relative du composant i*	m s^{-1}
V_i	*Volume molaire de l'élément i*	mol m^{-3}
V	*Volume*	m^3
v_i	*Vitesse du composant i*	m s^{-1}
x_i	*Fraction molaire en phase gazeuse du composant i*	-
w	*Teneur massique en eau*	-

Lettres grecques

α	*Coefficient de dispersivité*	m
$\underline{\Gamma}$	*Tenseur total des contraintes*	Pa
$\underline{\Gamma'}$	*Tenseur des contraintes effectives*	Pa
δ	*Angle de contact eau/solide*	°
ε	*Porosité*	-
θ_l	*Teneur en eau*	-
θ_g	*Teneur en gaz*	-
λ	*Paramètre de Brooks et Corey*	-
λ_m	*Libre parcours moyen*	m
μ	*Viscosité dynamique*	kg m^{-1} s^{-1} ou Pa s
ρ	*Masse Volumique*	kg m^{-3}
σ	*Tension superficielle*	N m^{-1}
σ_l	*Diamètre de collision*	m
τ	*Tortuosité*	-
φ	*Humidité relative*	-
ϕ	*Cœfficient de Wilke*	-

χ	*Coefficient de Bishop*	-
Ω	*Volume*	m^3
Ω_μ	*Paramètre de Lennard-Jones*	-

Indices

i,j	*Composants du mélange*
0	*Référence*
1	*Hélium/Hydrogène*
2	*Azote*
atm	*Atmosphérique*
c	*Capillaire*
e	*Vide*
ech	*Echantillon*
enc	*Enceinte*
g	*Phase gazeuse*
l	*Phase liquide*
M	*Matrice poreuse*
r	*Résiduelle*
s	*Phase solide*
T	*Total*
v	*Vapeur*
vs	*Vapeur saturante*
w	*Teneur en eau massique*
∞	*Intrinsèque pour un éch. sec, effective pour une saturation donnée*
θ	*Teneur en eau*

Opérateur

∇	*Gradient*
$\nabla.$	*Divergence*
_	*Tenseur, Expression matricielle*
Δ	*Laplacien*
<>	*Prise de moyenne*
s()	*Intervalle de confiance*
σ()	*Ecart type*

Propriétés des gaz

Cste	Description	Valeur (unité)	Référence	Conditions
μ_1	Viscosité dynamique de l'hydrogène	0,895 10^{-5} Pa.s	(Encyclopédie des gaz, 2002)	298 K 50,7 bar
μ_1	Viscosité dynamique de l'hélium	1,930 10^{-5} Pa.s		287 K 1 bar
μ_2	Viscosité dynamique de l'azote	1,832 10^{-5} Pa.s		300 K 30 bar
M_1	Masse molaire de l'hydrogène	2,016 g.mol^{-1}		
M_1	Masse molaire de l'hélium	4,0026 g.mol^{-1}		
M_2	Masse molaire de l'azote	28,0134 g.mol^{-1}		
M_w	Masse molaire de l'eau	18 g.mol^{-1}		
μ_w	Viscosité dynamique de l'eau	8.9 10^{-4} Pa.s	(Weast, 1982)	298 K
Pvs	Pression de vapeur saturante (eau)	3167 Pa		298 K
$D_{1,2}$	Diffusion de l'azote dans l'hydrogène	0,763 10^{-4} m^2/s	(Huang et al, 1972)	297,2 K
$D_{1,2}$	Diffusion de l'azote dans l'hélium	0,687 10^{-4} m^2/s		282,2 K

Acronymes utilisés

ANDRA	Agence Nationale de gestion des Déchets RAdioactifs
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique
CDT	Sonde Conductivité, Température, Densité
COGEMA	COmpagnie GénéralE des MAtières nucléaires
COV	Composé Organo Volatil
DGM	Dusty Gas Model
EDF	Electricité De France
FA	Faible Activité
GC	Chromatographe en phase gazeuse
HA	Haute Activité
HR	Humidité Relative
HTO	Eau Tritiée
ITER	International Thermonuclear Experimental Reactor
IRSN	Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire
MA	Moyenne Activité
MEGAS	Modelling and Experiments on GAS migration in repository host rocks
PROGRESS	Research into Gas Generation and Migration in Radioactive Waste Repository systems
TFA	Très Faible Activité
THM	Thermo Hydro Mécanique
VER	Volume Elémentaire Représentatif

Introduction Générale

Cette étude s'inscrit dans le contexte général de la caractérisation des argilites du Callovo-Oxfordien en vue d'une possible réalisation d'un centre de stockage de déchets radioactifs en couche géologique profonde. Cette caractérisation est centrée autour de la problématique des gaz générés au sein d'une telle installation.

Durant la période de stockage, des gaz, issus principalement de la corrosion, seront créés localement au niveau des conteneurs de déchets radioactifs. L'objectif de cette étude est de proposer des éléments de réponse quant au devenir de ces gaz. Les principaux mécanismes à étudier sont : la diffusion de gaz sous forme dissoute dans les argilites environnantes, la formation d'une bulle de gaz et la pénétration de celle-ci dans les argilites et la perméation de gaz à travers ces réseaux nouvellement crées. Pour répondre aux interrogations derrière chacun de ces mécanismes, un ensemble d'essais ont été réalisés.

Ce mémoire est divisé en trois grandes parties chacune subdivisée en 3 chapitres :

- La première partie rappelle le **contexte de l'étude**. Le chapitre 1 décrit la problématique des gaz de corrosion dans un centre de stockage de déchets radioactifs au sein de la couche du Callovo-Oxfordien. Le chapitre 2 rappelle les lois classiques de transfert biphasique dans un milieu poreux. Le chapitre 3 reprend les lois établies au chapitre 2 pour discuter de leur adéquation dans la problématique du centre de stockage dans les argilites.

- La deuxième partie s'intéresse au **volet expérimental de ces travaux**. Le chapitre 4 décrit une nouvelle méthode d'obtention du coefficient de diffusion de l'hydrogène dissous ainsi que les résultats obtenus. Le chapitre 5 décrit les essais en isotherme de sorption en eau. Le chapitre 6 montre les expériences de perméation et de diffusion d'hélium et d'hydrogène au travers des argilites à différentes saturations.

- La troisième partie présente le traitement des résultats obtenus au travers de **la modélisation**. Tout d'abord, une meilleure connaissance de la structure du réseau des pores des argilites a été obtenue au travers des expériences d'isotherme de sorption ou de porosimétrie mercure. Un réseau multi-échelles de pores cylindriques a pu être construit pour représenter ce réseau. C'est le sujet du chapitre 7. Le chapitre 8 présente le modèle de transfert de gaz qu'il a fallu établir afin de traiter les données obtenues par le dispositif décrit au chapitre 6. La pertinence de ce modèle, sur des essais réalisés sur des échantillons secs d'argilites, y est discutée. Le chapitre 9 décrit les paramètres de transfert obtenus sur des échantillons proches de la saturation et les conséquences de ces résultats sur le stockage des déchets radioactifs.

A la lumière des résultats expérimentaux et des modélisations sont dégagés des perspectives de recherche pour l'étude du transfert d'hydrogène dans les argilites.

Table des matières

Résumé i
Notations et Nomenclature iii
Propriétés des gaz vi
Acronymes utilisés vii
Introduction Générale viii
Table des matières ix
Liste des figures xv
Liste des tableaux xviii

1ère Partie:

Contexte de l'étude 19

Introduction 21

Chapitre 1

La Problématique d'un Centre de Stockage 23
I.1. Contexte général d'un stockage profond de déchets radioactifs 23
I.1.a. La classification 23
I.1.b. Devenir des déchets radioactifs 24
I.1.c. Les sites profonds de stockage – Principe de multi-barrières 25
I.1.c. Concept ANDRA d'un centre de stockage de déchets radioactifs 26
I.1.d. Le site de la Meuse/Haute Marne: Site de Bure 27
I.2. Propriétés des argiles du Callovo-Oxfordien 28
I.2.a. Généralités sur les argiles 28
I.2.b. Caractéristique d'un milieu poreux 30
I.2.c. Principales caractéristiques de l'argile du Callovo-Oxfordien 31
I.2.d. Adéquation à la problématique du centre de stockage de déchets radioactifs 32
I.3. Problématique gaz : scénarios possibles 33
I.3.a. Origine des gaz 33
I.3.b. Scénarios plausibles de création d'une phase gazeuse 35
I.3.c. Conséquences sur le stockage 36
I.4. Démarche de la thèse 36

Chapitre 2

Transferts en milieux poreux 39
II.1. Avant-propos sur le transfert en milieux poreux. 39
II.2. Lois d'écoulement des phases gazeuse et liquide 41
II.2.a. Notion de perméation 41
II.2.b. Perméation de la phase liquide 42
II.2.c. Perméation de la phase gazeuse 43
II.3. Transfert d'un élément au sein d'une phase 45
II.3.a. Convection et Diffusion 45
II.3.b. Diffusion d'un élément dans la phase liquide 45
II.3.c. Diffusion d'un élément dans la phase gazeuse 47

II.4. Transfert multiphasique – Effet de la saturation 49
II.4.a. Pression capillaire et équilibre mécanique local 49
II.4.b. Relation entre pression capillaire et saturation 51
III.4.c. Equilibre thermodynamique local de l'eau 52
III.4.d. Equilibre thermodynamique local de l'hydrogène 53
III.4.e. Effet de la saturation sur l'advection 53
III.4.f. Effet de la saturation sur la diffusion 55
II.5. Spécificité du transfert de gaz – Effet des interactions avec la paroi des pores.....55
II.5.a. Effet Klinkenberg 55
II.4.b. Diffusion Knudsen.....57
II.5.c. Dusty Gas Model (DGM).....57
II.5.d. Diffusion Surfacique.....60
II.6. Equations du bilan de masse 60

Chapitre 3

Transfert de Gaz dans les argilites du Callovo-Oxfordien – Réalités physiques.....63
III.1. Problématique du transfert de gaz dans un stockage de déchets radioactifs – réalités physiques 63
III.1.a. Diffusion du gaz sous forme dissoute et création d'une bulle de gaz 63
III.1.b. Pénétration du gaz dans les argilites saturées 64
III.1.c. Environnement au niveau d'un centre de stockage de déchets radioactifs.....66
III.2. Caractérisation du transfert de gaz sur des échantillons d'argilites - Hypothèses de Travail 67
III.2.a. Travailler sur des échantillons prélevés in situ 68
III.2.b. Pertinence des hypothèses de travail inhérentes au modèle biphasique présenté au chapitre 2 69

2ème Partie:

Expérimentation 73

Introduction.....74

Chapitre 4

Transfert de gaz en saturé.....76
IV.1. Littérature existante sur la diffusion de gaz dissous 76
IV.2. Dispositif Expérimental de diffusion d'hydrogène sous forme dissoute 79
IV.2.a. Principe de l'essai de diffusion de gaz dissous par mesure de l'écho de diffusion 79
IV.2.b. Augmentation de pression au niveau de l'enceinte.....80
IV.2.c. Cellule de diffusion de gaz dissous 80
IV.2.d. Prise en compte des effets affectant l'essai de diffusion d'hydrogène dissous..81
IV.3. Dispositif Expérimental.....82
IV.3.a. Premiers essais de diffusion d'hydrogène sous forme dissoute.....82
IV.3.b. Second essai de diffusion sous forme dissoute.....84
IV.3.c. Conclusions et perspectives 85

Avant propos sur les essais d'isothermes de sorption et de perméation à travers le milieu insaturé 89

Chapitre 5

Isothermes de sorption 95
V.1. Etat de l'art sur les isothermes de sorption 95
V.1.a. Imbibition en eau par contrôle de la succion 96
V.1.b. Isotherme de sorption en eau par contrôle de l'humidité relative 97
V.2. Dispositif mis en place pour la mesure d'isothermes de sorption 99
V.2.a. Le système VARIMASS 99
V.2.b. Utilisation des solutions saturées en sel 100
V.2.c. Avantages et Inconvénients 100
V.3. Protocoles expérimentaux des essais d'isotherme de sorption 101
V.3.a. Mode opératoire pour l'obtention des échantillons 101
V.3.b. Essais VARIMASS et Dessiccateurs 101
V.3.c. Valeurs mesurées et erreurs associées : 101
V.4. Résultats des isothermes. 102

Chapitre 6

Transfert de gaz en perméation/diffusion 107
VI.1. Tests de perméation et de diffusion en milieux poreux 107
V.1.a. Tests de perméation et de diffusion : 113
V.1.b. Tests en milieux insaturés 115
VI.2. Dispositif expérimental de perméation/diffusion en hélium/hydrogène. 117
VI.2.a. Cellule triaxiale 117
VI.2.b. Principe 120
VI.3. Exploitation des résultats expérimentaux 120
VI.3.a. Notion de perméabilité apparente 120
VI.3.b. Choix du mode de représentation 121
VI.3.c. Exemple de perméabilité apparente fonction de la pression 122
VI.3.d. Essai en diffusion 124
VI.4. Protocole expérimental 126
VI.4.a. Obtention des échantillons. 126
VI.4.b. Mise en route du dispositif. 126
VI.5. Maintien de l'état de saturation de l'échantillon et performances du dispositif. 127
VI.5.a. Etat de saturation de l'échantillon 127
VI.5.b. Performance du dispositif 129
VI.6. Prise en compte des incertitudes expérimentales 130
VI.6.a Liste et Evaluation des incertitudes : 131
VI.6.b. Erreurs non prises en compte: 132
VI.6.c. Incertitude sur les mesures et la détermination de la perméabilité apparente: 133
VI.6.d. Incertitudes prépondérantes: 134
VI.6.e. Propagation des incertitudes par régression linéaire: 135

3ème Partie:

Modélisation 139

Introduction 141

Chapitre 7

Structure poreuse des argilites 143
VII.1. Méthodes complémentaires de caractérisation de la structure du milieux poreux : la porosimétrie mercure 143
VII.1.a. Principe de l'essai de porosimétrie mercure 143
VII.1.b. Résultats des porosimétries mercure 144
VII.1.c. Les argilites face à une montée en pression du gaz 146
VII.2. Comprendre le milieu poreux – Couplage Isotherme de sorption et Porosimétrie au mercure 148
VII.2.a. Condensation capillaire et adsorption 148
VII.2.b. Comparaison entre isotherme de sorption et porosimétrie au mercure 149
VII.2.c. Phénomènes d'évapo-condensation et conséquences sur le couplage entre isotherme de sorption en eau et porosimétrie au mercure 151
VII.2.d. Modèles Conceptuels de porosité pour les argillites 152
VII.2.e. Conséquences sur les essais en perméation/diffusion sur des échantillons insaturés - un échantillon soumis à une HR donnée 153
VII.2.f. Transport d'eau lors des isothermes de sorption 157
VII.3. Présentation et application du modèle XDQ – Prise en compte de la connectivité du réseau de pores 160
VII.3.a. Présentation du modèle XDQ 160
VII.3.b. Choix des réseaux de pores 164
VII.3.c. Résultat et analyse de la structure porale des argilites 166

Chapitre 8

Transfert multiphasique - hydrogène et hélium 169
VIII.1. Mise en oeuvre et implications du Dusty Gas Model 169
VIII.1.a. Equations de bilan de masse du DGM 169
VIII.1.b. Première implication du DGM – Loi de Graham 170
VIII.1.c. Deuxième implication du DGM – Lien entre effet Knudsen et effet Klinkenberg 171
VIII.2. Application du Dusty Gas Model aux essais de perméation/diffusion réalisés 173
VIII.2.a. Estimation des paramètres du DGM 173
VIII.2.b. Etude de sensibilité du modèle 174
VIII.3. Intêret du DGM pour la compréhension des phénomènes de perméation /diffusion 178
VIII.3.a. Etude de la variation du coefficient de diffusion effectif avec la pression 178
VIII.3.b. Changement des conditions limites 180
VIII.3.c. Comparaison du modèle avec d'autres modèles existants 181
VIII.3.d. Etude du régime transitoire 184
VIII.3.e. Premières informations disponibles sur le transfert de gaz dans des échantillons secs 186

VIII.4. Application du DGM au transfert d'hydrogène dans le cas des argilites du Callovo-Oxfordien. 187
VIII.4.a. Rapport des coefficients de diffusion Knudsen pour deux gaz différents 187
VIII.4.b. Modélisation du transfert d'hydrogène à partir des données obtenues sur des essais avec l'hélium 189
VIII.4.c. Essai de perméation/diffusion d'hydrogène sur les argilites du Callovo-Oxfordien 189
VIII.4.d. Essais complémentaires réalisés en hydrogène. 193

Chapitre 9

Caractérisation des argilites du Cavollo-Oxfordien au voisinage de la saturation hydrique 198
IX.1. Evolution des paramètres du Dusty Gas Model (DGM) avec la saturation en eau 198
IX.1.a. Evolution générale des paramètres du DGM avec la saturation en eau 198
IX.1.b. Evolution de la perméabilité effective des échantillons....201
IX.1.c. Evolution du coefficient de diffusion Knudsen effectif avec la saturation en eau des argilites....202
IX.1.d. Evolution du coefficient de diffusion moléculaire effectif avec la saturation en eau des argilites 203
IX.1.e. Remarques vis-à-vis de la qualité des échantillons....203
IX.2. Informations disponibles sur le transfert de gaz dans des argiles proches de la saturation 204
IX.2.a. Part de porosité accessible au transfert de gaz....204
IX.2.b. Evolution du coefficient de Klinkenberg 206
IX.2.c. Pression capillaire nécessaire pour entrer dans ces pores accessibles au transfert 207
IX.2.d. Variabilité des paramètres de transfert....210
IX.3. Application : conséquences sur le transfert d'hydrogène dans un site de stockage de déchets radioactifs....210
IX.3.a. Evolution des paramètres du DGM au voisinage de la saturation en eau – Modèles disponibles....211
IX.3.b. Caractérisation du réseau accessible au transfert de gaz lors de la désaturation des argilites....213
IX.3.c. Mise en œuvre des paramètres obtenus et du modèle dans la problématique d'un centre de stockage de déchets radioactifs....216
IX.4. Conclusions et perspectives....219

Conclusions et Perspectives....223

Références....227

Annexes

Diffusion de Gaz dissous – Compléments....244
A.1. Listes des échantillons et des essais réalisés....244
A.2. Photo détaillée du dispositif expérimental....245
A.3. Détails de la formulation analytique de la montée de pression....246
A.4. Modèle COMSOL de montée de pression....247
A.5. Exemples de montée de pression après la décompression....250

A.6. Préparation des échantillons....252

Essais VARIMASS / sels – Compléments....254
B.1. Liste des échantillons – Liste des essais :....254
B.2. Photo du montage VARIMASS et des dessiccateurs :....256
B.3. Solution analytique de l'équation de diffusion hydrique....257
B.4. Exemples de prise de masse entre deux paliers d'HR....258
B.5. Résultats des expériences VARIMASS :....259
B.6. Modèle 2D sous COMSOL :....260

Essais de Perméation / Diffusion – Compléments....262
C.1. Appareillage utilisé :....262
C.2. Photos détaillées du dispositif :....264
C.3. Montage de la cellule triaxiale....266
C.4. Prise en compte de la sécurité hydrogène....267

Annexe relative aux équations mises en jeu....269
D.1. Modification de l'approche thermodynamique de la diffusion pour obtenir la loi de Fick :....269
D.2. Valeur du coefficient de diffusion effectif fonction de D_{1M}^{e} et D_{12}^{e} lors d'un test isobare....270

Annexe sur les carottes d'argilites et leur utilisation....272
E.1. Carottes mise à disposition par l'ANDRA :....272
E.2. Type de stockage :....272
E.3. Découpe des échantillons....274
E.4. Origine des échantillons et nomenclature:....275
E.5. Problèmes rencontrés lors de la manipulation des argilites :....276

Modèle XDQ....277
F.1. Données d'entrée du modèle....277
F.2. Choix de la viabilité des réseaux générés par XDQ....278
F.3. Scénarios représentatifs des transferts de gaz au sein des argilites....284

Utilisation de COMSOL Multiphysics....290
G.1. Intégration du DGM sous COMSOL....290
G.2. Gradient de pression au sein de l'échantillon....291
G.3. Régime Transitoire sous COMSOL....293

Paramètres de diffusion/perméation dans les argilites - Compléments....295
H.1. Détails des expériences de diffusion/perméation d'hélium à travers des argilites proches de la saturation....295
H.2. Détails des paramètres de transfert d'hélium à travers des argilites proches de la saturation....296
H.3. Application du DGM aux essais de perméation/diffusion....300
H.4. Essai de perméation sur des échantillons saturés....314
H.5. Complément sur les simulations TOUGH2....315

Liste des figures

Figure 1 : Principe d'une architecture de stockage (ANDRA, 2005). 27
Figure 2 : Etat des travaux fin 2005 (ANDRA, 2005). 28
Figure 3 : Unités structurales des minéraux argileux. 29
Figure 4 : Représentation symbolique des deux types de feuillets. 29
Figure 5 : Représentation d'un milieu poreux. 30
Figure 6 : Répartition des tailles de pores (ANDRA Référentiel, 2005).....32
Figure 7 : Flux d'hydrogène produit par corrosion en fonction du temps en mol/an/alvéole pour différentes variétés de déchets de type C (Talandier, 2005). 34
Figure 8 : Modes de transfert de gaz dans une argile initialement saturée. Description des différents régimes et leur implication. (*Marschall et al.*, 2005). 38
Figure 9 : Concept de VER. 40
Figure 10 : Flux visqueux (Navier Stokes) pour différentes tailles de pore. 42
Figure 11 : Effets de la tortuosité. 46
Figure 12 : La vitesse dans les pores de grande taille est plus importante. 47
Figure 13 : Mouvement relatif entre les molécules 1 et 2 (*Krishna et Wesselingh*, 1997).....48
Figure 14 : Interface liquide/gaz dans un capillaire cylindrique de diamètre d. 50
Figure 15 : Caractéristique capillaire d'un même milieu poreux en drainage ou en imbibition. 51
Figure 16 : Perméabilité relative en gaz et en eau fonction de la saturation (*Scanlon et al.*, 2002).....54
Figure 17 : Effet Klinkenberg dû un rétrécissement des pores. 56
Figure 18 : Dusty Gas Model d'après Krishna et Wesselingh (1997).....58
Figure 19 : Phénomènes plus ou moins marqués selon les rayons des pores. 62
Figure 20 : Cellule de diffusion de gaz sous forme dissoute. 81
Figure 21 : Augmentation de pression à partir de 5000 s sur un essai du dispositif. 83
Figure 22 : Augmentation de pression sur les échantillons C2-C3-C4 essai 26 – 05 Hy.....84
Figure 23 : Test en percée. P1 pression d'entrée, P2 pression de sortie (Hildenbrand, 2003). 90
Figure 24 : Percée capillaire (*Hildenbrand*, 2003).....91
Figure 25 : Etapes du transfert de gaz dans un cylindre saturé en eau. 92
Figure 26 : Diamètres des pores à l'équilibre pour une pression capillaire donnée ou pour une HR donnée. 96
Figure 27 : Système VARIMASS. 99
Figure 28 : Isothermes de sorption sur les argiles du Callovo-Oxfordien. 103
Figure 29 : Coefficients de diffusivité hydrique des argiles du Callovo-Oxfordien obtenus sur des cinétiques de sorption entre deux paliers d'HR. 104
Figure 30 : Schéma de la Cellule Triaxiale. 118
Figure 31 : Dispositif mis en place autour de la cellule triaxiale. 119
Figure 32 : Conditions limites imposées lors de l'expérience de diffusion/perméation. 120
Figure 33 : Résultat de perméabilité apparente obtenue avec Atri4. 123
Figure 34 : Résultat de coefficient de diffusion effective pour différentes pressions sur échantillon sec. 125
Figure 35 : Résultat de coefficient de perméabilité apparente avec incertitude. 134
Figure 36 : Droites de régression à fortes pressions (Pm > 5 bar) et intervalles de confiance. 136
Figure 37 : Courbes d'intrusion de mercure normalisées. 145
Figure 38 : Répartition des tailles de pores dans les argilites de Bure. 146

Figure 39 : Désaturation progressive des argilites selon la pression capillaire exercée.....147
Figure 40 : Schéma simplifié des phénomènes de sorption d'eau sur un capillaire cylindrique. 149
Figure 41 : Comparaison entre différentes méthodes d'estimation de l'espace poral.....150
Figure 42 : Evapo-condensation.....151
Figure 43 : La porosité piégée lors de l'intrusion mercure et lors de la sorption en eau.....152
Figure 44 : Modèle conceptuel pour les argilites de Bure.....153
Figure 45 : Réseau de pores soumis à une désaturation ou à une saturation et création de chemin de transfert pour le gaz.....156
Figure 46 : Evolution de la perméabilité relative à l'eau avec l'HR.....159
Figure 47 : Réseau multi-échelle composé de trois classes de pores.....161
Figure 48 : Réseau multi-échelle composé de deux grilles de classe différente – schéma conceptuel d'après (*Gallé et Daian*, 2000).....161
Figure 49 : Réponse à une porosimétrie mercure du modèle XDQ moyen et ses volumes de pores réels.....163
Figure 50 : Réponse supposée des réseaux XDQ (à partir de la taille réelle des pores et de la condensation capillaire supposée) à une isotherme de sorption.....164
Figure 51 : 9 Réseaux XDQ permettant de décrire la perméation de gaz à travers un échantillon sec d'argillites parallèlement à ses strates.....165
Figure 52 : 7 Réseaux XDQ permettant de décrire la perméation de gaz à travers un échantillon sec d'argillites perpendiculairement à ses strates.....165
Figure 53 : Déformation du profil de x_1 par augmentation du gradient de Pression.....172
Figure 54 : Comparaison du DGM sous COMSOL avec l'essai en perméation Atri4.....174
Figure 55 : Résultat du modèle pour différentes valeurs de perméabilité intrinsèque k_∞.....175
Figure 56 : Résultat du modèle pour différentes valeurs de coefficient de diffusion moléculaire.....176
Figure 57 : Résultat du modèle pour différentes valeurs de coefficient de diffusion Knudsen. 177
Figure 58 : Comparaison du DGM sous COMSOL avec l'essai en diffusion Atri4.....179
Figure 59 : Comparaison du DGM sous COMSOL avec l'essai en diffusion A4-3 ($D_{1,M}^e$ = 1,52 10^{-8} m^2/s et $D_{1,2}^e$ = 6,8 10^{-8} m^2/s.....180
Figure 60 : Comparaison du DGM sous COMSOL avec les essais sur Atri3.....181
Figure 61 : Comparaison Darcy Modifié + diffusion moléculaire sous COMSOL avec les essais sur Atri3.....183
Figure 62 : Comparaison Darcy simple + diffusion Knudsen sous COMSOL avec les essais sur Atri3.....184
Figure 63 : Etude du régime transitoire sur l'échantillon C12-1.....185
Figure 64 : Etude de l'effet Klinkenberg pour l'hydrogène et l'hélium.....189
Figure 65 : Evolution selon le gaz utilisé de la perméabilité apparente fonction de 1/Pm. ..191
Figure 66 : Evolution selon le gaz utilisé du coefficient de diffusion apparent en fonction de la pression.....192
Figure 67 : Evolution de la perméabilité apparente fonction de $1/P_m$ pour différentes valeurs de P_{aval}.....194
Figure 68 : Evolution de la perméabilité apparente sur l'échantillon C12-1 en hélium et hydrogène.....195
Figure 69 : Evolution du coefficient de diffusion apparente en hélium et hydrogène à différentes pressions.....196
Figure 70 : Perméabilité intrinsèque fonction de l'HR à laquelle est soumis l'échantillon. .201
Figure 71 : Perméabilité au gaz à Pm= 25 bar (2,5 MPa) fonction de l'HR à laquelle est soumis l'échantillon.....201

Figure 72 : Diffusion Knudsen D_{1M}^{e} fonction de l'HR à laquelle est soumis l'échantillon. .202
Figure 73 : Diffusion Moléculaire D_{12}^{e} fonction de l'HR à laquelle est soumis l'échantillon. 203
Figure 74 : Part de porosité accessible au gaz en fonction de k à 25 bar qui est représentatif des flux d'hélium observés à travers l'échantillon. 205
Figure 75 : Variation de l'effet Klinkenberg avec l'HR à laquelle est soumis l'échantillon.206
Figure 76 : Effet Klinkenberg dans un pore cylindrique atteint selon la pression capillaire exercée.....207
Figure 77 : Effet Klinkenberg dans un pore cylindrique atteint selon la pression capillaire exercée.....208
Figure 77 : Diamètres représentatifs des pores traversés par le gaz.....209
Figure 78 : Evolution des paramètres du DGM et de b_k selon les lois descriptives de type puissance.....215
Figure 79 : Evolution de la pression au niveau d'une alvéole de stockage de déchets C. 217
Figure 80 : Position des fronts de désaturation des argilites.....218

Liste des tableaux

Tableau 1 : Correspondance entre les différentes classifications pour les déchets radioactifs. 24
Tableau 2 : Classification des déchets en France et leurs filières (CEA, 2005) (Inventaire national, 2006). 25
Tableau 3 : Classes de pores (Colle, 2005). 31
Tableau 4 : Coefficient de Klinkenberg pour le transfert d'air à travers des milieux naturels et un capillaire. 56
Tableau 5 : Littérature étudiée pour le transfert de gaz sous forme dissoute. 77
Tableau 6 : Paramètres obtenus sur les essais de diffusion d'hydrogène dissous. 84
Tableau 7 : Littérature existante sur les isothermes de sorption. 97
Tableau 8 : Littérature existante sur les perméations (essentiellement au gaz). 108
Tableau 9 : Littérature existante sur des tests en diffusion. 110
Tableau 10 : Résumé des méthodes employées pour le transfert en milieux insaturés. 115
Tableau 11 : Pré-dimensionnement des essais en hélium. 130
Tableau 12 : Mesures et intervalle de confiance. 132
Tableau 13 : Percée de Gaz dans un réseau XDQ. 166
Tableau 14 : Domaine de variation des paramètres du modèle dans l'étude de sensibilité. .174
Tableau 15 : Valeurs des paramètres de transfert sur des échantillons secs (tirées du tableau en annexe H-2). 186
Tableau 16 : Rapport des coefficients de Knudsen disponibles dans la littérature. 188
Tableau 17 : Paramètres de transfert obtenus sur les argilites du Callovo-Oxfordien en fonction de la saturation. 199
Tableau 18 : Part de porosité accessible au transfert de gaz (tiré du tableau en annexe H-2). 205
Tableau 19 : Relations entre les paramètres du DGM et la saturation. 214

Première Partie :

Contexte de l'étude

Introduction

La première partie de ce manuscrit est consacrée à la problématique du transfert de gaz dans les argiles de centre de stockage de déchets radioactifs.

Le premier chapitre est consacré à la description d'un centre de stockage de déchets radioactifs, du type de déchets concernés à la conception générale de l'installation. Afin de répondre aux défis que peut poser le stockage de déchets radioactifs sur le long terme, l'ANDRA a construit un laboratoire souterrain à plus de 500 m de profondeur dans les argilites du Callovo-Oxfordien. Les propriétés de ces argiles et leur adéquation avec les problématiques de l'ANDRA sont rappelées dans ce chapitre. Cependant, il reste des interrogations quant au devenir des gaz de corrosion dans une telle installation une fois scellée. Les propriétés des argiles du Callovo-Oxfordien sont aussi bien favorables à la rétention des éléments radioactifs que défavorables à l'évacuation des gaz de corrosion. Ce problème est le sujet de la fin de ce chapitre.

Pour mieux comprendre le transfert de gaz dans les argilites du Callovo-Oxfordien, il est important de revenir sur les notions de base du transfert multiphasique. Le deuxième chapitre y est consacré. Il y a transfert s'il y a un gradient moteur. Nous nous intéressons plus particulièrement à l'effet des gradients de pression et de concentration. Ces gradients affectent le transfert autant dans la phase liquide que la phase solide. Les approches classiques du transfert biphasique au sein du milieu poreux ainsi que leur origine y sont présentées. Lorsque les pores sont de l'ordre de grandeur des libres parcours moyens des molécules, les lois de transport sont affectées par les interactions paroi molécules. Pour répondre à ces limitations, différents modèles existent dont le Dusty Gas Model décrit dans ce chapitre.

Le chapitre 3 reprend le modèle de transfert biphasique établi au chapitre 3 pour le confronter à la problématique d'un centre de stockage de déchets radioactifs. D'une part, certains paramètres seront mis en valeur comme étant des paramètres importants pour mieux évaluer les risques liés aux gaz de corrosion. D'autre part, les argilites sont soumises, au sein d'un stockage de déchets radioactifs, à différentes contraintes, mécanique, thermique ou chimique. L'importance de ces contraintes est tout d'abord évaluée au niveau d'un centre de stockage. Dans un second temps, ces contraintes, si elles ne sont pas prises en compte, peuvent affecter la représentativité des essais réalisés sur des échantillons d'argilites prélevés in situ. Ce sujet sera discuté en fin de chapitre 3.

1 La Problématique d'un Centre de Stockage

I.1. Contexte général d'un stockage profond de déchets radioactifs

La production de déchets nucléaires vient pour la plus grande partie de la production d'énergie par les centrales nucléaires françaises. Les autres activités génératrices de déchets radioactifs sont la recherche, le médical, ainsi que le démantèlement de sites industriels. L'ANDRA (Agence Nationale de gestion des Déchets RAdioactifs) est l'organisme responsable de la gestion des déchets radioactifs en France. Elle s'occupe de la collecte et du stockage de certains de ces déchets.

I.1.a. La classification

Les déchets radioactifs sont tous différents, selon leur origine ils peuvent être plus ou moins dangereux pour l'homme, ou être plus ou moins persistants dans la nature. Ils sont classés principalement selon leur durée de vie et leur activité. La durée de vie d'un radioélément est caractérisée par **sa période radioactive**, temps au bout duquel un élément a perdu la moitié de son activité. Dans le cas des déchets dits à vie courte, pour lesquels la période est inférieure à 30 ans, au bout de 120 ans ils n'auront plus que $1/16^{ème}$ de leur nocivité. L'**activité** correspond au nombre de désintégrations par seconde, elle est mesurée en Becquerel, chaque désintégration produit un rayonnement pouvant être très nocif pour les organismes vivants étant à proximité. Plus l'activité est importante et plus la dose reçue par l'organisme est importante. Une fois ces deux grandeurs déterminées, un déchet est classé selon:

- 4 classes d'activité :
  - Très faible activité (TFA, de l'ordre de 10 Bq/g)
  - Faible activité (FA, de l'ordre de 10^3-10^5 Bq/g)
  - Moyenne activité (MA, de l'ordre de 10^5-10^8 Bq/g)
  - Haute activité (HA, de l'ordre de 10^9 Bq/g)
- 2 durées de vie :
  - Vie Courte (Période inférieure à 30 ans)
  - Vie Longue (Période supérieure à 30 ans)

L'ancienne nomenclature incluait 3 catégories : A, B et C/CU. Le tableau suivant montre la correspondance entre ces deux terminologies :

Tableau 1 : Correspondance entre les différentes classifications pour les déchets radioactifs.

<table>
<tr><td></td><td>Vie courte</td><td>Vie Longue</td></tr>
<tr><td>FA</td><td rowspan="2">A</td><td></td></tr>
<tr><td>MA</td><td>B</td></tr>
<tr><td>HA</td><td colspan="2">C/CU</td></tr>
</table>

Chaque type de déchets est soumis à une réglementation spécifique et c'est le rôle de l'ANDRA de tout mettre en œuvre pour son respect.

I.1.b. Devenir des déchets radioactifs

Le Tableau 2 montre les filières envisagées pour chaque type de déchets.

Les déchets à haute activité sont tous issus de la production nucléaire d'électricité. Ils ne représentent qu'un volume de 0,2% sur la totalité des déchets radioactifs mais représentent 96% de la radioactivité totale. La génération IV des réacteurs nucléaires tendrait à réduire leur quantité. Les générateurs issus de la technologie ITER ne produiront que des FMA et des TFA (*CEA*, 2005). Des études sont en cours pour transmuter de façon rentable les éléments HA en éléments FMA moins nocifs et dont le stockage est connu. Les technologies futures tendent donc à produire de moins en moins de déchets HA, le développement d'énergie propre pourrait même voir la production de déchets radioactifs diminuer très fortement. Quoi qu'il en soit depuis le début du programme nucléaire français près de 50 000 m^3 de déchets MA et HA de longue durée ont été produits et leur stockage reste pour l'instant indéterminé.

Pour ces déchets à vie longue et à haute activité le problème de stockage est assez délicat. Ils sont les moins volumineux, mais ils représentent l'essentiel de la radioactivité engendrée par la production de l'électricité nucléaire. Ils contiennent une proportion importante de radioéléments de courtes et de longues périodes se chiffrant parfois en millions d'années pour certains colis de déchets. Ce stockage doit être pensé de façon à protéger les humains et l'environnement d'une quelconque contamination radioactive émanant des déchets durant une période très longue, cette période pouvant atteindre des millions d'années

A l'heure actuelle il existe un consensus sur le fait qu'un site de stockage dans des couches géologiques profondes reste la meilleure option. La solution la plus probable actuellement et en laquelle l'ANDRA s'investit, serait le stockage des déchets à haute activité et à vie longue dans un site de stockage dans une formation argileuse du Callovo-Oxfordien. Avant toute réflexion sur un possible projet industriel, l'ANDRA doit montrer que les **risques** associés sont connus, estimés et maîtrisés. Le laboratoire souterrain de la Meuse, situé à 500 mètres de profondeur, doit répondre à ces attentes.

Tableau 2 : Classification des déchets en France et leurs filières (*CEA*, 2005) (*Inventaire national*, 2006).

<table>
<tr><th></th><th>Vie Courte</th><th>Vie Longue</th></tr>
<tr><td>Très faible activité (TFA)</td><td colspan="2">
Centre de stockage de Morvilliers (Aube)
Total cumulé jusqu'en 2020 : 525 000 m^3
Capacité : 654 000 m^3
 </td></tr>
<tr><td>Faible Activité (FA)</td><td>
Centre de stockage de Soulaines (Aube)
Total cumulé jusqu'en 2020 : 46 000 m3
Capacité: 10^6 m^3
(+ 500000 m^3 du centre de la Manche)</td><td>Total cumulé jusqu'en 2020 : 106000 m^3
Etudes en cours pour les déchets graphites et les déchets radifères.</td></tr>
<tr><td>Moyenne Activité (MA)</td><td>
Etude en cours pour les déchets tritiés</td><td>Total cumulé jusqu'en 2020 : 60300 m^3
Etudes en cours pour l'ensemble des déchets MAVL</td></tr>
<tr><td>Haute Activité (HA)</td><td colspan="2">
Total cumulé jusqu'en 2020 : 6800 m^3
Etudes en cours pour l'ensemble des déchets HA (loi du 30-12-1991)</td></tr>
</table>

I.1.c. Les sites profonds de stockage – Principe de multi-barrières

La stratégie actuelle en matière de gestion des déchets radioactifs revient à concentrer les produits dangereux et à les confiner à l'abri des activités humaines par diverses barrières de protection. La qualité de ce confinement dépend de la capacité de ces barrières à retenir la migration des radionucléides vers l'environnement extérieur. Le concept multi-barrières adopté consiste à interposer entre la biosphère et les déchets radioactifs une succession d'ouvrages de confinement. Pour les déchets radioactifs à forte activité, ils sont d'abord scellés dans des colis. Pour les déchets C, ils sont incorporés dans une matrice vitrifiée dont la capacité de confinement est particulièrement élevée et durable dans un environnement physico-chimique stable. Le verre est ensuite coulé dans des fûts en inox pour constituer un colis. Les déchets B sont confinés dans du bitume, du béton ou sont compactés puis placés

dans des fûts en béton ou en acier. Les colis de déchets C et B sont la première barrière de protection.

Les colis de déchets C sont placés dans un conteneur cylindrique individuel en acier non allié. Ils sont ensuite placés au sein d'alvéoles de stockage cylindriques creusées dans les argilites et recouvertes d'un chemisage métallique. Les colis primaires de type B seront placés, a priori, dans un conteneur parallélépipédique en béton armé qui sera ensuite stocké dans une chambre de stockage au sein des argilites soutenue par une épaisseur de 25 cm de béton.

Une brèche dans les fûts, par exemple par corrosion ou fissuration de l'enveloppe, disséminera des radionucléides dans l'environnement proche. Si l'une des barrières perd de son intégrité, il faudrait un ensemble de barrières physiques pour empêcher toute migration de ces éléments dans la biosphère. **La formation géologique constitue donc l'ultime barrière.**

Toutes les formations géologiques ne sont pas appropriées pour devenir des « roches hôtes » pour un centre de stockage de déchets nucléaires de haute activité. Actuellement dans le monde il y trois grands types de roches préférentielles : les argiles, les formation salines et les granites. Ces roches ont été choisies pour leur capacité à retenir les radionucléides confinés le plus longtemps possible.

En France, l'IRSN (Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire) fait sa propre étude dans l'argile au niveau du tunnel de Tournemine en Aveyron. Dans d'autres pays, d'autres organismes comme l'ANDRA étudient la possibilité d'un site de stockage profond. Chacun fait face à la même problématique de faisabilité d'une telle installation et à l'étude de risque lié au conditionnement comme par exemple le problème de l'hydrogène qui est le sujet d'intérêt dans cette thèse. La Belgique est une pionnière et étudie depuis plus de 20 ans les argiles de Mol dans un laboratoire souterrain. La Suisse n'a pas encore décidé dans quel type de roche le site de stockage se ferait mais elle dispose d'un laboratoire à Mont Terri où elle étudie l'argile de l'Opalinus. Les formations autres qu'argileuses sont étudiées par l'Espagne (ENRESA), la Suède (SBK à Äspö),l'Allemagne, le Canada (Lac Bonnet), le Japon (JNC) et les Etats-Unis (Yucca Mountain) en vue d'un possible stockage des déchets radioactifs en couche géologique profonde.

Le problème des déchets à vie longue et haute activité est un problème mondial et la réalisation de sites de stockage en couche géologique profonde est la solution adoptée par beaucoup de pays. Certaines similitudes entre les différentes couches géologiques peuvent être exploitées afin d'appuyer nos recherches sur des récentes études et expériences faites sur les gaz.

I.1.c. Concept ANDRA d'un centre de stockage de déchets radioactifs

Le schéma de principe de l'architecture de stockage est en Figure 1. Des alvéoles (cavités cylindriques creusées dans la roche) accueillent les colis de déchets et sont regroupées par grands ensembles. Ces derniers sont reliés entre eux par des galeries et à la surface par des puits d'accès. En surface des installations serviront à l'accueil et au conditionnement des colis. Actuellement il est estimé que le site de stockage serait constitué d'une dizaine de lignes espacées de 50 m chacune. Chaque ligne a une longueur de 3240 m et

sur tout le long sont placées en perpendiculaire à ces lignes les alvéoles de stockages. Le site devrait donc avoir une superficie d'à peu près 1,6 km^2 (*ANDRA,* 2005).

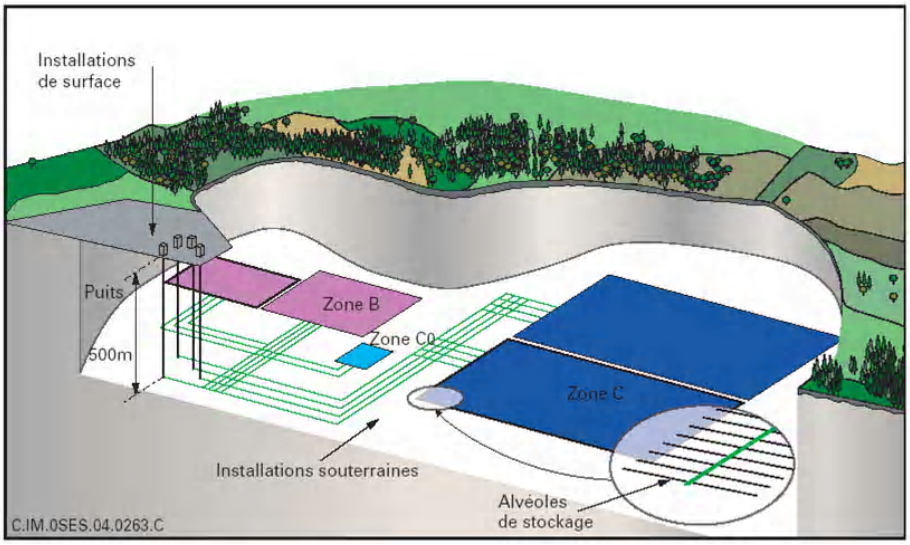


Figure 1 : Principe d'une architecture de stockage (ANDRA, 2005).

Cette installation doit assurer sur de grandes échelles de temps que les radionucléides soient retenus en profondeur par le système multi-barrières et cela de manière passive, c'est à dire sans nécessiter à très long terme de maintenance ou de surveillance. Il y a trois phases : une phase préparatoire à l'accueil des colis, une phase d'exploitation et une phase postérieure à la fermeture. Cette dernière s'étend sur une très grande période et entre dans la problématique de la thèse. Durant cette période il n'y a pas d'intervention humaine possible alors que le comportement des barrières de protection est de moins en moins prévisible. Il faut donc maîtriser les conditions d'environnement local le plus longtemps possible dans une plage où les propriétés des matériaux et leurs comportements soient connus et prévisibles.

Dans notre cas, **l'ultime barrière doit garder son intégrité le plus longtemps possible**. Les conditions de stockage apportent un nouvel environnement qui peut modifier localement les argilites et leurs propriétés. Il faut que ces altérations n'affectent en rien la sûreté de l'installation.

I.1.d. Le site de la Meuse/Haute Marne: Site de Bure

Le site de la Meuse/Haute Marne (Bure) est un laboratoire souterrain appartenant à l'ANDRA visant à étudier la faisabilité d'un stockage en couche géologique profonde. Sa construction a débuté en janvier 2000. La Figure 2 montre l'état des travaux en 2005. Lors du creusement des puits, différentes expériences ont été menées pour observer et mesurer les propriétés de la formation. Dans les deux galeries principales, à –445 m et à –490 m, des expériences pour caractériser les propriétés thermo-hydromécaniques de l'argile, des tests en diffusion et rétention des radionucléides et des essais pour caractériser l'argile sont en cours depuis le 3ème trimestre 2005. Les échantillons qui seront utilisés dans la thèse proviennent de carottes prélevées sur le site même.

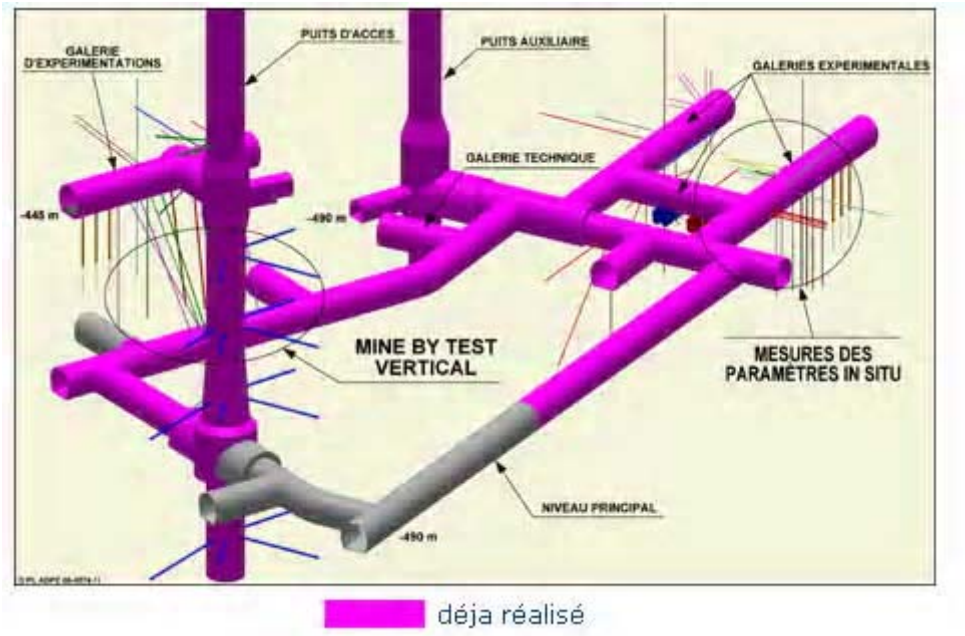


Figure 2 : Etat des travaux fin 2005 (ANDRA, 2005).

I.2. Propriétés des argiles du Callovo-Oxfordien

I.2.a. Généralités sur les argiles

Les roches argileuses représentent à elles seules plus de 70% des roches sédimentaires (*Morgenstern et Eigenbrod*, 1974). Elles englobent un nombre important de roches ayant une forte proportion en minéraux argileux (>50%). Du point de vue du comportement et des propriétés physiques et mécaniques (porosité, résistance et compressibilité) les roches argileuses appartiennent à une classe intermédiaire située entre les sols et les roches. Elles sont plus raides et plus résistantes qu'un sol et certaines, comme l'argile à Opalinus ou l'argilite du Cavollo-Oxfordien (Meuse/Haute Marne), ont des propriétés physiques et mécaniques semblables à celles des roches (*Colle*, 2005).

Les minéraux argileux, bases de la structure des roches argileuses, proviennent de l'altération et de la dégradation de roches. La diversité des argiles provient de celle des caractéristiques physiques du milieu dans lequel se fait cette dégradation (température, pression, pH, …..). Ces produits d'altération et de dégradation se déposent pour former des couches successives qui se structureront au fil du temps. Le développement d'une structure se fait par le développement de liens entre les particules et par cimentation (par des composés non argileux, hydroxyde de fer, matière organique).

L'arrangement des atomes au sein du réseau cristallin des argiles est déterminé selon une géométrie planaire constituée par deux unités de base, la couche tétraédrique et la couche octaédrique. La couche tétraédrique est formée par deux plans d'atomes d'oxygène et contient un atome de silicium en coordinance IV. La couche octaédrique est quant à elle formée par deux plans d'atomes d'oxygène et de groupes hydroxyles entre lesquels l'aluminium ou le fer ou le magnésium sont liés en coordination VI. La Figure 3 montre les unités structurales de ces deux différentes couches (*Perronnet*, 2005).

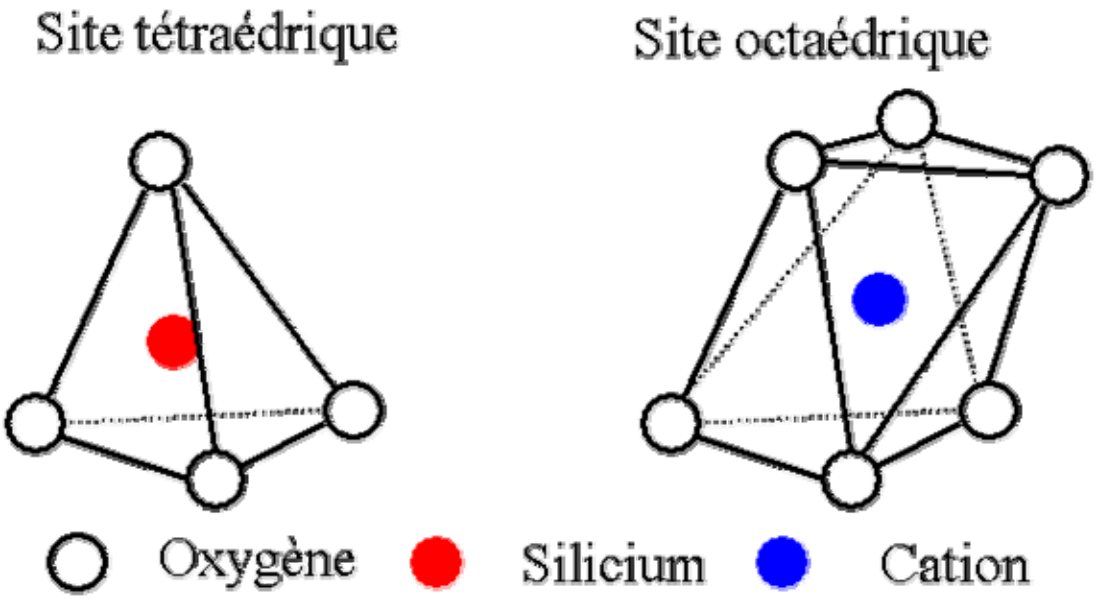


Figure 3 : Unités structurales des minéraux argileux.

Les liaisons entre couches tétra et octaédriques forment alors des feuillets. Ces feuillets sont de deux types : OT et TOT. Ils sont représentés en Figure 4. L'organisation de ces feuillets entre eux caractérise les différentes argiles. La kaolinite est par exemple un empilement de feuillets OT.

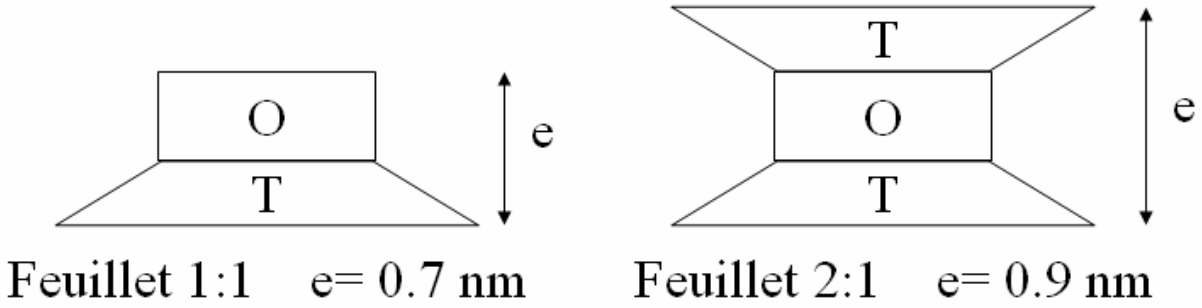


Figure 4 : Représentation symbolique des deux types de feuillets.

Les feuillets sont déficitaires en charges positives d'où la présence de cations interfoliaires interchangeables. Leur nature détermine la rigidité de la liaison. Les smectites ont un net déficit de charges compensé par un grand nombre de **cations hydrophiles** (Ca^{2+}, Mg^{2+}, ….).

Les molécules d'eau vont pénétrer facilement dans l'espace interfoliaire favorisant ainsi le **gonflement**. Les molécules d'eau peuvent être adsorbées sur la surface du feuillet (liaison H, adsorption polaire, force de Van der Waals dans un rayon de moins de 10 Å) ou fixées dans l'espace interfoliaire. D'où l'existence d'une **couche d'eau adsorbée** et **non mobilisable** et d'une couche d'eau libre mobilisable par un écoulement. Le film d'eau adsorbée est composé de plusieurs couches, celle la plus proche de la surface des minéraux est la moins mobilisable, les forces qui la retiennent sont trop importantes.

Les roches argileuses sont l'objet de nombreuses études car elles interviennent dans beaucoup de problématiques industrielles. Elles sont utilisés pour les sites de stockage de déchets en surface où le gonflement (*Gerard-Marchant*, 1998), les fissurations, le changement ionique ou les cycles climatiques (*Lin et Benson*, 2000) affectent de façon importante les transferts hydrauliques. Ces mêmes problématiques se retrouvent dans un site de stockage profond et les notions utilisées sont les mêmes.

I.2.b. Caractéristique d'un milieu poreux

Un milieu poreux est constitué d'un ensemble de particules solides, consolidées ou non, et de volumes vides pouvant être occupés par un ou plusieurs fluides. Les particules solides forment la matrice solide. Dans les argilites deux fluides peuvent être considérés : le gaz et l'eau de site. Le transfert de gaz se faisant dans un réseau interconnecté de pores, les pores internes et fermés de la matrice sont considérés comme faisant partie intégrante de la matrice solide. La Figure 5 est une représentation d'un milieu poreux en deux dimensions, la matrice solide est représentée comme discontinue mais est continue dans sa représentation en trois dimensions.

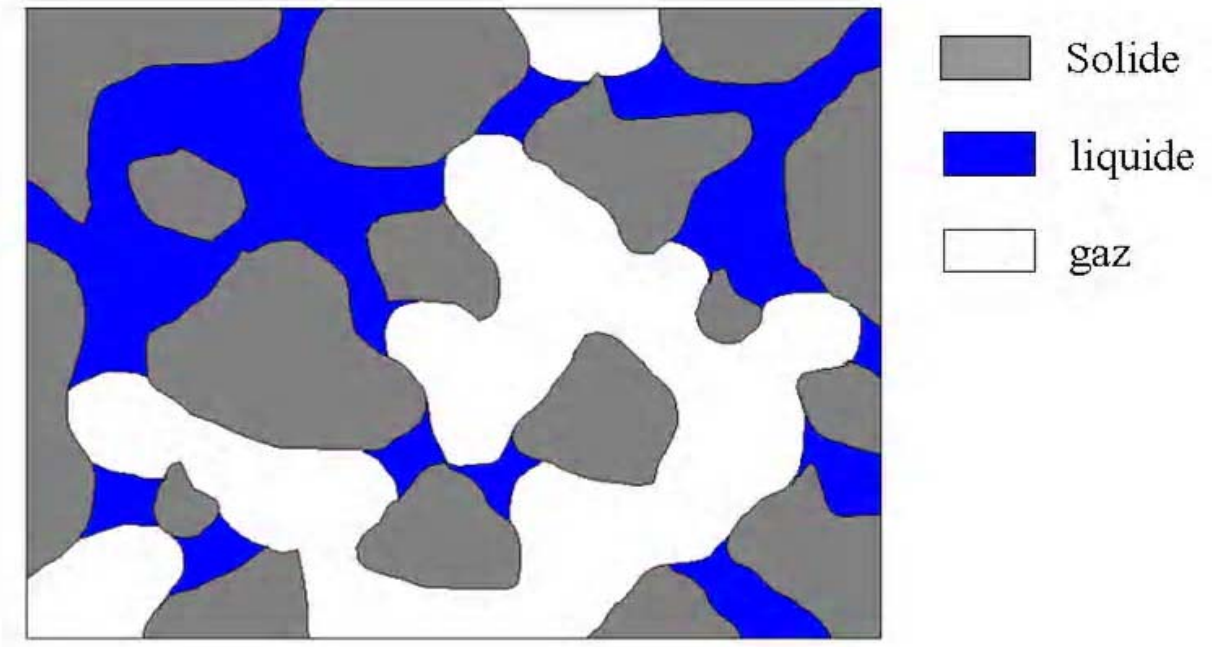


Figure 5 : Représentation d'un milieu poreux.

Un milieu poreux est donc caractérisé par la matrice solide qui le constitue mais aussi par ses pores. Les principales caractéristiques porales sont :

- La **porosité** que l'on notera ε. Elle correspond à la teneur volumique des pores dans la matrice. Si Ω est le volume total du milieu poreux, Ω_e le volume total de vide, on a :

$$\varepsilon = \frac{\Omega_e}{\Omega} \qquad (1)$$

- Le teneur en eau de la matrice poreuse θ_l. Elle représente le volume d'eau Ω_l sur le volume total du milieu poreux Ω:

$$\Omega_l = S_l \cdot \varepsilon \cdot \Omega = \theta_l \cdot \Omega \qquad (2)$$

- Vis à vis du transfert à travers un milieu poreux, la **perméabilité k** (en m^2) est relative aux **transferts advectifs** contrôlés par un gradient de pression. D'une manière simple, la perméabilité est représentative de la facilité d'un fluide à s'écouler à travers le matériau poreux. La **tortuosité τ** influe sur le transfert par **diffusion**. Elle est représentative du chemin tortueux, induit par la porosité, par lequel une molécule diffuse avec plus ou moins de difficulté. Le tortuosité joue un rôle dans le transfert advectif et est donc implicite à la perméabilité.

- **La répartition des tailles des pores**. Elle correspond à la part de porosité que représente l'ensemble des tailles de pores dans le matériau. Chaque pore a un diamètre représentatif différent, on distingue trois classes de pores. Ces classes sont listées dans le **Tableau 3**. Les matériaux ayant très peu de macroporosité sont dits hygroscopiques (diamètre < 1000 Å). Ces matériaux sont difficiles à désaturer car les faibles rayons de pores ont tendance à « retenir » l'eau, on parle alors de **forces capillaires**.

Tableau 3 : Classes de pores (Colle, 2005).

Types de pores	Diamètres de pores considérés (nm)	
Macroporosité	diamètre > 100 nm	
Mésoporosité	4 nm < diamètre < 100 nm	Matériaux Hygroscopiques
Microporosité	diamètre < 4 nm	

- La connectivité et la forme des pores sont aussi des paramètres importants. D'une part, la connectivité entre les pores, avec les pores en bouteille ou en cul-de-sac, provoque une hystérésis plus ou moins prononcée dans les cycles de sorption désorption. D'autre part, la forme générale d'un pore, caractérisée par un facteur de forme (*Gertis et Werner*, 1976), amène des conditions géométriques différentes plus ou moins favorables aux transferts.

I.2.c. Principales caractéristiques de l'argile du Callovo-Oxfordien

La couche argileuse du Callovo-Oxfordien est une formation géologique de plus de 150 millions d'années, elle date du Jurassique. La couche sédimentaire a une bonne homogénéité sur une grande surface due à une diminution globale de la mer du Jurassique. En sédimentation, plus le niveau de la mer est haut, plus le dépôt d'argile domine, et plus il est bas plus les carbonates dominent. La partie profonde de la couche a donc une teneur en argile plus importante. Au milieu de la couche argileuse la composition est de 23% en carbonate, 55% en argile, 20% en quartz et feldspaths, 2 à 3% en matière organique. La présence de

minéraux de type smectite assure une bonne cicatrisation de terrains endommagés (gonflement). La présence de carbonates donne une bonne résistance mécanique face à la construction d'installations souterraines (A*NDRA*, 2005).

Une représentation de la répartition des tailles de pores est donnée en Figure 6.

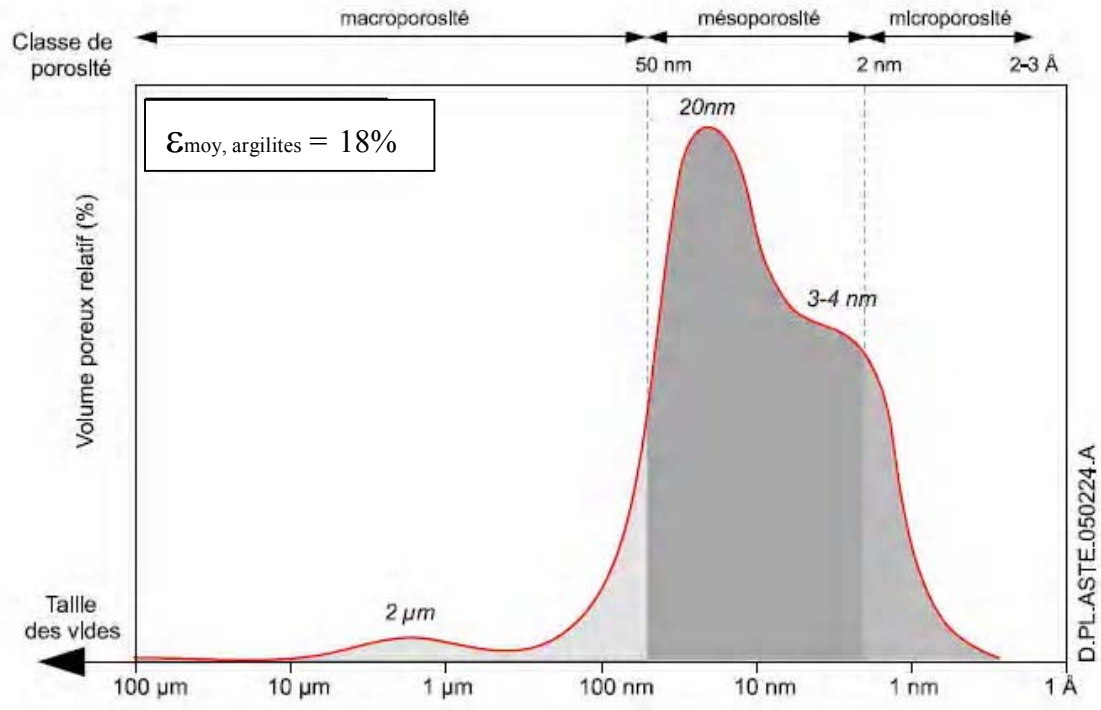


Figure 6 : Répartition des tailles de pores (ANDRA Référentiel, 2005).

L'espace poreux représente un volume de l'ordre de 18% ($\varepsilon = 0{,}18$). La répartition des tailles de pores en Figure 6 est obtenue par un test d'intrusion au mercure complété par une intrusion à l'azote. La porosité est donc constituée d'environ 10% de macropores, de 86% de mésopores et 4% de micropores selon les trois classes listées dans le Tableau 3.

Les contraintes au sein de l'argile sont de l'ordre de 12 MPa ce qui correspond à la pression lithostatique à une profondeur de 500 m. Les réponses de l'argile du Callovo-Oxfordien à différents tests mécaniques montrent que ses réactions sont proches de celles des roches, cependant la prédiction à long terme est difficile car les réponses sont couplées entre des phénomènes rapides et lents (*Gratier et al.*, 2004).

Les tests de **perméabilité** à l'eau (*Escoffier*, 2002 ; *ANDRA*, 2005) donnent des valeurs **situées entre 5.10^{-20} et 5.10^{-21} m^2**.

I.2.d. Adéquation à la problématique du centre de stockage de déchets radioactifs

Les argilites du Callovo-Oxfordien font partie d'un large bassin sédimentaire (le bassin parisien) qui est depuis longtemps le centre de nombreux travaux de prospection (pétrole, charbon) permettant une connaissance avancée de cette formation géologique. Les argilites du Callovo-Oxfordien au sud de la Meuse présentent plusieurs intérêts (*Delay et al.*, 2007):

- D'une épaisseur de 100 m, elles couvrent une très large superficie et depuis 365 millions d'années le Bassin Parisien n'a pas connu de mouvements tectoniques important.

- Profonde de plus de 400 m, la couche géologique est suffisamment enterrée pour ne pas être soumise aux phénomènes géologiques tels que l'érosion ou la glaciation (pas de perturbations des flux hydrauliques souterrains induites par des changement en surface et ce sur plus d'un million d'années (*Teles et al.*, 2007)), sans pour autant être trop profonds pour engendrer des difficultés insurmontables lors de la construction d'un centre de stockage.

La prospection menée par l'ANDRA depuis les années 90 a montré (*Delay et al.*, 2007):

- L'absence de sismicité et un contexte géodynamique stable assurant ainsi la stabilité géologique et hydrodynamique de la région sur le long terme (des millions d'années)

- La possibilité de creuser et de construire des installations sans problèmes majeurs de faisabilité.

- L'absence de ressources naturelles (minerai, aquifère) à proximité.

Les propriétés intrinsèques des argilites du Callovo-Oxfordien font de cette formation une roche hôte intéressante pour un centre de stockage de déchets radioactifs. Une faible perméation et un faible coefficient de diffusion font que tout relargage de radionucléide dans l'environnement proche du stockage sera ralenti lors de son transfert vers l'extérieur que ce soit par diffusion ou advection. D'autre part, le fort potentiel de rétention des argilites du Callovo-oxfodien (*Kedziorek et al.*, 2007) (*Tournassat et al.*, 2007) est un atout majeur pour retenir le plus longtemps possible les radionucléides localement. La grande capacité des argilites à pouvoir limiter la migration des éléments radioactifs est aussi un frein à l'évacuation d'éléments hasardeux pour la sûreté du stockage. Les gaz de corrosion en sont un bon exemple.

I.3. Problématique gaz : scénarios possibles

Dans la phase d'exploitation, d'une durée approximative de 100 ans, les galeries sont aérées et toute production de gaz au niveau des colis est évacuée par la ventilation. Cette production devient problématique une fois le stockage scellé où le gaz produit par les colis est confiné au niveau des alvéoles. Il faut donc évaluer le devenir de ces gaz ainsi qu'estimer les risques associés sur l'installation et la couche argileuse.

I.3.a. Origine des gaz

Les gaz produits au niveau des colis résultent de **la corrosion des composants métalliques et dans une moindre mesure de la radiolyse de l'eau et des matières organiques**.

Une équation de corrosion (*Lassabatère et al.*, 2004) peut s'écrire pour le fer dans un environnement anaérobique:

$$3\ Fe\ +\ 4\ H_2O \longrightarrow Fe_3O_4\ +\ 4\ H_2 \qquad (3)$$

Le gaz de corrosion principalement produit est l'hydrogène. Il est difficile de déterminer un taux de corrosion à long terme. En effet, celui-ci dépend d'une possible couche d'inhibition et de l'environnement physico-chimique proche dont la stabilité sur la durée n'est pas évidente. La radiolyse, elle, devrait jouer un rôle mineur.

Les phénomènes sont connus mais il reste de fortes incertitudes sur les vitesses de corrosion et leur comportement à long terme. Les vitesses sont le plus souvent surestimées pour évaluer au pire le risque encouru.

D'une part, la corrosion et la radiolyse affectent plus ou moins les différents types de colis. Dans les alvéoles de type B (moyenne activité et à vie longue) les déchets et les coques d'enrobage se corrodent, la matrice bitumineuse quant à elle est soumise à la radiolyse. Dans les alvéoles de type C (déchets vitrifiés, haute activité) et CU (combustible usé) les déchets sont enveloppés d'acier inox et d'acier non allié fortement soumis à la corrosion (spécialement les alvéoles de type CU à cause de la quantité importante d'acier).

D'autre part, la corrosion évolue avec le temps selon que le colis est plus ou moins affecté par la corrosion. Voici un exemple tiré de *Talandier* (2005) où l'on peut voir l'évolution du flux d'hydrogène produit par corrosion en fonction du temps pour les déchets de type C.

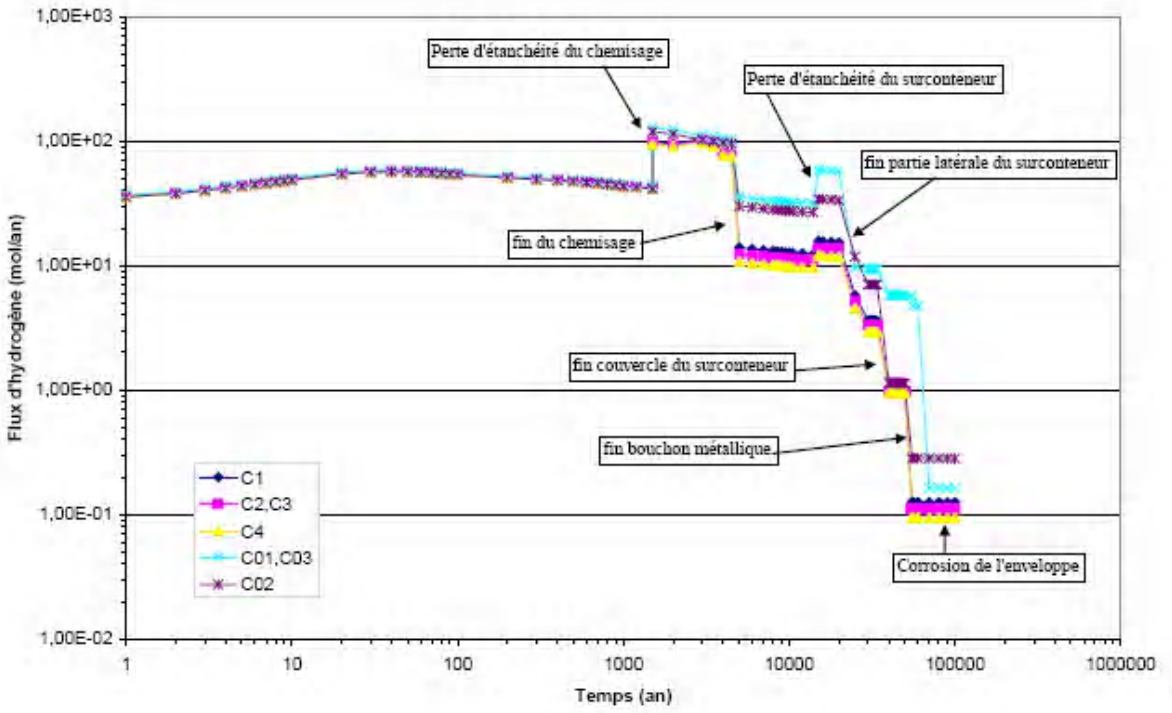


Figure 7 : Flux d'hydrogène produit par corrosion en fonction du temps en mol/an/alvéole pour différentes variétés de déchets de type C (*Talandier*, 2005).

Cette corrosion s'étend sur 100 000 ans pour les déchets de type C mais affecte progressivement les couches protectrices du colis du fait de leur perte d'étanchéité. On peut remarquer que **la période de forte production d'hydrogène se situe entre 0 et 4000 ans pour les déchets C. Celle-ci est de 0 à 500 ans pour les déchets B.**

I.3.b. Scénarios plausibles de création d'une phase gazeuse

- Transferts -

Le scénario le plus probable est le suivant. **Le gaz se dissout dans l'environnement proche des conteneurs**. L'eau des argilites est donc saturée en hydrogène dissous. Il est démontré que la diffusion de l'hydrogène vers l'extérieur sous forme dissoute est trop faible par rapport à la production des gaz de corrosion. Ceci est dû à la forte tortuosité des argilites. Il y a donc **formation d'une phase gazeuse au niveau des colis**. Tant que la vitesse de diffusion hors de l'environnement local est plus faible que la vitesse de formation de l'hydrogène, **la pression de la phase gazeuse augmente**. Cette augmentation de pression permet aux gaz de pénétrer dans les zones de faible pression capillaire. Le gaz envahit donc les zones endommagées et les zones remblayées ainsi qu'une faible partie de la roche hôte. Ce scénario est confirmé par des simulations numériques telles que celles de *Bonin et al.* (2000), de JNC (1999) ou de l'ANDRA (2005).

- Pressions attendues -

La pression atteinte serait de l'ordre de 90 bar pour les alvéoles CU, 60 à 80 bar pour les alvéoles C et 70 bar pour les alvéoles B. Ces pressions maximales sont atteintes après 5000 ans pour les alvéoles de stockage C et CU et quelques centaines d'années pour les alvéoles B (*Talandier*, 2005). La pression de gaz diminue progressivement par la suite du fait de la production moindre d'hydrogène au niveau des colis.

- Modélisations existantes -

Bonin et al. (2000) simulent la formation de gaz de corrosion au niveau des conteneurs et son transfert dans la formation argileuse qui les entoure (paramètres hydrodynamiques testés supérieurs à ceux des argilites). Les propriétés hydrauliques de la formation ne permettent pas l'évacuation totale de l'hydrogène par diffusion. Celui-ci s'accumule jusqu'à **création d'une phase gazeuse après seulement quelques années**. Cette phase gazeuse va augmenter en pression jusqu'à dépasser la pression critique d'entrée (première pression d'existence d'un ménisque capillaire dans le plus large des pores du matériau). Le gaz migre ensuite par transfert biphasique au sein de la formation argileuse.

Selon les simulations les plus récentes (*Talandier*, 2005), les gaz s'étendent dans les zones à faible contrainte. Dans les infrastructures de stockages (béton, remblai), la saturation serait comprise entre 50% et 80%, l'argile en champ proche serait saturée à plus 97 %, plus de 99% en champ lointain.

Ces simulations sont en accord avec le fait que la diffusion des gaz sous forme dissoute est trop faible par rapport à sa production. La création d'une phase gazeuse est donc assurée, pénétrant alors les zones de faible pression capillaire. Cependant **ces travaux devront être confirmés en améliorant les connaissances sur des argilites du Callovo-**

Oxfordien et en particulier la caractérisation vis-à-vis des transferts de gaz. Obtenir des données expérimentales de perméabilité au gaz ou de diffusion de gaz dissous dans ce type de matériau fortement saturé permettrait d'affiner les modélisations faites à ce jour.

I.3.c. Conséquences sur le stockage

La création d'une phase gazeuse a des conséquences sur le stockage de déchets radioactifs, les plus importantes sont (*Besnus*, 1991):

- Perturbation du régime hydrogéologique : du fait de l'expansion d'une poche de gaz, la migration des radionucléides par convection et diffusion peut être différente de celle estimée lorsque les écoulements ne sont contraints que par la remise à l'équilibre du milieu et par l'environnement naturel. Par exemple, un front d'eau contaminée pourrait apparaître.
- Création de fissures : selon les pressions atteintes, des déformations et des fissures pourraient se produire en champ proche créant ainsi des chemins préférentiels aux radionucléides.
- En cas de défaut de scellement : un chemin préférentiel pour une sortie de gaz est susceptible de constituer un risque d'explosion et de contamination des populations
- En cas d'intrusion : une telle intrusion de l'homme, après le scellement de l'installation, prés de la barrière géologique ou d'un puit mal scellé peut conduire à des risques d'explosion et de contamination.

Il reste encore des questions en suspends. Quel est l'effet des gaz sur les écoulements hydriques ? La hausse de pression au niveau des colis de déchets peut-elle avoir des conséquences sur l'intégrité de l'installation ? **La pression maximale atteinte serait de l'ordre de 9 MPa (90 bar), assez proche des 12 MPa (120 bar) pour lesquels il y aurait fracturation de l'argile**. Si une **zone fracturée** venait à se former il y aurait un chemin préférentiel à forte perméabilité pour le transport d'eau contaminée hors de la zone de confinement. Un changement aussi brutal dans le comportement hydraulique de l'argile fausserait les prédictions faites et poserait donc un **risque d'incertitude**. Cependant la **production de gaz étant maximale en milieu de vie des conteneurs** (5000 ans pour les déchets C et 500 ans environs pour les déchets B), il est fort probable que **les fractures se soient cicatrisées** (par gonflement) **avant tout relâchement des radioéléments** (entre 10000 et 30000 ans pour les déchets C et relâchement progressif entre 10000 à 100000 ans pour les déchets B) au niveau de la barrière argileuse en fin de vie des conteneurs (*ANDRA*, 2005).

I.4. Démarche de la thèse

La problématique du transfert de gaz à travers les argilites du Callovo-Oxfordien dans le contexte d'un centre de stockage de déchets radioactifs est un sujet de recherche assez récent. Il consiste à comprendre et à évaluer les modes de transfert des gaz, produits de la corrosion, hors du stockage de déchets. Les premiers modèles prédictifs de la migration des gaz dans les argilites saturées sont basés sur des phénomènes simples : la diffusion de gaz sous forme dissoute, puis la montée en pression s'accompagnant d'une désaturation partielle des argilites, puis un transfert diphasique du gaz dans les chemins créés par la désaturation. Si ces mécanismes étaient insuffisants pour évacuer les gaz produits par corrosion, les pressions atteintes par le gaz de corrosion pourrait remettre en cause l'intégrité des argilites

Cependant ces modèles nécessitent des paramètres hydrodynamiques qu'il faut tout d'abord identifier. L'objet de notre travail est donc de réaliser des expériences qui permettront de mieux comprendre les phénomènes en jeu et d'acquérir les paramètres hydrodynamiques relatifs aux gaz pour les argilites du Callovo-Oxfordien. Le document est donc organisé de la manière suivante :

- Deuxième et troisième chapitres : description de la physique des transferts biphasiques en milieux poreux. Cette description est d'abord générale puis spécifique à la problématique des gaz de corrosion dans un centre de stockage de déchets radioactifs. Les paramètres de transfert et les caractéristiques des argilites nécessaires à l'étude de cette problématique y seront identifiés.
- Quatrième, cinquième et sixième chapitres : état de l'art des techniques de caractérisation du transfert de gaz en milieu poreux et présentation des dispositifs expérimentaux. Afin de comprendre le concept de ces dispositifs, un état des lieux des techniques expérimentales, leurs atouts et leurs faiblesses est présenté.
- Septième chapitre : caractérisation expérimentale de la saturation des argilites du Callovo-Oxfordien et comparaison avec les données existantes.
- Huitième chapitre : description du modèle de transfert utilisé pour interpréter les données obtenues sur des essais de perméation/diffusion dans des argilites proches de la saturation.
- Neuvième chapitre : liste des paramètres obtenus sur les argilites du Callovo-Oxfordien proches de la saturation. La pertinence de des valeurs obtenues y est discutée. Ces paramètres sont ensuite utilisés pour simuler un cas concret de migration des gaz de corrosion au niveau d'une alvéole de stockage. Les résultats sont comparés au scénario décrit dans *ANDRA* (2005).

Résumé :

Le stockage en formation géologique profonde est une solution envisagée par nombre de pays producteurs d'énergie nucléaire pour faire face à la problématique des déchets radioactifs à vie longue. Le principe de stockage consiste à les isoler pendant des centaines de milliers d'années de l'environnement extérieur par une succession de barrières. La formation argileuse faisant partie de ces barrières.

Les argilites du Callovo-Oxfordien ont des propriétés hydrodynamiques intéressantes. Leur faible perméabilité, leur forte tortuosité, et un important potentiel de rétention sont des atouts majeurs pour ralentir toute migration de radioéléments vers l'extérieur.

Lors du scellement de l'installation, les gaz produits principalement par la corrosion et la radiolyse des colis métalliques auront du mal à s'évacuer du fait des bonnes propriétés d'isolement des argilites. Un très bon résumé de la problématique gaz et du transfert de gaz dans les argilites du Callovo-Oxfordien est donné par *Marschall et al.* (2005) sur les argiles à Opalinus.

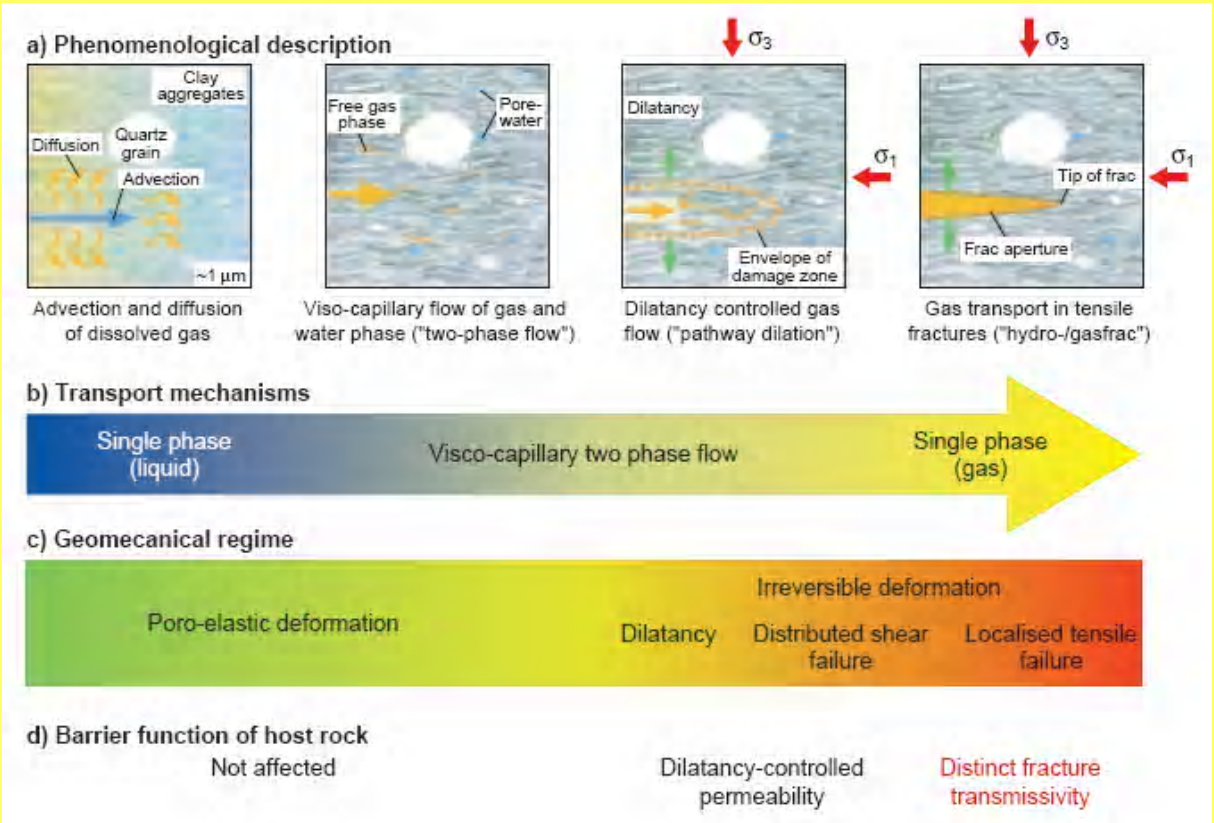


Figure 8 : Modes de transfert de gaz dans une argile initialement saturée. Description des différents régimes et leur implication. (*Marschall et al.*, 2005).

2 *Transferts en milieux poreux*

Pour mieux comprendre la problématique des gaz de corrosion dans un centre de stockage de déchets radioactifs il est important de rappeler les lois qui régissent le transfert de gaz dans un milieu poreux. Les notions de transfert multiphasique, ainsi que les lois générales qui le régissent sont décrites dans ce chapitre. La particularité des argilites et ses implications sur les transferts ne seront abordées qu'au chapitre 3.

II.1. Avant-propos sur le transfert en milieux poreux.

La notion de transfert en milieux poreux fait intervenir nécessairement des paramètres de transfert et des lois susceptibles de décrire aux mieux les débits de gaz ou d'eau observés. Il est donc important de décrire ces lois, et d'expliquer leur origine. Elles sont généralement issues d'équations de comportement connues hors du milieu poreux. Or celui-ci est composé d'espace vide dans lequel ces lois s'appliquent, mais aussi de parois et d'espace rempli qui influent sur l'expression de ces lois, spécialement lorsque l'on observe le milieu poreux à très grande échelle.

La macroscopisation aspire à comprendre, sur une grande échelle d'espace et de temps, le comportement de phénomènes connus à une échelle plus réduite. Le milieu poreux est alors représenté par **un milieu homogène équivalent** (on parle alors d'homogénéisation). La macroscopisation permet d'obtenir une description intrinsèque au milieu poreux et à la sollicitation étudiée, et indépendante des conditions limites. Par cette méthode seront mis en évidence un comportement macroscopique, des coefficients effectifs et des équations de bilan.

Il existe différentes méthodes de changement d'échelle (approche stochastique, autocohérente, ….), la méthode abordée ici est celle de la prise de moyenne volumique.

Les grandeurs physiques telles que la température, la densité, la pression de gaz ou la pression de liquide ne sont définies que là où elles ont un sens. Par exemple la pression de liquide n'existe pas en un point du squelette du milieu poreux ou en un point de la phase gazeuse. Ces grandeurs n'ont un sens que si l'on ne considère pas un point particulier du milieu poreux mais un volume. On parle alors de prise de moyenne. Les équations (4) montrent la prise de moyenne d'une grandeur physique sur un volume Ω. Une grandeur

physique telle que la pression des gaz n'est définie que sur le volume Ω_g occupé par le gaz dans le volume total Ω.

$$\langle T \rangle = \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega} T \cdot d\Omega \qquad \langle P_g \rangle = \frac{1}{\Omega_g}\int_{\Omega_g} P_g \cdot d\Omega \tag{4}$$

Les flux sont quant à eux moyennés sur tout le volume, même sur la partie du volume où ils sont nuls. L'équation (5) montre la moyenne du flux molaire, N_g, de la phase gazeuse :

$$\langle \vec{N}_g \rangle = \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega_g} \vec{N}_g \cdot d\Omega \tag{5}$$

La représentation d'un milieu poreux à une échelle macroscopique est étroitement liée au concept de Volume Elémentaire Représentatif (VER). La prise de moyenne dépend de la taille du volume considéré. Ceci est illustré en Figure 9.

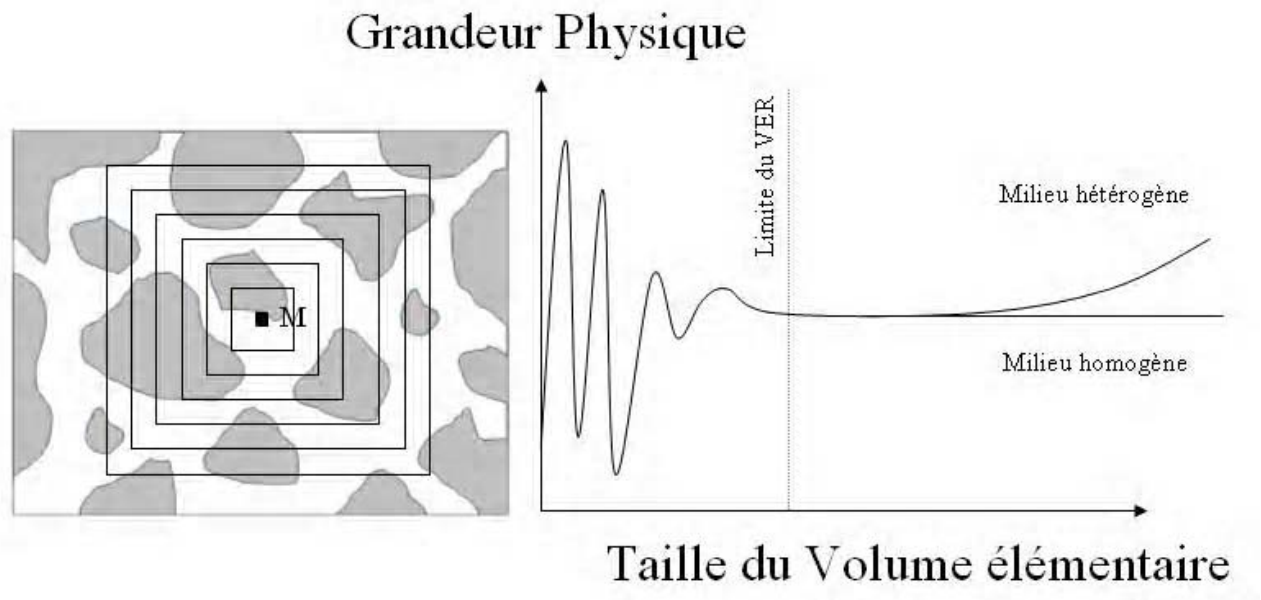


Figure 9 : Concept de VER.

La taille du VER doit être suffisamment grande pour **éliminer les fluctuations locales** (observables sur la Figure 5), mais aussi assez petite pour permettre **la séparation d'échelles** (VER petit face à la taille du massif ou de l'échantillon). La limite du VER satisfait à ces exigences. Cependant si les fluctuations persistent pour une taille de volume élémentaire importante on peut dire que le milieu n'est pas homogène.

La mise en équations des phénomènes de transport, en utilisant ces grandeurs physiques moyennées reste délicate. Les équations telles que:

Navier Stokes $$\mu\Delta v - \nabla P = \rho(v.\nabla)v \quad (6)$$

Incompressibilité $$\nabla . v = 0 \quad (7)$$

Adhérence sur les parois $$v = 0 \quad (8)$$

Diffusion $$\vec{N}_i^{\,D} = D \cdot \nabla c_i \quad (9)$$

sont définies localement. **Leurs expressions macroscopiques** en fonction des valeurs moyennes des grandeurs physiques **sont différentes des expressions locales**. Leur mise en équation relève de la macroscopisation par prise de moyenne. Il peut se produire que les problèmes ne soient pas homogénéisables à cause d'une mauvaise séparation d'échelles. La forme mathématique des lois de comportement peut aussi complètement changer (*Auriault et Adler*, 1995).

II.2. Lois d'écoulement des phases gazeuse et liquide

II.2.a. Notion de perméation

La perméation correspond au mouvement d'ensemble de la phase gazeuse ou liquide induit par les forces visqueuses. Ces forces visqueuses sont proportionnelles au gradient de pression au sein de la phase considérée. La perméation, et son expression au sein de d'un milieu poreux, est directement issus de la macroscopisation des lois (6), (7), et la condition d'adhérence au paroi (8) connues au niveau microscopique.

Il existe différentes méthodes pour obtenir la relation liant le gradient de pression et le flux visqueux correspondant. Nous illustrons ici la plus intuitive. Dans une canalisation d'eau, la formule d'Hagen Poiseuille (*Bird et al.*, 2001) est la plus répandue pour relier perte de charge (∇P) et débit d'eau dans le but de dimensionner les réseaux d'eau. Cette relation provient de l'analyse des pertes d'énergie par frottement visqueux aux parois. Entre une canalisation et un capillaire de milieu poreux, il n'y a que quelques ordres de grandeur.

L'approche thermodynamique basée sur les premier et second principes de la thermodynamique permet l'identification des termes dispersifs associés au transport advectif et au transport diffusif. Les lois de conduction des phases liquides et gazeuses les plus simples qui satisfassent les principes thermodynamique sont les lois linéaires de la forme (*Coussy*, 1991):

$$\begin{bmatrix} \vec{v}_g \\ \vec{v}_l \end{bmatrix} = -\underline{K} \cdot \begin{bmatrix} \nabla(P_g) \\ \nabla(P_l) \end{bmatrix} \quad (10)$$

Cette formule ne tient pas compte des effets thermiques, du changement de densité et de la gravité. La matrice $\underline{K}$ montre un couplage visqueux entre le flux liquide et le flux gazeux à travers ses termes extra-diagonaux. Ce couplage, mis en évidence dans les méthodes d'homogénéisation périodique (*Auriault et Sanchez-Palenzia*, 1986) et de prise de moyenne volumique (*Whitaker*, 1986) pour deux fluides incompressibles non miscibles, est significatif lorsque le rapport des viscosités dynamiques du liquide et du gaz est de l'ordre de 1. A 25°C, pour le couple eau/ hydrogène, et dans le pire des cas (forte pression de l'hydrogène), ce rapport est de l'ordre de $0{,}905 \cdot 10^{-6} / 0{,}887 \cdot 10^{-4} \cong 0{,}01$ ce qui justifie la non prise en compte

de ces phénomènes. Le transfert de gaz se fait donc sans entraîner de façon visqueuse la phase liquide.

Le flux visqueux de la phase liquide et gazeuse suit une loi de type Darcéenne. La vitesse moyenne d'une phase est proportionnelle au gradient de pression en son sein par un terme de perméabilité.

II.2.b. Perméation de la phase liquide

La loi de Darcy générale, sans couplage visqueux avec le flux gazeux, s'écrit pour la phase liquide:

$$\vec{q}_l = -\frac{k \cdot k_{rl}(S_l)}{\mu_l} \nabla P_l \qquad (11)$$

P_l est la pression du liquide; k_{rl} est la perméabilité relative à l'eau pour une saturation en eau S_l donnée; μ_l est la viscosité de l'eau; q_l est le flux de Darcy qui correspond à une vitesse macroscopique de l'eau. Le paramètre de déplacement de la phase liquide est la perméabilité à l'eau du milieu k k_{rl}.

Le coefficient k dans l'équation (11) est la perméabilité intrinsèque de la matrice poreuse (m^2). Elle est indépendante du fluide qui traverse le système poreux (Schwartz et Zhang, 2002). **La perméabilité est déterminée par le réseau poral qui compose la roche**. Un réseau composé de pores de grosses tailles est susceptible de donner des vitesses plus importantes qu'un réseau de pores de petite taille comme l'illustre la Figure 10.

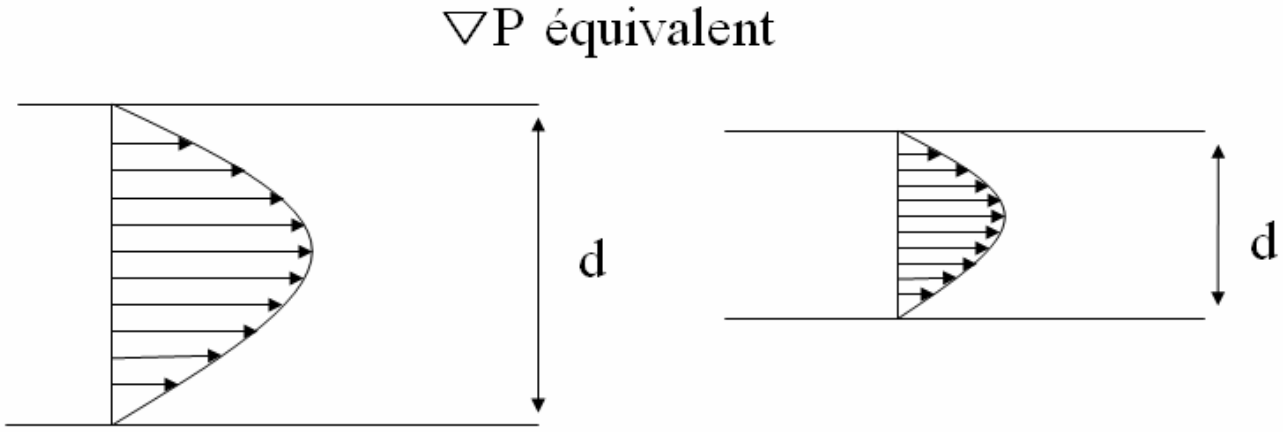


Figure 10 : Flux visqueux (Navier Stokes) pour différentes tailles de pore.

En faisant des hypothèses sur la géométrie du réseau poral (réseau de pores cylindriques par exemple) et sur son interconnectivité il est possible d'obtenir des formules analytiques de la perméabilité intrinsèque. Pour un pore cylindrique de diamètre d, la perméabilité peut être estimée par $d^2/32$ (écoulement de Poiseuille). La relation la plus souvent utilisée en physique des sols est celle de Kozeny-Carman qui considère le milieu comme un empilement de sphères de diamètre effectif d_M (*Krishna et Wesselingh*, 1997) :

$$k = \frac{1}{180} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \cdot {d_M}^2 \tag{12}$$

Cette formulation permet d'obtenir facilement un ordre de grandeur de la perméabilité et est généralement utilisée dans des milieux granulaires comme les graviers ou les sables.

II.2.c. Perméation de la phase gazeuse

La perméation de la phase gazeuse (advection ou le transport darcéen) correspond au transport du gaz induit par une variation de pression. Pour un fluide tel que l'eau, il est facile de définir la vitesse qui l'anime. Mais pour le gaz, mélange de plusieurs constituants ayant chacun une vitesse propre, la définition d'une vitesse globale est délicate. Nous choisissons comme **vitesse globale la vitesse molaire moyenne du constituant** (somme des vitesses de chaque constituant pondérée par leur fraction molaire, les vitesses $\vec{v}_i$ de chaque constituant du mélange gazeux sont supposées définies en tout point de l'espace selon la théorie des mélanges):

$$\vec{v}^T = \sum x_i \vec{v}_i^T \tag{13}$$

x_i est la fraction molaire de l'élément i. Ce choix n'est pas anodin et a un impact important sur le calcul de la perméation et de la diffusion. En effet, prendre une vitesse globale comme vitesse moyenne molaire ou vitesse moyenne massique donne des résultats d'autant plus différents que les constituants du mélange gazeux ont des masses molaires différentes. Il n'y a pas d'avis tranché sur la question, la formulation massique (*Sleep et Sykes*, 1989) est utilisée plus rarement que la formule molaire, la formulation molaire étant plus repandue dans des domaines aussi divers que les sciences du sol (*Massmann et Farrier*, 1992), les membranes de séparation (*Veldsink et al.*, 1994) ou les composants pour anode de pile à combustible (*Suwanwarangkul et al.*, 2003). *Fen et Abriola* (2004) en comparant différents modèles pour le transfert dans les sols de composés organo volatils (COV) et des données expérimentales montrent une meilleure adéquation de la formulation molaire, c'est pourquoi nous la choisissons.

Le flux advectif (flux de molécules ayant une vitesse v^T à travers une surface unitaire du volume des pores) s'écrit pour un mélange idéal de gaz parfait :

$$\begin{aligned} \vec{N}^{\mu} &= \frac{\theta_g P_g}{RT} \vec{v}^T = \sum_i \frac{\theta_g x_i P_g}{RT} \vec{v}_i^T \\ &= \sum_i \vec{N}_i^T \end{aligned} \tag{14}$$

θ_g est la teneur en gaz; P_g la pression du gaz et N_i^T est le flux molaire total de l'élément i. Le flux visqueux N^{μ} est donné par la loi de Darcy précédemment établie pour l'eau :

$$\vec{q}_g = -\frac{k \cdot k_{rg}(S_g)}{\mu_g} \nabla P_g \tag{15}$$

μ_g est la viscosité du gaz; q_g est le flux de Darcy; k_{rg} est la perméabilité relative au gaz pour une saturation en gaz S_g donnée;. Il correspond à une vitesse macroscopique moyenne des vitesses des molécules gazeuses (aussi bien dans le gaz que dans le liquide et la matrice poreuse où cette vitesse est nulle) à ne pas confondre avec v^T, vitesse de pore. En réalité :

$$\vec{q}_g = \theta_g \vec{v}^T \tag{16}$$

Ceci permet d'écrire facilement le flux visqueux:

$$\vec{N}^{\mu} = \frac{P_g}{R \cdot T} \cdot \vec{q}_g = -\frac{P_g}{R \cdot T} \cdot \frac{k \cdot k_{rg}(S_g)}{\mu_g} \nabla P_g \tag{17}$$

Nous avons choisi la formulation de *Wilke* (1950) pour exprimer l'évolution de la viscosité du mélange de gaz en fonction de celles de ses constituants.

$$\mu = \sum_{i=1,2} \frac{x_i \mu_i}{\sum_{j=1,2} x_j \phi_{ij}} \tag{18}$$

avec :

$$\phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1+\frac{M_i}{M_j}}} \cdot \left[1+\left(\frac{\mu_i}{\mu_j}\right)^{1/2}\left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{1/4}\right]^2 \tag{19}$$

Où M_i et M_j représentent les masses molaires des composants i et j respectivement ; Φ_{ij} étant la constante de Wilke du couple i,j. Cette formule décrit les valeurs expérimentales obtenues par *Brokaw* (1968) sur le couple Hélium/Azote à 0,7% près et pour le couple Hydrogène/Azote à 0,2% près. Une formulation de type linéaire décrit ces valeurs expérimentales avec moins de 1,8% et 20,9% d'erreur respectivement pour chaque couple. Des valeurs expérimentales de *Pal et Barua* (1966) sont estimées avec une erreur moyenne de 4,5% par la formulation de Wilke et 20% par une formulation de type linéaire.

La viscosité varie comme la racine carrée de la température. Sa dépendance avec la pression est très faible, elle ne varie, pour l'hydrogène, que de 2% entre 1 et 100 bar (*Encyclopédie des gaz*, 2002).

II.3. Transfert d'un élément au sein d'une phase

II.3.a. Convection et Diffusion

Un élément, qu'il soit dans la phase gazeuse ou la phase liquide, est transporté par deux phénomènes : la convection et la diffusion. La convection est représentative du fluide, gazeux ou liquide, qui se meut et transporte ainsi les éléments en son sein, la diffusion est plus représentative de l'élément ayant une vitesse propre par rapport aux autres constituants de la phase.

Par exemple, dans la phase gazeuse, le flux total d'un élément est la somme du transport convectif et diffusif :

$$\vec{N}_i^{\,T} = x_i \cdot \vec{N}^{\,\mu} + \vec{N}_i^{\,D} \tag{20}$$

Le flux advectif (N^{μ} mol/m^2/s) est réparti de façon équimolaire entre les différents constituants. Le composant i est transporté par la vitesse globale du fluide, c'est le **terme convectif**. Le flux diffusif (N_i^D) est vu comme un mouvement différencié du composant i par rapport au flux global du gaz ($N_i^D = N_i^T - xi\ N^{\mu}$). L'expression de celui-ci dépend donc du choix entre l'approche massique ou molaire pour définir la vitesse moyenne du fluide comme nous le soulignions précédemment.

II.3.b. Diffusion d'un élément dans la phase liquide

Dans un solvant tel que l'eau, toute variation de concentration d'un composé est, avec le temps, lissée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de variation de concentration dans le solvant. C'est par diffusion que ce processus se produit. La loi de Fick est alors utilisé pour modéliser le flux molaire, $\vec{N}_i^{\,D}$, représentatif de ce phénomène:

$$\vec{N}_i^{\,D} = -D_i \cdot \nabla c_i \tag{21}$$

où c_i est la concentration de l'élément i (mol/m^3) et D_i le coefficient de diffusion de l'élément i dans l'eau. Cette formulation est valable localement, c-à-d dans l'eau des pores. La macroscopisation de ce phénomène dépend en fait de l'amplitude des modes de transport dans le milieu poreux. On définit des variables adimensionnelles, comme par exemple le nombre de Péclet qui traduit le rapport du flux convectif sur le flux diffusif, pour déterminer le type d'écoulement que nous avons.

Dans le cas où il n'y a pas de transport darcéen (Pe = 0), la loi de Fick générale est de la forme (*Scanlon et al.*, 2002):

$$\vec{N}_i^{\,D} = -\theta_l \cdot \tau_l \cdot D_i \cdot \nabla c_i \tag{22}$$

θ_l, teneur en eau, fait référence au fait que le flux diffusif est un flux à travers une section entière de surface et non une section de pore, τ_l est la tortuosité apparente à l'eau. Cette dernière traduit le fait que les chemins pris par le fluide ne sont pas des lignes droites, la

diffusion se fait selon un chemin plus long comme illustré en Figure 11. La tortuosité correspond au rapport entre la longueur à parcourir et celle réellement parcourue par l'élément diffusif (expression utilisée en physique des sols, elle peut être différente en génie des procédés). C'est donc un paramètre intrinsèque au milieu poreux. Cependant cette tortuosité ainsi définie n'est pas nécessairement celle de l'équation (22). C'est pourquoi nous parlons de tortuosité apparente. Certains relient la tortuosité apparente à la tortuosité, à son carré, voire à un facteur de constriction des pores (*Wesselingh et Krishna,* 2000). Par souci de simplification, seul un facteur τ est utilisé ici pour décrire le lien entre diffusion microscopique et macroscopique.

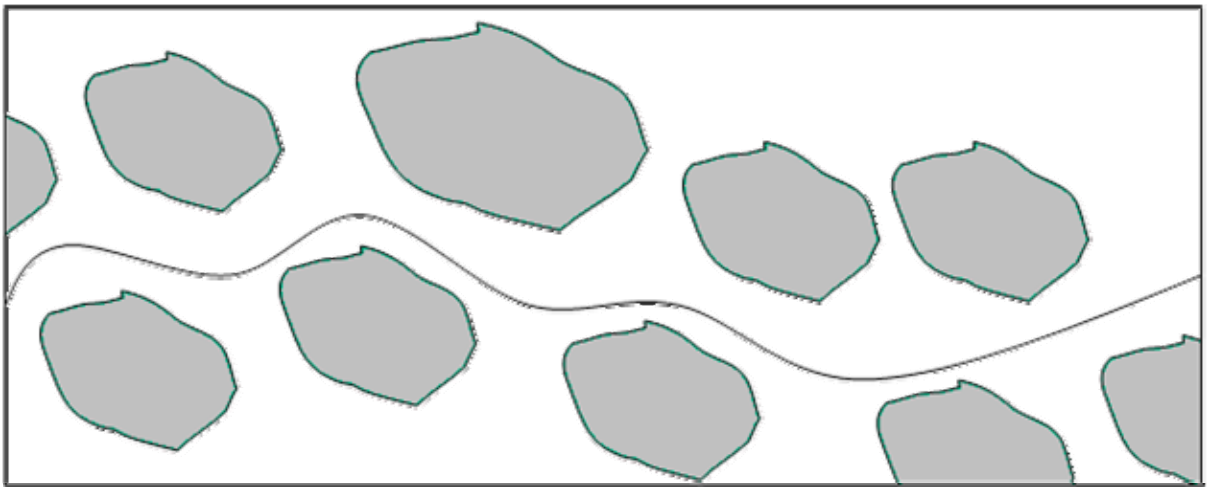


Figure 11 : Effets de la tortuosité.

Par rapport à la loi de Fick équation (21), le cœfficient de diffusion est multiplié par un facteur inférieur à 1. On peut donc définir un **coefficient effectif de diffusion** qui peut être déduit du cœfficient de diffusion dans l'eau libre:

$$D_i^{\,e} = \theta_l \cdot \tau_l \cdot D_{i,eau} \qquad (23)$$

Dans le cas d'un flux convectif, les molécules traversant des pores plus ou moins gros vont aller plus ou moins vite et finalement elles n'atteindront pas en même temps la sortie du milieu poreux comme illustré en Figure 12.

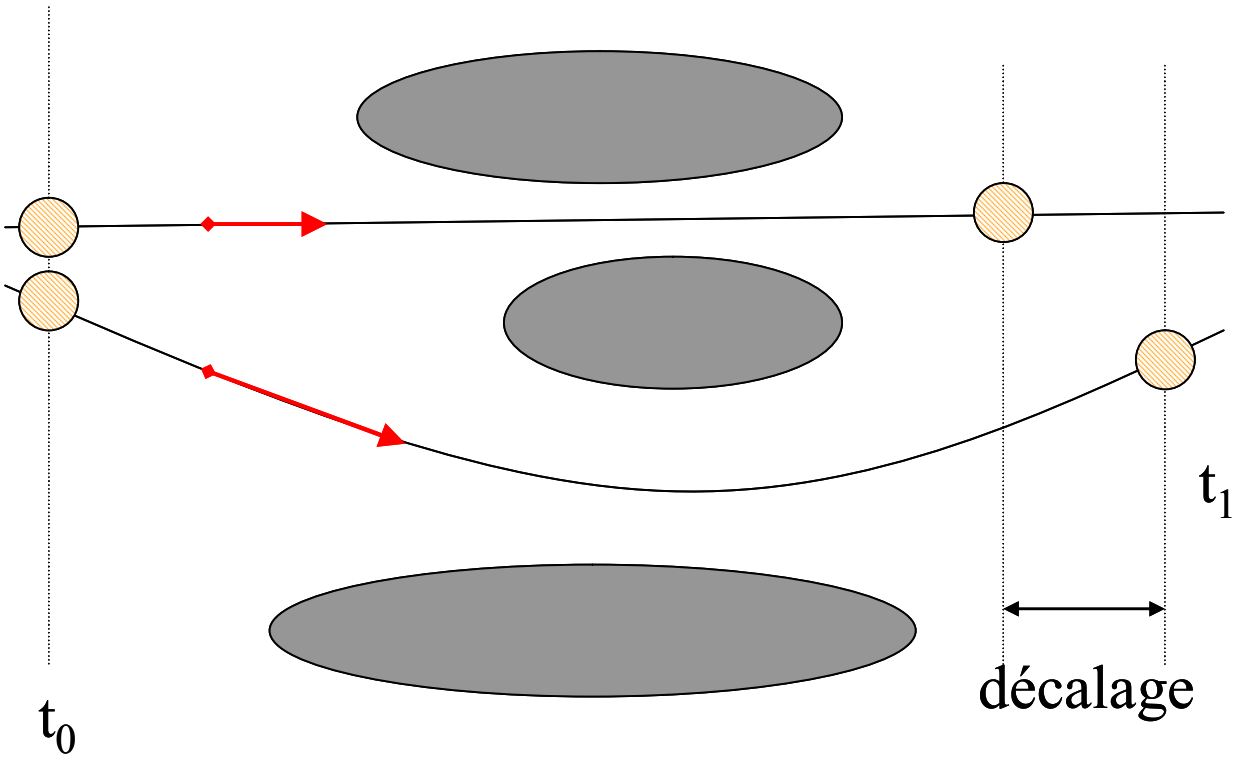


Figure 12 : La vitesse dans les pores de grande taille est plus importante.

De même dans un pore, les molécules proches des parois n'ont pas les mêmes vitesses que celles au centre. On parle alors **de dispersion cinématique**. Le processus physique à la base de la dispersion est différent de la diffusion, mais mathématiquement la loi de Fick peut être remaniée facilement pour prendre en compte cet effet. On définit alors la dispersivité α (*Apello et Postma*, 2002):

$$D_{1,2}^{\ e} = \alpha \cdot q_l + \theta_l \cdot \tau_l \cdot D_{1,2} \qquad (24)$$

q_l est le flux de Darcy (m/s) représentatif de la vitesse de l'eau dans le milieu poreux. La dispersion est essentiellement prise en compte dans les sols où les pores sont larges, α, coefficient de dispersivité, étant généralement considérée proportionnelle à la taille des grains. Les vitesses darcéennes pour lesquelles la diffusion ne suivrait plus les lois énoncées plus haut correspondent à des écoulements où même la loi de Darcy n'est plus valide (Nombre de Reynolds > 2 à 10).

II.3.c. Diffusion d'un élément dans la phase gazeuse

Dans un fluide stagnant composé de plusieurs composants, une variation de concentration entre deux points du fluide va se réduire avec le temps par **le mouvement aléatoire des molécules** (mouvement brownien). Ce phénomène est appelé la diffusion moléculaire. C'est le même principe que le phénomène de diffusion d'un élément dans la phase liquide, cependant il y a une différence entre un gaz et un liquide puisque l'eau est un solvant en quantité trop importante pour prendre en compte sa propre diffusion. Dans un mélange de gaz, chaque espèce diffuse l'une par rapport à l'autre, **il n'y a diffusion que si la phase gazeuse est composée de deux ou plusieurs éléments**. Cette section s'attache à la description de la diffusion de gaz en général, puis s'intéresse à la diffusion dans un milieu poreux.

Dans un mélange binaire, il y a deux espèces notées 1 et 2. La vitesse relative de 1 est u_1 et la vitesse relative de 2 est u_2 comme illustré en Figure 13. Elles sont reliées à la vitesse molaire moyenne par :

$$\vec{u}_1 = \vec{v}_1 - x_1\vec{v}^T \tag{25}$$

$$\vec{u}_2 = \vec{v}_2 - x_2\vec{v}^T \tag{26}$$

Cette vitesse relative correspond au flux diffusif défini en équation (20). Le mouvement relatif de l'espèce 1 et 2 est causé par l'application de forces sur chaque molécule. Ces forces sont contrebalancées par les frictions intermoléculaires (chocs entre particules de chaque espèce).

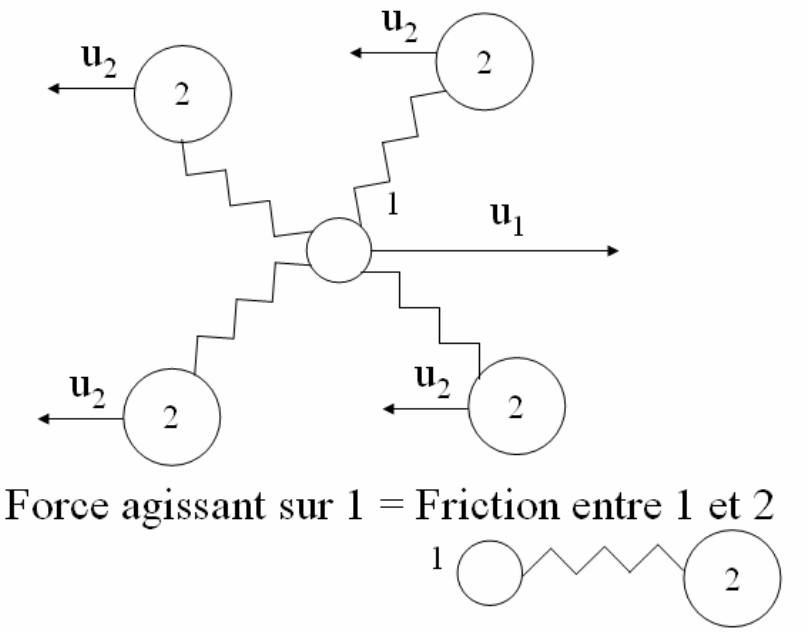


Figure 13 : Mouvement relatif entre les molécules 1 et 2 (*Krishna et Wesselingh*, 1997).

Les forces en présence peuvent être exprimées comme une variation du potentiel chimique g_1 du composant 1. La friction entre les molécules 1 et 2 est proportionnelle au coefficient de diffusion $D_{1,2}$ et à la vitesse u_1-u_2 (mouvement relatif d'une espèce par rapport à l'autre). On obtient :

$$-\nabla g_1 = \frac{RT}{D_{1,2}} \cdot x_2 \cdot (\vec{u}_1 - \vec{u}_2) \tag{27}$$

pouvant être réécrite :

$$-\frac{x_1 \nabla g_1}{R \cdot T} = \frac{x_2 \cdot \vec{N}_1^D - x_1 \cdot \vec{N}_2^D}{c_t \cdot D_{1,2}} \tag{28}$$

c_t étant la concentration totale (c_t=c_1+c_2). Le phénomène de diffusion étant rattaché à des phénomènes de chocs moléculaires (friction) , une expression analytique du coefficient de diffusion peut être obtenue à partir des libres parcours moyens de molécules 1 et 2. Seuls les

chocs avec les molécules de l'espèce différente induisent un mouvement diffusif (augmentation de la vitesse relative – principe de transfert des quantités de mouvement décrit dans *Present* (1958)).

$$D_{1,2} = \sqrt{\frac{2}{\pi^3}} \frac{(R \cdot T)^{3/2}}{A \cdot P \cdot (\frac{d_1 + d_2}{2})^2} \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}} \tag{29}$$

Ce coefficient est indépendant des concentrations des constituants. Dans la réalité celui-ci varie un peu dans le cas de fortes différences entre les masses molaires des constituants. L'application numérique de l'équation (29) donne des valeurs sensiblement éloignées de celles admises dans la littérature. Des expressions semi-empiriques existent (*Karaiskakis et Gavril*, 2004) dont celle de *Reid et al.* (1977) :

$$D_{1,2} = \frac{10^{-3}.T^{1,75} \sqrt{\left(1/M_1 + 1/M_2\right)}}{P\left(V_1^{1/3} + V_2^{1/3}\right)^2} \tag{30}$$

Où V_1 et V_2 sont les volumes molaires de chaque élément à son point d'ébullition. On peut noter que pour ces deux expressions $D_{1,2}$ est inversement proportionnel à la pression P. Le modèle de Fick dérive de l'équation (28) pour un système binaire. Le transport est supposé isotherme, le flux diffusif de 1 est l'opposé de celui de 2. Il s'écrit (annexe D-1):

$$\vec{N}_1^D = -D_{1,2} \cdot \nabla c_i = -D_{1,2} \cdot \nabla(\frac{P \cdot x_1}{RT}) \tag{31}$$

Cette formulation est valable pour la diffusion de deux gaz hors milieu poreux. Dans un milieu poreux, de la même façon que par la diffusion dans de l'eau, on peut définir un coefficient de diffusion effectif ainsi :

$$\vec{N}_1^D = -D^e{}_{1,2} \cdot \nabla c_1 = \theta_g \cdot \tau_g \cdot D_{1,2} \cdot \nabla c_1 \tag{32}$$

II.4. Transfert multiphasique – Effet de la saturation

Au sein du milieu poreux, la phase gazeuse et la phase liquide peuvent cohabiter. Ces deux phases peuvent se mouvoir indépendamment l'une de l'autre. On parle alors de **transfert multiphasique**. La première partie de cette section s'intéresse à la **répartition de ces phases au sein du milieu poreux**, aux **interactions entre chacune d'elles** et à l'**effet** de l'occupation du réseau des pores de chaque phase **sur les phénomènes décrits précédemment**.

II.4.a. Pression capillaire et équilibre mécanique local

Lorsque l'eau est en contact avec un solide, il se forme un angle de contact (δ) caractéristique du caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface du solide. δ traduit l'affinité entre le fluide et le solide. L'interface liquide-solide dans un espace poreux est donc régie par cette règle de mouillage.

L'interface liquide-gaz est soumise au phénomène de capillarité induit par la tension interfaciale. Cette tension, σ, est intrinsèque à la paire liquide gaz. Les forces de pression compensent la force de tension superficielle. La Figure 14 illustre l'équilibre entre ces forces. Les pressions s'exercent sur la surface de l'interface alors que la force de tension s'exerce sur son périmètre. Ici on se place dans le cas idéal d'un pore cylindrique.

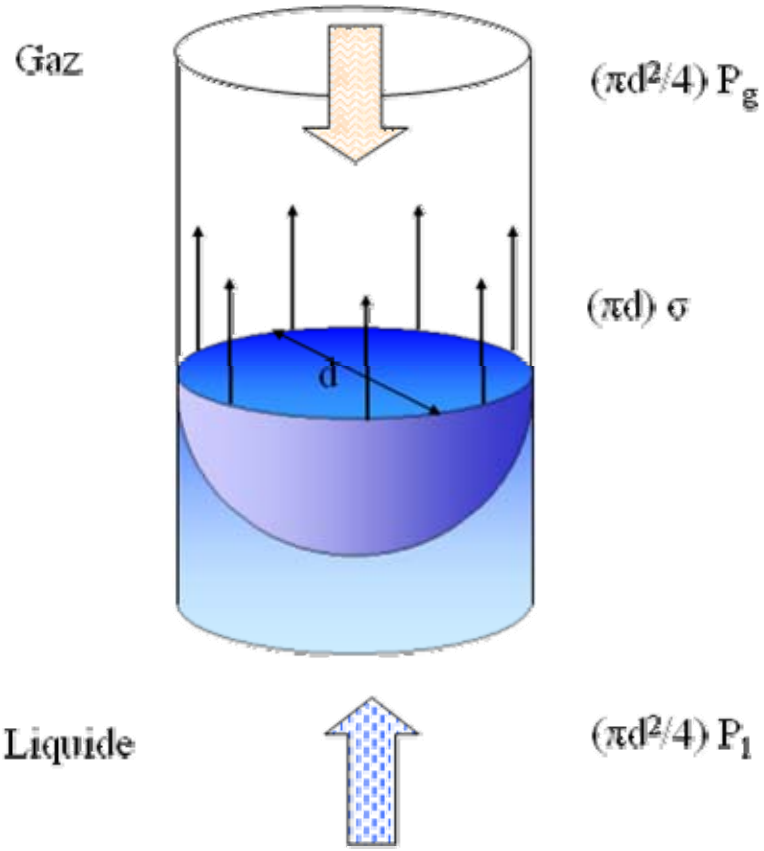


Figure 14 : Interface liquide/gaz dans un capillaire cylindrique de diamètre d.

L'équilibre se traduit par la loi de Laplace :

$$P_c = P_g - P_l = \frac{\sigma}{R_c} \tag{33}$$

σ est la tension superficielle, R_c le rayon de courbure. Dans le cas de la Figure 14, le liquide est supposé mouillant, le rayon de courbure vaut R_c=d/4=r/2. Pour un ménisque dans un pore cylindrique de rayon r, et un angle de contact de δ, l'équation (33) peut être réécrite :

$$P_c = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos(\delta)}{r} \tag{34}$$

P_c est la pression capillaire, elle est l'inverse du potentiel capillaire et est aussi appelée succion. L'angle de contact pour l'interface hydrogène/eau est de 0° (gaz non mouillant) alors

que la tension superficielle est égale à 0,073 N/m. Cette valeur varie très peu avec la pression du gaz. La tension superficielle diminue de 3% pour une pression allant de 1 à 90 bar (*Slowinski et al*, 1957).

A partir de l'équation (34), il apparaît que les faibles rayons de pores nécessitent des pressions capillaires importantes. Lorsque la pression capillaire augmente, par exemple lorsque la pression de gaz augmente, le ménisque, interface entre l'eau et le gaz, se déplace dans des pores de plus en plus petits. Seuls les gros pores dont le rayon est supérieur à celui donné par l'équation (34) sont envahis par la phase gazeuse. Les pores dont le rayon est inférieur à celui donné par l'équation (34) restent remplis d'eau, les pressions capillaires nécessaires au déplacement de l'eau sont trop importantes**. Le fluide mouillant (l'eau) a tendance à occuper les pores de petite taille.**

II.4.b. Relation entre pression capillaire et saturation

La relation (33) montre que dans un environnement sans contraintes, il y a un équilibre naturel entre la phase gazeuse et l'eau dans le milieu poreux, chacune d'elle se partageant une partie du réseau de pores, le gaz préférant les gros pores et l'eau les plus petits pores. Il est alors possible, a priori, de trouver une relation entre pression capillaire appliquée et taux de saturation pour un milieu poreux donné. Cette courbe est appelée **caractéristique capillaire**.

Or un milieu poreux est une structure complexe faite de pores de tailles diverses plus ou moins connectés entre eux. C'est pourquoi la relation présente une hystérésis lors de cycles d'**imbibition** (lorsque l'on imbibe d'eau le milieu poreux) et de **drainage** (lorsque l'on draine le milieu poreux). La figure suivante montre les caractéristiques capillaires d'un milieu poreux qu'il soit en drainage ou en imbibition.

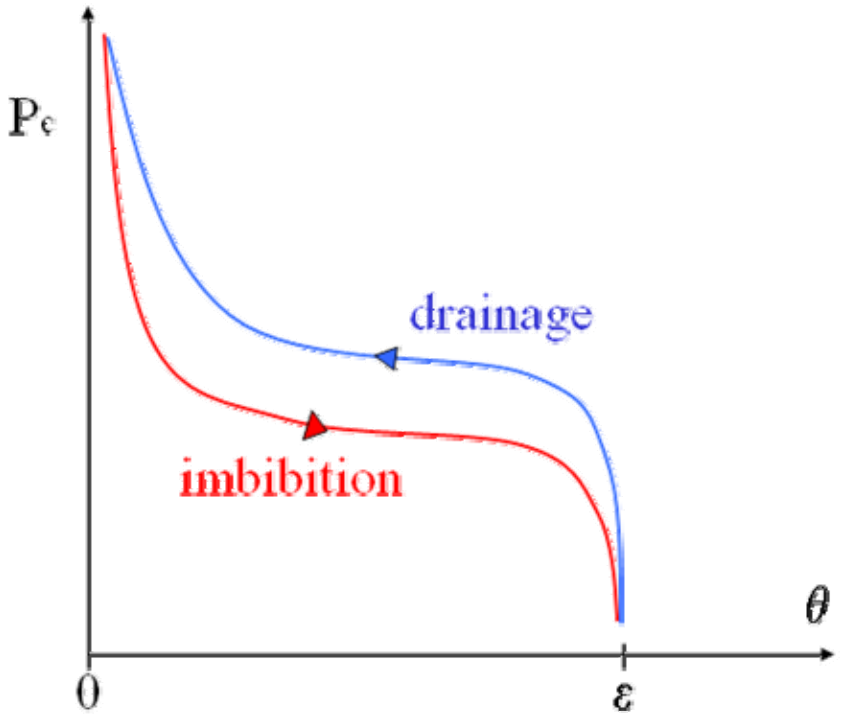


Figure 15 : Caractéristique capillaire d'un même milieu poreux en drainage ou en imbibition.

La Figure 15 montre que pour une même pression capillaire, différents états de saturation sont possibles. Tout dépend de la saturation initiale du milieu poreux. En réalité la connectivité entre les pores est une raison essentielle à l'observation de cette hystérésis. Par exemple, l'eau contenue dans des gros pores qui sont connectés entre eux par des petits pores ne pourra pas être drainée tant que les petits pores ne sont pas drainés en premier. Les différents phénomènes impliqués dans le drainage et l'imbibition seront plus développés lorsque la caractérisation de la connectivité des pores sera abordée au chapitre 7.

Les courbes de caractéristiques capillaires ont généralement les mêmes formes et des formules analytiques existent pour les décrire. Les deux formules les plus exploitées sont celles de *van Genuchten* (1980) et de *Brooks et Corey* (1964) :

$$\theta_l = \left(\frac{1}{1 + (h / h_g)^n} \right)^m \tag{35}$$

$$\theta_l = \left(\frac{P_c}{P_e} \right)^{-\lambda} \text{ pour } P_c \geq P_e, \ \theta_l = 1 \text{ pour } P_c \leq P_e \tag{36}$$

où les paramètres n, m, h_g, λ sont des variables d'ajustement entre les données expérimentales et la relation mathématique: P_e est la pression d'entrée dans le matériau, h (hauteur d'eau /charge hydraulique) correspond à la pression capillaire exprimée en mètres. Ces deux formules ont l'avantage de généraliser la forme des caractéristiques capillaires et de les mettre sous une forme adaptée à leur exploitation dans des modèles de réseaux de capillaires tels que celui de Burdine ou de Mualem. La formule de *Brooks et Corey* (1964) est la moins adaptée pour décrire l'évolution de la teneur en eau avec la pression capillaire aux fortes saturations puisque la notion de pression d'entrée fait qu'il existe une limite franche entre le moment où la roche est saturée et lorsque qu'elle se désature (réseau de type monomodal à une seule taille pore). Alors que la formule de *van Genuchten* (1980) permet de décrire une désaturation progressive avant la désaturation franche (réseaux de pores distribués).

Il existe une autre formulation qui, elle, est plus utilisée par la littérature pétrolière. Cette fonction est purement empirique mais permet d'estimer la caractéristique capillaire à partir de la porosité du matériau et de sa perméabilité:

$$P_c = 2\sigma \cos(\delta) \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon}{k}} \cdot J(S) \tag{37}$$

J(S) étant la fonction de *Leverett* (1941) qui varie en fonction du degré de saturation. Utiliser cette méthode est commode si la courbe de caractéristique capillaire est difficile à obtenir expérimentalement et la perméabilité k et la porosité ε sont connues.

III.4.c. Equilibre thermodynamique local de l'eau

Le liquide, qui est ici de l'eau, est en équilibre thermodynamique avec sa phase gazeuse. L'eau est sous forme de vapeur, quand la vapeur est en équilibre avec une surface plane sa pression partielle dans le gaz est égale à la pression de vapeur saturante P_{vs}. Pour une interface courbée, comme celle de la Figure 14, cette pression partielle est inférieure à P_{vs}. L'humidité relative φ est définie comme le rapport entre la pression partielle de la vapeur et la

pression de vapeur saturante. La relation entre la pression capillaire et l'humidité relative est donnée par la loi de Kelvin. Elle décrit l'équilibre des potentiels thermodynamiques dans les deux phases :

$$P_c = -\frac{\rho_l \cdot RT}{M_v} \ln\left(\frac{p_v}{p_{vs}(T)}\right) = -\frac{\rho_l \cdot RT}{M_v} \ln(\varphi) \qquad (38)$$

où M_v est la masse molaire de la vapeur d'eau et vaut 0,018 kg/mol et P_{vs} la pression de vapeur saturante (P_{vs} = 3167 Pa à 298 K).

III.4.d. Equilibre thermodynamique local de l'hydrogène

De la même façon un équilibre thermodynamique existe entre les gaz et les gaz sous forme dissoute dans l'eau, par exemple entre l'hydrogène et l'hydrogène dissous. L'activité chimique dans les deux phases s'égalise. Cet équilibre se traduit par un rapport de proportionnalité entre la pression d'hydrogène et sa concentration en phase dissoute, c'est la loi de Henry :

$$P_{H2} = \frac{c_{H2}}{K_H} \qquad (39)$$

K_H est la constante de Henry pour la paire eau/hydrogène, avec l'eau comme solvant, et vaut 7,6 10^{-6} mol Pa^{-1} m^{-3}. La loi de Henry est une loi de Raoult améliorée qui prend en compte la complexité du rapport d'équilibre thermodynamique. Pour l'hydrogène et l'hélium, la constante de Henry varie de moins de 1% pour des pressions allant de 1 à 100 bar (*Clever*, 1979a) (*Clever*, 1979b).

III.4.e. Effet de la saturation sur l'advection

Le coefficient k_{rg} de l'équation (15) est **la perméabilité relative au gaz**, c'est une grandeur adimensionnelle comprise entre 0 et 1. La variable k_{rl} existe aussi pour le transport darcéen de l'eau. Si les pores étaient tous remplis de gaz, la perméabilité observée serait la perméabilité intrinsèque de la matrice poreuse, à savoir k_{rg}=1. Si la saturation à l'eau S_l venait à être non nulle, alors une partie des pores serait remplie par l'eau limitant ainsi le transport de gaz**. Les pores les plus petits contiennent le liquide tandis que le gaz se retrouve dans les pores les plus grands**. Il y a donc ségrégation de l'écoulement des fluides. Ils ne s'écoulent pas dans les mêmes pores. En fait, chaque fluide développe son propre réseau d'écoulement, chacun ayant sa propre perméabilité. Le liquide étant forcé à circuler dans les pores de petites tailles, k_{rl} est souvent très faible. La Figure 16 montre la forme des perméabilités relatives en fonction des taux de saturation. La somme des deux facteurs ne donne pas 1 puisque l'existence de l'une des phases augmente la tortuosité du réseau dans lequel l'autre phase s'écoule.

Les perméabilités relatives deviennent nulles pour de faibles saturations (saturation en gaz faible $S_g < S_{rg}$, k_g=0, On parle alors de saturation résiduelle en gaz S_{rg}) car **les réseaux d'écoulement deviennent discontinus** le long de leur parcours et des îlots gazeux se forment sans pour autant participer au transport de gaz. *Moldrup et al.* (2003) mettent en évidence ce **phénomène de piégeage**.

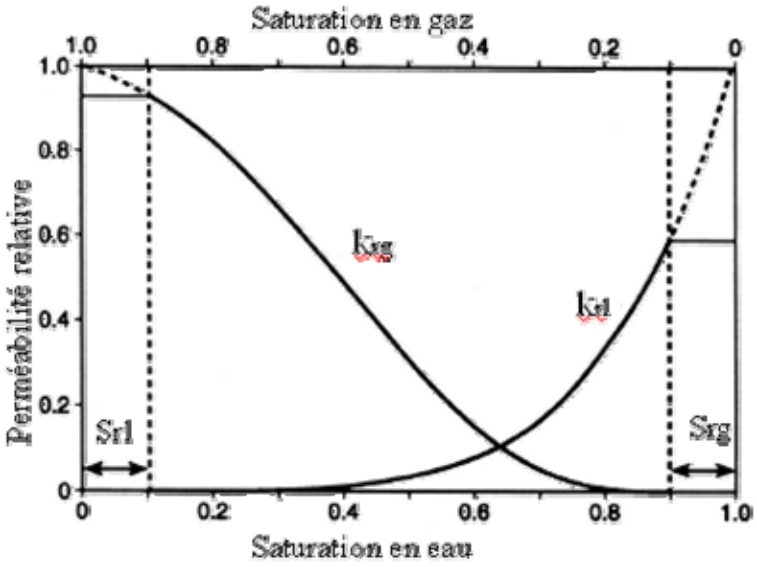


Figure 16 : Perméabilité relative en gaz et en eau fonction de la saturation (*Scanlon et al*., 2002).

La plupart des expressions développées pour estimer la perméabilité relative en fonction de la saturation font appel à la notion de saturation effective (en eau) ou saturation réduite correspondant à :

$$S_e = (S_l - S_{rl})/(1 - S_{rl}) \tag{40}$$

Dana et Skoczylas (1999) ont montré la pertinence sur le grès de la relation de *Brooks et Corey* (1964) proposée ici:

$$k_{rg} = (1 - S_e)^2 (1 - S_e^{\frac{2+\lambda}{\lambda}}) \tag{41}$$

λ correspond ici à **l'indice de distribution des pores** de l'équation (36), il s'obtient sur la courbe de sorption du matériau poreux comme la pente entre log(S_e) et log(P_c). L'équation (41) est obtenue à partir du modèle de Burdine. La relation développée par *van Genuchten* (1980) est aussi très utilisée en physique du sol. Elle a été obtenue à partir du modèle de Mualem ou de celui de Burdine. La perméabilité relative s'écrit dans le cadre du modèle de Mualem:

$$k_{rg} = (1 - S_e)^{1/2} (1 - S_e^{1/m})^{2m} \tag{42}$$

En réalité chaque relation dépend de l'expression analytique de la courbe succion en fonction de la saturation qui approxime difficilement la courbe réelle dans sa globalité. Son utilisation reste donc délicate car elle accumule aussi les hypothèses du modèle considéré (Burdine ou Mualem). Dans le cas où l'on désature très faiblement un milieu poreux, Il est possible que la désaturation ne soit pas suffisante pour créer un chemin de migration pour le gaz (c'est-à-dire $S>S_{rg}$), ou que l'expression de k_{rg} écrite ici ne soit pas assez précise dans la zone de forte saturation.

III.4.f. Effet de la saturation sur la diffusion

De la même façon la saturation affecte la diffusion. L'équation (32) montre que le coefficient de diffusion effectif est dépendant de la tortuosité du milieu poreux τ et de la teneur en gaz θ_g. La tortuosité dépend de l'état de connectivité du milieu poreux alors que la teneur en gaz dépend directement de la saturation. La première formule historique ne fait intervenir qu'un seul paramètre (*Penman*, 1940):

$$\tau_g \cdot \theta_g = 0.66 \cdot \theta_g \tag{43}$$

Moldrup et al. (2004) font une étude de sensibilité sur plus d'une centaine de mesures de diffusion d'air dans plus de 5 sols non remaniés différents. Ils étudient aussi bien les écarts relatifs que le nombre de paramètres nécessaires à la formulation de θ_g τ. La formule théorique de *Millington et Quirk* (1961), qui reste la plus répandue, obtient de très bon résultats :

$$D_{1,2}{}^{e} = \frac{\theta_g^{-10/3}}{\varepsilon^2} \cdot D_{1,2} \tag{44}$$

D'autres expressions, plus complexes, notamment celle développée dans *Moldrup et al.* (2000), demandent en entrée plus de paramètres (par exemple l'indice de distribution des pores) mais restent fondées sur des expérimentations en sols remaniés. Leur extension à une roche argileuse serait hasardeuse.

II.5. Spécificité du transfert de gaz – Effet des interactions avec la paroi des pores.

Les lois classiques précédemment énoncées pour le gaz sont largement utilisées dans les sciences du sol où les pores des milieux étudiés ont généralement des tailles microscopiques. Il s'avère que dans les systèmes nanométriques, les approches classiques atteignent leurs limites.

II.5.a. Effet Klinkenberg

En 1941, Klinkenberg a mis en évidence la relation liant la perméabilité au gaz d'un milieu poreux avec la pression de celui-là (*Klinkenberg*, 1941):

$$k_g = k_\infty \cdot (1 + \frac{b_k}{P_g}) \tag{45}$$

b_k est le coefficient de Klinkenberg, k_∞ est la perméabilité effective, elle s'apparente à la perméabilité intrinsèque dans un milieu poreux sec. Or dans l'équation (15) la perméabilité utilisée est indépendante du fluide considéré. En fait, la loi de Darcy obtenue provient des lois de Navier Stokes pour lesquelles la condition sur les parois des pores est une totale adhérence du fluide sur la paroi (équation (8)). La vitesse est donc nulle sur les parois. *Present* (1958) et *Kennard* (1938), en raisonnant sur un pore cylindrique, mettent en évidence un flux de molécules induit par le contact entre les molécules et les parois (première approche de la

diffusion Knudsen). Les travaux de *Skjetne et Auriault* (1999) et *Chastanet et al.* (2004) montrent que la formule (45), valable pour un capillaire, reste valable aussi au niveau macroscopique tant que le milieu reste homogène. Ce flux non darcéen est totalement négligeable pour des tailles de pores micrométriques. Cependant cette quantité ne devient plus négligeable lorsque la taille des pores est de l'ordre de λ_m, le libre parcours moyen, longueur caractéristique des molécules gazeuses. λ_m correspond à la distance moyenne que la molécule parcourt avant d'en rencontrer une autre (*Present,* 1958) :

$$\lambda_m = \frac{3}{2} \cdot \frac{\mu_i \sqrt{\pi RT / 2M_i}}{P} \tag{46}$$

Or si cette distance est de l'ordre de la taille des pores, la molécule a de fortes chances d'interagir autant avec les molécules de gaz qu'avec les parois des pores comme le montre la Figure 17:

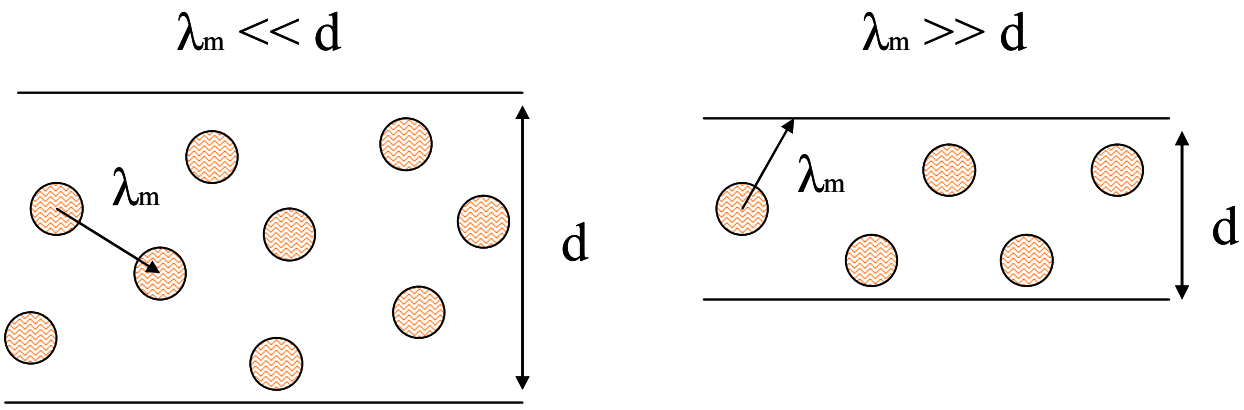


Figure 17 : Effet Klinkenberg dû un rétrécissement des pores.

On parle alors **d'effet de glissement** de la phase gazeuse. Celui-ci est moins important quand la pression augmente car le libre parcours moyen du gaz diminue avec la pression. Pour une pression « infinie », le gaz se comporte comme un fluide classique et l'effet Klinkenberg est nul.

Le paramètre de Klinkenberg b_k est égal dans un pore cylindrique à $\lambda_m(P = 1\ Pa)/d$, d est le diamètre effectif des pores. Le tableau suivant montre différentes approximations de b_k par la perméabilité k. Ces expressions sont empiriques estimées à partir d'essais avec de l'air.

Tableau 4 : Coefficient de Klinkenberg pour le transfert d'air à travers des milieux naturels et un capillaire.

Relation	b_k
Heid et al. (1950)	$0.11 \cdot k^{-0.39}$
Owens et Jones (1980)	$k^{-0.33}$
Jones (1972)	$0.189 \cdot k^{-0.36}$
Capillaire	$0.016 \cdot k^{-0.5}$

Selon le nombre de Knudsen λ_m/d on peut prendre en compte ou négliger l'effet du covolume (*Pavan et Oxarango*, 2007) sur l'effet Klinkenberg, c-à-d l'effet de la non

compressibilité des gaz raréfiés (divergeant de la loi des gaz parfait par la relation P(V-c)= nRT où c est le covolume du gaz).

II.4.b. Diffusion Knudsen

La diffusion Knudsen est le pendant de l'effet Klinkenberg pour la diffusion. La diffusion ne devient plus dépendante de la porosité ou de la tortuosité mais de la taille des capillaires dans lesquelles il y a diffusion.

Il n'y a pas réellement de différences entre l'effet Klinkenberg pour l'advection et la diffusion Knudsen même si l'effet Klinkenberg est observé lorsqu'un seul gaz est considéré alors que la diffusion concerne par définition plusieurs gaz. A l'instar du phénomène de dispersivité dans la diffusion d'un soluté dans un milieu poreux, la diffusion Knudsen n'est pas un phénomène rattaché à la diffusion au sens strict.

La diffusion comme expliquée en II.3.c est le résultat d'interactions entre les deux gaz qui constituent le mélange. Le coefficient de diffusion est d'ailleurs directement relié aux libres parcours moyens des deux espèces. On parle alors de **diffusion moléculaire**. Mais lorsque le mélange diffuse dans des pores de taille nanométrique, les molécules de gaz vont interagir autant avec les parois des pores qu'avec les molécules de l'autre espèce (*Cussler*, 1976). Il y a donc transfert de la quantité de mouvement autant avec la matrice poreuse qu'avec l'autre constituant du mélange. On ajoute donc à la diffusion moléculaire **la diffusion molécule-paroi**. Ceci prend généralement la forme d'un **coefficient effectif de diffusion Knudsen $D_{1,M}^{e}$.**

Il existe des formulations de type Fick qui prennent en compte l'effet Knudsen et la diffusion moléculaire. On retrouve cette formulation sous la forme (*Sercombe et al*, 2007) :

$$\vec{N}_1^D = -\frac{1}{\left(\frac{1}{D_{1,M}^e} + \frac{1}{D_{1,2}^e}\right)} \nabla\left(\frac{P \cdot x_1}{R \cdot T}\right) \tag{47}$$

où $D_{1,M}^{e}$ est le coefficient de diffusion Knudsen et $D_{1,2}^{e}$ le coefficient de diffusion moléculaire. Le coefficient effectif de diffusion correspond à l'inverse de la somme des inverses de la diffusion moléculaire et de Knudsen. Cette formulation est inspirée de celle de deux résistances en série où la résistance équivalente est la somme des résistances en série, la diffusion étant un coefficient identifiable à une conductance.

II.5.c. Dusty Gas Model (DGM)

Cependant la représentation du phénomène de diffusion par la loi de Fick reste très limitée. La loi de *Graham* (1829) n'est même pas respectée. Celle-ci stipule que dans un mélange binaire, la diffusion de l'un des éléments se fait en opposition au flux diffusif de l'autre multiplié par le rapport inverse des racines des masses molaires de ses constituants. Cette formule s'écrit :

$$N_1^D = -\sqrt{\frac{M_2}{M_1}} N_2^D \tag{48}$$

Cette relation est observée au niveau expérimental que ce soit par *Solcova et al.* (2001) ou *Soukup et al.* (2008). Pour un mélange non équimolaire, c'est-à-dire un mélange ou les masses molaires sont différentes, les flux diffusifs ne sont pas de même ampleur. Les molécules légères ont tendance à diffuser plus vite que les molécules lourdes.

D'autre part, la loi de Fick ne reflète pas la complexité d'un système multicomposant (plus de deux constituants). Une meilleure approche à la diffusion est d'utiliser les équations de diffusion de Maxwell Stefan (*Krishna et Wesselingh*, 1997) :

$$\frac{\nabla P_i}{R \cdot T} = \sum_{j \neq i} \frac{x_j \cdot N_i^D - x_i \cdot N_j^D}{D_{i,j}^e} \tag{49}$$

On peut remarquer que pour un système à deux composants, nous obtenons l'équation (28). Pour obtenir la relation de Fick à partir de cette formulation, il est nécessaire de considérer que le flux diffusif de 1 est l'opposé du flux diffusif de 2 (voir annexe D). Cette hypothèse comme on vient de le voir (loi de Graham) est limitée aux gaz équimolaires. La partie droite de l'équation correspond aux forces motrices qui s'appliquent spécifiquement au composant i. La partie de gauche correspond au changement induit du potentiel chimique du composant i. Cette formulation a pour avantage de pouvoir facilement ajouter les forces extérieures au bilan telles que le champ électrique, l'effet thermique (effet Soret), ou la gravité (*Thorstenson et Pollock*, 1989).

Cette équation est très utile pour considérer la diffusion Knudsen. En effet, celle-ci est le résultat de la friction entre l'élément i et la matrice poreuse, la matrice poreuse peut donc être considérée comme un composant des équations de Maxwell-Stefan. C'est l'idée du « **Dusty gas model** » qui considère la matrice poreuse comme une n+1 ème composante du gaz comme c'est illustré en Figure 18 dans le cas binaire (2 types de gaz). Ce composant a une vitesse nulle et un diamètre très supérieur à celui des autres molécules.

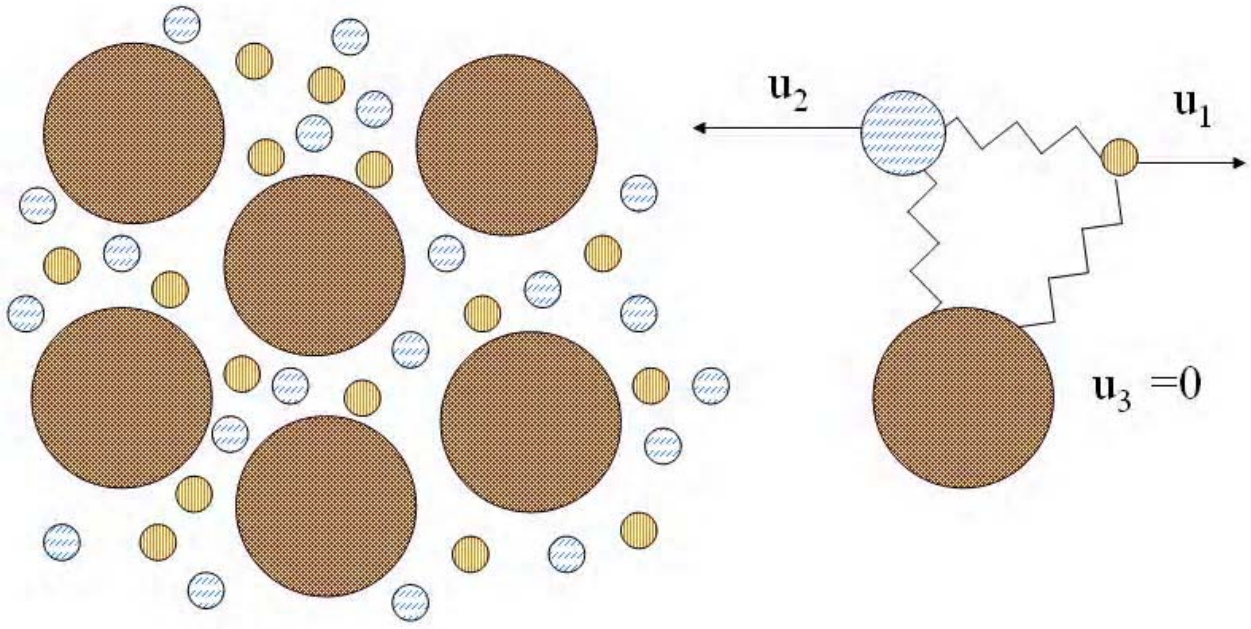


Figure 18 : Dusty Gas Model d'après Krishna et Wesselingh (1997).

Les équations de Maxwell-Stefan se réécrivent alors:

$$\frac{\nabla P_i}{R \cdot T} = \sum_{j \neq i} \frac{x_j \cdot \vec{N}_i^D - x_i \cdot \vec{N}_j^D}{D_{i,j}^e} + \frac{\vec{N}_i^D}{D_{i,M}^e} \tag{50}$$

où le coefficient $D_{i,M}$ e est représentatif de la friction avec les parois (choc sur des particules géantes).

Le coefficient de diffusion Knudsen peut s'écrire (*Webb*, 1996):

$$D_{i,M} = \frac{d_M}{3} \sqrt{\frac{8 \cdot RT}{\pi \cdot M_i}} \tag{51}$$

d_M est le diamètre des « sphères » du milieux poreux. La relation entre coefficient de diffusion effective de Knudsen et coefficient de diffusion de Knudsen reste à notre avis assez floue mais certains auteurs (*Thomas et al.*, 2001) l'écrivent simplement :

$$D_{i,M}^e = \tau_g \cdot \theta_g \cdot D_{i,M} \tag{52}$$

comme pour la diffusion moléculaire. Certains préfèrent faire intervenir l'effet de la surface spécifique (*Henrion*, 1977) pour tenir compte de l'importance ou non des interactions molécule/parois. L'effet Knudsen est donc très important dans les petits pores et peut supplanter le simple transport diffusif. Il laisse place à la simple diffusion une fois que les pores atteignent des tailles de plus de 1 µm.

L'utilisation en science du sol du DGM est rare. *Mason et Malinauskas* (1983) restent les plus cités comme précurseurs. *Thorstenson et Pollock* (1989) introduisent le DGM pour le transfert dans les sols. *Binning et al.* (2007) montrent pour le transport de l'air en zone insaturée que le modèle de Fick reste un bon estimateur des flux de gaz. Il ne montre vraiment son utilité que dans des transferts impliquant des gaz dont la masse molaire est très différente de celle de l'air comme les COV (*Sleep et Skykes*, 1989) (*Fen et Abriola*, 2004) ou le méthane (*De Visscher et Van Cleemput*, 2003). Mais les modèles proposés, du fait des problématiques abordées, ne concernent que la zone insaturée de surface dont les perméabilités et les diffusivités sont importantes.

La littérature la plus abondante sur le DGM reste celle des réacteurs catalytiques où les gaz produits (catalysés) ont besoin d'être séparés des gaz retenus dans le réacteur. Ces gaz étant plus légers (hydrogène), ils migrent plus facilement que les autres à travers une membranes de séparation poreuse. Ces membranes ont des tailles de pores micro ou nanométriques selon leur utilisation.

Le Dusty Gas Model sépare de façon arbitraire diffusion et advection, l'advection étant régie par la loi de Darcy exclusivement (interaction entre molécules de la même espèce par rapport aux interactions entre molécules d'espèces différentes dont le milieu poreux).

L'effet Klinkenberg est donc pris en compte mais dans le flux diffusif sous la forme de l'effet Knudsen. Cette approche sera discutée plus en détail au chapitre 8.

II.5.d. Diffusion Surfacique

Il existe un troisième mode de transport diffusif appelé diffusion surfacique. Cette diffusion existe dans des milieux poreux où les pores sont aussi gros que les molécules de gaz. Le seul moyen de transfert possible est de s'associer dans la matrice poreuse et de « sauter » de place libre en place libre. Le flux résultant est assez faible et est souvent négligeable si d'autres flux prédominent (flux Knudsen ou moléculaire). Afin d'en tenir compte, il faut prendre en compte les équations de Maxwell Stefan modifiées avec les isothermes de sorption du gaz concerné (évaluant ainsi le nombre de sites disponibles sur la matrice poreuse) (*Veldsink et al.*, 1994).

II.6. Equations du bilan de masse

Une fois les lois de transfert énoncées, il faut les prendre en compte pour comprendre l'évolution temporelle des variables d'état du système : la pression ou la concentration de l'élément i. Les lois de conservation permettent de suivre leur évolution dans le temps.

La conservation de la masse considère un volume Ω et la variation de masse à l'intérieur. Cette variation de masse est le résultat de deux phénomènes indépendants :

- Le transport de masse à travers la surface du volume. Quand un gradient de flux est positif, il y a plus de masse sortante que de masse rentrante.
- La création de masse à l'intérieur de ce volume.

La prise en compte de ces deux phénomènes résulte en la loi de conservation suivante :

$$\frac{\partial(S_g \cdot \varepsilon \cdot c_i)}{\partial t} = -\nabla.(\vec{N}_i^{\,T}) + Source\ /\ Perte \qquad (53)$$

Ici, le terme source sera nul. Le flux molaire total est alors donné par les expressions du flux advectif et diffusif. Ces expressions sont obtenues à partir de variables d'état comme la pression ou la concentration. Ces variables ne sont pas uniformes et varient dans l'espace complexifiant ainsi l'expression du gradient ∇N_i^T. Le jeu d'équations constitué dans ce chapitre nous permet d'exprimer le flux molaire total en élément i, N_i^T, mais l'équation de son gradient reste complexe tant que certaines hypothèses ne sont pas faites. Pour illustrer la mise en équation de ce système, supposons que le régime est permanent et qu'il est purement advectif.

$$\nabla.(\vec{N}_g^{\,T}) = \nabla.(-\frac{k \cdot k_{rg}}{\mu_g \cdot RT} P_g \nabla P_g) = 0 \qquad (54)$$

En posant des hypothèses sur la saturation et les constantes de ce système, et en notant P_1 et P_2 pressions respectivement en amont et aval, le flux total vaut :

$$N_g^T = \left\| \vec{N}_g^T \right\| = -\frac{k \cdot k_{rg}}{\mu_g \cdot 2 \cdot e \cdot RT}(P_1^2 - P_2^2) \qquad (55)$$

e étant l'épaisseur de l'échantillon à travers lequel le transfert a lieu. La complexité des interdépendances des différentes variables (pression, concentration) nous obligera à recourir à la simulation numérique. D'autre part, certaines hypothèses pourront être faites pour privilégier certains phénomènes par rapport à d'autres, afin d'alléger le système d'équations si nécessaire.

Résumé :

- Afin de tirer des lois phénoménologiques propres au transport, il est nécessaire de considérer le milieu poreux comme un milieu homogénéisable. Les lois d'advection et de diffusion ont deux paramètres importants : la perméabilité et le coefficient de diffusion effectif.

- La saturation réorganise le réseau poral. **L'eau a tendance à occuper les petits pores alors que le gaz occupe les gros pores**. Cette tendance affecte les paramètres de transport que ce soit pour la diffusion ou la perméation.

- **Selon la taille des pores d'un milieu poreux**, **différents phénomènes sont à prendre en compte** comme l'illustre la figure suivante :

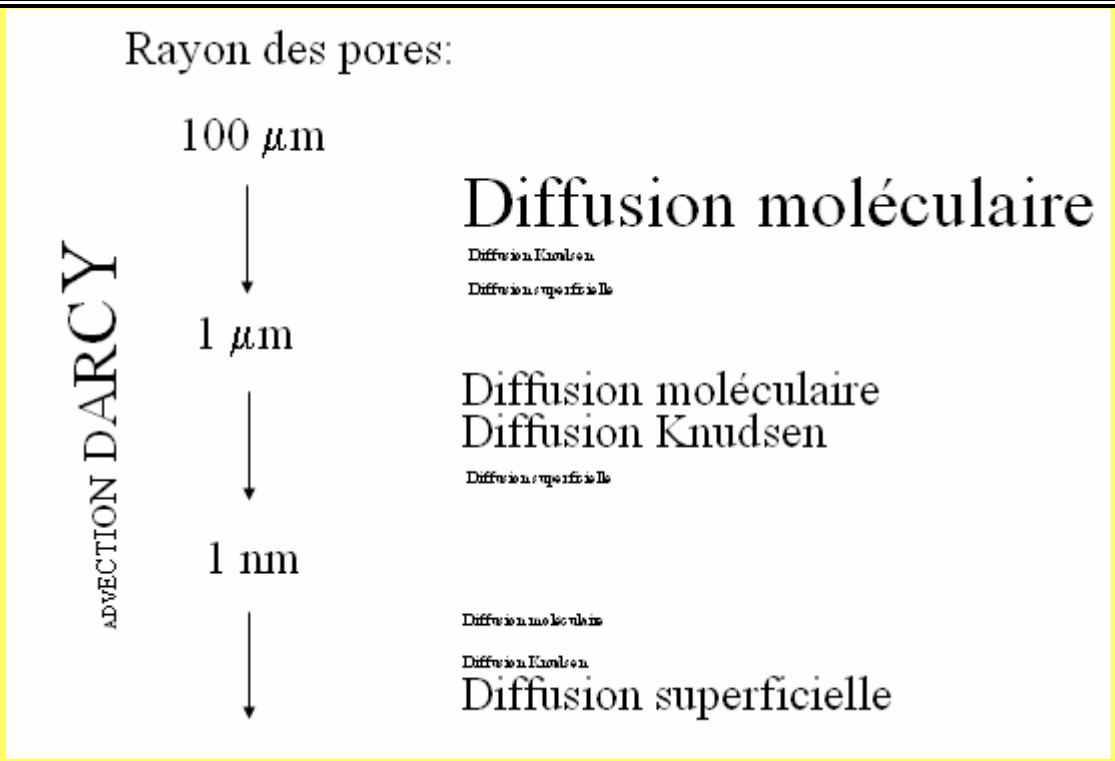


Figure 19 : Phénomènes plus ou moins marqués selon les rayons des pores.

☙ Le Dusty Gas Model permet de prendre en compte la complexité des interactions entre les molécules de gaz et les parois. Il fait intervenir le terme de glissement aux parois par un terme diffusif : le coefficient de diffusion Knudsen.

☙ Les équations à retenir pour le transfert de gaz sous forme gazeuse sont :

$$\vec{N}^{\mu} = -\frac{k \cdot k_{rg}(S_g) P_g}{\mu_g \cdot RT} \nabla P_g$$

$$\frac{\nabla P_i}{R \cdot T} = \sum_{j \neq i} \frac{x_j \cdot \vec{N}_i^D - x_i \cdot \vec{N}_j^D}{D_{i,j}^e} + \frac{\vec{N}_i^D}{D_{i,M}^e}$$

$$\vec{N}_i^T = x_i \cdot \vec{N}^{\mu} + \vec{N}_i^D$$

$$\frac{\partial(S_g \cdot \varepsilon \cdot c_i)}{\partial t} = -\nabla . \vec{N}_i^T$$

3 *Transfert de Gaz dans les argilites du Callovo-Oxfordien – Réalités physiques*

Les équations exposées au chapitre 2 correspondent au modèle de transfert biphasique considéré au sein des argilites du Callovo-Oxfordien. Ce modèle sous-entend un certain nombre d'hypothèses qui ne peuvent être justifiées que vis-à-vis d'une problématique, d'un milieu poreux et d'un environnement donnés. Dans un premier temps, ce chapitre discute de la pertinence du modèle proposé par rapport à la problématique des gaz de corrosion dans un centre de stockage de déchets radioactifs. Dans un second temps, les hypothèses de travail inhérentes au modèle sont exposées ainsi que leur pertinence vis-à-vis de l'utilisation de ce modèle sur des essais réalisés sur des échantillons d'argilites du Callovo-Oxfordien.

III.1. Problématique du transfert de gaz dans un stockage de déchets radioactifs – réalités physiques

III.1.a. Diffusion du gaz sous forme dissoute et création d'une bulle de gaz

Lors des premiers temps du stockage des déchets radioactifs, les gaz issus de la corrosion des parties métalliques se trouvent en contact avec l'eau des argilites. Les gaz se dissolvent alors. La migration des gaz dissous se fait par deux processus identifiés au chapitre 2: la convection et la dispersion.

La convection tout d'abord est due mouvement de l'eau au sein des argilites qui entraîne le gaz dissous. Cette convection est contrôlée par la perméabilité des argilites et par les gradients hydrauliques. La perméabilité à l'eau peut être estimée par la formule (12), et donne pour les argilites une perméabilité de 2 10^{-20} m^2 (ε = 18% et d = 20 nm Figure 6 page 32). Cette perméabilité est très faible, les argilites sont très peu perméables. D'autre part, l'absence de moteur hydraulique efficace fait que le mode de transport convectif est négligeable (ANDRA, 2005).

La dispersion, comme nous l'avons vu en section II.3.b., est le résultat d'un phénomène de diffusion moléculaire et de la dispersion cinématique. La dispersion cinématique est ici négligeable au vu d'une part, du flux de Darcy, et d'autre part de la taille

nanométrique du réseau de pore (page 47 valeur de dispersivité a priori très faible). La diffusion semble être ici un phénomène important. **Le cœfficient de diffusion effectif va contrôler l'efficacité avec laquelle les gaz de corrosion pourront migrer hors du stockage.**

Lorsque le gaz est produit au niveau des conteneurs, la concentration de gaz dissous au niveau des argilites augmente localement. Si le flux de gaz dissous hors de l'installation n'est pas suffisant pour évacuer la quantité produite au niveau des conteneurs, alors **la concentration augmentera jusqu'à la création d'une bulle de gaz et l'apparition de nouveaux modes de transport**.

Dans un milieu poreux, la phase gazeuse existe si et seulement si l'équilibre liquide-gaz peut exister. Pour qu'une interface existe, il faut réunir deux conditions :

- il existe des pores dont les rayons sont suffisamment grands pour qu'une interface se forme.
- les concentrations en gaz dissous dans les argilites sont assez importantes pour que les équilibres thermodynamiques soient respectés (loi de Henry (39)).

Ceci peut se traduire de la façon suivante : Si on définit une **pression d'entrée** P_e comme étant **la pression capillaire des plus gros pores du milieu poreux** (ils ne sont pas nécessairement connectés entre eux), alors il y a création d'une phase gazeuse si (*Bonin et al.*, 2000) :

$$c_{H2} \geq K_H \cdot P_e \tag{56}$$

où c_H est la concentration en hydrogène dissous et K_H la constante de Henry pour l'hydrogène.

III.1.b. Pénétration du gaz dans les argilites saturées

Il est important de **connaître la caractéristique capillaire,** définie page 51, des argilites en drainage. En effet, à partir des données de saturation en eau des argilites en fonction de la pression capillaire il est **possible de déterminer la part de porosité accessible au gaz** lorsque celui-ci monte en pression (et donc augmente P_c) et déplace l'eau pour pénétrer plus en profondeur les argilites. Plus la part de porosité accessible est importante et plus il sera difficile pour le gaz de monter en pression car le volume occupé par la bulle de gaz sera plus grand. Cependant les faibles diamètres de pore des argilites (Figure 6) impliquent des pressions capillaires très grandes (relation (34)). Ce volume supplémentaire occupé par la bulle de gaz sera donc extrêmement faible voire inexistant au niveau des argilites. La pression continuera à augmenter tant que de nouveaux processus de transfert de gaz n'ont pas lieu.

La bulle de gaz se crée selon le processus décrit à la section III.1.a. Elle ne pénètre réellement le milieu alentour que si elle arrive à pénétrer dans des pores connectés entre eux, c-à-d pour des pressions supérieures à la pression d'entrée, on parle alors de **pression de percée**. Cette percée n'est possible que si des **réseaux connectés** existent pour des pressions de gaz inférieures à 120 bar (12 MPa), pression au-delà de laquelle le gaz de corrosion va fissurer les argilites. Cette pression de gaz correspond à une pression capillaire de 70 bar (7 MPa) pour une pression en eau de 50 bar (5 MPa). Il faut donc que la pression de percée

soit bien inférieure à cette valeur de pression capillaire pour éviter toute fissuration des argilites.

Même si ces réseaux de pores connectés existent, le gaz ne pourra pénétrer les argilites que si le gaz chasse l'eau de ces pores. C'est **le transfert biphasique**. L'eau des pores se déplace car localement la pression d'eau augmente (à l'interface avec le gaz Pg-Pl=Pc, si Pc reste constante localement alors la pression d'eau augmente avec la pression de gaz). Il y a donc un gradient de pression moteur du **déplacement d'eau** (selon la loi de Darcy (11)). Le gaz pénétrera dans ce réseau nouvellement accessible par perméation. Les paramètres de **perméabilité à l'eau et au gaz en fonction de la saturation des argilites** sont les **paramètres essentiels de la percée de gaz** à travers les argilites proches de la saturation.

Les diamètres de pores des argilites sont de tailles nanomètriques il est donc important de prendre en compte toute interaction entre le gaz et les parois des pores et notamment l'effet Klinkenberg. Obtenir un **paramètre de Klinkenberg** serait intéressant pour **quantifier cet effet** lors de la perméation de gaz **dans les réseaux accessibles** à la percée de gaz. Dans le cas des argiles, le gaz migre dans des pores dont la taille est supérieure à 20 nm. Le nombre de Knudsen est alors supérieur à 0,1 pour l'hydrogène à pression constante, nous pouvons donc négliger tout effet du covolume sur l'effet Klinkenberg (voir page 56).

Le transfert de gaz est régi par deux phénomènes : la perméation et la diffusion. La perméation détermine le flux de gaz traversant une argile désaturée lorsqu'un gradient de pression existe. La perméation contrôle ici la quantité de gaz qui migre sous forme gazeuse ainsi que les gradients de pression de gaz dans les chemins de migration. **La diffusion est aussi un phénomène important** car **l'hydrogène n'est pas le seul gaz présent**. En effet, le méthane peut être aussi présent ainsi que de la vapeur d'eau. Pour un gaz composé de plus de deux élements, la loi de Fick n'est plus applicable et les équations de Maxwell-Stefan doivent être alors utilisées. C'est tout **l'intérêt du Dusty Gas Model**, en intégrant les équations de Maxwell-Stefan, que de pouvoir **modéliser le transport de mélange de gaz multi-composants** que ce soit **en perméation ou en diffusion**. D'autre part, en intégrant l'effet Knudsen, il permet de quantifier aussi l'effet des interactions entre les gaz de corrosion et les parois des pores des argilites.

Les pressions capillaires attendues au niveau de la bulle de gaz imposent des humidités relatives entre 95 et 100%. Nous aurons donc de la vapeur d'eau dans la composition des gaz de la bulle formée (voir relation (38)). La migration de cette vapeur est importante car elle peut affecter localement les équilibres thermodynamiques et ainsi la saturation du milieu.

Vis-à-vis de la problématique des gaz de corrosion dans un centre de stockage de déchets radioactifs, le devenir des gaz dépend :

- du **coefficient de diffusion du gaz dissous** dans l'eau qui contrôle l'efficacité avec laquelle les gaz de corrosion sont évacués hors des alvéoles dans les premiers temps du stockage.
- de **l'existence d'une porosité accessible au gaz** pour des pressions capillaires suffisamment faibles pour ne pas observer de fracturation des argilites
- des **paramètres de transfert au gaz** (DGM) et des **perméabilités à l'eau** qui contrôlent la migration du gaz à travers la porosité accessible.

Il est donc **important d'obtenir**, à partir d'essais sur des échantillons d'argilites du Callovo-Oxfordien, **l'ensemble de ces informations**.

Le modèle, décrit au chapitre 2, permet d'intégrer l'ensemble de ces phénomènes. Cependant, il reste à vérifier dans quelles conditions ce modèle reste valable même s'il ne prend pas en compte l'ensemble des contraintes d'un centre de stockage de déchets radioactifs.

III.1.c. Environnement au niveau d'un centre de stockage de déchets radioactifs.

L'environnement propre au stockage de déchets radioactifs en couche géologique profonde influence aussi bien le transfert de gaz que les modèles biphasiques associés.

- Effet mécanique -

In situ, les contraintes affectant les argilites sont de l'ordre de 120 bar (12 MPa). Le couplage hydromécanique correspond au lien entre la contrainte mécanique et le transfert biphasique. *Coussy* (1991) à partir des **équations de poroélasticité** (domaine réversible) et de la poroplasticité pose certaines bases à ce couplage. Ces équations décrivent le couplage entre la déformation et les flux interstitiels dans un milieu poreux. L'effet hydraulique sur le comportement mécanique peut être décrit par l'équation matricielle en insaturé (*Bishop*, 1959):

$$\underline{\Gamma}' = (\underline{\Gamma} - P_g \cdot \underline{I}) + \chi \cdot (P_g - P_l) \cdot \underline{I} \qquad (57)$$

où $\underline{\Gamma}'$ est le tenseur des contraintes effectives, $\underline{\Gamma}$ est le tenseur des contraintes totales, χ est le coefficient de Bishop , $\underline{I}$ est le tenseur unité. Pour un milieu argileux à forte saturation le coefficient de Bishop est proche de 1. P est la pression. L'approche de *Biot* (1941) est la plus utilisée en saturé où $\underline{\Gamma}' = \underline{\Gamma} - \chi_i \cdot P_l \cdot \underline{I}$. $\underline{\Gamma}'$ représente les efforts transmis à l'intérieur de la matrice poreuse, à l'instar de la pression P_l qui, elle, représente les efforts internes du fluide interstitiel. $\underline{\Gamma}$ est le tenseur des contraintes appliquées au complexe solide-liquide-gaz dans son ensemble (*De Marsily*, 1986).

Les variations de pression hydraulique induisent donc des changements dans les contraintes appliquées au matériau. Dans le cas de l'argile, **les contraintes** qui s'appliquent sur la matrice peuvent être importantes et si elles **deviennent supérieures à la résistance à l'effort du matériau alors il y aura rupture** et formation de fissures (*Harrington et Horseman*, 2003).

Inversement, pour des **contraintes effectives plus faibles** (près des tunnels par exemple), **l'argile aura tendance à se détendre**. On parle alors de **gonflement**. Ce problème peut être rencontré au niveau des tunnels mais aussi au niveau des échantillons d'argilites prélevés in situ. C'est pourquoi ce problème sera abordé à la section suivante. En se plaçant en champ lointain (loin des tunnels ou de zone fragilisée), on peut supposer que ces variations de contrainte mécanique n'affecteront pas le transfert de gaz dans les argilites.

- Effet thermique -

In situ, dans les premières années d'entreposage les colis sont dans une phase thermique pendant laquelle ils dégagent beaucoup de chaleur, spécialement les colis de déchets C. Or l'argile est très peu conductrice, l'énergie créée est lentement dissipée et la température a tendance à augmenter de façon importante au niveau des colis. Les températures maximales prévues au niveau des colis seront de l'ordre de 70 à 90°C après 10 à 20 ans puis retomberont vers des valeurs plus faibles (20-30°C) après une durée estimée entre 500 (déchets B) et 1000 (déchets C) ans de stockage. A proximité des alvéoles, au niveau des argilites du Callovo-Oxfordien, l'effet thermique est limité sur une période de 100 ans environ (ANDRA, 2005). Ce **temps** est **court** vis-à-vis de la durée du stockage des déchets radioactifs mais aussi **vis-à-vis de la problématique des gaz de corrosion**. C'est pourquoi la température ne devrait pas influencer le transfert biphasique à travers les argilites.

- Effet physico-chimique -

Il a été mis en évidence (chapitre 1) que les argilites ont une structure en feuillets dont la charge négative était compensée par la présence de cations interfoliaires interchangeables avec ceux présents dans l'eau (échange ionique). **La nature même de ces cations est caractéristique de l'argile et de tels changements ne sont pas sans conséquences sur son comportement hydromécanique.** A titre d'exemple, l'échange cationique d'une formation Na-X à Ca-X diminue sa capacité d'absorption en eau et en gonflement, et augmente sa perméabilité relative (*Egloffstein*, 2001).

Les ions issus de la corrosion diffusent dans l'environnement proche. Par exemple, *Montes-H et al.* (2005) modélisent leur transport et caractérisent les transformations au sein d'une bentonite. Ils montrent que la bentonite change complètement de nature sur une épaisseur de 1 mètre après 10 000 ans d'exposition. Les phénomènes prédominants sont la formation d'illite et l'échange cationique. **Les produits de corrosion** peuvent donc **affecter seulement le champ proche** des alvéoles et ce **sur le moyen terme** durant toute la phase de corrosion des conteneurs.

L'environnement physico-chimique peut être considéré dans une plage de stabilité telle qu'il n'influence pas les paramètres hydrauliques de la formation argileuse. Le couplage physicochimique est intéressant dans le cas de formations salines comme par exemple en Suède ou en Allemagne avec des eaux à forte teneur en sodium où le problème de dissolution de la matrice poreuse se pose (*Cuevas et al.*, 2002) (*Mata et al.*, 2005).

III.2. Caractérisation du transfert de gaz sur des échantillons d'argilites - Hypothèses de Travail

Vis-à-vis de la problématique d'un centre de stockage de déchets radioactifs, le modèle est pertinent dans le cas du transfert biphasique dans les argilites du Callovo-Oxfordien en champ lointain. Cependant, la caractérisation des argilites se fait sur des essais utilisant des échantillons prélevés in situ. Ces échantillons doivent être le plus représentatifs possible des argilites in situ.

III.2.a. Travailler sur des échantillons prélevés in situ

- Effet Mécanique /Gonflement -

Lorsque l'on prélève des échantillons, les contraintes mécaniques se relâchent et les affectent: la pression de liquide diminue et peut désaturer un peu l'échantillon (même si cette désaturation est principalement due au contact avec de l'air non humidifé), l'échantillon gonfle et se fracture.

En effet, selon la relation (57) lorsque la contrainte totale diminue, il y a d'une part, la chute de pression de liquide qui peut alors désaturer l'échantillon, et d'autre part, la diminution de la contrainte effective. Cette contrainte effective compense celle de gonflement des argiles. En effet, les feuillets ont tendance à s'écarter exerçant ainsi une pression de gonflement compensée par la contrainte effective. Si la roche n'est plus contrainte, elle gonfle. Or **le gonflement et la désaturation** peuvent **fracturer l'argile** au niveau de zones fragilisées puisque le phénomène de cicatrisation (fermeture de fissures par gonflement des argiles saturées) est annulé.

En outre, les paramètres de transport dépendent de l'environnement hydromécanique du milieu. *Suri et al.* (1997) mettent en évidence la diminution de la perméabilité de limons argileux avec l'augmentation des contraintes imposées. Si le **milieu est fortement consolidé** alors les **paramètres de transfert ne dépendront pas des contraintes exercées** sur l'échantillon durant les essais. En outre, **le transport hydraulique est aussi favorisé par la formation de fractures**. Les fissures ont des diamètres plus grands que celui des pores de l'argile et assurent des chemins préférentiels pour le déplacement de fluide.

En conclusion, pour au mieux caractériser les argilites, il faut s'assurer que les échantillons ne se fracturent pas durant leur conditionnement et que les essais se fassent dans un environnement mécanique proche des contraintes in situ.

- Equilibre physico-chimique -

Lors de la **préparation des échantillons**, il est possible que l'ajout **d'eau non équilibrée** puisse affecter la structure des argiles. La saturation de nos échantillons à partir d'eau osmosée dilue les concentrations des ions contenus dans l'eau interstitielle. Ceci peut donner lieu à la dissolution de la matrice des argiles même si les quantités concernées doivent être très faibles (dilution limitée). Par contre cet effet peut être important si l'échantillon est en contact avec une importante quantité d'eau osmosée, par exemple sur des essais de perméation à l'eau. Pour ce type d'essai, une eau de site déjà équilibrée avec les minéraux des argilites doit être utilisée.

Les minéraux qui composent la roche argileuse (pyrite, calcite, quartz, ….) sont aussi sensibles à l'environnement physico-chimique. Nous avons pu observer sur nos échantillons (Annexe E) que la pyrite pouvait s'oxyder. La pyrite se présente sous forme de petits amas, principalement 1 mm et jusqu'à 10 mm pour les plus gros, dispersés dans la matrice argileuse. Son oxydation, lorsqu'elle a lieu en surface des échantillons, ne semble pas affecter ceux-ci mais lorsque l'oxydation a lieu à l'intérieur de l'échantillon, sur des grandes quantités de pyrite (taille de 5 à 10 mm), il peut y avoir fracturation de l'échantillon. Ce phénomène a déjà

été observé par *Pham* (2006) sur les argilites du Callovo-Oxfordien. L'oxydation de la pyrite peut affecter la structure de l'échantillon car elle s'accompagne d'une augmentation de volume et d'une production d'acide sulfurique pouvant dissoudre une partie de la matrice solide et créer ainsi des zones de microfissuration. Les échantillons visiblement fissurés ou oxydés étant éliminés de nos essais systématiquement, nous pouvons considérer que nous sommes dans des matrices préservées de cet effet. Pour limiter l'oxydation, certains de nos échantillons ont été placés dans une enceinte à vide. D'autre part, cette oxydation est moins importante sur les échantillons saturés puisque l'oxygène est peu soluble dans l'eau et atteint ainsi plus difficilement la pyrite au cœur de l'échantillon.

En limitant les perturbations physico-chimiques, les échantillons garderont leur intégrité et pourront rester représentatifs de la couche du Callovo-Oxfordien.

III.2.b. Pertinence des hypothèses de travail inhérentes au modèle biphasique présenté au chapitre 2

Des hypothèses de travail doivent être justifiées par rapport aux connaissances que nous avons du milieu et aux contraintes détaillées ci-dessus ainsi qu'aux processus que nous souhaitons observer. Le modèle décrit au chapitre 2 est construit autour de ces hypothèses qui ne sont justifiées que maintenant.

H.1. Le milieu est homogène

Cette hypothèse est fondée sur la longueur caractéristique du matériau (taille au niveau microscopique) et l'échelle à laquelle nous l'observons. Les argiles sont des ensembles qui s'assemblent au niveau nanométrique, contrairement au sol où des hétérogénéités sont observables à l'œil nu et où les tailles d'observation nécessaires à l'homogénéisation dépassent le mètre. Travailler sur des échantillons d'argilite de l'ordre du centimètre n'est donc pas un problème.

Cependant on peut observer sur les argilites du Callovo-Oxfordien des inclusions (a priori de la pyrite ou du quartz) de quelques millimètres qui affectent l'homogénéité du matériau. Comme il est difficile de savoir si les échantillons contiennent ou pas des inclusions, nous avons décidé de ne pas en tenir compte.

H.2. Le concept de VER est pertinent

Cette hypothèse va de pair avec l'hypothèse précédente et est essentielle pour tirer de nos expériences des paramètres intrinsèques du matériau et non des paramètres dépendant des conditions de l'expérience (taille de l'échantillon, conditions limites).

H.3. La matrice est indéformable et chimiquement inerte

Cette hypothèse permet de simplifier nos équations de transfert. La variation des forces mécaniques en présence ou la dissolution d'un élément de la matrice viendraient à modifier sa porosité et affecter dans l'ensemble les paramètres hydrodynamiques. De plus, si le matériau venait à réagir avec les gaz utilisés (hélium et hydrogène) cela impliquerait des phénomènes de retard. Ce retard peut être étudié mais viendrait compliquer le modèle de transfert précédemment établi.

Les argilites du Callovo-Oxfordien ont une matrice déformable par le processus de gonflement ou de retrait. Le gonflement apparaît lorsque l'argile est placée dans un environnement sans contraintes (relâchement) et fortement saturé (les feuillets se desserrent). Inversement lorsque l'argile est séchée, il est possible d'observer le phénomène de retrait (les feuillets d'argile se resserrent). Cette déformation est estimée de moins de 2% (*Pham et al.*, 2007) et est donc supposée ici négligeable.

De plus, l'argile contient du gypse et de la goethite susceptibles de réagir avec l'hydrogène (*Bonin et al.*, 2000).

H.4. L'eau, incompressible, constitue la seule phase liquide, supposée newtonienne

L'incompressibilité de l'eau (pas de variation de densité avec la pression) est indispensable pour écrire l'équation de Darcy dans sa forme simplifiée. De même il est nécessaire de supposer le fluide newtonien, c'est-à-dire que contrainte et déformation sont proportionnelles entre elles ; le facteur de proportionnalité est la viscosité. Cette hypothèse reste largement valide pour l'eau dans notre environnement de travail.

H.5. Les gaz sont assimilables à des gaz parfaits et leur dissolution suit la loi de Henry

La loi de Henry est rappelée par l'équation (39). La pertinence de cette loi est rappelée lors de son énoncé. Elle correspond à un équilibre thermodynamique supposé instantané.

La loi des gaz parfaits est :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \tag{58}$$

où V est le volume (en m^3), et n le nombre de moles (en mol). Cette loi est importante car elle permet de relier la densité du gaz avec sa pression. Selon les conditions de température et de pression, certains gaz ne répondent plus à la loi des gaz parfaits. L'*Encyclopédie des gaz* (2002) donne des valeurs de densité pour différentes valeurs de pression. Pour des valeurs de pressions entre 1 et 50 bar ainsi que pour des températures entre 10 et 30°C la densité s'écarte de la loi des gaz parfait de moins de 2% pour l'hélium et l'hydrogène. Cette erreur augmente avec la pression pour atteindre 5% à 100 bar.

H.6. Le mélange entre les gaz est supposé idéal

Le mélange de plusieurs gaz est supposé parfait lorsque l'enthalpie du mélange est nulle. Cette hypothèse se traduit par la loi de Raoult qui lie la pression partielle du gaz (pression que le gaz exercerait s'il était seul) à la pression du mélange et à la fraction molaire du gaz.

H.7. Il n'y a pas de source, ni de puits de masse au sein du milieu poreux

Cette hypothèse élimine tout terme source ou de déplétion dans les équations de bilan de masse. Ceci résulte de l'hypothèse H.3 puisqu'il n'y a pas de réactions chimiques considérées qui pourraient produire ou consommer du gaz.

H.8. L'écoulement de l'eau et des gaz est laminaire et isotherme (T = 298 K).

Les écoulements sont laminaires, en opposition aux écoulements turbulents, lorsque les vitesses du fluide sont assez faibles pour qu'il existe une solution stable des équations de Navier-Stokes. Cette hypothèse de fluide laminaire est importante puisque c'est une condition de l'écriture de la loi de Darcy. Dans des argiles, milieux fortement hygroscopiques, dont la perméabilité ne dépasse pas 10^{-18} m^2, les vitesses des molécules de gaz et les nombres de Reynolds sont si faibles et l'écoulement est nécessairement laminaire.

La température est une variable d'état importante pour les phénomènes observés puisque les paramètres de transport du gaz (densité, diffusion) en dépendent et qu'un gradient thermique peut influencer les flux (effet Dufour). On travaille dans une pièce où la température est réglée à 25°C.

Résumé :

- Les gaz de corrosion, en saturant localement l'eau en gaz dissous, peuvent créer une bulle de gaz avec les conditions suivantes :
  - une coefficient de diffusion de gaz faible qui limite la migration du gaz sous forme dissoute,
  - une pression d'entrée de l'ordre de 1 à 60 bar (0,1 à 6 MPa).

- La bulle de gaz pénétrera ensuite avec efficacité dans les argiles:
  - s'il existe un réseau de pores de grandes tailles bien connecté,
  - si les paramètres de transferts, en eau et en gaz sont suffisamment grands pour chasser l'eau des grands pores connectés et permettre à une quantité importante de gaz de migrer hors de l'installation.

- Les paramètres et les caractéristiques physiques des argilites qui contrôlent le transfert dans un centre de stockage de déchets radioactifs sont :
  - le coefficient de diffusion de gaz dissous dans l'eau
  - l'existence d'un réseau de pores de grandes tailles bien connecté,
  - les paramètres de transferts en eau et en gaz (ceux du DGM pour le gaz et la perméabilité à l'eau)

- Le transfert de gaz est un phénomène complexe sensible aux variations mécaniques, thermiques et chimiques. En tenant compte des connaissances que nous avons sur les argilites du Callovo-Oxfordien, il est possible lors de nos essais de s'affranchir de certaines de ces contraintes.

Deuxième Partie :

Expérimentation

Introduction

La deuxième partie de ce manuscrit est consacrée à l'étude expérimentale du transfert de gaz dans les argilites du Callovo-Oxfordien.

Chaque type d'essai est découpé en chapitres. Ces chapitres reprennent tous la même structure. Il est d'abord présenté l'état de l'art des travaux réalisés soit sur les argilites du Callovo-Oxfordien ou des argiles similaires, soit la description d'une technique bien particulière qui nécessite d'être citée. Nous nous intéressons dans un deuxième temps à la description du dispositif expérimental. Ensuite, la spécificité même de nos travaux implique des contraintes que ce soit dans le conditionnement de nos échantillons durant l'essai ou la nature des flux mesurés. Ces contraintes, et leur prise en compte dans le protocole expérimental, sont listées et analysées. Pour finir, le protocole expérimental suivi est décrit avec exactitude ainsi que les premiers résultats obtenus.

Nous avons regroupé les essais selon trois familles. La première famille regroupe les essais relatifs à la diffusion de gaz sous forme dissoute dans un milieu saturé. La deuxième concerne l'obtention d'isothermes de sorption en eau. Cette technique consiste à mesurer la quantité d'eau adsorbée par l'échantillon face à des succions ($-P_c$) en eau croissantes. La dernière famille regroupe les essais sur des échantillons d'argilites du Callovo-Oxfordien insaturés. Les essais qui permettent la détermination des perméabilités relatives au gaz et des coefficients de diffusion effectifs y sont présentés.

Ce découpage permet de faire une analogie avec les différentes phases de transfert de gaz dans la problématique d'un centre de stockage de déchets radioactifs. Il y a d'abord transfert de gaz sous forme dissoute puis formation d'une phase gazeuse qui désature progressivement les argillites. Le transfert se fait ensuite dans une argilite partiellement désaturée. Ces deux dernières étapes correspondent au transfert de gaz par percée. Cette percée peut être étudiée par des essais spécifiques mais nous avons préféré dissocier désaturation et transfert. Nous nous en expliquons par une étude détaillée des essais de percée comme avant-propos des chapitres 5 et 6.

4 Transfert de gaz en saturé

Dans les premiers temps du stockage des déchets radioactifs, les gaz générés vont d'une part se dissoudre dans l'eau environnante puis migrer par diffusion. Si ce processus n'est pas assez rapide par rapport à leur production alors une bulle de gaz apparaîtra au niveau des colis. On peut distinguer, selon les travaux de *Lineham* (1989), deux types de transfert de gaz dans une roche saturée face à un gaz sous pression à son interface. Tout d'abord, celui où la pression de gaz est telle que le gaz perce les barrières capillaires de l'argile. La pression est alors supérieure à la pression de percée. Pour des pressions inférieures à la pression de percée, on observe le second mode de transport : le gaz diffuse dans les argiles sous forme dissoute dans l'eau. Nous abordons ici la diffusion de gaz sous forme dissoute. Il est le premier transport identifié dans les premiers temps de vie d'une telle installation. Nous proposons un nouveau dispositif expérimental pouvant quantifier ce phénomène. Ce dispositif sera décrit dans la dernière partie de ce chapitre.

IV.1. Littérature existante sur la diffusion de gaz dissous

Les essais de diffusion de gaz sous forme dissoute consistent à déterminer le coefficient de diffusion effective de l'espèce diffusante dans l'eau $D^e_{i,eau}$. Ce coefficient, à l'instar des coefficients de diffusion effective établis pour le gaz (équation (21) page 45), est relié au coefficient de diffusion du gaz sous forme dissoute dans l'eau libre par le facteur $\theta_l \cdot \tau_l$. Ce facteur étant indépendant de l'espèce chimique observée il est possible de déterminer le coefficient $D^e_{i,eau}$ à partir d'essais impliquant des traceurs autre que les gaz dissous eux mêmes. D'autre part, l'observation de **la cinétique de diffusion donne accès à la porosité accessible** au transfert de l'espèce observé θ_l**. Cette porosité accessible s'apparente à la porosité du milieu poreux**, dans le cas d'éléments non réactifs ou non chargés (*Neretnieks* (1985) montre que les anions sont retardés par rapport à l'HTO (eau tritiée) dans les bentonites), et de milieux n'ayant pas de double porosité (*Van Loon et Jakob* (2005) observent une double porosité dans les argiles à Opalinus de l'ordre de 30% de la porosité totale, où les transferts sont plus lents). Par ailleurs, d'autres méthodes indirectes existent pour l'estimation du coefficient de diffusion effectif. Par exemple, le rapport entre la conductance électrique de la roche saturée et la conductance de l'eau interstitielle hors matrice est identifié comme étant égal au rapport des diffusivités (*Conca et Wright*, 1990).

Les essais réalisés par *Barthès et al.* (2001) sur les argiles du Callovo-Oxfordien à partir d'un traceur radioactif de l'eau (HTO) montrent que la porosité accessible au transfert diffusif est de l'ordre de 19 % et que le coefficient de diffusion effective de l'HTO est de l'ordre de 2 10^{-11} m^2/s. On obtient un coefficient $\theta_l \cdot \tau$ de 0,01. En utilisant cette valeur pour l'hydrogène et l'hélium sous forme dissoute nous pouvons nous attendre à des valeurs de $D^e_{i,eau}$ de l'ordre de 5 10^{-11} m^2/s pour l'hydrogène et de 7 10^{-11} m^2/s pour l'hélium (déterminées à 20°C à partir des données de diffusion dans l'eau de *Wise et Houghton* (1966)). Cependant ces valeurs sont des estimations et non mesurées expérimentalement.

Le Tableau 5 regroupe les essais jugés représentatifs d'essais de diffusion d'un gaz sous forme dissoute.

Tableau 5 : Littérature étudiée pour le transfert de gaz sous forme dissoute.

Références	Matériaux	Longueur /Diamètre éch. (mm)	Temps de mesure	D^e_i (m^2/s)	Type d'essai
Volckaert et al. (1995)	Argile de Boom	10 à 40/40	15 à 120 jours	10^{-10}	Mesure de la quantité d'**H_2** rentrant dans l'éch saturé + Mesure de l'augmentation d'**H_2** en sortie de l'éch.
Higachihara et al. (2005)	Na-montmorillonite Compactée	20/20	6 h	10^{-10}	Mesure du profil de pénétration d'He dissous.
Vulava et al. (2002)	Sable d'Ottawa	300/25	NS	10^{-6} à $2\ 10^{-7}$	Expérience colonne : courbe de percée d'une solution saturée en He dissous
Neretnieks (1985)	Bentonite	10/NS	NS	$6\ 10^{-11}$	Mesure du profil de pénétration d'**H_2** et CH_4 dissous.
Rebour et al. (1997)	**Argile du Callovo-Oxfordien** (400m)	8/59	4 jours	$6\ 10^{-11}$	Analyse en aval de la quantité cumulée d'He
Rübel et al. (2002)	Argile à Opalinus	In situ	-	$3\ 10^{-11}$	Mesure In situ du profil d'Argon et de He
Lineham (1989)	Argile de Londres (Bradwell, Essex) Argile de Kimmeridge (Culham, Oxfordshire)	10/52	40 jours	1 à 4 10^{-11}	Mesure du déplacement d'eau en aval représentatif du flux diffusif de gaz dissous (ici N_2)

L'étude menée par *Vulava et al.* (2002) s'intéresse à des milieux très perméables où il est aisé de faire passer un créneau de concentration en gaz dissous à travers la roche. Par l'étude de la déformation du créneau de concentration en sortie de colonne (à l'aide de la méthode des moments (*Pang et al.*, 2003)), il est alors possible de connaître $D^e_{i,eau}$ ainsi que le facteur de retard associé au gaz étudié. Cependant les valeurs obtenues sont plus grandes que la valeur en eau libre du fait de la dispersion importante à forte vitesse de Darcy. Pourtant, ce type d'essai est très intéressant pour estimer les cinétiques de sorption/réaction des gaz avec le milieu.

Pour la mesure de coefficients de diffusion inférieurs à 10^{-10} m^2/s les **temps** nécessaires au gaz dissous pour migrer à travers l'échantillon sont **longs et** les **quantités de gaz dissous** sont **très faibles** rendant l'étude expérimentale difficile.

Neretnieks (1985) et *Higachihara et al.* (2005) utilisent des méthodes similaires qui consistent à oberserver le profil de concentration en gaz dissous le long d'un échantillon soumis en amont à une solution saturée en gaz. Au bout d'un temps court d'exposition (6 heures pour *Higachihara et al.* (2005)), l'échantillon est découpé en fines tranches de 1 mm qui sont ensuite broyées afin d'extraire l'eau interstitielle qui sera par la suite analysée. Le profil est répresentatif de la cinétique de diffusion du gaz dissous et est comparé à une solution analytique afin d'obtenir le coefficient de diffusion effectif.

Les travaux de *Rebour et al.* (1997) reposent sur l'analyse en aval d'une accumulation de gaz dissous ayant diffusé à travers un échantillon comme dans un essai de diffusion d'HTO classique (*Bachaud et al.*, 2008). Cependant pour un coefficient de diffusion faible, ce processus est long et peut dépasser des semaines pour observer le régime stationnaire. C'est pourquoi leurs travaux consistent à analyser la partie transitoire de l'accumulation où les concentration en cavité aval sont infinitésimales mais restent mesurables par leur appareil de mesure. Ceci permet de limiter leurs expériences à des temps courts (moins d'une semaine).

Ces expériences en régime transitoire permettent de **limiter le temps d'essai** et ainsi limiter les problèmes expérimentaux qui pourraient venir d'une expérience trop longue. **Cependant, il est impossible** dans un tel cas de **dissocier dans leurs résultats θ_l et $D^e_{i,eau}$** qui sont deux paramètres de calage des courbes observées en régime transitoire.

Les expériences qui attendent la fin du régiment transitoire permettent de dissocier ces paramètres. En effet, le paramètre θ_l joue sur la période transitoire alors que $D^e_{i,eau}$ joue sur le flux observé en régime permanent. En dissociant ces deux paramètres il est alors possible d'obtenir ces paramètres indépendamment l'un de l'autre. La mesure de flux de gaz à travers l'échantillon peut se faire : soit par la mesure d'un changement de volume d'une des cavités amont ou aval à partir d'un déplacement d'un piston (pression de gaz imposée), soit par une mesure de pression de gaz que ce soit dans la cavité amont ou aval (flux pénétrant ou sortant).

Dans des essais sur les argiles de Boom (*Volckaert et al.*, 1995), deux méthodes ont été utilisées, une où un piston hydraulique impose en amont une pression d'hydrogène et où le déplacement du piston est représentatif de la quantité de gaz ayant pénétré l'échantillon ; et une seconde méthode où la montée de pression en cavité aval est mesurée (elle était initialement au vide). Ces essais ont duré plusieurs mois pour les roches les moins diffusives. Or, aussi insignifiantes que puissent être les fuites du système, elles ont des répercussions importantes sur les résultats. En effet, même si *Volckaert et al.* (1995) ont fait au mieux pour minimiser ces fuites (choix des joints, conception du dispositif) ils ont dû intégrer un modèle simulant ces fuites dans l'exploitation de leurs résultats, ceci ayant un impact non négligeable sur la fiabilité des coefficients mesurés. Certaines de ces fuites étaient liées aux joints du piston hydraulique reliant la chambre remplie de gaz et le fluide fournissant la pression hydraulique.

Lineham (1989) utilise une méthode similaire. La cavité aval est remplie d'eau maintenue à pression atmosphérique par un piston. Ce piston se déplace dès lors qu'une bulle de gaz se forme par migration de celui-ci à travers l'échantillon saturé. L'étude de cette

cinétique de déplacement reste discutable du fait de la dissolution du gaz dans l'eau de la cavité aval qui aura tendance à augmenter le temps du régime permanent.

Les essais décrits ci-dessus, ayant pour principe d'observer sur le long terme le transfert de gaz dissous à travers le milieu poreux, permettent de dissocier la porosité accessible et le coefficient de diffusion effectif. Néanmoins, ces essais sont longs et le moindre problème, indécelable sur le court terme, peut devenir important dès lors que les phénomènes observés concernent des quantités très faibles de gaz et des temps d'observation très longs.

Il est important de noter que l'ensemble des dispositifs mis en place permet de maintenir l'échantillon sous contrainte lithostatique. L'eau interstitielle peut être aussi mise sous pression. Par exemple dans les essais de *Rebour et al.* (1997), l'eau est mise sous pression de 10 à 50 bar (1 à 5 MPa) et l'échantillon est soumis à une contrainte triaxiale de 50 à 200 bar (5 à 20 MPa).

Ces expériences sont faites sur des tailles d'échantillons et des durées censées être suffisamment représentatives pour que les paramètres obtenus soient pertinents. Concernant la diffusion de gaz sous forme dissoute, l'étude la plus intéressante reste celle présentée par *Rübel et al.* (2002) sur les argiles à Opalinus de Mont Terri. En étudiant le profil à travers la formation argileuse entière de gaz rares et d'isotopes stables, et en connaissant l'histoire géologique du milieu, il est possible de remonter à un coefficient de diffusion représentatif du transfert de ces éléments. En étudiant ces profils sur des centaines de mètres, représentatifs de transfert sur un temps très long, on peut obtenir des paramètres in situ cohérents.

IV.2. Dispositif Expérimental de diffusion d'hydrogène sous forme dissoute

Nous nous proposons de définir un dispositif expérimental permettant d'une part de dissocier la porosité accessible et le coefficient de diffusion effective et d'autre part de faire l'essai sur un temps court afin de s'affranchir de possibles fuites du dispositif.

IV.2.a. Principe de l'essai de diffusion de gaz dissous par mesure de l'écho de diffusion

L'essai consiste à **mesurer l'écho de diffusion** du gaz sous forme dissoute. L'échantillon est placé dans une enceinte fermée. Il est initialement complètement saturé en eau. L'enceinte est mise sous pression en hydrogène à une pression modérée (de l'ordre de 50 bar (5 MPa)). La pression est maintenue pendant un à deux jours.

La chute de pression dans l'enceinte est due à la migration du gaz qui pénètre l'échantillon. La quantité qui a pénétré est difficilement quantifiable. En effet, à cette pression, les quantités d'hydrogène qui se dissolvent dans l'eau des échantillons sont très faibles (elles correspondent à une chute de pression de l'ordre de 0,1 bar) et peuvent être identifiées comme une fuite (les fuites à 50 bar peuvent être non négligeables vis à vis des 0,1 bar d'H_2 pouvant effectivement se dissoudre dans l'eau). Pour un coefficient de diffusion de 5 10^{-11} m^2/s et un échantillon de 1 cm d'épaisseur, l'eau interstitielle se sature en hydrogène en moins de deux jours. On peut difficilement quantifier avec précision la quantité d'hydrogène s'étant dissous avec le temps dans l'eau des échantillons à cette pression. C'est pourquoi nous nous proposons de suivre une cinétique de diffusion non pas à 50 bar mais à 1 bar.

Ainsi, l'enceinte est dépressurisée à l'air libre puis refermée. Le gaz qui sature l'eau des argiles va alors migrer hors de l'échantillon du fait du changement de conditions limites. Il y aura donc augmentation de la pression de gaz du fait de cette migration. Cette augmentation de la pression avec le temps dépendra alors de nos paramètres : porosité accessible et cœfficient de diffusion effectif.

IV.2.b. Augmentation de pression au niveau de l'enceinte

Le détail de l'approche analytique faite sur ces essais est en annexe A-3. En voici les principales conclusions.

Dans le cas où seulement la diffusion de gaz dissous est considérée, la pression augmente proportionnellement à la quantité de gaz qui sort par diffusion hors de l'échantillon. La variation de pression entre la dépressurisation et la fin de l'essai est alors proportionnelle à la quantité de gaz ayant pu se dissoudre dans l'eau interstitielle, c-à-d dans la porosité accessible durant l'essai de diffusion. Cette variation de pression est alors égale à :

$$\Delta P = \theta_l \cdot V_{éch} \cdot K_h \frac{(P_i - P_{atm})}{V_{enc}} \cdot R \cdot T \qquad (59)$$

où K_h est la constante de Henry (en Pa^{-1} mol/m^3), P_i la pression avant dépressurisation, V_{ech} le volume de l'échantillon, θ_l la teneur en eau assimilée à la porosité accessible au transfert diffusif, et V_{enc} le volume de l'enceinte.

La cinétique de montée en pression est relative au coefficient de diffusion effectif du gaz dissous dans l'eau. Elle peut être approchée par une diffusion selon l'épaisseur de l'échantillon et pour un gaz totalement dissous dans l'eau interstitielle (simplification 1D pour un temps de compression infini):

$$\Delta P = \frac{R \cdot T}{V_{enc}} \theta_l \cdot V_{éch} \cdot K_h \cdot (P_i - P_{atm}) \cdot \frac{8}{\pi^2} \sum_n \frac{1}{(2n+1)^2} \left[1 - \exp\left(-(2n+1) \cdot \pi^2 \, D^e_{i,eau} \Big/ e^2 \cdot \theta_l \cdot t \right) \right] \qquad (60)$$

Il est donc possible d'obtenir θ_l et $D^e_{i,eau}$ de façon indépendante tout en travaillant sur des temps courts (taille de l'échantillon, diffusion sur les deux faces de l'échantillon).

Des simulations sous *COMSOL* (Comsol multiphysics : user's guide Version 3.2., 2005) ont permis de déterminer que cette équation pour un échantillon réel en 3D sous estime légèrement le coefficient de diffusion, ainsi que de simuler la variation des conditions limites avec le temps lorsque la pression extérieure augmente lors du dégazage (Annexe A-4).

IV.2.c. Cellule de diffusion de gaz dissous

Les échantillons sont d'abord saturés en les plaçant préalablement dans un dessiccateur fermé, mis au vide, et dans une atmosphère complètement saturée en eau (détails chapitre 7 et annexe B-2). Ces échantillons sont ensuite placés dans la cellule décrite en Figure 20.

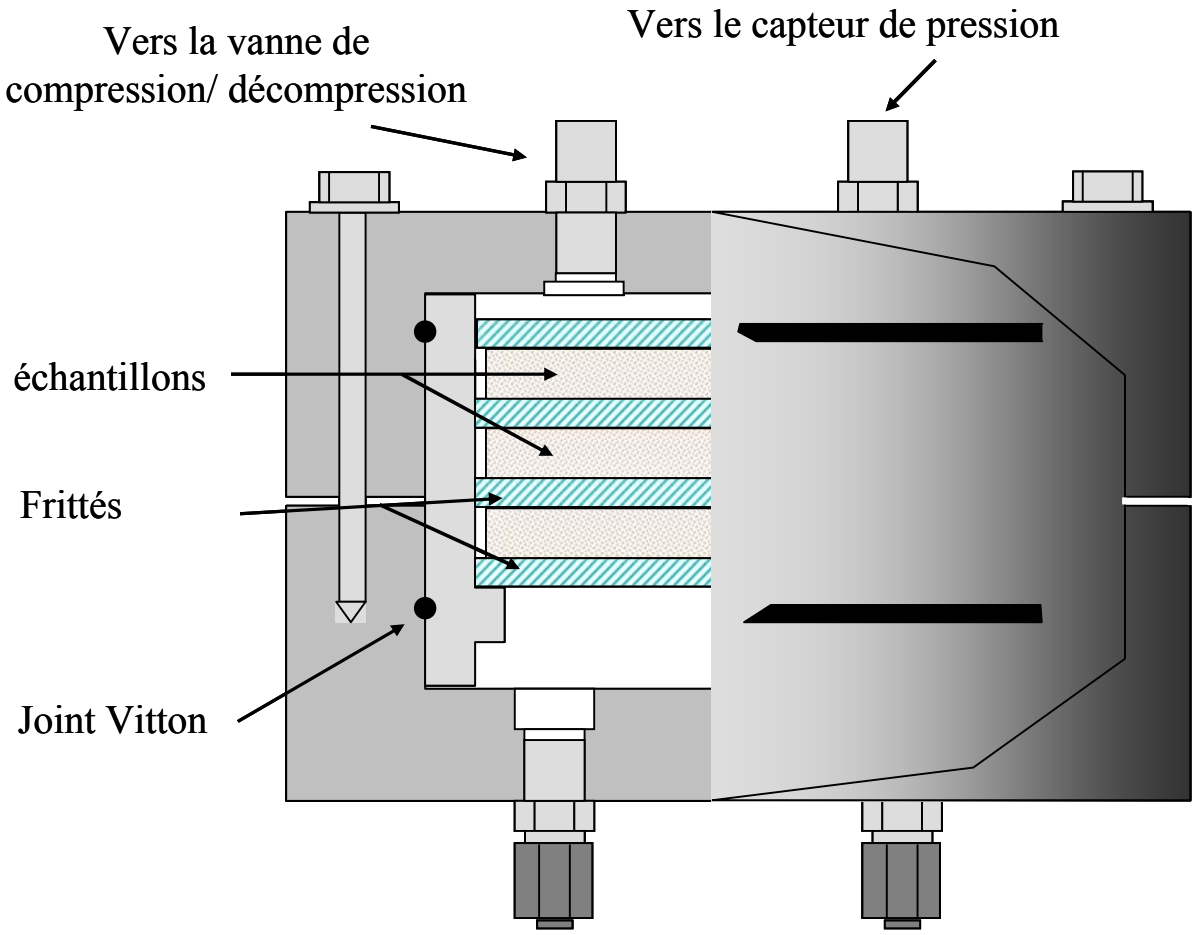


Figure 20 : Cellule de diffusion de gaz sous forme dissoute.

3 échantillons peuvent être placés dans cette enceinte. Ils sont empilés les un sur les autres à l'aide de frittés inox poreux. Les échantillons sont des cylindres d'une épaisseur de 10 mm et de diamètre de 45 mm. Le volume de l'enceinte sans et avec ses échantillons est mesuré à partir de la montée de pression observée dans l'enceinte soumise à un débit de gaz constant. Le capteur de pression, ainsi que le dispositif, sont décrits en détail en annexe A-2.

IV.2.d. Prise en compte des effets affectant l'essai de diffusion d'hydrogène dissous

Il existe différents phénomènes qui peuvent affecter les résultats obtenus lors de ces essais. Tout d'abord la désaturation des échantillons. Un soin particulier a été apporté pour limiter le contact des échantillons avec l'air extérieur qui aurait tendance à les désaturer. Une fois dans l'enceinte, il sont soumis à une pression modérée (de l'ordre de 50 bar (5 MPa)) pouvant désaturer l'échantillon. La compression étant isotrope, toute migration d'eau hors de l'échantillon est limitée. Celui-ci étant saturé, toute redistribution de la saturation est impossible. D'autre part, tout transfert d'eau est limité par la faible perméabilité des argilites et le temps court des essais.

Cependant le gaz est initialement sec créant des succions importantes. Si ce gaz venait à s'humidifier au contact de l'échantillon saturé, alors la masse maximale d'eau pouvant être soustraite de l'échantillon serait de :

$$Masse\,(kg) = \frac{P_{vs} \cdot V_{enc}}{R \cdot T} \cdot M_{eau} \qquad (61)$$

pour une pression de vapeur saturante de P_{vs} = 3200 Pa et une masse molaire d'eau de 0,018 kg/mol, on trouve une masse de 1 mg d'eau. Cette masse est négligeable face à celle contenue dans les échantillons (environ 12 g).

Lorsqu'on comprime l'échantillon, son volume diminue, et il reprendra son volume initial lors de la décompression. Si l'échantillon augmente en volume, la pression dans la cavité amont va augmenter. Or sur les argilites saturées *Malinsky* (2007) donne un module de Young de de 6 GPa (entre 2 et 11 GPa selon *Gasc-Barbier* (2002)), pour une compression isotrope de 5 MPa on peut estimer la variation de volume en supposant que la déformation est élastique et que le coefficient de Poisson est nul (on surestime donc cette déformation). Pour un échantillon de 1 mm d'épaisseur, et de 50 mm de diamètre on trouve une variation de volume de 0,25%. Ceci représente moins de 0,01 bar en équivalent pression au niveau de la cavité fermée (V_{enc}= $V_{éch}$= 50 ml). Ce ΔP est négligeable dans ces essais. Cette déformation peut malgré tout affecter nos essais en modifiant la matrice poreuse dans laquelle le gaz dissous migre.

D'autre part, en utilisant une pression en décompression de 1 bar et non le vide, on évite tout dégazage de gaz autre que celui dissous. Les essais de *Volckaert et al.* (1995) montraient justement qu'en appliquant le vide sur des argiles saturées, d'autres gaz, comme le CO_2, pouvaient sortir de l'échantillon et fausser l'augmentation de pression dans la cavité.

Après la compression, la température a tendance à chuter dans l'enceinte fermée. Puis elle revient à la température de l'armoire dans laquelle est placée le dispositif. La température est enregistrée en même temps que la pression. L'effet de la température est pris en compte de la façon suivante (ΔP en bar):

$$\Delta P_{recalculé} = (1 + \Delta P(t)) \cdot \frac{T(t_0)}{T(t)} - 1 \qquad (62)$$

où T est la température; t_0 est l'instant de la décompression.

IV.3. Dispositif Expérimental

IV.3.a. Premiers essais de diffusion d'hydrogène sous forme dissoute

Des échantillons d'argilites saturés et d'une épaisseur de 5 mm ont été utilisés pour tester le dispositif expérimental. L'augmentation de pression se fait en deux étapes : une remontée très rapide de la pression, entre 0,1 et 0,2 bar en une heure environ, puis une augmentation lente de la pression sur une journée, augmentation de l'ordre de 0,02 à 0,03 bar. L'augmentation de pression attendue par le dégazage des échantillons est estimée entre 0,05 et 0,15 bar selon la pression appliquée lors de la compression et le volume de l'enceinte.

L'augmentation de pression est plus importante que prévu, mais la cinétique montre que ce dégazage peut être le résultat de deux phénomènes, l'un à court terme et un second à long terme. Pour estimer une valeur de coefficient de diffusion de l'hydrogène dissous dans les argilites du Callovo-Oxfordien l'augmentation de pression après 5000 secondes de décompression a été considérée et comparée à la solution analytique en faisant abstraction de la première phase de dégazage. La Figure 21 montre un des résultats obtenus sur des éléments lors des tests du dispositif.

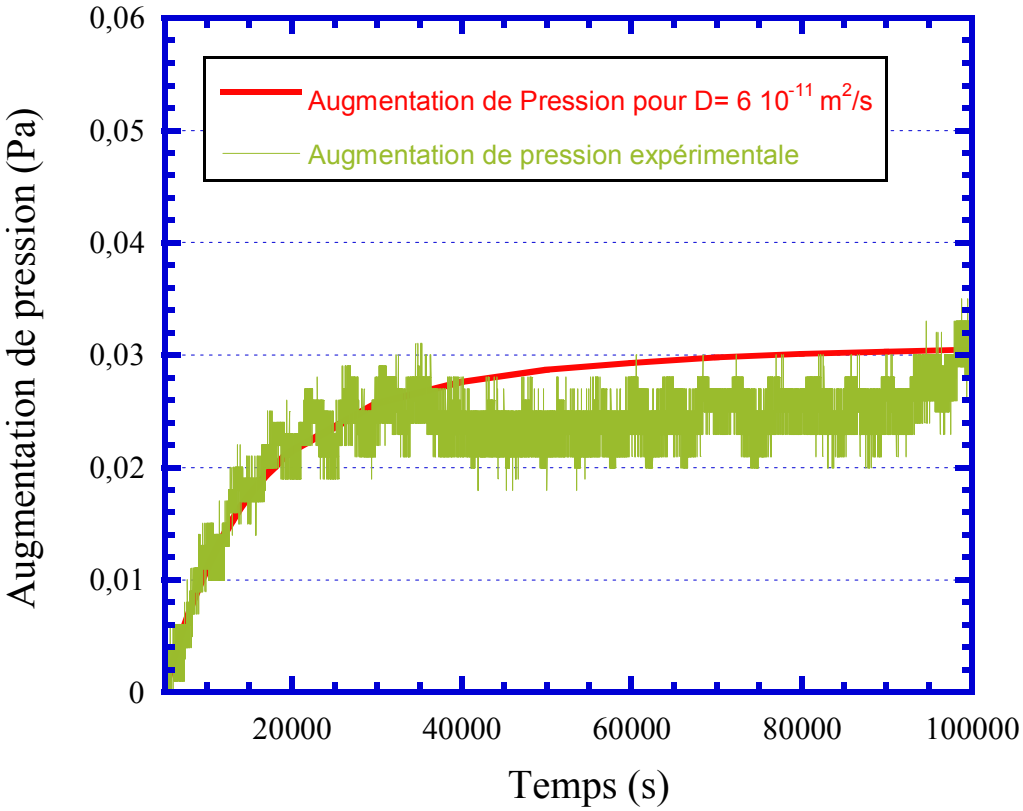


Figure 21 : Augmentation de pression à partir de 5000 s sur un essai du dispositif.

Ne pas pouvoir avoir accès aux valeurs à des temps inférieurs à 5000 secondes fait que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dissous $D^e_{hydrogène,eau}$ et la porosité accessible à la diffusion ε sont des paramètres ne pouvant pas être déterminés indépendamment l'un de l'autre comme il l'est expliqué dans la section IV.1. En fixant $D^e_{hydrogène,eau} = 6\ 10^{-11}$ m²/s, nous trouvons ε= 22%.

En multipliant ce type de test de diffusion d'hydrogène dans différentes conditions (utilisation d'Hélium, essai avec ou sans échantillon ou en utilisant des pressions de compression différentes), il s'est avéré que le phénomène observé en Figure 21 n'est pas le résultat d'un phénomène de diffusion de gaz dans les argilites mais de la décompression de l'enceinte. Ce phénomène peut avoir des origines diverses comme la diffusion dans les joints, leur déformation ou celle de l'enceinte. Cette augmentation de pression, non liée à la diffusion des gaz, est estimée à différentes pressions de compression P_i sur des essais dans une enceinte sans échantillon. Elle est ensuite soustraite (à un rapport de volume d'enceinte près) à celle qui est observée pour ne prendre en compte que l'augmentation due au dégazage des échantillons.

IV.3.b. Second essai de diffusion sous forme dissoute

Les essais ont par la suite été réalisés sur des échantillons prélevés sur la carotte EST27385 et conditionnés de façon appropriée (mise au vide dans des dessicateurs). La Figure 22 montre l'augmentation de pression qui résulte du gaz ayant migré préalablement par diffusion dans les échantillons.

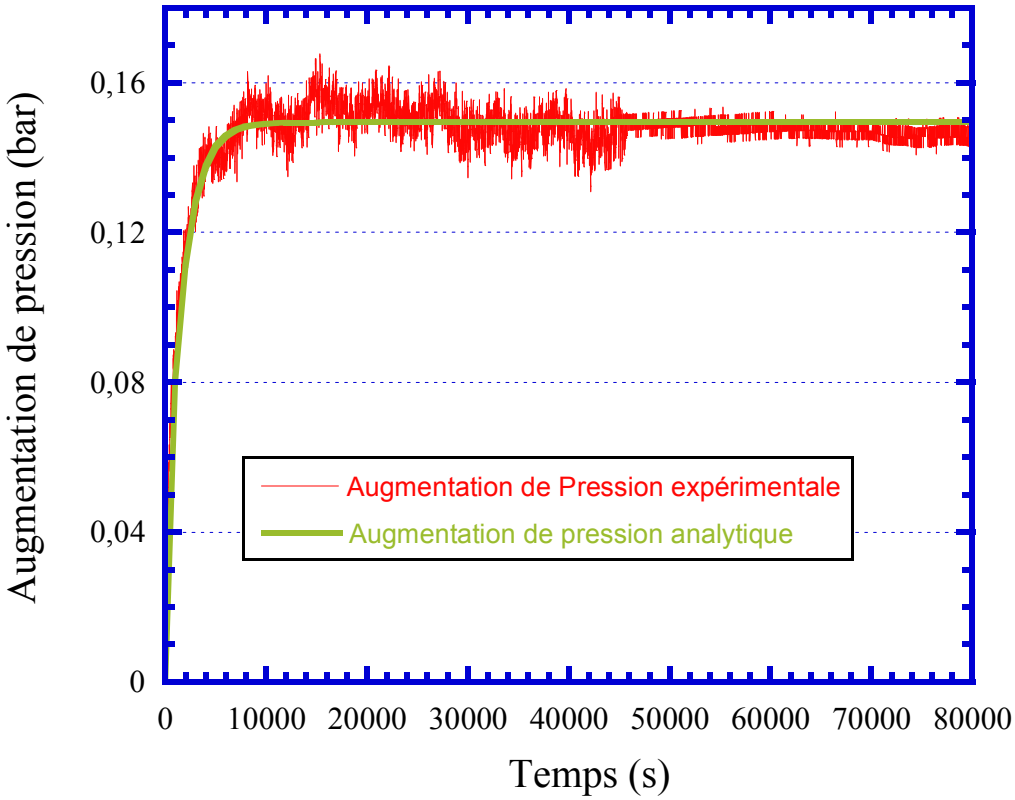


Figure 22 : Augmentation de pression sur les échantillons C2-C3-C4 essai 26 – 05 Hy.

L'augmentation de pression se fait dans les premiers temps de la décompression (temps < 3 heures). Au bout de trois heures, la pression est stabilisée, le gaz initialement dissous dans les argilites a totalement migré hors des échantillons. Ce temps semble trop court par rapport à celui attendu dans le dispositif. Le Tableau 6 résume les paramètres obtenus sur les essais réalisés.

Tableau 6 : Paramètres obtenus sur les essais de diffusion d'hydrogène dissous.

Essais	Echantillons	Pression de compression P_i (bar)	$D^e_{H2,\ eau}$ (m^2/s)	Porosité ε
essai 26 - 05 Hy	C2-C3-C4	36,9	$1,5\ 10^{-9}$	0,18
essai 15 - 05 Hy	C2-C3-C4	48	$1,5\ 10^{-9}$	0,21
essai 30 – 06 Hy	C2-C3 réimbibés	47,9	10^{-9}	0,18
essai 03 – 07 Hy	C2-C3 réimbibés	41,8	$3\ 10^{-9}$	0,20
essai 07 – 07 Hy	D9-D10-D11	43,1	$1\ 10^{-8}$	0,17
essai 07 – 07 Hy	D9-D10-D11	43,4	$1\ 10^{-8}$	0,17

Chaque essai concerne un ensemble de 3 échantillons.

Sur les 6 essais réalisés sur les argilites du Callovo-Oxfordien, le processus de diffusion est plus rapide qu'attendu. Les coefficients de diffusion d'hydrogène dissous sont de l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion de l'hydrogène dissous dans de l'eau. Il est donc possible que **d'autres processus**, autres que la diffusion, **soient responsables de la hausse de pression**. Pourtant cette hausse de pression est de l'ordre de grandeur de la quantité de gaz pouvant se dissoudre dans l'eau des argilites (puisque la porosité accessible à l'hydrogène dissous estimée ici est de l'ordre de la porosité des argilites 18%). On peut donc penser que **l'origine de la hausse de pression** après la décompression reste la **dissolution de l'hydrogène durant la compression**.

Ce type de comportement fut observé aussi lors des essais préliminaires (environs 4-5 essais simples en hydrogène) du dispositif une fois que la hausse de pression inhérente à l'enceinte seule été prise en compte. Ces essais préliminaires n'étaient pas probants à eux seuls puisque les échantillons n'étaient pas obtenus selon un protocole clair et robuste de prise en eau. C'est pourquoi ceux-ci furent complétés par les essais sur les échantillons d'argilites d'une épaisseur double de 10 mm. En doublant les épaisseurs des échantillons nous espérions augmenter la précision des mesures.

IV.3.c. Conclusions et perspectives

Il existe donc un processus autre que la simple diffusion de l'hydrogène dissous qui est responsable du dégazage de l'eau des argilites. Ce processus va accélérer la diffusion de gaz sous forme dissoute. L'existence de chemins préférentiels semble être la raison de cette rapidité. Ces chemins préférentiels peuvent être de 3 formes :

- des chemins préférentiels à l'eau qui accélèrent le processus de diffusion en diminuant la tortuosité des argilites. Cependant si on estime la tortuosité du milieu à partir des données du Tableau 6, celle-ci est supérieure à 1. Ces chemins sont donc peu probables.

- des fissures au sein des échantillons qui accélèrent le processus de transfert du gaz dissous puisque la fissure est un accès direct pour le gaz hors de l'échantillon. Ces fissures pourraient avoir apparu lors de compressions/décompressions successives des argilites. Lors du démontage du dispositif, aucune fissure visible n'a été observée. Seul l'échantillon C4 présentait des fissurations qui n'affectaient que sa superficie latérale. Il est possible que des microfissures, non visibles à l'œil nu, existent.

- des chemins préférentiels au gaz qui offrent un accès plus rapide au gaz dissous hors de l'échantillon.

Cette dernière hypothèse semble la plus probable vis-à-vis des deux autres citées. Et pourtant les échantillons sont initialement soumis à des humidités relatives de 100% qui suffisent, a priori, à saturer en eau l'ensemble des pores des argilites et notamment ces chemins préférentiels au gaz. Il est difficile de déterminer si ces réseaux deviennent mobilisables durant la manipulation des échantillons hors des dessiccateurs ou le sont déjà initialement. Cependant il est sûr que :

- ces réseaux sont fait de pores de grandes tailles car ce sont les premiers mobilisables lors de la désaturation des argilites.

- ces réseaux sont répartis de façon homogène dans les argilites puisque la Figure 22 ne montre pas de processus à deux cinétiques.

- ces réseaux ne représentent qu'une infime partie de la porosité. Le gaz, lors de la compression, peut pénétrer ces réseaux accessibles au gaz. Si ces réseaux représentaient une part importante de la porosité lors de la décompression une quantité très importante de gaz viendrait sortir hors de l'échantillon. Ceci n'est pas le cas puisque la quantité de gaz sortant de l'échantillon semble représenter seulement la quantité de gaz s'étant dissous dans l'eau des argilites.

Cependant rien n'indique si ces réseaux existent lorsque les argilites sont contraintes mécaniquement. Il est actuellement impossible de savoir si ces réseaux existeraient dans des argilites naturelles, c-à-d sans contraintes. Il faudrait pouvoir adapter le dispositif expérimental à des échantillons contraints durant l'essai en sachant qu'il faut, pour estimer avec précision le coefficient de gaz dissous, des échantillons avec un important volume ainsi qu'une enceinte de faible volume.

Résumé :

- Les essais de diffusion d'hydrogène sous forme dissoute dans des milieux poreux comme les argilites sont très longs. Plus le temps pour l'obtention d'un régime permanent est long et plus il est difficile de dissocier des observations les possibles fuites du dispositif. En travaillant sur l'état transitoire, il devient alors difficile de dissocier le paramètre de diffusion et la porosité accessible au transfert.

- Le dispositif que nous proposons permet en un temps court d'obtenir ces deux paramètres de façon indépendante. Cependant, le dispositif actuel ne permet pas de mettre sous contraintes mécaniques l'échantillon ce qui peut affecter d'une part sa réponse à une compression/décompression, et d'autre part, le coefficient de diffusion si la matrice n'est pas suffisamment consolidée.

- Le dispositif met en évidence des cinétiques de diffusion d'hydrogène dissous bien plus rapides que celles attendues dans les argilites. Cette rapidité qu'ont les argilites à évacuer le gaz sous forme dissoute pourrait être liée à l'existence de réseaux de pores répartie de façon homogène dans le milieux poreux et non saturé. Ces réseaux ne devraient a priori représenter qu'une infime partie de la porosité.

L'annexe A associée à ces essais regroupe les informations suivantes:

Listes des échantillons et des essais réalisés
Photos détaillées du dispositif expérimental
Détails de la formulation analytique de la montée en pression
Modèle COMSOL de montée de pression
Exemples de montée en pression après la décompression
Préparation des échantillons

Avant propos sur les essais d'isothermes de sorption et de perméation à travers le milieu insaturé

Les essais de percée de gaz à travers un milieu saturé mettent en valeur les phénomènes responsables de la migration du gaz lorsque la diffusion sous forme dissoute n'est plus suffisante pour évacuer les gaz de corrosion.

Nous distinguons deux types d'essais de percée : ceux impliquant une montée progressive de la pression jusqu'à la percée et ceux où une pression constante est maintenue en amont d'un échantillon saturé.

- Percée par montée en pression -

Horseman et al. (1999) ont effectué des tests sur la bentonite Mx80 pour le compte de SKB, agence suédoise pour la gestion des déchets radioactifs. La bentonite est complètement saturée en eau et est soumise à une contrainte isotrope maintenue constante durant l'expérience. Sur une extrémité, la bentonite est en contact avec de l'hélium dont la pression est augmentée continuellement avec une pompe à débit constant. La pompe s'arrête dès que le système détecte **une percée dans la bentonite**. Cette percée s'effectue une fois que la pression atteinte par le gaz est de l'ordre de grandeur des contraintes dans l'argile (pression de gonflement et pression hydraulique), ensuite la pression diminue et se stabilise à une valeur représentative de la pression interne minimum qui permet de maintenir un réseau interconnecté de pores perméables au gaz. La formation de fissures, observées par l'expérimentateur, est à imputer aux conditions expérimentales. La bentonite était fortement contrainte en volume limitant tout mécanisme de désaturation par déplacement de l'eau des pores. Ces travaux sont plus poussés et détaillés dans *Harrington et Horseman* (2003). La mesure des contraintes au sein de la bentonite montre la propagation de fractures avec l'augmentation de la pression. Il faut des pressions assez importantes pour former un réseau continu de fractures le long de l'échantillon jusqu'à la sortie du système. En comparaison avec ce que l'on observe dans le cas d'hydrofracturation, les auteurs expliquent pourquoi la pression d'entrée pour laquelle de tels phénomènes sont observés correspond à celle des contraintes internes de l'argile. Ces auteurs ont réalisé des essais similaires sur l'argile de Boom dans le cadre du projet PROGRESS (*Rodwell*, 2003). Ils mettent en évidence une pression de percée pour laquelle on observe un débit en sortie des échantillons saturés. La pression diminue ensuite et atteint une pression de fermeture pour laquelle on n'observe plus de débit en sortie. Elle correspond à **une pression insuffisante pour maintenir un chemin de transfert continu le long de l'échantillon**.

Dans le même esprit que les travaux précédents, *Gallé* (2000) étudie les propriétés de la bentonite Fo-Ca, anciennement envisagée par l'ANDRA comme matériau de scellement. Des essais en percée ont été effectués avec de l'hydrogène sur des bentonites saturées en eau et contraintes mécaniquement. En placant un débimètre en amont de la cavité sous pression il est possible de distinguer à quel moment le gaz pénètre l'échantillon. Une première pression d'entrée est observée, elle correspond à un très faible débit en gaz. Pendant ce temps la pression augmente en amont. La percée s'observe dès que la pression atteinte est de l'ordre de

grandeur de la pression de gonflement plus la pression hydraulique, le débit observé en sortie est très important. Ce transport résulte de la propagation et de la fermeture de chemins préférentiels pour le gaz, ces chemins plus ou moins instables conduisent aux débits intermittents observés aux extrémités de l'échantillon. Cependant rien n'indique la nature de ces chemins : créés par les forces capillaires ou par microfissuration.

Les conclusions de ces travaux impliquent qu'une fracturation de l'argile (roche d'accueil ou bentonite) advient lorsque la pression excède une certaine limite. Cette limite peut être appelée **pression seuil**. La pression va ensuite se dissiper, les forces qui maintiennent le chemin de fuite du gaz deviennent de moins en moins importantes jusqu'à la fermeture de ces chemins préférentiels. Ceci est dû aux fortes pressions de gonflement de l'argile saturée en eau. Après le scellement des chemins de fuite, la pression augmentera et un nouveau cycle d'ouverture/scellement se produira. Ce scénario est envisagé pour un centre de stockage par *Ortiz et al* (2002).

- Percée par pression imposée en amont -

L'approche dans la thèse d' *Hildenbrand* (2003) est différente des travaux conduits en montée de pression. Elle étudie le transfert de CO_2 dans les couches géologiques profondes. Les gaz concernés lors de ces essais sont l'azote, le CO_2 et le méthane. Les échantillons utilisés sont des argiles de toute l'Europe dont celles de Mont Terri et de Mol. Les essais en percée sont effectués sur des échantillons saturés en eau conditionnés dans une cellule triaxiale. La cavité amont est fermée. La pression (P_1) qui y règne est constante tant qu'il n'y a pas de percée. La cavité aval est fermée, elle contient de l'eau afin de toujours maintenir un équilibre entre la pression en aval (P_2) et la pression de l'eau. La Figure 23 montre les résultats d'un test en percée.

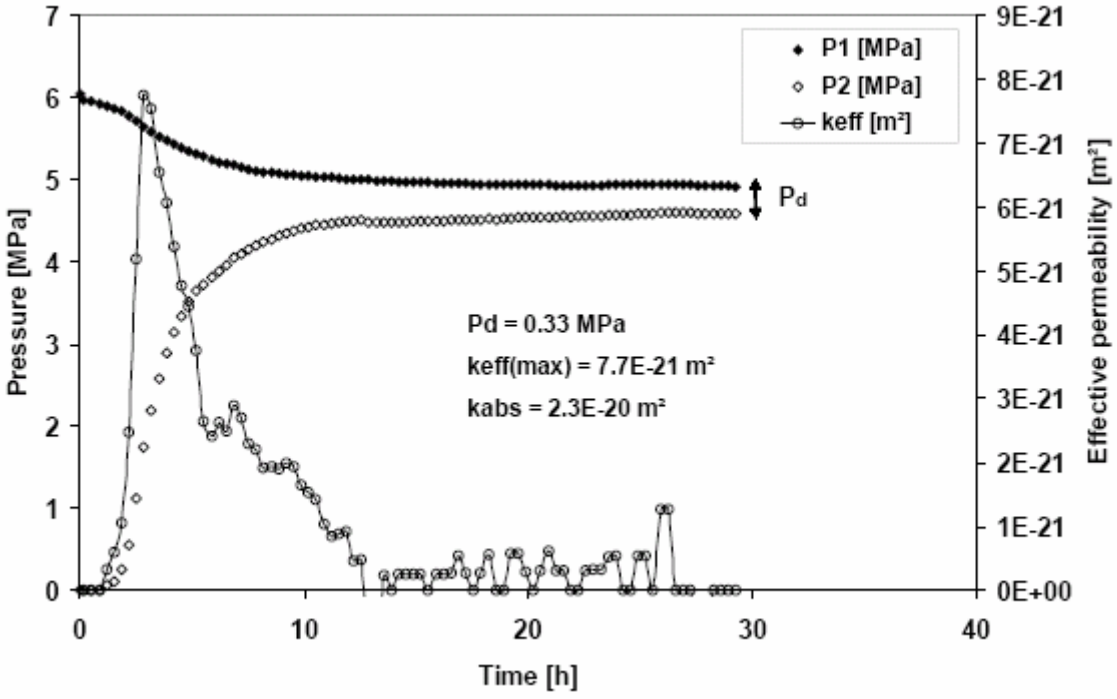


Figure 23 : Test en percée. P1 pression d'entrée, P2 pression de sortie (Hildenbrand, 2003).

Après un certain temps, la percée est observée et la pression en aval P_2 augmente. Cependant, l'équilibre entre la cavité aval et l'amont n'est pas total et une différence de pression résiduelle P_d reste due à la resaturation de l'argile. La Figure 24 montre comment la percée s'effectue dans les pores.

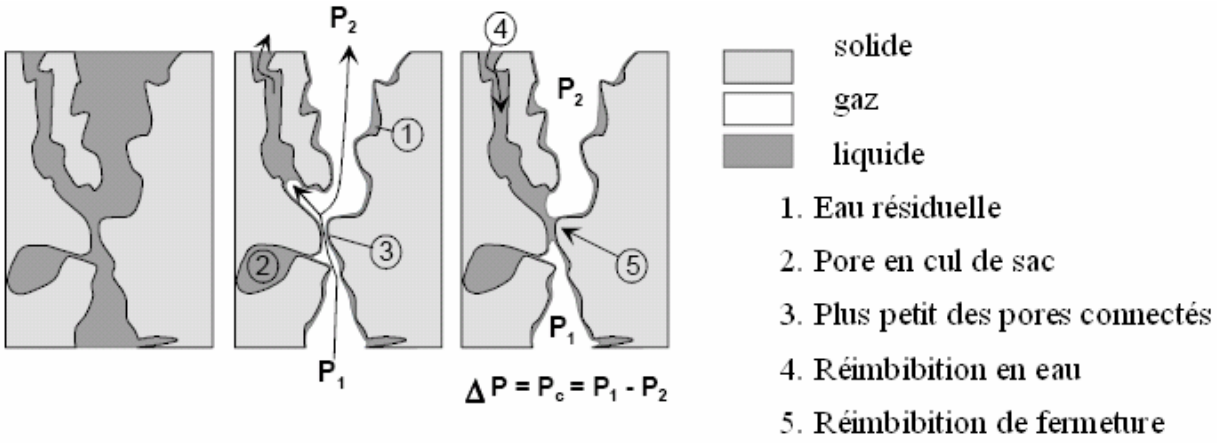


Figure 24 : Percée capillaire (*Hildenbrand*, 2003).

Il y a tout d'abord création d'un chemin par déplacement d'eau. Lorsque le chemin atteint la cavité aval, sa pression (P_2) augmente. Or dans cette cavité l'eau est en contact direct avec le gaz, sa pression P_1 va donc augmenter. Par simple perméation, l'eau réimbibe les chemins de gaz. Le transfert de gaz s'arrête alors. Selon *Hildenbrand* (2003) l'équilibre se fait au niveau du plus petit des pores constitutifs du réseau de percée de gaz. La pression capillaire qui y règne vaut P_d (Figure 23). **P_d correspond à la plus grande barrière capillaire à vaincre pour traverser l'échantillon** ce qui peut être **identifiable à une pression de percée**.

Certains de ces tests n'ont donné aucune percée, le temps accordé à la manipulation devait être trop court ou la pression exercée était trop faible pour vaincre les forces capillaires, le transport de gaz se faisait exclusivement par dissolution dans l'eau et diffusion des gaz sous forme dissoute.

Cette façon de quantifier la pression de percée peut être discutable car de la même manière que la pression de gaz déplace l'eau vers l'aval, lorsque la pression d'eau augmente en aval de la cellule, elle met aussi du temps à se propager et à réimbiber le réseau de gaz (point 4 Figure 24). Ce délai fait que la pression P_2 augmente plus que la théorie ne le prévoit pour réimbiber au niveau du plus petit pore du réseau (point 5 Figure 24). On aura donc tendance à sous évaluer la réelle pression de percée ($P_{\text{percée réelle}} = P_1 - P_{2\ \text{nécessaire}} > P_1 - P_{2\ \text{exp}} = P_{\text{percée exp}}$).

- Pertinence des essais par augmentation de pression -

Il est intéressant de comparer des travaux qui ont une approche différente de la percée d'un gaz à travers un milieu saturé. Les percées observées par *Horseman et al.* (1999) (et peut-être par *Gallé* [2000]) sont purement mécaniques puisqu'il y a microfissuration de l'argile. Dans des matériaux fortement gonflants, comme les bentonites ou les argiles de Boom, ces micro-fissurations sont cicatrisables dès lors que la pression diminue. C'est pourquoi la pression, identifiée comme celle pour laquelle ces réseaux de transfert ne sont plus maintenus, pourrait avoir des origines purement mécaniques.

D'autre part, dans un milieu saturé, le gaz ne peut transpercer l'échantillon que s'il déplace l'eau qui occupe ce volume. Ceci n'est possible que si le gaz arrive à vaincre les forces capillaires du milieu poreux. La Figure 25 résume le déplacement d'eau dans un tube cylindrique d'après *Panfilov et Panfilova* (2005).

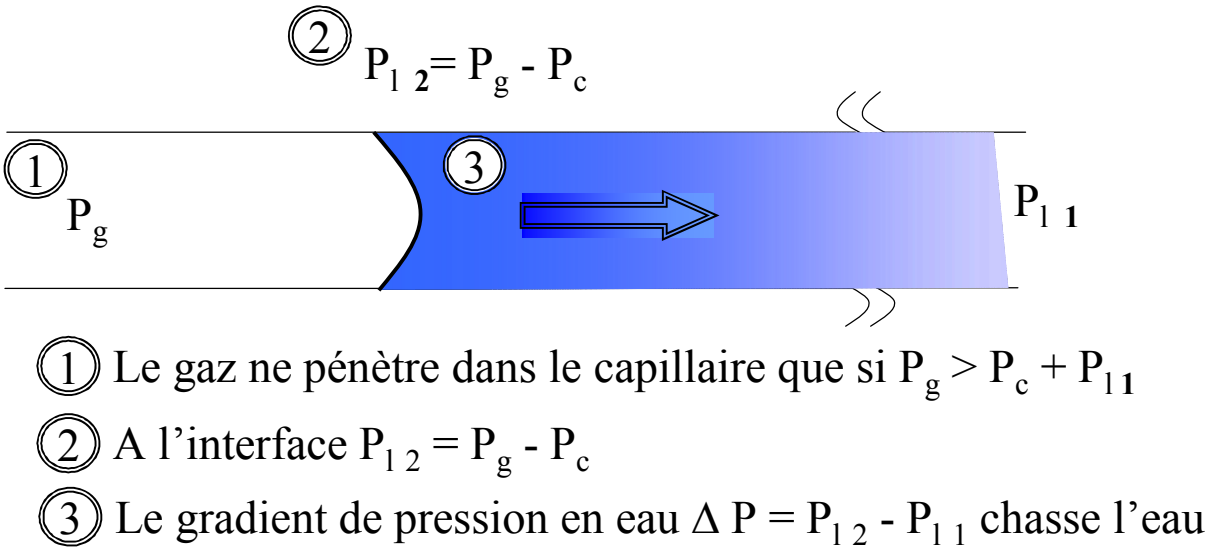


Figure 25 : Etapes du transfert de gaz dans un cylindre saturé en eau.

Le déplacement de l'interface entre les deux fluides est déterminé par le plus visqueux des deux; ici l'eau. L'eau se déplacera d'autant plus que le gradient de pression sera grand. Or pour des pressions de gaz proches de la pression d'entrée (additionnée à $P_{l\,1}$), le gradient de pression d'eau est très faible. D'autre part, dans un milieu naturel, ce déplacement d'eau n'est pas facilité si le milieu est fortement imperméable. Cette théorie est affirmée par les résultats d' *Hildenbrand* (2003). Ils montrent que pour une pression constante en amont, il n'y a percée qu'après un certain temps (ce temps pouvant atteindre une à deux semaines). Pour des pressions plus faibles en amont, cette percée n'est pas observée. Il faut donc pour tous les essais de percée, attendre le déplacement d'eau induit par la pression en amont.

- Conclusion et Perspectives -

Dans les essais avec augmentation de pression, **la pression augmente trop vite pour laisser une quelconque possibilité de percée capillaire**. Celle-ci peut prendre des jours voire des semaines (*Hildenbrand*, 2003) et il est important de prendre le facteur temps en compte. Les expériences de *Horseman et al.* (1999) et *Gallé* (2000) mettent **en évidence des phénomènes à court terme** qui sont peut-être **non représentatifs** des phénomènes sur le long terme. En outre, **les scénarios pour la sûreté des installations souterraines sont basés** sur **une augmentation lente de la pression des gaz**. Les essais mis en place pour caractériser les argiles du Callovo-Oxfordien doivent prendre en compte les chemins créés par percée capillaire, cette percée pouvant être la plus probable face à une augmentation lente de la pression de gaz au niveau des colis.

Concernant le transfert de gaz dans des argilites saturées, nous proposons de limiter les investigations à la diffusion de gaz sous forme dissoute. Concernant le transfert de gaz, les

essais de *Hildenbrand* (2003) mettent en évidence une percée capillaire pour des temps d'essais très longs difficilement réalisables. D'autre part, une conception en amont de la cellule triaxiale (cellule de maintien des échantillons sous contraintes) n'a pas été faite (pression admissible < 200 Bar (20 MPa), volume amont et aval trop importants). La durée des essais dépend du temps nécessaire au gaz pour chasser l'eau au niveau des réseaux de pores accessibles mais aussi du temps nécessaire aux pressions pour changer. Le temps nécessaire aux variations de pression en amont et en aval de l'échantillon dépendant des flux très faibles au travers l'échantillon et des volumes des cavités. Ces temps peuvent être donc longs.

En outre, le transfert de gaz, lorsqu'il a lieu, est transitoire et il est alors difficile d'identifier les paramètres de transport des réseaux de percée comme la perméabilité. D'autre part, les chemins de perméation ne sont pas stables durant l'essai. C'est pourquoi nous avons simplifié nos essais en **séparant création de chemin de transfert et transfert de gaz** par ces réseaux de pores. La création de ces chemins est d'abord étudiée dans le chapitre 5 à partir de l'étude des réseaux de pores des argilites. Une fois ces chemins créés, les argiles sont étudiées en perméation et diffusion de gaz dans ce milieu insaturé. C'est l'objet du chapitre 6.

5 Isothermes de sorption

Les isothermes de sorption consistent à mesurer l'adsorption d'un composé volatil à une température donnée pour différentes valeurs de sa pression partielle. Ces isothermes de sorption permettent de caractériser **l'affinité du milieu poreux avec ce composé**. L'intérêt que nous portons à cette technique est la possibilité **de caractériser le réseau de pores** avec de la vapeur d'eau. En effet, nous avons vu précédemment que l'humidité relative (HR) pouvait être reliée à une succion, elle-même reliée à un état de saturation selon la taille des pores qui constitue le réseau du milieu poreux (section II.4.).

V.1. Etat de l'art sur les isothermes de sorption

Les méthodes mises en œuvre dans l'obtention des isothermes de sorption de vapeur d'eau sont reliées étroitement au maintien de la saturation au sein d'un milieu poreux. Ces mêmes méthodes auront donc un écho particulier lors de l'évocation de tests de perméation ou de diffusion sur des milieux insaturés puisque certaines sont utilisées pour garder les échantillons dans des conditions de saturation particulières. Ainsi, une description exhaustive de ces méthodes permettra d'aborder dans un second temps les transferts en milieu insaturé dans le chapitre 6.

La Figure 26 montre l'évolution des diamètres de pores atteints avec la pression capillaire et l'HR obtenue à partir d'un modèle de pores cylindriques et des lois de Kelvin et Laplace (température de 20°C).

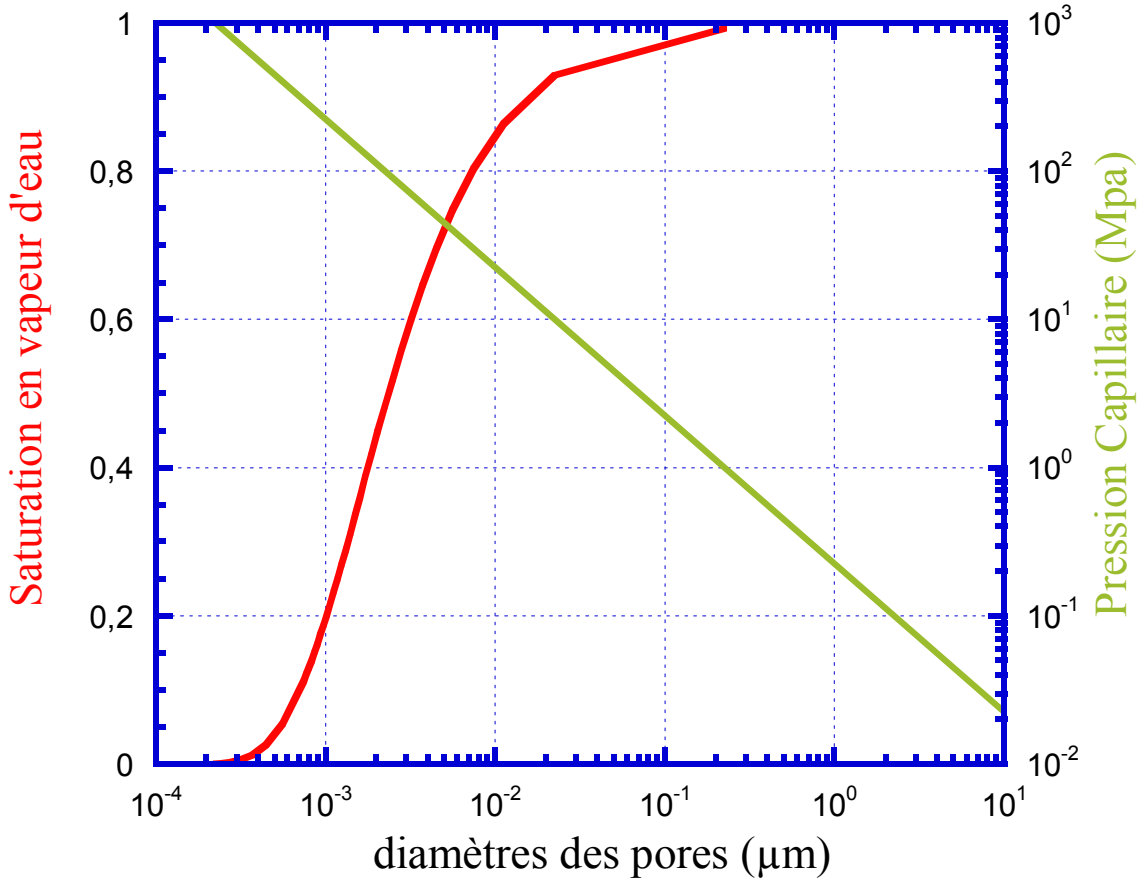


Figure 26 : Diamètres des pores à l'équilibre pour une pression capillaire donnée ou pour une HR donnée.

Plus la pression capillaire est importante et plus les diamètres atteints sont petits (loi de Laplace). Plus l'atmosphère est chargée en humidité et plus l'interface eau-air se déplace dans de grands pores. Cependant pour un milieu non-hygroscopique (d> 0,1 µm), même une HR de 98% n'arriverait pas à imbiber le milieu poreux par capillarité. Le contrôle de la saturation par une HR donnée n'est pas adapté à ce type de milieux, des méthodes plus spécifiques existent.

V.1.a. Imbibition en eau par contrôle de la succion

Pour caractériser un milieu dont les pores ont des diamètres supérieurs à 0,1 µm, il faut imposer des pressions capillaires inférieures à 10 bar (1 MPa). Pour des pressions capillaires inférieures à la pression atmosphérique, la méthode la plus simple est celle de la **plaque de succion**. Une céramique saturée d'eau est en contact avec la roche d'un côté et mise en succion de l'autre par une colonne d'eau qui crée une dépression. A l'équilibre, la masse de l'échantillon est mesurée en fonction de la hauteur d'eau imposée. On obtient ainsi la caractéristique capillaire de la roche. Pour des pressions capillaires entre 10 et 1 bar on utilise ce même principe dans des enceintes sous pression.

La **céramique** utilisée a des pores tellement petits qu'elle est difficilement désaturée par les pressions capillaires imposées. Cette céramique constitue le **lien hydrique** entre la colonne d'eau qui impose la pression capillaire et l'eau interstitielle de l'échantillon.

Cependant pour des matériaux très peu perméables, comme les argilites du Callovo-Oxfordien, il devient très difficile de maintenir le contact hydrique entre la céramique et la roche (*Nehls et al.*, 2006).

V.1.b. Isotherme de sorption en eau par contrôle de l'humidité relative

Les isothermes de sorption en eau sont des techniques largement répandues. Elles sont par exemple utilisées pour étudier la durabilité des matériaux de construction (*Collet et al.*, 2008) ou pour la conservation des produits alimentaires (*Medeiros et al.*, 2006). La diversité des techniques d'obtention d'isothermes de sorption en eau est à l'image de la diversité des domaines d'applications comme le montre le tableau suivant :

Tableau 7 : Littérature existante sur les isothermes de sorption.

Référence	Matériaux	Méthode de prise en eau			Cinétique estimée	Gonflement estimé
		sels	générateur HR	équilibre HR		
Mooney et MacElroy (2004)	Kevlar			x		
Tada et Watanabe (2005)	Ciment		x		x	
Lemaire et al. (2004)	Bentonite MX80	Drainage + suivi par gammamétrie			x	x
Montes H et Geraud (2004)	Bentonite MX80	x			x	
Collet el al. (2008)	Chanvre	x				
Gaboriau et Saada (2000)	**Argiles à Opalinus**			x		
Medeiros et al. (2006)	Poudre de Cacao	x				
Burnett et al. (2005)	Nafion		x		x	
Raoof (1997)	SiO_2			x		
Gouanvé et al. (2007)	Fibres synthétiques		x		x	
Pham (2006)	**Argiles du Callovo-Oxfordien**	x			x	x
Olchitzky (2002)	Argile FoCa 7	x			x	x
Hoxha et Auvray (2005)	**Argiles du Callovo-Oxfordien**	x		x	x	
Beaudoing (1999)	Papier		x		x	

Le principe général d'obtention d'un point de l'isotherme est le suivant : un échantillon est placé dans une enceinte maintenue à une température et à une humidité relative HR données. L'échantillon est pesé à intervalles réguliers jusqu'à ce que sa masse ne varie plus.

Dans certains cas (*Lemaire et al.*, 2004), la prise en eau n'est pas suivie par la mesure de masse mais par gammamétrie. La gammamétrie permet, avec l'utilisation d'une double source, de suivre en même temps la sorption et le gonflement des échantillons. Le gonflement peut être aussi évalué par des jauges de déformation collées à l'échantillon (*Pham*, 2006).

Là où les méthodes diffèrent le plus souvent est dans l'obtention de l'HR. Nous les avons classées en trois familles : les sels, les générateurs d'HR et le suivi de l'HR après ajout de vapeur d'eau.

L'utilisation de **sels en solution** est la méthode la plus simple à mettre en place. L'eau osmosée lorsqu'elle est saturée en sels met l'air ambiant en équilibre à une certaine HR. Dans une enceinte fermée, cet équilibre est facilement atteint en tout point du système et présente un moyen simple et efficace pour mesurer la prise en masse des échantillons pour une HR donnée. L'HR d'équilibre est fixée par la température et la nature du sel, les valeurs de référence sont accessibles dans la norme AFNOR ISO 483 (*AFNOR*, 2005).

Les **générateurs d'HR** sont constitués d'un bain marie qui fournit un **air saturé** en vapeur d'eau. Cet air est **mélangé avec de l'air sec** dans une certaine proportion puis envoyé dans une enceinte fermée où se trouve l'échantillon. Ce mélange est réalisé par une vanne plus ou moins ouverte selon la mesure d'HR dans l'enceinte (*Tada et Watanabe*, 2005). Nous reviendrons plus en détails sur ces essais car le dispositif expérimental utilisé est proche du nôtre.

La troisième méthode consiste à **mesurer l'HR à l'équilibre avec l'échantillon** après avoir injecté une infime quantité de vapeur dans une enceinte fermée. L'avantage de cette technique est de pouvoir travailler au vide sur les échantillons de roche. L'échantillon est donc initialement au vide, la sorption s'en trouvant facilitée les temps de mesure sont alors moins longs que pour les autres techniques. L'enceinte doit être suffisamment étanche pour maintenir le vide. La vanne utilisée pour réguler l'alimentation d'eau doit avoir un faible débit pour ne pas saturer l'échantillon de vapeur d'eau. Si le débit fourni est très faible, il est possible d'obtenir une isotherme continue (*Raoof*, 1997). Les dispositifs tels que GAETAN à Nancy (*Hoxha et Auvray*, 2005) ou AGLAE au LCPC sont de ce type.

Si la prise de masse peut être suivie entre chaque palier d'HR, on parle alors de **mesure de cinétique de sorption**. Le dispositif le plus adapté à ce type de mesure reste le dispositif avec générateur d'HR. Chercher à obtenir des cinétiques de sorption en eau avec des sels est difficile du fait de la cinétique même de la montée en humidité au sein de l'enceinte qui peut être assez lente pour avoir des incidences sur la cinétique de sorption (*Pham*, 2006). D'autre part, lorsque l'on observe la prise de masse d'un échantillon en utilisant des sels, l'étude part, le plus souvent, d'un échantillon à l'état sec (*Montes-H et Geraud*, 2004). Or les phénomènes derrière les cinétiques observées dépendent de l'état de saturation de la roche. Entre deux paliers d'HR trop éloignés (HR = 0% pour un échantillon sec), on risque de voir une superposition de différents phénomènes de transfert et non chacun pris isolement. Dans l'ensemble des références citées, seuls *Hoxha et Auvray* (2005) et *Pham* (2006) font des mesures de cinétique avec des sels pour des paliers d'HR proches.

V.2. Dispositif mis en place pour la mesure d'isothermes de sorption

Les isothermes de sorption ont été réalisées avec le système VARIMASS (TECHPAP, Grenoble, France) ainsi qu'avec des dessiccateurs fermés à humidités constantes.

V.2.a. Le système VARIMASS

Le système VARIMASS est décrit par la Figure 27. Le principe est celui décrit par la méthode des générateurs d'HR, le dispositif a déjà été utilisé par *Beaudoing* (1999) sur des échantillons de papier (photos détaillées annexe B-2).

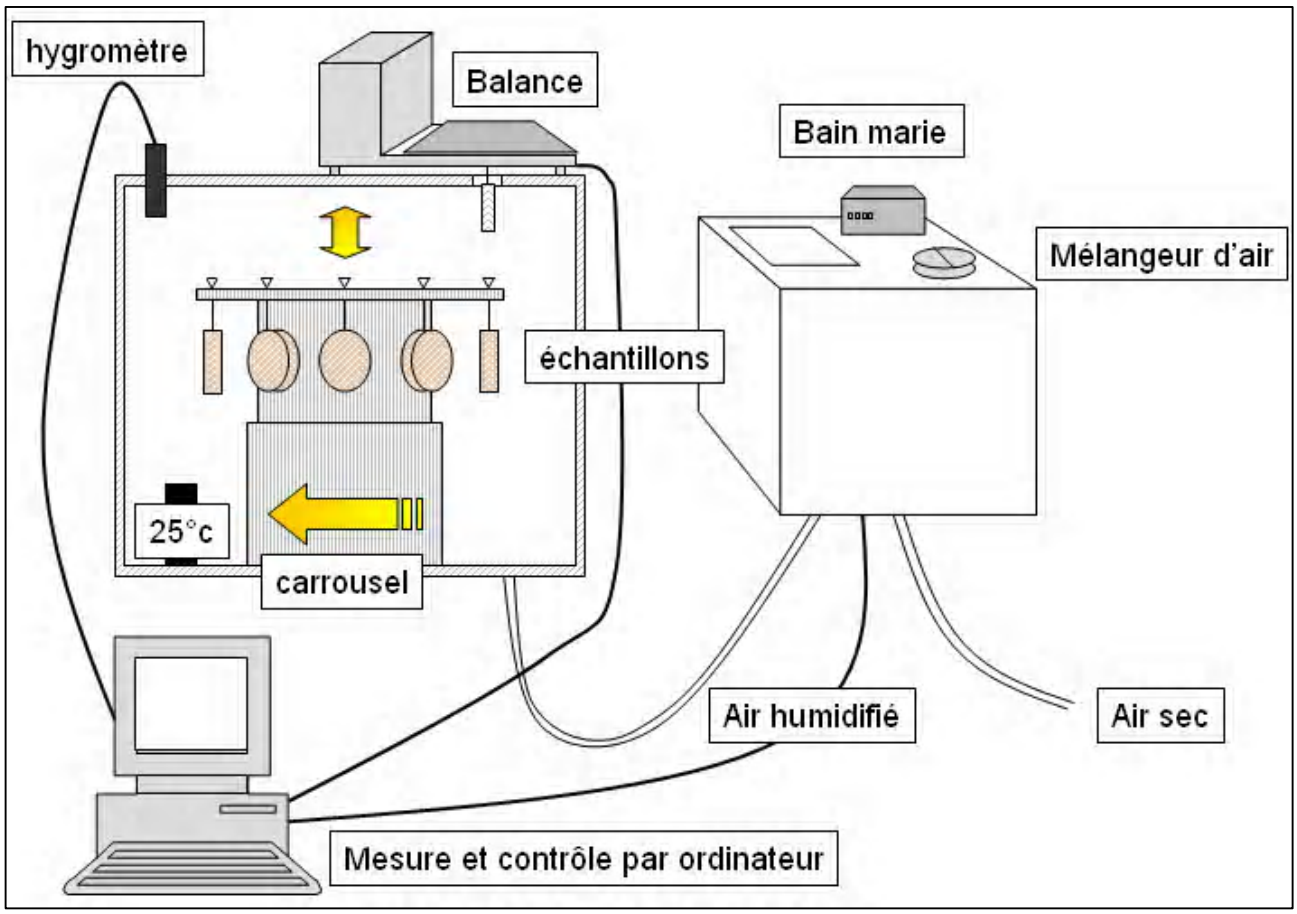


Figure 27 : Système VARIMASS.

Plus spécifiquement, le système est composé d'une chambre fermée dans laquelle sont stockés les échantillons. On y mesure la température et l'HR. Cette chambre a été recouverte d'un revêtement calorifugé pour limiter les transferts thermiques avec l'extérieur afin de minimiser les variations de température en son sein. Les échantillons utilisés sont cylindriques d'épaisseur moyenne 2 mm et de diamètre 80 mm (annexe B-1). Ils sont suspendus à des crochets aimantés qui seront présentés un à un à un aimant relié directement à la balance (METTLER TOLEDO, Greifensee, Suisse). Le carrousel sur lequel sont posés les crochets tourne pour passer d'un échantillon à un autre, puis monte et descend pour présenter l'aimant au crochet. De cette façon, la balance prend la masse de l'ensemble « crochet + échantillon », quand celle-ci se stabilise elle envoie cette donnée à l'ordinateur qui commande ensuite au carrousel de présenter un nouvel échantillon. Une fois l'ensemble des échantillons pesés, le

système s'arrête et attend un nouveau cycle de mesure. L'intervalle de temps entre chaque cycle de mesure a été fixé à 20 min. Par expérience, cet intervalle de temps permet une plus grande stabilité de l'HR, et il est assez court pour suivre la cinétique de prise en eau des échantillons.

Le système VARIMASS est aussi composé d'un mélangeur d'air contrôlé par l'ordinateur. L'ordinateur reçoit ses données d'un hygromètre placé dans l'enceinte et commande, de façon automatique, l'ouverture du mélangeur air sec-air humide. Si l'ouverture est complète alors on atteindra des HR élevées; si l'ouverture diminue alors l'humidité diminuera. L'ouverture est graduée de façon à contrôler l'HR à 0,1% près, cependant l'appareil ne sera capable de fournir que des HR entre 5% et 95%. Lors de nos essais, il a été observé de fortes instabilités pour des HR > 80%. Les raisons sont multiples : la mauvaise isolation de l'appareil ou les températures extérieures élevées observées en été. Pour palier ce défaut, on a dû ajuster un des seuls paramètres contrôlables qui est la température du bain marie. Cette température doit être maintenue à plus de 8°C de la température d'essai. Or celle-ci est de 25°C. Les tests réalisés sur le VARIMASS ne permettaient pas la stabilité du signal d'humidité relative pour de fortes valeurs d'HR (> 70 %) même pour une température de bain marie de 35°C. Il a donc fallu ajuster les températures de bain selon les besoins. Elle fut fixée à 50°C pour les essais à faible HR et montée à 60°C lorsque des HR supérieures à 70% devaient être atteintes. Ces températures élevées augmentent fortement la consommation d'eau de l'appareil, imposant alors une surveillance soutenue de l'appareil pendant toute la durée de son fonctionnement.

V.2.b. Utilisation des solutions saturées en sel

La deuxième méthode de mesure d'isotherme de sorption utilise des sels en solutions. Ceux utilisés dans nos essais sont surtout utiles pour atteindre des HR élevées (> 95%). Ces humidités sont intéressantes car elles ne sont pas atteintes de façon stable par le système VARIMASS et représentent des pressions capillaires proches du seuil de percolation des argilites de Bure.

V.2.c. Avantages et Inconvénients

Le système VARIMASS est un dispositif de type générateur d'HR. Il a donc les avantages suivants :

- Avoir une **gamme d'HR importante** et **imposer n'importe quelle HR entre 5% et 95%**.
- **Obtenir des cinétiques** entre deux paliers d'HR différents.

Concernant les cinétiques de prise en eau, plus elles sont longues et plus le temps nécessaire à la stabilisation le sera. Seules des expériences de pré-dimensionnement nous ont permis de déterminer le temps optimal entre chaque palier. Malheureusement il est possible que deux phénomènes de sorption soient observables, l'un sur le court terme vu par le VARIMASS (entre chaque palier de 8 à 12 heures d'attente), et un autre sur le **long terme** mesurable par équilibre avec des solutions salines. La masse atteinte à l'équilibre peut être différente dans les deux cas. Par conséquent, afin de vérifier si les mesures avec le **VARIMASS sont fiables et non biaisées,** les déterminations des masses d'équilibre sont doublées par les essais utilisant **des sels, dont la durée dépasse le mois**.

V.3. Protocoles expérimentaux des essais d'isotherme de sorption

V.3.a. Mode opératoire pour l'obtention des échantillons

Tous les échantillons utilisés pour les isothermes de sorption proviennent de la carotte EST25301 fournie par l'ANDRA (voir annexe E pour les informations concernant les carottes). Elle est d'abord découpée à la scie à fil pour obtenir des cylindres d'une épaisseur de 2 mm. Leur diamètre est de l'ordre de 80 mm. Ces échantillons sont ensuite mis à l'étuve à 70°C dans un dessiccateur contenant du silicagel. La masse sèche a été mesurée au bout d'une semaine, temps au bout duquel la masse se stabilise (vérifié préalablement sur des temps plus longs). Un crochet est ensuite collé sur l'échantillon à l'aide de Sikadur, le processus de collage nécessite de sortir les échantillons du dessiccateur, ils sont donc replacés une fois le crochet installé dans l'étuve pour une semaine de plus. Les échantillons sont pesés à nouveau avant essai pour obtenir la masse du crochet. Ce crochet permet d'installer facilement les échantillons sur le carrousel du VARIMASS.

V.3.b. Essais VARIMASS et Dessiccateurs

Le système VARIMASS fonctionne de façon autonome. Il faut spécifier un programme de mesure avant de lancer l'acquisition. Ce programme doit comporter les HR voulues ainsi que la durée des paliers. Nos choix se justifient par des essais antérieurs. A forte HR, l'incrémentation d'HR entre chaque palier était réduite pour avoir de meilleure précision sur les mesures, ces paliers étaient généralement plus longs. Le système demandait une maintenance particulière lors des essais puisqu'il fallait remplir en début et fin de journée le système en eau osmosée (consommation du bain marie qui augmente avec la température du bain).

Les essais à partir d'eau saturée en sels ont été faits d'après la recommandation ISO. Un dessiccateur est initialement rempli d'eau osmosée. L'eau est ensuite saturée en sel en ajoutant les cristaux de sel jusqu'à ne plus pouvoir les dissoudre. Les dessiccateurs, contenant les échantillons, sont placés dans une armoire isotherme à 25°C. Les échantillons sont pesés une fois par semaine. On considère que l'on a atteint la teneur en eau d'équilibre dès que la variation de masse entre trois mesures successives est négligeable (de l'ordre de 5% d'après les recommandations ISO, sans précision sur l'intervalle de temps).

V.3.c. Valeurs mesurées et erreurs associées :

- La **teneur massique en eau** d'un échantillon est obtenue ainsi :

$$w = \frac{Masse - Masse\ \ sèche}{Masse\ \ sèche} \tag{63}$$

Cette teneur en eau varie avec l'HR. Pour les essais avec les solutions saturées en sels, la teneur en eau correspond à celle obtenue après stabilisation de la masse. Pour les essais avec le VARIMASS la teneur en eau est moyennée sur les valeurs de masse mesurées au minimum après 6 heures, pour laisser le temps à la masse de se stabiliser. La masse sèche est celle obtenue en étuve à 70°C pendant une semaine. Les balances sont précises au mg près.

- L'**HR** est mesurée directement par le système VARIMASS alors que pour les dessiccateurs, un hygromètre (ESCORT JUNIOR Temperature & Humidity Data Logger, ESCORT DLS, Auckland, Nouvelle Zélande) fut employé afin de vérifier les HR données dans la littérature pour un sel donné.

Les prises de masse mesurées en fonction de l'HR permettent de construire l'isotherme de sorption mais il existe aussi **une courbe de désorption** qui correspond à la perte de masse si l'on démarre initialement d'un milieu saturé. Comme les caractéristiques capillaires, ces deux courbes sont différentes car il existe une **hystérésis** physique à ce phénomène. C'est pourquoi, même lorsque l'HR oscille autour d'une valeur moyenne, la teneur en eau ne fait pas de même. La teneur en eau observée sera légèrement supérieure à celle qui serait obtenue si l'HR était parfaitement constante. Cette erreur dépend essentiellement des variations réelles d'HR pendant les mesures et aussi du taux d'hystérésis des courbes de sorption. Cette erreur reste négligeable au vu des faibles variations d'HR durant nos essais (+/- 0,1%).

- Les cinétiques de sorption en eau sont associées en première approximation à une équation de diffusion de la teneur en eau :

$$\frac{\partial \theta_l}{\partial t} = D_\theta \nabla^2 \theta_l \tag{64}$$

où D_θ est le coefficient de diffusion hydrique (m^2/s); θ_l la teneur en eau. Il est représentatif de la vitesse à laquelle l'échantillon se met à l'équilibre avec l'HR. Pour obtenir la valeur de D_θ, la prise de masse observée est comparée à la solution analytique de l'équation (64) en 1D (Annexe B-3):

$$\frac{M(t) - M_\infty}{M_0 - M_\infty} = \sum_{k\geq 0} \frac{8}{\pi^2 (2k+1)^2} \exp\left(-\frac{D_\theta (2k+1)^2 \pi^2}{e^2} t\right) \tag{65}$$

M_∞ est la masse atteinte à un temps infini, M_0 est la masse initiale. Des simulations de l'équation (64) ont été conduites avec *COMSOL* (Comsol multiphysics : user's guide Version 3.2., 2005) pour observer l'effet de bord sur un échantillon réel puisque la solution analytique est seulement 1D. Les résultats sont en tout point similaires aux simulations numériques pour différentes valeurs de D_θ ce qui valide notre approche 1D (Annexe B-6).

V.4. Résultats des isothermes.

A partir des essais réalisés sur les argiles du Callovo-Oxfordien (Annexe B-5), nous obtenons l'isotherme Figure 28.

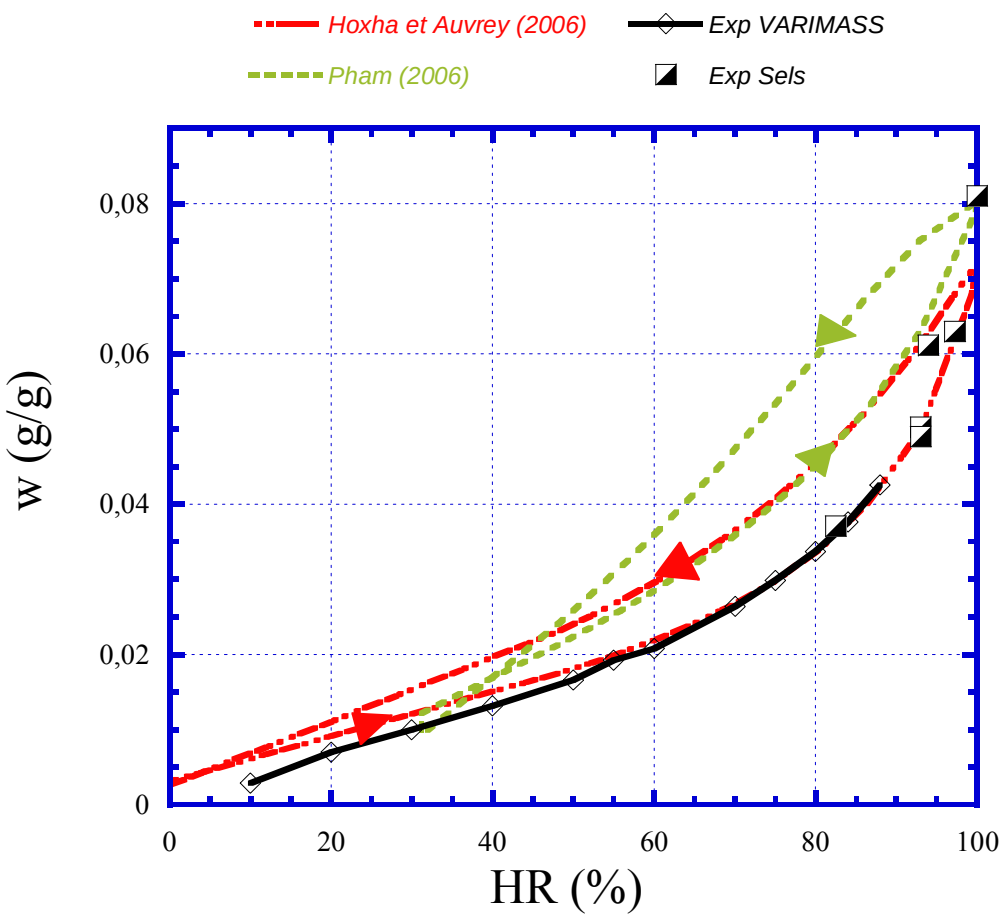


Figure 28 : Isothermes de sorption sur les argiles du Callovo-Oxfordien.

Les résultats d' *Hoxha et Auvray* (2005) sont issus d'une formule analytique qui décrit difficilement leurs valeurs à faibles HR. Elles sont en réalité très proches des valeurs obtenues avec le VARIMASS de la même manière qu'elles coïncident avec nos valeurs expérimentales pour des HR entre 50 et 100% d'HR. Les valeurs expérimentales de *Pham* (2006) obtenues sur des disques fins d'argilites initialement saturés différent des nôtres. *Pham* (2006) et *Hoxha et Auvray* (2005) montrent la boucle d'hystérésis en partant initialement d'un échantillon humide et d'un échantillon sec réciproquement.

Les valeurs de teneur massique en eau entre les expériences au VARIMASS et celles aux sels se recoupent à une HR de 82%. La teneur massique en eau à 100% vaut 0,081.

Les cinétiques de sorption en eau donnent l'évolution de D_θ en fonction de l'HR montrée par la Figure 29.

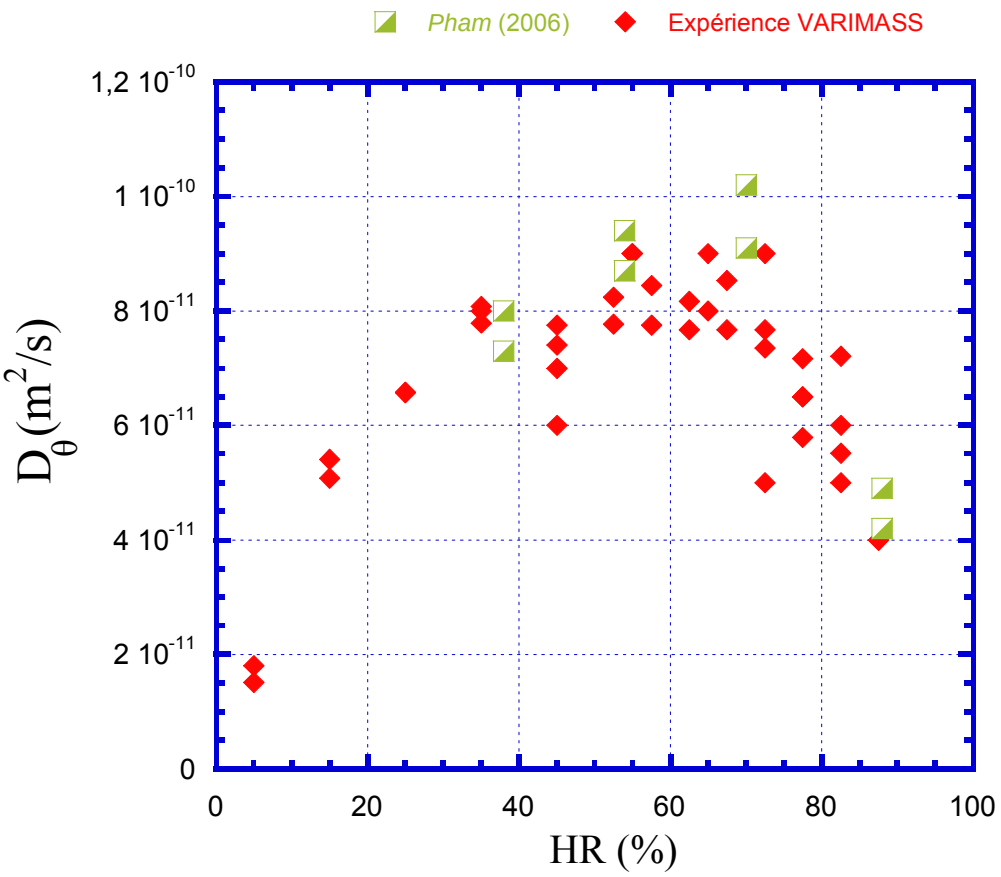


Figure 29 : Coefficients de diffusivité hydrique des argiles du Callovo-Oxfordien obtenus sur des cinétiques de sorption entre deux paliers d'HR.

Le coefficient de diffusion hydrique varie entre 2 10^{-11} m^2/s et 9 10^{-11} m^2/s. La valeur de coefficient de diffusion hydrique passe par un maximum vers une HR de 60%. L'augmentation de ce coefficient puis sa diminution avec les HR croissantes est observée par *Pham* (2006) sur ces argilites. Ce type de comportement est observable sur d'autres matériaux comme les membranes pour piles à combustible par *Burnett et al.* (2005).

L'exploitation de ces résultats nécessitant une meilleure connaissance du milieu poreux, ils seront discutés dans le chapitre 7.

Résumé :

Les isothermes de sorption en eau permettent de caractériser l'affinité du milieu poreux avec l'eau ainsi que le réseau des pores.

Les expériences du VARIMASS consistent à mesurer en continu la prise de masse de l'échantillon soumis à différents paliers d'HR (5% < HR < 95%). Pour palier les problèmes rencontrés lors de ces essais (instabilité des fortes HR, faible durée des expériences), ils ont été complétés par des expériences utilisant des solutions salines saturées.

L'annexe B associée à ces essais regroupe les informations suivantes:

Listes des échantillons et des essais réalisés
Photos détaillées des systèmes expérimentaux
Résolution analytique de la prise de masse 1D
Exemples de prise de masse entre deux paliers
Résultats des expériences VARIMASS
Modèle COMSOL 2D de prise de masse

6 Transfert de gaz en perméation/diffusion

Ce chapitre est consacré aux tests en milieu insaturé que nous avons effectués sur les argilites du Callovo-Oxfordien. Il y est décrit dans un premier temps les tests existants sur la caractérisation du transfert de gaz dans un milieux poreux puis plus particulièrement en milieu insaturé. Dans un second temps, travailler sur ce type de milieu, et plus spécifiquement sur les argilites du Callovo-Oxfordien, impose des contraintes que le dispositif expérimental doit prendre en compte pour au mieux caractériser le milieu vis-à-vis du transfert de gaz. Le dispositif est décrit dans ce chapitre ainsi que le protocole expérimental afin de mieux cerner ses avantages et ses faiblesses face aux autres modes de caractérisation.

VI.1. Tests de perméation et de diffusion en milieux poreux

Si l'on suppose que le transfert de gaz se fait selon une phase continue, le transfert de gaz en milieu insaturé se trouve sous deux formes : la perméation et la diffusion. Les tests impliquant des gradients de pressions permettent d'obtenir la perméabilité du milieu. Un essai impliquant plus d'un gaz donne alors accès au coefficient de diffusion effectif. Obtenir ces paramètres à différents états de saturation permet de caractériser le transfert de gaz pour un milieu poreux donné. Cette section présente les différentes expériences existantes sur la perméation et la diffusion qui seront citées par la suite. Les articles sur fond jaune font référence à des essais à différents taux de saturation du milieu. Cette section se concentre principalement sur la description des modes opératoires, les conclusions de ces travaux seront présentées plus tard lors de l'exploitation de nos propres résultats.

Tableau 8 : Littérature existante sur les perméations (essentiellement au gaz).

Références	Matériaux	Phase et éléments	Ordre de grandeur de k (m^2)	Ordre de grandeur des pressions	Etat stationnaire	Méthode non stationnaire	Cellule "triaxiale"	Effet Klinken berg	Longueur /Diamètre éch. (mm)
Ambusso et al. (1996)	Roche NR	Gaz (N_2) Eau	10^{-11} – 10^{-9}	1 à 2 bar	Impose le débit et mesure du ΔP associé				380/50
Abbas et al. (1999)	Béton	Gaz (O_2)	10^{-17} - 10^{-16}	1 à 5 bar	Mesure de débit de sortie			x	50/150
Allawi et Gunn (1987)	Membranes catalytiques	Gaz (He, Ar, N_2, H_2, CO_2)	10^{-13}	1 à 3 bar	Mesure de débit et analyse GC en amont/aval			x	NS
Bamforth (1987)	Béton	Eau Gaz (N_2)	10^{-20} 10^{-18} - 10^{-19}	10 bar	Mesure de débit de sortie	Découpe de l'éch. et mesure du front de pénétration		x	50/NR
Biloé et Mauran (2003)	Graphite	Gaz (N_2)	10^{-12} - 10^{-15}	1 à 3 bar	Mesure de débit de sortie	Egalisation de chambres sous P		x	60/27,5
Brace et al. (1968)	Granite	Gaz (Ar) Eau	10^{-20}	400 bar deltaP = 20 bar		Egalisation de chambres sous P	x		16,1/23
Dana et Skoczylas (2002)	Grès des Vosges et de Fontainebleau	Gaz (Ar) Ethanol	10^{-13} – 10^{-15}	1 à 2 bar	Impose le débit et mesure du ΔP associé				80/37
Davy et al. (2007)	**Argiles du Callovo-Oxfordien fracturées**	Gaz (Ar) Eau	10^{-14} 10^{-18} - 10^{-21}	3,5 à 15 bar	Mesure de débit de sortie	Egalisation de chambres sous P	x		70/37
Dane et al. (1998)	NR	Gaz (PCE)	10^{-10}		Impose ΔP puis mesure débit				60/63

Estes et Fulton (1956)	Grès Soso et Nichols Buff	Gaz (Air)	10^{-14} - 10^{-12}	0,02 à 0,1 de deltaP	Impose ΔP puis mesure débit		x	x	39,5/25,4
Escoffier et al. (2005)	**Argiles du Callovo-Oxfordien**	**Eau**	**4 10^{-20} - 4 10^{-21}**			Egalisation de chambres sous P	x		15/38
Ebina et al. (2004)	bentonites et argiles	Eau	10^{-17} - 10^{-19}	NR				x	16/100
Gallé et Daian (2000)	Ciment	Gaz (N_2)	10^{-21} - 10^{-15}	1 à 50 bar	Mesure de débit de sortie		x		80/40
Hejmanek et al. (2003)	Pastille poreuse (Cherox)	Gaz (He,H_2,N_2,Ar)	10^{-14} - 10^{-16}	0 à 1 bar		Egalisation de chambres sous P		x	5/5
Kast et Hohenthanner (2000)	Roche d'aquifère salin	Gaz (H_2, N_2)	10^{-18} - 10^{-19}	4 à 20 bar	NR	évolution du flux + évolution de l' ↑ de P si cavité aval fermée.	NR	x	NR
Loosveldt et al. (2002)	Mortier	Gaz (Ar) Ethanol Eau	10^{-17} 10^{-19}	15 bar	Mesure de débit de sortie		x		70/37
Li et Horne (2001)	Grès de Berea	Gaz (N_2) Eau	10^{-14} - 10^{-12}	1 à 1,5 bar	Mesure de débit de sortie			x	432/51
Malinsky (2007)	**Argiles du Callovo-Oxfordien +/- endommagées**	Gaz (N_2, He)	5 10^{-20} - 5 10^{-19}	3 à 5 bar	Mesure de débit en amont	Evolution de la chute de pression en amont		x	Cylindre creux 70/50
Othman et Kim (2008)	AL_2O_3 et $PdAl_2O_3$ composites	Gaz (H_2,N_2,CO_2)	NR	NR	Mesure de débit de sortie			x	30/250
Reinecke et Sleep (2002)	Poudre de silice	Gaz (He)	10^{-15} - 10^{-14}	1 à 2 bar	Mesure de débit de sortie		(x)	x	150/100-40

Springer et al. (1998)	Sédiments compactés		10^{-11} - 10^{-12}	1 à 1,1 bar	Mesure de débit de sortie + contrôle ΔP				150/30
Suri et al. (1997)	Calcaire de l'Indiana	Eau	$< 10^{-18}$	70 bar +/- 7 bar		Sinusoïde	x		108/54
Veldsink et al. (1994)	Membranes catalytiques	Gaz (He, Ar, N_2)	10^{-14}	1 à 3 bar	Mesure de débit et analyse GC en amont/aval			x	NS
Way et Daryl (1992)	Membranes en fibres de verre	Gaz (He, H_2, N_2, CO_2, CO)	10^{-20}	21,4 bar	Mesure de débit de sortie				140/NR
Zhang et Rothfuchs (2004)	**Argiles du Callovo-Oxfordien**	**Gaz (N_2)**	**// 10^{-21} - 10^{-17} ⊥ 10^{-21} - 10^{-19}**	19 bar	Mesure de débit de sortie		x		40/80

NR : Non Renseigné
GC : Chromatographe en phase gazeuse

Tableau 9 : Littérature existante sur des tests en diffusion.

Référence	Matériaux	Gaz diffusifs	Ordre de grandeur des D_{ij}^e (m^2/s)	Conditions	Méthode de mesure	Effet Knudsen	Longueur / Diamètre éch. (mm)
Abu-El-sha'r and Abriola (1997)	Kaolinite + mélange de sable	CO_2/N_2	10^{-6}	P de 1 à 2 bar	Analyse au GC du flux amont et aval. Mesure du flux amont et aval.	x	NR
Aachib et al. (2004)	Sable	air/N_2	10^{-11} - 4 10^{-6}	P atm	Analyse de la décroissance de la concentration d'O_2 en amont		84/100
Allawi et Gunn (2007)	Membranes catalytiques	He, Ar, N_2, H_2, CO_2	10^{-6}	P de 1 à 3 bar	Analyse au GC du flux amont et aval. Mesure du flux amont et aval.		NR

Baehr et Bruell (1990)	Sable	air/hexane, benzène, isooctane	10^{-5}	P atm	Analyse au GC du flux amont et aval. Mesure du flux amont et aval.		10/37
Biloé et Mauran (2003)	Graphite	air/éther	$6\ 10^{-5}$	P atm	Mesure en continu d'une masse d'éther (volatile) connectée à l'extérieur par l'éch.		60/27,5
Hou et al. (1999)	Membranes catalytiques	N_2, H_2, CH_4, CO_2, He, H_2O	10^{-7} - 10^{-5}	P de 1 à 10 bar T de 293 à 873 K	Analyse de la conductivité des flux au CTD. Mesure du flux amont et aval.	x	12,7/12,7
Jones et al. (2003)	Argile calcaire	O_2/N_2	$0,2 - 2\ 10^{-6}$	P atm	Mesure en continu de la concentration d'O_2 dans l'air en amont et dans l'azote en aval.		NR
Moldrup et al. (2003)	Sol du Japon, Brésil	O_2/N_2	10^{-6}	P atm	En aval, la cavité est purgée en azote. Mesure du débit et de x_{O2} (électrode) en aval.		50/NR
Sercombe et al. (2007)	Pâte de ciment	Xe, H_2 /N_2	$10^{-13} – 10^{-6}$	0,1 à 1,9 bar	Mesure au GC de la concentration des constituants dans chaque cavité. Cavités fermées.	x	10-20/20
Solcova et Schneider (2003)	NR	Ar, He, H_2, N_2	10^{-7}	P atm	Analyse au GC du flux amont et aval. Mesure du flux amont et aval.		5/5
Soukup et al. (2008)	Membrane SiC, métallique	Ar, He, H_2, N_2	10^{-6}	P atm	Analyse GC et mesure des flux + Mesure du flux une fois la cavité aval fermée	x	4/5
Veldsink et al. (1994)	Membranes catalytiques	He, Ar, N_2, CO_2, CO, O_2	10^{-6}	P de 1 à 3 bar	Analyse au GC du flux amont et aval. Mesure du flux amont et aval.	x	NR

CTD : Sonde Conductivité, Température, Densité

V.1.a. Tests de perméation et de diffusion :

L'échantillon est généralement placé entre deux volumes de gaz. On parle alors de cavité amont et de cavité aval.

- Tests de perméation -

La méthode de détermination de la perméabilité aux gaz la plus répandue consiste à **mettre en pression une cavité** en amont de l'échantillon **et de mesurer le flux résultant en aval** à l'aide d'un débitmètre. Le débit est directement relié à la différence de pression entre les deux cavités par la perméabilité. Ces essais sont stationnaires puisque l'opérateur attend que le régime soit stabilisé avant de prendre les valeurs de débit et de pression. Un essai similaire consiste à non pas imposer la pression, mais d'imposer le débit de gaz dans la cavité amont. Le gradient de pression résultat du forçage en débit est alors relié au flux imposé et à la perméabilité (*Estes et Fulton*, 1956 ; *Ambusso et al.,* 1996). Cette dernière méthode s'applique pour un très large éventail de perméabilités allant de 10^{-21} à 10^{-12} m^2 (*Gallé et Daian*, 2000 ; *Li et Horne*, 2001).

La perméabilité au liquide peut être estimée par une méthode similaire à celle présentée précédemment (*Loosveldt et al.*, 2002) mais les méthodes en régime non stationnaire lui sont préférées. En effet, du fait de la forte viscosité de l'eau, les débits résultant d'un gradient de pression sont faibles, et atteindre le régime stationnaire peut être long pour les faibles perméabilité (Escoffier et al., 2005). La méthode en non stationnaire la plus utilisée est celle qui consiste à regarder la réaction des deux cavités amont et aval face à une augmentation de pression brusque dans l'un des compartiments (pulse test). On a alors **une égalisation en pression des deux chambres** vers une valeur moyenne des deux pressions initiales dans le cas de volume amont et aval équivalent. Ce dispositif peut être utilisé en gaz (*Hejmanek et al*., 2003) comme en eau (*Davy et al*., 2007). Cette technique permet de mesurer avec une meilleure précision des perméabilités à l'eau faibles à partir de la cinétique du changement de pression dans les deux cavités. Une méthode similaire mesure en aval le déphasage et la baisse d'amplitude d'un signal sinusoïdal de pression d'eau imposé en amont (*Suri et al*., 1997). En travaillant autour d'une pression donnée (par exemple 70 bar pour une variation de 7 bar au pulse test), on minimise l'effet des variations de certains paramètres de transfert avec la pression comme par exemple la viscosité ou la perméabilité apparente (pour les gaz notamment (*Brace et al.,* 1968)).

Dans le cas des gaz, les **essais en régime transitoire** mettent en évidence la **porosité accessible** au transfert de gaz (*Biloé et Mauran*, 2003). Deux cas sont possibles, une première méthode consiste à mettre en pression la chambre amont et suivre la cinétique de montée en pression de la cavité aval jusqu'à la pression imposée en amont (*Kast et Hohenthanner*, 2000). Dans un deuxième cas, lors d'un essai classique de perméation, on mesure en aval le débit imposé par une pression en amont. Dans ce cas, le débit atteint le régime stationnaire après un certain temps. En analysant l'augmentation du débit de sortie en fonction du temps, il est possible de remonter à une estimation de la porosité accessible au gaz lors de l'essai.

Les essais impliquant de fortes pressions en amont utilisent pour la majorité des **cellules triaxiales** ou assimilées. Ils utilisent le plus souvent une membrane imperméable au gaz, flexible, qui entoure l'échantillon, et imposent une contrainte au moyen d'un fluide de

confinement. Les essais n'utilisant pas ce type de dispositif réalisent l'**étanchéité** à partir de **colles époxy.**

- Tests de diffusion de gaz -

Les essais en diffusion de gaz à travers des milieux poreux naturels sont rares. Ces essais concernent la problématique du transfert d'oxygène ou de polluants organiques dans la zone insaturée généralement fortement perméable (allant de pair avec des coefficients de diffusion importants). La diffusion d'éléments comme l'hélium ou de l'hydrogène est plus généralement étudiée dans le transfert à travers des membranes catalytiques.

Le principe général d'un test en diffusion gazeuse consiste à faire circuler au niveau des cavités aval et amont les deux gaz étudiés. Ceci permet de maintenir les mêmes conditions limites tout le long de l'expérience et d'obtenir ainsi un état stationnaire contrôlé. Les deux débits de blayage sont envoyés au niveau d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse (GC) où une partie du gaz est prélevée pour analyse. Une fois connue la **fraction des éléments diffusifs dans chaque débit** amont et aval il est possible de remonter aux **flux diffusifs de chaque élément** au sein de l'échantillon (*Veldsink et al.*, 1994 ; *Solcova et Schneider*, 2003).

Les tests impliquant le transfert d'oxygène à travers des colonnes de sable utilisent des détecteurs d'oxygène qui mesurent en continu la concentration d'O_2 en amont et en aval, alors qu'initialement une des faces se trouve à l'air ambiant et l'autre est balayée en azote (*Aachib et al.*, 2004 ; *Jones et al.*, 2003).

Les essais de *Sercombe et al.* (2007) donnent les mesures des plus faibles coefficients de diffusion. Ils travaillent avec des cavités amont et aval fermées. Un système permet de prélever une partie du volume de la cavité aval pour l'envoyer au niveau d'un GC où les teneurs en gaz sont mesurées. On observe alors une augmentation de la quantité de gaz (Xe ou H_2) comme on pourrait l'observer dans un test classique de diffusion d'HTO en milieu saturé (*Bachaud et al.*, 2008). Le flux cumulé dans la cavité est alors relié au coefficient de diffusion.

Une méthode originale de mesure de diffusion est présentée par *Biloé et Mauran* (2003). L'échantillon fait la liaison entre l'air ambiant et une cavité fermée contenant de l'éther liquide. Celui-ci s'évapore dans la cavité fermée pour atteindre sa pression de vapeur saturante puis diffuse à travers l'échantillon. Ce flux diffusif s'observe directement en pesant le dispositif. En effet, la variation de masse du dispositif correspond à la quantité d'éther s'étant évaporée puis ayant diffusé à travers l'échantillon.

- Enseignements -

Les tests de perméation et de diffusion sont tous deux semblables puisqu'il faut mesurer un débit à travers un échantillon soit directement avec un débitmètre soit en utilisant **un gaz vecteur qui sera ensuite analysé au GC**. Cette dernière approche, même si un gradient de pression est appliqué à l'échantillon, induit un transfert diffusif dans le processus global de transport des gaz (on utilise 2 gaz). On peut retrouver ce type d'approche expérimentale dans des tests de « perméation » à travers des polymères (*Flaconneche et al.*, 2001). Ils ne sont pas présentés ici puisqu'on parle de perméation alors que le mode de transfert au sein des polymères est plus caractéristique de diffusion surfacique ou assimilée

(*Tuchlenski et al.*, 1998). Cependant ces méthodes expérimentales sont intéressantes car elles permettent de mesurer de faibles débits de « perméation ».

V.1.b. Tests en milieux insaturés

Le tableau suivant montre comment les échantillons ont été préparés dans les essais à différents taux de saturation et s'il y a eu un contrôle ou un maintien de la saturation durant l'essai.

Tableau 10 : Résumé des méthodes employées pour le transfert en milieux insaturés.

Références	Matériaux	Préparation des échantillons	Mesure de maintien/contrôle de la saturation durant l'essai
Ambusso et al. (1996)	Roche NR	On part d'un éch. saturé. En jouant sur le débit d'injection on désature l'éch.	Suivi par rayon X de la saturation de l'éch. + utilisation d'une balance durant l'essai
Abbas et al. (1999)	Béton	Initialement saturé. Ech. placés au four à 50°C jusqu'à l'obtention de la quantité d'eau voulue. Puis étanchéité de l'éch. et garder 72h pour homogénéiser la saturation	
Aachib et al. (2004)	Sable	Ajout d'eau dans la colonne jusqu'à la saturation souhaitée (en poids)	
Baehr et Bruell (1990)	Sable		Utilisation d'air plus ou moins humidifié.
Dana et Skoczylas (2002)	Grès des Vosges et de Fontainebleau	On part d'un éch. saturé. En jouant sur le débit d'injection on désature l'éch.	Mesure entre chaque essai de la masse de l'éch.
Dane et al. (1998)	NR		Utilisation d'une plaque de céramique dont la succion est imposée par une colonne d'eau.
Estes et Fulton (1956)	Grès Soso et Nichols Buff	Initialement sec. Saturé à l'aide de Soltrol.	Mesure entre chaque essai de la masse de l'éch.
Gallé et Daian (2000)	Ciment	Initialement placé pendant neuf mois dans de l'eau + chaux puis pendant 20 mois de 17 à 100% d'HR	
Li et Horne (2001)	Grès de Berea		Mesure en continu de la masse de l'éch. Les flux de gaz sont humidifiés avant injection.
Jones et al. (2003)	Argile calcaire	Mise en saturation avant essai à l'aide d'une pompe péristaltique et d'un tensiomètre.	
Malinsky (2007)	**Argiles du Callovo-Oxfordien**	Mise en équilibre avec une HR donnée	Cylindre creux en contact sur sa superficie avec une enceinte maintenue à HR constante par des sels.

Moldrup et al. (2003)	Sol du Japon, Brésil	Initialement saturé	On draine l'éch. à l'aide d'une plaque céramique dont la succion est imposée par une colonne d'eau.
Reinecke et Sleep (2002)	Poudre de silice		Utilisation d'une plaque céramique dont la succion est imposée par une colonne d'eau.
Springer et al. (1998)	Sédiments compactés		Utilisation d'une plaque céramique dont la succion est imposée par une colonne d'eau. Utilisation de gaz saturé dont l'HR est mesurée en continu.
Sercombe et al. (2007)	Pâte de ciment	Initialement placé pendant neuf mois dans de l'eau + chaux puis pendant 10 ans de 58 à 93% HR	Mesure de la masse en début et en fin d'essai. La désaturation est faible puisque les essais sont en cavités fermés.
Zhang et Rothfuchs (2004)	**Argiles du Callovo-Oxfordien**	Les éch. sont placés dans des dessiccateurs à 94% HR.	

- Préparation des échantillons –

La préparation des échantillons est plus simple pour des milieux poreux non consolidés comme le sable (*Aachib et al.*, 2004) que pour les milieux consolidés comme le béton (*Gallé et Daian*, 2000). Pour ces derniers, la préparation dans des dessiccateurs à une HR donnée est la méthode la plus répandue. Les échantillons sont initialement dans un état proche d'un état sec (*Sercombe et al.*, 2007) avant de les soumettre à des HR différentes.

- Maintien de la saturation en eau durant l'essai –

La technique utilisant une plaque céramique mise en succion par une colonne d'eau comme dans *Reinecke et Sleep* (2002) se réfère à la technique de la plaque de succion utilisée pour obtenir les courbes de rétention. En imposant une succion constante le long de l'échantillon, il y a de fortes chances de maintenir la saturation constante également lors de l'essai. Cependant pour les milieux hygroscopiques cette technique atteint ses limites du fait des succions importantes à atteindre pour jouer sur la saturation en eau dans de tels milieux.

Lorsque l'on utilise des flux de gaz importants qui balayent les cavités amont ou aval, l'échantillon peut se désaturer par ce gaz qui est généralement sec. C'est pourquoi lors de certains essais, **le gaz est préalablement saturé**. L'HR de cet air envoyé est mesurée et contrôlée (*Baehr et Bruell*, 1990) ou non (*Li et Horne*, 2001).

- Bonnes Pratiques -

La saturation en eau est un état hydrique difficile à quantifier pour un milieu poreux. En effet, pour une même saturation en eau et un même milieu poreux, on peut avoir différents chemins accessibles au gaz. Tout dépend de l'état initial du milieu. Il faut donc établir **un protocole fiable qui part d'un même état hydrique pour l'ensemble des échantillons**, le

plus simple étant de partir d'un échantillon sec ou complètement saturé (*Gallé et Daian* ,2000).

D'autre part, considérer **la saturation constante le long de l'échantillon** peut se révéler une erreur dans certain cas. Prendre la masse de l'échantillon comme témoin de la saturation comme le font *Li et Horne* (2001) peut se révéler faux si celle-ci n'est pas uniforme le long de l'échantillon. Comme le notent *Dana et Skoczylas* (2002), le concept de leur dispositif fait que le liquide mouillant est en contact avec le gaz en aval de l'échantillon, la pression capillaire y est donc nulle et donc l'échantillon est localement plus saturé à cet endroit que le long de l'échantillon. Pour minimiser cet effet, *Li et Horne* (2001) préconisent des échantillons plus longs, *Dana et Skoczylas* (2002) préférant faire leur mesure de gradient de pression sur une partie plus restreinte des leurs.

Ces préoccupations expérimentales sont importantes pour le maintien d'une saturation donnée lors d'essai en milieu insaturé. Le fait que la saturation ne soit pas uniforme, et qu'elle soit difficilement « quantifiable » sera abordée vis-à-vis du protocole que nous avons utilisé.

VI.2. Dispositif expérimental de perméation/diffusion en hélium/hydrogène.

Le dispositif expérimental établi pour déterminer les paramètres de transfert des gaz dans les argiles du Callovo-Oxfordien reprend l'idée d'une mesure de flux convectif/diffusif à partir du débit et de l'analyse d'un gaz balayant l'échantillon en aval de celui-ci.

VI.2.a. Cellule triaxiale

La Figure 30 est un schéma simplifié de la cellule triaxiale utilisée durant ces essais. Les matériaux constitutifs de la cellule (Titane et latex) ne sont pas réactifs avec l'hydrogène et l'hélium à température ambiante. L'intégrité de la cellule et de ses composants est donc assurée pour l'ensemble des essais qui seront réalisés. Le gaz utilisé étant principalement de l'hélium, on ne fera référence qu'à celui-ci comme gaz étudié dans le dispositif.

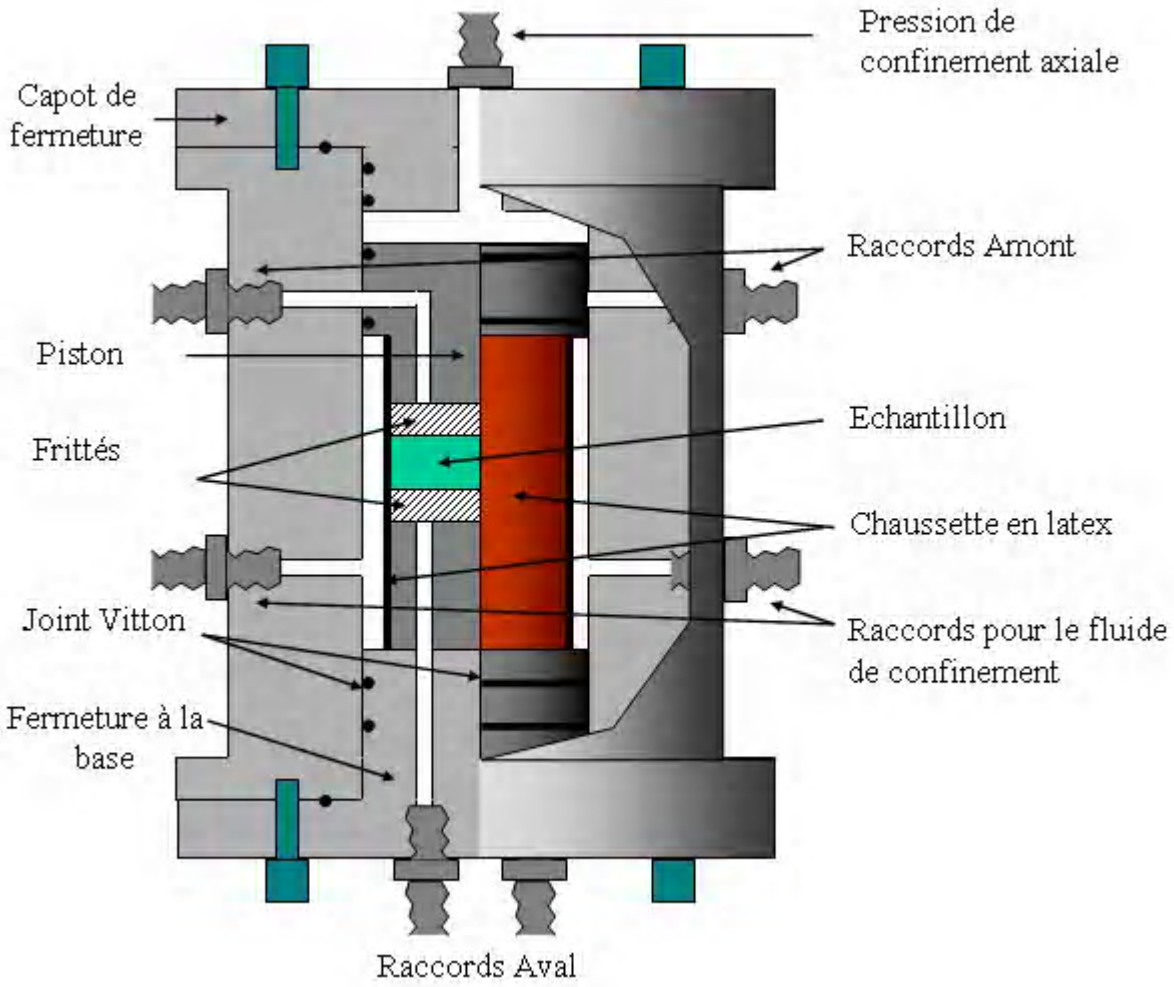


Figure 30 : Schéma de la Cellule Triaxiale.

L'échantillon est entouré par des frittés qui servent de chambres de mélange, et inséré dans une chaussette en latex qui le maintient et l'isole du fluide de confinement. Cette cellule permet le balayage continu des chambres amont et aval.

Le fluide de confinement est de l'eau mise en pression. Le fluide assure un confinement axial par le biais du piston et dans les deux autres directions via la chaussette en latex.

Le dispositif dans lequel s'intègre la cellule triaxiale est représenté en Figure 31.

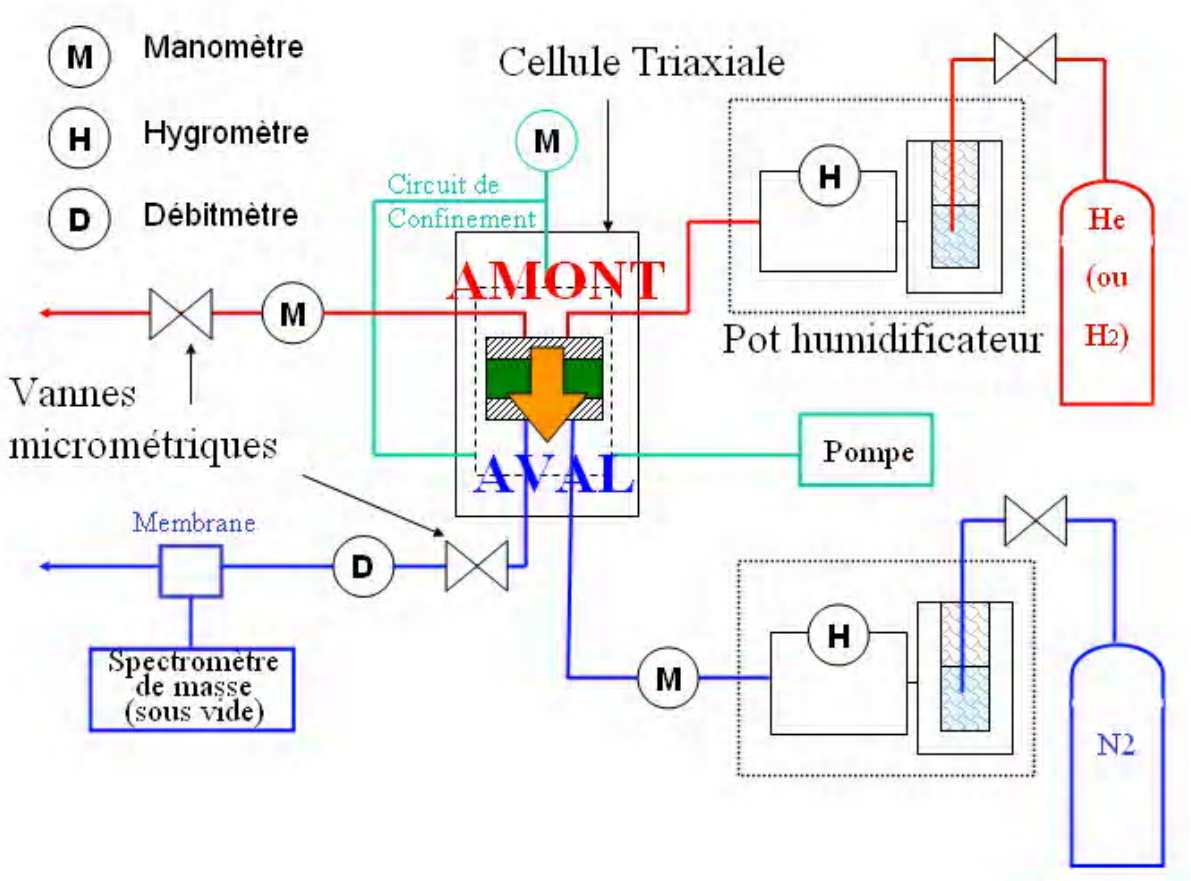


Figure 31 : Dispositif mis en place autour de la cellule triaxiale.

Pour rendre étanche les deux cavités l'une vis à vis l'autre, une **pression de confinement** est exercée de manière axiale et radiale sur l'échantillon. Cette pression est maintenue constante tout au long de l'expérience et reste **fixée à 90 bar** (9 MPa). Le circuit de confinement est au centre du dispositif de la Figure 31.

En ce qui concerne le circuit d'alimentation, le circuit amont est constitué d'un pot humidificateur (décrit en annexe C-1) qui fait le lien entre la bouteille d'hélium et la cavité amont de la cellule triaxiale. Il sert à humidifier le gaz avant l'entrée dans la chambre de la cellule. Le flux sortant est lui directement relié à l'extraction d'air dans la pièce par une vanne micrométrique. En jouant sur l'ouverture de cette vanne, il est possible de contrôler le débit d'hélium.

Le circuit aval est analogue au circuit amont. En sortie de chambre, un débitmètre permet de mesurer le débit sortant contrôlé par l'ouverture de la vanne micrométrique. L'hélium ayant traversé l'échantillon se dilue avec le flux d'azote sortant, le spectromètre de masse permet de mesurer la concentration d'hélium contenue dans ce flux d'azote. Le spectromètre fonctionnant sous vide, il ne peut donc pas être branché directement à la sortie de la cellule triaxiale. Une membrane est donc placée entre la chambre d'analyse du spectromètre, dans lequel on fait le vide, et le circuit aval. Cette membrane est conçue pour laisser passer une faible quantité de gaz vers le spectromètre.

Les appareils de mesure du dispositif sont décrits en détails en annexe C-1. Les photos du dispositif sont en annexe C-2.

VI.2.b. Principe

Le principe des essais est présenté en Figure 32. Les deux variables d'état (variables qui une fois imposées, définissent l'état du système) sont P, la pression, et x_1, la fraction molaire en hélium.

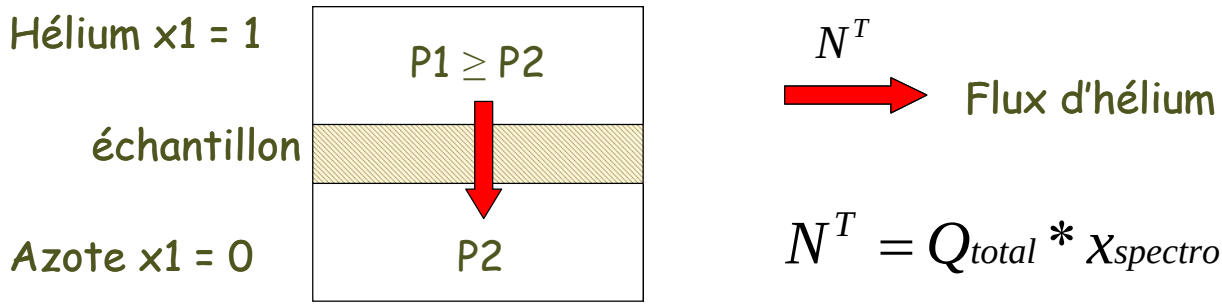


Figure 32 : Conditions limites imposées lors de l'expérience de diffusion/perméation.

L'essai consiste à maintenir des conditions limites sur ces deux variables d'état. Initialement les conditions limites étant différentes des conditions au sein de l'échantillon, il faut attendre un certain temps avant qu'un régime permanent (flux traversant l'échantillon devenu constant) ne s'établisse. Le flux d'hélium est calculé à partir du débit d'azote en sortie (Q_{total}), multiplié par la fraction en hélium mesurée par le spectromètre ($x_{spectro}$).

La mesure en continu de Q_{total} et $x_{spectro}$ permet de suivre les cinétiques de transfert lorsque les conditions limites changent, entre deux paliers de pression par exemple.

VI.3. Exploitation des résultats expérimentaux

VI.3.a. Notion de perméabilité apparente

En simplifiant le problème au transfert d'un seul gaz (hélium) au sein du milieu poreux, les équations de bilan de masse se réduisent en une seule :

$$\begin{cases} \nabla \cdot N^{\mu} = 0 \\ N^{\mu} = \dfrac{k_g}{\mu}\dfrac{P}{RT}\nabla P \end{cases} \qquad (66)$$

La loi de Darcy est utilisée pour définir le flux visqueux. Le flux advectif N^{μ} (en $mol/m^2/s$) est constant et correspond au flux d'hélium mesuré en sortie de l'échantillon. Si la perméabilité est considérée constante, alors celle-ci peut être obtenue à partir de la mesure de ce flux :

$$k_g = \frac{2N^{\mu} \cdot e\mu_{He} \cdot R \cdot T}{(P_2^2 - P_1^2)} \qquad (67)$$

Selon les conditions limites imposées (Figure 32), e est l'épaisseur en m et μ_{He} est la viscosité de l'hélium ($1{,}93\ 10^{-5}$ Pa.s à 25°C). On parle alors de perméabilité apparente car elle représente la perméabilité qui décrit macroscopiquement les débits mesurées pour des

conditions limites données (en pression aval et amont). On peut définir cette même perméabilité apparente pour l'hydrogène en utilisant la viscosité de l'hydrogène (8,95 10^{-6} Pa.s à 25°C).

Cependant, deux hypothèses limitent l'utilisation de la perméabilité apparente. D'une part le modèle ne considère qu'un seul gaz alors que dans nos essais nous utilisons l'hélium et l'azote. Le fait d'utiliser deux gaz joue sur la viscosité dans la loi de Darcy mais aussi et surtout sur un terme diffusif qui n'est pas pris en compte dans le bilan de masse. Ce flux diffusif est important aux faibles pressions, mais dès que le gradient de pression sera important le flux advectif devrait être prépondérant par rapport au flux diffusif.

VI.3.b. Choix du mode de représentation

Selon Klinkenberg, la perméabilité relative au gaz à une pression P vaut :

$$k_g = k_\infty \cdot (1 + \frac{b_k}{P}) \tag{68}$$

Le flux advectif est décrit par l'équation (17):

$$\vec{N}^{\mu} = -\frac{P}{R \cdot T} \cdot \frac{k_\infty}{\mu} \cdot (1 + \frac{b_k}{P}) \cdot \nabla P \tag{69}$$

A partir du bilan de masse en régime permanent, nous obtenons l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{k_\infty (P + b_k)}{RT\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \right) = 0 \tag{70}$$

La résolution de cette équation différentielle nécessite de passer par plusieurs étapes successives. Le flux advectif est constant (équation (70)):

$$N^{\mu} \cdot \frac{RT\mu}{k_\infty} = -\frac{\partial P}{\partial x} \cdot (P + b_k) \tag{71}$$

En considérant un système 1D, d'épaisseur e, pour lequel la pression P_2 en amont et P_1 en aval restent constantes, on peut intégrer cette expression entre les deux extrémités :

$$\begin{aligned} N^{\mu} \cdot \frac{RT\mu}{k_\infty} \cdot e &= -\int_{P1}^{P2} (P + b_k) \cdot dP \\ &= -\left[\frac{P^2}{2} + b_k P \right]_{P1}^{P2} \end{aligned} \tag{72}$$

Nous retrouvons une expression déjà présente dans *Wu et al* (1998):

$$\frac{N^{\mu} \cdot RT\mu \cdot e}{(P_2 - P_1)} = b_k \cdot k_{\infty} + k_{\infty}\left(\frac{P_1 + P_2}{2}\right) \tag{73}$$

Pour obtenir la valeur de k_∞ et b_k expérimentalement, une série de mesures doit être effectuée pour différentes valeurs de pression amont tout en maintenant une pression aval constante. Puis le graphe $Y = N^{\mu} \cdot RT\mu/(P_2 - P_1)$ fonction de $X = (P_1 + P_2)/2$ pourra être assimilable à une droite. k_∞ et b_k sont déduits ensuite de la pente de la droite et de son intersection à l'origine comme le préconisent *Wu et al* (1998).

Si nous avions fait l'hypothèse de négliger l'effet Klinkenberg (b=0), et donc considérer une loi de Darcy simple, alors nous aurions estimé une valeur k de perméabilité :

$$k_{apparente} = N^{\mu} \cdot \frac{2 \cdot RT \cdot \mu \cdot e}{(P_0^{\,2} - P_e^{\,2})} \tag{74}$$

En simplifiant l'équation (73), on trouve que cette perméabilité mesurée vaut en fait la perméabilité modifiée de l'effet Klinkenberg pour une pression P_m, P_m étant la moyenne arithmétique de la pression d'entrée et de sortie.

$$k_{apparente} = k_{\infty} \cdot \left(1 + \frac{b_k}{\left(\frac{P_1 + P_2}{2}\right)}\right) \tag{75}$$

C'est pourquoi nous avons fait le choix de représenter la perméabilité apparente fonction de l'inverse de la pression moyenne P_m lors de nos essais de perméation. En réalité, il est possible d'obtenir les paramètres de Klinkenberg (perméabilité à l'infini et le facteur b_k) en traçant la **perméabilité apparente** telle qu'elle est définie dans l'équation (67) et **l'inverse de la pression moyenne P_m** ($P_m = (P_1+P_2)/2$). **La pente de cette droite donne directement le produit b_k et k_∞, l'ordonnée à l'origine correspond à la perméabilité effective k_∞.** Ici, la perméabilité apparente n'est qu'une expression élaborée des flux d'hélium mesurés par le dispositif. La pente de cette droite sera appelée ici pente de Klinkenberg et la droite elle-même, la droite de Klinkenberg.

VI.3.c. Exemple de perméabilité apparente fonction de la pression

La Figure 33 représente l'évolution de la perméabilité apparente avec l'inverse de la pression moyenne pour un essai réalisé sur un échantillon sec (Atri 4). Ces résultats sont issus d'essais pour une pression aval de 2 bar (0,2 MPa).

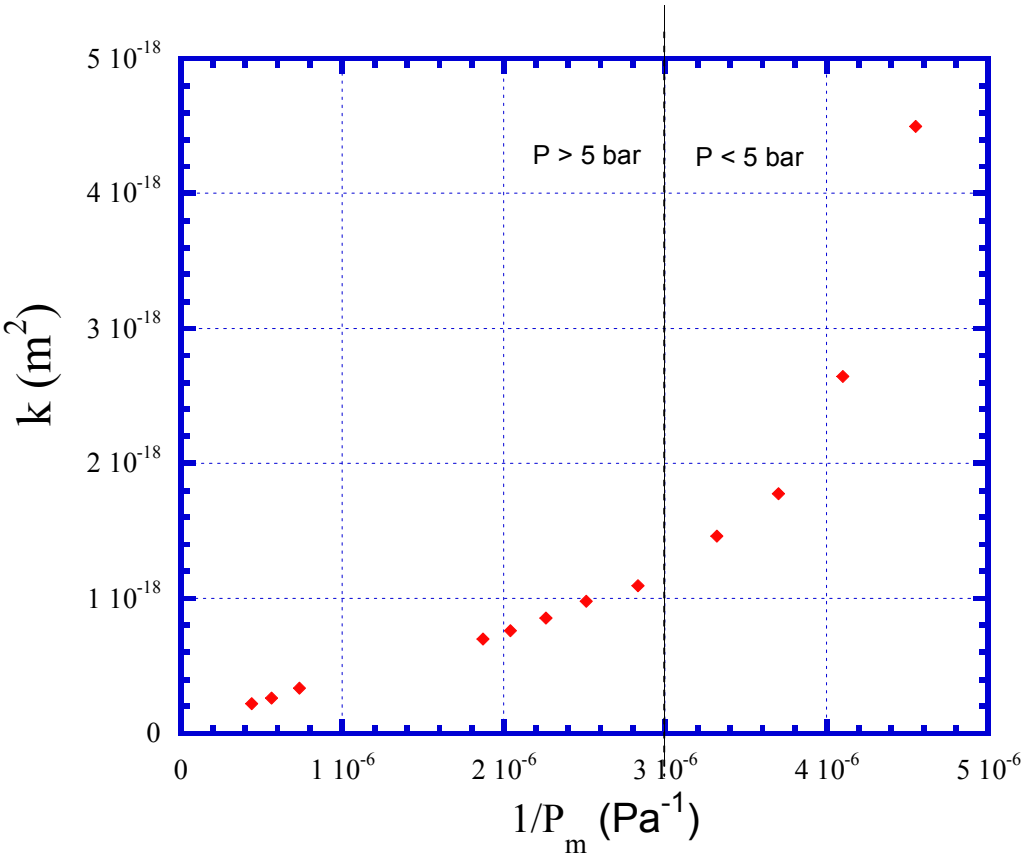


Figure 33 : Résultat de perméabilité apparente obtenue avec Atri4.

On peut remarquer deux zones bien marquées ; la première pour des pressions fortes (P > 5 bar) où la perméabilité décrit une droite en fonction de $1/P_m$. Ensuite, pour des pressions plus faibles, une déviation par rapport à cette droite est observée. La première région est caractéristique d'un effet Klinkenberg où le gaz se meut dans des pores de tailles de l'ordre de grandeur de son libre parcours moyen. Cette droite peut être caractérisée à partir des paramètres de Klinkenberg ($k_{intrinsèque,\infty}$ = 5,2 10^{-20} m^2 et b_k= 6,9 10^6 Pa). La deuxième partie est plus difficile à interpréter. En effet, à faible pression, un deuxième phénomène, autre que l'advection, rentre en jeu. C'est la diffusion. Cette diffusion résulte du fait d'employer deux gaz (azote et hélium) au lieu d'un seul. Cette diffusion n'est visible qu'à faible pression où l'advection est moindre et ne supplante pas encore le flux diffusif. Le phénomène observé à faible pression reste difficile à décrire car il correspond à un ensemble diffusion et advection difficile à dissocier.

La droite observée à forte pression pourrait cependant se révéler être représentative d'un phénomène autre que celui de Klinkenberg pouvant être mis en évidence par exemple par la méthode classique de perméation au gaz (qui utilise qu'un seul gaz). C'est pourquoi nous avons complété nos mesures dans certains cas (là où les débits en hélium étaient importants), par la méthode décrite dans la première partie de ce chapitre : utilisation d'un simple débitmètre directement placé en sortie de l'échantillon et l'hélium comme gaz au sein du dispositif. En faisant attention à ce que nos débitmètres soient étalonnés à l'hélium et non plus à l'azote, on arrive à reproduire la courbe de Klinkenberg observée sur les essais qui emploient hélium et azote.

VI.3.d. Essai en diffusion

Des essais en diffusion ont été réalisés à différentes pressions aval et amont. Le principe consistait à égaliser au mieux les pressions dans les deux chambres. Les différences de pression observées étaient inférieures pour la plupart des cas à 0,05 bar. Le manodétendeur de la bouteille d'azote étant plus précis que celui de la bouteille d'hélium, la pression d'hélium était imposée en premier puis la pression d'azote ajustée en dernier par rapport à cette pression amont. Nous supposons que ces faibles gradients de pression n'induisent pas de flux advectifs susceptibles de fausser nos valeurs de diffusion. Des simulations numériques nous permettront de vérifier si c'est bien le cas.

De la même façon que le modèle développé précédemment (équations (66) et (67)), nous avons limité le modèle à de la diffusion simple construite autour de la loi de Fick :

$$\begin{cases} \nabla \cdot N_1^{\,D} = 0 \\ N^D = -D_{apparent} \nabla \left(\dfrac{P \cdot x_1}{R \cdot T} \right) \end{cases} \tag{76}$$

Le flux de diffusion (N^D) est exprimé ici en fonction d'un gradient de concentration multiplié par un coefficient de diffusion effectif $D_{apparent}$ en m^2/s. L'estimation de ce coefficient est assez simple puisque dans des conditions isobares nous avons la relation suivante :

$$D_{apparent} = \frac{N^D \cdot e \cdot R \cdot T}{P_1} \tag{77}$$

Les valeurs de $D_{apparent}$ obtenues sur l'échantillon Atri4 sont représentées sur la Figure 34.

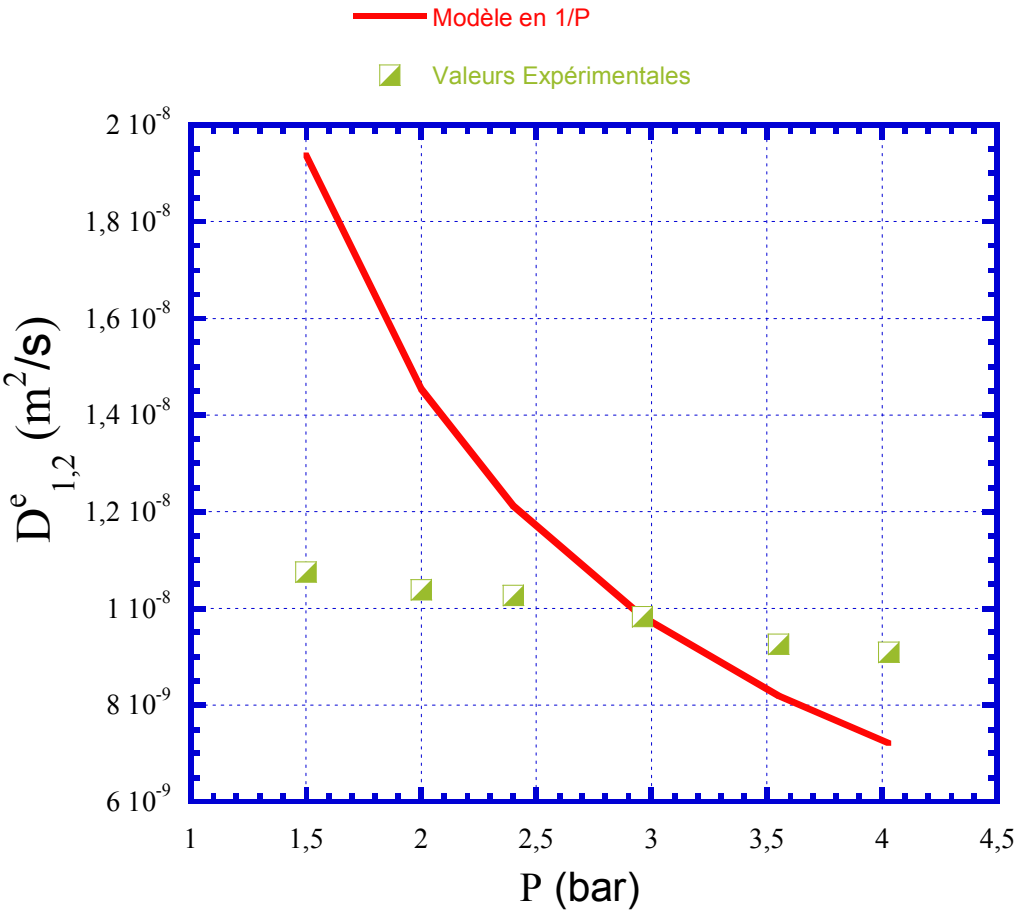


Figure 34 : Résultat de coefficient de diffusion effective pour différentes pressions sur échantillon sec.

Le coefficient effectif de diffusion diminue avec la pression mais reste très proche de la valeur de 10^{-8} m^2/s. Cette valeur est à comparer à celle de la diffusion de l'hélium dans l'azote ($7{,}05\ 10^{-5}$ m^2/s à 20°C (*Huang et al.*, 1972)). Notre résultat (trois ordres de grandeur de différence, Figure 34) reste donc cohérent : la tortuosité et la porosité semblent assez faibles dans ce type de matériau.

Cependant l'effet de la pression sur la valeur de la diffusion effective reste à éclaircir. En effet, d'après la littérature (*Present*, 1958 ; *Karaiskakis et Gavril*, 2004 ; *Reid et al.*,1977), le cœfficient de diffusion (et a fortiori le cœfficient de diffusion effectif vu que la tortuosité et la porosité restent inchangées) devrait diminuer fortement avec la pression. Leurs expressions montrent un coefficient inversement proportionnel à la pression. Si le coefficient de diffusion venait à être inversement proportionnel à la pression alors nous devrions obtenir une variation telle que celle représentée sur la Figure 34 (modèle en 1/P). Il y a clairement une différence entre les évolutions attendues et mesurées du coefficient effectif de diffusion avec la pression. Les travaux de *Sercombe et al.* (2007) sur la diffusion dans des bétons à différents taux de saturation montrent qu'il existe différents régimes de diffusion. Il existe la **diffusion « moléculaire »** issue d'interactions « molécule-molécule » et la **diffusion Knudsen** issue d'interactions « molécule-paroi des pores ». Cette dernière montre un coefficient de diffusion indépendant de la pression. Dans notre cas (Figure 34) le régime Knudsen semble dominer. Il faut donc intégrer la diffusion Knudsen dans notre modèle et traiter l'implication que cela

aura sur les phénomènes que nous observons à haute pression. Cette partie est traitée plus en profondeur dans le chapitre 8.

VI.4. Protocole expérimental

VI.4.a. Obtention des échantillons.

Les échantillons proviennent des carottes EST 26495 et EST 27385. L'annexe E contient les informations sur ces carottes et la manière dont les échantillons ont été découpés. Ils sont découpés à la scie à fil (d'abord sur la tranche puis en cylindre), et conditionnés à chaque instant où ils ne sont pas utilisés dans des sacs hermétiques pour éviter au maximum leur désaturation. Les deux opérations de découpe où l'échantillon est en contact direct avec l'air ambiant ne dépassent pas deux heures

Une fois la forme obtenue, ils sont placés directement dans des dessiccateurs à différentes HR. Les deux sels utilisés sont KNO_3 et K_2SO_4 qui génèrent respectivement des HR de 93% et 97%. Des dessiccateurs contenant de l'eau osmosée sont eux aussi utilisés pour obtenir des HR de 100%. Les échantillons sont pesés chaque semaine pour suivre leur état de saturation. Lorsque sur trois mesures consécutives leur masse est très peu variable on considère avoir obtenu l'équilibre en saturation.

VI.4.b. Mise en route du dispositif.

Les essais se font selon les étapes suivantes (étapes en italique uniquement lorsque l'hydrogène est utilisé – aspect lié à la sécurité de l'hydrogène discuté en annexe C4) :

- Etalonnage du spectromètre à l'aide de 2 points : un à une concentration nulle en hélium/hydrogène, un à l'aide d'un gaz étalon à 400 ppm pour l'hélium et 2000 ppm pour l'hydrogène.
- Vérification de la quantité d'eau dans les humidificateurs
- Pesée de l'échantillon et mise en place de l'échantillon dans la cellule (voir annexe C-3)
- Mise en pression du fluide de confinement
- *Balayage du circuit hydrogène à l'azote pour chasser les éventuelles traces d'air, pendant une minute.*
- Ouverture des vannes.
- Réglage de la vanne de sortie et donc du débit selon les premières données obtenues. En effet, si la quantité d'hélium/hydrogène est trop faible pour être mesurable, le débit d'azote est réduit. Au contraire, si la quantité d'hélium/hydrogène dans l'azote dépasse les 1 %, les appareils de mesure seront saturés et le débit d'azote est augmenté pour augmenter la dilution de l'hélium/hydrogène dans l'azote.
- Attente du régime stationnaire pour des pressions amont et avals données. Relevé du débit, de la teneur en hélium/hydrogène et des pressions amont et aval. Changement de la pression amont ou aval à l'aide du manomètre détendeur soit placé au niveau de la bouteille d'alimentation en gaz, soit placé le long du circuit d'alimentation. Ce second détendeur permet de jouer avec plus de précision sur la pression en amont pour les pressions inférieures à 15 bar (1,5 MPa). Pour les pressions supérieures à 15 bar le manodétendeur au niveau de la bouteille d'alimentation est utilisé.

- Une fois l'ensemble des mesures fini, fermeture des vannes d'alimentation hélium/hydrogène et azote.
- *Ouverture de la vanne de sortie de l'hydrogène.*
- *Evacuation de l'hydrogène en balayant à l'azote tout le dispositif pendant une minute.*
- Démontage.
- Pesée de l'échantillon dès qu'il est désolidarisé de la cellule triaxiale.

Les échantillons sont pesés avant leur insertion dans la cellule triaxiale. Ils sont pesés à la fin de l'essai pour vérifier si durant l'essai ils se sont désaturés ou ont pris du poids. Ils sont ensuite séchés à 70°C. Ceci permet d'obtenir la masse sèche des échantillons et d'en estimer la saturation.

Le principe des mesures consiste à mettre à différentes pressions les cavités amont et aval. Les pressions sont généralement augmentées et non diminuées car il est beaucoup plus simple de mettre sous pression que de décompresser le dispositif. La décompression nécessite d'ouvrir les vannes au maximum, la décompression qui s'ensuit est assez lente. La pression est mesurée en continu, sa valeur pour la plupart des cas est constante (+/- 0,1%) tant qu'on ne touche pas au dispositif. La pression est donc relevée dès que l'on a atteint le régime permanent au niveau du spectromètre.

Le régime permanent est considéré atteint lorsque la teneur en hélium indiquée par le spectromètre semble être stabilisée depuis un certain temps (en général la moitié du temps du régime transitoire). Dans la plupart des essais réalisés, le régime permanent était atteint en une heure maximum mais cela peut être plus long et il est parfois difficile de juger de la stabilisation ou non du signal du spectromètre. Il y a donc des points de mesure pour lesquels le temps attendu pour l'équilibrage est peut-être trop court et donc le flux d'hélium est sous-estimé. Lorsque la limite entre équilibre ou non est floue ceci est noté puis signalé sur le point de mesure.

VI.5. Maintien de l'état de saturation de l'échantillon et performances du dispositif.

VI.5.a. Etat de saturation de l'échantillon

L'une des priorités du dispositif est de maintenir les échantillons dans leur état de saturation initial, c-à-d celui imposé dans les dessiccateurs à HR variables. La saturation doit rester constante et uniforme pendant tout l'essai. Or il existe différentes étapes susceptibles de changer cet état de saturation. Ces étapes sont :

- La manipulation de l'échantillon hors de l'essai.
- Pendant l'essai

- Hors essai -

Lors du montage de la cellule triaxiale, détaillé en annexe C-3, l'échantillon peut subir une désaturation pendant sa manipulation et pendant le montage de la cellule. Ceci consiste à le sortir du dessiccateur puis à le peser et à l'insérer dans la chaussette en latex. Cette opération ne dure pas plus d'une minute mais peut affecter l'échantillon, spécialement la superficie latérale de celui-ci.

Une fois dans la chaussette en latex, les surfaces circulaires de l'échantillon sont en contact avec les frittés et les pistons (voir annexe C-3), limitant ainsi la désaturation superficielle de l'échantillon. Il est peu probable qu'il y ait une désaturation latérale de l'échantillon puisqu'il est en contact avec la chaussette en latex imperméable à l'eau. Le montage complet de la cellule nécessite environ 50 minutes, temps durant lequel l'échantillon peut se désaturer en superficie inférieure et supérieure. L'échantillon est cependant dans une enceinte pseudo fermée limitant ce phénomène.

- Durant l'essai -

Il existe des risques de désaturation locale ou globale de l'échantillon affectant ainsi l'uniformité et la valeur de saturation.

- Saturation uniforme : Etude du mouvement convectif d'eau au sein de l'échantillon

Par hypothèse, le degré de saturation dépend de la pression capillaire $P_c = P_g - P_l$. Au début des essais, la pression de gaz P_g et la pression de liquide P_l sont uniformes. Lors de nos essais en insaturé, un gradient de pression de gaz se forme le long de l'échantillon, la pression étant plus importante sur la face supérieure de l'échantillon. La saturation étant encore uniforme un gradient de pression de liquide s'établit alors ($Pc_{initial}$ = constante => $\nabla P_g = \nabla P_l$). Celui-ci va donc entraîner un mouvement d'eau vers la partie inférieure de l'échantillon. Or les temps caractéristiques de transfert d'eau sont plus grands que ceux du gaz du fait de la forte viscosité de l'eau et de l'effet Klinkenberg (facteur 100 à 1000). On peut donc penser à priori que ce mouvement ne sera pas visible lors de nos essais car trop lent. D'autre part, au vu de la capacité de rétention des argilites ($dP_c/d\theta$ peut se déduire de l'isotherme de sorption), ce mouvement est d'une ampleur très faible car les gradients sont très faibles (au pire 50 bar) par rapport à ceux qui peuvent désaturer grandement les argiles.

- Saturation constante : Etude du séchage ou de la prise en eau au niveau des extrémités de l'échantillon.

Lors de nos essais, des flux de gaz entrent et sortent au niveau de la cellule triaxiale. Ces flux peuvent désaturer ou resaturer l'échantillon. Pour mieux évaluer l'impact de ces flux, faisons un bilan de masse sur la cellule. L'eau ne sort ou n'entre que par les faces supérieures et inférieures du dispositif. Evaluons la quantité d'eau maximale pouvant sortir du dispositif. Les flux qui sortent du système sont de l'ordre de 1 l/h dans la plupart des essais (voire 0,2 l/h dans certains). Pour une humidité relative de 100% la quantité d'eau correspond à :

$$Fluxmasse\,(kg/h) = Flux(m^3/h)\cdot\frac{Pvs}{R\cdot T}\cdot M_{eau} \qquad (78)$$

La quantité d'eau dans les échantillons se situe entre 2 et 3 grammes. On trouve une valeur de flux de 23 mg d'eau par heure. Cette quantité n'est pas si importante mais n'est pas pour autant négligeable.

Pour diminuer la quantité d'eau qui pourrait sortir du système et par conséquent assécher les argiles, le gaz d'alimentation est pré-humidifié. Même si le gaz n'est pas

complètement saturé en vapeur d'eau, la quantité d'eau pouvant sortir du système en est drastiquement diminuée. Cette saturation du gaz a été contrôlée expérimentalement par des humidimètres placés après les pots humidificateurs. Les mesures ont montré qu'on arrivait à saturer efficacement le gaz, par contre en plaçant des sels dans les pots humidificateurs il était impossible de faire baisser les humidités relatives aux niveaux voulus. L'humidification est donc un moyen de limiter, dans la mesure où les **essais** ne durent pas longtemps (durée généralement **fixée à une journée**), la variation de saturation de l'échantillon et non un système efficace de contrôle de cette saturation.

D'autre part la désaturation ou la saturation de l'échantillon durant l'essai n'affecte que les parties supérieures et inférieures de l'échantillon puisque ces surfaces sont en contact direct avec les débits de balayage.

- Etat de saturation -

Les principales causes de **désaturation** de l'échantillon **affectent les superficies** inférieures et supérieures de l'échantillon. Elles ne seront donc pas responsables de transfert préférentiel de gaz entre les cavités amont et aval. Cependant si désaturation de ces zones il y a, alors le flux de gaz pourrait être plus grand que prévu. On **sur-estime alors la perméabilité apparente de l'échantillon** à un état de saturation donné.

S'il y a **désaturation sur la superficie latérale** de l'échantillon, il peut se créer un **transport préférentiel de gaz** non pas associé à un réseau de pores induit par les forces capillaires imposées lors de la préparation de l'échantillon mais tout simplement à un réseau induit par la manipulation de l'échantillon.

La mesure de la masse de l'échantillon après et avant essai a montré une variation moyenne de 0,4 % de la masse. Ceci représente une variation inférieure à 4% de la saturation en eau.

VI.5.b. Performance du dispositif

Evaluer la performance du dispositif consiste à : vérifier si le système, tel qu'il a été conçu, est adapté à la mesure des flux de gaz attendus pendant les essais, et évaluer quelles valeurs de perméabilité et de coefficient de diffusion il est possible de mesurer.

Le cœfficient de diffusion que l'on attend pour des argiles fortement saturées est de l'ordre de 10^{-11} m^2/s et le coefficient de perméation apparente de 10^{-22} m^2 (*Zhang et Rothfuchs*, 2004).

On suppose que les mesures de diffusion se feront de 2 à 20 bar (0,2 à 2 MPa) en pression, alors que la perméation se fera avec des pressions allant jusqu'à 50 bar (5 MPa) en amont et 2 bar (0,2 MPa) minimum en aval. Sachant que les flux mesurés dépendent des conditions limites, on a choisi de regarder les cas extrêmes : 1) des flux diffusifs maximum (20 bar) et minimum (2 bar), et 2) des flux advectifs (gradient de pression de 5 bar à 50 bar). Les résultats sont regroupés dans le Tableau 11. Il montre la teneur en hélium attendue dans l'azote pour différents flux de balayage. Les dimensions de l'échantillon sont : épaisseur de 1 cm et diamètre de 3 cm.

Tableau 11 : Pré-dimensionnement des essais en hélium.

Flux (l/h)	Teneur en hélium attendue (ppm)			
	Diff min	Diff max	Perm min	Perm max
0,02	**1017**	10076	**591**	34264
0,1	**204**	**2032**	**118**	7046
1	20	**204**	12	**709**
10	2	20	1	**71**
100	0	2	0	7

Les résultats du Tableau 11 sont valables pour l'hélium. Pour l'hydrogène, on peut s'attendre à des flux plus importants car la viscosité de l'hydrogène est deux fois inférieure à celle de l'hélium. Par contre, la valeur de leur coefficient de diffusion dans l'azote est assez proche.

Les valeurs en gras (Tableau 11) sont mesurables avec précision avec le spectromètre. Il est donc possible par cette méthode d'accéder aux ordres de grandeur précédemment établis. Il est toujours possible de diminuer le flux de balayage en azote mais ceci s'accompagnerait d'une perte de précision sur la valeur de ce flux (voir section sur les fuites).

On peut supposer que l'on mesure avec précision avec le spectromètre des teneurs en hélium supérieures à 20 ppm. Par une simple règle de trois sur le Tableau 11, **on peut mesurer** au minimum avec un débit d'azote de 0,1 l/h **des valeurs du coefficient de diffusion de l'ordre de 10^{-12} m^2/s et des perméabilités apparentes de l'ordre de 5 10^{-23} m^2**. Pour descendre vers des valeurs plus faibles, il est possible de laisser s'accumuler l'hélium dans la cavité aval. Puis, selon l'ampleur des flux de gaz, on attend entre un quart d'heure ou une journée pour analyser la composition de l'hélium accumulé dans la cavité aval. Cette analyse est répétée jusqu'à l'obtention du régime permanent. Cependant des essais réalisés dans ce sens ont montré que le spectromètre était aussi sensible à la hausse brusque de débit au niveau de la membrane qu'à la montée brusque de la quantité d'hélium. Cette méthode n'étant pas probante, les valeurs mesurables par le système sont limitées à celles énoncées ci-dessus.

VI.6. Prise en compte des incertitudes expérimentales

Précédemment nous avons montré qu'il est possible de déterminer les paramètres de Klinkenberg à partir d'une régression linéaire sur les mesures de perméabilités apparentes. Celles-ci sont déterminées à partir des mesures de pression, de flux et d'autres paramètres (dimensions de l'échantillon, température, viscosité des gaz). L'influence des incertitudes de mesure sur nos résultats est présentée ici. Dans un premier temps, l'ensemble des incertitudes sur les mesures faites sont présentées, puis est analysé comment ces incertitudes se propagent jusqu'à l'obtention du résultat final.

Il est important de préciser la distinction entre intervalle de confiance et écart type. L'intervalle de confiance à x% correspond à l'intervalle dans lequel la valeur réelle a une probabilité de x% de se trouver. On parle souvent d'intervalle de confiance à 95% qui correspond à plus ou moins 1,96 fois l'écart type dans le cas d'une distribution gaussienne. Il existe des intervalles de confiance à différents niveaux de précision, toutes les valeurs données dans ce qui suit seront des intervalles de confiance à 95%. L'écart-type est, lui, utilisé

dans le domaine des probabilités pour caractériser la répartition d'une variable aléatoire autour de sa moyenne.

VI.6.a Liste et Evaluation des incertitudes :

Dans un premier temps, les différentes grandeurs mesurées et les appareils utilisés pour leur mesure sont :

- La pression avec les deux capteurs de pression
- La teneur en hélium avec le spectromètre
- L'épaisseur de nos échantillons et leur diamètre avec un pied à coulisse numérique
- Le débit avec les débitmètres.

Lors de la mesure d'un paramètre, il existe une différence entre la valeur mesurée et la valeur réelle, cette différence est l'erreur de mesure. Il existe deux types d'erreurs, une aléatoire et une systématique.

L'erreur systématique est telle que la valeur mesurée s'écarte systématiquement de la valeur réelle. Ce type d'erreur peut être minimisé en réalisant des étalonnages réguliers des appareils de mesure. Dans notre cas, les débitmètres et le spectromètre sont étalonnés régulièrement. Cette erreur est donc négligeable pour ces mesures. L'erreur systématique est supposée inexistante dans le cas des capteurs de pression (neufs) et le pied à coulisse car difficile à évaluer.

L'erreur aléatoire est elle supposée suivre une distribution normale. Il est possible de l'estimer à partir d'une répétition des mesures. On commence par répéter des mesures pour observer une distribution de valeurs x_1, x_2, …x_N. La taille de l'échantillon N étant un nombre fini, on n'a accès qu'à des estimateurs de la moyenne et de l'écart type de la distribution.

L'estimateur de la moyenne est : $< x >= \frac{1}{N}\sum_{1}^{N} x_i$

L'estimateur de l'écart type d'échantillon est : $\sigma(x) = \sqrt{\frac{\sum_{1}^{N}(x_i - < x >)^2}{N-1}}$

Si la distribution des erreurs est gaussienne (hypothèse de travail), on peut alors calculer, à l'aide du tableau des coefficients de Student, l'intervalle de confiance à partir de l'écart type de la mesure. Par exemple, si l'on ne réalise que 4 mesures, l'intervalle de confiance (à 95%) est à plus ou moins 3,18 fois l'ecart-type par rapport à la moyenne des valeurs mesurées. En multipliant les mesures, l'intervalle de confiance se rétrécit car la valeur moyenne se rapproche de la valeur réelle. Pour un nombre très grand de mesures, le coefficient de Student vaut 1,96.

Lorsqu'il est difficile de déterminer l'incertitude sur un paramètre à cause de la difficulté de réaliser des mesures répétées, on s'accorde alors un degré de confiance face au paramètre mesuré.

Le tableau suivant fait le point sur les paramètres et sur l'intervalle de confiance donné aux différentes mesures réalisées.

Tableau 12 : Mesures et intervalle de confiance.

Nomenclature	Nom	Intervalle de confiance	Justification
e	Epaisseur (m)	+/- 3,18 * Ecart type	4 mesures réalisées sur l'échantillon
D	diamètre (m)	+/- 3,18 * Ecart type	4 mesures réalisées sur l'échantillon
P	Pression P (bar)	+/- 0,01 bar pour P<20 bar +/- 0,1 bar pour P>20 bar	Les variations observées sur la pression augmentent avec la pression mais restent dans des ordres de grandeurs raisonnables Rapport d'étalonnage constructeur: erreur totale < 0,02%
x	Fraction molaire He (ppm)	+/- 5%	Les variations augmentent avec la teneur mesurée et semblent avoir un intervalle de confiance de +/-5%
N	Lecture du Débit (-)	+/- 0,01 sur la valeur affichée par l'armoire de contrôle	Le débit est stable et l'intervalle de confiance de 0,01 vient de l'affichage numérique à 2 digits après la virgule (incertitude de discrétisation). On suppose qu'elle supplante la variation en % de la pleine échelle due aux fluctuations de l'appareil. D'autre part, un étalonnage tous les 4 mois des débitmètres est réalisé.

VI.6.b. Erreurs non prises en compte:

L'intérêt de cette analyse d'incertitude est de montrer comment les variations sur les variables mesurées peuvent influencer le résultat final. Cependant, il existe des erreurs qui ne sont pas prises en compte dans cette interprétation.

La première erreur non prise en compte concerne le flux que nous mesurons. Celui-ci est implicitement égal au flux sortant de la chambre aval. Or au regard de la Figure 31, il est possible qu'une fuite existe entre le débitmètre, la vanne, et la cavité aval. Si on mesure des flux très faibles, il est possible que la fuite soit de l'ordre de grandeur de cette valeur mesurée. Le flux d'hélium mesuré sous-estimera le flux réel qui sort de la cavité aval. La fuite est peu probable entre la vanne et le débitmètre puisque le gaz y est décompressé et sa pression est proche de celle de l'extérieur. Cependant entre la cavité aval et la vanne, le gaz est encore sous pression ce qui peut entraîner des petites fuites vers l'extérieur (l'armoire est légèrement dépressurisée). Ces fuites seraient faibles mais augmentent avec le carré de la pression que l'on exerce. Ces fuites étant difficilement quantifiables, nous n'en connaissons pas les ordres de grandeurs. Il est à noter que **seules les fuites entre la sortie de la cavité aval et le débitmètre affectent notre mesure.** En cas de fuite**,** on **sous-estimerait alors le débit réel** qui balaye la cavité aval.

Une deuxième erreur non prise en compte vient dans l'interprétation faite des mesures d'épaisseur et de diamètre, les variations dans les valeurs mesurées proviennent de la géométrie des échantillons qui ne sont pas parfaitement cylindriques. L'hypothèse faite dans l'étude d'incertitude est que nous utilisons un échantillon parfaitement cylindrique dont les dimensions réelles sont proches des valeurs moyennes mesurées à une incertitude près, alors qu'en réalité, c'est la variabilité de la géométrie qui est à prendre en compte.

Une troisième erreur pouvant affecter le dispositif est **la perte de charge** associée à un débit de gaz passant à travers des tuyaux de petites tailles. En effet, nous avons pu constater une différence de pression entre celle affichée par le manodétendeur et celle affichée au niveau des capteurs de pression. Les pertes de charge, si elles sont trop importantes, impliquent que les pressions réelles dans les cavités amont et aval sont supérieures à celle mesurées par les capteurs placés en aval des cavités. Nous avons donc cherché à mesurer à l'entrée et à la sortie de la cellule les pressions pour différents débits imposés. Nous avons réalisé que, même pour les débits les plus importants, ces pertes de charge étant inférieures à 0,05 bar. Les pertes de charges observées sur le dispositif étaient principalement dues aux tuyaux de 1/16ème de pouces utilisés en amont du dispositif. Ces pertes de charge furent au final utiles puisqu'il était possible, en jouant sur la vanne du circuit amont, de régler avec plus d'efficacité le manodétendeur et la pression dans la cavité amont (1/4 d'ouverture de vanne = 0,1 bar de perte de charge).

Pour finir, l'incertitude associée à la mesure de teneur en hélium par le spectromètre est choisie de façon arbitraire mais reste basée sur notre expérience avec celui-ci. Une étude plus rigoureuse consisterait à étudier séparément les variations propres à l'appareil ainsi que les incertitudes liées à l'étalonnage. Lors de l'étalonnage en hélium, le spectromètre fournit une tension puissance de dix de la teneur en hélium (ppm = $10^{tension}$). Entre les tensions fournies pour un étalonnage à 0 et à 400 ppm d'hélium, il y a trois décades. Nous pouvons donc être très précis sur la teneur en hélium. Mais pour l'hydrogène, cette différence, mesurée pour une teneur en hydrogène de 0 et 2000 ppm, est de l'ordre d'une décade. Nous avons donc **moins de précision sur la teneur en hydrogène que sur celle en hélium**. A titre d'exemple, lorsque le spectromètre était étalonné à l'hydrogène, un débit d'azote pur en aval de la cellule donnait des variations de teneur en hydrogène à +/- 2 ppm alors que ces variations n'étaient que de +/- 0,05 ppm pour l'hélium. L'origine de cette perte de sensibilité pourrait être le bruit de fond important en hydrogène.

VI.6.c. Incertitude sur les mesures et la détermination de la perméabilité apparente:

L'expression de la perméabilité apparente fonction des paramètres mesurés correspond à :

$$k_g = \frac{2 \cdot x_{teneur} \cdot Etalonnage(N_{lecture}) \cdot 10^5 \cdot e \cdot \mu_g}{\pi (D/2)^2 \cdot (P_2^2 - P_1^2)} \qquad (79)$$

Etalonnage($N_{lecture}$) est la correspondance entre le flux (en m^3/s) et la lecture du flux sur l'armoire (dont l'incertitude est +/- 0.01) obtenue par étalonnage. Les incertitudes sur les différents paramètres se propagent de la façon suivante (équation valable pour des variables indépendantes):

$$s(k_g) = k_g \cdot \sqrt{\left(\frac{s(e)}{e}\right)^2 + \left(2 * \frac{s(D)}{D}\right)^2 + \frac{4 \cdot (P_2^2 \cdot s(P_2)^2 + P_1^2 \cdot s(P_1)^2)}{(P_2^2 - P_1^2)^2} + \left(\frac{s(teneur)}{teneur}\right)^2 + \left(\frac{s(lecture)}{lecture}\right)^2} \qquad (80)$$

où $s(k_g)$ représente une estimation majorante de l'intervalle de confiance de la valeur k_g. La variation de la viscosité μ_g n'est pas prise en compte. Celle-ci variant avec le carré de la

température, elle peut être sujette à l'incertitude. Il est donc possible d'évaluer pour chaque perméabilité l'intervalle d'incertitude. Avec les intervalles décrits dans le Tableau 12, les barres d'incertitudes (ou intervalles de confiance) ont été calculées à partir de l'équation ((80) et reportées sur les valeurs de la Figure 33 (Figure 35).

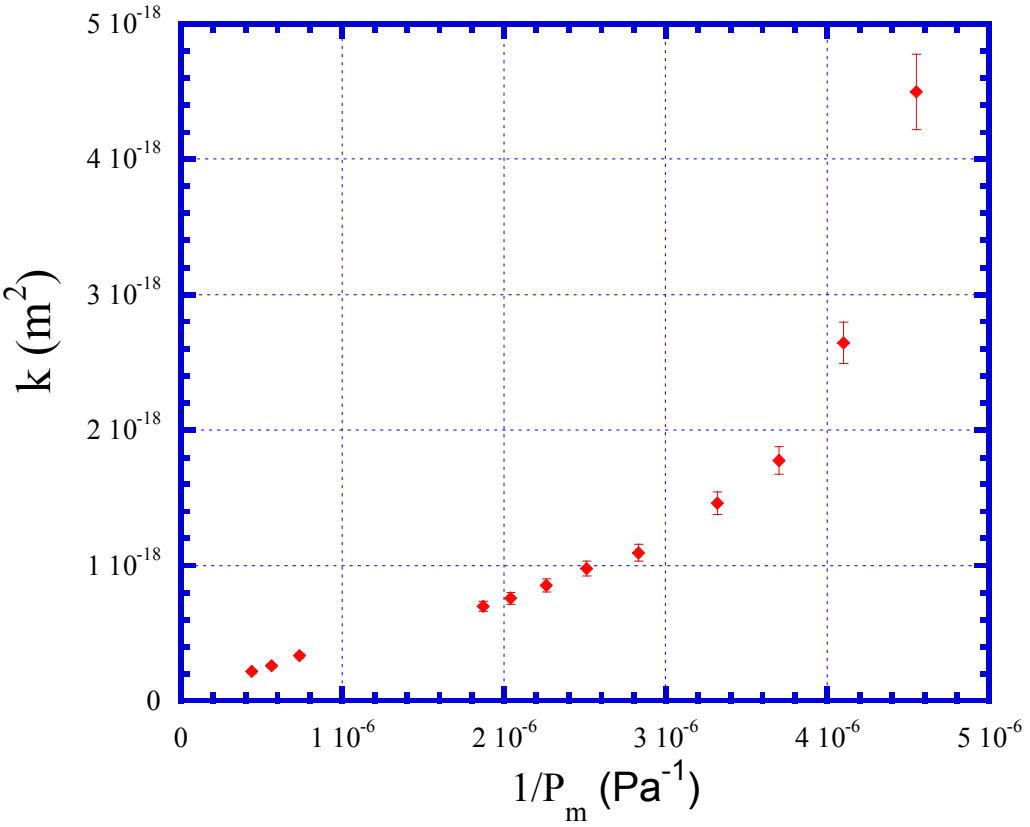


Figure 35 : Résultat de coefficient de perméabilité apparente avec incertitude.

Les incertitudes restent assez faibles sur les différentes perméabilités obtenues. Elles sont légèrement supérieures pour les faibles pressions là où les perméabilités sont grandes. Ces incertitudes sont en fait toutes de l'ordre de 5 - 6% des valeurs calculées. L'incertitude qui semble dominer est celle liée aux variations du spectromètre puisqu'elle est déjà de l'ordre de 5%.

VI.6.d. Incertitudes prépondérantes:

L'exemple donné ci-dessus ne concerne que l'expérience sur l'échantillon Atri4. Cet échantillon a une géométrie assez uniforme. De plus, des débits assez importants ont été utilisés (et donc fort peu sensibles aux incertitudes de discrétisation). Il semblerait que les incertitudes sur la mesure de P (toujours à moins de 0,5% même aux faibles pressions) sont très faibles et ne seront donc jamais considérées prépondérantes.

Si les débits venaient à être proches de 0,1 sur l'affichage numérique alors : soit le débitmètre utilisée est de 10 à 100 l/h et alors il faudra changer de débitmètre, soit le débitmètre utilisé est le 1 l/h et alors l'incertitude de mesure sera proche de 10%. Diminuer le débit reviendrait à rendre ces incertitudes prépondérantes sur les autres, et alors à augmenter l'incertitude sur la perméabilité apparente à plus de 20%. La solution pour remédier à ce

problème fut d'employer un débitmètre spécifique aux faibles débits et indépendant de l'affichage de l'armoire de mesure (détails du matériel en annexe C-1).

Atri4 présentait des incertitudes sur ses dimensions inférieures à 1%, mais si pour un échantillon celles-ci venaient à être au alentour de 3% (maximum de variation observé sur un échantillon) alors l'incertitude sur la valeur de perméabilité augmenterait de 2%. Les incertitudes sur la géométrie de l'échantillon ne semblent pas prépondérantes dans l'incertitude totale des perméabilités calculées.

VI.6.e. Propagation des incertitudes par régression linéaire:

Pour obtenir les paramètres de Klinkenberg, une régression linéaire est faite à partir des valeurs de perméabilité obtenues à fortes pressions. Sur chaque point obtenu, une incertitude existe qui se répercute sur les valeurs estimées par optimisation de la courbe de régression.

Tout d'abord, il existe différentes méthodes pour le calcul de la droite de régression. La plus classique étant la technique des moindres carrés. Elle consiste à minimiser la valeur :

$$Er^2 = \sum (y - y_i)^2 \tag{81}$$

où y est la valeur obtenue sur la droite de régression et y_i la valeur mesurée. Cependant cette technique assume que chaque point est aussi précis et fiable que les autres. C'est pourquoi certains utilisent la méthode du χ^2. Cette méthode consiste à prendre en compte l'incertitude sur chaque mesure, la valeur à minimiser est alors:

$$\chi^2 = \sum \left(\frac{y - y_i}{s(y_i)}\right)^2 \tag{82}$$

Les deux méthodes donnant des résultats très similaires, on a préféré la méthode des moindres carrés pour sa simplicité d'utilisation.

Si l'on prend a et b les coefficients de la droite de régression de la courbe k fonction de 1/Pm tel que :

$$k = a * (1/Pm) + b \tag{83}$$

Alors les incertitudes sur ces deux paramètres sont (*Spiegel*, 1972) :

$$s(a) = \sqrt{\frac{\sum \frac{1}{(k \cdot s(k))^2}}{\sum \frac{1}{(k \cdot s(k))^2} \cdot \sum \frac{(1/Pm)^2}{(k \cdot s(k))^2} - \left(\sum \frac{1/Pm}{(k \cdot s(k))^2}\right)^2}} \tag{84}$$

$$s(b) = \sqrt{\frac{\sum \frac{(1/Pm)^2}{(k \cdot s(k))^2}}{\sum \frac{1}{(k \cdot s(k))^2} \cdot \sum \frac{(1/Pm)^2}{(k \cdot s(k))^2} - \left(\sum \frac{1/Pm}{(k \cdot s(k))^2} \right)^2}} \tag{85}$$

Cette formulation est simplifiée pour ne pas prendre en compte les incertitudes sur 1/Pm (l'abscisse). Par rapport à la formulation de la droite de Klinkenberg, il est possible d'identifier :

$$s(k_\infty) = s(b) \tag{86}$$

$$s(b_k) = b_k \cdot \sqrt{\left(\frac{s(a)}{a}\right)^2 + \left(\frac{s(b)}{b}\right)^2} \tag{87}$$

L'incertitude sur k_∞ est de 22% de même que pour b_k. Nous avons reporté sur la Figure 36 suivante les deux droites extrêmes dues à ces incertitudes. Ces droites sont tracées selon que les mesures de perméabilité apparente en haute pression sont prises en compte ou non.

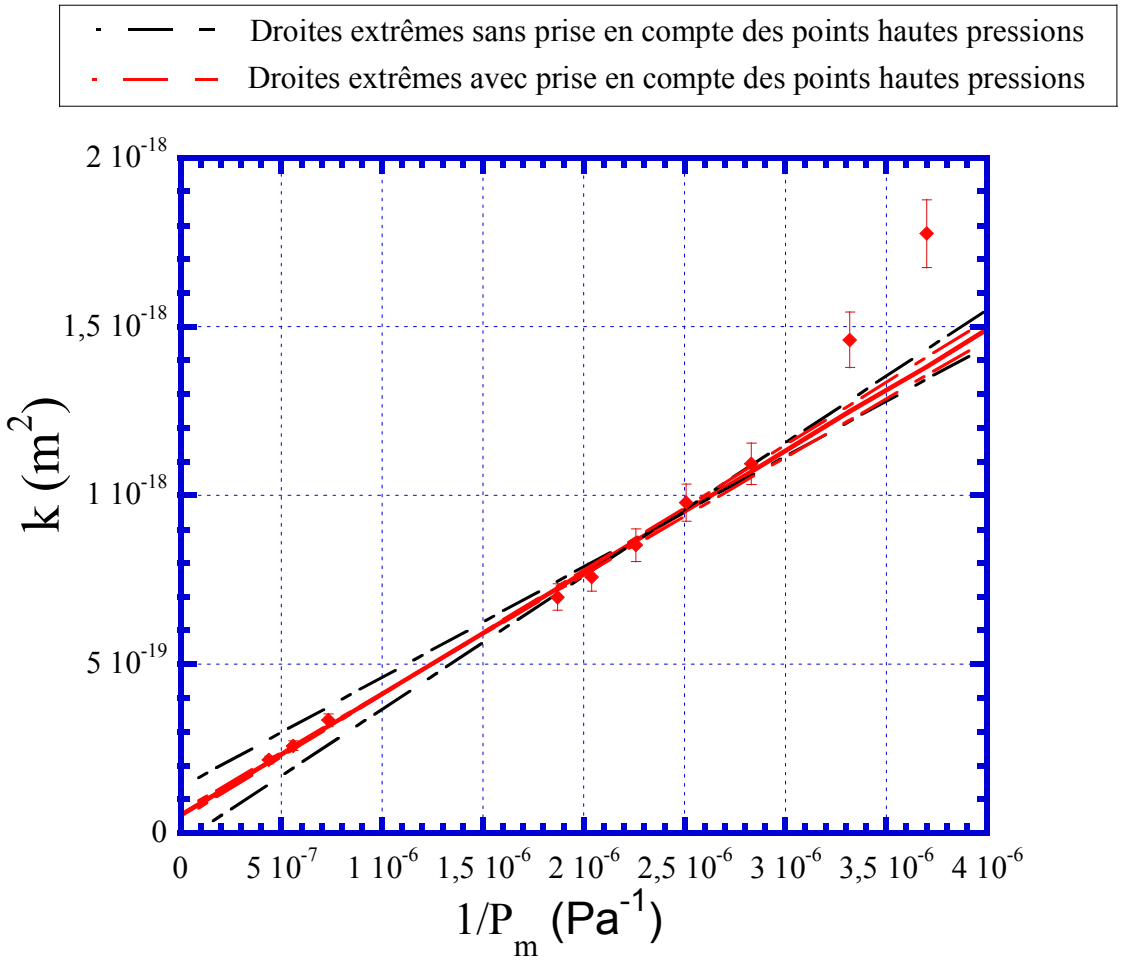


Figure 36 : Droites de régression à fortes pressions (Pm > 5 bar) et intervalles de confiance.

Même si les incertitudes sur les valeurs estimées sont grandes, elles n'ont qu'un faible impact sur la régression linéaire. En effet, si l'incertitude sur k_∞ est grande, c'est essentiellement dû aux fortes valeurs de k mesurées. Pour diminuer cet intervalle

d'incertitude, il faut mesurer des perméabilités à des plus fortes pressions et donc mesurer des k plus proches de k_∞. Les mesures en haute pression sont importantes pour déterminer avec précision les paramètres de Klinkenberg.

D'autre part, les incertitudes sur b_k sont importantes à cause de sa grande dépendance avec k_∞. Alors que si la pente ($\mathbf{b_k * k_\infty}$) est considérée, l'intervalle d'incertitude n'est que de +/- 3%. Cette **pente** est donc **plus fiable à estimer** en complément du paramètre k_∞ que le paramètre b_k.

Résumé :

- L'essai de perméation mis en place permet de mesurer des faibles perméabilités au gaz en suivant en continu une concentration d'hélium représentative du gaz traversant l'échantillon. L'hélium est dilué dans un débit constant d'azote.

- L'ensemble des contraintes a été pris en compte lors des essais pour limiter au maximum les incertitudes liées la saturation du milieu ou celles dépendant des appareils de mesure.

- Les premiers résultats montrent que l'évolution de la perméabilité apparente avec la pression a un comportement différent que l'on soit à faible pression ou à forte pression. A faible pression, on observe un couplage entre le processus de diffusion et de perméation. A forte pression, on observe une droite de Klinkenberg représentative du glissement du gaz dans les pores de petites tailles. Les incertitudes sur la perméabilité intrinsèque et le paramètre de Klinkenberg peuvent être grandes pour un effet Klinkenberg important. On peut minimiser ces incertitudes en prenant comme paramètre de Klinkenberg non pas b_k mais le produit b_k k_∞.

L'annexe C associée à ces essais regroupe les informations suivantes:

Listes des appareils utilisés
Photos détaillées du dispositif
Montage de la cellule triaxiale
Prise en compte de la sécurité hydrogène

Troisième Partie :

Modélisation

Introduction

Cette troisième partie intègre l'ensemble des résultats obtenus sur les essais présentés précédemment. La finalité est d'en tirer les informations nécessaires à la compréhension des phénomènes de transfert d'hydrogène dans des argiles fortement saturées en eau et nécessaires à la modélisation de ces mêmes phénomènes de transfert.

Le chapitre 7 regroupe les essais relatifs à la compréhension du milieu poreux et notamment de son réseau de pores : la taille des pores et leur connectivité. Afin de répondre à ces interrogations, des tests de porosimétrie mercure ont été effectués pour mieux cerner les réseaux de pore des argilites. La connectivité des argilites est un élément clé pour comprendre les réseaux de pores accessibles aux gaz de corrosion lorsque ceux-ci montent en pression. Il est difficile d'obtenir une information certaine sur cette connectivité c'est pourquoi un réseau modèle de type XDQ, en reprenant et en couplant certains données expérimentales, a été simulé. Les résultats et les implications de ce modèle de réseaux de pore sont présentés dans ce chapitre.

Le chapitre 6 a présenté le protocole expérimental de tests de perméation et de diffusion d'hydrogène et d'hélium à travers les argilites. Les premiers résultats sur des échantillons secs d'argilites ont montré la nécessité de prendre en compte des phénomènes physiques comme l'effet Knudsen ou l'effet Klinkenberg. Le Chapitre 8 détaille le modèle utilisé pour la compréhension des tests réalisés à l'hélium. Ce modèle est tiré du Dusty Gas Model (DGM) déjà décrit au chapitre 2. Il est confronté aux données expérimentales obtenues sur des échantillons secs. Ces premiers résultats permettront d'illustrer l'intérêt de prendre en compte certaines interactions notamment vis-à-vis de l'utilisation d'hélium pour caractériser le transfert d'hydrogène à travers les argilites.

Le chapitre 9 regroupe l'ensemble des paramètres de transfert obtenus sur les échantillons d'argilites proches de la saturation. La pertinence de ces paramètres est tout d'abord présentée. Ensuite, l'évolution des paramètres de transfert avec la saturation est étudiée vis-à-vis de relations pré-établies. En connaissant l'évolution de ses paramètres avec la saturation, un scénario de montée en pression au sein des alvéoles de stockage est simulé.

7 Structure poreuse des argilites

Bien comprendre la structure du milieu poreux est important. En effet, les propriétés de transfert (effet Klinkenberg, perméabilité) et la création de chemins accessibles au gaz lors de la désaturation des argilites sont étroitement liées aux tailles des pores du réseau et à leur connectivité. Afin d'identifier cette structure qui contrôle, au final, le transfert de gaz, nous avons réalisé les isothermes de sorption présentées au chapitre 5 mais aussi des tests complémentaires comme la porosimétrie mercure. C'est le sujet de la première partie de ce chapitre. Nous exploitons, par la suite, ces résultats par rapport à la théorie de la percolation dans des réseaux de capillaires. A partir d'un modèle existant capable d'intégrer les résultats de porosimétrie mercure nous avons établi des réseaux de capillaires cylindriques. Nous avons pu choisir un réseau modèle représentatif des argilites.

VII.1. Méthodes complémentaires de caractérisation de la structure du milieux poreux : la porosimétrie mercure

L'étude des isothermes de sorption ne suffit pas à comprendre à elle seule la structure du milieu poreux. Nous avons donc réalisé des porosimétries mercure sur des échantillons du Callovo-Oxfordien.

VII.1.a. Principe de l'essai de porosimétrie mercure

La porosimétrie mercure est une technique utilisée depuis longtemps pour caractériser la porosité de certains matériaux. Elle consiste à mettre l'échantillon dans un appareil (Autopore III 9420, Micromeritics Instrument, Norcross, GA, USA) en contact direct avec du mercure et le soumettre à une augmentation de pression de mercure par paliers successifs.

L'échantillon est séché à 70°C pendant une semaine pour s'assurer qu'avant l'essai les réseaux de pores des argilites ne soient plus remplis d'eau. Le mercure va donc pénétrer dans un espace complément vide et la pression capillaire va se confondre avec la pression de mercure imposée. Dans un capillaire très fin, l'équilibre entre le phase mouillante et la phase non mouillante séparées par une interface de type sphérique implique une relation directe entre la différence de pression entre les deux phases et le rayon de courbure de cette interface.

L'équation de Laplace décrite au chapitre 2 montre que l'équilibre se déplacera vers des pores de plus en plus petits à mesure que la pression augmente. Un conductimètre mesure, entre deux intervalles de pression, le volume de mercure qui s'est introduit dans l'espace poreux. Ce volume correspond à une porosité rendue accessible par les pressions plus importantes. Elle sera associée, par la loi de Laplace, à des diamètres de pores représentatifs de ce volume poral.

La compressibilité du mercure aux fortes pressions ainsi que le choix du temps laissé au mercure pour pénétrer l'échantillon entre chaque palier de pression sont des facteurs d'erreurs lors d'essais de porosimétrie mercure (Rootare, 1970).

Le matériau étant hygroscopique, il faut atteindre de fortes pressions pour pénétrer l'échantillon. Lorsque la pression augmente, l'échantillon se contracte et son volume se réduit. Ceci se traduit par une augmentation de volume intrus sur la courbe d'intrusion au mercure, alors que le mercure n'occupe que l'espace laissé par la compaction de l'échantillon. Ce phénomène s'observe donc dans la première partie de la courbe d'intrusion au mercure. Il se confond avec l'intrusion du mercure en surface dans les premiers macro-pores accessibles. Si ce phénomène est marqué alors le réseau des pores se contractera par compaction. Les diamètres des pores seront donc sous estimés. Les travaux de *Scherer et al.* (1995) et de *Biloe et Mauran* (2003) mentionnent ces effets mais seulement pour des matériaux à très haute porosité et assez fragiles (aérogels, charbon actif). Or *deWith et Glass* (1997) montrent, en comparant des analyses d'images et des porosimétries mercure, que cette déformation est négligeable pour des matériaux ayant des modules d'élasticité supérieurs à 2 GPa. Comme cette valeur est de l'ordre de grandeur de celle des argillites du Callovo-Oxfordien (module d'élasticité supérieur à 5 GPa) nous pouvons supposer que les déformations seront négligeables.

En ce qui concerne les grandeurs physiques utilisées pour l'interprétation des résultats, il ne faut pas oublier que la tension de surface dépend de la température (variation de 0,21 mN/m/°C) et de la pureté du mercure ; d'autre part les incertitudes sur δ (la littérature donne différentes valeurs entre 130° et 140°) peuvent induire des erreurs de l'ordre de 5% sur $\cos(\delta)$ qui se répercutent directement sur les estimations des rayons de pore.

Mais l'une des principales erreurs commises est au niveau de l'interprétation des données via le modèle de réseau poreux que l'on considère (*Diamond,* 2000). En effet, celui-ci est assimilé à un ensemble de pores cylindriques de tailles différentes non connectés entre eux. Il y a donc deux grandes approximations : la **géométrie des pores** est **simpliste** et **l'inter-connectivité n'est pas prise en compte**. Lors de l'interprétation des données une attention particulière devra être faite à l'encontre de ces deux paramètres.

VII.1.b. Résultats des porosimétries mercure

Les profils d'intrusion (Figure 37) représentent le volume total de mercure intrus dans le milieu poreux avec l'augmentation de pression (et donc avec la diminution des diamètres de pores atteints). Ce volume est la somme des incréments de volume à chaque palier (volume intrus entre chaque palier).

Les profils d'intrusion montrent d'une part la montée en pression du mercure qui entre dans des pores de plus en plus petits, et d'autre part la sortie du mercure lorsque la pression

chute. Durant cette période d'extrusion, du mercure reste piégé au niveau de gros pores appelés « pores bouteilles ». Comme pour chaque échantillon la porosité est différente (porosité variant de 13,3% à 14,84%), les volumes intrus ont été normalisés pour comparaison.

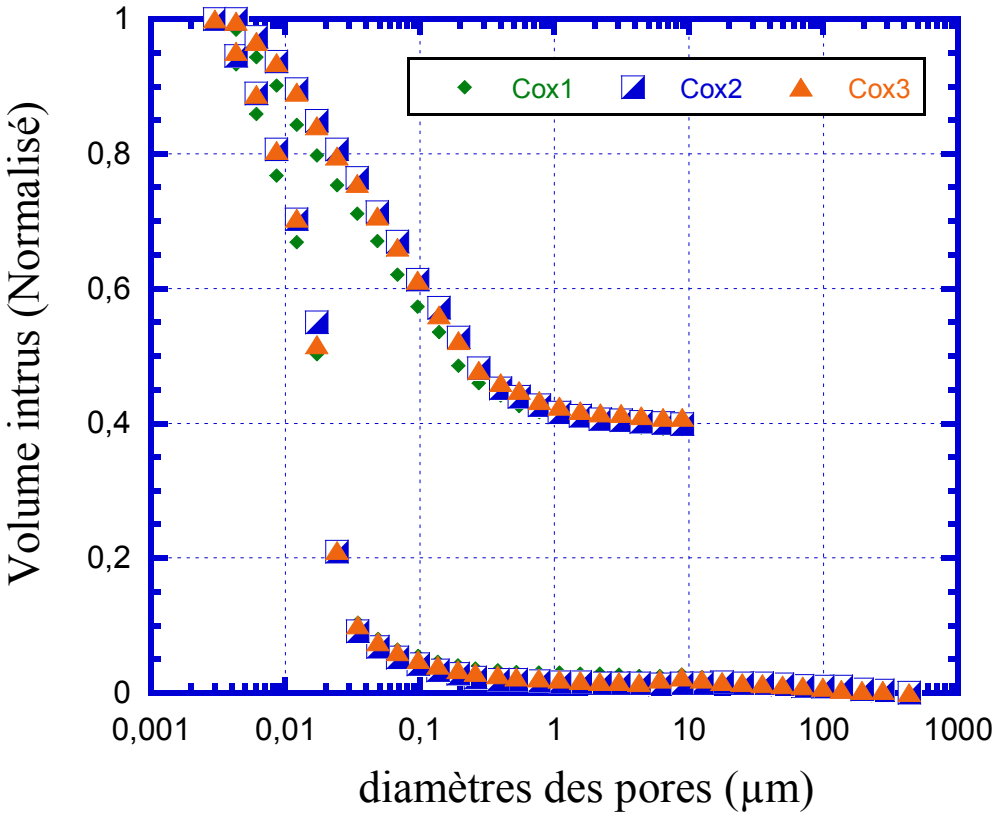


Figure 37 : Courbes d'intrusion de mercure normalisées.

Chaque palier de pression correspond à un diamètre de pore atteint. Entre deux pressions le volume intrus est imputable à une gamme de diamètres entre les diamètres atteints par la pression inférieure et la pression supérieure. On fait donc correspondre ce volume intrus entre deux mesures à un diamètre moyen, moyenne des diamètres entre deux points de mesures. Pour être le plus précis possible il faudrait appliquer des paliers de pressions les plus rapprochés possibles, spécialement là où les volumes intrus sont importants.

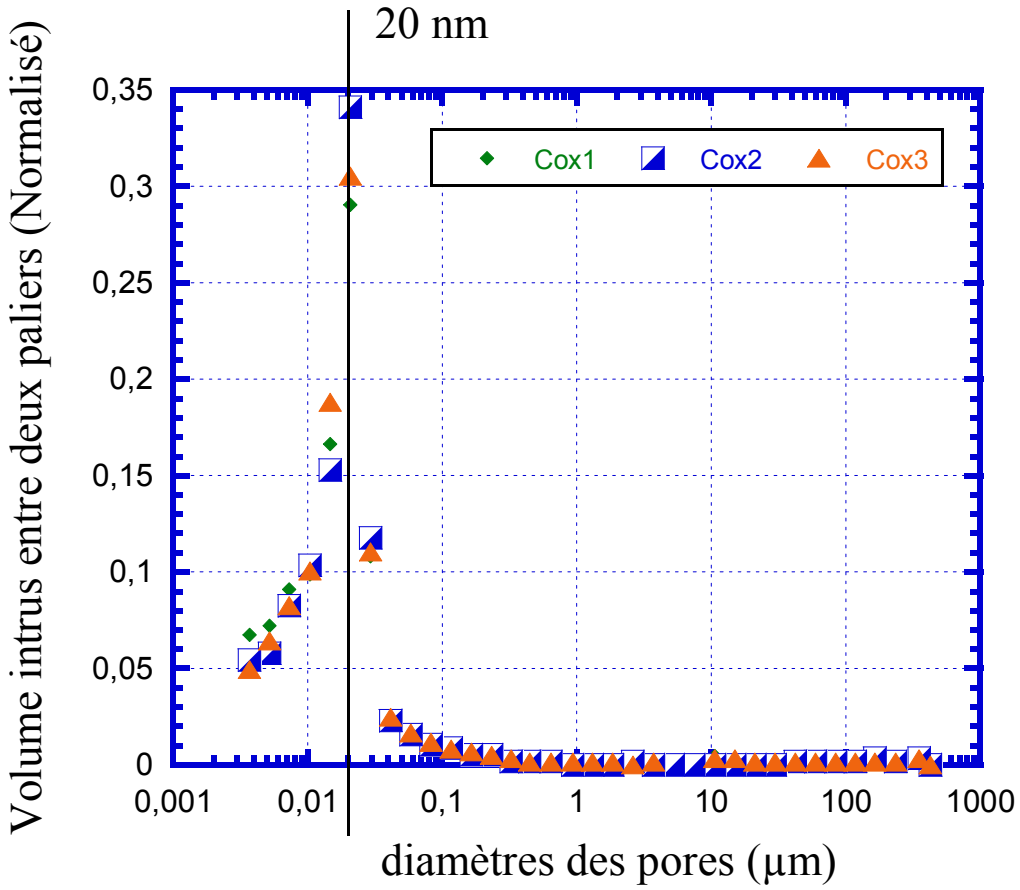


Figure 38 : Répartition des tailles de pores dans les argilites de Bure.

Les courbes caractéristiques (Figure 37, Figure 38) pour chaque échantillon d'argilite sont très proches entre elles. La Figure 37 montre que l'échantillon Cox1 a des diamètres de pores un peu plus faibles que les deux autres mais cela reste négligeable au vu de la Figure 38. L'argile fait apparaître un diamètre de percolation de 20 nm. Mais rien n'indique que les pores de la matrice argileuse soient effectivement tous de l'ordre de 20 nm. Des travaux complémentaires répondront à cette interrogation.

L'échantillon Cox3 a une porosité moyenne et des tailles de pores représentatif des mesures réalisées. C'est pourquoi les résultats de porosimétrie mercure pour l'échantillon Cox3 ont été utilisés pour la comparaison avec les isothermes de sorption et pour l'utilisation du modèle XDQ (section en fin de chapitre).

On peut noter (Figure 37) que le mercure pénètre très peu l'échantillon en surface ce qui indique que la compression de l'échantillon (si elle a eu lieu) est négligeable. Par contre, rien ne prouve que le pic à 20 nm (Figure 38) n'est pas dû à l'ouverture de la porosité piégée par fissuration, l'échantillon ne supportant plus les pressions qui lui sont exercées (12 MPa sont exercés lors que le diamètre des pores atteints est de 0,1 µm).

VII.1.c. Les argilites face à une montée en pression du gaz

La porosimétrie mercure donne des données brutes quant à l'intrusion d'un gaz dans les argilites. En effet l'hydrogène suivra les mêmes voies que le mercure lorsqu'il pénètrera le réseau poreux. Même si les argilites ont une inter-connectivité complexe, la **porosimétrie**

mercure montre l'espace accessible à un gaz selon la pression capillaire qu'il exerce. Pour faire le lien entre l'intrusion du mercure et la possible intrusion de l'hydrogène, la formule suivante est utilisée :

$$P_c = P_{mercure} \cdot \frac{\cos(\delta_{eau}) \cdot \sigma_{eau}}{\cos(\delta_{mercure}) \cdot \sigma_{mercure}} \quad (88)$$

L'angle de contact δ pour l'interface hydrogène/eau est de 0° (gaz non mouillant) alors que la tension superficielle est égale à 0,073 N/m.

La Figure 39 déduit des porosimétries mercure la pression capillaire nécessaire pour désaturer les argilites. Ces résultats montrent que pour une pression de gaz de 90 bar (9 MPa) (soit P_c = 40 bar (4 MPa) pour P_l= 50 bar (5 MPa), pression correspondant à une profondeur de 500 m) la désaturation est de 7%. Cependant il est impossible de conclure si ces 7 % correspondent à des chemins de fuite pour le gaz ou à des pores accessibles au mercure en surface de l'échantillon. Cette désaturation est inférieure à 3% pour des pressions de gaz de 60 bar (6 MPa).

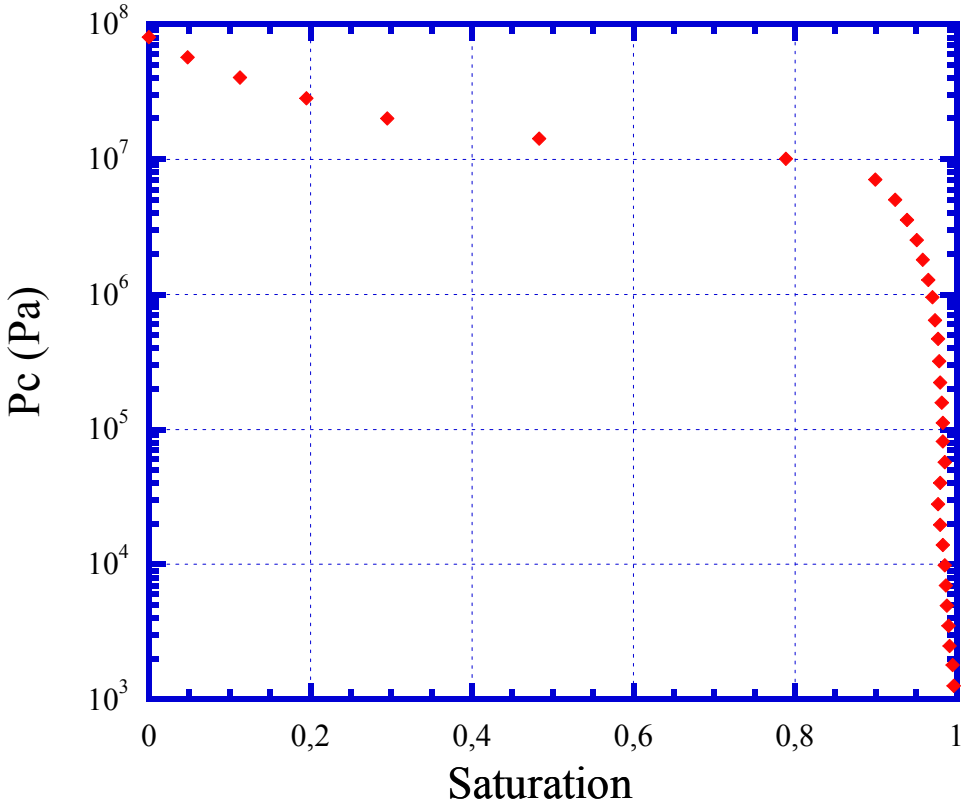


Figure 39 : Désaturation progressive des argilites selon la pression capillaire exercée.

VII.1.d. Note concernant les échantillons secs utilisés pendant ces essais de caractérisation

L'ensemble de ces expériences est mené sur des échantillons ayant été séchés à 70°C pendant une semaine dans un dessiccateur contenant du silicagel. Le fait de les soumettre à de telles succions peut affecter la structure des argilites. En effet, une partie de l'eau des argilites est liée dans la structure des feuillets, l' « eau structurelle », une partie est adsorbée à la surface des pores, et une dernière partie est retenue par les effets capillaires. Pour au mieux caractériser les argilites l'eau adsorbée et l'eau retenue par capillarité doivent être chassées

hors du milieu poreux. Or pour des succions importantes, l'eau structurelle peut se désolidariser des feuillets. Ceci conduira à un changement de la taille des pores dû au resserrement, voire à la microfissuration des argilites.

Concernant la microfissuration des argiles, les essais en perméation au gaz réalisés sur des échantillons secs donnent des paramètres de transfert similaires d'un échantillon à un autre. Si microfissuration il y avait, alors on aurait des paramètres différents entre les différents échantillons à cause de la perte d'homogénéité du système. D'autre part, les perméabilités intrinsèques mesurées (k_∞ = 5,2 10^{-20} m^2 page 123) sont de l'ordre de grandeur des perméabilités à l'eau mesurées par *Escoffier* (2002). Des essais en fissuration (*Davy et al.*, 2007) montrent que la moindre fissuration (visible) donne des perméabilités de l'ordre de 10^{-14} m^2. La microfissuration des argiles est donc peu probable lors de la préparation des échantillons secs.

La déformation du squelette des argilites reste une hypothèse plausible. Cette déformation, si elle a lieu, mettrait en doute l'application des expériences réalisées avec des échantillons secs à la compréhension du transfert de gaz dans les argilites proches de la saturation. Cependant, ceci ne remet pas en cause les comparaisons faites dans ce chapitre tant qu'elles concernent le même milieu poreux (argilites séchées à 70°C).

Entre un échantillon séché à 70°C et à 120°C une variation de 1% en masse est observée qui peut être imputable à de l'eau constitutive.

VII.2. Comprendre le milieu poreux – Couplage Isotherme de sorption et Porosimétrie au mercure

Afin de mieux comprendre en quoi la porosimétrie mercure et les isothermes de sorption apportent des informations différentes sur le réseau de pore des argilites du Callovo-Oxfordien il est important de revenir sur les phénomènes observés et leur interprétation.

VII.2.a. Condensation capillaire et adsorption

Lorsque l'échantillon prend de la masse en eau avec l'augmentation d'humidité relative (HR), deux phénomènes agissent en même temps : l'adsorption et la condensation capillaire.

La **condensation capillaire** est le phénomène aidant à la **compréhension des isothermes de sorption pour les fortes HR**. Ce phénomène traduit l'équilibre des potentiels thermodynamiques dans la phase gazeuse et la phase liquide. La relation entre pression capillaire et HR (loi de Kelvin) a été précédemment donnée (équation (38) page 53). Si le diamètre de pore est trop petit pour respecter cet équilibre alors l'humidité se condense pour former une phase liquide. C'est ce que l'on observe lors de la prise de masse de l'échantillon alors que l'HR augmente. On déplace l'équilibre capillaire dans des pores de plus en gros jusqu'à saturation de l'échantillon.

Cependant la condensation capillaire n'est pas le seul phénomène impliqué dans la prise en eau des échantillons. En effet, les isothermes de sorption sont souvent interprétées avec des modèles, tels que le BET ou le modèle de Langmuir, pour en déduire des surfaces spécifique du milieu poreux. Car en réalité, dans les pores de petites tailles, l'eau est adsorbée

en surface sur un ensemble de couches (mono puis multi-couches). L'adsorption fait intervenir des forces moléculaires qui retiennent l'eau en surface, les différents modèles existants les prennent en compte pour relier le taux de sorption et l'activité de l'eau avec la surface spécifique du milieu poreux. Cependant l'épaisseur des couches adsorbées est de l'ordre de 10 Å. Or plus l'HR augmente, plus la pression capillaire diminue et permet à l'eau d'envahir des pores de plus grandes tailles. Il viendra donc un moment où le phénomène de condensation capillaire dominera l'adsorption en surface comme illustré en Figure 40. C'est le cas pour des HR entre 50 et 100% (*Gertis and Werner*, 1976), 50% d'HR correspondant à des diamètres de pore de 3 nm Ce qui correspond exactement aux HR qui nous intéressent et où nous allons réaliser des comparaisons avec les porosimétries mercures.

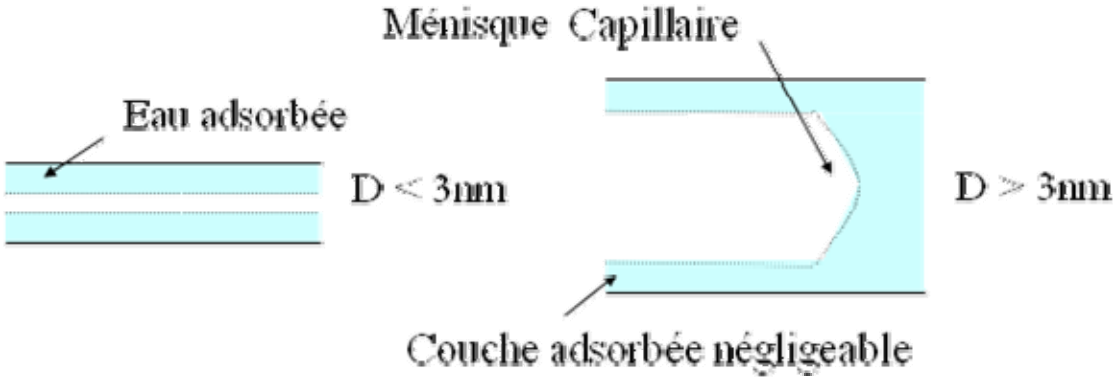


Figure 40 : Schéma simplifié des phénomènes de sorption d'eau sur un capillaire cylindrique.

VII.2.b. Comparaison entre isotherme de sorption et porosimétrie au mercure

La saturation sur la totalité de l'espace poral est déduite de la saturation au mercure sachant qu'on considère qu'elle ne représente que 75% (ANDRA, 2005) de la totalité de la porosité totale:

$$S_l \cdot \varepsilon = \theta_l = (0{,}25 + 0{,}75 \cdot (1 - S_{mercure})) \cdot \frac{\varepsilon_{mercure}}{0{,}75} \qquad (89)$$

La pression capillaire est reliée aux HR par la loi de Kelvin. La comparaison se trouve en Figure 41.

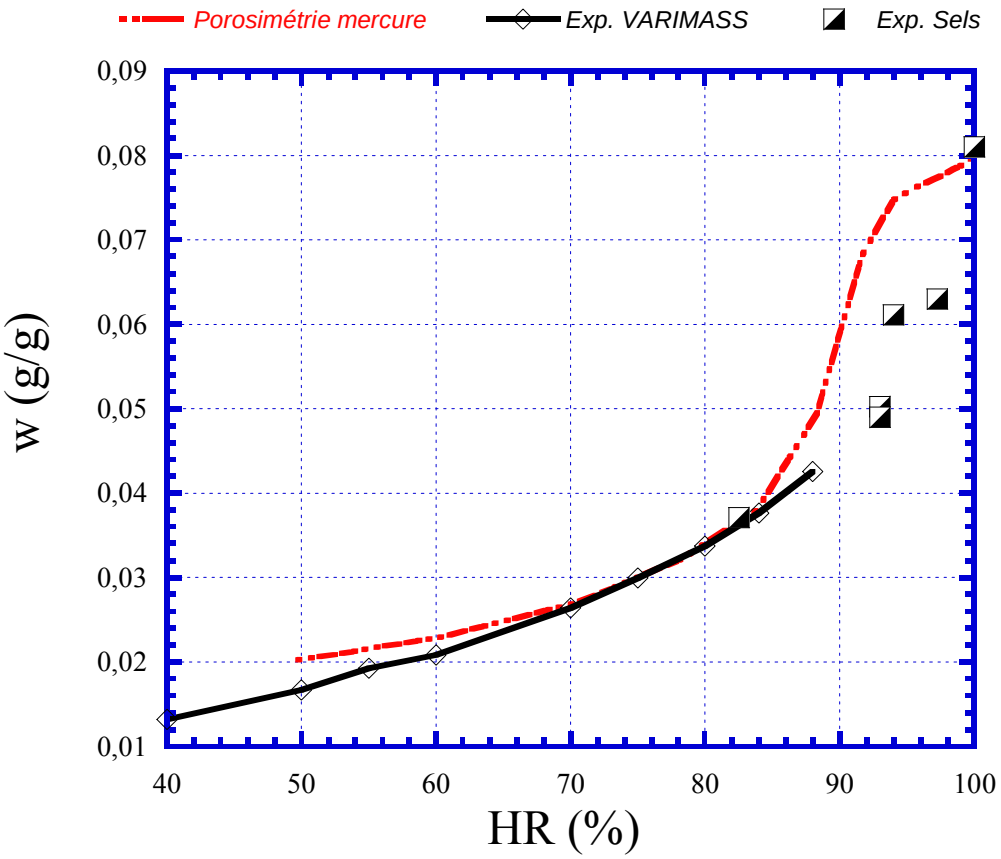


Figure 41 : Comparaison entre différentes méthodes d'estimation de l'espace poral.

L'isotherme de sorption indique dans sa globalité que la taille de pore pour laquelle il y a condensation capillaire est plus grande que celle équivalente en porosimétrie mercure (pression capillaire nécessaire plus faible). **Cette différence** est flagrante au niveau de la percolation qui est d'une part moins prononcée pour les isothermes de sorption et est décalée par rapport à celle de la porosimétrie mercure. Même si à première vue les variations sont de quelque pourcents en humidité relative, ceci **représente près d'un ordre de grandeur en taille de pores**.

Cependant, comme la comparaison n'est pas directe, des sources d'erreurs dans l'interprétation ont pu s'introduire conduisant au décalage des courbes observé en Figure 41. Des tests de sensibilité ont été effectués sur les courbes de porosimétrie mercure sur les paramètres mal définis comme l'angle de contact ou la tension superficielle. La courbe rouge avait effectivement tendance à se décaler sur sa droite mais les variations sont vraiment trop faibles pour expliquer un tel écart. Néanmoins il reste des incertitudes sur le fait que les lois utilisées pour la comparaison sont valables pour des pores cylindriques et ne tiennent pas compte des facteurs de forme des pores. La forme non cylindrique des pores pourrait modifier ces lois de telle sorte que la comparaison directe que nous avons faite n'est pas réaliste.

Nous proposons d'expliquer le décalage entre ces deux courbes par l'étude du phénomène d'évapo-condensation.

VII.2.c. Phénomènes d'évapo-condensation et conséquences sur le couplage entre isotherme de sorption en eau et porosimétrie au mercure

Pour des humidités relatives supérieures à 50%, hormis la couche adsorbée, l'eau est présente dans un solide poreux sous forme d'îlots liquides qui sont préférentiellement retenus par capillarité aux constrictions entre les pores. Ces îlots liquides ne constituent pourtant pas un obstacle au transfert de vapeur d'eau grâce au mécanisme de l'évapo-condensation (*Peczalski et Laurent*, 2000) illustré en Figure 42.

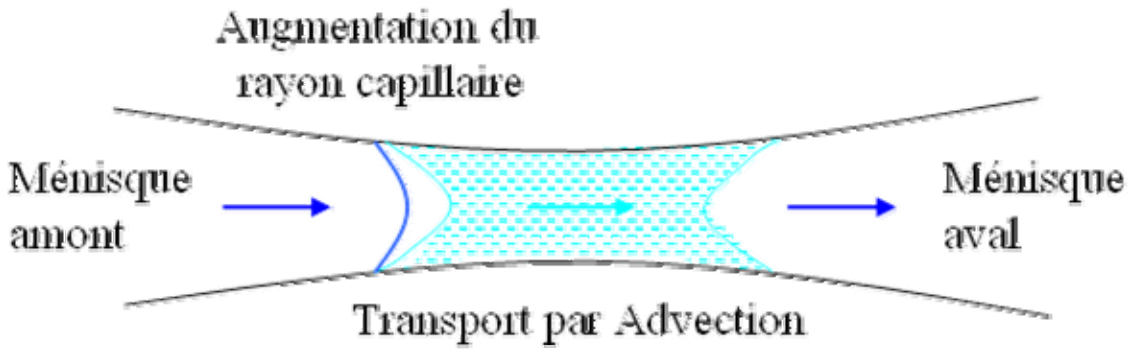


Figure 42 : Evapo-condensation.

La Figure 42 montre deux pores connectés par un capillaire fin. Lors de l'imbibition l'eau se condense dans les pores de petites tailles, ce qui a tendance à stopper le transfert de vapeur d'eau à travers les pores du média. Dans le cas où la connexion entre deux pores est remplie d'eau, un déséquilibre se produit entre les pores amont et aval.

Une montée d'HR dans le pore amont se traduit par une condensation au niveau du ménisque amont du capillaire. Cette condensation augmente le rayon de courbure. Conformément à la loi de Laplace, la pression capillaire augmente. Pour une pression de gaz constante, la pression du liquide augmente. Cette variation de pression entre l'amont et l'aval induit une convection du liquide vers le pore non connecté. L'eau ainsi transportée se condense au niveau du ménisque aval jusqu'à un état d'équilibre pour lequel les pressions capillaires se stabilisent. C'est-à-dire pour lequel les deux volumes poraux se trouvent dans les mêmes états d'HR.

Dans un réseau de pores, il existe des pores de grandes tailles accessibles seulement par des pores de plus petites tailles. Ce sont les **pores piégés**. Lors d'une intrusion au mercure, celui-ci rentre dans l'espace poral des pores piégés seulement lorsque la pression de mercure vainc les forces capillaires des pores plus petits qui les entourent. Lors d'une isotherme de sorption, l'eau peut se condenser dans les pores piégés sans que les pores plus petits qui l'entourent ne jouent un rôle de barrière capillaire. C'est le phénomène d'évapo-condensation. Cette réaction différente des pores piégés à la porosimétrie mercure et aux isothermes de sorption est résumée en Figure 43.

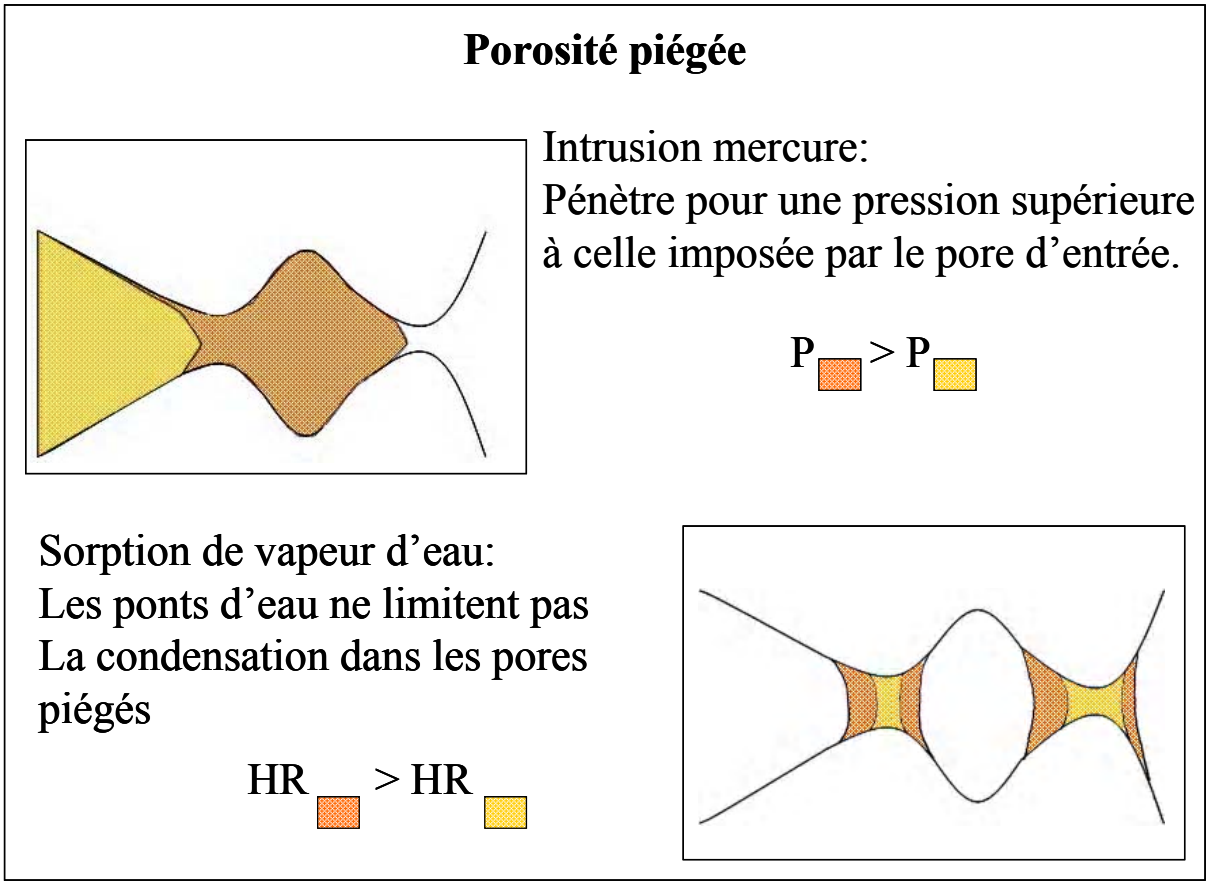


Figure 43 : La porosité piégée lors de l'intrusion mercure et lors de la sorption en eau.

Contrairement à la porosimétrie mercure, la porosité piégée n'est pas « déconnectée » avec les pressions capillaires exercées par l'HR conformément au phénomène d'évapo-condensation. Ceci n'est valable que pour le phénomène de sorption et non celui de désorption. **L'analyse des isothermes de sorption**, à l'aide les lois de Kelvin et Laplace, **donne une information sur la taille réelle des pores** (piégés ou non) alors que **la porosimétrie mercure donnera des informations sur leur connectivité** ce qui explique la différence entre les deux résultats comme le soulignent *Gaboriau et Saada* (2000) sur des argiles similaires.

VII.2.d. Modèles Conceptuels de porosité pour les argillites

La Figure 44 montre le modèle conceptuel, proposé par ANDRA (2005), d'organisation de la porosité et des minéraux déduit des résultats d'intrusion mercure, d'adsorption azote et d'observation au MEB.

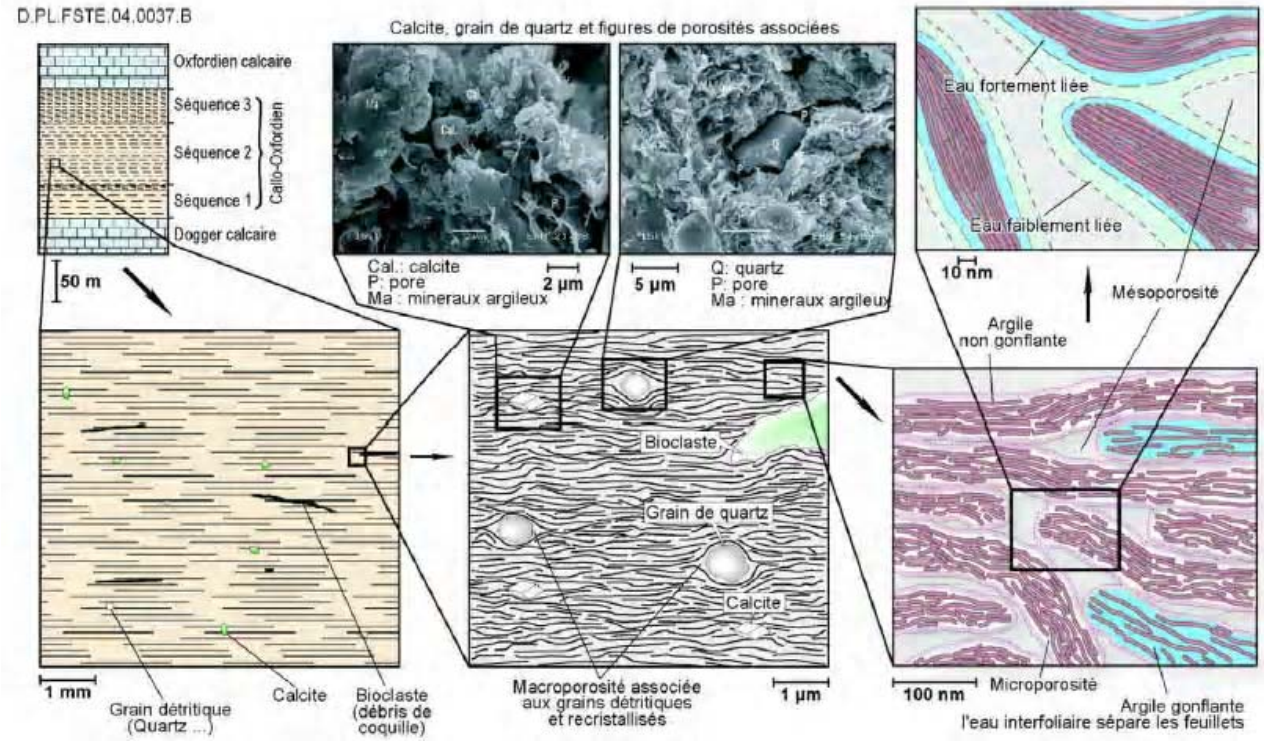


Figure 44 : Modèle conceptuel pour les argilites de Bure.

Sur la droite de la Figure 44, on se rend compte que le milieu poreux en général est composé de pores nanométriques, certains sont assez gros mais ne sont connectés entre eux que par d'autres de plus petite taille. L'existence de porosité piégée est la clé de la compréhension de l'intrusion mercure. Des **pores de grandes tailles** (ici 100 nm) sont **entourés de pores de petites tailles** (10-20 nm). Le mercure ne les pénètre que lorsqu'il a vaincu les forces capillaires des pores qui les entourent et ceci pour des pressions très élevées qui ne sont pas du tout représentatives des diamètres de pores intrus. D'où un seuil de percolation observé à 20 nm, seuil pour lequel le mercure a accès à un large éventail de pores de différentes tailles (> 20 nm). Cette porosité, même piégée, est néanmoins visible sur les isothermes de sorption car elles ne tiennent pas compte des restrictions de connexion (du fait de l'évapo-condensation) entre les pores d'où le décalage observé Figure 41.

VII.2.e. Conséquences sur les essais en perméation/diffusion sur des échantillons insaturés - un échantillon soumis à une HR donnée

Le protocole expérimental choisi pour le conditionnement des échantillons consiste à mettre directement les échantillons découpés des carottes d'argilites dans un dessiccateur à une HR donnée (93%, 97% ou 100% - voir annexe B-1 et B-2). L'état initial de saturation n'est pas le même pour chaque échantillon. Il est donc difficile de reproduire le même état hydrique entre les échantillons une fois leur masse d'équilibre atteinte à une HR donnée. Les chemins accessibles au transfert de gaz pourraient a priori varier d'un échantillon à l'autre.

D'autre part, lors de la création d'une bulle de gaz dans un centre de stockage de déchets radioactifs, la phase gazeuse désature une argilite initialement saturée. Les chemins de transfert de gaz peuvent a priori être différents à une pression capillaire donnée que l'on parte initialement d'un échantillon saturé ou d'un échantillon partiellement saturé.

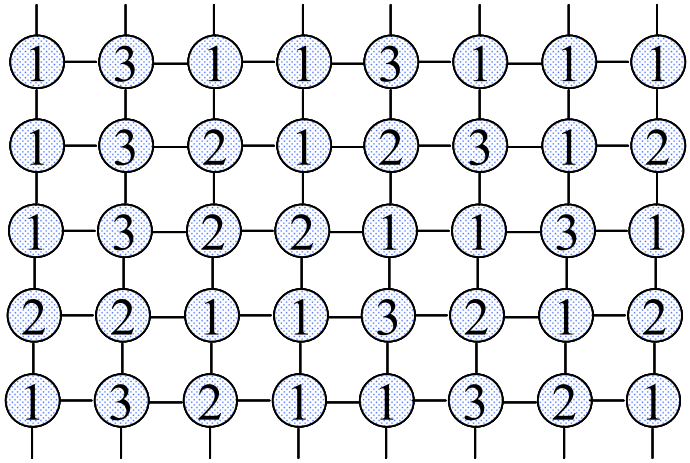
Prenons l'exemple d'un réseau de pores ayant des rayons plus ou moins gros (taille allant de 1 pour les plus faibles à 3 pour les plus grands) connectés entre eux selon une grille bidimensionnelle. On suppose que le milieu est en contact avec l'HR donnée en haut et en bas du réseau. La Figure 45 illustre la création de réseaux connectés de gaz dans l'échantillon mis à différentes HR qu'on parte d'un état sec ou saturé.

Deux réseaux identiques, mais qui ont initialement une teneur en eau différente, n'auront pas la même saturation en eau à l'équilibre avec une HR à cause des pores piégés. Lorsque le réseau est initialement saturé en eau, les pores piégés le sont aussi. Pour un réseau initialement sec ces pores piégés sont vides d'eau. C'est une hypothèse classique pour expliquer la différence entre une isotherme de sorption et de désorption. Cependant il est intéressant de noter que quelle que soit la quantité de pores piégés, comme ils ne contribuent pas au transfert de gaz, les chemins de migration du gaz traversant l'échantillon sont les même à une HR donnée. **Quel que soit l'état de saturation initiale** on aura **accès aux mêmes réseaux de pores pour le transfert de gaz** que l'on soit sur une courbe de désorption ou de sorption. Dans le cas de perméation à l'eau, l'effet des pores piégés est très important puisqu'ils freinent le transfert d'eau d'autant plus que les pores de grandes tailles sont les plus perméables.

Par rapport aux argilites du Callovo-Oxfordien, les pores de petites tailles (20-30 nm) seront complètement saturés à des HR supérieures à 93%. Les chemins accessibles au transfert de gaz ne seront alors constitués que de pores de tailles supérieures connectés entre eux. Or, les isothermes de sorption et la porosimétrie mercure ont mis en avant des pores piégés. Ceux-ci ne devraient pas a priori participer au transfert de gaz à travers les échantillons. Mais si une partie de ces pores piégés était en réalité connectés alors il y aura transfert de gaz.

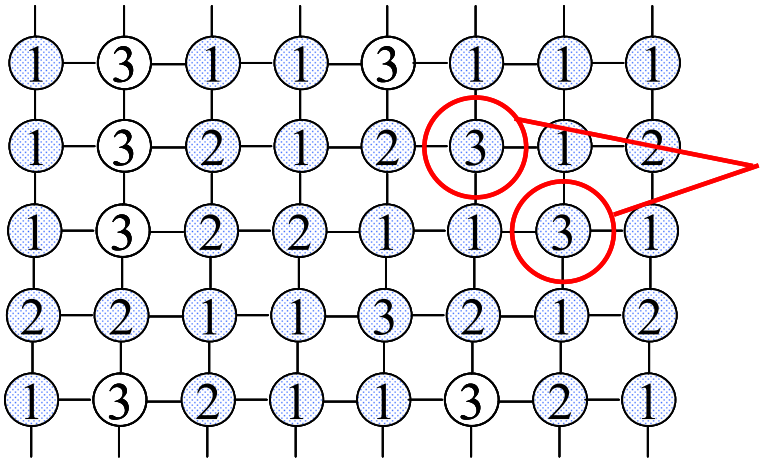
Ici, seuls les processus physiques, qui sont la condensation capillaire (loi de Kelvin), et l'evapo-condensation, sont pris en compte. Un troisième processus pourrait être pris en compte. C'est la métastabilité de l'eau. Ce phénomène traduit le fait qu'à l'équilibre thermodynamique la pression capillaire est, pour une même interface, supérieure en désorption qu'en sorption. Il aurait pour conséquence des réseaux de gaz moins importants à une HR donnée dans une phase de désorption que dans une phase de sorption. Ce phénomène est négligé pour l'azote que ce soit pour expliquer les hystérésis dans les isothermes à l'azote (*Ramirez et Sierra*, 2006) ou pour appliquer la méthode BJH à la porosité azote (*Barrett et al.*, 1951). Le manque d'information prouvant son existence pour l'eau nous pousse à la négliger.

HR initiale = 100% > classe 3



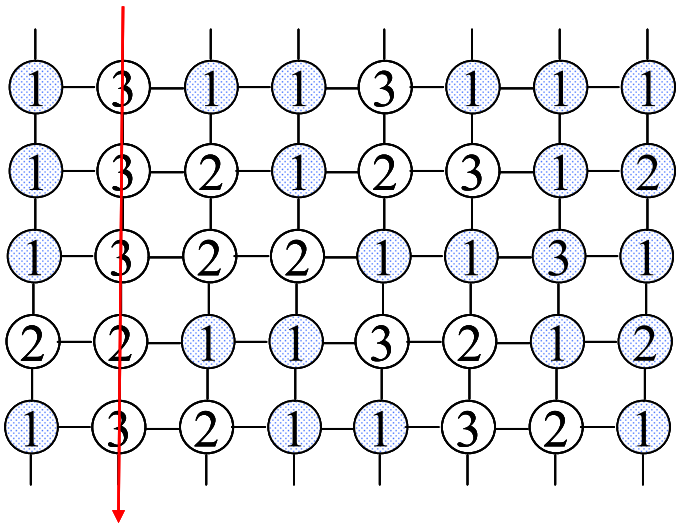
Échantillon initialement saturé en eau

classe 2 < HR < classe 3



Les pores de gros rayon ne se désaturent pas si ils ne sont pas en contact avec l'HR

classe 1 < HR < classe 2



Création d'un chemin pour le gaz dès que le plus petit des pores sur le chemin est désaturé

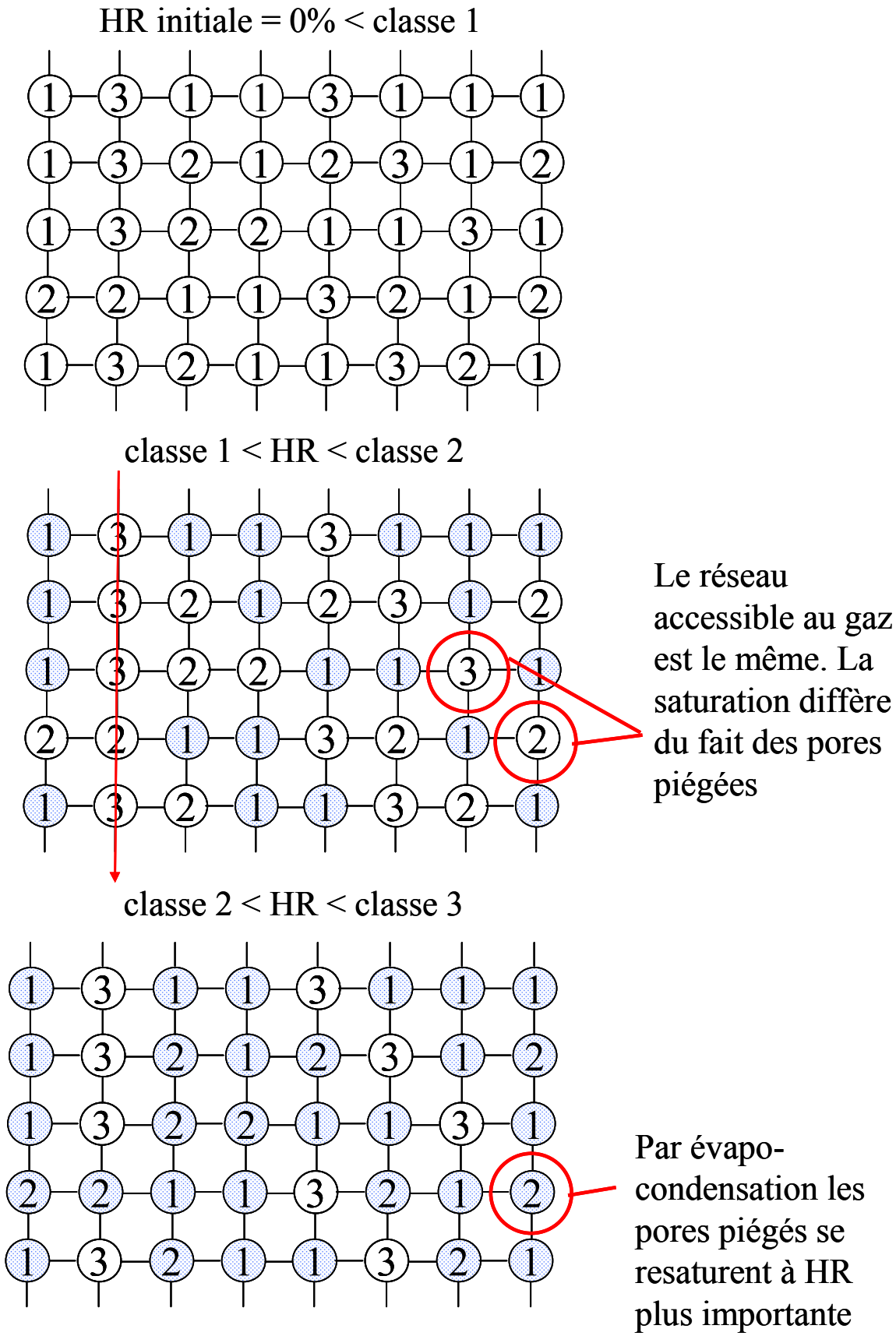


Figure 45 : Réseau de pores soumis à une désaturation ou à une saturation et création de chemin de transfert pour le gaz.

VII.2.f. Transport d'eau lors des isothermes de sorption

Nous avons établi une loi de type diffusif pour décrire la cinétique de prise de masse de l'échantillon (équation (64) page 102). Nous avons introduit alors un coefficient de diffusion hydrique représentatif des phénomènes de transport de l'eau dans le milieu poreux. Il existe trois phénomènes :

- En changeant localement l'équilibre de pression capillaire (changement d'HR par exemple), un gradient de pression d'eau apparaît et fait migrer l'eau par **convection de la phase liquide**.
- En changeant l'HR localement on crée dans la phase gazeuse un gradient de concentration en vapeur d'eau (puisque l'HR correspond à une concentration en vapeur d'eau dans la phase gazeuse). Un **flux de diffusion de la vapeur d'eau** existe donc.
- Le flux diffusif de la vapeur d'eau change localement la densité du gaz pouvant entraîner un flux de perméation venant contrebalancer le flux diffusif. La **vapeur d'eau** peut alors migrer par **convection dans la phase gazeuse**.

D'autre part, le gonflement des argilites affecte la cinétique de prise de masse des échantillons. La quantité d'eau dans les échantillons peut faire gonfler les feuillets et augmenter ainsi la porosité. Il est possible d'intégrer de façon simple cet effet (*Olchitzky*, 2002) si ce phénomène est caractérisé. Néanmoins les échantillons utilisés sont des cylindres fins et dont le gonflement est difficilement quantifiable. En effet, dans notre cas, la variation des dimensions induites par le gonflement est de l'ordre de grandeur des erreurs de mesures effectuées au pied à coulisse.

La perméation de la phase gazeuse est généralement négligée car la viscosité du gaz est très faible par rapport à l'eau. Le moindre gradient de pression se trouve alors vite dissipé dans la matrice poreuse et n'influe pas sur la migration d'eau lors des isothermes de sorption ou de désorption. Les travaux de *Mainguy* (1999) montrent, à partir d'un modèle complet de migration d'eau dans la phase liquide et gazeuse, que pour les matériaux hygroscopiques cet effet ne devient plus négligeable et tend à ralentir cette migration. Cependant ce modèle ne prend pas en compte l'effet Klinkenberg qui se révèle important dans notre cas (Figure 33) puisqu'il peut y avoir deux ordres de grandeur entre perméabilité à l'eau et perméabilité au gaz. C'est pourquoi nous négligeons cet effet.

En simplifiant les phénomènes de transport d'eau au sein d'une roche argileuse, on peut obtenir l'expression de la diffusivité hydrique suivante (*Daian*, 2000):

$$D_\theta = \left(\frac{k_{rl} \cdot k}{\mu_l} + \frac{\rho_{vs}}{\rho_l} \frac{M_l (P_g / P_{vs})}{\rho_l \cdot RT} D^e_{v,eau} \right) \cdot \frac{\partial P_c}{\partial \theta} \qquad (90)$$

D_θ est la diffusivité hydrique, $D^e_{v,eau}$ le coefficient effectif de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air. La diffusion de vapeur d'eau est un processus qui tend à diminuer avec la saturation de l'échantillon. En effet, les chemins accessibles à la diffusion de gaz se réduisent avec la saturation, affectant ainsi drastiquement la valeur du coefficient de diffusion effectif de la vapeur d'eau. Dans les premiers stades des isothermes de sorption, la diffusion de vapeur

d'eau est prédominante face à la convection de la phase liquide. Or le coefficient de diffusivité hydrique est au plus bas (Figure 29 page 104). Nous négligeons donc ce processus pour l'exploitation des diffusivités hydriques obtenues pour des HR > 30%.

En prenant en compte seulement la convection de la phase liquide il est possible d'obtenir alors la perméabilité relative à l'eau k_{rl} k.

$$k \cdot k_{rl} = -D_\theta \cdot \mu_l \cdot \frac{1}{\frac{\partial Pc}{\partial \theta}} \tag{91}$$

$\partial P_c/\partial\theta$ est calculé à partir d'une formulation analytique (*Smith*, 1947) de la courbe de l'isotherme de sorption (P_c=f(θ)):

$$P_c = -\rho_l \cdot \frac{RT}{M_l} \ln\left(1 - \exp\left(\frac{d - \theta \cdot \rho_l / \rho_s}{c}\right)\right) \tag{92}$$

où nous obtenons d= 0,004507 et c=0,01723 par optimisation sur les points de l'isotherme de sorption. Les valeurs de D_θ à HR < 30% ne sont pas considérées pour le calcul des perméabilités relatives à l'eau. Pour des HR <30% la formulation de Smith décrit mal les valeurs de l'isotherme à faible HR, les incertitudes sur les valeurs de pressions capillaires sont grandes et la diffusion de vapeur d'eau n'est pas totalement négligeable.

Les valeurs obtenues de k_{rl} k par l'équation (91) sont présentées Figure 46. Les valeurs obtenues sur les mêmes argilites par *Hoxha et Auvray* (2005) (sur des échantillons prélevés à 502-504 m sous terre) et par *Pham* (2006) (tirées de *Malinsky* (2007) et seulement limités à l'imbibition sur des échantillons prélevés à 480-481 m sous terre) sont ajoutées sur la figure. Représenter k_{rl} k fonction de la saturation serait plus appropriée mais le manque de données ne nous l'a pas permis.

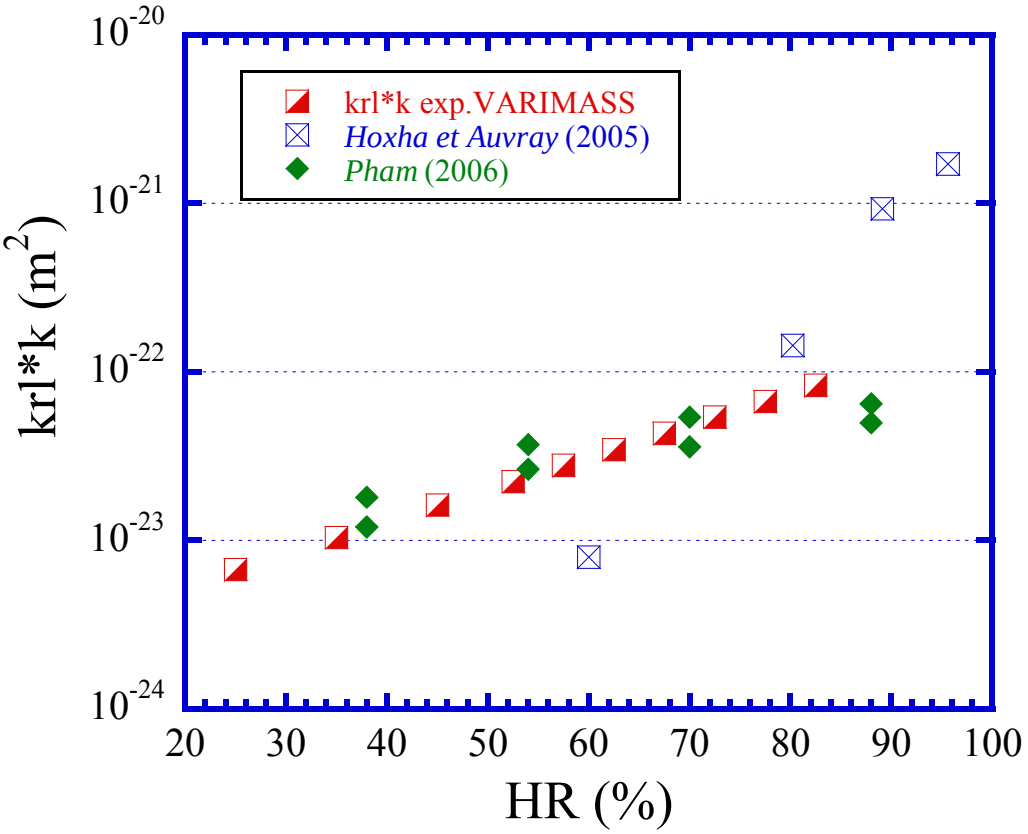


Figure 46 : Evolution de la perméabilité relative à l'eau avec l'HR.

Les valeurs de perméabilité à l'eau augmentent de façon exponentielle avec l'HR. Elles varient entre 10^{-23} et 10^{-22} m^2 pour des HR allant de 35% à 85%. Nos résultats sont difficilement comparables avec ceux d'*Hoxha et Auvray* (2005) car ces auteurs partent d'un échantillon initialement saturé. En effet, les perméabilités relatives à l'eau sont plus importantes en désorption qu'en sorption (*Pham*, 2006). Lors de la désorption plus de pores sont accessibles à la perméation de l'eau notamment les pores piégés non désaturés (et fortement perméables).

Nous avons pu représenter nos résultats par une loi de type exponentielle :

$$k_{rl} \cdot k = 2.26 \cdot 10^{-24} \exp(4.37 \cdot RH) \qquad (93)$$

L'accès à la perméabilité relative au liquide k_{rl} nécessite de connaître k la perméabilité à l'eau des argilites. Celle-ci, pour des essais effectués sur des échantillons prélevés à 496 mètre de profondeur (*Laego*, 2005), est de l'ordre de 10^{-20} m^2. Les échantillons, concernés par nos essais de sorption, sont eux originaires d'une carotte prélevée à 500 m sous terre. Selon les valeurs en Figure 46, la **perméabilité relative k_{rl} est inférieure à 0,01**.

Les valeurs estimées de k_{rl} fonction de la saturation n'ont pu être reproduite par des formulations classiques de type *van Genuchten* (1980) ou *Brooks and Corey* (1964). Ces formulations ont été utilisées soit avec des paramètres donnés par la littérature, soit des

paramètres de calage. Ces relations atteignent leur limite quand il s'agit de décrire de très faibles valeurs de perméabilité relative à l'eau k_{rl}. Or ces fonctions sont généralement utilisées pour décrire le transfert de gaz dans les argiles proches de la saturation (*Marschall et al.*, 2005). Pour un matériau proche de la saturation, la perméabilité relative au gaz k_{rg} est faible (sûrement inférieure à 0,01). Au vu de la difficulté d'utiliser de telles relations pour décrire les faibles k_{rl}, on peut penser qu'elles doivent être utilisées avec précaution pour décrire l'évolution de la perméabilité relative au gaz k_{rg} avec la saturation.

Les faibles valeurs de k_{rl} sont dues à des pores, qui pour les HR données, ne sont plus remplis par l'eau et ne contribuent pas à son transfert. Comme ce sont les pores les plus grands qui se désaturent en premier, ces pores étant les plus perméables, la perméabilité à l'eau chute fortement.

Pour finir, le premier point obtenu à forte HR par *Hoxha et Auvray* (2005) correspond à une **perméabilité relative k_{rl} a priori inférieure à 0,1.** Celle-ci a été obtenue sur la cinétique de désorption **d'un échantillon initialement saturé** soumis à une HR de 93%. Cette faible valeur de k_{rl} tendrait à montrer **l'existence d'une porosité accessible au gaz**. Cette porosité accessible (pas de pores piégés puisqu'on part d'un échantillon saturé) pourrait être responsable de chemins de migration pour le gaz. Ces chemins auraient des **perméabilités non négligeables** car lorsqu'ils se désaturent k_{rl} chute d'un ordre de grandeur.

VII.3. Présentation et application du modèle XDQ – Prise en compte de la connectivité du réseau de pores

Les essais en isotherme de sorption et en porosimétrie mercure nous ont permis d'identifier la structure du milieu poreux : la taille réelle des pores et leur réaction à un test de percolation (a priori leur connectivité). Dans cette section ces informations sont intégrées dans un modèle de réseaux capillaires afin d'en tirer des informations intéressantes pour le transfert de gaz dans les argilites proches de la saturation en eau.

VII.3.a. Présentation du modèle XDQ

Il existe de nombreux modèles de représentation du milieu poral, certains voyant le milieu comme homogène ou d'autres beaucoup plus complexes dans leur représentation. L'intérêt de ces modélisations est d'être assez proche du milieu naturel tout en étant assez simples pour simuler facilement des lois de transfert en son sein. C'est pourquoi les géométries utilisées sont le plus souvent simples et uniques pour le milieu poral, et le maillage ou la connectivité sont tels que le calcul des lois de transfert se fasse avec simplicité.

Dans le cas du modèle XDQ (*Xu el al.*, 1997a ; *Xu el al.*, 1997b, *Gallé et Daian*, 2000) , les pores sont assimilés à des pores cylindriques reliés entre eux de façon aléatoire. Les tailles de pores sont divisées par classes, par exemple, le diamètre des pores de la classe i est deux fois plus grand que la taille des pores de classe i+1. De plus à chaque classe correspond une grille sur laquelle est placé le réseau de pores de cette même classe. Une grille de classe i est deux fois plus resserrée qu'une grille de classe i+1. La Figure 47 illustre la représentation en deux dimensions d'un réseau XDQ et la Figure 48 le système de grilles.

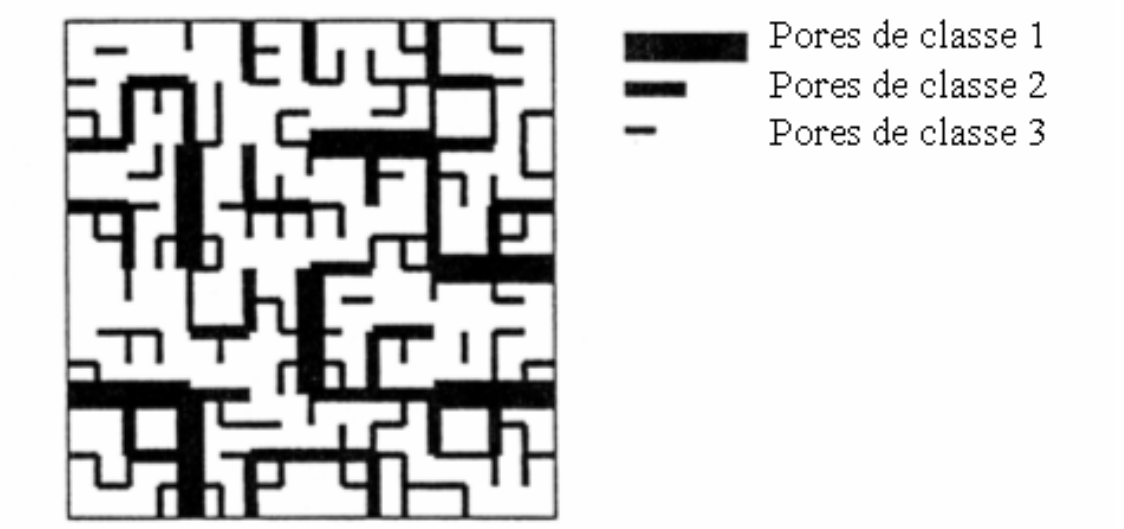


Figure 47 : Réseau multi-échelle composé de trois classes de pores.

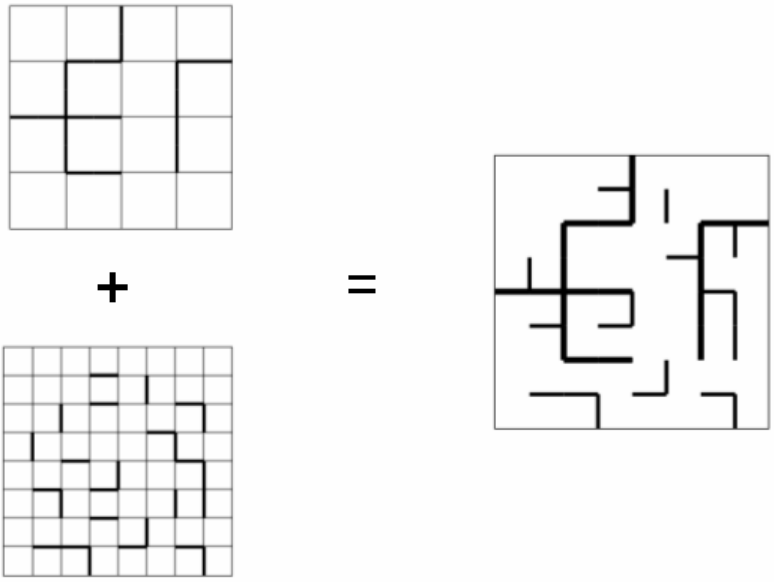


Figure 48 : Réseau multi-échelle composé de deux grilles de classe différente – schéma conceptuel d'après (*Gallé et Daian*, 2000).

Les paramètres de transfert sont obtenus à partir des réseaux des différentes classes de pores par le processus de renormalisation et de superposition décrit par *Hinrichsen et al.* (1993). Pour les différents scénarios considérés, le programme XDQ donne la perméabilité à l'air en fonction de la pression et pour différentes saturations du milieu. Les valeurs données pour différentes pressions prennent en compte l'effet Klinkenberg (effet Klinkenberg défini au niveau de chaque capillaire). Un calcul analogue est mené pour l'estimation de la perméabilité liquide.

Le modèle nécessite qu'on lui stipule le nombre de classes de pores constitutives du réseau. Le nombre de classes de pores utilisé dépend, d'une part, des plus petits diamètres, et d'autre part, des plus grands éléments constitutifs de l'espace poral. En effet, la porosité mercure n'atteignant pas des pores en dessous de 3 nm, c'est cette taille qui est choisie pour la classe la plus basse. Ensuite le nombre de classes augmente jusqu'à ce que tout l'espace poral soit représenté par l'ensemble des classes de pores. Dans le cas des argilites, dans un premier

temps 7 classes de pores ont été choisies pour représenter des **tailles de pores entre 0,003 et 0,2 µm**, puis dans un second temps 8 classes (**taille de pore jusqu'à 0,4 µm**). Augmenter le nombre de classes de pores correspond à augmenter la taille de pore possible et donc obtenir un grand nombre de scénarios présentant une forte microporosité piégée ce qui est assez éloigné des observation faite sur les argilites.

Un deuxième paramètre important, nécessaire au modèle XDQ, est la taille des échantillons utilisés. Ceci permet de prendre en compte les effets en surface de l'échantillon (décrits page 147). Les paramètres d'entrée du programme XDQ sont listés en annexe F-1.

A partir de la courbe d'intrusion de mercure le modèle XDQ considère plusieurs réseaux de pores construits à partir de la théorie de la percolation. Ces réseaux correspondent à différents scénarios pour lesquels nous avons une **courbe d'intrusion mercure identique** mais des **distributions de tailles réelles de pores complètement différentes**. Il ne faut pas oublier que la porosimétrie mercure a montré une percolation à 20 nm alors que cette valeur n'est pas représentative de l'ensemble des pores intrus lors de cette percolation.

Il existe donc des extrêmes. D'un coté des scénarios dont le réseau a une distribution de tailles réelles de pores proche de celle observée par la porosimétrie mercure. Il n'y a donc pas de porosité piégée car la porosité mercure reflète dans ce cas la porosité réelle du réseau. D'un autre côté un réseau constitué principalement de gros pores mais dont la connectivité est telle que la porosimétrie au mercure ne montre une percolation que pour des tailles de pores de 20 nm. La porosité est largement piégée.

Un choix a été fait selon trois critères sur l'ensemble des réseaux générés: défaut de connectivité inhérent au processus de renormalisation et de superposition, volume piégé de mercure trop faible, perméabilité intrinsèque > 10^{-18} m^2. Ces choix permettent d'éliminer les extrêmes évoqués précédemment. Le détail de ces choix et des réseaux obtenus se trouve en annexe F-2. Sur 240 scénarios générés par XDQ, 60 ont été retenus. La distribution des tailles de pore est représentée en Figure 49 pour un réseau représentatif des scénarios envisagés par XDQ.

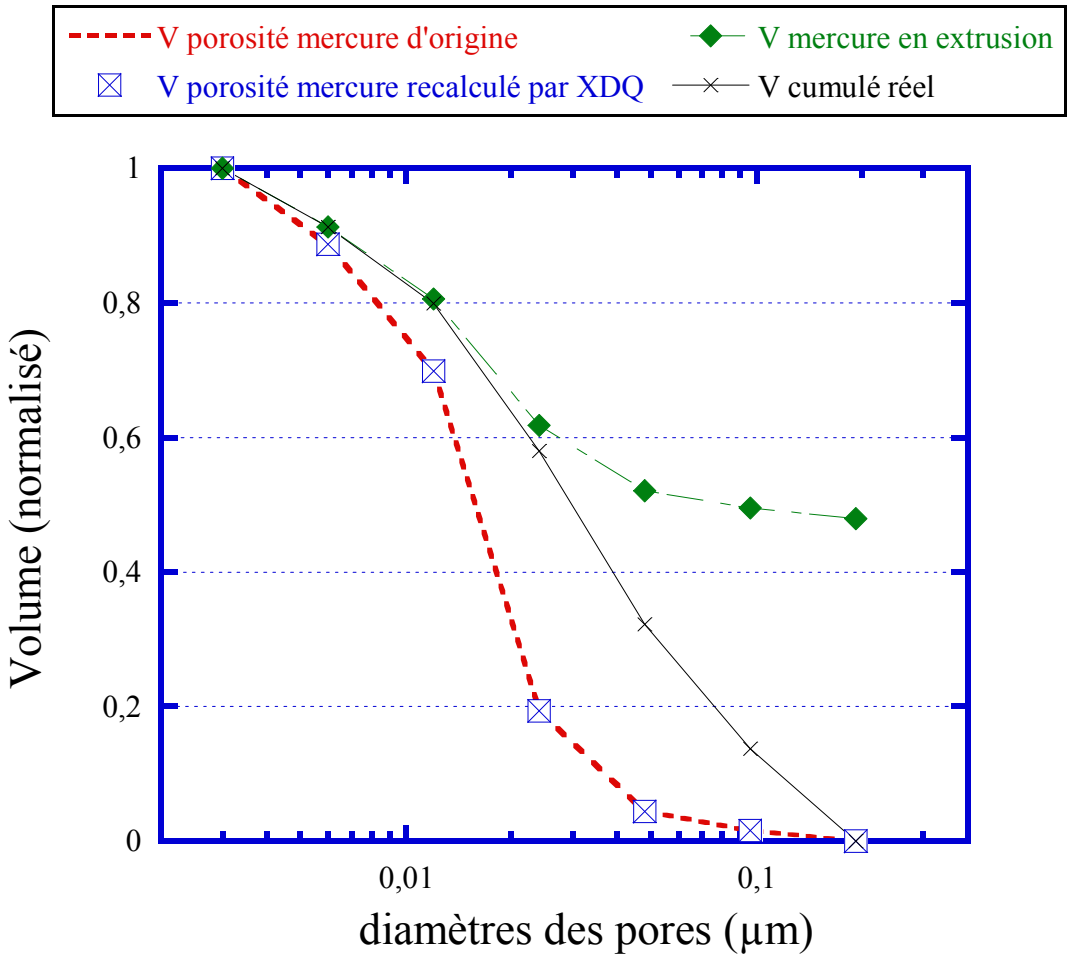


Figure 49 : Réponse à une porosimétrie mercure du modèle XDQ moyen et ses volumes de pores réels.

La Figure 49 montre que la taille réelle des pores d'un réseau XDQ est répartie sur des tailles plus étendues allant de 20 à 200 nm. Le modèle XDQ met en évidence une fraction de porosité de l'ordre de 30% dont la taille des pores est bien plus grande que celle du seuil de percolation (20 nm). Cette fraction de porosité n'est pas visible par la porosimétrie au mercure puisque cette méthode ne permet pas d'observer la porosité réelle du milieu poreux. Toutefois ces tailles de pores sont identifiables au niveau des isothermes de sorption. La Figure 50 montre comment ces réseaux générés par XDQ réagiraient à la condensation capillaire.

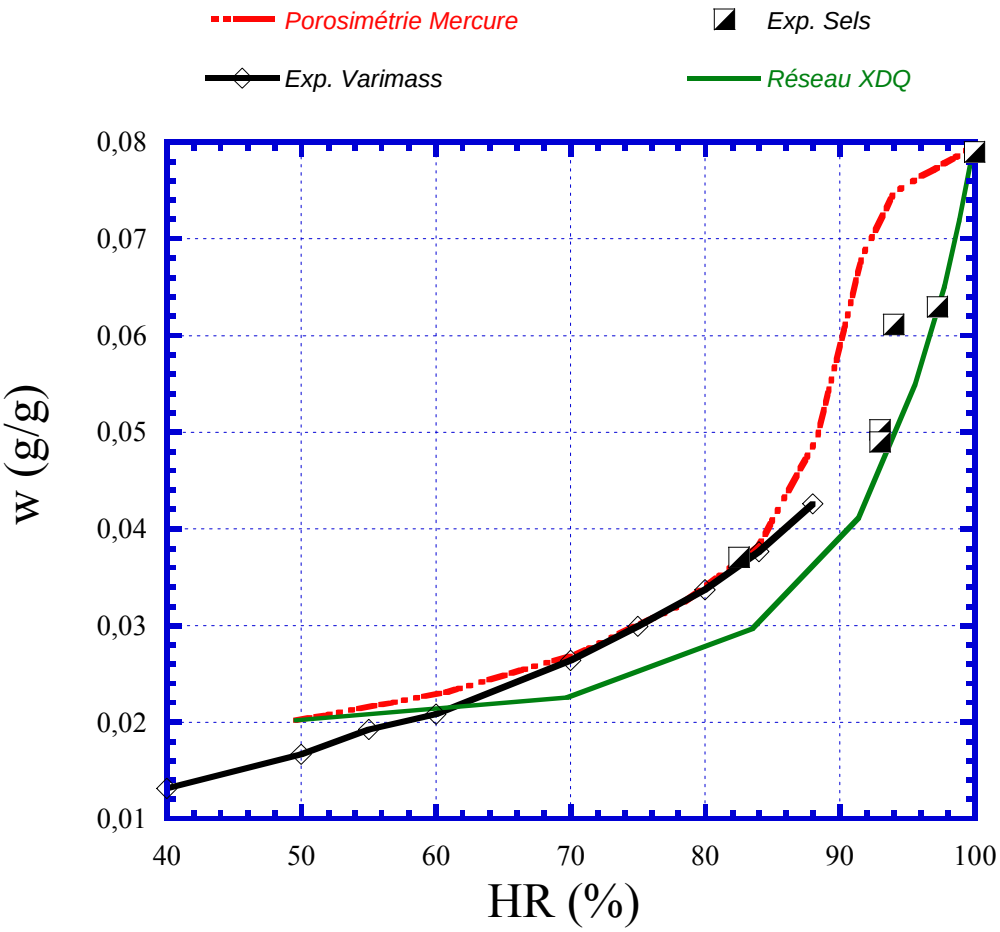


Figure 50 : Réponse supposée des réseaux XDQ (à partir de la taille réelle des pores et de la condensation capillaire supposée) à une isotherme de sorption.

Cette figure montre que les argilites, comme les réseaux générés par XDQ, ont des tailles réelles de pores bien supérieures à 20 nm. **En couplant les résultats de porosimétrie mercure et d'isotherme de sorption** il est possible **d'identifier des réseaux susceptibles de représenter le milieu étudié** (taille réelle de pore et connectivité).

Cependant, même si ces 60 réseaux ont des tailles réelles de pores proches et réagissent de façon similaire à une isotherme de sorption, les paramètres de transport du gaz différent de façon générale d'un ordre de grandeur entre les différents réseaux. **La connectivité est donc un paramètre complexe** qui n'est pas une information qui peut être tirée totalement du couplage entre isothermes de sorption et porosité mercure. Comme le matériau est anisotrope les différences d'un ordre de grandeur entre les perméabilités générées par XDQ peuvent s'expliquer.

VII.3.b. Choix des réseaux de pores

Sur l'ensemble des 60 réseaux établis par XDQ, le choix s'est porté sur les réseaux pouvant au mieux décrire les perméabilités apparentes mesurées sur les échantillons secs d'argilites. Les échantillons de référence sont Atri4 pour les perméabilités en perpendiculaire aux strates des argiles et A5-1 pour les perméabilités en parallèle aux strates. Le choix s'est porté sur 9 scénarios pour représenter les perméabilités obtenues sur A5-1 et de 7 scénarios pour Atri4. Les essais sur A5-1 sont moins pertinents car A5-1 est un échantillon issu d'une carotte autre que celle sur laquelle ont été réalisés la porosimétrie mercure et les isothermes de sorption. La Figure 51 et la Figure 52 montrent la variation des perméabilités apparentes de

chaque scénario avec l'inverse de la pression moyenne. La comparaison avec les données expérimentales a justifié notre choix porté sur ces réseaux.

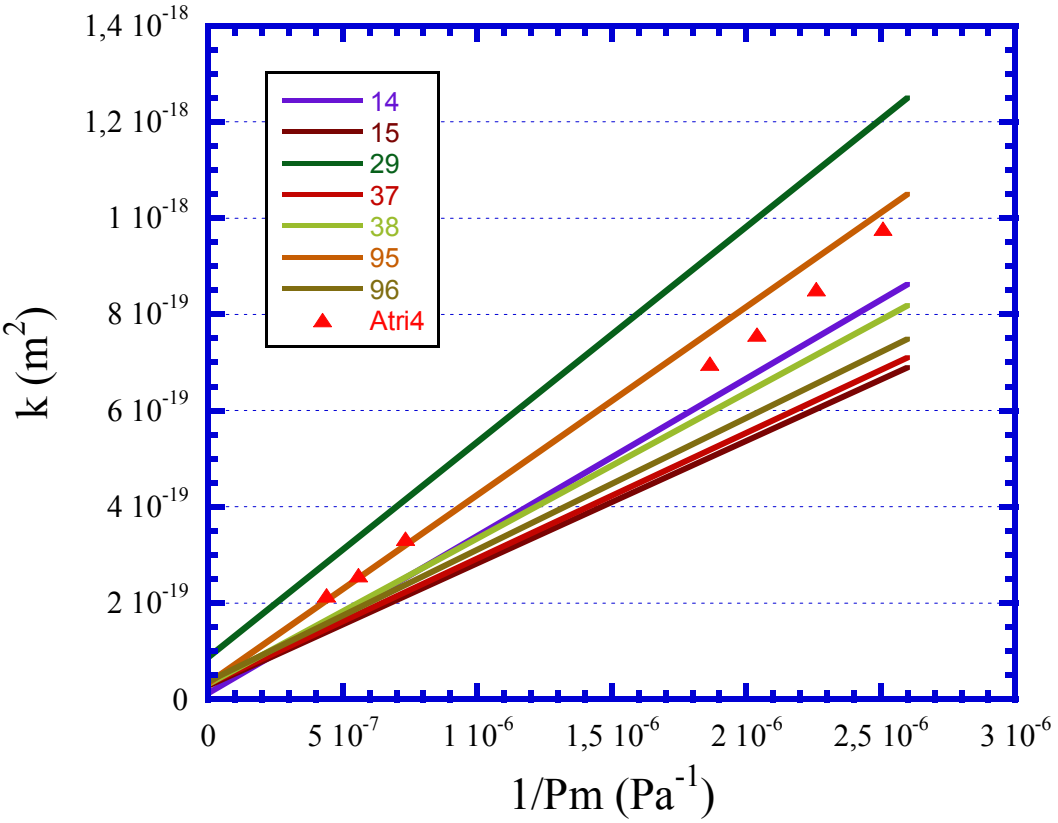


Figure 51 : 9 Réseaux XDQ permettant de décrire la perméation de gaz à travers un échantillon sec d'argillites parallèlement à ses strates.

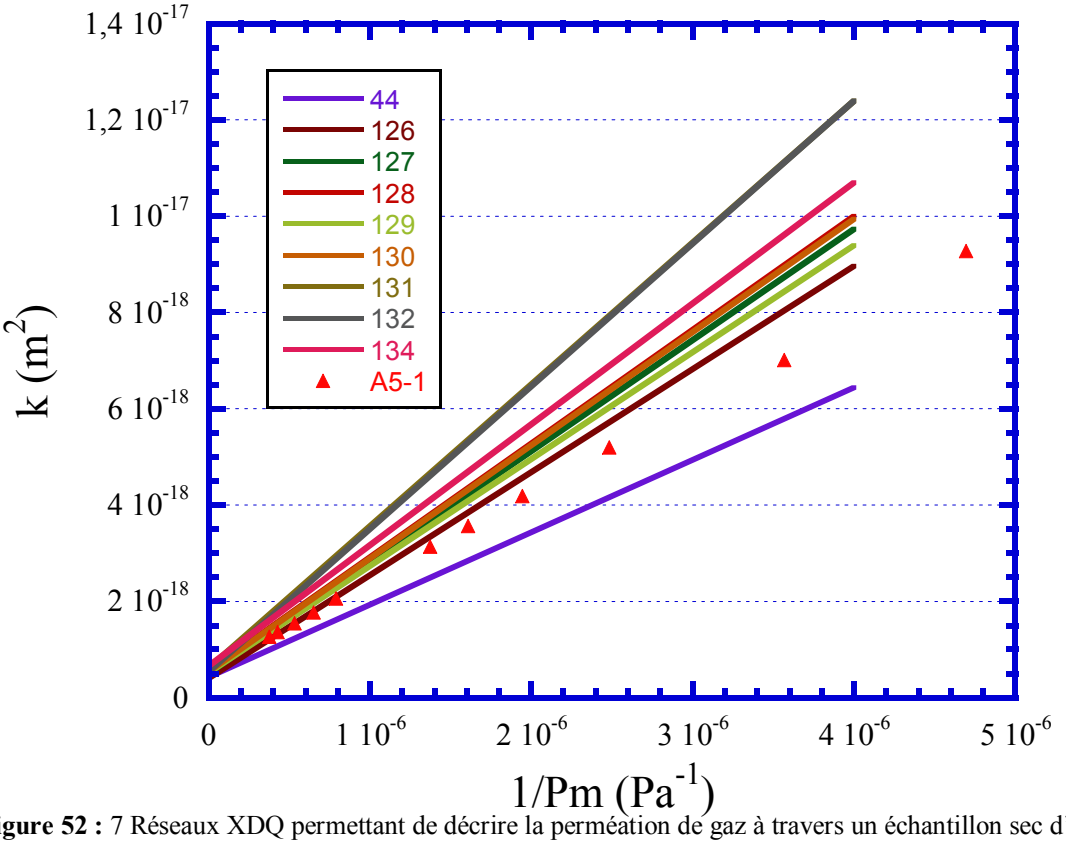


Figure 52 : 7 Réseaux XDQ permettant de décrire la perméation de gaz à travers un échantillon sec d'argillites perpendiculairement à ses strates.

VII.3.c. Résultat et analyse de la structure porale des argilites

Le détail de ces 16 scénarios est en annexe F-3. XDQ permet d'avoir accès aux paramètres de transfert (eau et gaz) à différents états de saturation du milieu poreux. Le réseau XDQ est saturé de la façon suivante : à une classe de pore donnée, toutes celles au dessus sont remplies de gaz, le reste étant rempli d'eau. On se trouve donc dans le cas de gaz piégé comme on pourrait l'observer dans une imbibition (correspond au deuxième processus sur la Figure 45). Par ce processus lors de la « désaturation » du milieu, une classe de pores entourée de pores de classe inférieure se verra désaturer avant ceux qui l'entourent. Comme ces pores ne contribuent pas au transfert de gaz puisqu'ils sont piégés, ce choix n'influence pas les valeurs de perméabilité relative au gaz donné par le réseau XDQ.

Sur l'ensemble des éléments apportés par XDQ (détail annexe F-3), il est intéressant de noter que :

- Les réseaux représentatifs des transferts parallèlement aux states montrent des pores de plus grandes tailles mieux connectés entre eux que ceux représentatifs des transferts perpendiculairement aux strates.

- Les réseaux XDQ reproduisent en général l'effet Klinkenberg et ceci quel que soit l'état de saturation du milieu. La perméabilité au gaz est dans la majorité des cas inversement proportionnelle à l'inverse de la pression moyenne. Ceci confirme la macroscopisation de ce phénomène à l'échelle supérieure même si le réseau ici n'est pas réel.

- Le paramètre de Klinkenberg tend à diminuer avec la saturation de l'échantillon. Il diminue généralement d'un facteur 3 à 4 maximum.

- La percée de gaz à travers le réseau se fait entre deux classes de pores (représentatives chacune d'une pression capillaire) lorsque la perméabilité au gaz passe d'une valeur nulle à une valeur non nulle. Le Tableau 13 résume pour quelles pressions capillaires il y a percée de gaz à travers le réseau XDQ et pour les quels.

Tableau 13 : Percée de Gaz dans un réseau XDQ.

Diamètre de pores (µm)	**Scénarios concernés**	**P_c de percée (bar)**	**Taux de saturation S_l en partant d'un échantillon saturé (estimé MIP ε=14%)**	**Taux de saturation S_l en partant d'un échantillon sec (estimé XDQ)**
Entre 0,012-0,024	**14 15 29 37 38 95 96*** 44 126	Entre 120 et 240	Entre 30 et 80%	Entre 20 et 47%
Entre 0,024-0,048	127	Entre 60 et 120	Entre 80 et 95%	Entre 47% et 73%
Entre 0,048-0,096	128 129 130	Entre 30 et 60	Entre 95% et 97%	Entre 73 et 88 %
Entre 0,096-0,192	131 132	Entre 15 et 30	Entre 97% et 99%	Entre 88% et 96%

*** Scénarios en gras : scénarios de réseaux en perpendiculaire aux strates.**

L'analyse XDQ montre qu'en partant d'une roche saturée, celle ci ne présente pas de chemins de transfert pour le gaz tant que la pression capillaire exercée n'est pas supérieure à

60 bar (75 % des scénarios, notamment ceux représentatifs d'un réseau perpendiculaire aux strates). Les scénarios montrant des percées à des pressions capillaires plus faibles (entre 15 et 60 bar) donnent des perméabilités aux gaz de l'ordre de 10^{-24} m^2 lorsque le réseau est proche de la saturation en eau.

D'après les résultats des réseaux XDQ, les gaz de corrosion ne peuvent percer les argilites tant que leurs pressions ne sont pas supérieures à 110 bar (11 MPa, 60 bar de P_c + 50 bar de P_l). Cette percée semble être facilitée parallèlement aux strates des argilites. Cependant ces conclusions ne sont basées que sur l'étude d'un réseau modèle de capillaires cylindriques et il est n'est pas impossible que dans ces roches naturelles, un réseau de pores piégés soit finalement connecté et permette la percée de gaz à des pressions capillaires plus faibles.

Résumé :

- Les isothermes de sorption couplées à des essais de porosimétrie mercure révèlent la structure des argilites et la présence d'une porosité piégée faite de pores de grandes tailles (de l'ordre de 100-200 nm de diamètre). Cette porosité piégée ne joue pas de rôle dans le transfert de gaz à travers des échantillons proches de la saturation à moins qu'elle ne soit connectée.

- Des réseaux multi-échelles de pores de type cylindrique (XDQ) ont été établis à l'aide de l'isotherme de sorption et des porosimétries au mercure. Cependant ces essais ne rendent pas complètement compte de la connectivité du réseau de pores des argilites. Compléter notre approche par des essais de perméation au gaz a permis de mettre en évidence des réseaux XDQ représentatifs des argilites. Ces réseaux modèles montrent généralement que les pores piégés ne sont pas connectés entre eux pour des pressions appliquées sur le réseau saturé en eau inférieures à 110 bar (11 MPa).

L'annexe F associée à ce chapitre regroupe les informations suivantes:

Données d'entrée du modèle XDQ
Choix des réseaux générés par XDQ
Scénarios représentatifs des transferts de gaz au sein des argilites

A paraître dans Boulin et al. (article in press)

8 Transfert multiphasique - hydrogène et hélium

Ce chapitre s'intéresse au Dusty Gas Model (DGM) présenté au chapitre 2. Il tente de montrer l'apport de ce modèle à la compréhension des phénomènes observés au niveau expérimental sur le dispositif décrit au chapitre 6.

VIII.1. Mise en oeuvre et implications du Dusty Gas Model

VIII.1.a. Equations de bilan de masse du DGM

Le DGM est utilisé pour modéliser le transfert de gaz observé au niveau des essais de perméation/diffusion décrits au chapitre 6 (principe décrit en VI.2.b.). Les variables d'état choisies pour décrire le système sont la pression P et la fraction molaire en hélium/hydrogène (gaz 1) x_1. Afin de connaître l'évolution de ces variables d'état (à un instant t ou à une distance y de l'échantillon), les bilans de masse sont établis pour le gaz 1 et pour l'ensemble des gaz (gaz 1 et 2).

La conservation de la masse (exprimée ici en mol) pour le gaz 1 (hélium/hydrogène) et pour le gaz 2 (azote) s'écrit :

$$\frac{\partial(S_g \cdot \varepsilon \cdot {x_1 P}/{RT})}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{N}_1^{\,T} \tag{94}$$

$$\frac{\partial(S_g \cdot \varepsilon \cdot {x_2 P}/{RT})}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{N}_2^{\,T} \tag{95}$$

En sommant (94) et (95) on obtient l'équation générale suivante :

$$\frac{\partial(S_g \cdot \varepsilon \cdot {P}/{R \cdot T})}{\partial t} = -\nabla \cdot (\vec{N}^{\,\mu} + \vec{N}_1^{\,D} + \vec{N}_2^{\,D}) \tag{96}$$

Les équations de conservation retenues sont (94) et (96), et elles sont indépendantes entre elles. N^{μ} suit la loi de Darcy alors que N_1^D et N_2^D sont issus des équations du DGM (précédemment établies au chapitre 2 page 59) :

$$\vec{N}^{\mu} = -\frac{k_{\infty}}{RT}\frac{P\nabla P}{\mu} \tag{97}$$

$$\vec{N}_1^{D} = -\frac{\left[D_{1,M}^{e} D_{1,2}^{e}\frac{P}{RT}\nabla x_1 + D_{1,M}^{e}(D_{1,2}^{e} + D_{2,M}^{e})\cdot x_1\frac{\nabla P}{RT}\right]}{(D_{1,2}^{e} + x_1 D_{2,M}^{e} + x_2 D_{1,M}^{e})} \tag{98}$$

$$\vec{N}_2^{D} = -\frac{\left[-D_{2,M}^{e} D_{1,2}^{e}\frac{P}{RT}\nabla x_1 + D_{2,M}^{e}(D_{1,2}^{e} + D_{1,M}^{e})\cdot(1-x_1)\frac{\nabla P}{RT}\right]}{(D_{1,2}^{e} + x_2 D_{1,M}^{e} + x_1 D_{2,M}^{e})} \tag{99}$$

$D_{2,M}{}^{e}$ est obtenu à partir de $D_{1,M}{}^{e}$ par la relation suivante déduite de l'expression (51) :

$$D_{2,M}^{e} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} D_{1,M}^{e} \tag{100}$$

$D_{1,2}{}^{e}$ étant dépendante de la pression (équations (29) et (30) page 49), elle est supposée inversement proportionnelle à P, on l'écrit :

$$D_{1,2}^{e} = D_{1,2}^{e}(P_0)\cdot\frac{P_0}{P} \tag{101}$$

Par souci de simplicité $D_{1,2}{}^{e}(P_0)$ sera appelée la constante $D_{1,2}{}^{e}$ lorsque l'on parle des paramètres du DGM, avec P_0= 1 bar comme pression de référence.

Les trois paramètres qui constituent le modèle sont $D_{1,2}{}^{e}$, $D_{1,M}{}^{e}$, et k_{∞}. L'obtention des paramètres du modèle est le sujet de la section VIII.2.a. Un quatrième paramètre apparaît lors du régime transitoire, c'est S_g la saturation en gaz.

A partir des équations de bilan et des équations du DGM, les phénomènes de transfert sont simulés avec le logiciel *COMSOL* (Comsol multiphysics : user's guide Version 3.2., 2005). L'annexe G-1 détaille la mise en place de ces simulations.

P et x_1 sont les deux variables d'état du système (voir Figure 32). Afin de simuler les transferts de gaz au sein de l'échantillon seulement les valeurs expérimentales de pression en amont et aval suffisent à déterminer entièrement les flux de gaz. La deuxième variable d'état choisie, x_1, est elle toujours la même quel que soit l'essai (x_1= 1 en amont et x_1= 0 en aval).

VIII.1.b. Première implication du DGM – Loi de Graham

Lorsque les équations de Maxwell-Stefan pour chaque gaz (équation (50) écrite pour chaque gaz) sont sommées :

$$\frac{\vec{N}_1^{D}}{D_{1,M}^{e}} + \frac{\vec{N}_2^{D}}{D_{2,M}^{e}} = -\frac{\nabla P}{RT} \tag{102}$$

Et reprenant la relation (100), l'équation (102) se simplifie dans le cas d'un système purement diffusif (isobare) :

$$\vec{N}_1^D = -\frac{D_{1,M}^e \cdot \vec{N}_2^D}{D_{2,M}^e} = -\sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \cdot \vec{N}_2^D \qquad (103)$$

Cette relation correspond à la loi de Graham donnée page 57. Cette loi de *Graham* (1829) n'est pas vérifiable avec le dispositif expérimental décrit au chapitre 6 tel qu'il est conçu. En effet, pour établir cette relation il faut mesurer simultanément le flux diffusif de l'espèce 1 et celui de l'espèce 2. Certains dispositifs décrits au Tableau 9, mettent en évidence cette relation en analysant la composition des gaz en amont et en aval d'une cellule de diffusion (*Soukup et al.*, 2008; *Hou et al.*, 1999). Cette loi a une implication importante sur la diffusion puisque dans un dispositif où deux gaz diffusent, la molécule légère diffusera plus vite que la molécule lourde et ceci indépendamment du coefficient de diffusion. Si on remplace l'hélium par de l'hydrogène ce phénomène sera encore plus important.

VIII.1.c. Deuxième implication du DGM – Lien entre effet Knudsen et effet Klinkenberg

La relation de Klinkenberg (45), et notamment la loi de Darcy modifiée de l'effet Klinkenberg, n'est pas adaptée à un mélange de plusieurs gaz. En effet, le facteur b_k dépend du libre parcours moyen et donc dépend de la molécule concernée. Or dans un mélange binaire les libres parcours moyens des deux molécules différent, l'effet de glissement est donc différent pour chacune d'elle. On parle alors de **phénomènes non équimolaires.** La philosophie du DGM est de prendre en compte l'ensemble des phénomènes qui agissent de façon non équimolaire sur les composants du gaz dans le terme diffusif. L'effet de glissement est donc a priori inclus dans le terme diffusif décrit par les équations (98) et (99).

L'intégration de l'effet Klinkenberg dans le DGM a déjà été étudiée par *Webb* (1996) en se basant sur la formulation mathématique des flux diffusifs, avec des hypothèses bien particulières sur les coefficients impliqués. Il est présenté ici une façon simple de comprendre comment l'effet Klinkenberg est intégré dans la formulation du DGM. Cette démonstration est dans l'esprit de celle de *Thorstenson et Pollock* (1989) qui se contentent d'écrire $x_1=1$ et $x_2=0$ dans les équations du DGM.

Le profil de la fraction molaire en hydrogène/hélium x_1 n'est pas uniforme au sein de l'échantillon. En effet, aux faibles gradients de pression, là où les phénomènes de transport sont purement diffusifs, le profil est de type linéaire variant entre 1 en amont et 0 en aval. Lorsque le gradient de pression augmente, le gaz 1 (hydrogène/hélium) va migrer par convection vers la chambre aval et va donc déformer ce profil. La Figure 53 décrit ce phénomène.

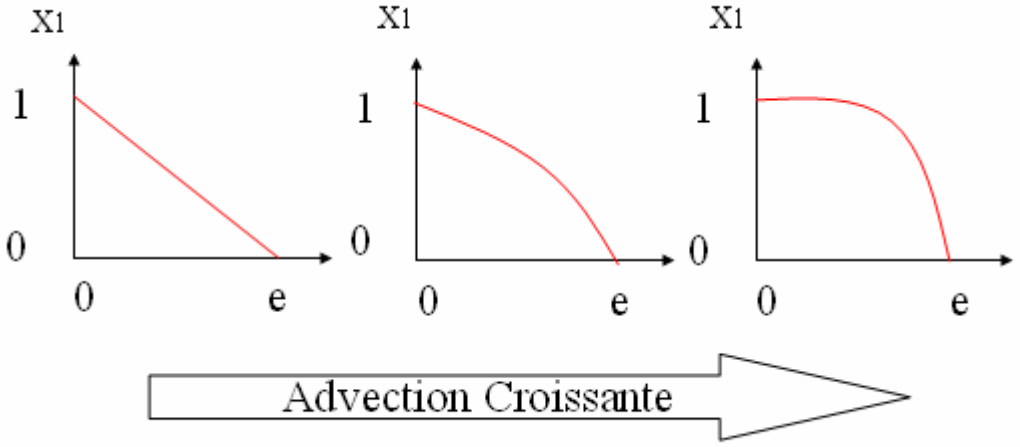


Figure 53 : Déformation du profil de x_1 par augmentation du gradient de Pression.

En régime permanent, le flux d'hydrogène/hélium est constant le long de l'échantillon ($\nabla.N_1^T = 0$). Il peut être calculé à n'importe quelle abscisse de l'échantillon. La Figure 53 montre qu'il existe une région proche de la cavité amont où la fraction molaire x_1 est proche de 1 et reste constante (d'où $\nabla x1 = 0$). Dans cette région le débit total du gaz 1 (hydrogène/hélium) vaut d'après (97) et (98):

$$\vec{N}^T{}_1 = -\frac{k_\infty}{RT}\frac{P\nabla P}{\mu} - D^e_{1,M}\frac{\nabla P}{RT} \tag{104}$$

Et peut se réécrire :

$$\vec{N}^T{}_1 = -\frac{k_\infty\left(1+\frac{D^e{}_{1,M}\cdot\mu/k_\infty}{P}\right)\cdot P}{RT}\frac{\nabla P}{\mu} \tag{105}$$

Cette expression ressemble à la loi de Darcy modifiée par l'effet Klinkenberg pour un gaz unique (ici indice 1) et réécrite ici:

$$N^\mu{}_1 = -\frac{k_\infty\left(1+\frac{b_k}{P}\right)\cdot P}{RT}\frac{\nabla P}{\mu_1} \tag{106}$$

Dans cette région particulière la viscosité μ est proche de la viscosité μ_1 car le mélange est essentiellement du gaz 1 (dans l'équation (18) page 44, μ tend vers μ_1 quand x_1 tend vers 1). Cependant la comparaison entre (105) et (106) n'est pas immédiate car le gradient de pression ∇P n'est pas nécessairement le même entre les deux expressions. En effet, ce gradient de pression dépend des conditions limites et des équations qui gouvernent les variables d'état. Les conditions limites sont certes les mêmes mais les équations de conservation sont seulement semblables sur une région restreinte de l'échantillon. Rien n'indique donc que ces gradients de pression soient similaires. La comparaison directe a pourtant déjà été faite par *Webb* (1996) et *Thorstenson et Pollock* (1989) sans prendre en compte cette différence.

Au vu de la complexité des équations du DGM une approche à partir d'un modèle COMSOL a été utilisée pour comparer les profils de pression le long de l'échantillon. Il s'avère que pour des valeurs de perméabilité et de diffusion proches de celles observées sur nos échantillons saturés ou non, les profils de pressions sont très proches dans la région où x_1 est proche de 1 (Annexe G-2). La comparaison entre le DGM et la loi de Darcy modifiée peut être faite sur cette région bien particulière.

On a donc la relation suivante :

$$D_{1,M}{}^{e} = \frac{b_k \cdot k_\infty}{\mu_1} \tag{107}$$

Si cette relation est respectée alors le flux N^T_1 obtenu par le DGM pour deux gaz est identique à forte pression au flux N^μ_1 obtenu à partir d'une modification de la loi de Darcy par l'effet Klinkenberg. Comme le flux N^μ_1 donne une perméabilité apparente qui suit une droite de Klinkenberg (Section VI.3.b) il en sera de même pour la perméabilité apparente estimée par le DGM.

L'effet Klinkenberg résulte de la diffusion Knudsen lorsqu'un seul gaz est considéré. Pour un mélange, le DGM semble le plus approprié pour intégrer cet effet. Cependant celui-ci n'est **visible qu'à fort gradient de pression** (et donc à forte pression moyenne) où la diffusion moléculaire est moins importante, et surtout, où **le mélange** au sein de l'échantillon se comporte **comme un seul gaz** (Figure 53). La présence de l'effet Klinkenberg à forte pression va dans le sens des observations faites au chapitre 6 sur les premiers essais de perméation au gaz sur un échantillon sec (Figure 33 page 123).

VIII.2. Application du Dusty Gas Model aux essais de perméation/diffusion réalisés

Le protocole expérimental établi au chapitre 6 consiste à caractériser le transport de gaz dans les échantillons d'argilites en procédant de la façon suivante : un débit d'azote est maintenu dans la cavité aval de la cellule et des paliers de pressions sont imposés de façon croissante en amont. Pour chaque pression amont, un débit d'hydrogène/hélium est mesuré (lorsque le régime stationnaire est atteint). On calcule ensuite une perméabilité apparente à partir du flux en régime stationnaire et des pressions amont et aval. Cette section s'intéresse à l'obtention des paramètres du DGM à partir de ce type d'essai. La section suivante s'intéresse à la pertinence de ces paramètres par rapport à des essais complémentaires comme des essais de diffusion.

VIII.2.a. Estimation des paramètres du DGM

Le coefficient de diffusion Knudsen est donc le produit des paramètres de Klinkenberg k_∞ et b_k. Ce produit, comme il l'a été souligné lors de l'étude des propagations des incertitudes page 136, est **une valeur fiable**. Il est **lié à la pente de la droite de Klinkenberg $k_{apparente}$ fonction de $1/P_m$**. Pour chaque essai réalisé, on a donc identifié la droite de Klinkenberg à haute pression afin d'obtenir k_∞ ($k*k_{rg}$) et $D_{1,M}{}^{e}$.

Le modèle nécessite un troisième paramètre, $D_{1,2}{}^{e}$, qui ne peut être obtenu qu'à faible gradient de pression, où la diffusion prédomine. A cause de la complexité des équations du

DGM, les simulations sous COMSOL ont permis de calculer différents débits d'hydrogène/hélium pour différentes valeurs du coefficient de diffusion effectif. Le paramètre $D_{1,2}^{e}$ retenu est celui qui donne le débit d'hydrogène/hélium le plus proche de la valeur mesurée pour la plus basse pression amont qui est parfois peu différente de la pression aval.

Dans le cas de l'échantillon Atri4 déjà étudié au chapitre 7, k_∞ et D_{1M}^{e} ont été déjà obtenus sur la droite de Klinkenberg : $k_\infty = 5{,}19\ 10^{-20}$ m^2 et $D_{1M}^{e} = 1{,}87\ 10^{-8}$ m^2/s. Pour une pression amont $P_1 = 2{,}47$ bar et aval $P_2 = 1{,}93$ bar un flux de $1{,}00\ 10^{-4}$ mol/m^2/s a été mesuré. D_{12}^{e} COMSOL reproduisant ce flux vaut $2{,}60\ 10^{-8}$ m^2/s. La Figure 54 montre les résultats des simulations COMSOL en tenant compte des pressions aval et amont imposées.

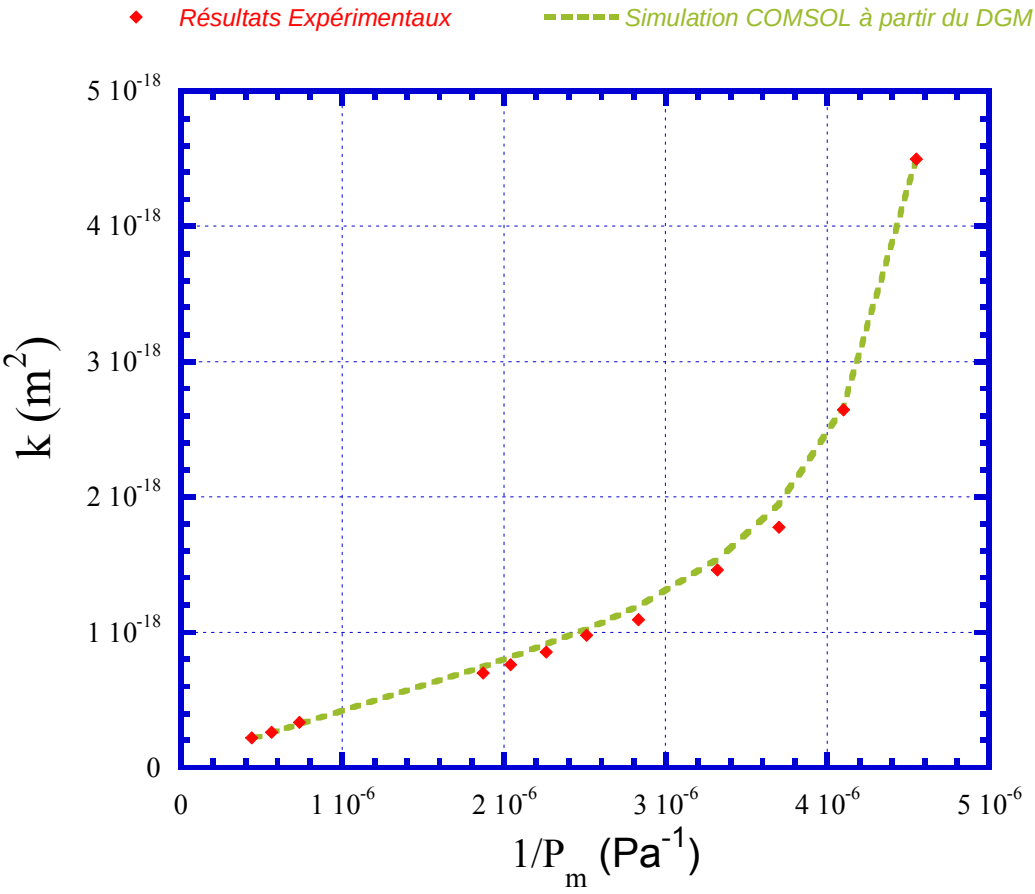


Figure 54 : Comparaison du DGM sous COMSOL avec l'essai en perméation Atri4.

VIII.2.b. Etude de sensibilité du modèle

Les différents paramètres utilisés pour l'étude de sensibilité, et leurs ordres de grandeur, sont listés dans le Tableau 14 :

Tableau 14 : Domaine de variation des paramètres du modèle dans l'étude de sensibilité.

Paramètre	Domaine de Variation
k_∞	10^{-23} à10^{-20} m^2
$D_{1,2}^{e}$	10^{-12} à 10^{-9} m^2/s
$D_{1,M}^{e}$	10^{-12} à 10^{-9} m^2/s

Les ordres de grandeur indiqués sont ceux observés sur les différents essais réalisés. S_g (saturation en gaz) est un paramètre qui n'apparaît que dans le modèle utilisé pour le régime transitoire. En effet, il n'influe que sur les cinétiques de transfert. Un S_g faible se traduit par des transferts de gaz plus rapides dans le milieu poreux car il y a moins de gaz à mettre en équilibre dans l'échantillon. Le régime permanent est donc atteint plus rapidement.

Les figures suivantes prennent des cas limites des différents paramètres du DGM et montrent leur effet sur la perméabilité apparente à différentes pressions d'essais. L'échantillon témoin est un cylindre d'épaisseur 1 cm et de diamètre 3 cm. La comparaison est faite avec des simulations réalisées avec un jeu de paramètres moyens : $k_\infty = 5\ 10^{-22}$ m^2, $D_{1,2}{}^e = 5\ 10^{-11}$ m^2/s, $D_{1,2}{}^e = 5\ 10^{-11}$ m^2/s. Ces valeurs représentent des valeurs médianes du domaine de variation pour l'étude de sensibilité. La pression aval est fixée à 1 bar (0,1 MPa), la pression amont augmente de 2 bar (0,2 MPa) à 50 bar (5 MPa).

- Effet de k_∞ (k^*k_{rg})

La Figure 55 montre les résultats des simulations COMSOL pour différentes valeurs de perméabilité.

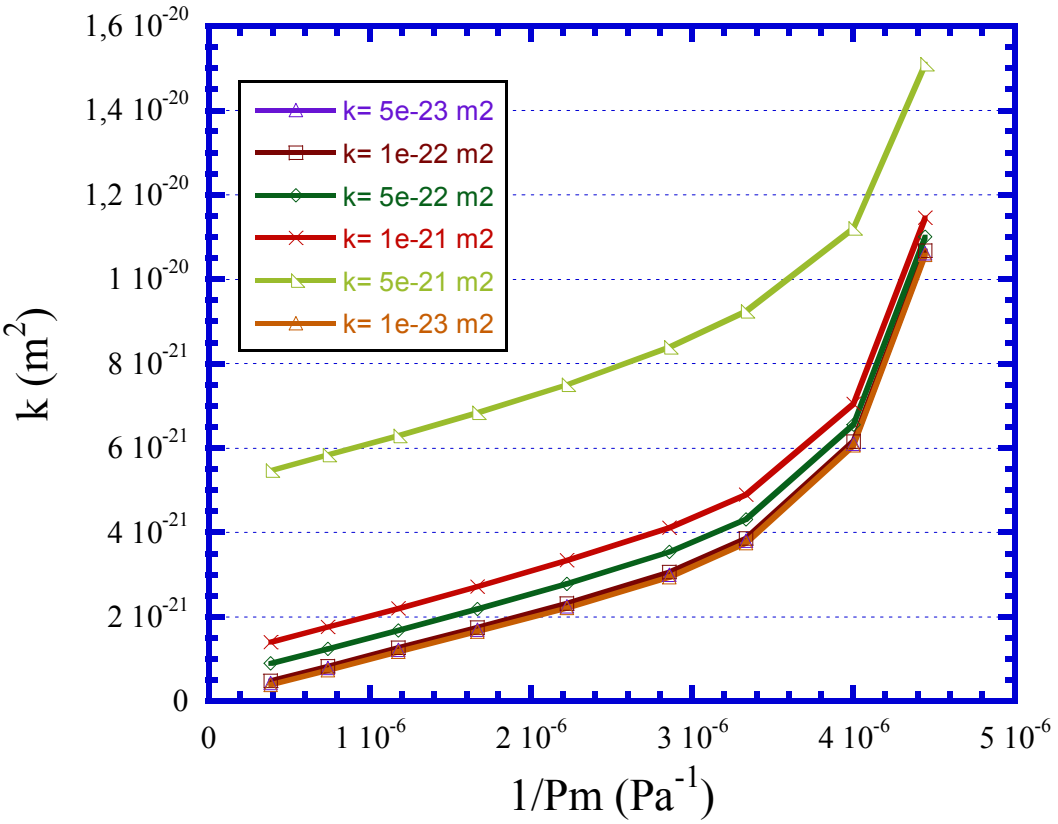


Figure 55 : Résultat du modèle pour différentes valeurs de perméabilité intrinsèque k_∞.

La perméabilité de la loi de Darcy s'apparentant à la perméabilité effective k_∞, il est normal de voir la droite de Klinkenberg changer d'ordonnée à l'origine. Lorsque la perméabilité est inférieure à 10^{-22} m^2, il est difficile de distinguer l'ordonnée à l'origine (tout

au moins dans la gamme de pression explorée) car l'effet Knudsen est trop important. L'incertitude sur k_∞ est trop importante, mais pour autant le modèle calcule des flux d'hélium similaires quel que soit le paramètre k_∞ choisi pour les pressions moyennes inférieures à 10 bar. On peut noter aussi qu'augmenter la perméabilité n'agit pas sur la diffusion; celle-ci induit toujours un fléchissement de la courbe vers des valeurs de 1/Pm de 3 10^{-6} Pa^{-1}.

- Effet de $D_{1,2}^{e}$

L'effet de $D_{1,2}^{e}$ sur l'évaluation des perméabilités apparentes est présenté en Figure 56.

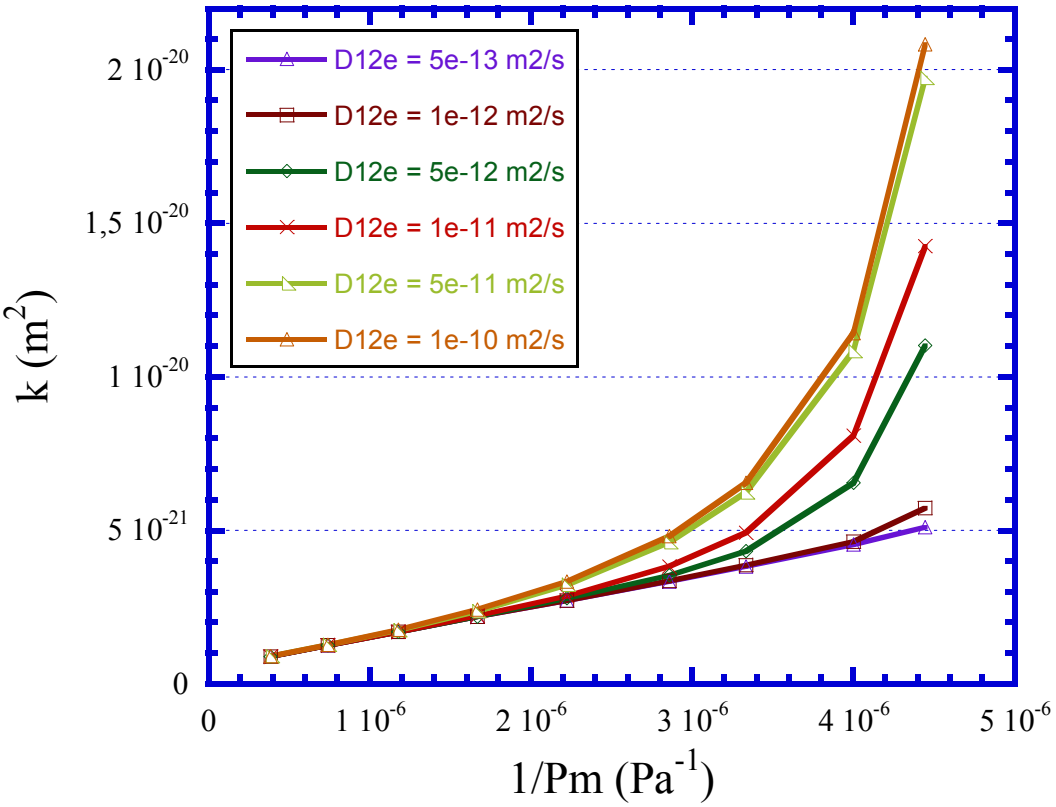


Figure 56 : Résultat du modèle pour différentes valeurs de coefficient de diffusion moléculaire.

Lorsque le coefficient de diffusion moléculaire effectif augmente, la part de diffusion augmente sensiblement même aux fortes pressions. En effet, avoir un coefficient de diffusion moléculaire deux ordres de grandeurs au-dessus de celui de Knudsen rend la pente de Klinkenberg difficilement identifiable. Seuls les points à haute pression sont peu influencés par la diffusion moléculaire. Ces points sont donc indispensables pour l'obtention d'un coefficient de diffusion Knudsen fiable.

- Effet de $D_{1,M}^{e}$

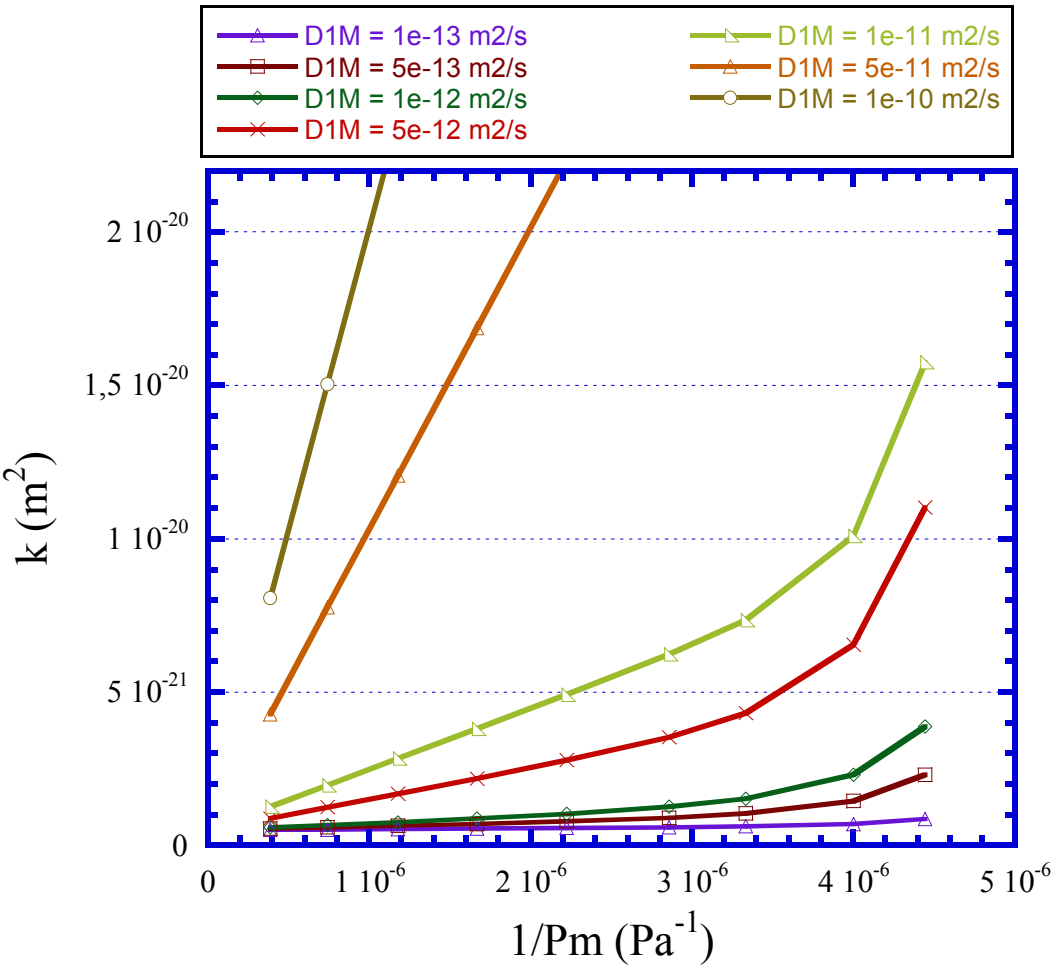


Figure 57 : Résultat du modèle pour différentes valeurs de coefficient de diffusion Knudsen.

Le paramètre $D_{1,M}^{e}$ joue sur la pente de l'effet Klinkenberg (Figure 57). Plus il est grand et plus l'effet Klinkenberg est marqué. On peut noter que pour des coefficients de diffusion Knudsen faibles, la perméabilité apparente est très proche de la perméabilité effective sans pour autant être sous l'influence de la diffusion. En outre, l'effet de la diffusion (décrochage de la droite aux faibles pressions) diminue avec le coefficient de diffusion Knudsen.

$D_{1,M}^{e}$ et $D_{1,2}^{e}$ influent sur la première partie de la courbe (faible gradient de pression) de perméabilité apparente alors que $D_{1,M}^{e}$ et k_∞ influent sur la deuxième partie (fort gradient de pression). $D_{1,M}^{e}$ et k_∞ sont estimés de façon indépendante sur la droite de Klinkenberg. $D_{1,2}^{e}$ dépend du choix des paramètres précédents puisqu'il est estimé à partir du DGM, simulé sous COMSOL, où ces deux paramètres sont pré-rentrés. L'analyse de sensibilité montre qu'il existe des cas limites pour lesquels il est difficile d'estimer les paramètres du modèle.

Cas n°1 : $D_{1,2}^{e}$ est plus faible que $D_{1,M}^{e}$ (Figure 56). Le glissement est prépondérant sur la diffusion (décrochage faible de la droite) et il est difficile d'estimer la valeur de $D_{1,2}^{e}$. Les valeurs de perméabilité apparente décrivent alors la droite de Klinkenberg même à faibles pressions.

Cas n°2 : k_∞ est trop faible par rapport à l'effet de glissement (Figure 55). Pour différentes valeurs de k_∞ les courbes se superposent. Pour obtenir une meilleure estimation de k_∞, des mesures à fortes pressions sont nécessaires.

Cas n°3 : Le coefficient de diffusion Knudsen $D_{1,M}^e$ (Figure 57) est faible. La pente devient plus difficile à identifier ainsi que $D_{1,2}^e$.

Cas n°4 : $D_{1,2}^e$ est trop grand (Figure 56). La droite de Klinkenberg est difficilement identifiable car la diffusion se maintient même à forte pression.

VIII.3. Intêret du DGM pour la compréhension des phénomènes de perméation /diffusion

Le DGM décrit bien les phénomènes observés autant pour les fortes pressions que pour les basses pressions comme a pu le montrer la Figure 54. L'intérêt principal du DGM est d'estimer en même temps la diffusion, la perméation et l'effet Klinkenberg à partir des essais décrits au chapitre 6. Des essais complémentaires ont été effectués afin d'évaluer la pertinence des paramètres ainsi estimés.

VIII.3.a. Etude de la variation du coefficient de diffusion effectif avec la pression

Des essais en diffusion ont été réalisés sur des échantillons secs. Les échantillons secs sont préférés aux échantillons proches de la saturation car les essais sont généralement plus courts et les flux diffusifs sont mesurables avec plus précision. La Figure 58 montre les coefficients de diffusion apparents mesurés sur l'échantillon Atri4

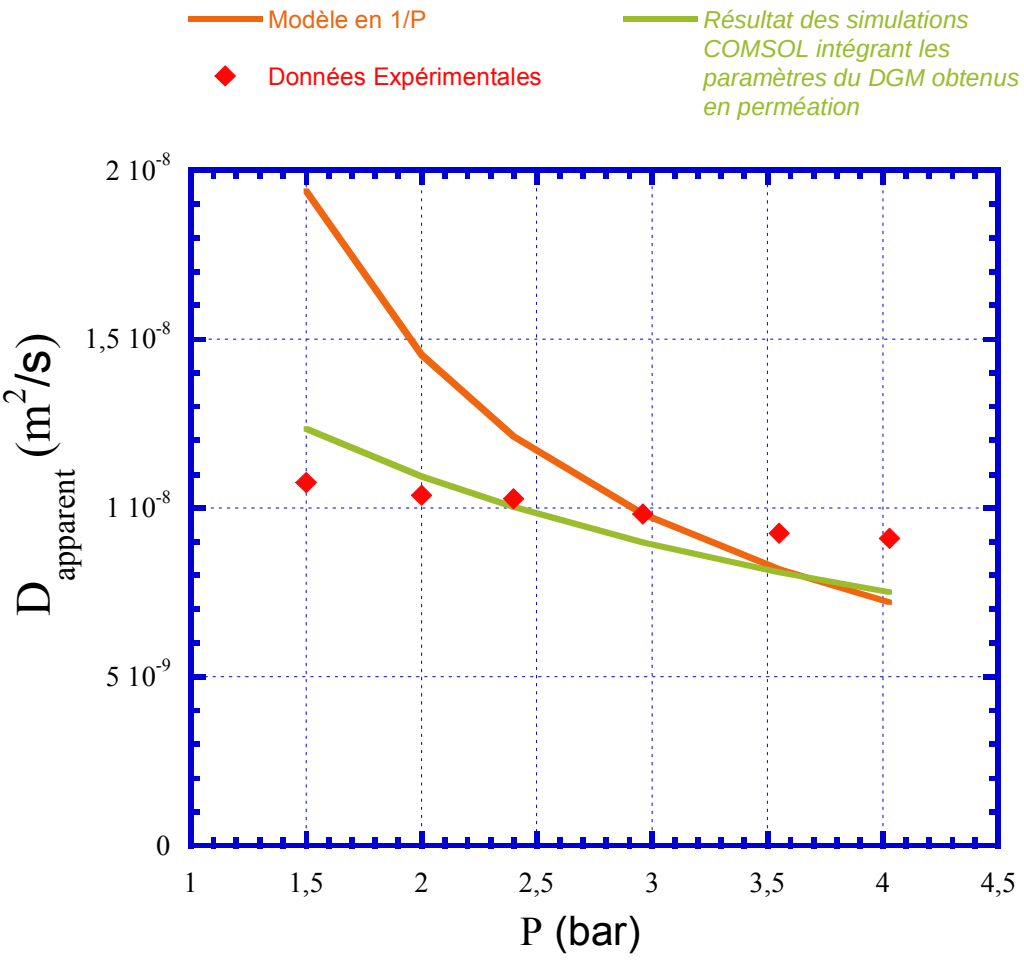


Figure 58 : Comparaison du DGM sous COMSOL avec l'essai en diffusion Atri4.

Le phénomène que l'on observait lors des essais de diffusion (remarques page 125) est bien une combinaison de diffusion moléculaire et de diffusion Knudsen. L'ajout de **la diffusion Knudsen $D_{1,M}^e$ atténue l'influence** sur la diffusion apparente **de la diminution de $D_{1,2}^e$ avec la pression**. A partir des équations du DGM, il est possible d'estimer la dépendance aux paramètres $D_{1,M}^e$ et $D_{1,2}^e$ du coefficient de diffusion apparente (détail annexe D-2):

$$D_{apparent} = D_{1,2}^e \cdot \ln\left(\frac{D_{1,2}^e + D_{1,M}^e}{D_{1,2}^e + D_{2,M}^e}\right) \cdot \frac{1}{\left(1 - \frac{D_{2,M}^e}{D_{1,M}^e}\right)} \qquad (108)$$

Les essais de diffusion de *Hou et al.* (1999) ont montré que le coefficient de diffusion effectif dépend de la pression. Cette dépendance est l'ordre de P à la puissance -a. Ce coefficient est inférieur à 1 et tend vers 1 pour des milieux poreux ayant des pores de taille de plus en plus grande. Ces remarques sont en accord avec celles de *Sercombe et al.* (2007) puisque lorsque la taille des pores augmente, la part de la diffusion Knudsen dans la diffusion effective diminue. La part de la diffusion moléculaire, variant avec l'inverse de la pression P, est plus grande d'où l'importance de P sur la diffusion effective.

A partir d'un essai en diffusif à différentes pressions il est possible a priori d'identifier D_{1M}^e et D_{12}^e (utilisation de (108)). *Abu-El-Sha'r et Abriola* (1997) mettent en garde quant à

l'estimation de l'effet Knudsen sur des essais de diffusion à différentes pressions. Leurs essais consistent à comparer le coefficient de diffusion Knudsen obtenu soit sur un essai de perméation à un seul gaz, soit sur un essai de diffusion à différentes pressions. Ils estiment que les erreurs associées à de tels essais sont trop grandes (effet de gradients de pression faibles notamment) pour estimer avec exactitude la part de diffusion Knudsen. La Figure 58 montre bien qu'on estime de façon approximative les valeurs expérimentales. Les essais sur Atri4 correspondaient aux premiers essais de perméation/diffusion. Avec une meilleure maîtrise et une meilleure connaissance du dispositif expérimental afin d'obtenir avec plus de précision les paramètres du DGM et de limiter les gradients de pression lors d'essai en diffusion, nous avons pu obtenir les résultats suivants lors d'un essai ultérieur:

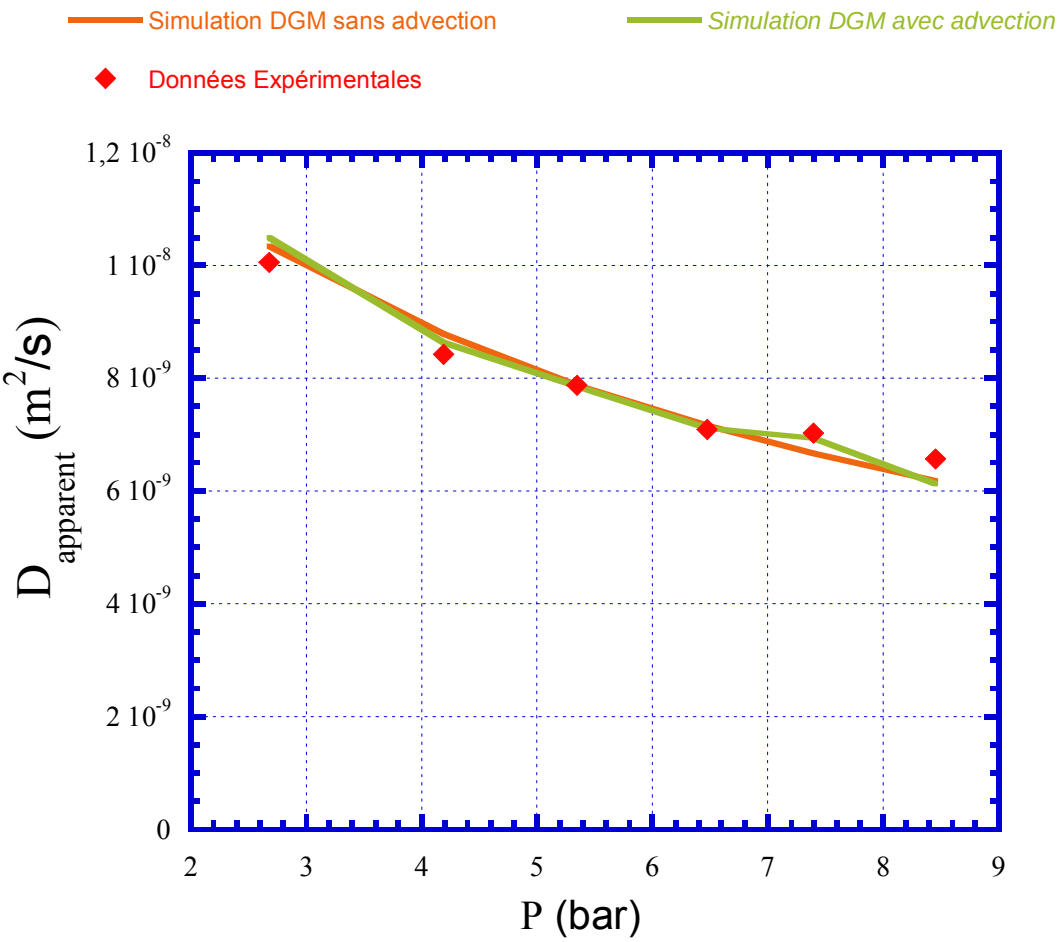


Figure 59 : Comparaison du DGM sous COMSOL avec l'essai en diffusion A4-3 ($D_{1,M}^{e}$ = 1,52 10^{-8} m^2/s et $D_{1,2}^{e}$ = 6,8 10^{-8} m^2/s).

La Figure 59 compare les résultats des simulations COMSOL avec les conditions aux limites suivantes : valeurs des pressions amont P_1 et aval P_2 expérimentales ; et P_1=P_2= pression moyenne des valeurs expérimentales. Ceci permet de mettre en évidence certains points sous influence d'une possible advection.

VIII.3.b. Changement des conditions limites

Les paramètres $D_{1,2}^{e}$, $D_{1,M}^{e}$, et k_∞ sont identifiables sur un simple essai de perméation en débutant par une pression amont proche de la pression aval. Puis la pression amont augmente par paliers afin d'obtenir la droite de Klinkenberg à forte pression. Cependant il

reste à vérifier si ce modèle est robuste face à des conditions limites différentes : pression aval plus importante par exemple. Des essais de perméation ont été réalisés à différentes pressions aval sur l'échantillon Atri3. Le modèle COMSOL est optimisé pour les résultats obtenus en diffusion et en perméation pour 2 bar en pression aval (k_∞= 5 10^{-20} m^2, $D_{1,M}{}^e$= 7,77 10^{-8} m^2/s, $D_{1,2}{}^e$= 8,9 10^{-9} m^2/s). Ce jeu de paramètres est utilisé pour simuler les essais à 4 bar de pression aval.

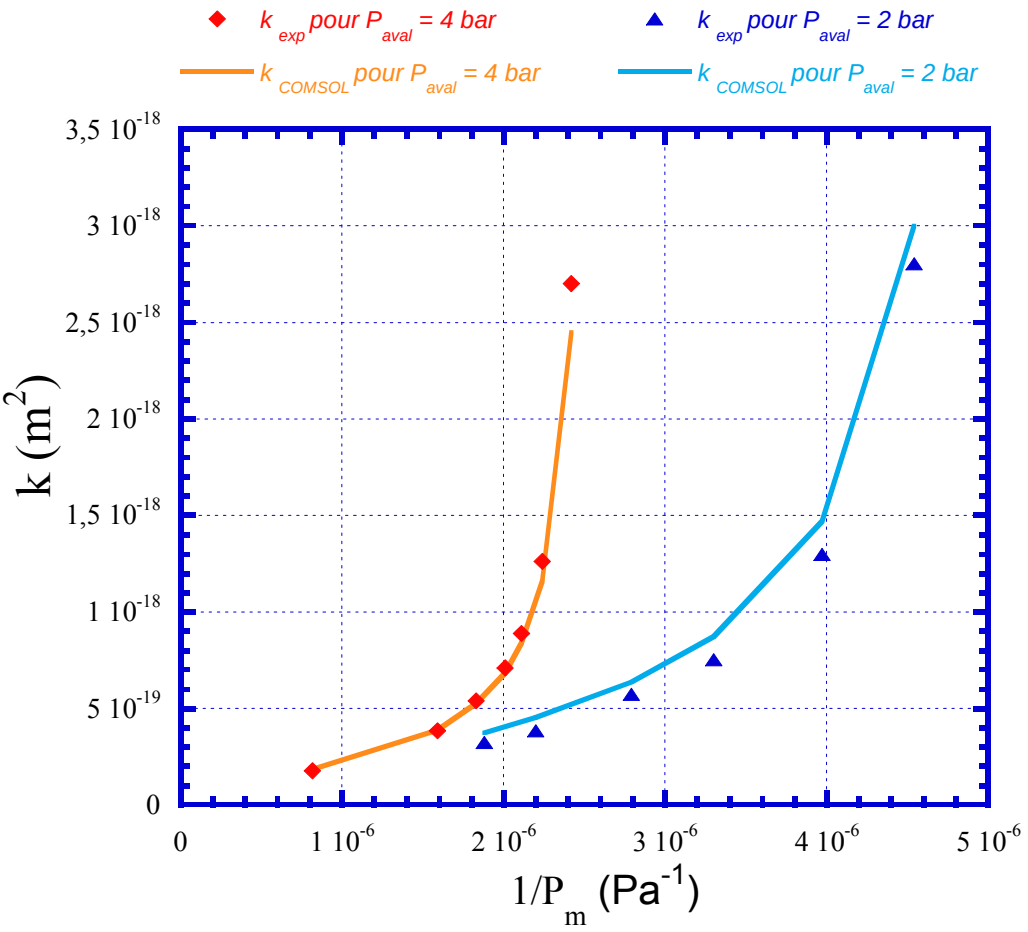


Figure 60 : Comparaison du DGM sous COMSOL avec les essais sur Atri3.

Pour le même jeu de paramètres, le DGM reste robuste face à un changement de conditions limites (erreur moyenne = 8,5%). Des paramètres estimés sur un essai en perméation à 2 bar peuvent servir pour décrire un essai en perméation à 4 bar (Figure 60).

VIII.3.c. Comparaison du modèle avec d'autres modèles existants

Des modèles trop simples ont tendance à donner des paramètres qui ne sont pas intrinsèques au milieu étudié mais dépendent des conditions limites imposées durant l'essai. Par ailleurs, des modèles intégrant trop de paramètres entraînent des difficultés dans l'identification de chacun d'eux. Ces paramètres deviennent plus des variables d'ajustement que des variables physiques. Cette section s'intéresse à l'utilité de l'introduction du DGM face à des approches plus classiques de la diffusion/advection qui intègrent parfois un paramètre de moins que le DGM.

Le travail décrit ici prend en compte quatre modèles simples, chacun fondé sur les lois classiques de Darcy et de Fick. La loi de Darcy est considérée soit simple, soit modifiée pour prendre en compte l'effet Klinkenberg (type équation (106)). La loi de Fick (type équation (31)) est introduite avec un coefficient de diffusion soit inversement proportionnel à la pression (diffusion moléculaire classique), soit indépendant de la pression (et finalement proche de la diffusion Knudsen). Les comparaisons faites ont été réalisées sur les résultats expérimentaux obtenus sur l'échantillon Atri3 et déjà présentés Figure 60.

- Darcy simple et diffusion moléculaire (deux paramètres : k et $D_{1,2}^{e}$ à 1 bar)

Ce modèle est le plus simple à traiter. En effet, ce modèle n'intègre pas de diffusion Knudsen ou d'effet Klinkenberg. A hautes pressions, lorsque la diffusion sera négligeable, le flux advectif suivra une loi de Darcy classique et la perméabilité apparente sera proche de k. Or sur tous les essais réalisés, un effet Klinkenberg, clairement identifiable à haute pression, a été mis en évidence. Ce modèle ne peut donc pas être retenu.

- Darcy modifié et diffusion Knudsen (trois paramètres : k_∞, b_k et $D_{1,M}^{e}$)

Ce modèle, contrairement au précédent, présente deux effets qui s'additionnent à hautes pressions. Les essais réalisés avec un seul gaz ont montré que l'effet Knudsen observé pour deux gaz et l'effet Klinkenberg pour un seul gaz sont une seule et même chose. Les différencier puis les additionner n'a donc pas de sens physique.

- Darcy modifié et diffusion moléculaire (trois paramètres : k_∞, b_k et $D_{1,2}^{e}$)

Ce modèle semble le plus naturel à utiliser lorsque l'on débute dans la modélisation de la convection avec effet Klinkenberg. k_∞, b_k sont identifiés sur la pente de la droite de Klinkenberg obtenue à forte pression. La valeur de $D_{1,2}^{e}$ est optimisée à partir des essais en diffusion là où l'advection est nulle. La Figure 61 montre les résultats d'un modèle COMSOL utilisant ces lois simples ainsi que la comparaison avec les données obtenues sur Atri3. $k_\infty = 5\ 10^{-20}$ m^2 ; $b_k = 3\ 10^6$ Pa; $D_{1,2}^{e} = 1{,}33\ 10^{-8}$ m^2/s.

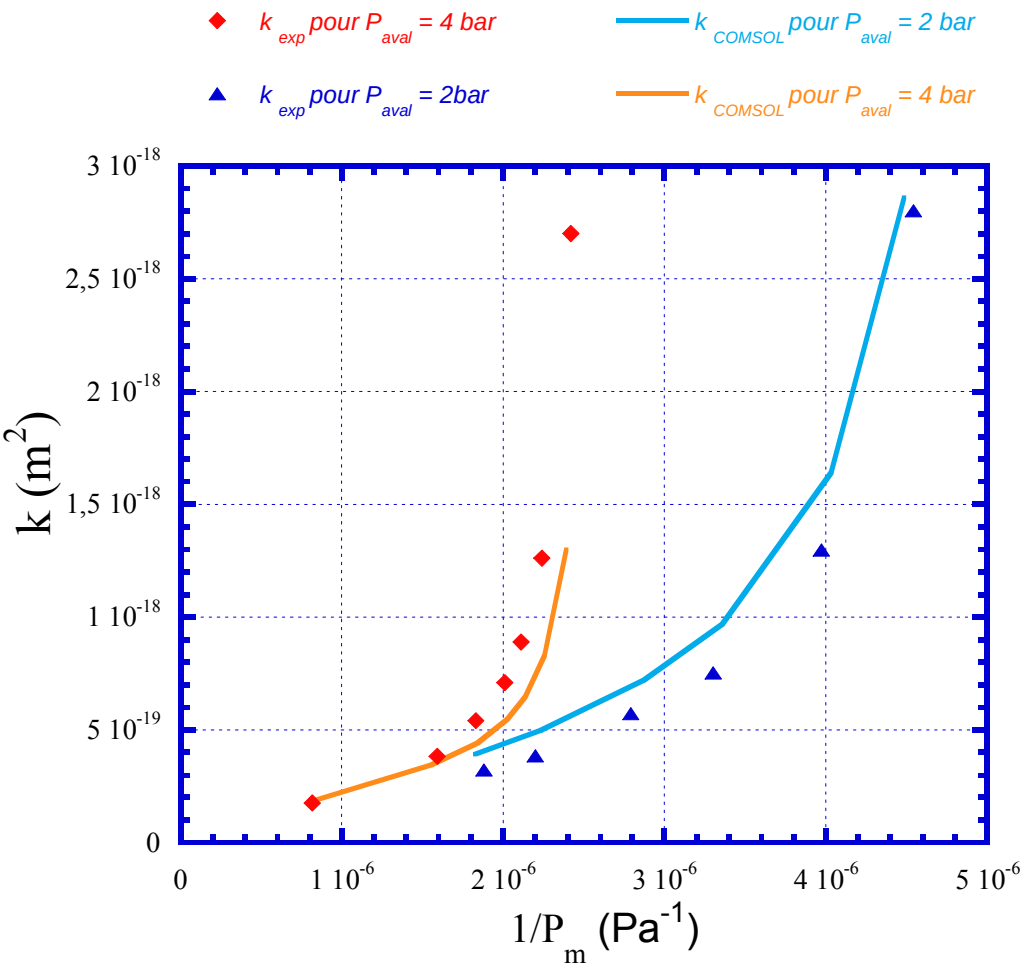


Figure 61 : Comparaison Darcy Modifié + diffusion moléculaire sous COMSOL avec les essais sur Atri3.

On peut voir que le modèle a des difficultés à décrire les variations de perméabilités apparentes (et donc les flux d'hélium mesurés) pour les différentes pressions imposées à la limite. L'erreur moyenne de ce modèle est de 24%. Ce modèle n'est donc pas approprié.

- Darcy simple et diffusion Knudsen (deux paramètres : k et $D_{l,M}^{e}$)

A priori ce modèle pourrait difficilement fonctionner car il ne présente que deux paramètres. $D_{l,M}^{e}$ peut être aussi bien estimé sur la pente de Klinkenberg que sur les essais de diffusion. On a choisi d'estimer k_∞ et $D_{l,M}^{e}$ à partir de la droite de Klinkenberg obtenue à haute pression. Les résultats du modèle sont sur la Figure 62:

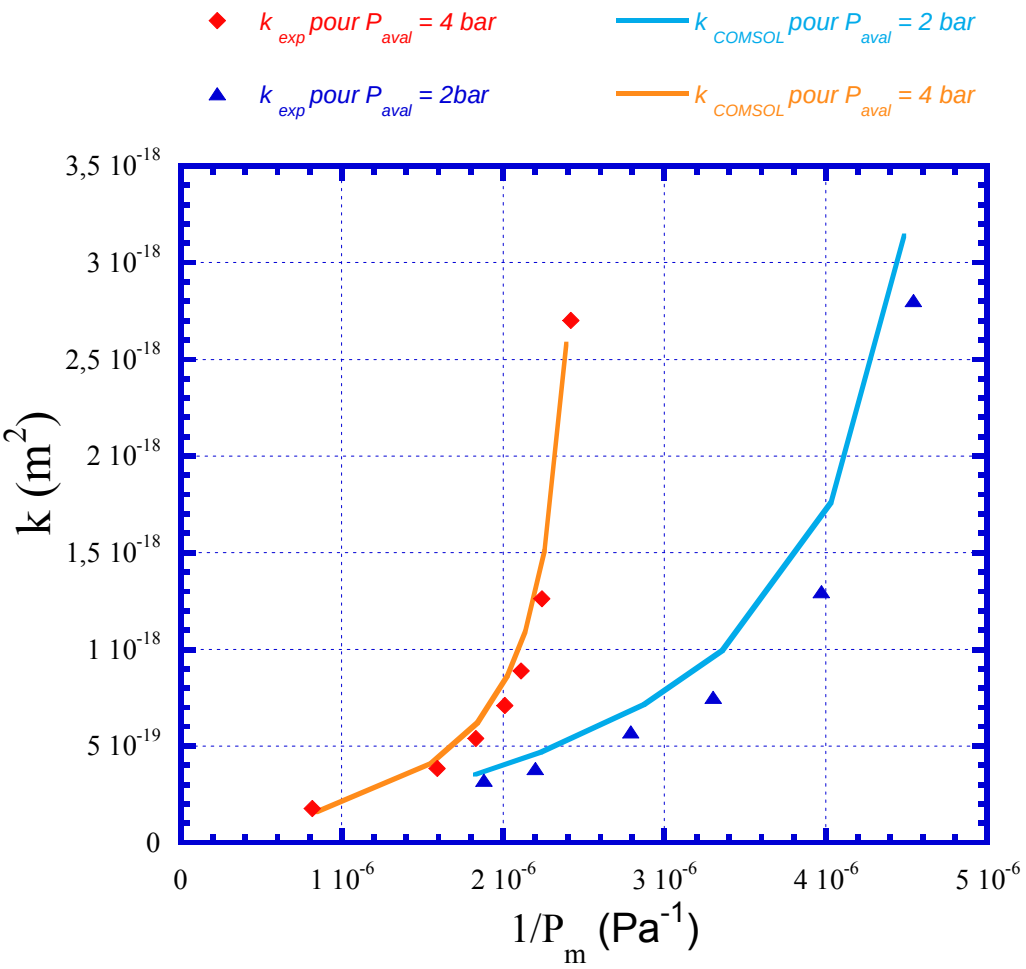


Figure 62 : Comparaison Darcy simple + diffusion Knudsen sous COMSOL avec les essais sur Atri3.

Le résultat se révèle moins bon que le DGM mais reste l'une des meilleures simulations à partir d'un modèle simple (erreur moyenne = 18%). A faible pression, l'écart s'agrandit à l'approche du régime diffusif. En diffusion pure, le flux d'hélium estimé par ce modèle est en moyenne 20% supérieur au flux mesuré alors que le DGM donne des flux diffusifs avec moins de 7% de différence avec les mesures expérimentales. Cependant ceci reste intéressant car il a suffi de deux paramètres pour établir ce modèle qui s'avère être assez performant.

En conclusion, il est important de prendre en compte l'effet Klinkenberg pour décrire au mieux les valeurs de perméabilité apparente à forte pression. Cependant selon que la part de l'effet Klinkenberg est intégrée directement dans la loi de Darcy ou à travers la loi de Fick les résultats sont différents. En essayant différents modèles simples d'advection et en diffusion, le modèle qui décrit au mieux les perméabilités apparentes mesurées est celui où l'effet Klinkenberg est intégré dans la loi de Fick. Cependant les résultats obtenus sur ce modèle sont moins bons que le DGM spécialement dans la description des phénomènes diffusifs aux faibles gradients de pression.

VIII.3.d. Etude du régime transitoire

Durant un essai de transfert de gaz dans les argilites, la pression augmente par paliers et le flux d'hydrogène/hélium à travers l'échantillon est directement mesuré au niveau du

spectromètre. A partir des données du capteur de pression placé en amont de la cellule, il est possible d'avoir exactement les valeurs de pression appliquée en amont de l'échantillon tout au long de l'essai. En rentrant ces données dans le modèle réalisé sous COMSOL (détail annexe G-3) il est possible de simuler le flux transitoire d'hydrogène/hélium sortant de l'échantillon et de le comparer aux données du spectromètre.

A chaque nouveau palier de pression, le débit d'hydrogène/hélium qui traverse l'échantillon augmente avec le temps pour atteindre une valeur stationnaire. Cette valeur stationnaire dépendant des paramètres du DGM précédemment établis. Le paramètre qui importe ici est le paramètre de saturation en gaz S_g, Lorsque la saturation en gaz augmente, le temps nécessaire pour atteindre le palier du régime stationnaire est plus long.

La Figure 63 illustre le régime transitoire observé sur un essai réalisé avec l'échantillon sec C12-1.

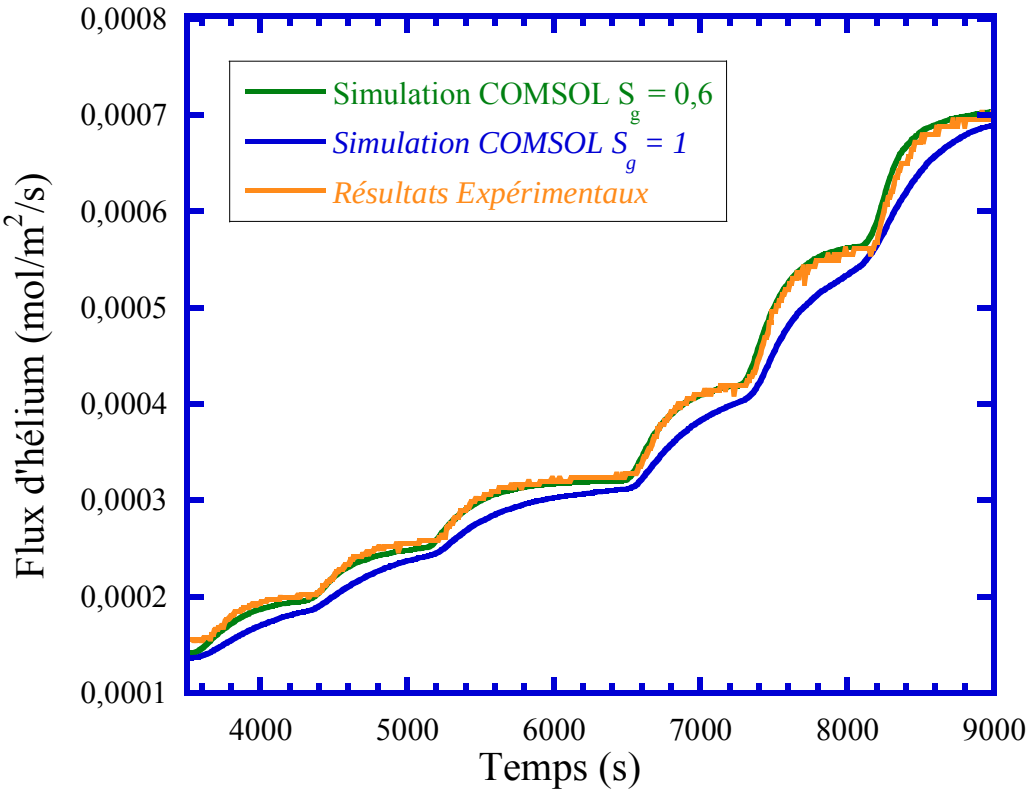


Figure 63 : Etude du régime transitoire sur l'échantillon C12-1.

Il est possible de tester différents paramètres de saturation au gaz S_g dans les simulations sous COMSOL. Il est alors possible de trouver un paramètre pouvant décrire les valeurs expérimentales. La Figure 63 montre deux simulations, l'une avec une saturation au gaz de 1 et une seconde avec une saturation au gaz de 0,6. La deuxième simulation arrive à reproduire les valeurs expérimentales alors que la seconde tend à sous estimer la cinétique de transfert. En effet, pour la première simulation, la variation de flux d'hélium en sortie de l'échantillon est trop lente pour arriver à un quelconque palier alors qu'au niveau expérimental celui-ci est déjà atteint (le palier est le même pour les deux simulations puisqu'il dépend des paramètres du DGM, k_∞, $D_{1M}{}^e$ et $D_{12}{}^e$ sont déjà obtenus sur le régime permanent).

VIII.3.e. Premières informations disponibles sur le transfert de gaz dans des échantillons secs

L'ensemble des paramètres de transfert obtenus sur les échantillons secs est regroupé dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Valeurs des paramètres de transfert sur des échantillons secs (tirées du tableau en annexe H-2).

Nom Ech.	k_∞ (m^2)	+/- (%)	D_{1M}^e (m^2/s)	+/- (%)	D_{12}^e (m^2/s)	Profondeur moyenne (m)
A5 – 1*	**$5{,}88\ 10^{-19}$**	**4**	**$9{,}53\ 10^{-8}$**	**1,98**	-	490 m
A4 -3	$3{,}31\ 10^{-20}$	8	$1{,}49\ 10^{-8}$	1,59	$3{,}1\ 10^{-8}$	
A4 -3	$4{,}46\ 10^{-20}$	50	$1{,}51\ 10^{-8}$	4,28	$2{,}3\ 10^{-8}$	
A4 -3	$1{,}67\ 10^{-20}$	28	$1{,}52\ 10^{-8}$	2,40	$6{,}8\ 10^{-8}$	
Atri4	$5{,}19\ 10^{-20}$	9	$1{,}87\ 10^{-8}$	1,31	$2{,}6\ 10^{-8}$	501 m
Atri5	$5{,}19\ 10^{-20}$	10	$1{,}87\ 10^{-8}$	1,42	$2{,}2\ 10^{-8}$	
C12-1	$7{,}66\ 10^{-20}$	10	$1{,}48\ 10^{-8}$	4,00	$4{,}6\ 10^{-8}$	486 m

*** essai pour des flux en parallèle aux strates de l'échantillon**

Ces échantillons sont tous issus de carottes différentes (détails annexe E). Les échantillons A5-1 et A4-3 sont issus d'une carotte prélevée à 490 m de profondeur, Atri4 et Atri5 à 500 m de profondeur et C12-1 à 486 m de profondeur. Même si le nombre d'essais sur les échantillons secs n'est pas suffisant, on peut remarquer d'une part une certaine répétabilité des paramètres du DGM pour l'échantillon A4-3, même si le paramètre de diffusion varie d'un facteur 2 sur le 3ème essai. D'autre part, pour les échantillons Atri4 et Atri5 les paramètres très similaires pour des échantillons prélevés sur la même carotte.

Les perméabilités intrinsèques varient entre $2\ 10^{-20}$ m^2 et $7\ 10^{-20}$ m^2. Les perméabilités à l'eau et les perméabilités intrinsèques obtenues sur les essais de perméabilités au gaz sont théoriquement les mêmes. Les essais de perméation d'*Escoffier et al.* (2005) donnent des perméabilités à l'eau de $5\ 10^{-20}$ à $5\ 10^{-21}$ m^2, les échantillons sont prélevés à une profondeur de 475 m. Des essais en pulse test sur des échantillons prélevés à 496 m de profondeur ont montré des perméabilités de l'ordre de $2\ 10^{-20}$ m^2 (*Laego,* 2005). Des essais de perméabilités à l'eau en régime permanent ont été réalisés sur l'échantillon A4-3, une perméabilité à l'eau de $1{,}25\ 10^{-20}$ m^2 a été mesurée. Malheureusement celle-ci est peu fiable (voir annexe H-4). Les perméabilités intrinsèques restent supérieures aux perméabilités à l'eau mesurées sur les argilites mais sont du même ordre de grandeur. En outre, les incertitudes sur k_∞ sont trop grandes pour estimer avec précision une quelconque perméabilité à l'eau des échantillons.

L'étude du régime transitoire sur les échantillons secs C12-1 et A4-3 (en deux fois) a montré que le régime transitoire était représentatif d'une porosité accessible au gaz de l'ordre de 0,5 à 0,6 fois la porosité totale de l'échantillon (ici fixée à 18%), soit une porosité accessible au gaz de l'ordre de 10%. Ceci reste cohérent à la vue de la porosimétrie mercure effectué sur les argilites. En effet, d'après *Katz et Thompson* (1986), le transfert de gaz par perméation est optimal dans un réseau où l'ensemble des gros pores du système sont connectés entre eux. Ce réseau peut être mis en évidence dans les essais de porosimétrie mercure puisque le mercure ne pénètre dans ce réseau connecté qu'une fois le diamètre critique atteint (ce diamètre critique, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, est

représentatif de pores plus gros mais qui ne sont pas encore connectés entre eux). La Figure 37 montre que le réseau optimal pour la perméation est atteint pour un diamètre de pore de 10 nm. A ce moment le mercure pénètre dans un réseau représentant 80% de la porosité accessible au mercure (environs 14%). Ce réseau est complètement connecté et correspond à 11% de porosité. Ceci reste donc cohérent par rapport à une porosité accessible au gaz de l'ordre de 10%.

La porosité restante correspond à des pores (connectés entre eux ou non) de très petites tailles qui n'interviennent pas dans la connectivité des gros pores et donc qui, a priori, ne contribuent pas, ou très peu, à la perméabilité au gaz. Ces pores pourraient jouer un rôle de double porosité dans le milieu. Le flux qui pourrait passer à travers sera très faible par rapport à celui qui passe dans des pores plus gros. Ce flux ne sera pas visible durant nos essais pour deux raisons : flux trop faible par rapport à celui mesuré, flux faibles donc cinétique trop lente et invisible par rapport à la cinétique principale. Cette double porosité, si elle existe, est difficile à mettre en évidence dans les essais réalisés.

D'après la valeur de D_{12}^{e} obtenue, le facteur $\theta_g\tau$ est inférieur à 0,001 alors que ce facteur $\theta_l\tau$ vaut 0,01 pour la diffusion d'espèce dissoute dans un échantillon saturé (chapitre 4). Il n'est pas évident de comparer ces deux valeurs mais cette différence pourrait être expliquée par les deux réseaux différents qu'empruntent le gaz et un élément dans la phase liquide.

VIII.4. Application du DGM au transfert d'hydrogène dans le cas des argilites du Callovo-Oxfordien.

Les essais réalisés jusqu'alors mettent en œuvre l'hélium et non l'hydrogène. Or ce sont les paramètres de transfert de l'hydrogène qui sont importants vis-à-vis de la problématique du gaz de corrosion dans un centre de stockage de déchets radioactifs. L'hélium est préféré à l'hydrogène car ilpeut être utilisé sans contraintes sur l'installation et le protocole expérimental (dangerosité de l'hydrogène annexe C-4). Le lien entre les paramètres de transfert de l'hélium et ceux de l'hydrogène est implicitement inclus dans le DGM comme nous tenterons de le démontrer dans cette section.

VIII.4.a. Rapport des coefficients de diffusion Knudsen pour deux gaz différents

Le rapport entre les facteurs de Klinkenberg pour l'hydrogène et l'hélium est :

$$b_{H2} = b_{He} \cdot \sqrt{\frac{M_{He}}{M_{H2}}} \cdot \frac{\mu_{H2}}{\mu_{He}} \tag{109}$$

Ce rapport correspond à celui des libres parcours moyens entre l'hydrogène et l'hélium. Ce rapport peut s'interpréter de différentes manières. Il peut venir de la relation du libre parcours moyen et la viscosité obtenue par Maxwell en 1860 (*Bird el al.*, 2001) :

$$\lambda_m = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \quad , \quad \mu = \frac{2}{3\pi^{3/2}} \cdot \frac{\sqrt{MRT}}{d^2} \tag{110}$$

valable pour des sphères de diamètre d. D'où la relation déjà établie page 56:

$$\mu = 0{,}532 \cdot n \cdot \lambda_m \sqrt{MRT} \tag{111}$$

Dans la théorie cinétique des gaz, **le rapport des λ_m s'apparente en réalité à celui des sections efficaces des chocs** entre deux molécules de gaz. Cette section efficace varie, pour un gaz constitué de sphères rigides non attractives, avec le carré du diamètre des sphères. Or ceci n'est pas représentatif d'un gaz réel diatomique (comme l'azote ou l'hydrogène). En tenant compte des interactions entre les molécules, cette section varie d'un gaz à l'autre selon $\sigma_l^2\Omega_\mu$ (σ_l et Ω_μ paramètres de Lennard-Jones, σ_l diamètre de collision, Ω_μ représentatif de la géométrie non sphérique des molécules). A partir des données fournie par *Bird et al.* (2001), le rapport des paramètres de Lennard-Jones est égal à celui établi en (109) que ce soit pour la paire He/N_2, H_2/He et H_2/N_2.

Le rapport (109) a des bases théoriques mais il reste à vérifier au niveau expérimental. Quels que soient les gaz, la perméabilité intrinsèque k_∞ est la même. Le rapport des coefficients de diffusion Knudsen peut être déjà établi par formules (107) et (109):

$$\frac{D_{1,M}^e}{D_{2,M}^e} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \tag{112}$$

Or ce rapport est déjà intégré dans le DGM (relation (100)) et celle-ci a des incidences directes sur le modèle. Notamment, la loi de Graham (relation (103)) est une des conséquences de cette relation. Or, les essais de *Soukup et al.* (2008) montrent que les flux diffusifs de paires de gaz constituées d'azote, d'hélium, d'argon et d'hydrogène à travers des milieux poreux suivent cette loi à 5% près. Ceci est moins vrai lorsque les pores du matériau ont des diamètres supérieurs à 7 µm. La validité de cette loi tendrait à aller dans le sens du rapport (112).

Le Tableau 16 regroupe des rapports estimés sur des mesures de débits de différents gaz à travers un milieu poreux.

Tableau 16 : Rapport des coefficients de Knudsen disponibles dans la littérature.

Auteurs	Valeurs estimées	Rapports expérimentaux	Rapports théoriques	Différence (%)
Kast et Hohenthanner (2000) estimé à partir de la figure 2	b_{H2}/b_{N2} =	1,77	1,82	2,8
Hejmanek et al. (2003) estimé à partir de la figure 6	D_{H2M}^e/D_{HeM}^e	1,40	1,41	0,7
	D_{H2M}^e/D_{N2M}^e	3,69	3,74	1,4
	D_{HeM}^e/D_{N2M}^e	2,63	2,65	0,8
	D_{H2M}^e/D_{ArM}^e	4,54	4,47	1,5

La validité de la loi de Graham pour l'hydrogène, l'hélium, et l'azote ainsi que les rapports des coefficients de Knudsen du Tableau 16 vont dans le sens de la relation (112).

VIII.4.b. Modélisation du transfert d'hydrogène à partir des données obtenues sur des essais avec l'hélium

Il est possible d'estimer les paramètres du DGM pour simuler le transfert d'hydrogène à partir de ceux obtenus sur les expériences à l'hélium. Par rapport à la droite de Klinkenberg, k_∞ est constante quel que soit le gaz et D_{H2M}^e vaut :

$$D_{H2,M}^e = D_{He,M}^e \cdot \sqrt{\frac{0{,}004}{0{,}002}} = \sqrt{2} \cdot D_{He,M}^e \qquad (113)$$

Le coefficient de diffusion moléculaire effectif est relié au coefficient de diffusion libre par un facteur de tortuosité que nous supposons être le même pour l'hélium et l'hydrogène. Ceci se traduit par un rapport :

$$D_{H2,N2}^e = D_{He,N2}^e \cdot \frac{D_{H2,N2}}{D_{He,N2}} = 1{,}134 \cdot D_{He,N2}^e \qquad (114)$$

VIII.4.c. Essai de perméation/diffusion d'hydrogène sur les argilites du Callovo-Oxfordien

Deux expériences ont été menées avec de l'hydrogène : avec un échantillon proche de la saturation et un échantillon sec. Pour l'échantillon Binf3, saturé à une HR de 93%, des perméations à l'hydrogène et à l'hélium ont pu être effectuées dans la même journée. Les chemins de perméation ont alors de fortes chances d'être les mêmes. La Figure 64 montre l'effet Klinkenberg pour l'hydrogène et pour l'hélium.

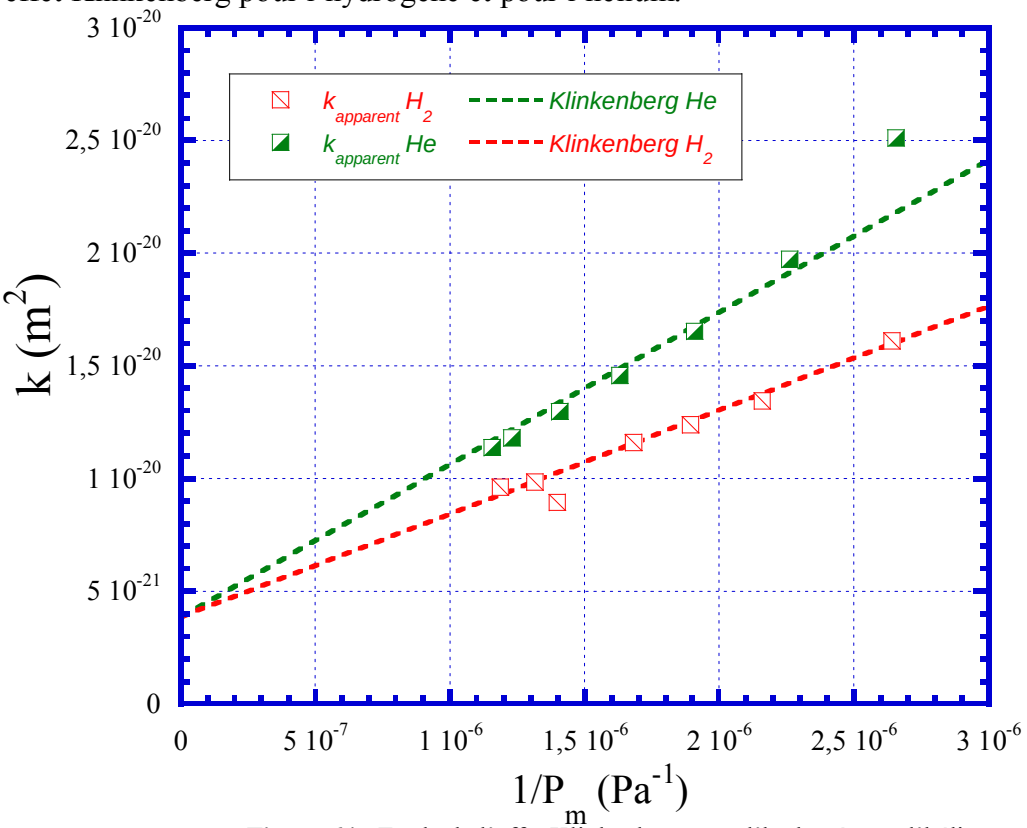


Figure 64 : Etude de l'effet Klinkenberg pour l'hydrogène et l'hélium.

Il est important de noter que les débits d'hydrogène sont plus importants que ceux d'hélium pour un gradient de pression équivalent. L'hydrogène étant moins visqueux que l'hélium, il passe plus facilement à travers le milieu poreux. Cependant cet effet n'est pas visible en Figure 64 car la viscosité du gaz est déjà introduite dans la notion de perméabilité apparente. On ne voit donc ici que l'effet Klinkenberg. L'effet Klinkenberg semble moins important pour l'hydrogène que pour l'hélium. Il est possible d' « adimensionnaliser » la Figure 64 au sens de l'effet Klinkenberg en multipliant l'abscisse par $\sqrt{M}/\mu$.

Les droites de Klinkenberg, visibles en Figure 64, sont optimisées de la façon suivante : le facteur k_∞ est égal pour les deux droites, k_∞, b_{He} et b_{H2} sont optimisées sur les valeurs mesurées pour chaque gaz. Les paramètres de Klinkenberg valent k_∞=3,86 10^{-21} m^2, $b_{k,He}$= 1,75 10^6 Pa et $b_{k,H2}$= 1,19 10^6 Pa (valeur de $b_{k,He}$ à +/- 6%). Le rapport vaut donc b_{He}/b_{H2} = 1,471. Cette valeur est proche à 3% de la valeur théorique 1,516 (relation (109)). Les incertitudes sur b_k et sur D_{1M}^e sont les même car k_∞ est fixée. Même si le rapport des paramètres de Klinkenberg est proche de la théorie, les incertitudes sur b_k ne permettent pas de conclure avec certitude sur ce simple essai.

Certains des points en hélium s'éloignent de la droite de Klinkenberg à faible pression, la diffusion est cependant faible et n'est pas visible clairement avec l'hydrogène. Il n'est donc pas possible de caractériser la diffusion avec précision sur cet essai (cas n°1 de l'étude de sensibilité, section VIII.2.b). C'est pourquoi nous avons procédé à des essais sur des échantillons secs où la diffusion est plus facilement identifiable à faible pression.

L'échantillon C12-1, initialement sec, a été testé en perméation et en diffusion sur deux jours. Le premier jour fut consacré à la caractérisation de l'échantillon au transfert de gaz avec de l'hélium, le second jour avec de l'hydrogène. La Figure 65 montre l'évolution de la perméabilité apparente fonction de l'inverse de la pression moyenne pour l'hydrogène et l'hélium.

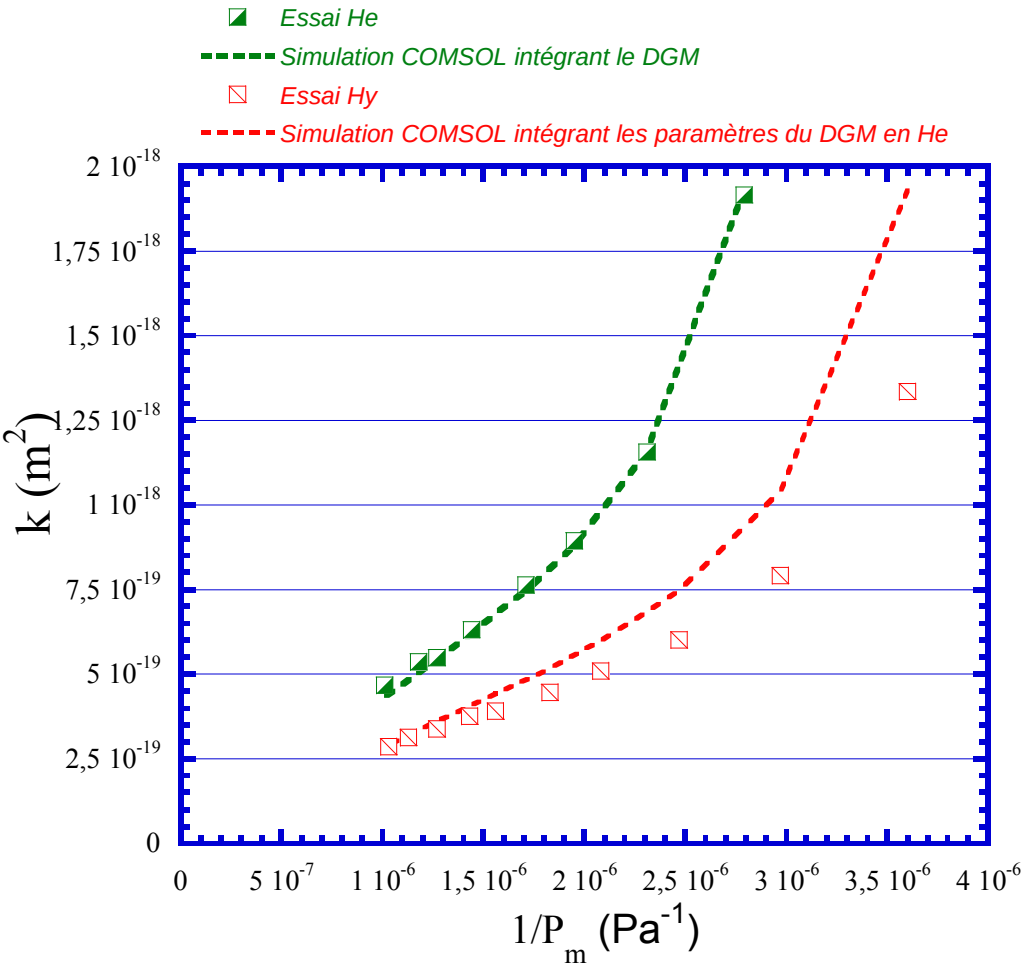


Figure 65 : Evolution selon le gaz utilisé de la perméabilité apparente fonction de 1/Pm.

Les paramètres du DGM pour l'hélium ont été obtenus à partir des essais de la courbe de perméation/diffusion obtenus: k_∞= 2,39 10^{-21} m^2 (à +/- 2450%), $D_{He,M}^e$= 2,17 10^{-8} m^2/s (+/- 2%), D_{12}^e= 3,8 10^{-8} m^2/s. Une simulation a été réalisée à partir de ces paramètres, celle-ci est représentée en Figure 65. L'erreur quadratique moyenne des résultats des simulations par rapport aux résultats expérimentaux en perméation en en diffusion est de 5,3%. Les paramètres du DGM, même si leur précision reste discutable, permettent de décrire les valeurs expérimentales obtenues en hélium.

Les paramètres du DGM furent ensuite employés à la simulation du transfert d'hydrogène à travers l'échantillon C12-1. Les paramètres sont déduits de ceux obtenus pour l'hélium selon les relations établies à la section VIII.4.b. Les paramètres sont : k_∞= 2,39 10^{-21} m^2 , $D_{H2,M}^e$= 3,06 10^{-8} m^2/s, D_{12}^e= 4,3 10^{-8} m^2/s. Le résultat des simulations est présenté en Figure 65. Ces simulations montrent que les débits sont généralement sur-estimés par rapport au débit réel d'hydrogène. Ceci est d'autant plus flagrant lorsqu'on se rapproche de la diffusion. L'erreur quadratique moyenne de ce modèle est de 17%. La pente de Klinkenberg qui se dessine par la simulation COMSOL semble être supérieure à celle qu'on aurait pu estimer directement à partir des essais en hydrogène. En effet, si une pente est déduite de ces mesures expérimentales le $D_{H2,M}^e$ peut être estimé à 2,82 10^{-8} m^2/s, soit une différence de 10% avec celui du modèle.

La Figure 66 résume les résultats obtenus en diffusion. Le coefficient de diffusion apparent vient de la combinaison de la diffusion moléculaire et de la diffusion Knudsen.

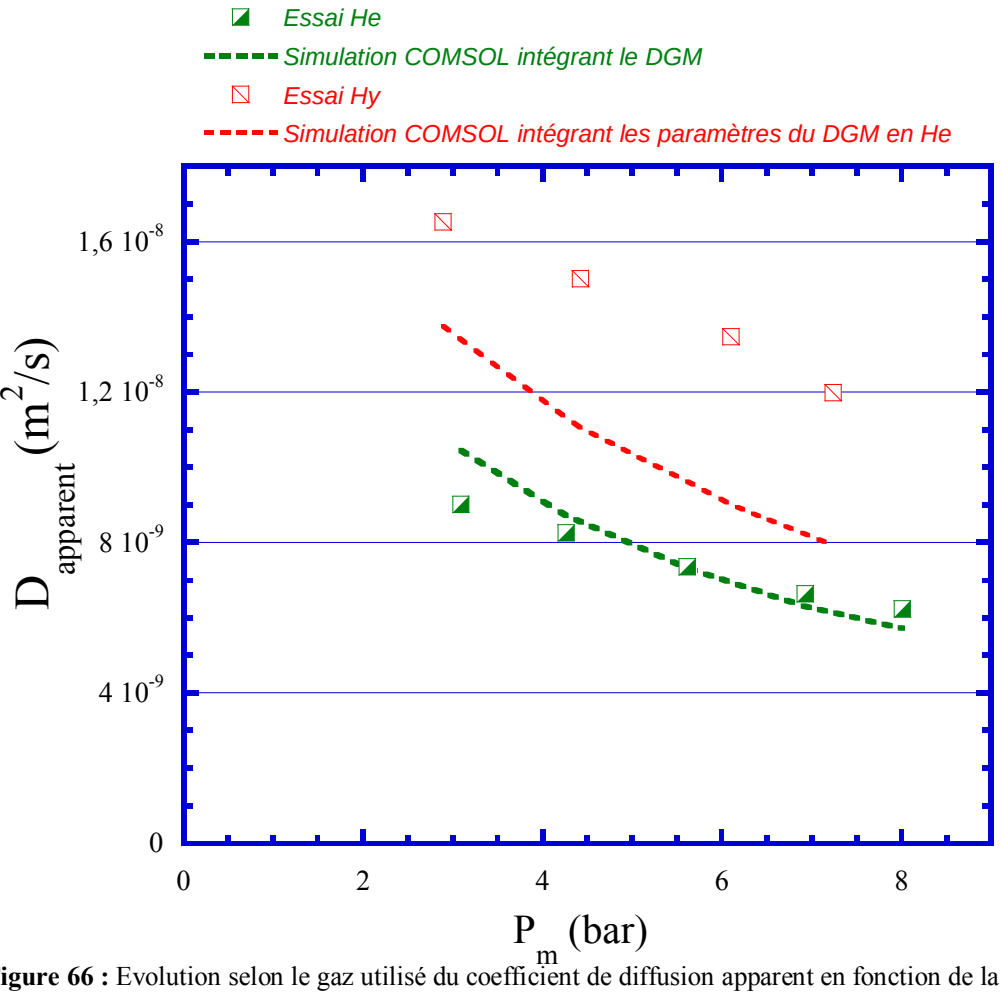


Figure 66 : Evolution selon le gaz utilisé du coefficient de diffusion apparent en fonction de la pression.

Le DGM prévoit un facteur de l'ordre de 1,35 entre les flux diffusifs d'hélium et d'hydrogène. Ce facteur s'explique par deux phénomènes : le coefficient de diffusion de l'hydrogène est 1,134 fois supérieur à celui de l'hélium, l'hydrogène étant plus léger que l'hélium, il a tendance à diffuser plus par rapport à l'azote (remarque page 171).

Les flux diffusifs sont expérimentalement deux fois moins élevés pour l'hélium que pour l'hydrogène. Le DGM sous-estime de 30% les débits d'hydrogène mesurés.

Les différences observées entre l'estimation du DGM des débits d'hydrogène, en perméation en diffusion, à partir des paramètres obtenus en hélium peuvent avoir différentes origines :

Tout d'abord il est possible que le manque de précision dans l'obtention des paramètres du DGM, même si cela n'affecte pas la pertinence des simulations en hélium (5% de différence avec les flux observés), affecte les simulations en hydrogène. Ces valeurs auraient pu être obtenues avec plus de précision si des mesures à hautes pressions avaient été réalisées. Ce problème est généralement rencontré dans le cas des échantillons secs (cas n°2 dans l'étude de sensibilité).

D'autre part, la pertinence du DGM pour décrire les transferts de gaz au sein des argilites peut être remise en cause. Des auteurs comme *Hejmanek et al.* (2003) ou *Abu-el-sha'r et Abriola* (1997) n'ont montré la pertinence de ce modèle que sur des sols naturels ou des milieux poreux manufacturés (frittés ou membranes). Personne ne semble avoir utilisé ce

modèle dans un milieu naturel hygroscopique et il est n'est pas impossible que la complexité de tels réseaux de pores rende difficile l'application du DGM. Celui-ci n'a qu'une vision simple des interactions entre le gaz et la paroi des pores. Ses équations pourraient ne pas être représentatives des réelles interactions entre le gaz et la paroi des pores, notamment lorsque différents gaz sont concernés (H_2 ou He). Ce modèle, au vu des deux seules expériences que nous avons réalisées à ce jour sur l'hydrogène et l'hélium, intègre, a priori, mieux les phénomènes de perméation que de diffusion.

Pour finir, la section VI.6.b. montre que l'étalonnage est beaucoup moins précis en hydrogène qu'en hélium. Ceci se traduit directement sur les mesures du spectromètre de masse. L'incertitude sur la teneur en hydrogène est difficilement quantifiable cependant elle a un impact important sur la précision des flux en hydrogène estimés expérimentalement. Pour palier ce problème, il serait intéressant d'utiliser un appareil autre que le spectromètre de masse pour évaluer la teneur en hydrogène comme par exemple un appareil de chromatographie en phase gazeuse.

VIII.4.d. Essais complémentaires réalisés en hydrogène.

L'échantillon C12-1 initialement sec a été caractérisé trois semaines après alors qu'il était encore placé au sein de la cellule triaxiale. Deux types de caractérisations ont été réalisés : un test de perméation utilisant de l'hélium pour 3 pressions aval différentes et un test de perméation et de diffusion en hydrogène. Les premiers essais ont permis d'obtenir les paramètres du DGM à l'hélium et de les valider à différentes pressions aval. Le dernier essai a permis de regarder la transposition des paramètres du DGM obtenus en hélium aux essais en hydrogène. Ces tests diffèrent de ceux du VIII.4.c. par l'utilisation d'un mini GC dans la mesure de la quantité d'hydrogène diluée dans l'azote. Ce mini GC permet une meilleure précision dans l'estimation de cette valeur.

La figure suivante montre les résultats expérimentaux obtenus sur l'échantillon C12-1 pour des pressions aval de 2,6 ; 3,8 et 6,4 bar. Les paramètres du DGM sont obtenus sur les points expérimentaux correspondants à la pression aval de 2,6 bar (k_∞= 5,35 10^{-20} m^2, $D_{1,M}{}^e$= 1,07 10^{-8} m^2/s, $D_{1,2}{}^e$= 4 10^{-8} m^2/s). Les simulations sous COMSOL sont reproduites sur le même graphique.

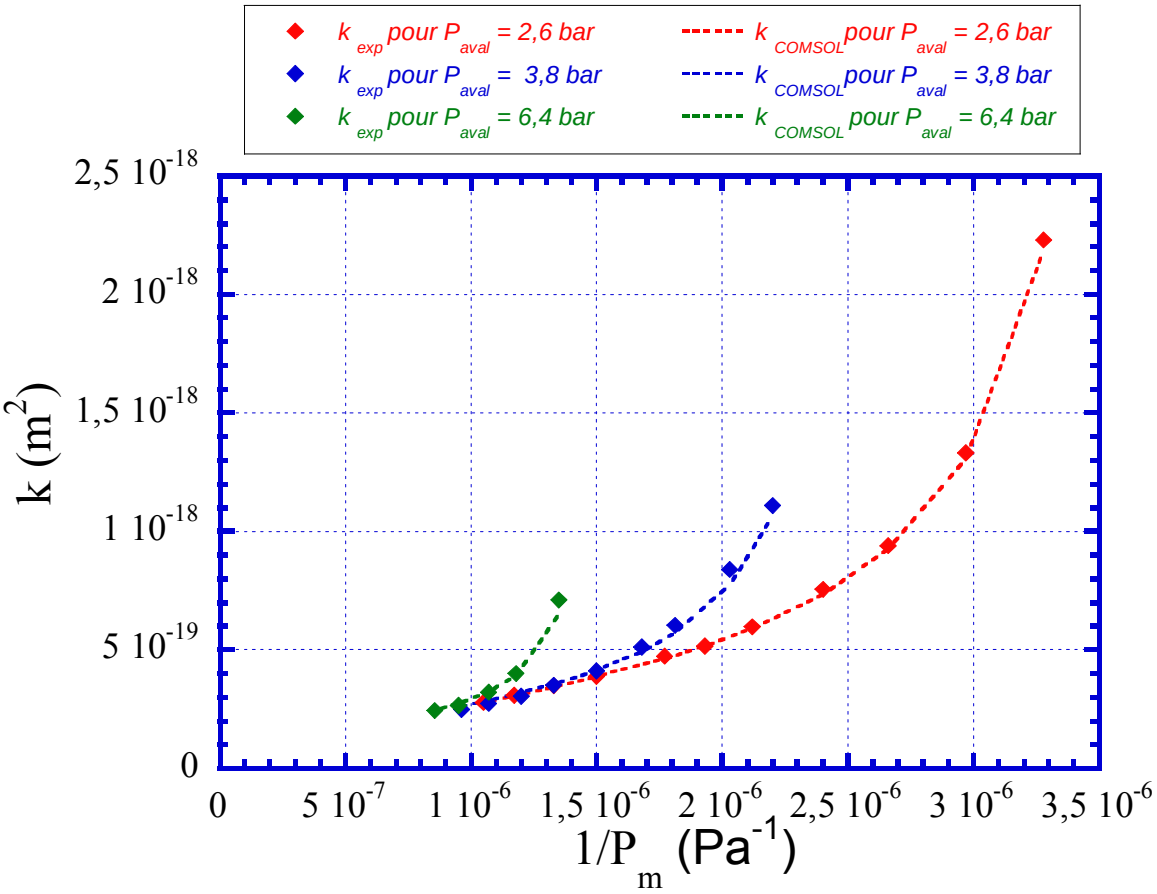


Figure 67 : Evolution de la perméabilité apparente fonction de $1/P_m$ pour différentes valeurs de P_{aval}

Le DGM décrit avec une erreur moyenne de 1,1% les résultats obtenus à 2,6 bar. L'erreur moyenne est de 4,1% sur les résultats à 3,8 bar et de 3,8% sur les résultats à 6,4 bar. Ces résultats confirment la robustesse du DGM face au changement des conditions limites comme nous l'avions vu à la section VIII.3.b. D'autre part, en confirmant l'adéquation de ces paramètres au changement des conditions limites, il devient légitime de les utiliser pour l'obtention des paramètres en hydrogène.

La Figure 68 monte l'évolution de la perméabilité apparente de l'échantillon C12-1 en hélium (essai à Pression avale de 2,6 bar présenté ci-dessus) et en hydrogène (essai à pression aval de 3 bar). L'abscisse est ici différente pour adimensionnaliser l'effet Klinkenberg. Les simulations réalisées sous COMSOL en hydrogène prennent en compte la transposition des paramètres obtenus en hélium à l'hydrogène (voir section VIII.4.b.).

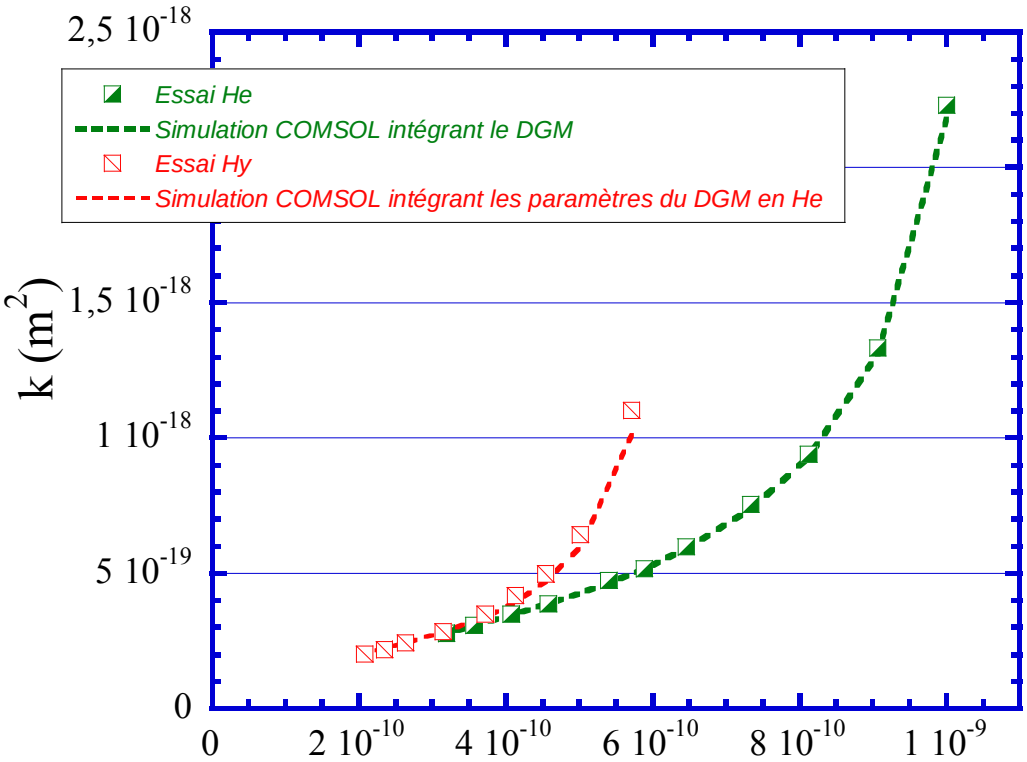


Figure 68 : Evolution de la perméabilité apparente sur l'échantillon C12-1 en hélium et hydrogène.

Ces tests montrent que les perméabilités mesurées en hydrogène et en hélium décrivent la même droite de Klinkenberg adimensionnalisée ce qui tendrait à confirmer la relation (109). Les simulations sous COMSOL décrivent avec une erreur moyenne inférieure à 4,5% les essais en perméation à l'hydrogène. Des tests en diffusion ont été réalisés pour différentes pressions d'essai. La Figure 69 montre les résultats expérimentaux ainsi que les simulations réalisées à partir du DGM.

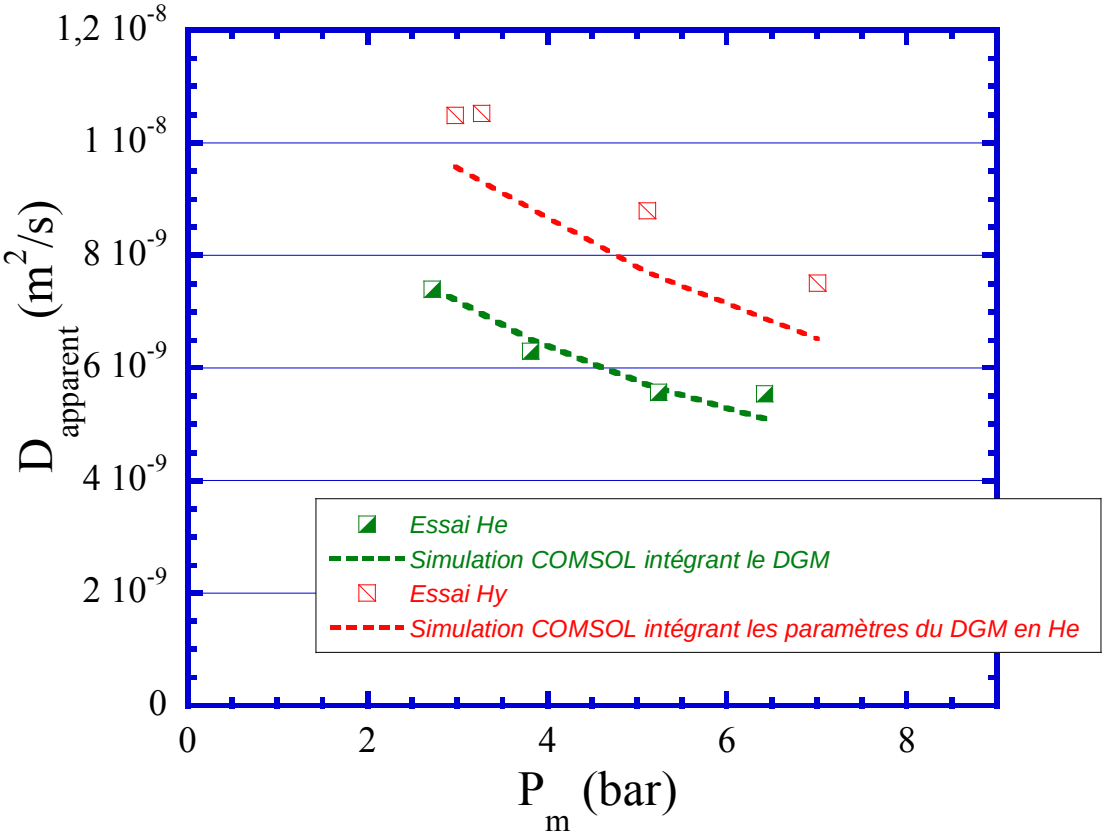


Figure 69 : Evolution du coefficient de diffusion apparente en hélium et hydrogène à différentes pressions.

Les simulations réalisées sous COMSOL montrent que le DGM décrit avec une précision de 3% en moyenne les flux diffusifs mesurés à différentes pressions alors que celui-ci sous-estime, de l'ordre de 11%, les flux diffusifs mesurés en hydrogène à différentes pressions.

Cet essai, associé à ceux présentés en section VIII.4.c., montre que la relation établie par (109) ou (113) semble pertinente pour connaître l'effet Klinkenberg pour l'hydrogène à partir de celui pour l'hélium. Néanmoins la relation (114) établie entre les deux coefficients de diffusion moléculaire, est peut être trop simpliste pour prendre en compte la complexité du transport diffusif des gaz comme l'hélium ou l'hydrogène. Ceci peut être observé en Figure 66 et Figure 69 où le DGM, qui utilise les paramètres obtenus à partir des essais en hélium et les relations (113) et (114), sous-estime les flux diffusifs observés en hydrogène. Cependant le peu d'essais réalisés ne permet pas de conclure avec certitude sur ces deux points.

Résumé :

☙ Le DGM permet de prendre en compte :

- Des phénomènes couplés de diffusion et de perméation dans des dispositifs expérimentaux tels que celui décrit au Chapitre 6.
- Des pressions aval différentes
- La variation du coefficient de diffusion effectif avec la pression
- L'effet Knudsen et l'effet Klinkenberg aux fortes pressions dans des matériaux hygroscopiques comme les argilites
- En théorie le changement de gaz entre l'hélium et l'hydrogène, même si les premiers tests en hydrogène n'ont pas été concluants quant à la pertinence du DGM vis-à-vis du changement de gaz.

☙ Le DGM donne accès à :

- k_∞, perméabilité effective de l'échantillon. Celle-ci s'apparente à la perméabilité à l'eau des échantillons si elle est estimée à partir d'échantillons secs.
- D_{1M}^e, coefficient de diffusion Knudsen. Il est représentatif de l'interaction des molécules de gaz avec les parois des pores.
- D_{12}^e, coefficient de diffusion moléculaire. Ce coefficient est identifiable aux faibles pressions. Il reste cependant dépendant des paramètres D_{1M}^e et k_∞ du modèle qui eux sont obtenus sur la droite de Klinkenberg.
- S_g, saturation au gaz. Le produit $S_g\varepsilon$ représente la porosité accessible au gaz durant l'essai.

- Le DGM appliqué aux échantillons secs d'argilites montre des perméabilités intrinsèques de l'ordre de $5\ 10^{-20}$ m^2, des coefficients effectids de diffusion Knudsen de l'ordre de $1{,}5\ 10^{-8}$ m^2/s et de diffusion moléculaire entre 3 et $6\ 10^{-8}$ m^2/s. D'autre part, la porosité réellement accessible au gaz n'est que de 10% dans un échantillon sec.

L'annexe G associée à ce chapitre regroupe les informations suivantes:

Intégration du DGM sous COMSOL
Gradient de Pression au sein de l'échantillon
Régime transitoire sous COMSOL

A paraître dans Boulin et al. (submitted)

9 Caractérisation des argilites du Cavollo-Oxfordien au voisinage de la saturation hydrique

Les essais de perméation au gaz ont été réalisés avec des argilites proches de la saturation soumises à des Humidités Relatives (HR) différentes. Une HR de 93% permet de saturer l'ensemble des pores dont le diamètre est inférieur à 30 nm, une HR de 97% permet de saturer les pores dont le diamètre est inférieur à 70 nm, une HR de 100% permet de remplir avec certitude l'ensemble des pores de taille nanométrique.

Ce chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus sur le transfert d'hélium à travers des argilites au voisinage de la saturation. Il a pour vocation d'exposer l'évolution des paramètres de transfert au gaz avec la saturation, puis une fois cette évolution décrite, de comprendre le réseau accessible au gaz et les paramètres obtenus.

IX.1. Evolution des paramètres du Dusty Gas Model (DGM) avec la saturation en eau

L'Annexe H-1 détaille l'ensemble des essais réalisés avec le dispositif expérimental décrit au chapitre 6. L'Annexe H-2 détaille l'ensemble des paramètres de transfert obtenus lors de ces essais. L'annexe H-3 montre l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et leur comparaison avec les simulations du DGM réalisées sous COMSOL.

IX.1.a. Evolution générale des paramètres du DGM avec la saturation en eau

Le tableau suivant est une version synthétique des annexes H-2 et H-3 et présente les différents paramètres du DGM obtenus sur les essais de perméation/diffusion d'hélium sur les argilites proches de la saturation. Les paramètres en rouge sont estimés avec de fortes incertitudes. Les raisons de ces incertitudes sont résumées dans la colonne « sensibilité du modèle », chaque cas représente un cas défini à la section VIII.2.b.

Tableau 17 : Paramètres de transfert obtenus sur les argilites du Callovo-Oxfordien en fonction de la saturation.

Ech.	HR %	Saturation en eau (%)	D_{1M}^{e} (m^2/s)	+/- (%)	k_∞ (m^2)	+/- (%)	D_{12}^{e} (m^2/s)	Cas n°	Erreur moyenne DGM(%)
Essais perpendiculairement aux strates des argilites									
A1- 1	97%	92,6%	1,79E-10	44,6	6,63E-21	49	1,36E-10		3,1%
A2- 1	97%	89,7%	8,74E-11	8,9	1,02E-21	19	3,80E-10		6,1%
A5 -1	93%	94,0%	8,20E-11	14,2	3,99E-21	11	1,40E-11	1	2,7%
A5 -1	**0%**	**0,8%**	**9,53E-08**	**5,0**	**5,89E-19**	**11**	**1***		
A5 -3	97%	90,2%	1,83E-11	59,0	3,83E-21	10	9,00E-11	1 et 3	2,4%
A4-1	93%	91,6%	1,50E-11	14,9	9,74E-27	311202	6,40E-10	4	6,8%
A6 -3	100%	102,0%	5,95E-12	0,0	5,37E-25	765	1,10E-11	2 et 4	19,4%
B5-1	97%		1,44E-10	17,5	8,18E-21	10	5,70E-11		4,8%
B9-1	93%	83,3%	1,30E-11	5,8	9,61E-25	1029	4,00E-10	2	11,3%
B11-2	93%		2,89E-10	13,9	9,04E-21	20	5,10E-11		3,5%
B12 -1	97%	89,3%	1,56E-10	34,0	1,27E-20	16	1*		
B14 -1	100%	111,1%	4,49E-13	44,4	3,08E-23	11		4	21,8%
Binf3	93%	83%	3,57E-10	13,2	3,71E-21	29			
Essais parallèlement aux strates des argilites									
Atri4	**0%**	**0,0%**	**1,87E-08**	**3,3**	**5,19E-20**	**22**	**1,85E-08**		**3,5%**
Atri5	**0%**	**0,0%**	**1,87E-08**	**3,6**	**5,19E-20**	**26**	**2,15E-08**		**5,6%**
A4 -3	**0%**	**17,3%**	**1,52E-08**	**4,0**	**4,46E-20**	**21**	**6,80E-08**		**2,1%**
A4 -3	**0%**	**3,0%**	**1,48E-08**	**10,7**	**3,31E-20**	**125**	**3,10E-08**	**2**	**2,8%**
A4 -3	**0%**	**0,0%**	**1,51E-08**	**6,0**	**4,46E-20**	**71**	**2,27E-08**	**2**	**2,8%**
C1-3	97%	80,7%	2,05E-10	15,2	4,41E-21	20	3,00E-10		3,0%
C5-2	97%	98,8%	1,02E-12	11,6	6,87E-24	49	2,30E-11	1	11,1%
C6-1	93%		1,70E-12	24,8	3,62E-23	29	3,00E-13	1	6,9%
C7-2	97%	96,4%	8,67E-09	9,3	8,67E-22	3882	1 et 4*		
C8-4	97%	93,6%	1,27E-12	3,9	4,67E-26	1593	6,00E-12	1 et 2	3,2%
C12-1	**0%**	**5,3%**	**1,47E-08**	**10,0**	**7,66E-20**	**25**	**4,60E-08**		**6,1%**
C13-1	93%		1,53E-09	13,0	3,84E-20	20	1,00E-09	1	2,4%
D6-3	93%		2,80E-09	18,4	2,92E-20	80	4,50E-10	2	2,4%
D5-2	97%		1,11E-09	10,1	1,88E-20	19	1*		
D4-1	93%	94,7%	1,49E-11	7,3	4,31E-23	45	6,60E-11		1,7%
C8-4	93%	105,9%	1,93E-11	7,7	2,83E-22	14	3,50E-11		1,6%

*Utilisation d'une droite de Klinkenberg pour obtenir D_{1M}^{e} et k_∞

Essais sur des échantillons secs

Nous pouvons remarquer que :

- les argilites réagissent de façon différente d'un échantillon à un autre. Cette différence s'observe autant sur les paramètres de transfert que dans la forme de la courbe k=f(1/Pm) (différentes formes, différents cas de sensibilité pour le DGM).

- Les paramètres de transfert à proximité de la saturation sont généralement deux à quatre ordres de grandeurs inférieurs aux paramètres établis sur des échantillons secs (Tableau 15).

- Le DGM décrit avec précision les valeurs expérimentales des flux d'hélium qui traversent les argilites proches de la saturation. L'erreur quadratique moyenne est généralement inférieure à 5%, même lorsque certains paramètres ne sont pas identifiés avec précision. Le DGM perd en précision sur certains essais. Ces essais mettent en jeu des flux d'hélium proches de la limite de détection du dispositif expérimental ou n'ayant pas atteint le régime stationnaire avec certitude.

- la saturation en eau est certes supérieure à 90% pour la plupart des échantillons, mais elle est variable d'un échantillon à l'autre. Un échantillon soumis à une HR de 97% peut avoir une saturation inférieure à un échantillon soumis à une HR de 93% (exemple : A2-1 et A5-1). Ceci est peut-être dû d'une part à la variabilité des réseaux de pores entre les échantillons (prélevés par exemple sur des carottes différentes), d'autre part à l'état hydrique initial de l'échantillon avant sa mise en place dans les dessiccateurs, mais aussi au manque de précision de la mesure de la masse sèche. En effet, la saturation est estimée à partir de la masse sèche de l'échantillon, le moindre effritement ou perte de cohésion de l'échantillon peut diminuer artificiellement la masse sèche de celui-ci, surestimant ainsi la saturation.

Les variabilités importantes des saturations en eau entre les échantillons et les possibles raisons de ces différences montrent que la saturation n'est pas nécessairement le paramètre qui fixe le réseau accessible au gaz. En tenant compte de la démonstration faite page 156 sur la détermination de ce réseau, nous avons préféré représenter les différentes valeurs des paramètres de transfert au gaz en fonction de l'HR à laquelle était soumis l'échantillon, et non en fonction de la saturation des argilites (l'autre représentation, c-à-d paramètres de transfert en fonction de la saturation, est disponible en annexe H-2). Les HR ont été légèrement décalées sur certains points pour donner une meilleure lisibilité aux figures exposées dans ce chapitre.

Sur cinq échantillons soumis à une HR de 100% (liste des essais en annexe H-1), deux seulement ont montré qu'ils étaient perméables aux gaz (échantillons A6-3 et B14-1). Les flux étaient très faibles, à la limite de détection du système, mais une perméabilité apparente a pu être tirée de ces essais ainsi que des paramètres de transfert. Pour les trois échantillons restants, aucun flux au dessus de la limite de détection n'a été mesuré dans un délai d'une journée pour une pression aval de l'ordre de 20 bar. Il est possible que le gaz traverse l'échantillon saturé mais soit le processus est trop lent, soit il concerne des quantités trop faibles d'hélium pour être détectable dans ces conditions.

Pour la description des essais et par soucis de lisibilité, les essais parallèlement aux strates des argilites sont abrégés en « essais en // ». De même, les essais perpendiculairement aux strates des argilites sont renommés en « essai en ⊥ ».

IX.1.b. Evolution de la perméabilité effective des échantillons

La Figure 70 montre l'évolution du paramètre k_∞ avec l'HR à laquelle sont soumis les échantillons. Les points en rouge correspondent aux paramètres de transfert obtenus sur des essais en //, les croix bleues sont obtenues sur des essais en ⊥.

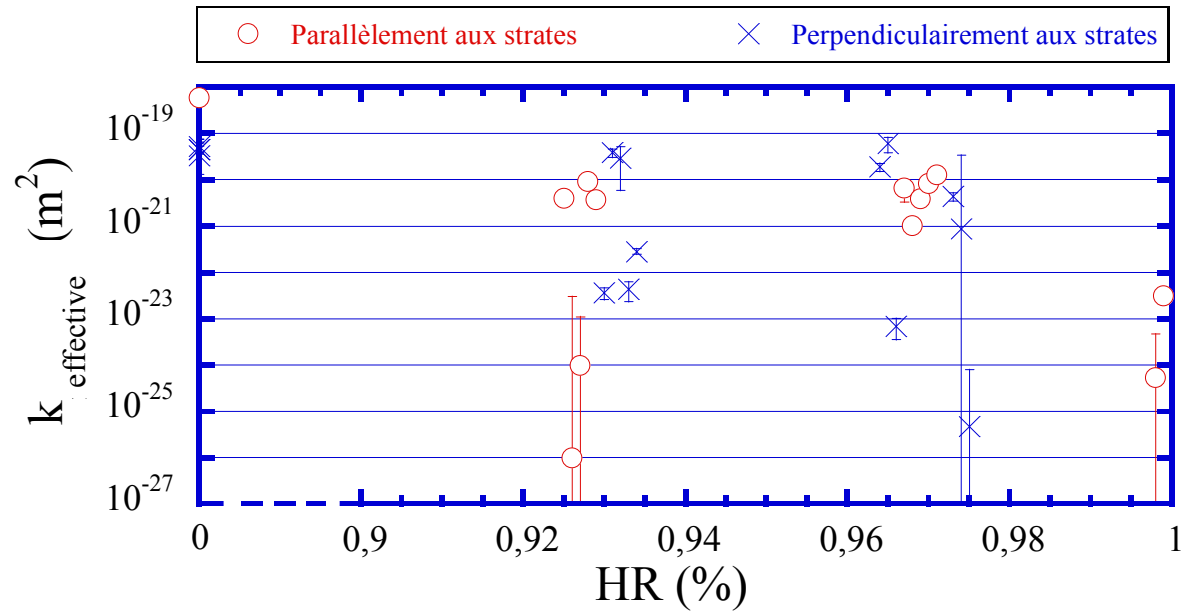


Figure 70 : Perméabilité intrinsèque fonction de l'HR à laquelle est soumis l'échantillon.

Les incertitudes liées au cas n°2 dans l'étude de sensibilité du DGM sont importantes pour les très faibles valeurs de perméabilité effectives mesurées (inférieures à 10^{-24} m^2). Représenter une perméabilité au gaz à une pression moyenne de 25 bar (2,5 MPa) permet de limiter d'une part ces incertitudes et d'autre part, de mieux représenter les perméabilités effectivement mesurées lors des essais de perméation sur les argilites proches de la saturation.

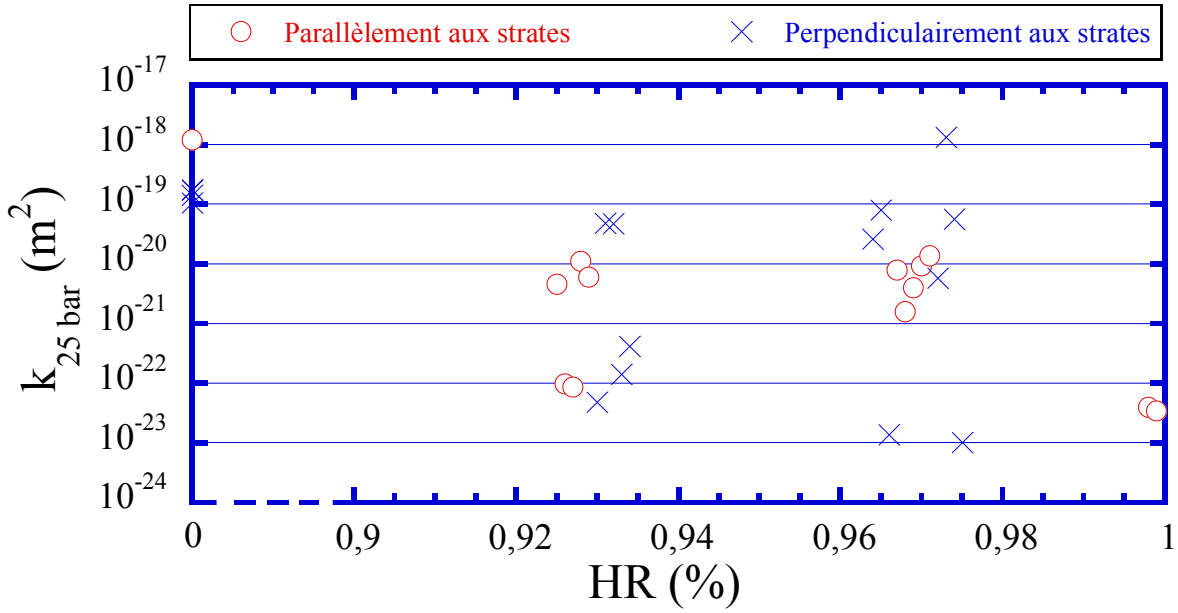


Figure 71 : Perméabilité au gaz à Pm= 25 bar (2,5 MPa) fonction de l'HR à laquelle est soumis l'échantillon.

Les perméabilités effectives des essais en // sont généralement d'un ordre de grandeur supérieures à celles obtenues sur des essais en ⊥. Ceci traduit la plus grande difficulté pour le gaz à traverser les plans de stratification fortement tortueux qu'à migrer le long de ces plans.

Entre deux échantillons soumis à des HR de 93% et de 97%, la perméabilité effective k_∞ diminue généralement d'un facteur 2 mais la variabilité des valeurs de k_∞ ne permet pas de conclure.

Les perméabilités effectives dans des argilites fortement saturées sont un à deux ordres de grandeur inférieures à celles des échantillons secs.

Pour finir, on peut remarquer que les perméabilités effectives au gaz montrent une meilleure reproductibilité pour les essais en // que ceux en ⊥. D'autre part, certaines perméabilités obtenues sur les essais en ⊥ sont de l'ordre de 10^{-20} m^2. Elles sont donc assez proches des valeurs de perméabilités intrinsèques obtenues sur des échantillons secs. L'origine de ces valeurs sera discutée dans la partie IX.1.e.

IX.1.c. Evolution du coefficient de diffusion Knudsen effectif avec la saturation en eau des argilites

La Figure 72 montre l'évolution du coefficient de diffusion Knudsen effectif D_{1M}^e avec l'HR à laquelle est soumis initialement l'échantillon.

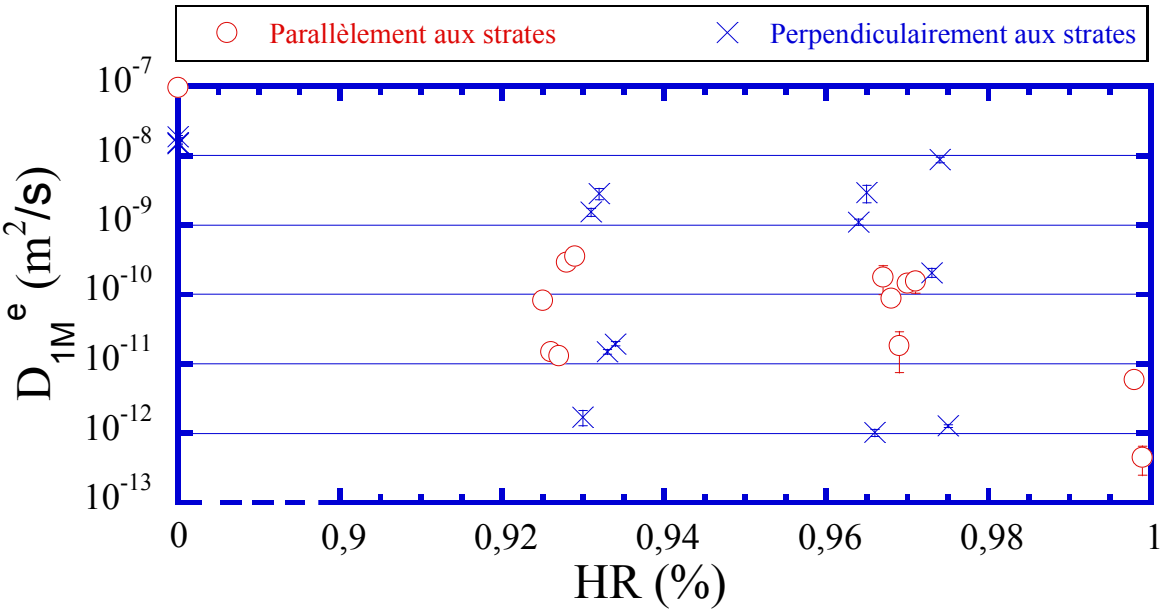


Figure 72 : Diffusion Knudsen D_{1M}^e fonction de l'HR à laquelle est soumis l'échantillon.

Le coefficient de diffusion Knudsen semble diminuer de plus de deux ordres de grandeur entre les échantillons secs et ceux qui sont proches de la saturation. Sur les essais en //, D_{1M}^e est de l'ordre de 3,6 10^{-10} m^2/s (moyenne des trois valeurs proches de 10^{-10} m^2/s) à 93% d'HR et diminue pour atteindre 1,4 10^{-10} m^2/s à 97% d'HR. La variabilité des valeurs de D_{1M}^e est trop importante pour voir une réelle tendance sur les essais en ⊥. Il est intéressant de

noter que les fortes valeurs de D_{1M}^{e} (croix bleues $D_{1M}^{e} > 10^{-9}$ m^2/s) correspondent aux échantillons qui ont présenté des perméabilités effectives plus importantes que prévues.

IX.1.d. Evolution du coefficient de diffusion moléculaire effectif avec la saturation en eau des argilites

Celle-ci est représentée en Figure 73.

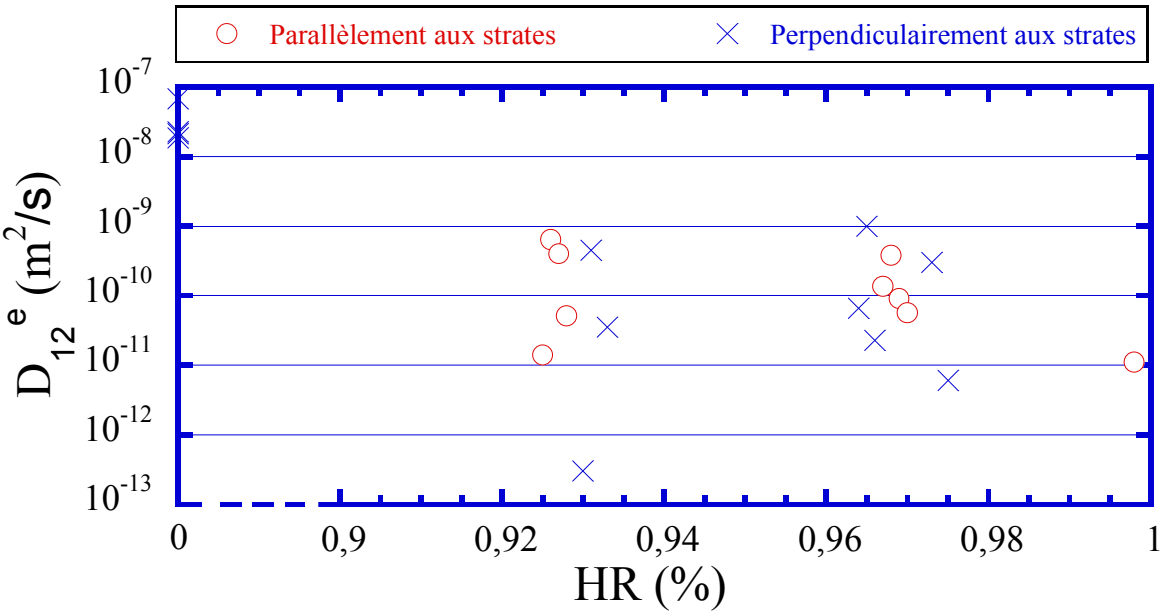


Figure 73 : Diffusion Moléculaire D_{12}^{e} fonction de l'HR à laquelle est soumis l'échantillon.

Le Tableau 17 montre que des coefficients de diffusion moléculaire n'ont pu être obtenus sur certains échantillons. La raison est simple : les pressions amont appliquées, même si elles étaient assez proches de la pression aval, n'ont pas permis de mettre en évidence la diffusion moléculaire. C'est le cas n°1 de l'étude de sensibilité. La diffusion moléculaire est trop faible pour être prédominante sur l'effet de glissement même à faible gradient de pression; l'estimation de D_{12}^{e} devient dans ce cas difficile. Les paramètres du DGM sont alors estimés sur la droite de Klinkenberg.

Le coefficient de diffusion moléculaire effectif montrait une certaine variabilité sur les échantillons secs (voir paragraphe VIII.3.e Tableau 15). Mais celle-ci n'est pas si importante pour les échantillons proches de la saturation. En effet, D_{12}^{e} varie entre 4 10^{-11} m^2/s et 5 10^{-10} m^2/s pour un échantillon soumis à une HR de 93%. Il semble diminuer d'un facteur deux pour les échantillons soumis à une HR de 97%, variant de 10^{-11} m^2/s et 4 10^{-10} m^2/s. La différence entre les deux types d'essais (perpendiculaire et parallèle) n'est pas identifiable sur les paramètres estimés.

IX.1.e. Remarques vis-à-vis de la qualité des échantillons

Sur l'ensemble des essais en $\perp$, environ la moitié des échantillons ont montré un comportement à l'encontre de celui attendu. En effet, la perméabilité effective k_∞ était pour certains échantillons inférieure de deux ordres de grandeur à celle des échantillons secs. Cette

évolution de k_∞ est observée pour les essais en //. D'autres échantillons ont montré des perméabilités intrinsèques supérieures à 10^{-20} m^2. Ces mêmes échantillons donnent par la suite des valeurs de D_{1M}^e plus importantes qu'attendues dans de tels réseaux. **Certains échantillons ont des paramètres de transfert qui suivent la tendance observée sur les essais en // et d'autres non.**

La raison de ces différences pourrait être la qualité des échantillons et de leur conditionnement (détails et photos en annexe E). Les échantillons des essais en // proviennent de la carotte EST26495 et les échantillons des essais en ⊥ proviennent pour l'essentiel de la carotte EST27385. La première carotte n'a pas été contrainte mécaniquement et a été reçue déjà fissurée. La deuxième carotte était contrainte mécaniquement et a été reçue intacte. Au risque de ne pas être totalement représentatifs des argilites, les échantillons de la carotte EST26495 furent découpés hors des zones fragilisées et fracturées. Ces zones fragilisées pourraient être des zones privilégiées pour le transport de gaz et pourraient être présentes dans les échantillons issus de la carotte EST27385.

En outre, *Lenoir* (2006) montre que ces zones fragilisées sont localisées au niveau des occlusions présentes dans la matrice argileuse et particulièrement celles constituées de pyrites. D'ailleurs, les échantillons issus de la carotte EST26495 présentent moins d'occlusions que ceux issus de la carotte EST27385. Lorsque la pyrite s'oxyde pendant le conditionnement des échantillons, les zones fragilisées peuvent se fissurer. Les échantillons fissurés ou oxydés en surface sont systématiquement écartés (environ 2/5 des échantillons). Si l'oxydation de la pyrite fragilise l'échantillon sans le fissurer il est difficile de l'écarter des essais. L'autopsie des échantillons a montré qu'un grand nombre d'occlusions oxydées était présent dans les échantillons de la carotte EST27385 (photo de l'échantillon D5-2 par exemple qui s'est révélé oxydé après l'essai de perméation k_∞ (D5-2)= 1,88 10^{-20} m^2). La moindre oxydation au sein d'un échantillon issu de la carotte EST26495, finissait par casser l'échantillon en deux (photo en annexe E). On peut supposer que l'oxydation affecte plus les échantillons issus de EST27385 que ceux de EST26495.

Les perméabilités importantes observées sur certains essais pourraient avoir deux origines : des réseaux préférentiels au niveau de zones fragilisées mécaniquement, non présentes dans les échantillons issus de la carotte EST26495 ; des réseaux préférentiels créés par l'oxydation des occlusions de pyrite plus présentes dans les échantillons issus de la carotte EST27385.

IX.2. Informations disponibles sur le transfert de gaz dans des argiles proches de la saturation

IX.2.a. Part de porosité accessible au transfert de gaz

La porosité accessible (S_g ε) est estimée à partir des cinétiques de changement de régime stationnaire entre deux paliers de pression. Le Tableau 18 présente la part de porosité accessible au gaz (S_g) obtenue par optimisation des simulations COMSOL du régime transitoire.

Tableau 18 : Part de porosité accessible au transfert de gaz (tiré du tableau en annexe H-2).

Ech.	D_{1M}^{e} (m^2/s)	k_∞ (m^2)	k à 25 bar (m^2)	HR (%)	Part de porosité accessible au gaz (%)
A1- 1	1,8E-10	6,6E-21	7,8E-21	97%	0,20%
A5 -1	8,2E-11	4,0E-21	4,5E-21	93%	0,80%
A6 -3	6,0E-12	5,4E-25	3,9E-23	100%	1,00%
C1-3	2,1E-10	4,4E-21	5,7E-21	97%	2,00%
C5-2	1,0E-12	6,9E-24	1,3E-23	97%	0,05%
C6-1	1,7E-12	3,6E-23	4,7E-23	93%	0,19%
C7-2	8,7E-09	8,7E-22	5,7E-20	97%	0,05%
D6-3	2,8E-09	2,9E-20	4,7E-20	93%	2,00%
D4-1	1,5E-11	4,3E-23	1,4E-22	93%	0,30%
C8-4	1,9E-11	2,8E-22	4,1E-22	93%	0,40%

L'étude de la porosité accessible au gaz montre que le gaz migre à travers une porosité inférieure à 1%, voire 0,1% de la porosité totale des argilites. Comme l'étude de la porosité accessible n'est pas disponible pour l'ensemble des échantillons et pour des essais comparables, une tendance générale représentative des argilites ne peut en être tirée. On peut cependant remarquer que les échantillons plus perméables montrent généralement une part de porosité accessible plus importante comme le montre la figure suivante qui décrit les valeurs de perméabilités estimées à 25 bar (2 ,5 MPa) en fonction de la part de porosité accessible au gaz.

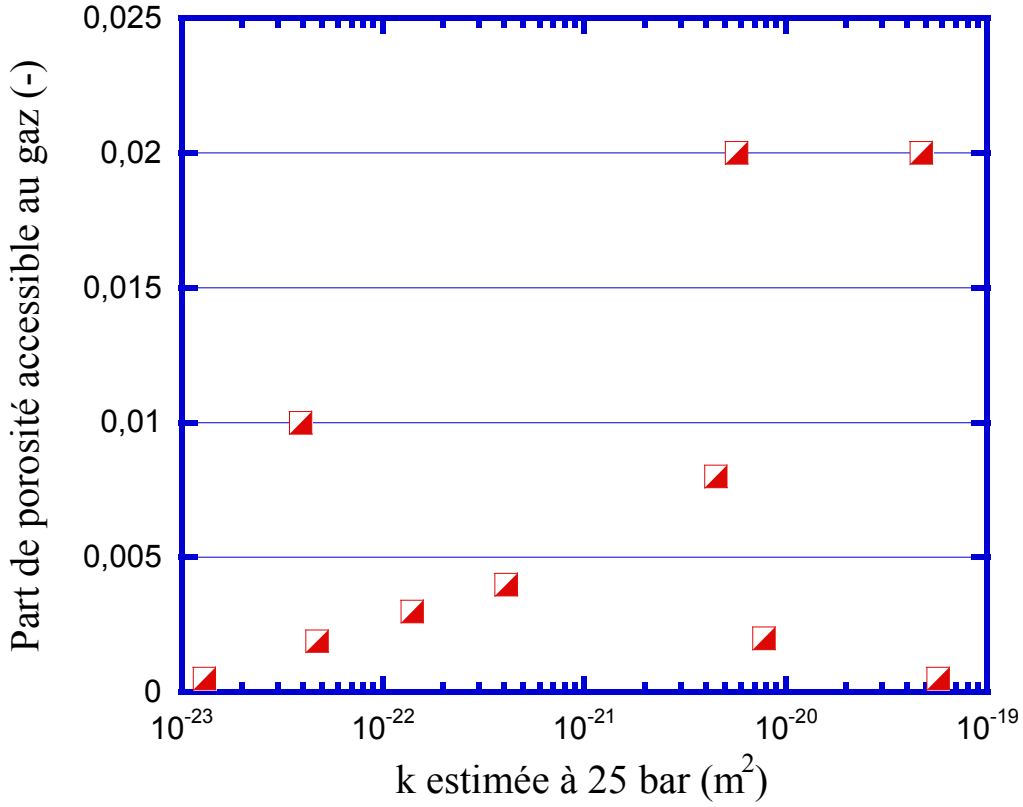


Figure 74 : Part de porosité accessible au gaz en fonction de k à 25 bar qui est représentatif des flux d'hélium observés à travers l'échantillon.

D'autre part, **les incertitudes sur cette valeur** sont importantes. En effet, les simulations sous COMSOL estiment le flux d'hélium qui sort directement de l'échantillon alors que le spectromètre mesure le flux d'hélium au niveau de la membrane en aval de la cellule triaxiale. Pour les essais sur des argilites proches de la saturation, les flux d'azote qui balayent la cavité aval sont très faibles. Le flux arrive donc au niveau du spectromètre après un certains temps (5 à 30 minutes selon la distance à parcourir qui peut être différente entre les essais et selon le débit). Il y a donc un décalage entre les flux simulé et mesuré. D'autre part, le gaz peut, entre temps, diffuser ce qui aura tendance à étaler la courbe au niveau du spectromètre. Même si la courbe simulée peut être décalée par rapport à celle mesurée, le phénomène de diffusion fera **qu'on aura tendance à estimer une porosité accessible supérieure à la valeur réelle.**

IX.2.b. Evolution du coefficient de Klinkenberg

D'après la relation (107), le coefficient de Klinkenberg b_k peut être estimé à partir des perméabilités intrinsèques et du coefficient de diffusion Knudsen. La Figure 75 représente ce facteur en fonction de la saturation en eau des échantillons.

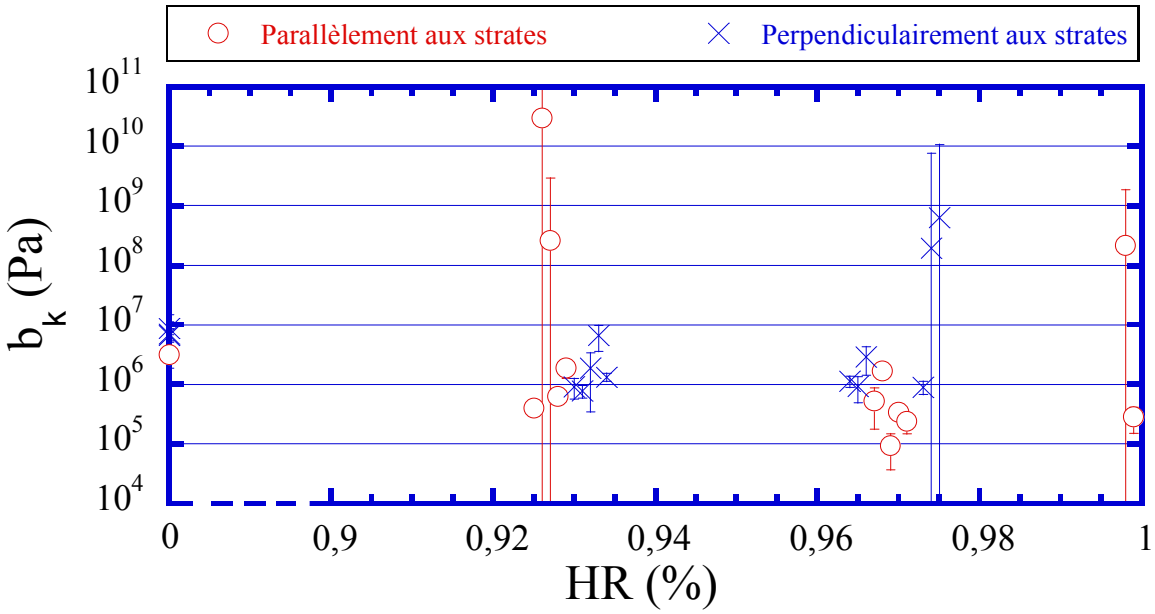


Figure 75 : Variation de l'effet Klinkenberg avec l'HR à laquelle est soumis l'échantillon.

L'intervalle de confiance sur le facteur b_k est large car il résulte des incertitudes sur k_∞ et D_{1M}^e. Les valeurs de b_k supérieures à 10^8 Pa correspondent à des essais où il est très difficile d'estimer k_∞ avec précision (cas n°2 dans l'étude de sensibilité du modèle). Si on élimine ces points on peut observer une tendance générale où le facteur b_k est inférieur d'un facteur 10 entre les valeurs pour des échantillons proches de la saturation et les échantillons secs.

L'intérêt des essais de perméation au gaz est de pouvoir caractériser des réseaux de pores dans lesquels le gaz migre à travers les argilites proches de la saturation. Or une des problématiques des gaz de corrosion dans un centre de stockage de déchets radioactifs est de savoir pour quelle pression les premiers pores de fuite sont accessibles. Cette pression dépend de la taille des pores de ce réseau. Pour estimer cette taille de pore, il est possible de se référer au paramètre de Klinkenberg b_k. En effet, celui-ci, pour un pore cylindrique vaut

λ_m(P=1Pa)/d. Si on considère un réseau de pores cylindriques de différentes tailles, d correspond au diamètre moyen de ce réseau. Lorsque ce réseau commence à se saturer, les petits pores se saturent et le diamètre moyen de ce réseau augmente. b_k diminuera donc avec la saturation en eau.

Les essais de perméation au gaz à différentes saturations (*Abbas et al.*,1999 ; *Estes et Fulton*, 1956 ; *Li et Horne*, 2001) montrent une diminution du facteur b_k avec la saturation en eau. Cette diminution est légère et est au maximum de l'ordre d'un facteur 2 à 3. C'est ce qui d'ailleurs est observé sur les réseaux XDQ. La différence d'un ordre de grandeur entre le facteur de Klinkenberg du réseau des argilites sèches et celui des argilites proches de la saturation peut être comprise comme une différence de taille de pore entre ces réseaux. Le diamètre moyen des pores du réseau de percolation du gaz dans les argilites proches de la saturation pourrait être de l'ordre de 200 nm. Ce diamètre est 10 fois celui des diamètres moyens du réseau des argilites sèches.

IX.2.c. Pression capillaire nécessaire pour entrer dans ces pores accessibles au transfert

Pour illustrer ces propos, la Figure 76 présente le facteur b_k représentatif d'un pore cylindrique de diamètre d. Le diamètre d peut être associée, par la loi de Laplace, à une pression capillaire exercée par le gaz (P_c= P_g - P_l, Pl= 50 bar (5 MPa)).

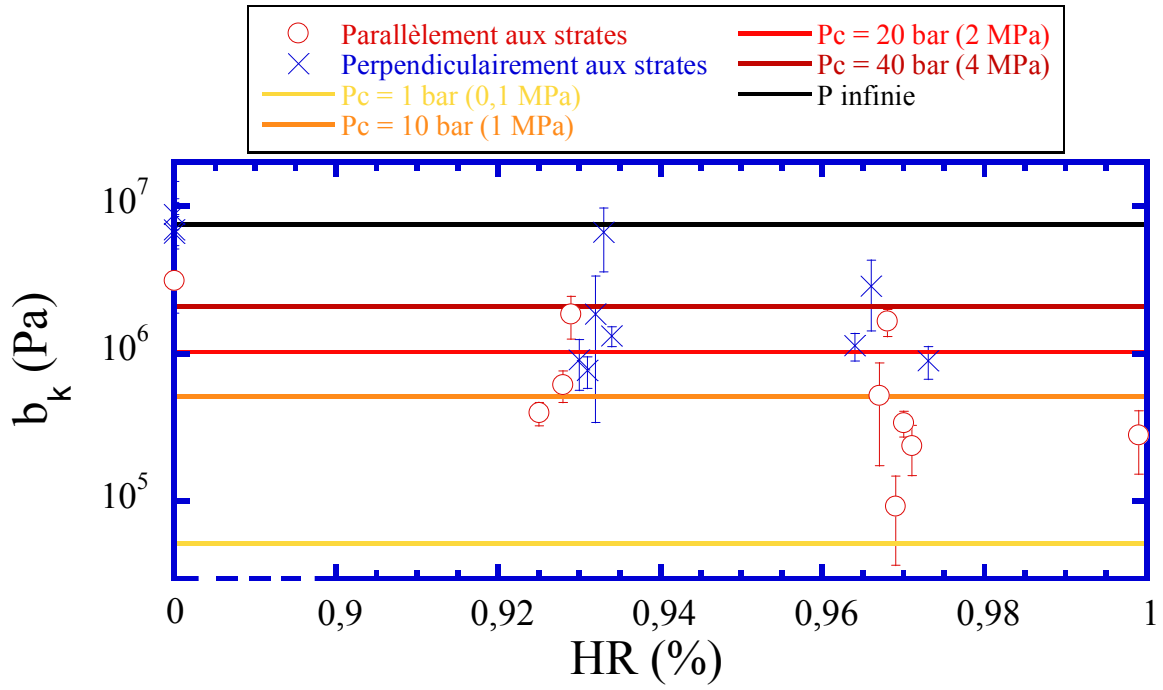


Figure 76 : Effet Klinkenberg dans un pore cylindrique atteint selon la pression capillaire exercée.

Le réseau atteint à une pression capillaire infinie est un réseau de capillaires de diamètre 20 nm. Le facteur b_k pour une pression capillaire infinie est très proche de la valeur du facteur de Klinkenberg des essais en ⊥ d'échantillons secs. La Figure 76 peut être donc être utilisée pour mieux comprendre les facteurs de Klinkenberg obtenus sur des argilites proches de la saturation dans un essai en ⊥. Un raisonnement similaire peut être fait sur les essais en //

en multipliant le facteur b_k d'un facteur 0,42 (Figure 77). Ce facteur est associé à la différence de connectivité ou de tortuosité entre le réseau des essais en // à celui des essais en ⊥.

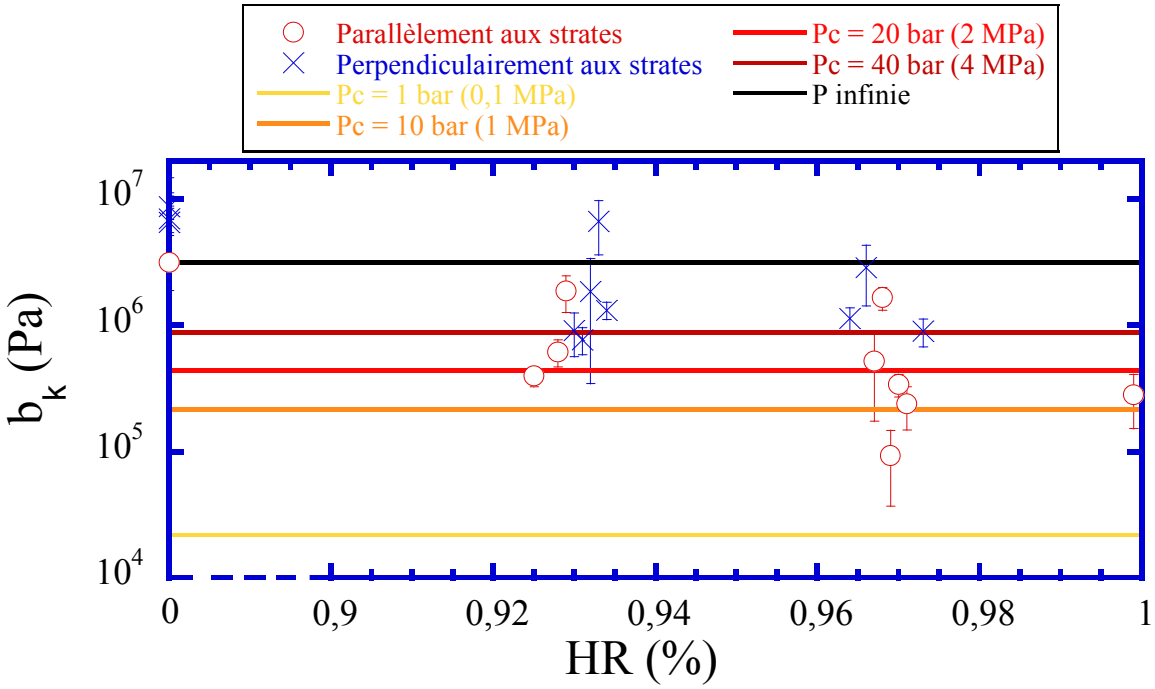


Figure 77 : Effet Klinkenberg dans un pore cylindrique atteint selon la pression capillaire exercée.

La Figure 76 et la Figure 77 montrent qu'une partie des points expérimentaux se trouvent à des pressions capillaires entre 10 et 20 bar (1 et 2 MPa). La majorité des points sont atteints pour une pression capillaire de 40 bar (4 MPa). **Cette approche révèle que les pores à travers lesquels le gaz migre sont représentatifs de pores accessibles à des pressions capillaires entre 10 et 20 bar (1 et 2 MPa).**

Cependant il est important de faire remarquer la distinction entre diamètre moyen représentatif de l'effet Klinkenberg et représentatif de la pression capillaire qu'on applique. En effet le premier correspond à un diamètre représentatif de l'effet Klinkenberg et non du réseau. Ce réseau peut être constitué de pores de tailles inférieures et supérieures au diamètre moyen. Il n'est donc pas exclus qu'un réseau de pore connectés, mobilisable à des pressions capillaires plus faibles que 10 bar (1 MPa), existe. **Il n'est pas possible d'estimer ainsi une pression d'entrée avec exactitude.** On peut cependant dire qu'elle **serait inférieure à 70 bar (7 MPa) pour les argilites.**

Cette approche a les avantages suivants :

- La saturation des échantillons reste un élément discutable dans les essais de perméation conduits jusqu'à maintenant (voir section VI.5.a et IX.1.a). Cette approche permet de justifier qu'on se trouve dans des réseaux de grandes tailles et non des pores issus d'une désaturation non voulue des échantillons. En effet, ces pores sont mobilisables à des pressions capillaires inférieures à celles des HR à laquelle les échantillons sont soumis initialement. (HR = 93 % Pc = 42 bar (4,2 MPa), HR=97% Pc= 100 bar (10 MPa)).

- Elle permet de caractériser la taille des pores et ainsi justifier les ordres de grandeur des pressions de percée.

Cependant elle repose sur des hypothèses très restrictives :

- Le b_k correspondant à une pression infinie est représentatif d'un réseau de diamètre de pore moyen de 20 nm. Ceci repose sur la porosimétrie mercure qui montre sur la distribution de taille de pore un diamètre moyen de 20 nm.

- Les réseaux des argilites sèches et des argilites proches de la saturation ont des diamètres de pore différents ce qui suffit à expliquer le changement de b_k. Or la connectivité ou la géométrie des deux réseaux peuvent être différentes et peuvent affecter b_k. La complexité de la macroscopisation du phénomène de Klinkenberg fait que l'augmentation du diamètre des pores d'un réseau n'est pas nécessairement le seul facteur qui influerait sur b_k. Cependant le fait que la diminution de b_k d'un facteur 10 affecte les argilites sur les essais en // et en $\perp$ montre que le diamètre des pores a une influence importante.

- L'effet Klinkenberg n'est pas affecté par la couche d'eau adsorbée sur les parois des pores. Lors de la saturation des échantillons, une couche adsorbée de quelques angströms apparaît sur les parois des pores. Ceci pourrait affecter la rugosité des pores et ainsi affecter les interactions entre le gaz et le milieu poreux. Les essais de *Li et Horne* (2001) n'ont pas montré de différence entre des facteurs b_k obtenus sur un milieu faiblement saturé ou sec. La couche adsorbée étant le premier processus de sorption, elle est donc présente lorsque l'échantillon est faiblement saturé. Comme ce réseau a des caractéristiques proches du réseau sec, la couche adsorbée ne semble pas affecter l'effet Klinkenberg.

La figure suivante montre le diamètre représentation des pores du réseau emprunté par le gaz.

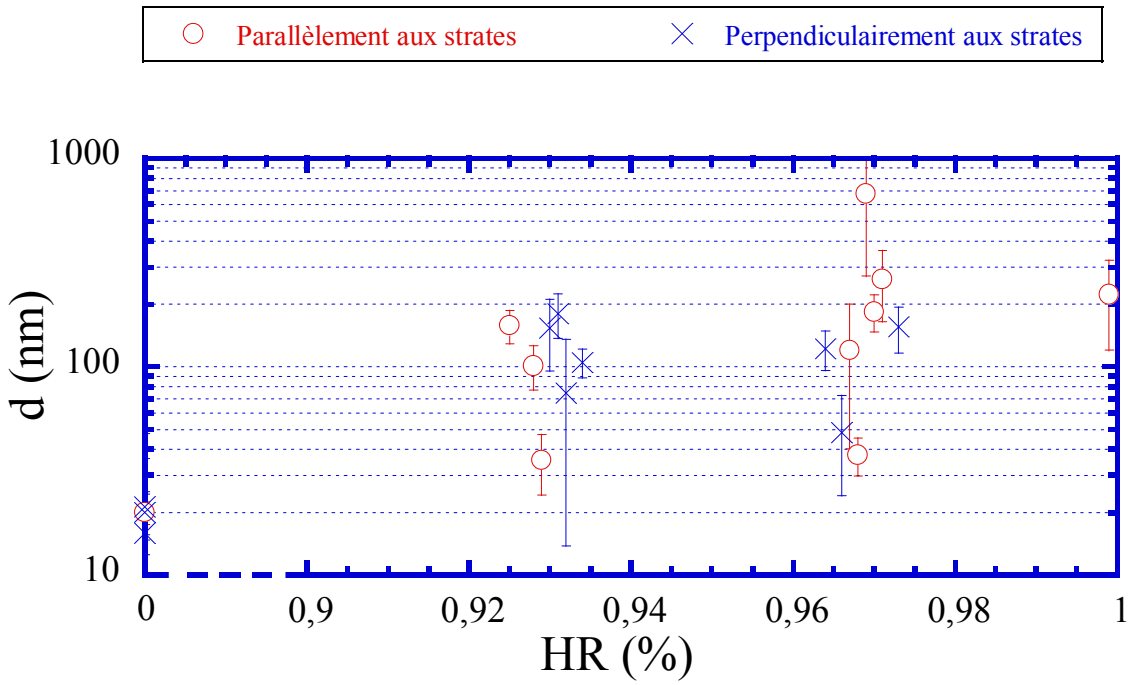


Figure 78 : Diamètres représentatifs des pores traversés par le gaz.

IX.2.d. Variabilité des paramètres de transfert.

Les essais de perméation/diffusion ont montré une importante variabilité que ce soit entre les paramètres de perméabilité effective, de porosité accessible au gaz, ou les coefficient de diffusion Knudsen. Il était possible d'établir des valeurs intrinsèques au milieu poreux pour les échantillons secs mais estimer une valeur pour des échantillons proches de la saturation est difficile. **Une tendance a pu être observée** sur certains de ces paramètres et **des ordres de grandeurs ont pu être établis**. Cependant pour le cas de la porosité accessible et de la diffusion moléculaire, une conclusion claire n'a pu être établie notamment à cause du nombre restreint de données et de leur variabilité.

Pour obtenir une meilleure représentativité des argilites du Callovo-Oxfordien il faudrait multiplier les essais de perméation/diffusion d'hélium dans des argilites proches de la saturation. La variabilité des paramètres de transfert peut avoir différentes origines.

Tout d'abord, en travaillant sur des échantillons proches de la saturation, les réseaux de transfert représentent moins de 0,1% du volume du matériau (ici ε = 18%, part de la porosité accessible inférieure à 1%). Le transfert de gaz se fait alors dans des chemins préférentiels qui peuvent être des hétérogénéités du milieu poreux (*Sercombe et al.*, 2007). Tout dépend de la taille de ces hétérogénéités, mais si l'échelle à laquelle nous les observons n'est pas assez grande le milieu poreux apparaît alors comme hétérogène. Pour des échantillons proches de la saturation, des échantillons plus grands pourraient être utilisés pour être plus représentatifs des argilites.

Cependant l'effet d'échelle est important si la taille des chemins préférentiels le justifie. Or l'étude du paramètre de Klinkenberg b_k a montré que ces réseaux de migration pourraient être de tailles inférieures au micromètre. Les échantillons concernés par les essais de perméation d'hélium ont une épaisseur d'un centimètre, dimension bien supérieure aux tailles supposées des chemins préférentiels. Ces différences de comportement entre les échantillons peuvent avoir d'autres origines.

Les échantillons sont conditionnés à de fortes HR. D'après la Figure 26 disponible au chapitre 5, la moindre variation de quelques pourcents des HR peut avoir un impact important sur la pression capillaire à laquelle le réseau est soumis (HR= 97% P_c= 41 bar, HR=97,5% P_c = 35 bar). Malgré tous les efforts fournis pour limiter les variations d'HR, comme le conditionnement dans une armoire isotherme ou le temps court des manipulations pour chaque échantillon, il est possible que les échantillons ne soient pas soumis aux mêmes HR d'un dessiccateur à un autre, d'un temps d'attente et de conditionnement long à un temps court. Les réseaux préférentiels mis en évidence dans ces essais peuvent se trouver être très sensibles à ces variations notamment dans une région du réseau où le moindre pore connecté ou non peut avoir une incidence importante sur le transfert global de gaz à travers l'échantillon.

IX.3. Application : conséquences sur le transfert d'hydrogène dans un site de stockage de déchets radioactifs

Les essais de perméabilités à l'hélium ont permis de caractériser les argilites proches de la saturation. La section précédente avait pour objectif de comprendre comment la saturation peut affecter les paramètres du DGM. Mais afin d'intégrer les résultats de ces essais

dans un modèle de transfert de gaz au sein d'une installation de stockage de déchets radioactifs il est important de trouver des relations liant les paramètres du DGM à la saturation du milieu.

IX.3.a. Evolution des paramètres du DGM au voisinage de la saturation en eau – Modèles disponibles

Les auteurs listés dans le Tableau 10 qui s'intéressent à l'évolution du paramètre de Klinkenberg ou de la diffusion Knudsen avec la saturation proposent pour la plupart des équations analytiques simples fondées sur leurs observations. Ce sont donc des relations empiriques. La démarche de *Reinecke et Sleep* (2002) est la plus intéressante car ils proposent des relations pseudo-phénoménologiques pour décrire l'évolution du coefficient de diffusion Knudsen avec la saturation. Leur démarche est décrite dans cette section.

Tout d'abord ils utilisent la relation de *Brooks et Corey* (1964) pour estimer la perméabilité relative au gaz k_{rg}. A partir de celle-ci ils peuvent obtenir la perméabilité intrinsèque k_∞ de leur milieu poreux pour n'importe quelle saturation en écrivant que $k_{rg}*k = k_\infty$.

Reinecke et Sleep (2002) proposent deux possibilités pour déterminer le coefficient de diffusion Knudsen :

- Utilisation de lois empiriques reliant paramètre de Klinkenberg b_k et perméabilité k-

La relation de *Heid et al.* (1950) est utilisée, celle-ci est disponible dans le Tableau 4, elle décrit comment b_k est proportionnelle à l'inverse de la perméabilité intrinsèque k_∞. Il est tentant d'utiliser ces liens entre b_k et k_∞ mais le transfert en insaturé ne s'y prête pas. En effet, cette relation a été obtenue pour une multitude d'essais sur différents milieux poreux hygroscopiques secs. Or une perméabilité effective de 10^{-23} m^2, valeur classique d'un milieu saturé, va induire par cette relation un effet Klinkenberg énorme. Ecrire la relation de *Heid et al* (1950) consiste à croire que b_k résulte d'écoulements dans des pores de taille nanométrique voire picométrique! Alors que le phénomène réel est exactement le contraire. Les pores de petite taille sont d'abord envahis par l'eau, laissant les grands pores libres pour le transfert de gaz. Le facteur b_k diminue avec la saturation mais n'augmente pas.

Les travaux de *Reinecke et Sleep* (2002) montrent d'ailleurs que cette relation décrit mal les coefficients de diffusion Knudsen estimés à différente saturation.

- Utilisation d'une relation inspirée par *Corey* (1994) -

Le coefficient de diffusion Knudsen effectif dépend, selon les relations (51) et (52) page 59, de trois choses:

- la réduction de la surface d'échange due à la saturation, elle se traduit tout simplement par un facteur S_g.
- la réduction de la tortuosité du réseau qui d'après *Corey* (1994) se traduit par une réduction proportionnelle à S_g^2.

- le changement du rayon moyen des pores du système (voir relation (51)). Même si ici *Reinecke et Sleep* (2002) ont fait l'amalgame entre rayon des pores cylindriques et diamètres des sphères du DGM, si ces deux paramètres sont proportionnels, la relation proposée par *Reinecke et Sleep* (2002) reste valable. Ce rayon moyen s'obtient à partir de la courbe de rétention de *Brooks et Corey* (1964) :

$$\bar{r} = \frac{\sigma \cdot \cos(\delta)}{P_e \cdot S_g} \int_0^{S_g} \frac{P_e}{P_c} dS_g = \frac{\sigma \cdot \cos(\delta)}{P_e \cdot S_g} \int_0^{S_g} (1 - S_g)^{1/\lambda} dS_g = \frac{\sigma \cdot \cos(\delta)}{P_e \cdot S_g} \frac{(1 - (1 - S_g)^{\frac{\lambda+1}{\lambda}})}{1 + 1/\lambda} \quad (115)$$

D'où l'expression du coefficient de diffusion Knudsen :

$$D_{1M}^e = D_{1M}^e (S_g = 1) \cdot S_g{}^2 \cdot (1 - (1 - S_g)^{\frac{\lambda+1}{\lambda}}) \quad (116)$$

Cette relation pseudo-empirique proposée par *Reinecke et Sleep* (2002) est intéressante mais reste difficilement applicable au niveau des argilites pour les raisons suivantes :

- la relation de *Brooks et Corey* (1964) fait intervenir la notion de pression d'entrée P_e et de réseau monomodal dont le facteur de forme est λ. Or notre travail montre d'une part qu'une pression d'entrée ne peut pas être déterminée avec exactitude et d'autre part que le réseau est clairement fait de pores de différentes tailles. C'est d'ailleurs ces différentes tailles de pore qui semblent contrôler le transfert d'hélium dans les argilites proches de la saturation.

- La relation de *Brooks et Corey* (1964) pour déterminer la perméabilité relative au gaz k_{rg} à partir de la saturation implique qu'elle diminue plus rapidement que S_g^2. Or cette perméabilité relative au gaz, au vu des perméabilités intrinsèques mesurées sur les argilites proches de la saturation en eau, se situe entre 0,01 à 0,1. La saturation au gaz devrait donc être supérieure à 10% pour au moins justifier la relation de *Brooks et Corey* (1964). Ce qui n'est pas le cas au vu des porosités accessibles au gaz.

- Le coefficient de diffusion Knudsen effectif n'est pas seulement lié au coefficient de diffusion Knudsen théorique à un facteur de tortuosité près. Il est bien plus complexe car prend en compte l'ensemble des interactions entre le gaz et la paroi et peut être complètement différent selon la forme des pores ou la surface spécifique du matériau à différentes saturations.

La formulation (116) est intéressante pour des milieux poreux où la relation de *Brooks et Corey* (1964) se justifie. Sinon il n'existe pas encore de relation semi-empirique pouvant estimer les variations du facteur de Klinkenberg ou du coefficient de diffusion Knudsen avec la saturation du milieu. Utiliser les relations disponibles au Tableau 4 comme celle de *Heid et al.* (1950) est extrêmement dangereux car ne tient absolument pas compte des processus physiques derrière le phénomène de glissement.

IX.3.b. Caractérisation du réseau accessible au transfert de gaz lors de la désaturation des argilites

Le gaz de corrosion lorsqu'il monte en pression déplace l'eau des pores par la pression capillaire qu'il applique. En déplaçant l'eau des pores, le gaz pénètre dans des réseaux de plus en plus perméables. Cette perméabilité dépend de la saturation du milieu. Nous retenons des lois en puissance pour décrire l'évolution des paramètres du DGM avec la saturation. Cependant il est nécessaire de connaître l'évolution de la saturation selon la pression capillaire appliquée sur le réseau.

Cette relation est difficile à établir car la part de porosité accessible au gaz n'est pas connue avec certitude (voir IX.2.a). La porosité est choisie égale à 11%. Ainsi, à une saturation nulle, la porosité accessible au gaz vaudra 60% de la porosité totale (18%) afin de mieux correspondre à la remarques faite sur les échantillons secs (section VIII.3.d.)

La relation choisie est l'expression analytique proposée par *van Genuchten* (1980) (relation (35) page 52) avec des paramètres m et n totalement indépendants pour au mieux fitter les saturations observées:

$$S_l = \left(\frac{1}{1 + \left(P_c \Big/ 2{,}67 \cdot 10^9 \right)^{1.75}} \right)^{588} \qquad (117)$$

La saturation au gaz à 97% d'HR est de 0,7%, soit une part de porosité accessible de 0,4% pour une porosité de 18%, celle à 93% d'HR correspond à 3,2%, soit 2% pour une porosité de 18%. Ces deux valeurs ont été utilisées pour l'optimisation de l'expression (117). Cette formulation permet de représenter au mieux la part de porosité accessible observée sur les essais de perméation/diffusion dans les argilites proches de la saturation même si le manque de valeurs expérimentales ne nous a pas permis de connaître avec exactitude ces valeurs. D'autre part, en adoptant une formulation de type van Genuchten, l'évolution de la saturation au gaz est décrite pour l'ensemble des pressions capillaires, autant celles qui désaturent très peu le réseau que celles qui envahissent l'ensemble du réseau de pores.

Les relations entre les paramètres du DGM, k_∞ et D_{1M}^e, et la saturation sont de type puissance. L'exposant, de chaque relation, est choisi afin de décrire au mieux les observations de la section IX.1. Les paramètres de transfert les plus défavorables (faibles perméabilités ou faibles coefficients de Klinkenberg) avaient plus de poids lors du choix des exposants. En effet, pour estimer au mieux les risques associés aux gaz de corrosion, il est important d'être pessimiste sur leur transfert. Le Tableau 19 résume les relations choisies. Les facteurs b_k pour l'hélium et l'hydrogène sont obtenus à partir des paramètres du DGM et des relations (107) et (109).

Tableau 19 : Relations entre les paramètres du DGM et la saturation.

Valeurs de	Expression	Flux	paramètre à HR de 0% (Sg=1)	paramètre à HR de 93%	paramètre à HR de 97%
Perméabilité Intrinsèque (m^2)	$k_\infty = k_\infty(1) \cdot S_g^{1,29}$	⊥ aux strates	$5\ 10^{-20}$	$6{,}03\ 10^{-22}$	$8{,}64\ 10^{-23}$
		// aux strates	$6\ 10^{-19}$	$7{,}23\ 10^{-21}$	$1{,}04\ 10^{-21}$
Coefficient de Diffusion Knudsen (m^2/s)	${D_{1M}}^e = {D_{1M}}^e(1) \cdot S_g^{1,84}$	⊥ aux strates	$1{,}5\ 10^{-8}$	$2{,}75\ 10^{-11}$	$1{,}72\ 10^{-11}$
		// aux strates	$9{,}5\ 10^{-8}$	$1{,}74\ 10^{-10}$	$1{,}09\ 10^{-12}$
Facteur de Klinkenberg Hélium (Pa)	$b_k = b_k(1) \cdot S_g^{0,55}$	⊥ aux strates	$5{,}69\ 10^{6}$	$8{,}80\ 10^{5}$	$3{,}84\ 10^{5}$
		// aux strates	$3{,}06\ 10^{6}$	$4{,}65\ 10^{5}$	$2{,}03\ 10^{5}$
Facteur de Klinkenberg Hydrogène (Pa)	$b_k = b_k(1) \cdot S_g^{0,55}$	⊥ aux strates	$3{,}82\ 10^{6}$	$5{,}81\ 10^{5}$	$2{,}54\ 10^{5}$
		// aux strates	$2{,}02\ 10^{6}$	$3{,}07\ 10^{5}$	$1{,}34\ 10^{5}$

La Figure 79 montre l'évolution des paramètres du DGM et du coefficient de Klinkenberg avec la saturation selon les relations établies au Tableau 19.

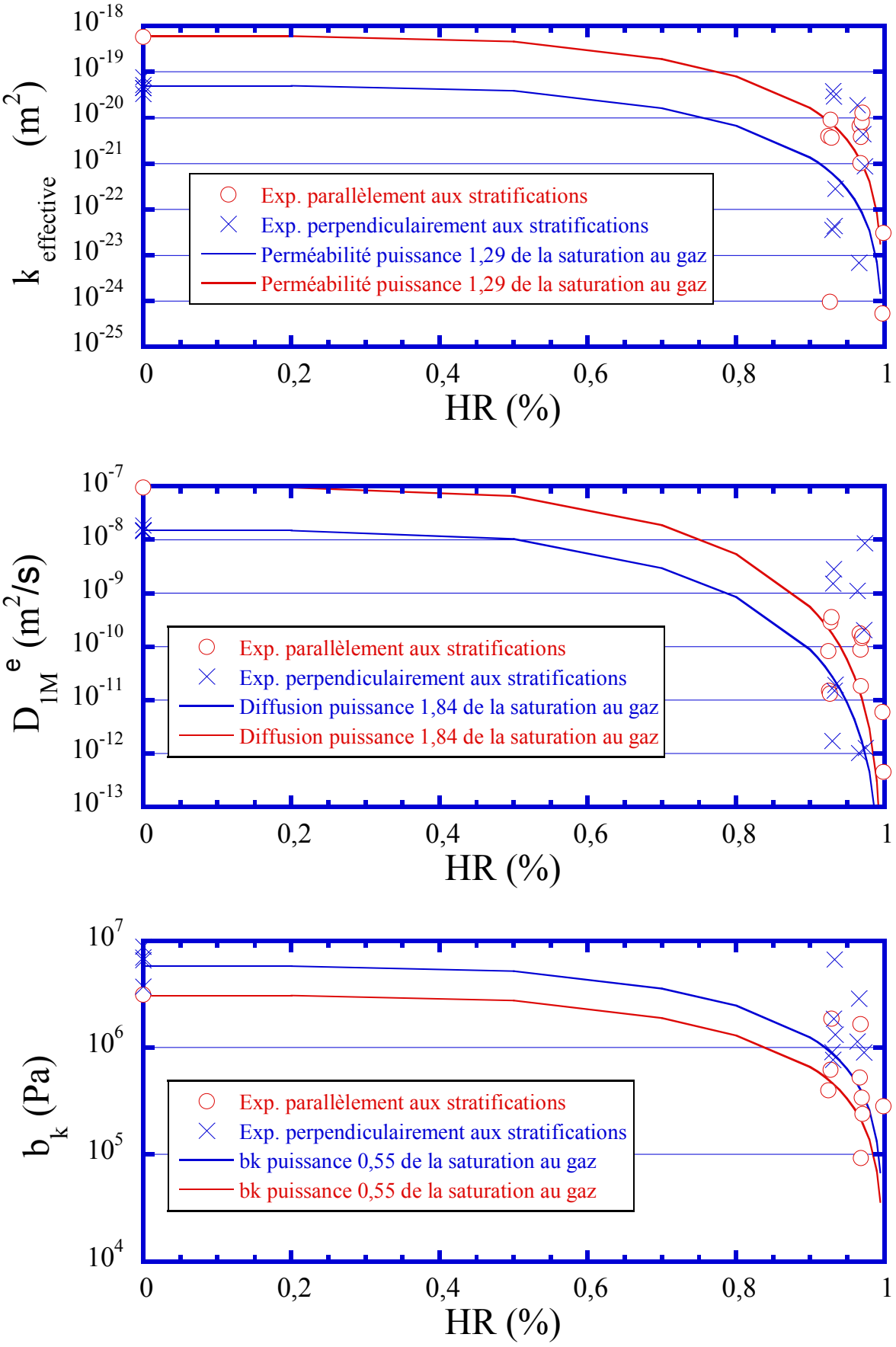


Figure 79 : Evolution des paramètres du DGM et de b_k selon les lois descriptives de type puissance.

Les courbes de la Figure 79 justifient l'utilisation d'une formulation de type Van Genuchten. L'allure générale des courbes semble bonne autant à des fortes qu'à des faibles pressions capillaires grâce à l'utilisation d'une formulation de type Van Genuchten. Les ordres de grandeurs sont respectés grâce aux choix des puissances. Le facteur de Klinkenberg diminue dans les proportions observées expérimentalement. Celui-ci est de l'ordre du bar, comme les gaz de corrosion auront des pressions supérieures à 50 bar (P_l = 50 bar, $P_c > P_e > 0$), l'effet de glissement sur la perméabilité apparente au gaz sera inférieur à 2% (simple relation en b_k/P).

IX.3.c. Mise en œuvre des paramètres obtenus et du modèle dans la problématique d'un centre de stockage de déchets radioactifs

Des simulations ont été réalisées par J. Talandier (ANDRA) à l'aide du logiciel TOUGH2 (*Pruess et al.,* 1999) en intégrant les résultats expérimentaux exposés ci-dessus. Ces résultats sont comparés à ceux déjà obtenus sur un modèle opérationnel et exposés dans le dossier *ANDRA* (2005). Le modèle opérationnel sera nommé « cas test ». Ces simulations concernent les alvéoles de déchets C sur une période de 0 à 4500 ans, période où la production est la plus intense. On peut supposer qu'à la fin de cette période, la production de gaz est moins forte et que la pression de gaz diminuera naturellement du fait des processus de transfert au sein des argilites. La pression ainsi obtenue à la fin de cette période pourrait représenter **la pression maximale au niveau des alvéoles de stockage de déchets C.** La production de gaz de corrosion étant la plus importante au sein des déchets de type C, par extension, cette pression pourrait être représentative de la valeur maximale attendue dans un centre de stockage de déchets radioactifs.

Le calcul est en géométrie 1D radiale. Une moyenne géométrique des valeurs de perméabilités obtenues sur les essais en // et en $\perp$ a ainsi été faite. L'équation (107) et la première relation du Tableau 19 sont utilisées dans ce modèle. La porosité est fixée à 11% et le paramètre de Klinkenberg b_k à 4 10^5 Pa. Les autres relations et paramètres du modèle sont ceux du modèle opérationnel de l'ANDRA. L'annexe H-5 regroupe l'ensemble de ces paramètres en détail.

La Figure 80 montre l'évolution de la pression au niveau des alvéoles de stockage.

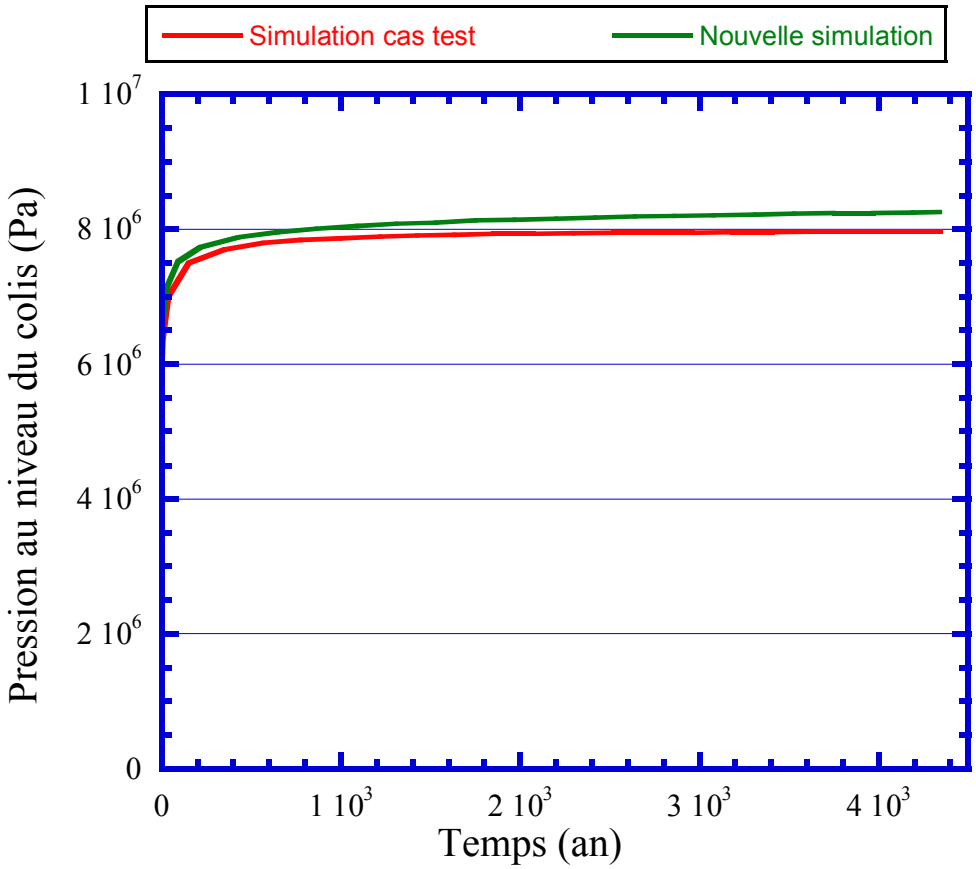


Figure 80 : Evolution de la pression au niveau d'une alvéole de stockage de déchets C.

La pression augmente dans les deux cas assez rapidement. Au bout de 500 ans la pression est déjà supérieure à 75 bar. Ensuite, pendant 4000 ans, la pression se stabilise. Elle **atteint 80 bar (8 MPa) dans le cas test et 82,5 bar (8,25 MPa) dans notre cas**. Les deux modèles donnent des résultats de montée en pression similaires. Ces résultats sont importants car ils remettent dans le contexte les perméabilités et les porosités accessibles au gaz obtenues sur les argilites du Callovo-Oxfordien. Une pression de 82,5 bar exerce sur les argilites **une pression capillaire de 32,5 bar** représentative d'une HR de 97,6%. On se trouve donc **proche de l'HR à laquelle les argilites ont été caractérisées**. Cependant cette pression capillaire **n'existe que localement** au niveau de l'alvéole de stockage mais pas à quelques mètres de celle-ci.

Lorsque la pression d'hydrogène augmente, celui-ci pénètre petit à petit les argilites en les désaturant. La Figure 81 représente la distance à laquelle le front de désaturation des argilites se trouve par rapport à l'alvéole de stockage. La notion de front de désaturation étant difficile à définir au sein d'une argilite qui se désature progressivement, celui-ci est représenté par la distance à laquelle les saturations au gaz S_g sont inférieures à des valeurs données de S_g.

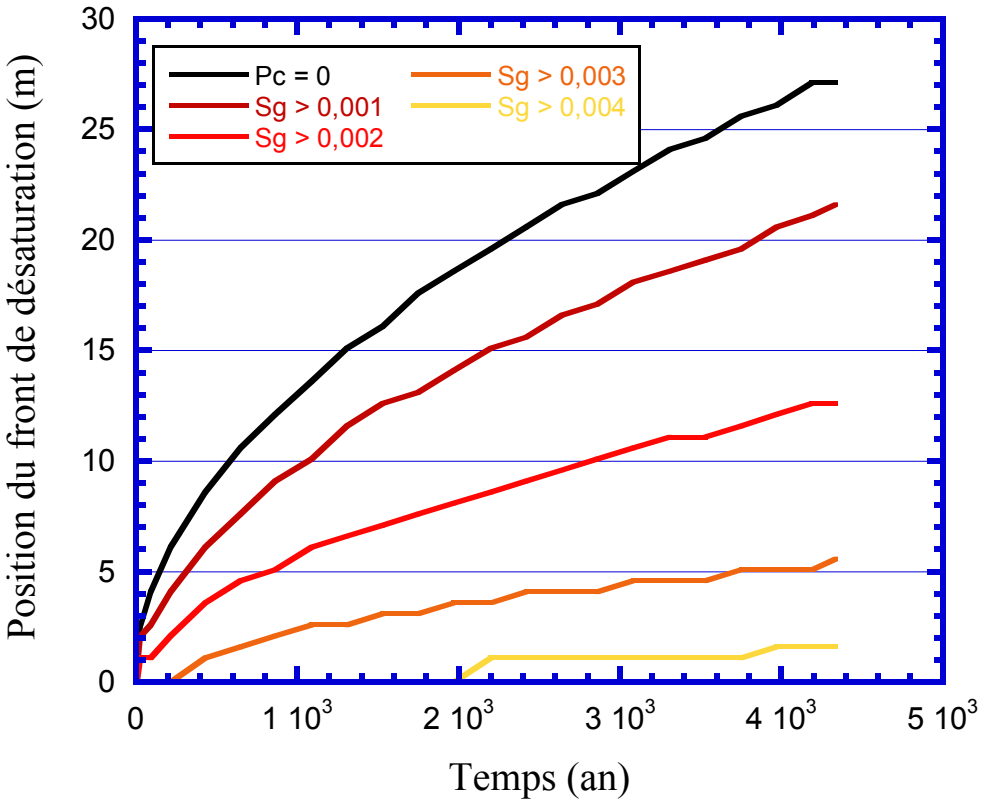


Figure 81 : Position des fronts de désaturation des argilites.

Le front de désaturation pénètre peu à peu les argilites avec le temps. Celui qui représente des saturations au gaz supérieures à 0,3% pénètre les argilites sur 5 mètres 4000 ans après la fermeture du stockage. Cette désaturation est représentative de pressions capillaires de plus en plus importantes qui affectent de plus en plus loin les argilites. A titre d'exemple la saturation au gaz de 0,1% représente une pression capillaire de 13 bar (1,3 MPa). Cette pression capillaire se déplace jusqu'à plus de 20 m des alvéoles de stockage. Cette pression capillaire n'est possible que par le phénomène de transfert biphasique : la pression capillaire augmente par perméation de l'hydrogène à travers les argilites proches de la saturation et l'eau est mise en mouvement par les pressions capillaires de plus en plus grandes. La distance pour laquelle la pression capillaire est nulle, c'est à la distance à laquelle l'eau commence à se déplacer, est de 27 mètres des alvéoles après 4000 ans.

L'utilisation d'une expression de type van Genuchten, pour l'expression de la saturation en fonction de la pression capillaire, fait qu'il existera toujours une saturation, aussi négligeable qu'elle puisse être, à une pression capillaire donnée. Or les argilites ne présentent pas nécessairement de réseaux connectés de pores accessibles au gaz à de faibles pressions capillaires. Il faudrait alors, pour être le plus représentatif des argilites, intégrer une pression de percée caractéristique des argilites. Les travaux actuels ne permettent pas de démontrer l'existence ou non de cette pression de percée et de la déterminer. Cependant, les équations intégrées au modèle restent représentatives des argilites car :

- les faibles saturations, qui existent à des pressions capillaires a priori inférieures à la pression de percée, devraient avoir très peu d'incidence sur le modèle car elles seront associées à des perméabilités au gaz très faibles. Ceci limite l'effet de la migration de l'hydrogène à travers des réseaux inhérente au modèle mais qui n'existe pas dans la réalité.

- **les pressions capillaires observées sont en général supérieures à 10 bar** (1 MPa). Selon la section IX.2.c, pour de telles pressions, des réseaux accessible au gaz à travers les argilites saturées existent. Cependant la caractérisation de ces réseaux en perméation n'a pas été faite (P_c < 40 bar, HR > 98%). Ces réseaux qui se forment **de 2 à 20 m des alvéoles de stockage** pourraient avoir des **perméabilités au gaz différentes de celles qui sont attendues** d'après la relation empirique du Tableau 19. L'incidence sur le modèle pourrait être minime car cela ne concerne que le champ lointain des alvéoles.

- la pression capillaire observée en champ proche de l'alvéole de stockage est similaire à celle pour laquelle les argilites ont été caractérisées en perméation.

Les limitations inhérentes au modèle sont :

- qu'il ne prend pas en compte les fuites de gaz vers les galeries du centre de stockage. Même si celles-ci sont remblayées avant la fermeture du centre et des joints sont placés au niveau des raccords alvéoles/galeries, cela reste un chemin nécessitant de faibles pressions capillaires pour y pénétrer.

- que le gaz est supposé migrer selon une phase continue.

Les perméabilités au gaz des argilites sont inférieures à 6 10^{-22} m^2 (Tableau 19 moyenne des valeurs à 97% d'HR) et sont **suffisantes pour évacuer avec efficacité les gaz de corrosion** avant que la pression n'atteignent la pression admissible par les argilites et une possible fracturation.

IX.4. Conclusions et perspectives

La pression atteinte au niveau des alvéoles de stockage de déchets C pourrait être de l'ordre de 82,5 bar (8,25 MPa). Pour arriver à cette conclusion, un modèle opérationnel de transfert biphasique au sein des argilites a été modifié pour prendre en compte les résultats de permation obtenus sur des argilites proches de la saturation.

Ces résultats montrent que la perméation dans les argilites proches de la saturation est généralement d'un à deux ordres de grandeur inférieure à celle observée sur les argilites sèches. Le paramètre de Klinkenberg b_k pour l'hydrogène se situe quant à lui entre 2 et 6 10^5 Pa, il a donc un effet négligeable sur la perméation au gaz car les pressions de gaz seront nécessairement supérieures à 50 bar au sein d'un centre de stockage (P_l = 50 bar, $P_c > P_e > 0$). Cependant l'étude de cet effet a permis d'identifier les réseaux de pores accessibles au transfert de gaz. Ces réseaux de pores connectés seraient accessibles au gaz pour des pressions capillaires entre 10 et 20 bar (1 et 2 MPa). Cependant il n'est pas exclu qu'il puisse exister des réseaux de pores connectés accessibles à des pressions capillaires plus faibles.

Il est difficile à l'heure actuelle de savoir si les résultats obtenus sont importants pour la détermination de la pression maximale au sein des alvéoles de stockage de déchets radioactifs. En effet, certains essais ont été réalisés à des HR de 97%, ce qui correspond à des

pressions capillaires observées à proximité de l'alvéole de stockage (33 bar). Mais à quelques mètres des alvéoles les pressions capillaires sont inférieures. A priori, des réseaux accessibles aux gaz existeraient mais leur perméation n'est peut être pas décrite par une loi empirique obtenue à des pressions capillaires supérieures. Il serait intéressant, tout d'abord, de faire une étude de sensibilité du modèle pour estimer quels sont les paramètres importants. Il sera possible de déterminer si la perméabilité en champ lointain a plus d'influence que la perméabilité en champ proche sur la pression au niveau de l'alvéole de stockage.

Les paramètres de transfert des argilites soumises à une pression capillaire inférieure à 30 bar sont difficilement estimables à partir d'essais similaires à ceux présentés ici car il est difficile de saturer et de maintenir des réseaux en utilisant des HR > 98%. Les variabilités observées sur nos essais, section IX.2.d., montrent la difficulté d'obtenir des paramètres représentatifs sur des échantillons soumis à des fortes HR.

Les essais les plus intéressants à réaliser sur les argilites du Callovo-Oxfordien correspondent à ceux présentés comme avant-propos au chapitre 5 et 6. Par souci de simplification, nous avions séparé la création du chemin de perméation et la perméation en elle-même. En reprenant le protocole décrit par *Hildenbrand* (2003) et rappelé page 91 il est possible de mettre en pression l'eau des argilites avec une pression aval de 50 bar (P_l in situ = 50 bar), et de soumettre les argilites saturées à une pression capillaire positive dans la cavité amont. Comme nous l'avons montré, cette surpression pourrait percer les argilites selon le temps qu'on octroie à la percée et selon les réseaux accessibles à la pression capillaire donnée. Ces essais permettraient, tout d'abord, de pouvoir estimer une pression de percée des argilites. Lors de la percée, la pression aval augmente. Cette augmentation est directement reliée à la perméabilité du réseau. Si cette augmentation est lente alors il sera possible d'obtenir avec précision ce paramètre. Il sera alors possible de caractériser les argilites à des pressions capillaires plus faibles que celles obtenues par les sels.

Résumé :

- Le DGM permet de décrire avec précision les flux d'hélium qui traversent les argilites proches de la saturation. Cependant certains comportements inhérents au transfert dans des réseaux peu poreux rendent incertaine la détermination de certains paramètres notamment le paramètre de perméabilité intrinsèque k_∞.

- Le réseau accessible au gaz dans des argilites proches de la saturation:
  - a des perméabilités effectives k_∞ inférieures d'un à deux ordres à celle pour des échantillons secs
  - a des coefficients de diffusion Knudsen D_{1M}^e inférieurs de plus de deux ordres de grandeur à ceux sur des échantillons secs
  - a des coefficients de diffusion moléculaire D_{12}^e inférieurs de plus de deux ordres de grandeur à ceux sur des échantillons secs. Cependant, il est difficile d'obtenir avec précision sur certains essais cette valeur.
  - a des cœfficients de Klinkenberg qui diminuent d'un ordre de grandeur.
  - représente une part de porosité inférieure à 1%, voire 0,2% de la porosité totale des argilites (18%).

- L'étude du coefficient de Klinkenberg permet de caractériser le diamètre moyen des pores de ces réseaux accessibles. Ces diamètres montrent que ces réseaux pourraient être accessibles pour des pressions capillaires de l'ordre de 15 à 20 bar (1,5 à 2 MPa). Il est d'ailleurs possible qu'une partie de cette porosité soit accessible à des pressions capillaires plus faibles.

- Dans un centre de stockage de déchets radioactifs, une première simulation à partir des données obtenues expérimentalement a montré qu'au niveau des alvéoles de stockage des déchets de type C, la pression maximale atteinte serait de l'ordre de 80 bar (8 MPa). Les perméabilités au gaz sont inférieures à $6\ 10^{-22}$ m^2.

L'annexe H associée à ce chapitre regroupe les informations suivantes:

Détails des expériences de diffusion/perméation
Détails des paramètres du DGM obtenus sur ces expériences
Application du DGM aux essais de diffusion/perméation
Essai de perméation des échantillons saturés
Complément sur les simulations TOUGH2

Conclusions et Perspectives

L'objectif de ce travail de recherche consistait à proposer des éléments de réponse quant à la problématique du transfert des gaz de corrosion. Si la migration du gaz sous forme dissoute n'est pas suffisante pour dissiper les quantités de gaz générées au niveau des conteneurs, alors une bulle de gaz se créera. Cette bulle augmentera en pression tant qu'elle n'arrivera pas à vaincre la barrière capillaire créée par le réseau de pore des argilites.

Les premiers essais réalisés en porosimétrie au mercure ont montré que la principale barrière capillaire correspond à des pressions capillaires de 150 bar (15 MPa) représentatives de pores de 20 nm de diamètre. L'étude des isothermes de sorption a montré que ces pores de 20 nm ne constituaient pas l'ensemble du réseau. En effet, les isothermes de sorption en eau démontrent l'existence de pores de plus grande taille qui se trouvent piégés par des pores de petite taille, notamment ceux de 20 nm. Il est possible qu'une partie de ces pores de grande taille soient connectés entre eux et permettent ainsi à la bulle de gaz de migrer sous forme gazeuse à travers les argilites pour des pressions de gaz plus faibles que celles attendues d'après la porosimétrie mercure.

Notre première approche fut de construire un modèle (XDQ) multi-échelle de réseaux de pores constitué à partir des données expérimentales obtenues sur les argilites : porosimétrie mercure, isotherme de sorption, et perméabilité au gaz sur des échantillons secs. Ces réseaux ont montré qu'il était très difficile, voire impossible de percer l'échantillon pour des pressions de gaz inférieures à 120 bar (12 MPa).

Notre seconde approche, dans le but de mieux comprendre si la porosité, dite piégée, était au final accessible au transfert de gaz, fut de caractériser les argilites à la perméation au gaz. Cette perméation au gaz a été réalisée sur des argiles soumises à des Humidités Relatives (HR) différentes. En travaillant à des HR supérieures à 93%, il est possible de saturer les pores de 20 nm et ainsi bloquer l'accès à la porosité piégée. Ces essais ont mis en évidence des réseaux de pores accessibles au gaz représentant moins de 1% de la porosité totale (voire moins de 0,2%). Ce volume est faible et présente des perméabilités au gaz de l'ordre de 10^{-24} à 10^{-21} m^2. L'exploitation du phénomène de glissement des gaz aux parois, l'effet Klinkenberg, a permis de mettre en évidence la taille des pores de ce réseau accessible. Il s'avère que cette taille correspond de pressions de percée de l'ordre de 15 bar (1,5 Mpa).

Il y a donc une différence entre l'approche expérimentale et les résultats du modèle XDQ. Le modèle XDQ génère un ensemble de réseaux susceptibles de représenter les argilites, sur ces réseaux seulement une dizaine sont retenus. Le choix de ces réseaux se justifie sur des critères qui ne prennent pas en compte des observations faites sur des argilites saturées mais sur des argilites sèches. Ces observations, que ce soit la porosimétrie mercure ou les isothermes de sorption, peuvent difficilement mettre en évidence avec précision ces réseaux de gros pores connectés car ils ne représentent qu'une infime partie de la porosité totale.

D'autre part, un nouveau dispositif a été mis en place pour caractériser les argilites saturées vis-à-vis de la diffusion d'hydrogène dissous. Ce dispositif consiste à suivre le dégazage à pression ambiante d'un échantillon soumis préalablement à une pression de gaz importante. Ces expériences ont mis en évidence un processus de diffusion qui s'est avéré

trop rapide pour être imputable à la simple diffusion d'hydrogène dissous dans l'eau contenue dans la matrice argileuse. Il est possible qu'une infime partie de la porosité ne se soit pas saturée lors du conditionnement des échantillons à 100% d'HR. Cette porosité, répartie de façon homogène au sein des argilites, pourrait créer des chemins préférentiels de fuite pour le gaz dissous entraînant ainsi un dégazage trop rapide des échantillons. Ces observations confirmeraient l'existence d'une telle porosité observée sur les essais de perméation au gaz, même si dans ces derniers les argilites étaient contraintes mécaniquement. Le fait que les échantillons n'aient pas été contraints mécaniquement lors des essais de diffusion peut avoir contribué à l'existence de cette porosité.

Les travaux expérimentaux ont pu mettre en évidence un ensemble d'indices qui convergent vers l'idée qu'il existe une porosité accessible au sein des argilites pour des pressions capillaires raisonnables. Cette porosité a pu être caractérisée lors des essais de perméation à l'hélium effectués sur les argilites proches de la saturation. Une loi de type puissance a été établie entre l'évolution de perméabilité du milieu et la saturation. Cette loi fut ensuite intégrée dans un modèle général de transfert d'hydrogène au sein d'une alvéole de stockage de déchets radioactifs. Une modélisation 1D radiale du transfert de gaz au sein des argilites a montré que durant la phase la plus active de production d'hydrogène au niveau des alvéoles de stockage des déchets C la pression maximale atteinte par le gaz est de l'ordre de 83 bar (8,3 MPa). Cette pression correspond effectivement en champ proche à une pression capillaire pour lesquelles les argilites ont été caractérisées en perméation dans le présent travail.

Le dispositif expérimental et le modèle utilisés pour traiter les données de transfert d'hélium à travers les argilites ont des applications très intéressantes dans le transfert de gaz à travers des milieux hydrogroscopiques. En effet, ce dispositif couplé au Dusty Gas Model (DGM) permet :

-de mesurer en continu de très faibles débits de gaz

-et donc d'estimer des perméabilités très faibles ($<10^{-20}$ m^2) et des porosités accessibles au gaz

-de coupler de façon efficace perméation et diffusion

-de décrire la variation du coefficient de diffusion apparent avec la pression

-de prendre en compte l'effet Klinkenberg et l'effet Knudsen

-d'obtenir des paramètres de transfert pour l'hydrogène à partir des données obtenues sur la perméation à l'hélium. En effet, l'hélium étant d'utilisation moins contraignante a été préféré à l'hydrogène lors de la caractérisation de la perméation et de la diffusion des argilites proches de la saturation.

- Perspectives de modélisation -

L'utilisation du modèle XDQ a montré qu'il était difficile d'obtenir avec exactitude les paramètres hydrodynamiques des argilites du Callovo-Oxfordien en prenant seulement en compte la taille réelle des pores (qui est obtenue ici à partir des isothermes de sorption) et la courbe d'intrusion au mercure (qui peut être aussi obtenue sur la caractéristique capillaire en drainage). Ces mêmes paramètres (perméabilité et effet Klinkenberg) ont dû être utilisés pour la sélection des réseaux XDQ représentatifs. Si on veut obtenir des paramètres hydrodynamiques fiables à partir de XDQ il serait intéressant d'intégrer un troisième paramètre que XDQ prendrait en compte pour la sélection des réseaux représentatifs.

Dans un second temps, nous avons vu que le réseau XDQ n'avait pas pu prévoir les

chemins préférentiels pour le gaz accessibles à des pressions capillaires inférieures à 60 bar (6 MPa) et observables expérimentalement sur les essais de perméation au gaz. Ces réseaux ne représentent qu'une infime partie de la porosité et c'est peut être pour cela que le modèle n'a pu les reproduire. Pour palier ce problème il serait intéressant d'augmenter la taille du réseau XDQ pour obtenir, sur certains réseaux, cette infime part de porosité accessible. Cependant augmenter cette taille, augmente aussi la variété, en termes de pores et de connectivité, de réseaux. On sera amené à devoir simuler un plus grand nombre de réseaux pour finalement sélectionner les réseaux représentatifs des argilites.

Le modèle opérationnel de l'ANDRA est un outil indispensable à la détermination de la pression maximale atteinte au niveau des alvéoles de stockage. En effet, celui-ci simule des transferts sur des milliers d'années impossibles à obtenir de façon expérimentale. Une étude de sensibilité sur ce modèle permettrait d'identifier les paramètres les plus importants à déterminer expérimentalement.

- Perspectives en expérimentation -

Un des paramètres essentiels du transfert de gaz dans les argilites du Callovo-Oxfordien est le coefficient de diffusion effectif d'hydrogène dissous. Ce coefficient n'a pu être déterminé de façon expérimentale avec le dispositif décrit au chapitre 4. Ce dispositif pourrait être amélioré afin de mettre en contrainte l'échantillon et de permettre une meilleure saturation des échantillons. Le dispositif de *Rebour et al.* (1997) est une alternative tout a fait envisageable pour la mesure de ce coefficient. Même si les paramètres de transports sont déterminés après une semaine d'essai de façon non fiable sur le régime transitoire, la durée de l'essai peut être étendue au mois afin de déterminer ces paramètres avec plus de précision sur le régime stationnaire.

Les essais réalisés sur la cellule triaxiale permettent de mesurer des perméabilités très faibles en hélium et en hydrogène. Le dispositif pourrait être modifié (avec un appareil de chromatographie en phase gazeuse par exemple même s'il faut faire attention au fait que les gaz ici sont saturés en eau) afin de déterminer avec plus de précision les débits d'hydrogène à travers les argilites proches de la saturation pour confirmer ou non la théorie et la pertinence du DGM.

Ces travaux de recherche ne répondent pas totalement à la problématique des gaz de corrosion. Des essais de percée en gaz sont nécessaires pour caractériser avec plus d'exactitude la pression de percée des argilites, c-à-d la pression à laquelle le gaz peut migrer à travers un réseau de pores hors des alvéoles de stockage, ainsi qu'obtenir les perméabilités de ces réseaux. Des tests, proches de ceux exposés par *Hildenbrand* (2003) à différentes pressions amont permettraient de répondre à ces interrogations même si cela implique des durées d'essai très longues.

D'autre part, il reste des interrogations quant à savoir si ces réseaux de pores une fois remplis de gaz diminuent ou non la perméabilité à l'eau. A priori la perméabilité pourrait faiblement diminuer (nous estimons cette diminution de 20% voire 30% de la valeur en saturé) car les réseaux de gaz représentent une faible part de la porosité mais aussi des perméabilités un ordre de grandeur inférieur à celles du réseau complètement saturé. L'étude de sensibilité du modèle opérationnel permettrait de juger la pertinence d'essais de perméation en eau en insaturé. La faible perméabilité des argilites demanderait le développement d'un dispositif expérimental particulier.

Références

Aachib, M., Mbonimpa, M. et Aubertin, M., 2004, "Measurement and prediction of the oxygen diffusion coefficient in unsaturated media, with applications to soil covers", Water Air and Soil Pollution, 156(1-4), p163-193.

Abbas, A., Carcasses, M. et Ollivier, J.P., 1999, "Gas permeability of concrete in relation to its degree of saturation", Materials and Structures, 32(215), p3-8.

AbuElSha'r, W. et Abriola, L.M., 1997, "Experimental assessment of gas transport mechanisms in natural porous media: Parameter evaluation", Water Resources Research, 33(4), p505-516.

AFNOR ISO 483:2005. Petites enceintes de conditionnement et d'essai utilisant des solutions aqueuses pour maintenir l'humidité à une valeur constante. Afnor.

Allawi, Z.M., et Gunn, D.J., 1987, "Flow and diffusion of gases through porous substrates", AIChE Journal, 33(5), p766 – 775.

Ambusso, W., Satik, C. et Horne, R.N., 1996, "Determination of Relative Permeability for Steam-Water Flow in Porous Media", 1996 Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado.

ANDRA, 2005, « Dossier Argile 2005 », disponible sur www.andra.fr, 239p.

ANDRA Référentiel, 2005, "Dossier 2005, Référentiel du site Meuse/Haute-Marne. ANDRA", Report n° C.RP.ADS.04.0022.

Appelo, C.A., et Postma, D., 2002, "Geochemistry Groundwater and pollution", Second Edition, Balkema Publishers, Leiden, Hollande.

Auriault, J.-L., et Sanchez-Palencia, E., 1986, "Remarques sur la loi de Darcy pour les écoulements biphasiques en milieux poreux", Journal of Theoretical and Applied Mechanics, Numéro Spécial, p141-156

Auriault, J.-L., et Adler, P.M., 1995, "Taylor dispersion in porous media: Analysis by multiple scale expansion", Advances in Water Ressources, 18(4), p217-226.

Bachaud, P., Berne, P., Leclerc, J.P., et Renard, F., 2008, "Determination of the petrophysical characteristics of caprock samples for CO_2 storage in deep saline aquifers", EGU conference, Mars 2008, Vienne, Autriche.

Baehr, A.L. et Bruell, C.J., 1990, "Application of the Stefan-Maxwell Equations to Determine Limitations of Fick's Law When Modeling Organic Vapor Transport in Sand Columns", Water Resources Research, 26(6), p1155-1163.

Bamforth, P.B., 1987, "The Relationship between Permeability Coefficients for Concrete Obtained Using Liquid and Gas", Magazine of Concrete Research, 39(138), p3-11.

Barrett, E.P., Joyner, L.G. et Halenda, P.P., 1951, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances .1. Computations from Nitrogen Isotherms", Journal of the American Chemical Society, 73(1), p373-380.

Barthès, V., Brouard, C., Berne, P., Rudloff, D., Thoby, D., Yahiaoui, S., et Melkior, T., 2001, "Retention d'iode dans les argiles du Callovo-Oxfordien", Rapport CEA D RP 3 CEA 01-003, 32 p.

Beaudoing, G., 1999, "Sorption and desorption bench of water vapour and vapour transfer through unsaturated materials", 4th International Symposium on Moisture and Creep Effects on Paper, Board and Containers, EFPG, Grenoble, France, March 18-19, 1999.

Besnus, F., 1991, Université Paris Sud, centre d'Orsay. "Contribution à l'étude de l'influence des gaz générés par les déchets radioactifs sur la sûreté des stockages en formations géologiques profondes", Thèse de doctorat de Université Paris Sud centre d'Orsay, 185 p.

Biloe, S. et Mauran, S., 2003, "Gas flow through highly porous graphite matrices", Carbon, 41(3), p525-537.

Binning, P.J, Postma, D., Russell, T.F., Wesselingh, J.A., et Boulin, P.F., 2007, "Advective and diffusive contributions to reactive gas transport during pyrite oxidation in the unsaturated zone", Water Resources Research, 43, W02414, doi:10.1029/2005WR004474.

Biot M.A., 1941, "General theory of three-dimensional consolidation" (reprinted), Journal of Applied Physics, 12 (2), pp 155-164.

Bird, R.B., Stewart, W.E. et Lightfoot, E.N., 2001, "Transport Phenomena", Second Edition, John Wiley and sons, New York

Bonin, B., Colin, M. et Dutfoy, A., 2000, "Pressure building during the early stages of gas production in a radioactive waste repository", Journal of Nuclear Materials, 281(1), p1-14.

Boulin, P.F., Angulo-Jaramillo, R., Talandier, J., Daïan J.F., Berne, P., Pore gas connectivity analysis in Callovo-Oxfordian argillite, Applied Clay Science, In Press, Corrected Proof, Available online 11 February 2008.

Boulin, P.F., Angulo-Jaramillo, R., Talandier, J., et Berne, P., Contribution of the Dusty Gas Model to permeation/diffusion tests, Water Ressources Research, Submitted.

Bishop, A.W., 1959, "The principle of effective stress", Teknisk Ukeblad, Norway, 39, p859-863.

Brace, W.F., Walsh, J.B. et Frangos, W.T., 1968, "Permeability of Granite under High Pressure", Journal of Geophysical Research, 73(6), p2225-2236.

Brokaw, R.S., 1968, "Viscosity of gas mixture", NASA Technical note, NASA TN D-4496, 25p.

Brooks, R.H., et Corey, A.T., 1964, "Hydraulic properties of porous media", Colorado State university, hydrology paper 3.

Burnett, D.J., Garcia, A.R. et Thielmann, F., 2005, "Measuring moisture sorption and diffusion kinetics on proton exchange membranes using a gravimetric vapor sorption apparatus", Journal of Power Sources, 160(1), p426-430.

CEA, 2005, "Dossier sur le projet ITER, 2ère partie : Analyse des risques, impacts sanitaires et environnementaux du projet", Rapport accessible actuellement sur le site http://www.debatpublic-iter.org/.

Chastanet, J., Royer, P., et Auriault, J.-L., 2004, "Does Klinkenberg's law survive to upscaling ?", Transport in Porous Media, 56, p171-198.

Clever, H.L., 1979a, "Helium and neon, gas solubilities", Solubility data series; Solubility data series, v. 1, International Union of Pure and Applied Chemistry, Analytical Chemistry Division, Commission on Equilibrium Data, Sub-Committee on Solubility Data ; editor H. Lawrence Clever.

Clever, H.L., 1979b, "Hydrogen, gas solubilities", Solubility data series; Solubility data series, v. 5/6, International Union of Pure and Applied Chemistry, Analytical Chemistry Division, Commission on Equilibrium Data, Sub-Committee on Solubility Data ; editor H. Lawrence Clever.

Colle, C., 2005, "Endommagement des roches argileuses et perméabilité induite au voisinage d'ouvrages souterrains", Thèse de doctorat à l'université Joseph FOURIER – Grenoble I, 265 p.

Collet, F., Bart, M., Serres, L. et Miriel, J., 2008, "Porous structure and water vapour sorption of hemp-based materials", Construction and Building Materials, 22(6), p1271-1280.

COMSOL, 2005, "Comsol multiphysics : user's guide", Version 3.2.

Conca, J.L. et Wright, J., 1990, "Diffusion-Coefficients in Gravel under Unsaturated Conditions", Water Resources Research, 26(5), p1055-1066.

Corey, A.T., 1994, "Mechanics of immiscible Fluids in Porous Media", Water Resources Publications, Highlands Ranch, Colorado, 252 p.

Coussy, O., 1991, "Mécanique des milieux poreux", Edition Technip, paris, 437 p.

Cuevas, J., Villar, M.J, Martin, M., Cobena, J.C., et Leguey, S., 2002, "Thermo hydraulic gradients on bentonite: distribution of soluble salts, microstructure and modification of the hydraulic and mechanical behaviour", Applied Clay Science, 22, p25-38.

Cussler, E.L. 1976, "Chemical Engineering Monographs, Volume 3 Multicomponent diffusion", Elsevier Scientific Publishing Company, University of Pennsylvania, Philadelphia.

Daian, J.-F., 2000, "Transfert en milieux poreux", Support de cours. DEA ENSHMG Transport.

Dana, E., et Skoczylas, F., 1999, "Gas relative permeability and pore structure of sandstones", International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 36, p613-625.

Dana, E. et Skoczylas, F., 2002, "Experimental study of two-phase flow in three sandstones. I. Measuring relative permeabilities during two-phase steady-state experiments", International Journal of Multiphase Flow, 28(11), p1719-1736.

Dane, J.H., Hofstee, C. et Corey, A.T., 1998, "Simultaneous measurement of capillary pressure, saturation, and effective permeability of immiscible liquids in porous media", Water Resources Research, 34(12), p3687-3692.

Davy, C.A., Skoczylas, F., Barnichon, J.D. et Lebon, P., 2007, "Permeability of macro-cracked argillite under confinement: Gas and water testing", Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 32 (8-14), p667-680.

Delay, J., Rebours, H., Vinsot, A. et Robin, P., 2007, "Scientific investigation in deep wells for nuclear waste disposal studies at the Meuse/Haute Marne underground research laboratory, Northeastern France", Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 32 (1-7), p42-57.

De Marsily, G., 1986, "Quantitative Hydrogeology", Academic press, inc.

De Visscher, A., et Van Cleemput, O., 2003, "Simulation model for gas diffusion and methane oxidation in landfill cover soils", Waste Management, 23, p581-591.

deWith, G., Glass, H.J., 1997, "Reliability and reproducibility of mercury intrusion porosimetry", Journal of the European Ceramic Society, 17(6), p753-757.

Diamond, S., 2000, "Mercury porosimetry. An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials", Cement and Concrete Research, p1517-1525.

Ebina, T., Minja, R.J.A., Nagase, T., Onodera, Y. et Chatterjee, A., 2004, "Correlation of hydraulic conductivity of clay-sand compacted specimens with clay properties", Applied Clay Science, 26(1-4), p3-12.

Egloffstein, T.A., 2001, "Natural bentonites – influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self healing capacity of bentonites used in GCLs", Geotextiles and Geomembranes, 19, p427-444.

Encyclopédie des gaz, 2002, Elsevier, Third Edition.

Escoffier, S., 2002, "Caractérisation expérimentale du comportement hydromécanique des argilites de Meuse/Haute-Marne", Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine – Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy, 252 p.

Escoffier, S., Homand, F., Giraud, A., Hoteit, N. et Su, K., 2005, "Under stress permeability determination of the Meuse/Haute-Marne mudstone", Engineering Geology, 81(3), p329-340.

Estes, R.K. et Fulton, P.F., 1956, "Gas Slippage and Permeability Measurements", Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 207(12), p338-342.

Fen, C.-S. et Abriola, L.M., 2004, "A comparison of mathematical model formulations for organic vapor transport in porous media", Advances in Water Resources, 27(10), p1005-1016.

Flaconneche, B., Martin, J., et Klopffer, M. H., 2001, "Méthodes de mesure des coefficients de transport de gaz dans les polymères / Transport Properties of Gases in Polymers: Experimental Methods", Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 56 , p245-259.

Gaboriau, H., et Saada, A., 2000, "Caractérisation texturale de l'Argile à Opalinus du mont Terri. Exploitation des adsorption et désorption des isothermes en eau", Rapport d'avancement BRGM/RP-50393-FR, 58 p.

Gallé, C., 2000, "Gas Breakthrough pressure in compacted Fo-Ca clay and interfacial gas overpressure in waste disposal context", Applied Clay Science, 17, p87-97.

Gallé, C. et Daian, J.F., 2000, "Gas permeability of unsaturated cement-based materials: application of a multi-scale network model", Magazine of Concrete Research, 52(4), p251-263.

Gasc-Barbier, M., 2002, "Etude des mécanismes de déformation de roches argileuses profondes: Apport de la microstructure et des analyses pétrophysiques", Thèse de doctorat de l'Université Paris VI.

Gerard-Marchant, P., 1998, "Caractéristique hydrodynamique des transfert d'eau en conditions non saturées dans un milieu déformable à faible perméabilité. Application aux matériaux de centre de stockage de déchets", Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I, 167 p.

Gertis K., et Werner, H., 1976, "La Problématique de l'analyse poreuse des matériaux de construction", Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Heft 258, p 5-36.

Gouanvé, S. Marais, Bessadok, A., Langevin, D., et Metayer, M., 2007, "Kinetics of water sorption in flax and PET fibers", European Polymer Journal, 43(2), p586-598.

Graham, T., 1829, Quarterly Journal of Science, 2. Reprinted in Chemical and Physical Researches, Edinburgh University Press, Edinburgh (1876) pp. 28–35.

Gratier, J.P., Jenatton, L., Tisserand, D., et Guiguet, R., 2004, "Indenter studies of the swelling, creep and pressure solution of Bure argillite", Applied Clay Science, 26, p459-472.

Harrington, J.F., et Horseman, S.T., 2003, "Gas migration in KSB 3 buffer bentonite, Sensitivity of test parameters to experimental boundary conditions", Technical report, British Geological Survey, Svensk Karmbranslehanterin AB, SBK.

Heid, J.G., McMahon, J.J., Nielson, R.F. and Yuster, S.T., 1950, "Study of the permeability of rocks to homogeneous fluids", API Drilling Prod. Pract., 230–244.

Hejmanek, V., Olcova, O., et Schneider, P., 2003, "Gas permeation in porous solids: two measurement modes", Chemical Engineering Communications, 190 (1), p48-54.

Henrion, P.N., 1977, "Knudsen diffusion in powders. Part I. Critical examination of a gas diffusion relationship used in Knudsen flow permeametry", Powder Technology, 16, p159-166.

Higashihara, T., Shibuya, H., Sato, S. and Kozaki, T., 2005, "Activation energy for diffusion of helium in water-saturated, compacted Na-montmorillonite", Engineering Geology, 81(3), p365-370.

Hildenbrand, A., 2003, "Fluid Transport Processes in Mudstones", Thèse de doctorat. Rheinisch-Westfalischen Technischen Hochschule Aachen, 134 p.

Hinrichsen, E. L., Aharony, A., Feder, J., Hansen, A., Tortstein, J. et Hardy, H. H., 1993, "A fast algorithm for estimating large-scale permeabilities of correlated anisotropic media", Transport in Porous Media, 12(1), p55-72.

Horseman, S.T., Harrington, J.F., et Sellin, P., 1999, "Gas migration in clay barriers", Engineering Geology, 54, p139-149.

Hou, K., Fowles, M., et Hugues R., 1999, "Effective diffusivity measurements on Porous Catalyst Pellets at Elevated Temperature and Pressure", Trans IChemE, 77, Part A, p55-61.

Hoxha, D., et Auvray, C., 2005, "Résultats des essais sur échantillons pour le développement des modèles rhéologiques HM et THM des argiles ", Rapport final ANDRA C RP 0.ENG 03.0380/D, 237 p.

Huang, T.-C., Yang, F.J.F., Huang, C.-J. et Kuo, C.-H., 1972, "Measurements of diffusion coefficients by the method of gas chromatography", Journal of Chromatography A, 70(1), 13-24.

Inventaire National, 2006, "Inventaire national des déchets radioactifs et des matières valorisables", Rapport de Synthèse. ANDRA

Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC), 1999, "H12: Project to Establish the Scientific and Technical Basis for HLW Disposal in Japan - Supporting Report 2 "Repository Design and Engineering Technology"".

Jones, S.C., 1972, "A rapid accurate unsteady state Klinkenberg parameter", SPE journal, p383-397.

Jones, S.B., Or, D., et Bingham, G.E., 2003, "Gas Diffusion Measurement and Modeling in Coarse-Textured Porous Media", Vadose Zone Journal, 2, p602-610.

Karaiskakis, G., et Gavril, D., 2004, "Determination of diffusion coefficients by gas chromatography", Journal of Chromatography A, 1037, p147-189.

Kast, W., et Hohenthanner, C.-R., 2000, "Mass transfer within the gas-phase of porous media", International Journal of Heat and Mass Transfer, 43, p807-823.

Katz, A.J. et Thompson, A.H., 1986, "Quantitative Prediction of Permeability in Porous Rock", Physical Review B, 34(11), p8179-8181.

Kedziorek, M.A.M., Bourg, A.C.M. et Giffaut, E., 2007, "Hydrogeochemistry of Sn(IV) in the context of radioactive waste disposal: Solubility and adsorption on MX-80 bentonite and Callovo-Oxfordian argillite", Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 32(8-14), p568-572.

Kennard, E. H., 1938, "Kinetic theory of gases", Mc Graw-Hill book company inc.

Klinkenberg, L.-J., 1941, "The permeability of porous media to liquids and gas. Drilling and production practice", American Petroleum Institute, p200-213.

Krishna, R., et Wesselingh, J.A., 1997, "The Maxwell Stefan approach to mass transfer", Chemical Engineering Science, 52(6), p 861-911.

Laego, 2005, "Essai de Perméabilité – Ouvrage EST 212", Rapport C RP 0.ENG 04-0003/A, 28 p.

Lassabatère, T., Dridi, W., et Servant, G., 2004, "Gas transfer and mechanical incidence on storage barriers", Applied Clay Science, 26 , p 512- 520.

Lemaire, T., Moyne, C. et Stemmelen, D., 2004, "Imbibition test in a clay powder (MX-80 bentonite) ", Applied Clay Science, 26(1-4), p235-248.

Lenoir, N., 2006, "Comportement mécanique et rupture dans les roches argileuses étudiés par micro-tomographie à rayon X", Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I, 252 p.

Leverett, M.C., 1941, "Capillary behavior in porous solids" Trans. AIME, 142, p152-169.

Li, K., et R. N. Horne, 2001, "Gas Slippage in Two-Phase Flow and the Effect of Temperature", S.o.P.E. Inc. (Editor), SPE Western Regional Meeting Bakersfield, California.

Lin, L-C, et Benson, C.H., 2000, "Effect of wet dry cycling on swelling and hydraulic conductivity of GCLs", Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, January, p 40- 49.

Lineham, T.R., 1989, "A laboratory study of gas transport through intact clay samples", Waste Disposal NIREX Safety Studies Report NSS/R155, Harwell.

Loosveldt, H., Lafhaj, Z. et Skoczylas, F., 2002, "Experimental study of gas and liquid permeability of a mortar", Cement and Concrete Research, 32(9), p1357-1363.

Mainguy, M., 1999, "Modèles de diffusion non linéaires en milieux poreux. Applications à la dissolution et au séchage des matériaux cimentaires", Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.

Malinsky, L., 2007, "Caractérisation de l'endommagement des argilites dû au cycle désaturation - resaturation – Rapport final", Rapport ANDRA D RP 0 LMS 07-01.A, 136p.

Marschall, P., Horseman, S., et Gimmi, T., 2005, "Characterisation of Gas Transport Properties of the Opalinus Clay, a Potential Host Rock Formation for Radioactive Waste Disposal", Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, Vol. 60 (1), p121-139.

Mason, E. A. et Malinauskas, A.P., 1983, "Gas transport in porous media; the dusty-gas model", Chem. Eng. Monogr., Vol. 17, Elsevier, New York.

Massmann, J. et Farrier, D.L., 1992, "Effects of Atmospheric Pressures on Gas Transport in the Vadose Zone", Water Resources Research, 28(3), p777–791.

Mata, C., Guimardes, L.D., Ledesma, A., Gens, A. et Olivella, S., 2005, "A hydro-geochemical analysis of the saturation process with salt water of a bentonite crushed granite rock mixture in an engineered nuclear barrier", Engineering Geology, 81(3), p227-245.

Medeiros, M.L., Ayrosa, A., Pitombo, R.N.D. et Lannes, S.C.D., 2006, "Sorption isotherms of cocoa and cupuassu products", Journal of Food Engineering, 73(4), p402-406.

Millington, R.J., et Quirk, J.M., 1961, "Permeability of porous solids", Transport Faraday Society, 57, p1200-1207.

Moldrup, P., Olesen, T., Schjonning, P., Yamaguichi, T. et Rolston, D.E., 2000, "Predicting the Gas Diffusion Coefficient in Undisturbed Soil from Soil Water Characteristics", Soil Science Society of America Journal, 64, p94-100.

Moldrup, P., Yoshikawa, S., Olesen, T., Komatsu, T., et Rolston, D.E., 2003, "Air Permeability in Undisturbed Volcanic Ash soils: Predictive Model Test and Soil Structure Fingerprint", Soil Science Society of America Journal, 67, p32-40.

Moldrup, P., Olesen, T., Yoshikawa, S., Komatsu, T., et Rolston, D.E., 2004, "Three-Porosity Model for Predicting the Gas Diffusion Coefficient in Undistributed Soil", Soil Science Society of America Journal, 68, 750-759.

Mooney, D.A. et MacElroy, J.M.D., 2004, "Differential water sorption studies on Kevlar (TM) 49 and as-polymerised poly (p-phenylene terephthalamide): adsorption and desorption isotherms", Chemical Engineering Science, 59(11), p2159-2170.

Montes-H, G., Marty, N., Fritz, B., Cement, A., et Michau, N., 2005, "Modelling of long term diffusion reaction in a bentonite barrier for radioactive waste confinement", Applied Clay Science, 30(3), p181-198.

Montes-H, G. et Geraud, Y., 2004, "Sorption kinetic of water vapour of MX80 bentonite submitted to different physical-chemical and mechanical conditions", Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 235(1-3), p17-23.

Morgenstern, N.R., et Eigenbrod, K.D., 1974, "Classification of argillaceous soils and rocks", Journal of the Geotechnical Engineering Division, Vol. 10 (GT 10), pp 1137-1156.

Nehls, T., Jozefaciuk, G., Sokolowska, Z., Hajnos, M. et Wessolek, G., 2006, "Pore-system characteristics of pavement seam materials of urban sites", Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkunde, 169(1), p16-24.

Neretnieks, I., 1985, "Diffusivities of Some Constituents in Compacted Wet Bentonite Clay and the Impact on Radionuclide Migration in the Buffer", Nuclear Technology, 71(2), p458-470.

Olchitzky, E., 2002, " Couplage hydromécanique et perméabilité d'une argile gonflante non saturée sous sollicitations hydriques et thermiques. Courbe de sorption et perméabilité à l'eau", Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 183 p.

Ortiz, L., Volckaert, G., et Mallants, D., 2002, "Gas generation and migration in Boom Clay, a potential host rock formation for nuclear waste storage", Engineering geology, 64, p287-296.

Othman, M.R., et Kim, J., 2008, "Permeation characteristics of H_2, N_2 and CO_2 in a binary mixture across meso-porous Al_2O_3 and $Pd–Al_2O_3$ asymmetric composites", Microporous and Mesoporous Materials, Microporous and mesoporous materials, 112, p403-410.

Owens, W.W., et Jones, F.O., 1980, "Laboratory study of low-permeability gas sands", Journal of Petroleum Technology , 32, p1631-1640.

Pal, A.K., et Barua, A.K., 1966, "Viscosity of Hydrogen-Nitrogen and Hydrogen-Ammonia Gas mixtures", The Journal of Chemical Physics, 47 (1), p216-218.

Panfilov, M. et Panfilova, I., 2005, "Phenomenological meniscus model for two-phase flows in porous media", Transport in Porous Media, 58(1-2), p87-119.

Pang, L., Goltz, M., et Close, M., 2003, "Application of the method of temporal moments to interpret solute transport with sorption and degradation", Journal of Contaminant Hydrology, 60(1-2), p123-134.

Pavan, V., Oxarango, L., 2007, "A new momentum equation for gas flow in porous media: the Klinkenberg effect seen through kinetic theory", J. Stat. Phys., 126, p355-389.

Peczalski, R., Laurent M., 2000, "Transfert dans les aliments solides – Modèles physiques et mathématiques", Techniques de l'ingénieur. Folder F2000.

Penman, H.L., 1940, "Gas and vapor movement in soil: The diffusion of vapors through porous solids", Journal of Agricultural Science, 30, p437-462.

Perronet, M., 2005, "Réactivité des matériaux argileux dans un contexte de corrosion métallique", Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine, 282p.

Pham, Q.T., 2006, "Effets de la désaturation et de la resaturation sur l'argilite dans les ouvrages souterrains", Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique, 202 p.

Pham, Q.T., Vales, F., Malinsky, L., Nguyen Minh, D. et Gharbi, H., 2007, "Effects of desaturation-resaturation on mudstone", Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 32(8-14), p646-655.

Present, R.D., 1958, "Kinetic theory of gases", Mc Graw-Hill book company inc.

Pruess, K., Oldenburg, C., et Moridis, G., 1999, "TOUGH2 user's Guide Version 2.0", Lawrence Berkeley National Laboratory Report LBNL-43134, 210p.

Ramirez, A. et Sierra, L., 2006, "Simulation of nitrogen sorption processes in materials with cylindrical mesopores: Hysteresis as a thermodynamic and connectivity phenomenon", Chemical Engineering Science, 61(13), p4233-4241.

Raoof, A., 1997, "Adsorption, Distribution et Dynamique de l'Eau dans les Milieux Poreux", Thèse de doctorat de l' Université de Marne la Vallée, Cachan, 250 p.

Rebour, V., Billiotte, J., Deveughele, M., Jambon, A., et Le Guen, C., 1997, "Molecular diffusion in water-saturated rocks: A new experimental method", Journal of Contaminant Hydrology, 28(1-2), p71-93.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., et Sherwood, T.K., 1977, "The properties of gases and Liquids", 3rd ed McGraw-Hill, New York, 688p.

Reinecke, S.A. et Sleep, B.E., 2002, "Knudsen diffusion, gas permeability, and water content in an unconsolidated porous medium", Water Resources Research, 38(12).

Rodwell, W., Norris, S., Cool, Cuñado, M., Johnson, L., Mäntynen, M., Müller, W., Sellin, P., Snellman, M., Talandier, J., Vieno, T., et Vines, S., 2003, "A thematic network on gas issues in safety assessment of deep repositories for radioactive wate (Gasnet)", EUR 20620.

Rootare, H.M., 1970, "Review of Mercury Porosimetry. Advanced Experimental Techniques", Powder Metallurgy Perspectives in Powder Metallurgy, 5, p225-252.

Rübel, A.P., Sonntag, C., Lippmann, J.L., Person, F.J., et Gautschi, A., 2002, "Solute transport in formations of very low permeability: Profiles of stable isotope and dissolved noble gas contents of pore water in the Opalinus Clay, Mont Terri, Switzerland", Geochimica et Cosmochimica Acta, 66(8), p1311-1321.

Scanlon, B.R., Nicot, J.P., et Massmann, J.W., 2002, "Soil Physics Companion", Chapter 8: "Soil Gas Movement in unsaturated Systems", CRC Press LLC.

Scherer, G.W., Smith, D.M., Stein, D., 1995, "Deformation of Aerogels During Characterization", Journal of Non-Crystalline Solids, 186, p309-315.

Schwartz, F.W., et Zhang, H., 2002, "Fundamentals of ground water", Ed. John Wiley and Sons.

Sercombe, J., Vidal, R., Gallé, C. et Adenot, F., 2007, "Experimental study of gas diffusion in cement paste", Cement and Concrete Research, 37(4), p579-588.

Skjetne, E., et Auriault, J.-L., 1999, "Homogenization of Wall Slip Gas Flow Through Porous Media", Transport in Porous Media, 36, p293-306.

Sleep, B.E., et Sykes, J.F., 1989, "Modeling the transport of volatile organics in variably saturated media", Water Resources Research, 25(1), p81-92.

Slowinski, E.L., Gates, E.E., et Waring, C.E., 1957, "The effect of pressure on the surface tensions of liquids", Journal of Physical chemistry, 61(6), p808-810.

Smith, S.E., 1947, "The sorption of Water Vapor by High Polymers", Journal of the American Chemical Society, 69, p646-651.

Solcova, O., Snajdaufova, H. and Schneider, P., 2001, "Multicomponent counter-current gas diffusion in porous solids: the Graham's-law diffusion cell", Chemical Engineering Science, 56(17), p5231-5237.

Solcova, O., et Schneider, P., 2003, "Multicomponent counter-current gas diffusion determination of transport parameters", Applied Catalysis A, General 244, p1-9.

Soukup, K., Schneider, P. et Solcova, O., 2008, "Comparison of Wicke-Kallenbach and Graham's diffusion cells for obtaining transport characteristics of porous solids", Chemical Engineering Science, 63(4), p1003-1011.

Spiegel, M.R., 1972. Théorie et Applications de la statistique. McGraw-Hill, New York.

Springer, D.S., Loaiciga, H.G., Cullen, S.J., et Lorne, G.E., 1998, "Air permeability of porous materials under controlled laboratory conditions", GroundWater, 36(4), p558-563

Suri, P., Azeemudin, M., Zaman, M., Kukreti, A.R., et Roegiers, J.C., 1997, "Stress dependent permeability measurement using the oscillating pulse technique", Journal of Petroleum Science and Engineering, 17, p247-264.

Suwanwarangkul, R., Croiset, E., Fowler, M.W., Douglas, P.L., Entchev, E., Douglas, M.A., 2003, "Performance comparison of Fick's, dusty-gas and Stefan-Maxwell models to predict the concentration overpotential of a SOFC anode", Journal of Power Sources, 122(1), p9-18.

Tada, S. et Watanabe, K., 2005, "Dynamic determination of sorption isotherm of cement based materials", Cement and Concrete Research, 35(12), p2271-2277.

Talandier, J., 2005, "La production et le transfert de gaz dans le stockage et dans la couche du Callovo-Oxfordien. Lien entre le transitoire hydraulique. Site de Meuse/Haute Marne ", Rapport ANDRA C.NT.ASCM.03.0042.

Teles, V. Maugis, P., Mouche, E., Brulhet, J. Wendling, J., Vigneron, G., 2007, "Impact of the landscape evolution on the hydraulic boundary conditions of the Callovo-Oxfordian formation", Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 32(1-7), 359-367.

Thomas, S., Schafer, R., Caro, J. et Seidel-Morgenstern, A., 2001, "Investigation of mass transfer through inorganic membranes with several layers", Catalysis Today, 67(1-3), p205-216.

Thorstenson, D.C. et Pollock, D.W., 1989, "Gas-Transport in Unsaturated Zones - Multicomponent Systems and the Adequacy of Fick Laws", Water Resources Research, 25(3), p477-507.

Tournassat, C., Gaucher, E.C., Fattahi, M. et Grambow, B., 2007, "On the mobility and potential retention of iodine in the Callovian-Oxfordian formation", Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 32(8-14), p539-551.

Tuchlenski, A., Uchytil, P. et Seidel-Morgenstern, A., 1998, "An experimental study of combined gas phase and surface diffusion in porous glass", Journal of Membrane Science, 140(2), p165-184.

Van Genuchten, M.T., 1980, "A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils", Soil Science Society of America Journal, 44, p892-898.

Van Loon, L.R. et Jakob, A., 2005, "Evidence for a second transport porosity for the diffusion of tritiated water (HTO) in a sedimentary rock (Opalinus clay-OPA): Application of through- and out-diffusion techniques", Transport in Porous Media, 61(2), p193-214.

Veldsink, J.W., Versteeg, G.F., et Van Swaaij, W.P.M., 1994, "An experimental study of diffusion and convection of multicomponent gases through catalytic and non catalytic membranes". Journal of Membrane Science, 92, p275-291.

Volckaert, G., Ortiz, L., De Cannière, P., Put, M., Horseman, S.T., Harrington, J.F., Fioravante, V., et Impey, M., 1995, "MEGAS – Modelling and experiments on gas migration in repository host rocks", Final Report, European Commission, EUR 16235 EN.

Vulava, V.M., Perry, E.B., Romanek, C.S. et Seaman, J.C., 2002, "Dissolved gases as partitioning tracers for determination of hydrogeological parameters", Environmental Science & Technology, 36(2), p254-262.

Way, J.D., et Daryl, L.R., 1992, "Hollow Fiber Inorganic Membranes for Gas Separations", Separation Science and Technology, 27(11), p29-41.

Weast, R.C.(ed.), 1982, "Handbook of Chemistry and Physics - 62nd edition", CRC Publishing Co., Cleveland, Ohio.

Webb, S.W., 1996, "Gas phase diffusion in porous media – evaluation of an advection-dispersive formulation and the dusty gas model including comparison to data for binary mixture", SAND96-1197, Sandia National Laboratories.

Wesselingh, J.A., et Krishna, R., 2000, "Mass Transfer in multicomponent mixtures", Delft University Press, Delft

Wise, D.L. et Houghton, G., 1966, "The diffusion coefficients of ten slightly soluble gases in water at 10-60°C", Chemical Engineering Science, 21(11), p999-1010.

Wilke, R.C., 1950, "Diffusional properties of multicomponent gases", Chem. Eng. Prog. 46, p95–104.

Whitaker, S., 1986, "Flow in Porous Media II : The Governing Equations for Immiscible, Two-Phase Flow", Transport in Porous Media, 1(2), p105-125.

Wu, Y.-S., Pruess, K., et Persoff, P., 1998, "Gas Flow in Porous Media with Klinkenberg Effects", Transport in Porous Media, 32, p117-137.

Xu, K., Daian, J.F., Quenard, D., 1997a , "Multiscale structures to describe porous media .1. Theoretical background and invasion by fluids", Transport in Porous Media, 26(1), p51-73.

Xu, K., Daian, J.F., Quenard, D., 1997b, "Multiscale structures to describe porous media .2. Transport properties and application to test materials", Transport in Porous Media, 26(3), p319-338.

Zhang, C. et Rothfuchs, T., 2004, "Experimental study of the hydro-mechanical behaviour of the Callovo-Oxfordian argillite", Applied Clay Science, 26(1-4), p325-336.

Annexes

A Diffusion de Gaz dissous – Compléments

A.1. Listes des échantillons et des essais réalisés

Le tableau suivant regroupe l'ensemble des échantillons utilisés pour les essais de diffusion de gaz sous forme dissoute.

Liste des échantillons utilisés dans les différentes expériences de diffusion de gaz dissous

Nom	Epaisseur moy (mm)	Diamètre moy (mm)
C2	10,77	47,54
C3	11,06	47,43
C4	11,05	47,61
D9	9,26	47,34
D10	9,80	47,14
D11	9,95	47,01

Chaque essai de diffusion de gaz sous forme dissoute concerne un ensemble de 3 échantillons. Ces essais sont listés dans le tableau ci-dessous.

Liste des expériences de diffusion de gaz dissous

Essai	Pression imposée (bar)	Durées de la compression / Décompression
essai 26-05 C2-4	36,9	74h/47h
essai 15-05 C2-4	48	84h/28h
essai 30-06 C2-3	47,9	49h/35h
essai 03-07 C2-3	41,8	27h/45h
essai 07–07 D9-11	43,1	24h/24h
essai 09–07 D9-11	43,3	27h/23 h

La nomenclature utilisée pour distinguer chaque essai contient la date de la mise en place de l'échantillon ainsi que les échantillons concernés par l'essai. Par exemple essai 30-06 C2-3 correspond à un essai commencé le 30/06 et avec les échantillon C2 et C3.

A.2. Photo détaillée du dispositif expérimental

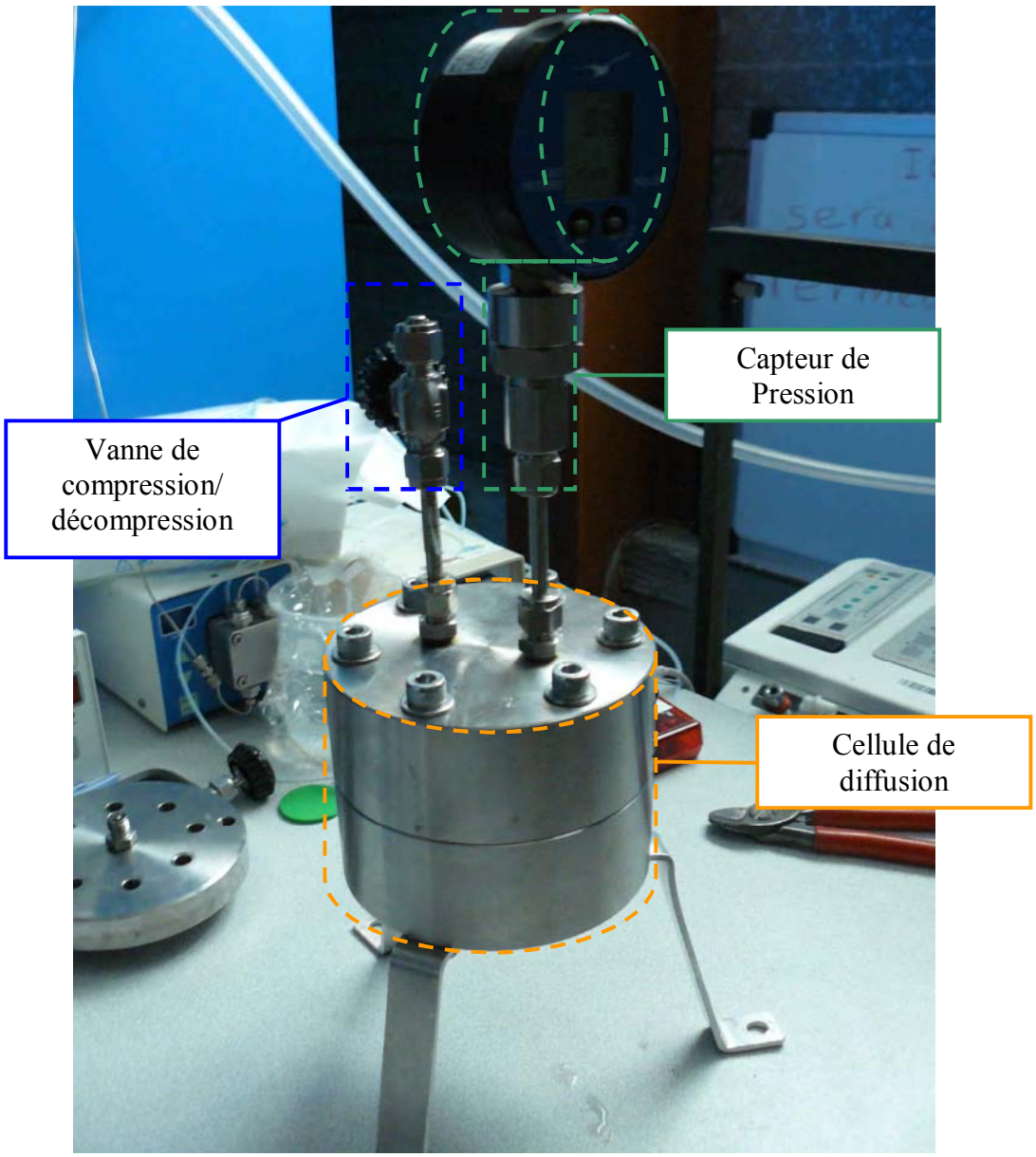


Photo du Dispositif de mesure d'écho de diffusion

Le capteur de pression est un LEO rec/ 100 bar/ 81705 (Keller, Suisse). Il permet de mesurer à +/- 0,01 bar la pression de gaz et à 0,1 °C la température au niveau du capteur. Il est autonome dans sa mesure, c-à-d qu'une fois programmé, il démarre une mesure à un temps pré-programmé avec un pas de temps pré-rentré lui aussi (et multiple d'une seconde). Or la mémoire du capteur étant limitée, le choix de ces deux temps est important pour avoir le maximum d'information tout en couvrant l'ensemble de la mesure. Le capteur peut enregistrer la température et la pression, s'il enregistre un seul paramètre alors les données prennent moins de place dans la mémoire de l'appareil. Pour l'enregistrement de la pression seule,

enregistrer toutes les secondes donne une autonomie de 7 heures à l'appareil. Pour au mieux couvrir l'ensemble de la mesure, on enregistre soit toutes les 3 secondes pour la pression seule, et toutes les 6 secondes pour la pression et la température.

A.3. Détails de la formulation analytique de la montée de pression

La diffusion de gaz sous forme dissoute dans l'eau s'écrit:

$$\frac{\partial c}{\partial t}\theta_l = D^e \nabla^2 c$$

Afin de se rapprocher d'un cas simple de l'équation de la chaleur nous posons x'=x/e, e épaisseur de l'échantillon, x' $\in$ [0,1], et $D=D^e/\theta_l/e^2$. L'équation devient :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial^2 x'}$$

Avec pour conditions limites :

$$\begin{cases} c(t,0) = K_h \cdot P_{\max} \; et \quad c(t,1) = K_h \cdot P_{\max} & \text{Condition limites en surface des échantillons} \\ c(0,x') = (1 - \sum_{n>0} \frac{4}{n\pi}\sin(n\pi x')) \cdot K_h \cdot P_{\max} & \text{Créneau : nul partout sauf aux extrémités} \end{cases}$$

Initialement la concentration est c(0,x) qui est nulle tout le long de l'échantillon sauf aux extrémités où elle vaut la concentration donnée à l'équilibre par la constante de Henry. Nous résolvons une équation similaire à celle de la diffusion d'eau à travers un échantillon soumis à deux paliers d'HR différente (annexe B-3). La solution de cette équation à un temps t est :

$$c(t,x') = K_h \cdot P_{\max} \cdot (1 - \sum_{\substack{n>0 \\ nimpair}} \frac{4}{n\pi}\sin(n\pi x') \cdot \exp(-n^2\pi^2 D \cdot t))$$

Lors de la décompression, la loi de diffusion reste la même mais les conditions limites changent (on considère qu'il n'y a pas de concentration résiduelle du type K_h P_{min}, mais une valeur résiduelle peut être facilement ajoutée en changeant P_{max} par $P_{max} - P_{min}$):

$$\begin{cases} c(t,0) = 0 \quad et \quad c(t,1) = 0 \\ c(0,x') = K_h \cdot P_{\max} \cdot (\sum_{\substack{n>0 \\ nimpair}} \frac{4}{n\pi}\sin(n\pi x') \cdot (1 - \exp(-n^2\pi^2 \cdot D \cdot t_0))) \end{cases}$$

où t_0 est le temps de la compression. La solution est du type :

$$c(t,x') = \sum_{n>0} b_n \sin(n\pi x') \exp(-(n\pi)^2 D \cdot t)$$

Avec :

$$b_n = 2\int_0^1 c(0,x)\sin(n\pi x')dx$$

Connaissant la valeur de la concentration à l'état initial, l'expression de b_n vaut donc :

$$\begin{cases} b_n = 0, n \ \ pair \\ b_n = K_h \cdot P_{\max} \cdot (1 - \exp(-n^2 \pi^2 \cdot D \cdot t_0)) \cdot \dfrac{4}{n\pi}, n \ \ impair \end{cases}$$

L'expression de la concentration de gaz dissous le long de l'échantillon se réécrit :

$$c(t, x') = \sum_{\substack{n>0 \\ nimpair}} K_h \cdot P_{\max} \cdot \left[1 - \exp(-n^2 \pi^2 \cdot D \cdot t_0)\right] \cdot \frac{4}{n\pi} \cdot \sin(n\pi x') \exp\left[-(n\pi)^2 D \cdot t\right]$$

Or, ce qui est mesuré est l'augmentation de pression due au flux cumulé de concentration hors de l'échantillon. En réalité :

$$Flux(mol/m^2/s) = -D^e \frac{\partial c}{\partial x}$$

Le flux sur une géométrie 1D sort sur deux disques de surface S, le premier en x=0 et le second en x=e. Comme le problème est symétrique les flux sur les deux cotés sont identiques. La quantité de matière qui s'accumule hors de l'échantillon est :

$$N(mol \quad cumulée) = -2 \cdot S \cdot D^e \int_0^t \frac{\partial c(t,0)}{\partial x} dt$$

Avec

$$\frac{\partial c(t,x)}{\partial x} = \sum_{\substack{n>0 \\ nimpair}} K_h \cdot P_{\max} \cdot \left[1 - \exp(-n^2 \pi^2 \cdot D \cdot t_0)\right] \cdot \frac{4}{e} \cdot \cos(n\pi x / e) \exp\left[-(n\pi)^2 D \cdot t\right]$$

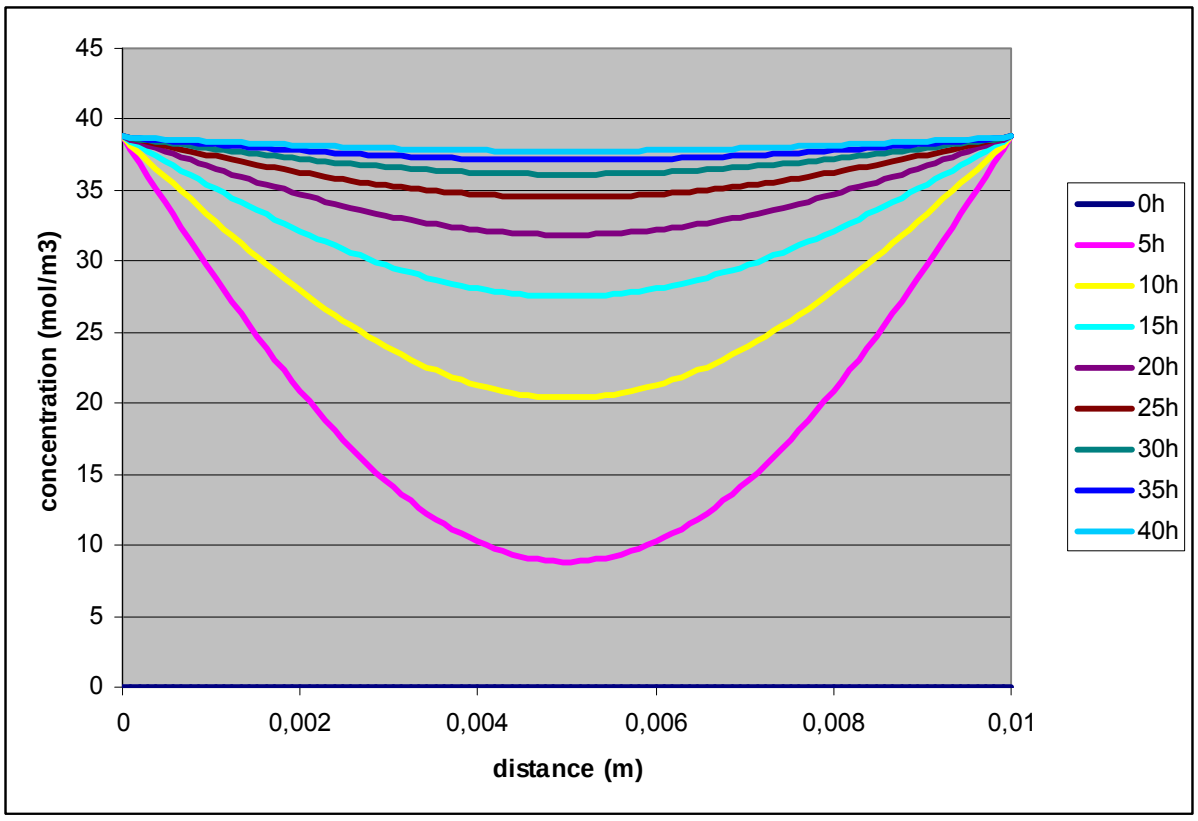
L'équivalent de la quantité de matière cumulée dans le temps peut être obtenu à partir de la loi des gaz parfait :

$$\Delta P = \frac{R \cdot T}{V_{enc}} \theta_l \cdot V_{éch} \cdot K_h \cdot P_{\max} \frac{4}{\pi^2} \sum_{\substack{n>0 \\ nimpair}} \frac{1}{n^2} \left[1 - \exp(-n^2 \cdot \pi^2 \frac{D^e}{e^2 \cdot \theta_l} \cdot t)\right] \cdot \left[1 - \exp(-n^2 \cdot \pi^2 \frac{D^e}{e^2 \cdot \theta_l} \cdot t_0)\right]$$

L'expression (60) donnée dans le chapitre 4 est valable pour un temps d'exposition à la compression t_0 infini.

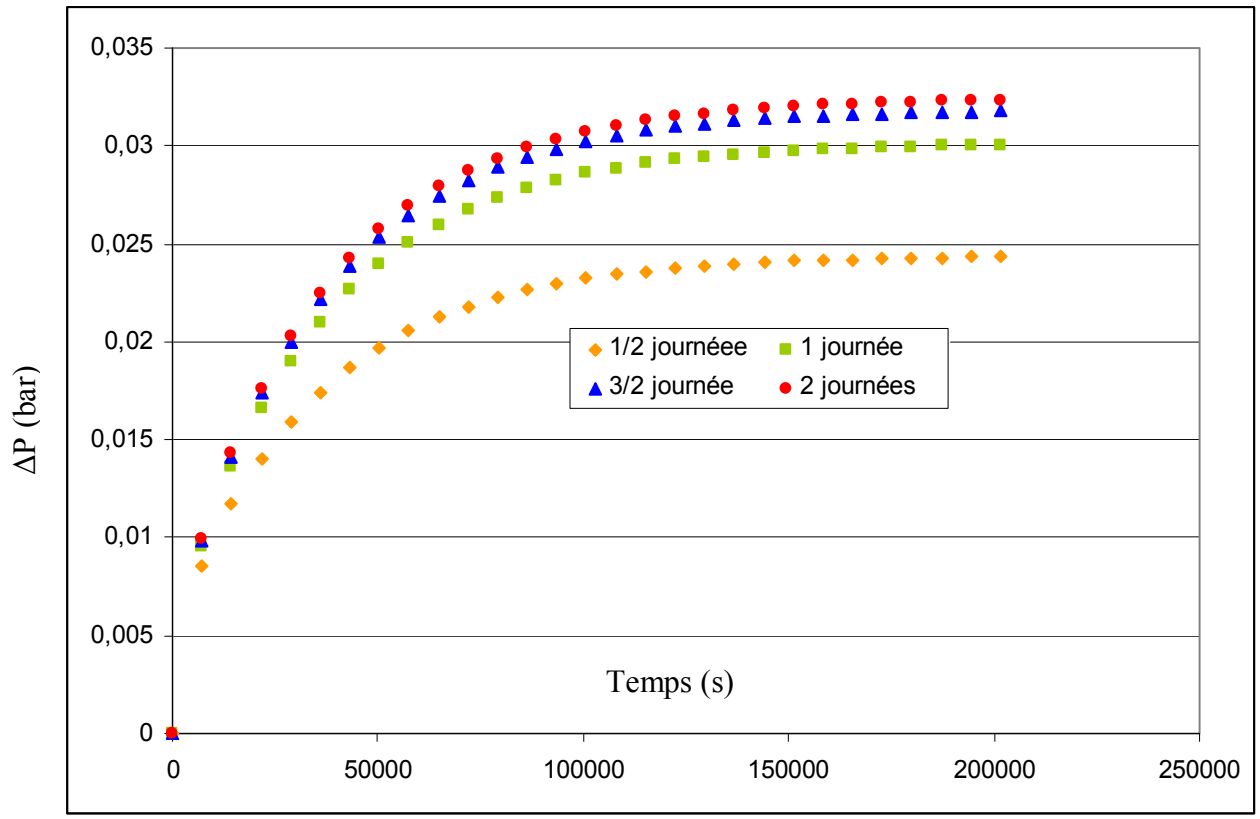
A.4. Modèle COMSOL de montée de pression

Les équations obtenues analytiquement pour le transfert de gaz dissous dans un échantillon soumis à une compression et à une décompression ont été confirmées par un modèle 1D écrit à l'aide de l'environnement de calcul COMSOL (Comsol multiphysics : user's guide Version 3.2., 2005). La figure suivante montre, pour une épaisseur de 10 mm (diamètre de 50 mm pour la version 2D, θ_l = 18%, P_{max} - P_{min}= 50 bar, K_h = 7,6 10^{-6} $Pa^{-1}/mol/m^3$) et un coefficient de diffusion de 5 10^{-11} m^2/s le profil de concentration dans l'échantillon à différents temps de compression.



Profil de concentration simulé pour différents temps d'exposition

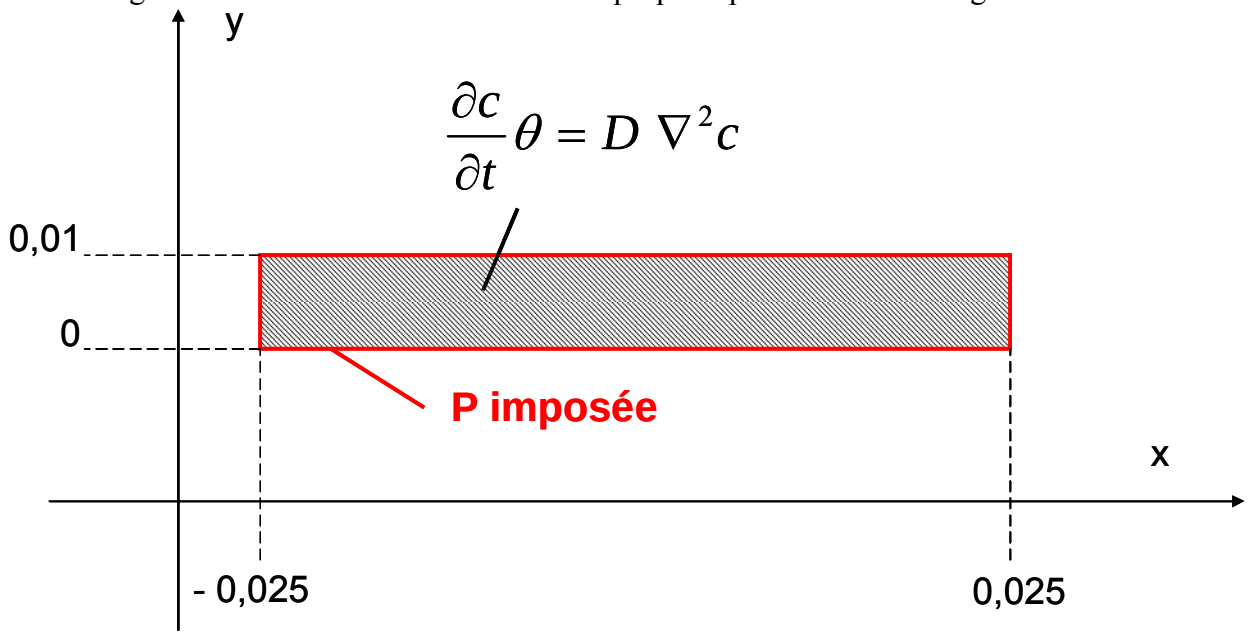
En moins de 40 h, l'échantillon peut être supposé complètement saturé en gaz dissous. La pression restituée lors de la décompression dépend du temps d'exposition à la compression comme le montre la figure suivante obtenue sur le modèle 1D (avec V_{enc}= 100 ml). Une journée et demie d'exposition semble être le temps d'exposition optimal pour reproduire assez fidèlement la concentration en gaz dissous issue d'une exposition infinie ($t_0 = \infty$).



Restitution de la pression pour différents temps d'exposition

Pour tenir compte de la diffusion latérale, un modèle fondé sur une géométrie 2D a été réalisé pour évaluer cet effet par rapport à une approche 1D.

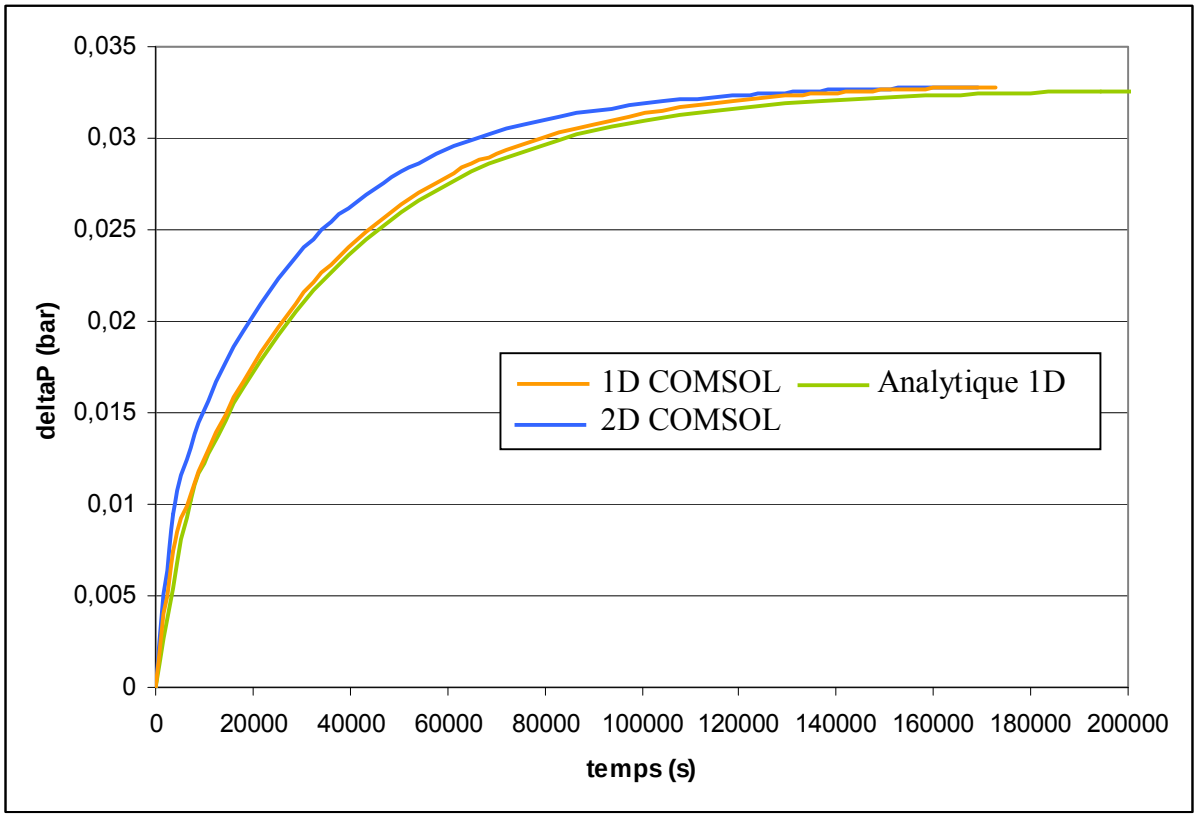
La géométrie choisie et les conditions impliquées par la diffusion de gaz dissous sont :



La condition aux limites est une pression imposée. Pour la décompression il est possible de considérer que la condition limite varie du fait du dégazage des échantillons. Sous COMSOL cela se traduit par intégrer les flux sur les limites latérales D*dc/dx*π*r et sur les

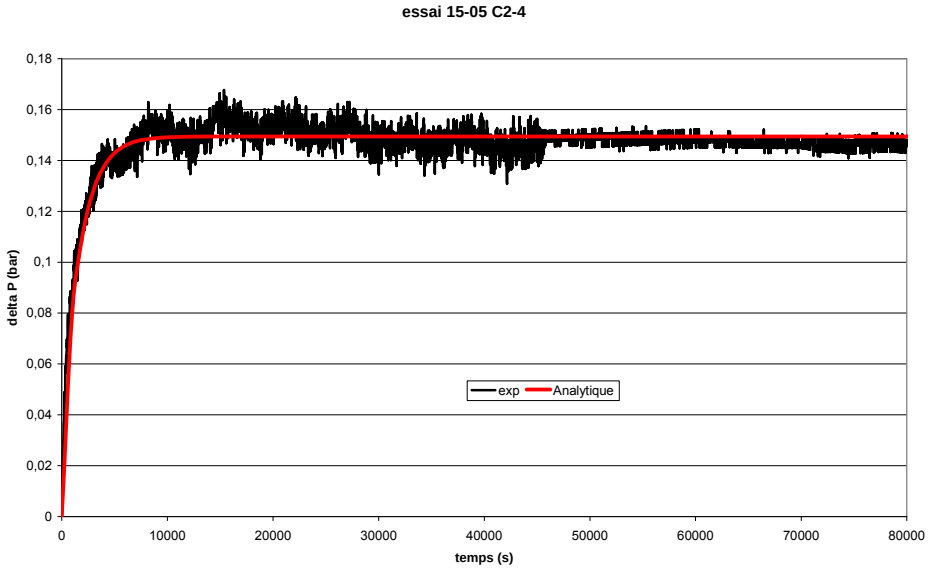
surfaces inférieures et supérieures D*dc/dy*|x|*π. En sommant ces 4 intégrales on peut obtenir la quantité de gaz sortant de l'échantillon. Pour l'intégrer dans le temps, on joue sur une seconde équation différentielle de type dP/dt= +RT/V*Intégrales.

Cependant, cela a très peu d'effet sur l'augmentation de pression simulée avec ou sans cette prise en compte du dégazage. L'effet de la diffusion latérale est lui plus important comme on peut le voir sur la figure suivante :

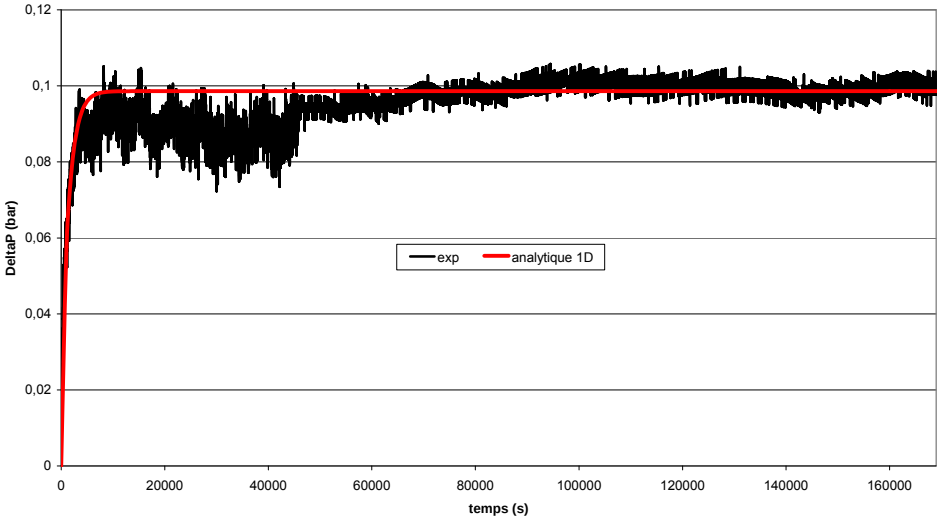


Evolution de la variation de pression selon une géométrie 1D et 2D (Après avoir attendu 2 jours de compression et V_{enc} = 100 ml).

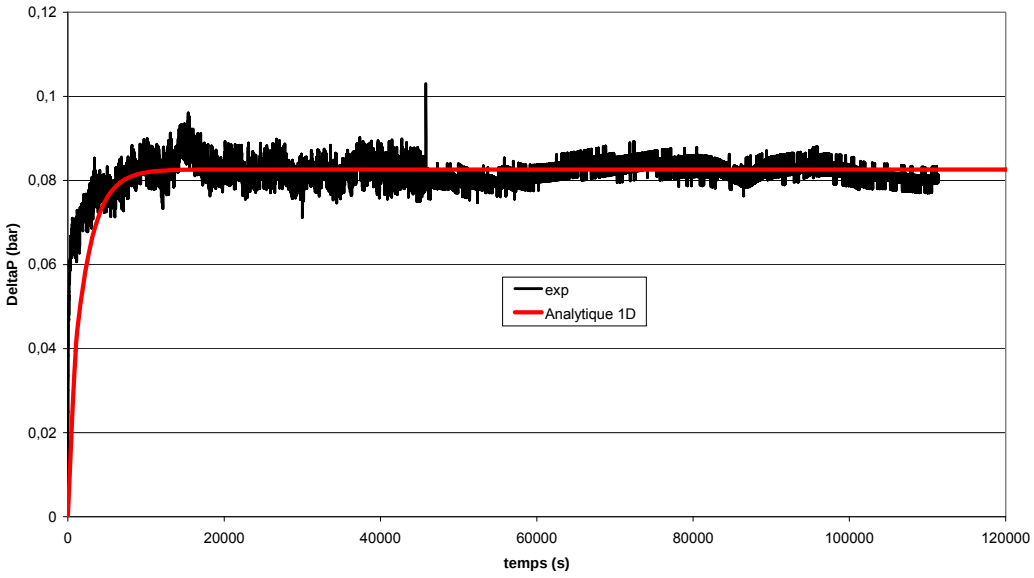
A.5. Exemples de montée de pression après la décompression



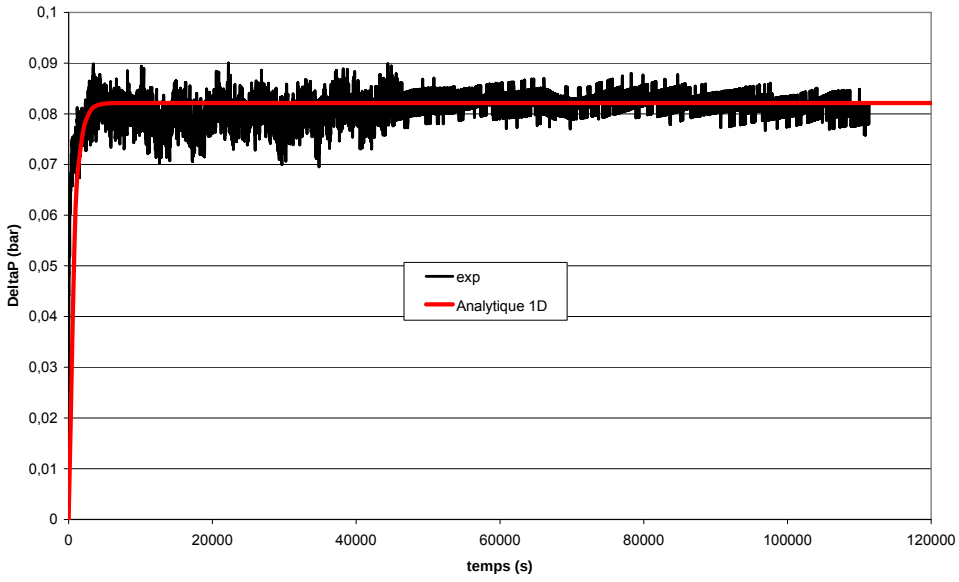
essai 26-05 C2-4

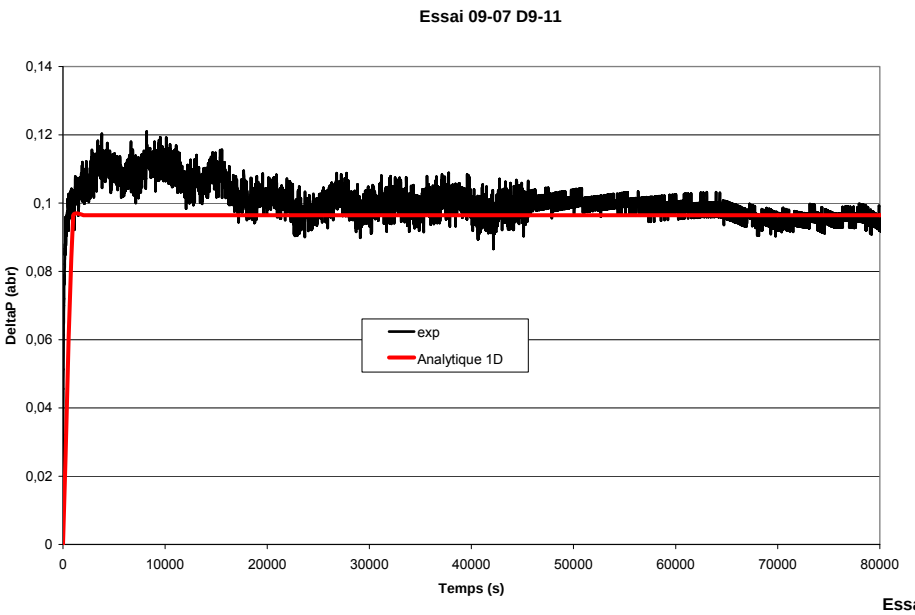


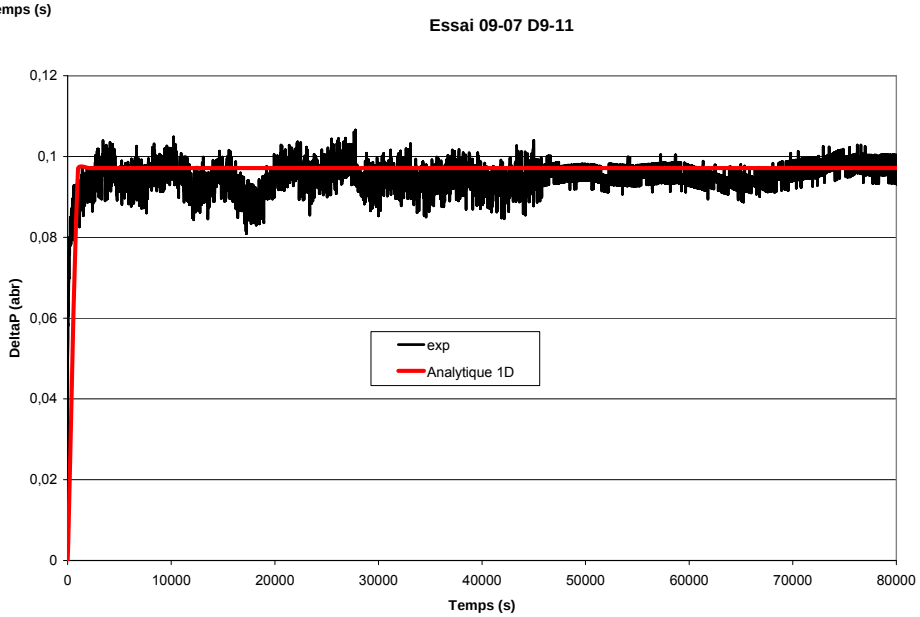
Essai 30-06 C2-3



Essai 03-07 C2-3

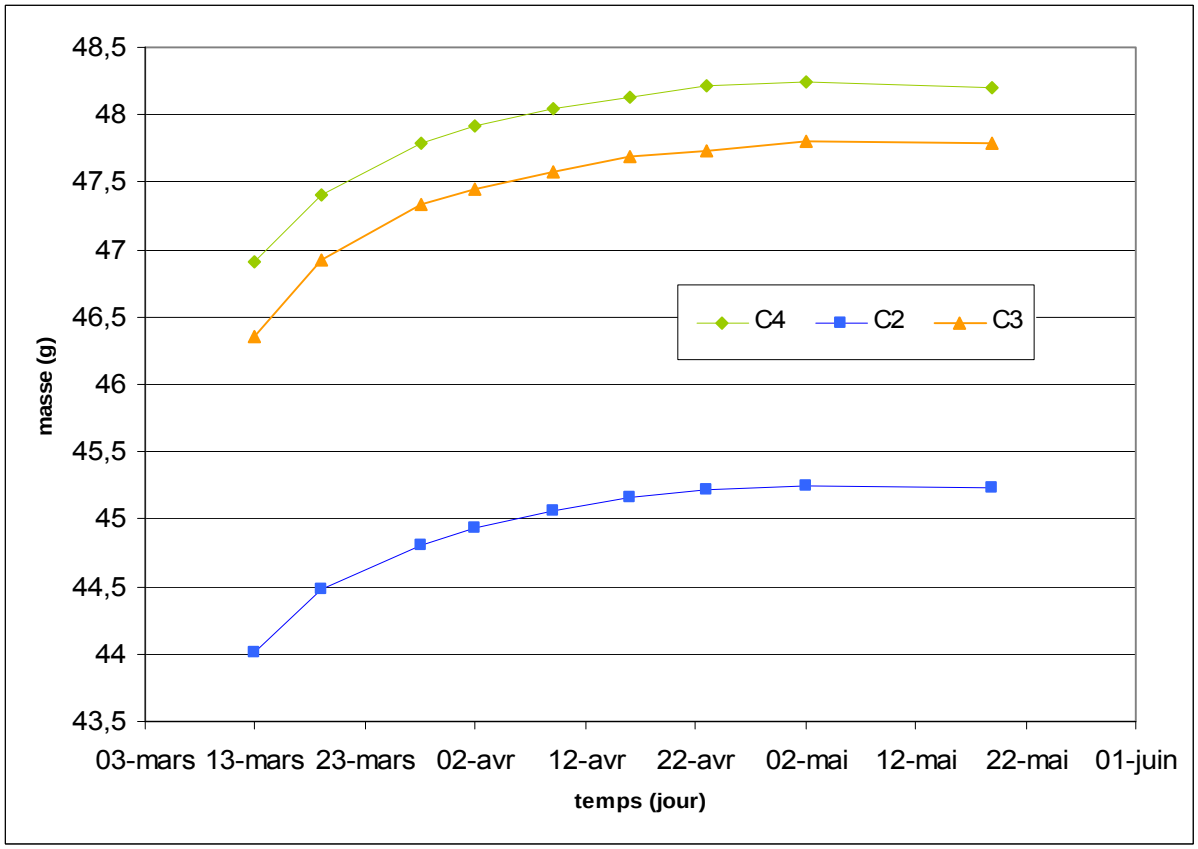






A.6. Préparation des échantillons

Les échantillons sont placés dans un dessiccateur contenant de l'eau ultrapure Milli Q plus à 18 MOhm.cm dans lequel est appliqué un vide à l'aide d'une pompe Hilti TF 5/H (Hilti, Magny les Hameaux, France). La masse des échantillons est suivie durant toute la phase d'imbibition au pas de temps hebdomadaire. La figure suivante montre l'évolution de la masse de 3 échantillons durant leur imbibition. Deux mois sont suffisants pour la saturation totale des argilites.



Prise de masse des échantillons pour la diffusion de gaz sous forme dissoute

B Essais VARIMASS / sels – Compléments

B.1. Liste des échantillons – Liste des essais :

Tous les échantillons proviennent de la carotte EST25301 fournie par l'ANDRA. Ils sont listés dans le tableau ci-dessous. Ils ont été découpés à la scie à fil. Leur épaisseur est vérifiée sur 4 points de l'échantillon. La masse sèche a été mesurée après une mise à l'étuve à 70°C pendant une semaine, le temps que la masse se stabilise. Le tableau indique si les échantillons ont été utilisés pour les essais au VARIMASS ou dans les dessiccateurs.

Liste des échantillons utilisés dans les différentes expériences de sorption

Nom	Epaisseur (mm)	Poids sec (g)	Varimass	Sel
EST25301-A1	2,46 ±3%	12,473		√
EST25301-A2	2,49 ±1.2%	27,906		√
EST25301-A3	2,11 ±0.8%	23,407		√
EST25301-A4	2,09 ±1.3%	23,597	√	
EST25301-A5	1,96 ±1.9%	21,953	√	
EST25301-A6	1,99 ±1.4%	22,061	√	
EST25301-A7	2,03 ±1.8%	22,484		√
EST25301-A8b	2,02 ±2.6%	22,390	√	
EST25301-A9	1,86 ±1.7%	20,783		√
EST25301-C1	2,19 ±2.9%	23,684	√	
EST25301-C2	2,36 ±9%	25,290	√	

Les échantillons A1, A2, A3 et A7 ont été aussi utilisés dans les trois premiers essais avec le VARIMASS. L'échantillon EST25301-A6 est tombé du carrousel durant le deuxième test. L'exploitation de ces premières données a montré une forte diminution de la précision des mesures sur les derniers échantillons du carrousel. En effet, la balance avant chaque mesure fait un étalonnage puis mesure un à un les échantillons, perdant en précision au fur et à mesure des pesées. La variance sur les masses mesurées est 30 fois plus importante entre les quatre premiers et les quatre derniers échantillons. C'est pourquoi, pour continuer les essais au VARIMASS seulement trois échantillons ont été retenus. Les autres ont été utilisés pour les mesures dans les dessiccateurs avec les solutions saturées en sel. Le fait que des spécimens ont été cassés durant les essais n'a pas été pénalisant, au contraire, nous avons pu disposer de plus d'échantillons dans chaque dessiccateur et gagner ainsi en précision.

Le tableau ci-dessous regroupe la liste des principaux essais réalisés sur le système VARIMASS alors que le second tableau montre les essais réalisés en enceintes fermées (dessiccateurs) avec des eaux saturées en sels.

Liste des essais effectués au VARIMASS

Tests	Nombre d'échantillons	Gamme des HR	Nombre de paliers	Durée moyenne entre chaque palier	Nature des problèmes durant essais
CavoxfA1-9-1-3-2006	9	5% à 95% en HR	7	30h	Alimentation en eau coupée au 4ème jour, alimentation radiateur éteinte au 7ème jour
CavoxfA1-9-2-4-2006	9	50% à 99% en HR	7	8h	Difficulté d'atteindre des humidités > 70 %, Résultat non exploitable
CavoxfA1-9-3-4-2006	8	5% à 95% en HR	5	40h	Humidité instable à HR > 70 %
CavoxfA4-8-4-7-2006	3	10% à 95% en HR	13	9h	Humidité instable à HR > 50%
CavoxfA4-8-5-9-2006	3	50% à 96% en HR	9	12h	Humidité instable à HR > 90%
CavOxfC1-2-6-5-2007	2	50% à 95% en HR	25	8h	Humidité instable à HR > 90%

Le nom des essais correspond aux noms des échantillons puis au numéro de l'essai et enfin à la date des essais. Par exemple CavoxfC1-2-6-5-2007 correspond à des essais réalisés sur les échantillons C1 et C2, c'est le sixième des essais fait sur le système VARIMASS et il a eu lieu en mai 2007.

Liste des essais avec les sels

Echantillons par dessiccateur	Solution saline de	humidité attendue	humidité mesurée	temps de la mesure
A2 et A9a	$(NH_4)_2SO_4$	80%	94,50%	1 mois
A9b, A3a et A3b	KNO_3	93%	91%	1 mois
A1 et A7	KCl	85%	83%	1 mois
A2 et A9a	eau	100%	100%	3 mois
A9b, A3a et A3b	K_2SO_4	97%	97,25%	2 mois
A1 et A7	KNO_3	93%	92,50%	1 mois

Il est important de constater que les essais à 100% d'humidité sont longs car nous avons toujours du mal à atteindre une masse d'équilibre même 3 mois après le début de la prise en eau. Nous avons donc complété ces essais avec ceux réalisés lors de la prise en eau des échantillons pour la diffusion de gaz sous forme dissoute. Le dessiccateurs étant mis au vide, les essais ont été plus rapides (2 mois pour atteindre l'équilibre, voir annexe A-6).

B.2. Photo du montage VARIMASS et des dessiccateurs :

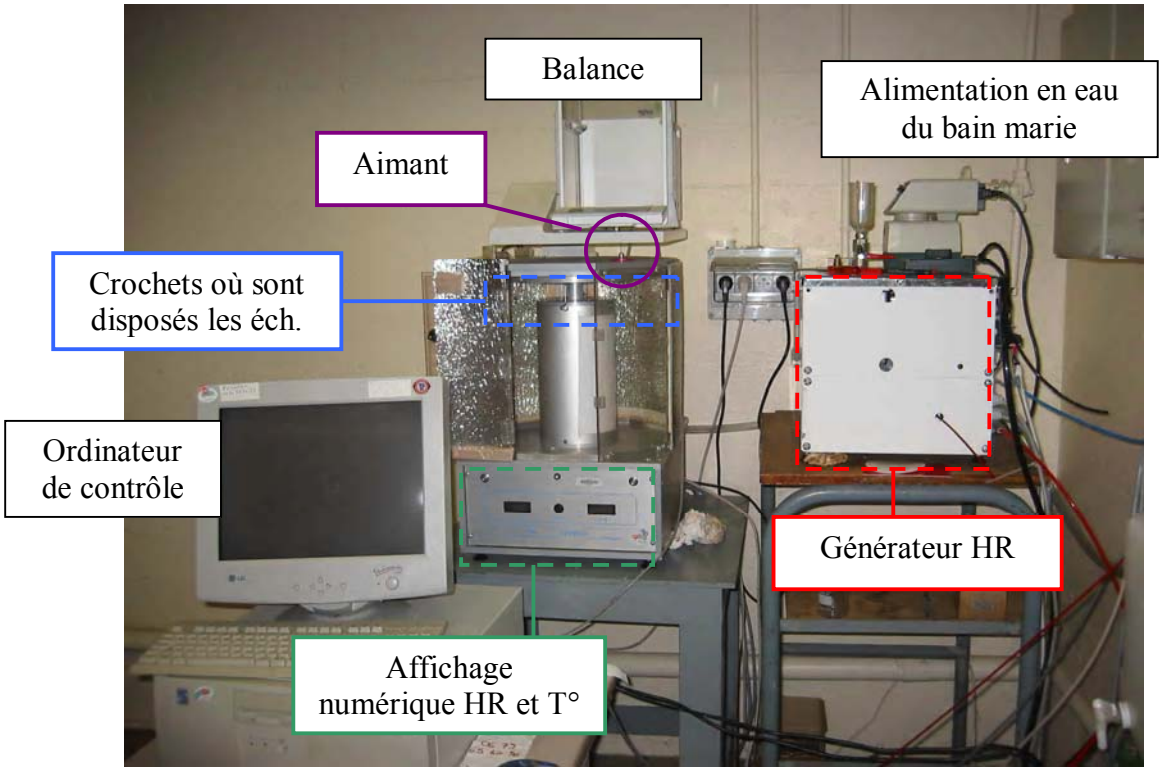


Photo du Dispositif VARIMASS

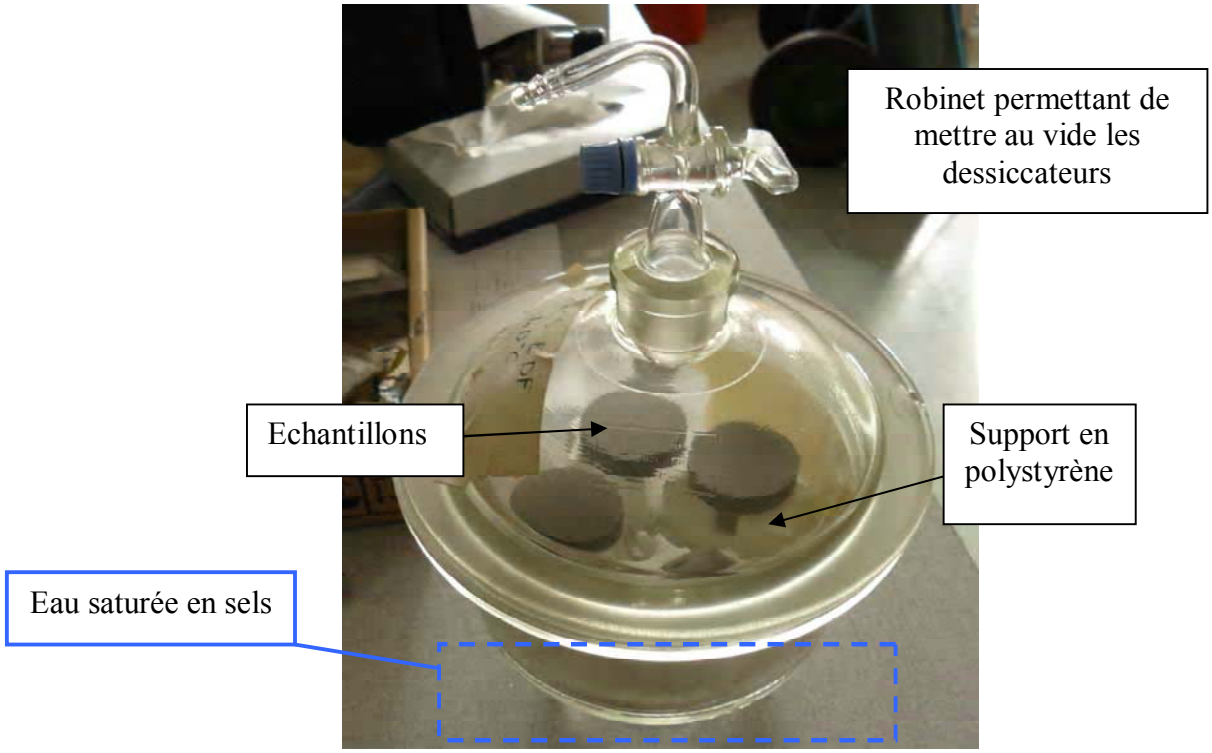


Photo d'un dessiccateur

B.3. Solution analytique de l'équation de diffusion hydrique

La cinétique de prise de masse de l'échantillon peut s'apparenter à une simple équation de diffusion de la teneur en eau:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D_\theta \nabla^2 \theta$$

Ce type de formulation linéaire est connu sous le nom d'équation de la chaleur. Une résolution de l'équation, pour une formulation 1D, en séparant les variables nous conduit au développement en série de Fourier suivant :

$$\theta(x,t) = \sum_{n>0} b_n \sin(n\pi x / e) \exp(-(n\sqrt{D_\theta}\pi / e)^2 t)$$

Avec :

$$b_n = 2\int_0^e \theta_0(x) \sin(n\pi x / e) dx$$

où $\theta_0(x)$ est le profil initial de la teneur en eau. Dans le cas d'échantillons cylindriques nous pouvons considérer le problème en 1D selon l'épaisseur. Initialement la teneur en eau a une valeur θ_0 sauf au niveau des limites où l'on considère qu'on a déjà l'équilibre, soit une valeur de θ_∞. $\theta_0(x)$ est donc un créneau d'amplitude $(\theta_0 - \theta_\infty)$ sur une épaisseur e. Un créneau peut se décomposer selon la série de Fourier :

$$\theta_O(x) = \sum_{n>0} \frac{4}{n\pi} \sin(n\pi x / e) \cdot (\theta_O - \theta_\infty)$$

L'expression de b_n vaut donc :

$$\begin{cases} b_n = 0, n \ \ pair \\ b_n = \dfrac{4}{n\pi}(\theta_0 - \theta_\infty), n \ \ impair \end{cases}$$

On a donc pour expression de θ (x,t) :

$$\theta(x,t) - \theta_\infty = \sum_{k\geq 0} \frac{4}{\pi(2k+1)} \sin(\frac{n\pi x}{e}) \exp(-\frac{D_\theta (2k+1)^2 \pi^2}{e^2} t)$$

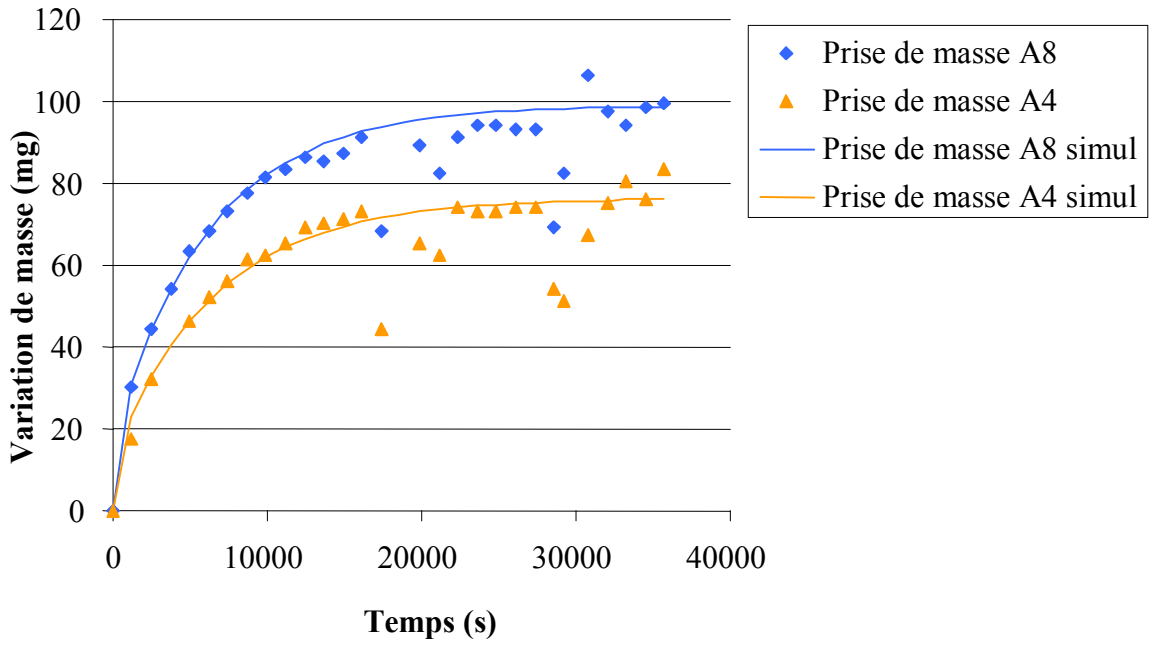
or lorsque nous faisons le calcul de la teneur en eau, celle-ci tient compte de la masse totale et donc de la teneur en eau non pas locale mais globale d'où l'intégration sur l'épaisseur e de θ(x,t) pour obtenir la variation de masse de l'échantillon M avec le temps.

$$\frac{M(t) - M_\infty}{M_0 - M_\infty} = \sum_{k\geq 0} \frac{8}{\pi^2 (2k+1)^2} \exp(-\frac{D_\theta (2k+1)^2 \pi^2}{e^2} t)$$

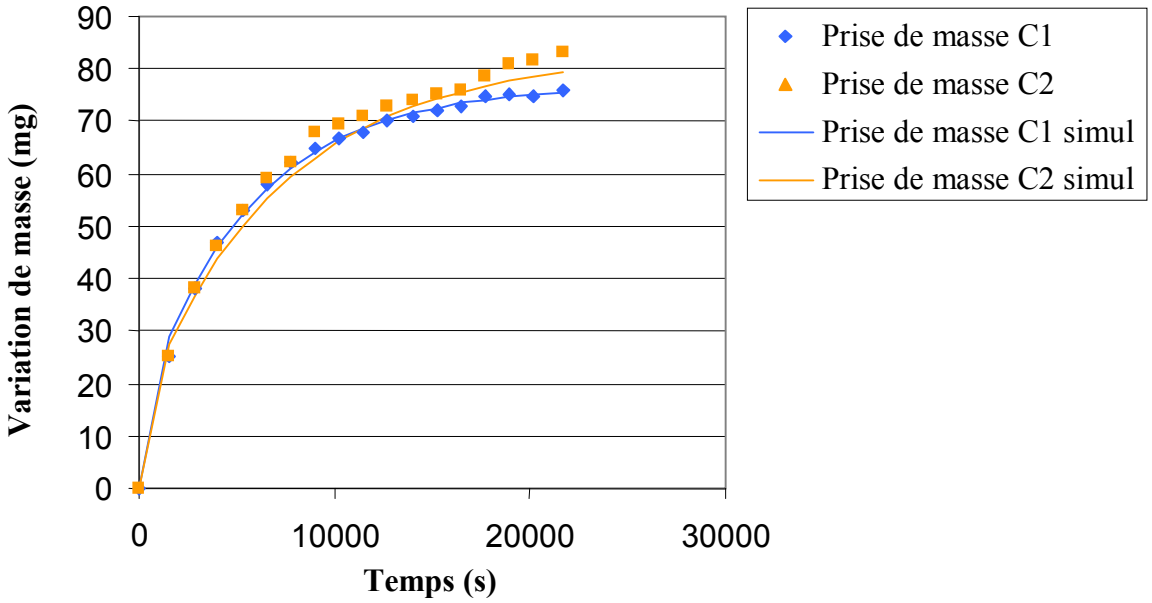
Cette formulation analytique nous aidera à obtenir la valeur de D_θ qui correspond aux cinétiques de variation de masse observées par le système VARIMASS.

B.4. Exemples de prise de masse entre deux paliers d'HR

Sur des cinétiques de sorption, l'estimation de D_θ est faite par l'optimisation des paramètres de la courbe analytique sur les points de mesures comme le montrent les figures suivantes.

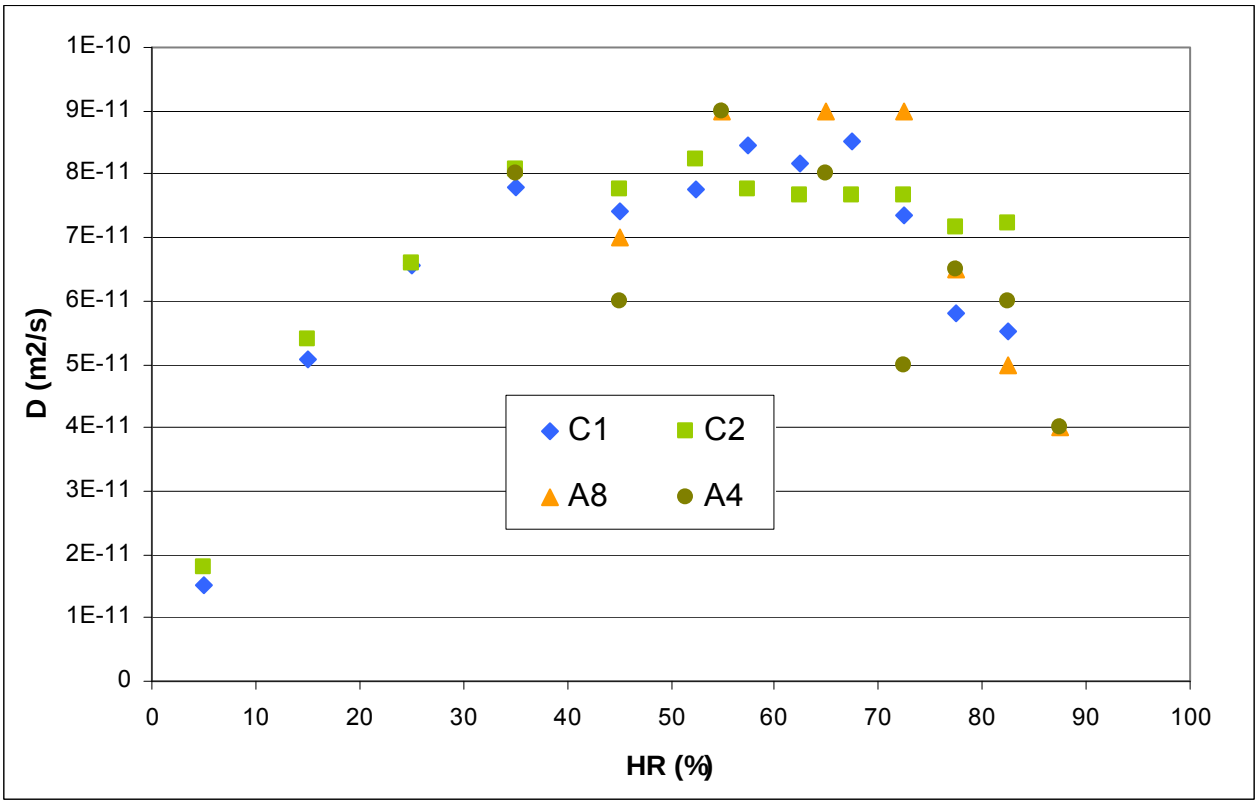


Ajustement des cinétiques d'adsorption obtenues entre 75 et 80% HR. D_θ =6.5 10^{-11} m^2/s pour les deux échantillons



Ajustement des cinétiques d'adsorption obtenues entre 65 et 70% HR. D_θ =8 10^{-11} m^2/s pour les deux échantillons

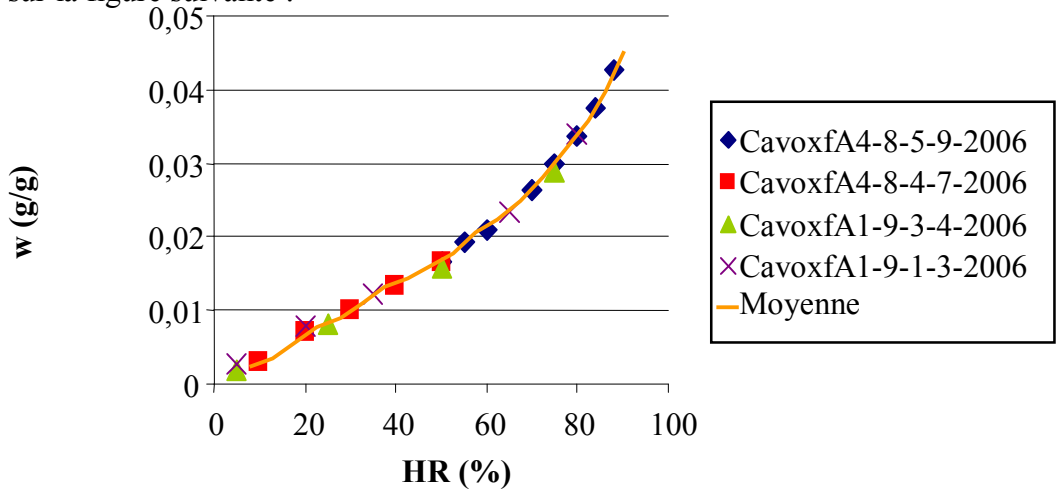
L'ensemble des valeurs du coefficient de diffusion hydrique pour les différents échantillons analysés est rendu sur la figure suivante :



Evolution du coefficient de diffusion hydrique avec l'HR pour les différents échantillons analysés

B.5. Résultats des expériences VARIMASS :

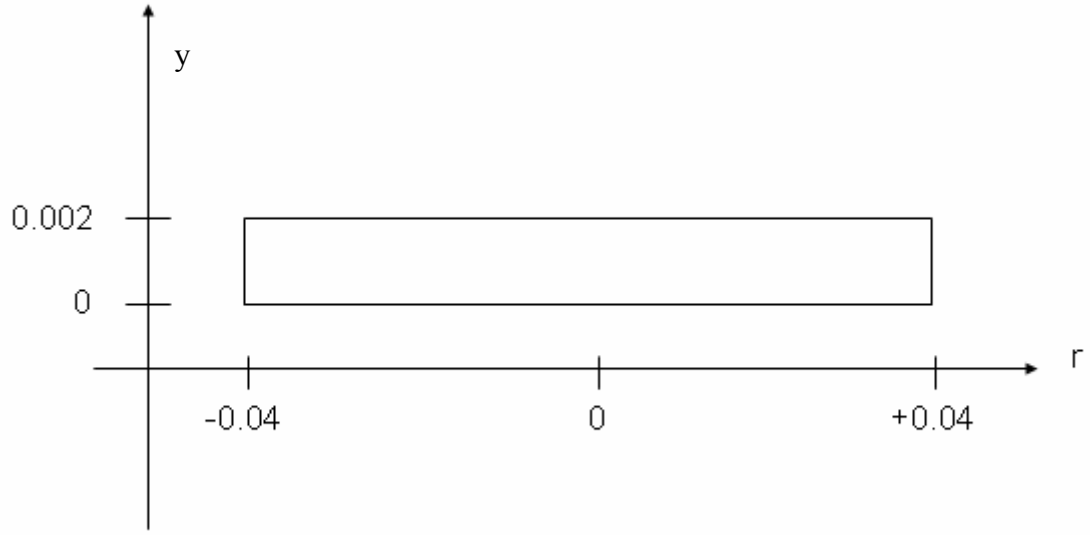
Les premiers essais avec le VARIMASS ont moins de points car certains paliers à faible HR n'étaient pas exploitables (pas de stabilisation, forte variance, humidité instable). Les résultats finaux ne regroupent donc que les deux derniers essais. La superposition de l'ensemble des points obtenus à l'équilibre pour chaque palier imposé par le VARIMASS est représentée sur la figure suivante :



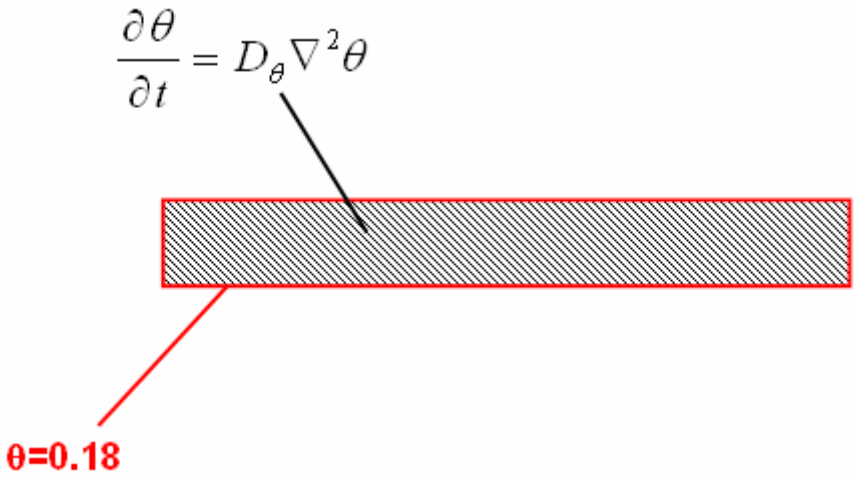
Résultats sur les quatre essais exploitables VARIMASS

B.6. Modèle 2D sous COMSOL :

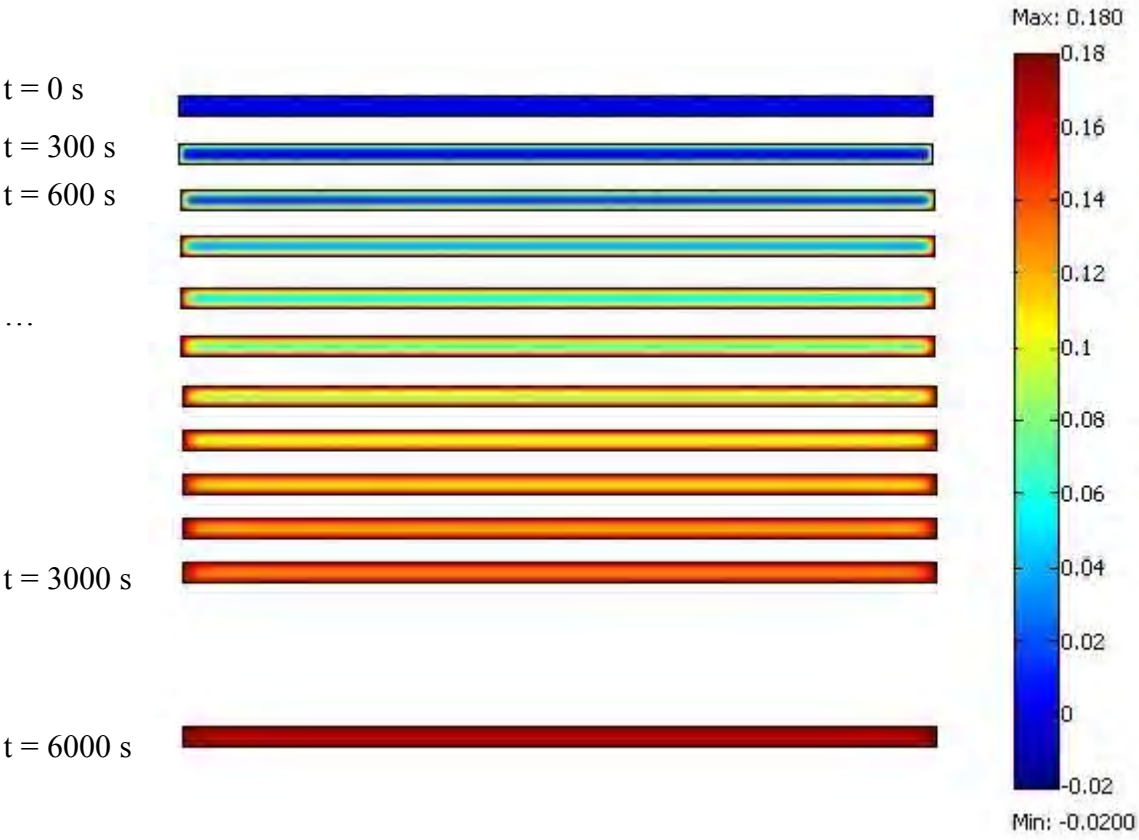
L'échantillon est un cylindre d'épaisseur 2 mm et de diamètre 8 cm. Cette géométrie possède une symétrie de révolution selon son axe. La simulation étant faite sur un échantillon cylindrique et au vu des conditions expérimentales, le modèle est simplifié en un modèle 2D axisymétrique. Ce modèle 2D est le suivant (dans un système de coordonnées cylindriques polaires):



Les conditions aux limites ainsi que l'équation régissant le transport d'eau dans le système sont les suivantes :

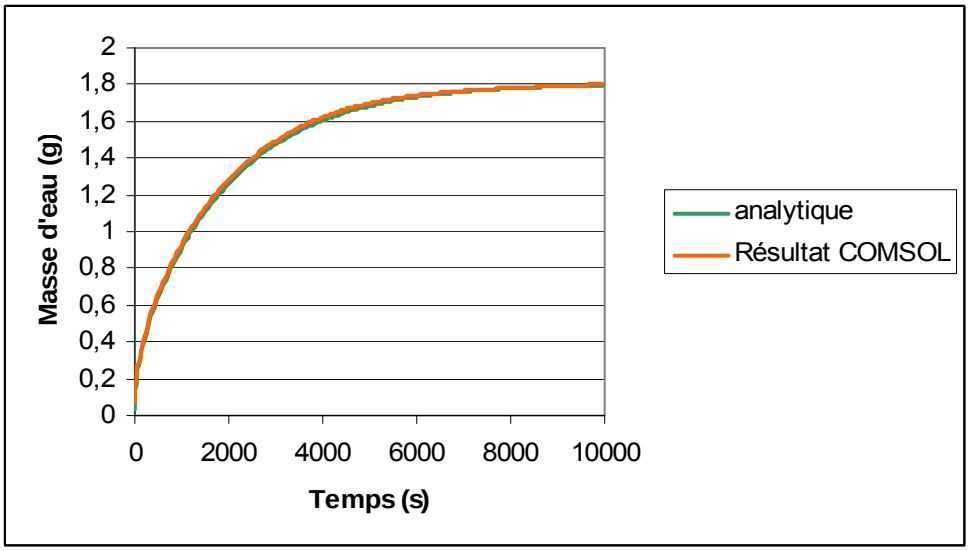


La teneur en eau vaut initialement 0. Le coefficient de diffusivité hydrique est fixé à 2 10^{-10} m^2/s . COMSOL permet de visualiser la variation de teneur volumique en eau au sein du milieu avec le temps :



Pour valider notre approche analytique nous avons comparé les résultats numériques avec l'intégrale suivante :

$$Masse = \rho_{eau} \int_{Surface} \theta(t,r,y) \cdot \pi \cdot r \cdot dr \cdot dy$$



C Essais de Perméation / Diffusion – Compléments

C.1. Appareillage utilisé :

La pompe utilisée pour assurer la pression de confinement est une pompe HPLC-2 K-120 (Knauer, Berlin, Allemagne). Elle permet de fournir un débit d'eau sur une gamme de 0.01 à 10 mL/h.

Les débitmètres utilisés sont des débitmètres Brooks 5860S (Brooks Instrument, Hatfield, PA, USA). Nous avons à notre disposition quatre débitmètres, deux mesurant de 0 à 1 litre (CNTP) par heure, un autre jusqu'à 10 L/h et un dernier atteignant les 100 L/h. Les débitmètres sont reliés à une armoire de mesure. L'affichage numérique du débit a une précision de 2 digits après la virgule. Pour bien estimer le débit à mesurer, il est donc important d'utiliser le débitmètre adapté afin de ne pas perdre de précision à cause de l'affichage. L'armoire de mesure peut être reliée à une centrale d'acquisition piloté par l'ordinateur afin de pouvoir enregistrer l'évolution du débit avec le temps. Comme les débits varient très peu une fois les pressions stabilisées dans le dispositif, les valeurs de débits affichées sur l'armoire en stationnaire ont donc été notées à la main entre chaque mesure. Les valeurs acquises sur l'ordinateur ont été seulement utilisées pour l'étude du régime non stationnaire.

Les vannes micrométriques utilisées sont de type serie 1600 (Hooke, Spartanburg, SC, USA). Ce sont celles qui sur le marché offrent les pertes de charge les plus importantes. Lorsque la pression amont est fixée à 2 bar, il est possible de contrôler des flux entre 0,05 à 30 l/h. En augmentant la pression, il est possible d'obtenir des débits qui dépassent 100 l/h. Cependant, il devient plus difficile d'obtenir des débits faibles (inférieurs à 0,1 l/h) qui permettent de mesurer des perméabilités très faibles. Pour les très faibles débits, seulement pour les derniers essais, un débitmètre Brooks 5650S (Brooks Instrument, Hatfield, PA, USA) nous a permis de régler et de mesurer en même temps des débits entre 0,05 et 0,6 L/h avec plus de précision et de stabilité.

Les capteurs de pression utilisés sont deux PAA33X (Omega, Bridgeport, NJ, USA). L'un d'eux se distingue par la présence d'une membrane d'or qui empêche toute détérioration de ce capteur par l'hydrogène. Ces deux capteurs permettent des mesures jusqu'à des pressions de 100 bar. La mesure est directement affichée sur l'ordinateur. La précision de mesure est de 0,01 bar.

Les capteurs d'humidité sont des Hygroclip IE-1 (Rotronic, Croissy Beaubourg, France). Ils mesurent l'humidité relative mais aussi la température au sein du dispositif. Ils sont vendus comme pouvant suporter des pression de 50 bar et des surpressions de plus de 100 bar. Cependant lors d'une manipulation en mars 2007, un capteur a été détérioré (explosion de la gaine) lors d'un test d'étanchéité du système, alors que la pression du système était de l'ordre de 40 bar. Ces capteurs sont donc montés sur le dispositif lorsque de faibles pressions (inférieures à 30 bar) sont utilisées, ils sont ensuite démontés lorsque les pressions sont plus fortes.

La membrane qui relie le spectromètre de masse au circuit est une sonde de reniflage 067683 (Adixen, Annecy le Vieux, France). Le spectromètre est un ASM 122D (Adixen, Annecy le Vieux, France). L'étalonnage du spectromètre est une opération longue mais qui nécessite peu d'attention. Le dispositif est assez simple, on relie directement la branche du circuit aval qui est en sortie de la cellule à une bouteille de gaz. La vanne crée la perte de charge qui permet d'appliquer le débit que l'on attend durant l'essai. Le gaz est d'abord de l'azote pur afin de faire le « zéro » sur le spectromètre. Ensuite on utilise soit une bouteille de 400 ppm en hélium, soit 1000 ppm en hydrogène pour faire un point de mesure connu sur le spectromètre. Le spectromètre est supposé réagir linéairement entre ces deux points de mesures. Ceci est vérifié tous les deux mois en appliquant au spectromètre un mélange à différents taux entre l'azote 400 ppm d'hélium et l'azote pur. Par contre, un étalonnage est réalisé avant chaque essai.

Le schéma du pot humidificateur est présenté ci-dessous. Le gaz entrant est en contact direct avec l'eau. Il se charge en humidité lors du bullage, puis sort pour alimenter la cellule. L'hygromètre contrôle en sortie que le gaz est bien à la teneur en eau désirée.

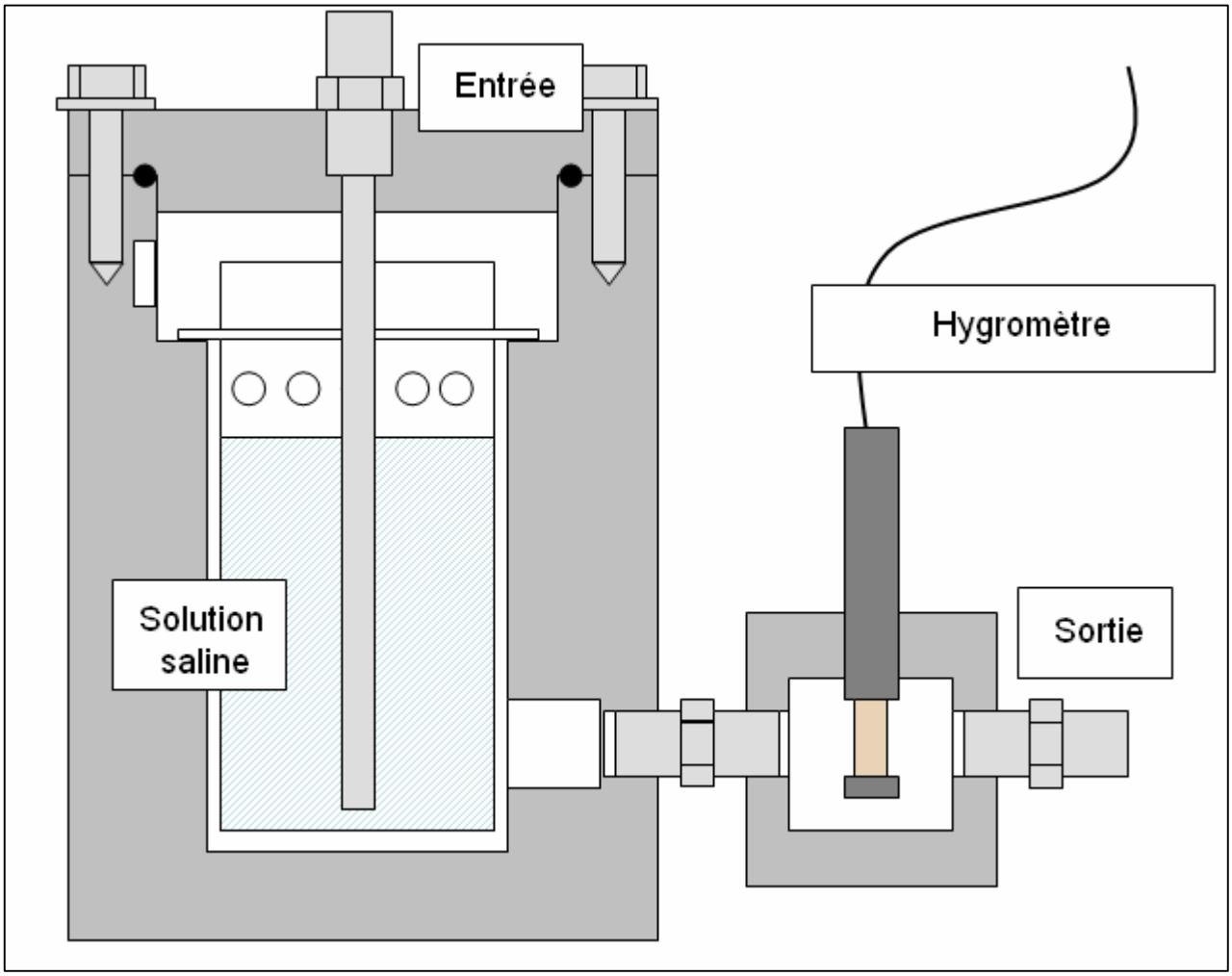
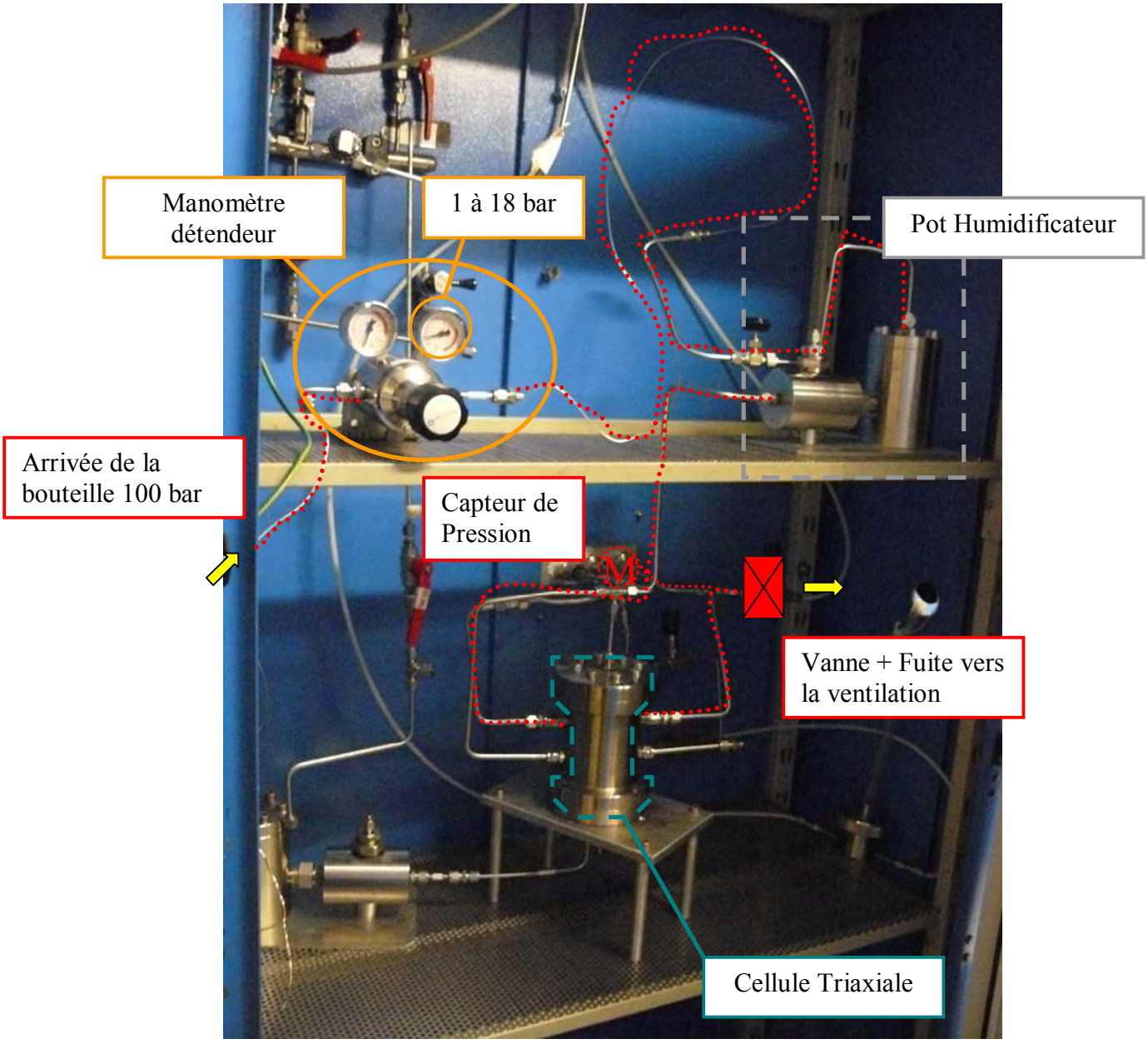


Schéma d'un pot humidificateur

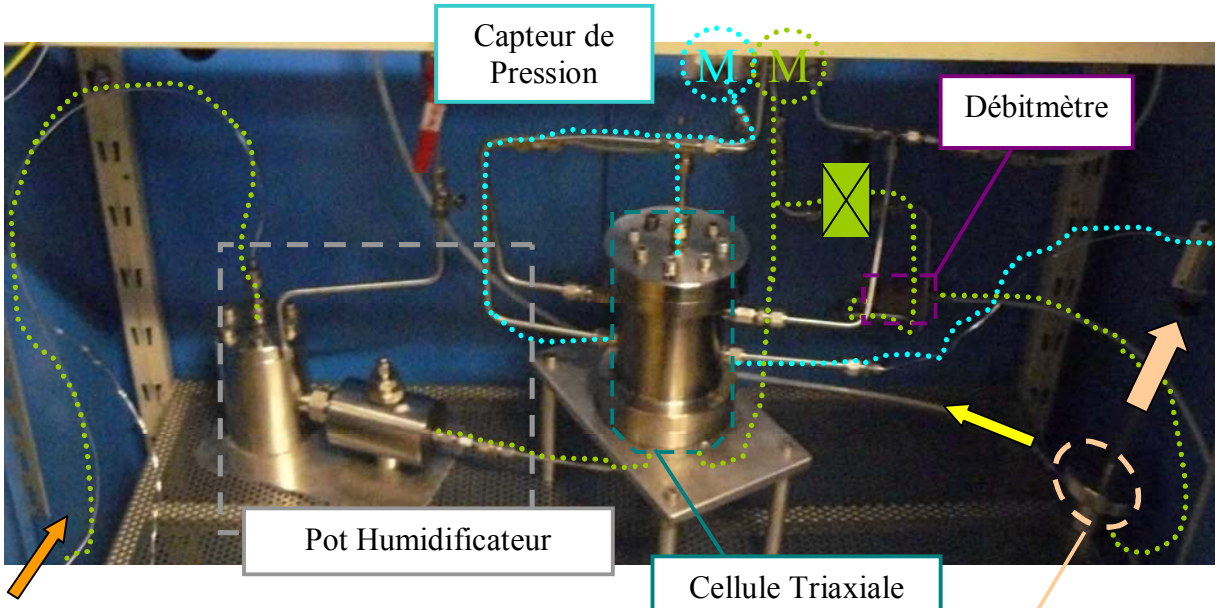
L'utilisation d'un bulleur sous pression nécessite des précautions lors de la décompression du dispositif. En effet, si celle-ci est trop rapide, il est possible que l'eau sorte de son conteneur et soit poussée par le gaz vers la fuite de gaz responsable de cette

décompression. C'est pourquoi une vanne en amont du pot permet de changer les pressions amont du circuit sans perte d'eau dans le pot humidificateur. La décompression en aval du pot se fait de façon lente par les vannes de sortie des circuits amont et aval.

C.2. Photos détaillées du dispositif :

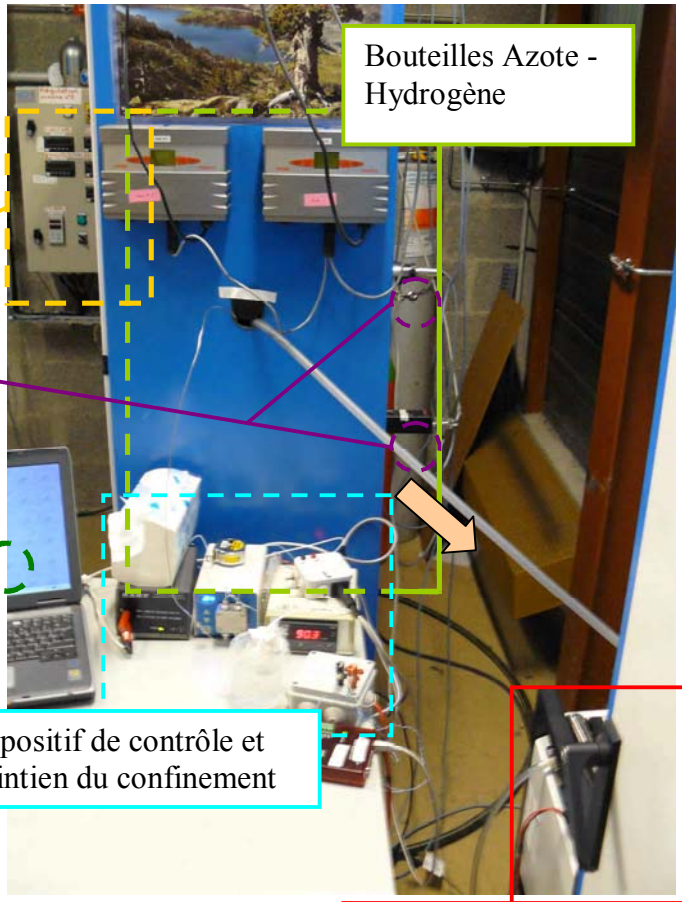


Dispositif de perméation/diffusion, Circuit amont en rouge



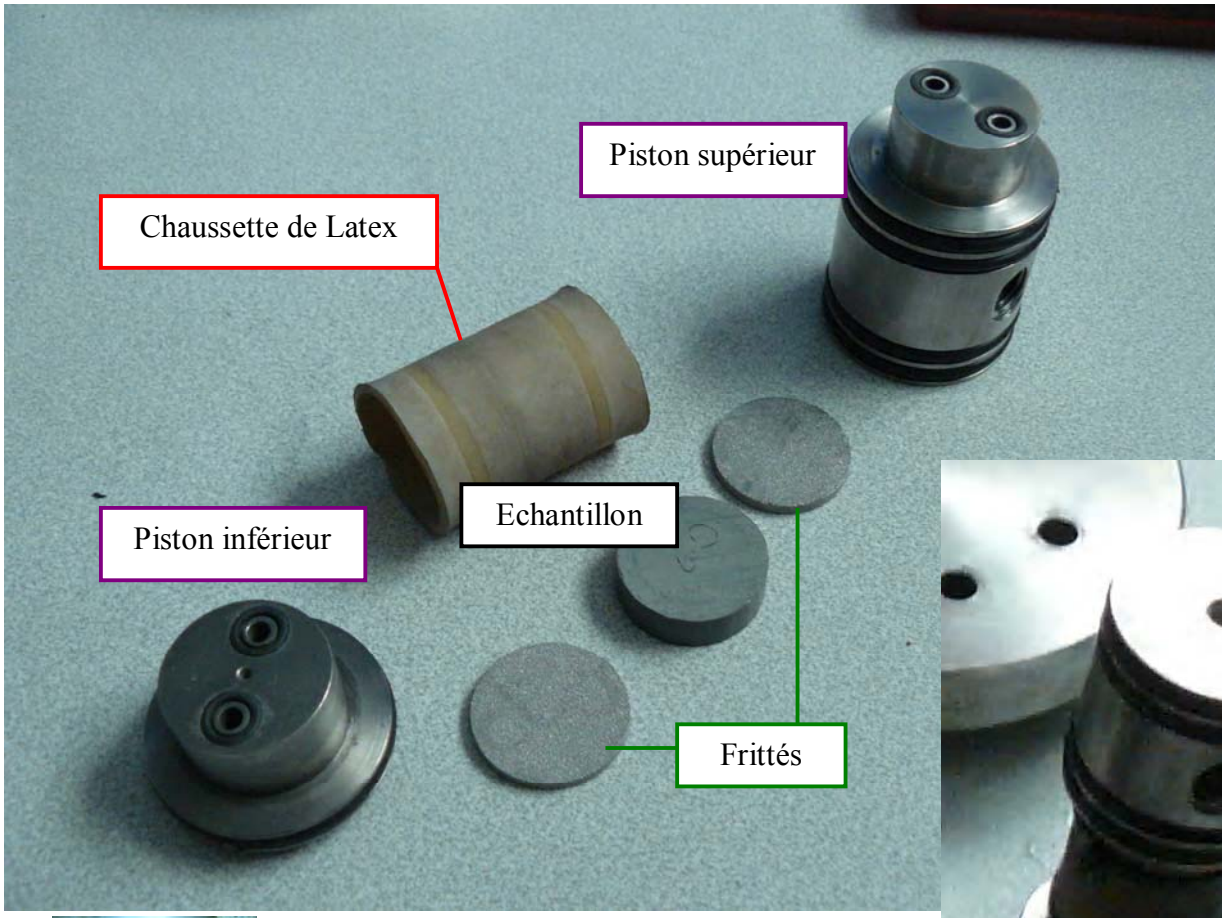
Dispositif de perméation/diffusion, Circuit aval en vert, Circuit de confinement en bleu

Dispositif de perméation/diffusion hors armoire de ventilation



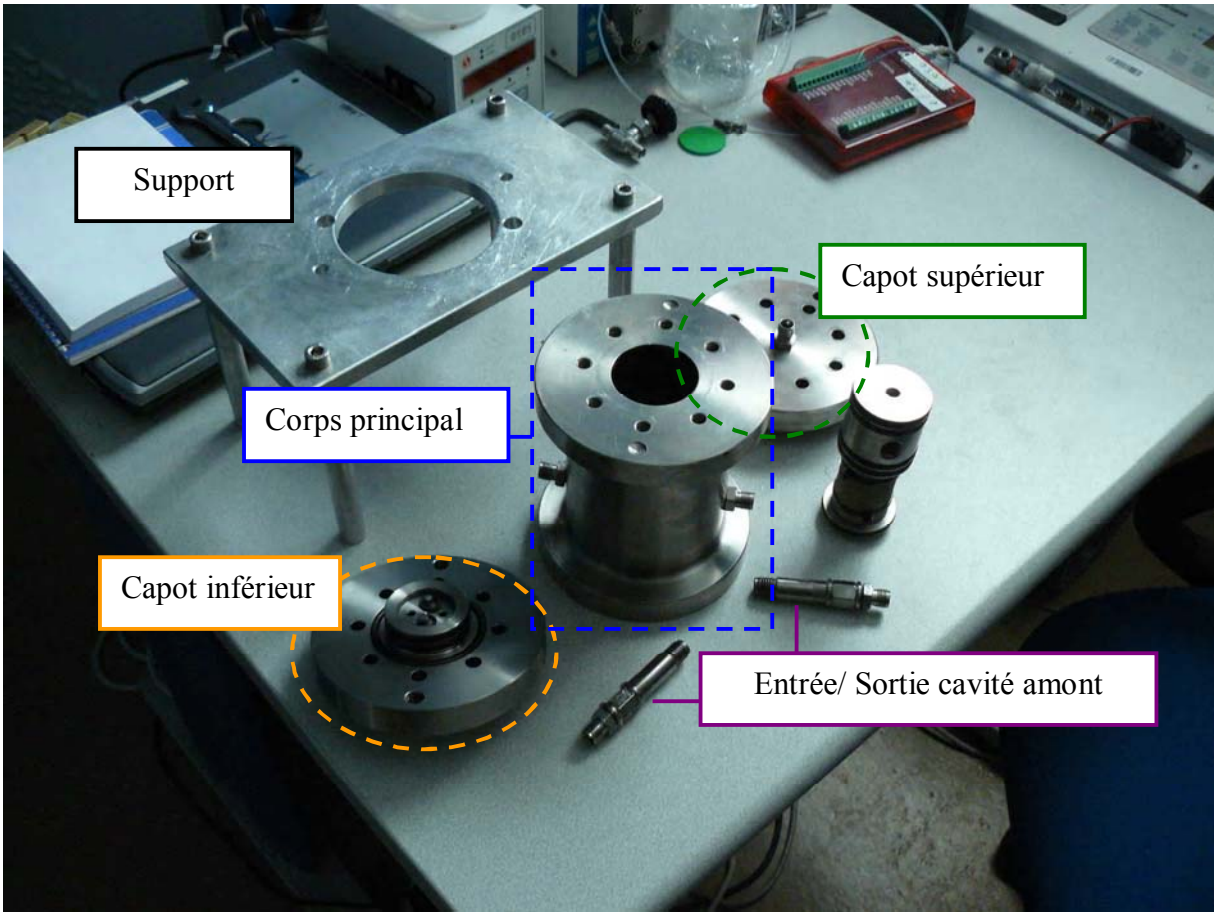
C.3. Montage de la cellule triaxiale

L'échantillon est placé dans une chaussette en latex entouré de deux frittés. Ensuite sont placés les pistons à chaque extrémité. Pour maintenir l'ensemble, des colliers (Serflex) sont placés au deux extrémités comme le montrent les figures suivantes.



Une fois l'ensemble pistons-chaussette latex assemblé, il est inséré dans la cellule triaxiale à l'aide d'une presse. Etant donné que la presse appuie sur l'échantillon, il est important que l'insertion se fasse en douceur pour ne pas détériorer l'échantillon.

Une fois l'échantillon inséré, les capots inférieur puis supérieur sont installés.



C.4. Prise en compte de la sécurité hydrogène

L'hydrogène est un gaz explosif et inflammable. Il y a risque d'inflammabilité si les conditions suivantes sont réunies : sources d'inflammation, un comburant (O_2) et un combustible (H_2). Le risque le plus probable, s'il y a rupture d'un tuyau par exemple, est la création d'une flamme d'hydrogène. Cette flamme étant invisible à l'œil, elle est très dangereuse. Dans le cas de fuite lente, l'hydrogène peut s'accumuler dans une pièce fermée. Si un utilisateur est présent, il peut y avoir risque d'anoxie en plus du risque d'explosion. Dans une atmosphère explosive, le gaz n'est réellement explosif que s'il y a une source d'ignition. Cette source doit apporter l'énergie nécessaire à l'explosion (point éclair). Pour l'hydrogène, l'énergie minimale d'activation (EMI) étant très faible, le point éclair peut être facilement atteint par l'électricité statique ou l'électronique des appareils.

Pour limiter le risque hydrogène nous avons pris les dispositions suivantes afin de :

- Limiter la création d'une atmosphère explosive :
  - Le dispositif est entièrement monté dans une armoire ventilée. Cette armoire permet de diluer toute trace d'hydrogène et de limiter son accumulation locale près du dispositif. Ceci peut être contraignant pour les essais puisque dans ce type d'armoire il est difficile d'obtenir

une température constante. En effet, celle-ci oscille à +/- 1°C sur une période d'une heure environ.

- Inertage de toutes les parties susceptibles d'accueillir l'hydrogène. Les tuyaux du dispositif sont balayés par un gaz inerte. Le protocole expérimental donne plus de précision quant à la procédure utilisée.

- Supprimer les sources d'ignition :
  - Utilisation de blouses en coton (on évite les matériaux synthétiques qui sont susceptibles de créer des décharges électrostatiques)
  - Toutes les parties électriques des appareils de mesure sont placées hors des armoires ventilées (joint silicone pour isoler l'extérieur des appareils et l'intérieur)

D Annexe relative aux équations mises en jeu

D.1. Modification de l'approche thermodynamique de la diffusion pour obtenir la loi de Fick :

L'approche thermodynamique de la diffusion s'exprime sous la forme :

$$-\frac{x_1 \nabla g_1}{R \cdot T} = \frac{x_2 \cdot \vec{N}_1^D - x_1 \cdot \vec{N}_2^D}{c_t \cdot D_{1,2}}$$

Si le flux diffusif de l'élément 1 est opposé au flux diffusif de 2 :

$$\vec{N}_1^D = -\vec{N}_2^D$$

On peut réécrire :

$$-\frac{x_1 \nabla g_1}{R \cdot T} = \frac{\vec{N}_1^D}{c_t \cdot D_{1,2}},\ x_1 + x_2 = 1$$

Pour le constituent 1, le potentiel chimique s'écrit :

$$g_1 = g_1^0 + k_b T \ln(\gamma_1 \cdot c_1)$$

avec c_i la concentration moléculaire au temps t, k_b la constante de Boltzmann, γ_1 le coefficient d'activité de l'espèce considérée, et g_1^0 le potentiel chimique standard de l'espèce considérée.

De cette relation nous pouvons déduire :

$$-c_t \frac{x_1 \nabla g_1}{R \cdot T} = -(1 + x_1 \cdot \frac{\partial \ln(\gamma_1)}{\partial \ln(c_1)}) \nabla c_1$$

Le facteur $x_1 \cdot \frac{\partial \ln(\gamma_1)}{\partial \ln(c_1)}$ est représentatif de la non idéalité du mélange. L'activité, dans un milieu homogène et idéal, est constante. On obtient alors :

$$-c_t \frac{x_1 \nabla g_1}{R \cdot T} = -\nabla c_1 = \frac{\vec{N}_1^D}{D_{1,2}}$$

Cette expression est la loi de Fick qui peut être réécrite:

$$\vec{N}_1^D = -D_{1,2} \nabla (\frac{P \cdot x_1}{R \cdot T})$$

D.2. Valeur du coefficient de diffusion effectif fonction de D_{1M}^e et D_{12}^e lors d'un test isobare

Dans un système isobare, la pression est constante et le gradient de pression est nul, le flux diffusif de l'espèce 1 peut se réécrire :

$$\vec{N}_1^D = -\frac{\left[D_{1,M}^e D_{1,2}^e \frac{P}{RT} \nabla x_1 + D_{1,M}^e (D_{1,2}^e + D_{2,M}^e) \cdot x_1 \frac{\nabla P}{RT} \right]}{(D_{1,2}^e + x_1 D_{2,M}^e + x_2 D_{1,M}^e)}$$

$$= -\frac{D_{1,M}^e D_{1,2}^e \frac{P}{RT} \nabla x_1}{(D_{1,2}^e + x_1 D_{2,M}^e + x_2 D_{1,M}^e)}$$

Le bilan de masse de l'élément 1, dans le cas où le système est purement diffusif, décrit un flux diffusif N_1^D constant. La formule décrite ci-dessus s'écrit dans le cas 1D :

$$N_1^D (D^e_{12} + D^e_{1M}) + N_1^D \cdot x_1 \cdot (D^e_{2M} - D^e_{1M}) = -D^e_{1M} D^e_{12} \frac{P}{RT} \frac{\partial x_1}{\partial y}$$

x_1 est une fonction exponentielle en y (distance au sein de l'échantillon)

$$x_1 = cte \cdot \exp(a \cdot y) + b$$

où

$$b = -\frac{N_1^D (D^e_{12} + D^e_{1M})}{N_1^D \cdot (D^e_{2M} - D^e_{1M})} = -\frac{(D^e_{12} + D^e_{1M})}{(D^e_{2M} - D^e_{1M})}$$

$$\text{et } a = -\frac{D^e_{1M} D^e_{12} \, P/RT}{N_1^D (D^e_{2M} - D^e_{1M})}$$

Il reste deux constantes à identifier, N_1^D et cte, elles dépendent des conditions limites :

Comme $x_1(0)=1$ cte=1-b

$$b = 1 + \frac{(D^e_{12} + D^e_{1M})}{(D^e_{2M} - D^e_{1M})} = \frac{(D^e_{12} + D^e_{2M})}{(D^e_{2M} - D^e_{1M})}$$

$x_1(y=e) = 0$,

$$0 = \frac{(D^e_{12} + D^e_{2M})}{(D^e_{2M} - D^e_{1M})} \exp(a \cdot e) - \frac{(D^e_{12} + D^e_{1M})}{(D^e_{2M} - D^e_{1M})}$$

$$\exp(a \cdot e) = \frac{(D^e_{12} + D^e_{1M})}{(D^e_{12} + D^e_{2M})}$$

$$a = \frac{1}{e} \cdot \ln\left(\frac{(D^e_{12} + D^e_{1M})}{(D^e_{12} + D^e_{2M})}\right)$$

En faisant correspondre la relation déjà obtenue pour a :

$$N_1{}^D = -\frac{P}{RT} \cdot D^e_{12} \cdot \frac{1}{e} \cdot \ln\left(\frac{(D^e_{12} + D^e_{1M})}{(D^e_{12} + D^e_{2M})}\right) \frac{1}{\left(\frac{D^e_{2M}}{D^e_{1M}} - 1\right)}$$

D'où l'expression du coefficient de diffusion apparente donné page 179.

Fen et Abriola (2004) stipulent que la formulation du coefficient de diffusion apparent que l'on peut voir utiliser par *Sercombe et al.* (2007) ou *Abu el sha'r et Abdriola* (1997) est dérivée du DGM dans des conditions précises. En effet l'expression ci-dessus du coefficient de diffusion apparent peut se simplifier si on pose que $D_{1M}{}^e = D_{2M}{}^e$, conditions remplies pour des gaz de même molarité.

En effet comme ln(x+1) est équivalent à x quand celui-ci tend vers 0.

$$\ln\left(\frac{(D^e_{12} + D^e_{1M})}{(D^e_{12} + D^e_{2M})}\right) = \ln\left(1 + \frac{(D^e_{1M} - D^e_{2M})}{(D^e_{12} + D^e_{2M})}\right)$$

$$N_1{}^D = -\frac{P}{RT} \cdot D^e_{12} \cdot \frac{1}{e} \cdot \ln\left(\frac{(D^e_{12} + D^e_{1M})}{(D^e_{12} + D^e_{2M})}\right) \frac{1}{\left(\frac{D^e_{2M}}{D^e_{1M}} - 1\right)}$$

$$\underset{D1M=D2M}{=} -\frac{P}{RT} \cdot D^e_{12} \cdot \frac{1}{e} \cdot \frac{-D^e_{1M}}{(D^e_{12} + D^e_{1M})}$$

$$\underset{D1M=D2M}{=} \frac{P}{RT} \cdot \frac{1}{e} \cdot \frac{1}{(1/D^e_{12} + 1/D^e_{1M})}$$

d'où la formule :

$$\frac{1}{D_{équivalent}} = \frac{1}{D^e_{1M}} + \frac{1}{D^e_{12}}$$

E Annexe sur les carottes d'argilites et leur utilisation

E.1. Carottes mise à disposition par l'ANDRA :

Nom des carottes :	**EST 25301**	**EST 26495**	**EST 27385**
Utilisation :	Isotherme de sorption Porosimétrie mercure Perméation Atri4 et Atri5 en ⊥ aux strates	Perméation // aux strates Perméation ⊥ aux strates : éch. A4	Essais de diffusion de gaz dissous Perméation en ⊥ aux strates
Profondeur (Approximation)	**500 m**	**490 m**	**486 m**
Type de stockage	**Carothèque**	**Conditionné pour minéralogie et géochimie**	**Maintenue dans une gaine en béton. Contrainte maintenue.**
Forage	GIS1003	FOR1118	PAC1012
Date de prélèvement	05/12/2005	04/05/2007	11/12/2007
Longueur début (m)	8,37	17,01	1,75
Longueur forée fin (m)	9	17,36	2,08
Profondeur toit (m)	500,42	490,108	486,51
Profondeur mur (m)	501,05	490,092	486,18

E.2. Type de stockage :

- Carothèque -

La carotte issue de la carothèque a été reçue dans un carton et scellée dans un revêtement étanche :

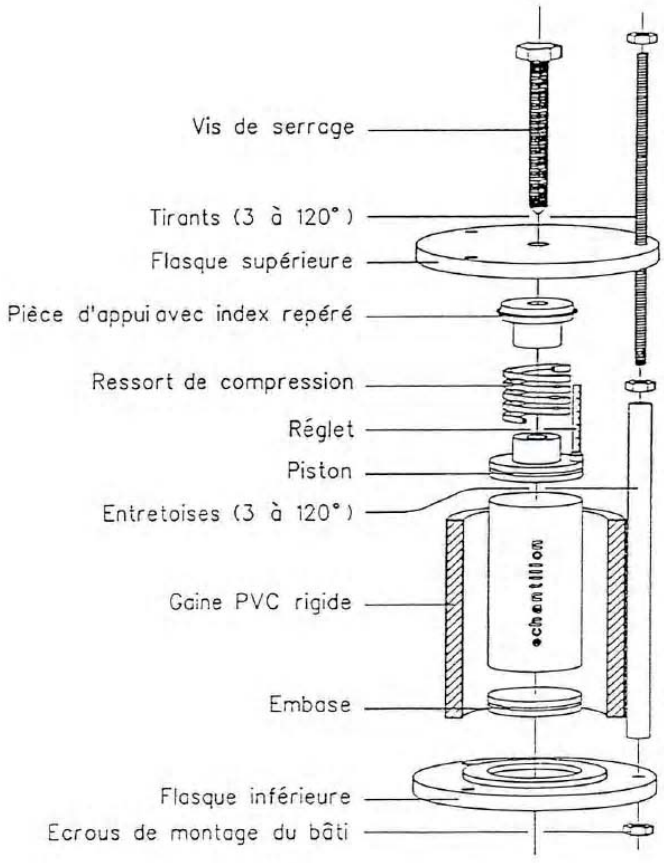
Carotte fracturée en 6 parts

- Conditionnée pour minéralogie et géochimie -

La carotte a été envoyée dans un conteneur fermé. Le conteneur contient un gaz inerte. Une légère surpression (0,5 bar) était maintenue dans le conteneur. A l'intérieur la carotte n'était pas maintenue, elle se trouvait à l'intérieur d'une enveloppe étanche.

La carotte était fissurée sur la tranche coupant celle-ci en deux entités

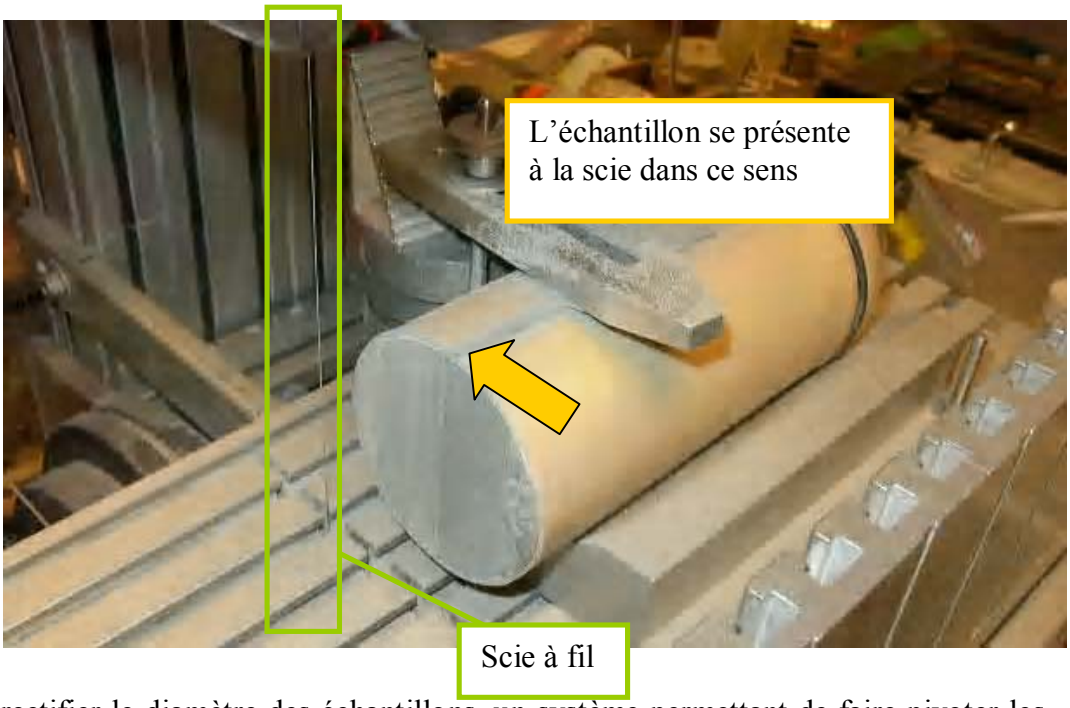
- Maintenue dans une gaine en béton. Contrainte maintenue -



La figure montre le principe de la cellule. La carotte est maintenue mécaniquement par une vis de serrage. La photo montre le système une fois démonté. En réalité l'échantillon n'est pas maintenu seulement par une gaine de pvc rigide puisqu'il est placé dans une chaussette en latex, elle-même entourée de béton. La carotte ne présentait aucune fissuration visible.

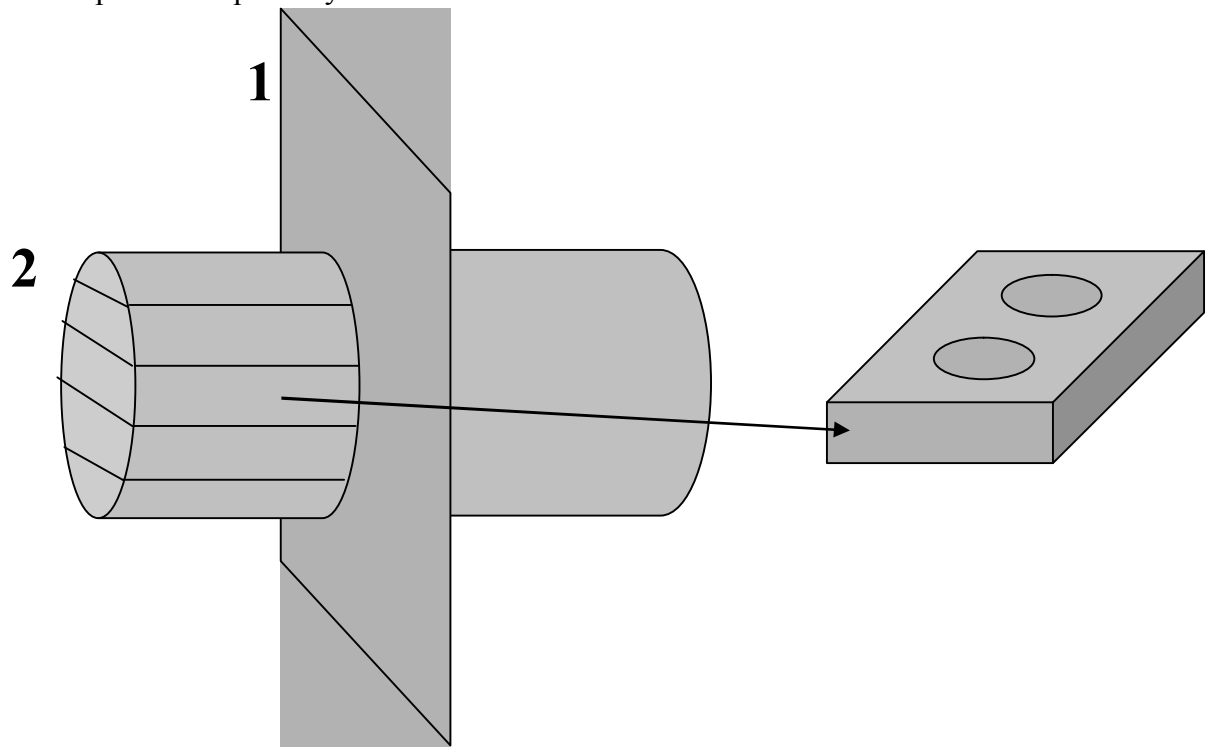
E.3. Découpe des échantillons

Les échantillons étaient découpés avec une scie à fil à partir des carottes d'argilites. L'épaisseur des échantillons était réglée à l'aide d'un support placé plus ou moins loin du fil et servant à caler la carotte. Cette distance pouvait être réglée très finement.



Pour rectifier le diamètre des échantillons, un système permettant de faire pivoter les échantillons a été utilisé. L'échantillon tourne sur lui-même alors que le fil reste fixe. On obtient ainsi un disque.

Pour obtenir des échantillons avec une orientation des strates différentes de celles de la carotte, les découpes suivantes sont réalisées : découpe d'un bloc de la carotte – découpe en tranche puis découpe de cylindre sur cette tranche.



E.4. Origine des échantillons et nomenclature:

- Carotte EST25301 -

Les échantillons découpés à partir de cette carotte s'écrivent : Lette A->D – Chiffre. La première lettre correspond à un bloc de la carotte désolidarisé des autres par la fracturation de celle-ci. Le bloc A était long de 12 cm, B de 8 cm et C de 4 cm. La découpe est réalisée du haut de la carotte vers le bas (haut et bas distingués à partir du trait au feutre indicatif de la direction du prélèvement de la carotte). De A 21 échantillons furent découpés, de B 6 échantillons et de C 2 échantillons. Les échantillons étaient des cylindres de 8 cm de diamètre et de hauteur 2 à 5 mm. Les échantillons Atri1 à Atri5 furent prélevés sur le bloc A. Ces échantillons avaient la dimension de la cellule triaxiale : 3 cm de diamètre. Leur épaisseur était de 1 cm environ.

- Carotte EST26495 -

Les échantillons découpés à partir de cette carotte s'écrivent : Lette A->B Chiffre1 – Chiffre2. La carotte fut découpée en plusieurs lamelles d'épaisseur 1 cm. 3 échantillons de diamètre de 3 cm pouvaient être découpés à partir de cette lamelle. La carotte était constituée de 2 blocs distincts. Chaque bloc correspond à une lettre A ou B. Le Chiffre1 correspond au numéro de lamelle. Le numéro de lamelle débute à 1 en haut de la carotte. Le Chiffre2 permet de distinguer les échantillons issus de la même carotte.

- Carotte 27385 -

Les échantillons découpés à partir de cette carotte s'écrivent : Lette C->D Chiffre1 – Chiffre2. Le système de nomenclature est le même que pour la carotte EST 26495. Il n'y avait pas deux blocs distincts C et D (carotte intacte), mais par commodité la carotte fût découpée en deux blocs en son milieu.

E.5. Problèmes rencontrés lors de la manipulation des argilites :

L'échantillon D5-2 (EST27385), une fois sorti de la cellule triaxiale, s'est désolidarisé en deux parties. L'échantillon s'est révélé complètement oxydé de l'intérieur comme le montre cette photo :

L'oxydation se fait au niveau des occlusions de pyrites. Ces occlusions sont aussi présentes sur les échantillons issus de la carotte EST26495. Celles-ci s'oxydent soit en surface soit à l'intérieur de l'échantillon. La moindre oxydation à l'intérieur de l'échantillon fragilise celui-ci. L'échantillon se casse, généralement dans le sens des strates. Comme les plans de strates sont suivant l'épaisseur de l'échantillon, cette fragilité fracture plus facilement ce type d'échantillon.

F Modèle XDQ

F.1. Données d'entrée du modèle

```
entrer le nom du fichier des volumes d'intrusion
hgboulin
  D 434.399994  V 0.000000
  D 193.547501  V 0.000467
  D 136.395798  V 0.000700
  D 4.282300  V 0.002101
  D 3.014700  V 0.002335
  D 2.191000  V 0.002335
  D 1.556500  V 0.002568
  D 1.098700  V 0.002802
  D 0.763700  V 0.003035
  D 0.522900  V 0.003269
  D 0.380400  V 0.003736
  D 0.257700  V 0.004203
  D 0.191900  V 0.004903
  D 0.136300  V 0.005837
  D 0.097200  V 0.007005
  D 0.068600  V 0.008639
  D 0.048700  V 0.010741
  D 0.034500  V 0.014243
  D 0.024300  V 0.029888
  D 0.017200  V 0.073085
  D 0.012200  V 0.099704
  D 0.008600  V 0.113947
  D 0.006100  V 0.125622
  D 0.004300  V 0.134729
  D 0.003000  V 0.141500
```

```
Courbe d'intrusion mise en forme :
k  0  D 786.4320  V 0.000000    o/o:  0.0
k  1  D 393.2160  V 0.000058    o/o:  0.0
k  2  D 196.6080  V 0.000458    o/o:  0.3
k  3  D 98.3040  V 0.000833    o/o:  0.6
k  4  D 49.1520  V 0.001114    o/o:  0.8
k  5  D 24.5760  V 0.001394    o/o:  1.0
k  6  D 12.2880  V 0.001675    o/o:  1.2
k  7  D 6.1440  V 0.001955    o/o:  1.4
k  8  D 3.0720  V 0.002322    o/o:  1.6
k  9  D 1.5360  V 0.002577    o/o:  1.8
k 10  D 0.7680  V 0.003032    o/o:  2.1
k 11  D 0.3840  V 0.003722    o/o:  2.6
k 12  D 0.1920  V 0.004902    o/o:  3.5
k 13  D 0.0960  V 0.007063    o/o:  5.0
k 14  D 0.0480  V 0.010888    o/o:  7.7
k 15  D 0.0240  V 0.031441    o/o: 22.2
k 16  D 0.0120  V 0.100377    o/o: 70.9
k 17  D 0.0060  V 0.126053    o/o: 89.1
k 18  D 0.0030  V 0.141500    o/o: 100.0
```

Donnée prise sur la porosimétrie mercure de cox1 Puis retranscrite en classe de pores

limite le nombre de classes de pores : 7 classes = 12 8 classes = 13

élimine les réseaux ne rentrant pas dans ces critères

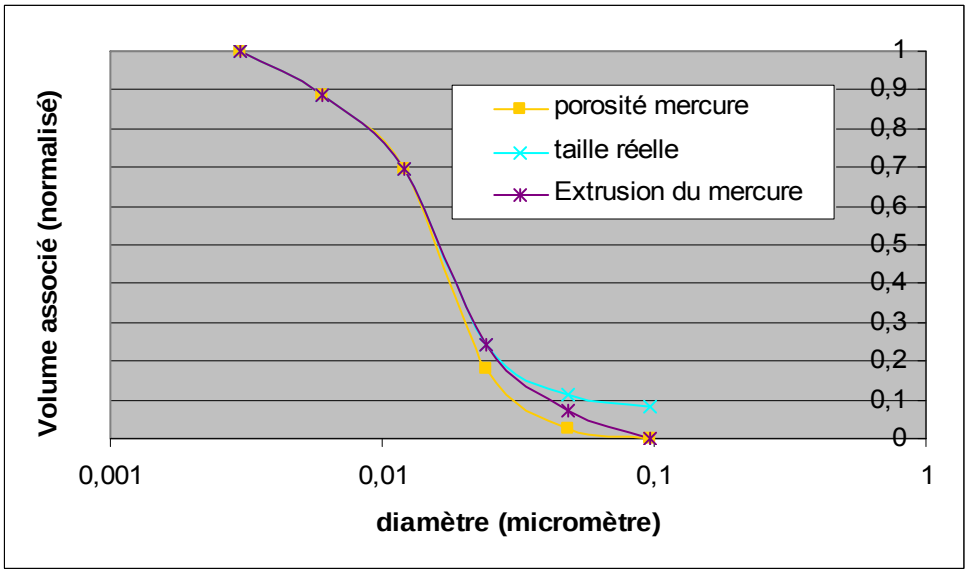
pour tenir compte des effets de surface

arbitrairement 1 pour générer plus de réseaux

```
Choisissez les limites de troncature
(kgmin  kgmax)
10  13
10 13

Choisissez vos tolerances sur le stade de percolation
(kmin  kmax)
12  18
12 18

Choisissez vos tolerances sur pourcentage de piegeage
(o/o min   o/o max)
0   1
0.000000 1.000000

Entrer la taille en mm de l'echantillon
20
ete0 4

Entrer la fraction maximum estimee de matiere poreuse, fp
comprise entre 1 et 0.141500
1
Coefficients de transport:
entrer 1 si vous voulez un calcul precis, 0 sinon
1
```

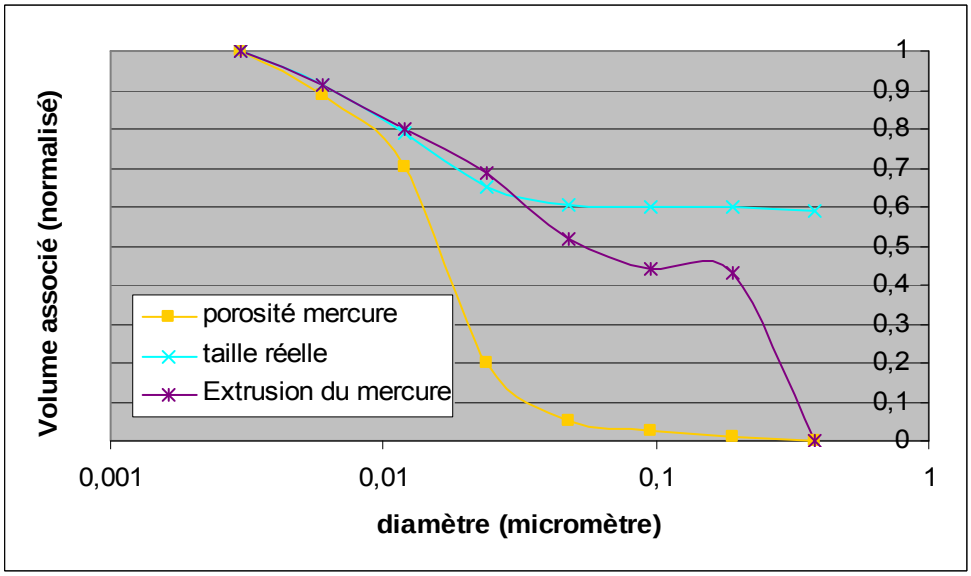
F.2. Choix de la viabilité des réseaux générés par XDQ

Etant donné que le modèle ne considère pas la métastabilité de l'équilibre mercure/air, la courbe d'extrusion mercure donnée par le modèle XDQ n'est pas comparable à celle observée lors de l'essai. Par contre cette courbe donne une idée sur l'ordre de grandeur des volumes piégés. Ceci permet de faire le tri entre les différents scénarios car certains ne sont pas réalistes alors qu'ils sont viables mathématiquement. Ce tri se fait sur le critère de volume piégé souvent sous estimé par les scénarios. Nous avons donc choisi d'éliminer les volumes piégés inférieurs à 30% et supérieurs à 60%. Ce processus permet d'éliminer principalement ce type de réseau (porosité faible piégée scénario 238 tableau 1) :



Le processus de renormalisation et de superposition peut créer de la porosité piégée artificielle car non connectée au réseau principal alors qu'elle l'était à une échelle inférieure. Ceci conduit à des perméabilités faibles certes mais créées de façon artificielle par diminution de la porosité du matériau. Pour palier ce problème rencontré, les scénarios ayant un Π_{1n} inférieur à 0,8 ont été éliminés. Généralement celui-ci était égal à 1.

Le dernier critère concerne les perméabilités intrinsèques que nous limitons aux valeurs inférieures à 10^{-19} m^2. Ces réseaux montrent souvent une porosité piégée très importante qui n'est pas justifiable au niveau des isothermes de sorption et des observations MEB. Le type de réseau éliminé est le suivant (scénario 52 tableau 1) :



XDQ génère un tableau sur lequel nous avons fait les choix précédent. Ce tableau étant incomplet, pour répondre à nos interrogations relatives au transfert de gaz nous avons établi les relations suivantes :

La perméabilité intrinsèque est obtenue à partir des perméabilités à l'air données à 1 bar et à 40 bar:

$$k_\infty = \frac{40 \cdot k(40bar) - k(1bar)}{39}$$

Le facteur de Klinkenberg b_k pour l'hélium est obtenu à partir de la perméabilité à l'air donnée à 1 bar:

$$b = \left(\frac{k(1bar)}{k_\infty} - 1 \right) \cdot 10^5 \cdot \sqrt{\frac{0.028}{0.004}} \cdot \frac{19.3}{18.7}$$

Le facteur de diffusion Knudsen vaut :

$$D_M = \frac{b \cdot k_\infty}{19.3 \cdot 10^5}$$

Code couleur :

$K > 10^{-18}$ m^2
$\Pi_{1n} < 0.8$
Volume piégé < 30 > 60

Tableau 1 (Classe 7 max)

Numéro de reconstruction

Indice de compacité du réseau

Effet d'échelle

Classe de pore à percolation

Voir notice

Rajoutés pour mieux sélectionner les réseaux représentatifs

Nombre de classes de pores

No	n	fp	ete	ete_0	kc	Π_{1n}	Volume piege	k_g à 1 bar	k_g à 40 bar	b_k	k_∞	D_M
1	7	0,383	2	14	2	0,721	42	5,80E-19	2,60E-20	1,32E+07	1,18E-20	8,04E-09
2	7	0,383	3	14	2	0,545	49	4,50E-19	1,60E-20	2,49E+07	4,87E-21	6,30E-09
3	7	0,383	4	14	2	0,433	56	3,00E-19	1,50E-20	1,04E+07	7,69E-21	4,14E-09

14	7	0,334	2	14	2	0,894	42	1,20E-18	4,30E-20	2,43E+07	1,33E-20	1,68E-08
15	7	0,334	3	14	2	0,81	48	9,60E-19	5,10E-20	9,19E+06	2,77E-20	1,32E-08
16	7	0,334	4	14	2	0,549	55	7,50E-19	3,60E-20	1,13E+07	1,77E-20	1,04E-08
27	7	0,285	2	14	2	1	35	2,60E-18	1,50E-19	7,87E+06	8,72E-20	3,56E-08
28	7	0,285	3	14	2	0,978	48	2,10E-18	8,60E-20	1,64E+07	3,44E-20	2,92E-08
29	7	0,285	4	14	2	0,924	54	1,70E-18	1,30E-19	4,90E+06	8,97E-20	2,28E-08
30	7	0,285	5	14	2	0,667	59	1,40E-18	8,40E-20	7,33E+06	5,03E-20	1,91E-08
31	7	0,285	6	14	2	0,413	62	8,60E-19	6,30E-20	5,24E+06	4,26E-20	1,16E-08
40	7	0,237	2	14	2	1	38	6,10E-18	3,30E-19	8,88E+06	1,82E-19	8,37E-08
41	7	0,237	3	14	2	1	41	5,70E-18	2,80E-19	1,08E+07	1,41E-19	7,87E-08
42	7	0,237	4	14	2	1	50	6,00E-18	2,60E-19	1,42E+07	1,13E-19	8,33E-08
43	7	0,237	5	14	2	1	54	5,70E-18	3,70E-19	6,40E+06	2,33E-19	7,73E-08
44	7	0,237	6	14	2	1	58	5,90E-18	5,70E-19	3,44E+06	4,33E-19	7,73E-08
45	7	0,237	7	14	2	1	62	1,10E-17	5,40E-19	1,08E+07	2,72E-19	1,52E-07
46	7	0,237	8	14	2	1	61	7,90E-18	1,10E-18	2,06E+06	9,26E-19	9,87E-08
47	7	0,237	9	14	3	1	59	8,40E-18	1,20E-18	1,99E+06	1,02E-18	1,04E-07
48	7	0,237	10	14	3	1	61	1,20E-17	2,50E-18	1,18E+06	2,26E-18	1,38E-07
49	7	0,237	11	14	3	1	67	1,30E-17	2,00E-18	1,79E+06	1,72E-18	1,60E-07
50	7	0,237	12	14	4	1	59	1,60E-17	2,20E-18	2,09E+06	1,85E-18	2,00E-07
51	7	0,237	13	14	4	1	59	1,10E-17	2,50E-18	1,04E+06	2,28E-18	1,23E-07
52	7	0,237	14	14	5	1	59	1,10E-17	1,60E-18	1,94E+06	1,36E-18	1,36E-07
53	7	0,188	2	14	2	1	29	1,50E-17	7,70E-19	9,84E+06	4,05E-19	2,06E-07
54	7	0,188	3	14	2	1	36	1,70E-17	7,70E-19	1,28E+07	3,54E-19	2,36E-07
55	7	0,188	4	14	2	1	44	1,80E-17	9,70E-19	8,94E+06	5,33E-19	2,47E-07
56	7	0,188	5	14	2	1	51	2,20E-17	1,30E-18	7,54E+06	7,69E-19	3,00E-07
57	7	0,188	6	14	2	1	56	2,20E-17	1,40E-18	6,62E+06	8,72E-19	2,99E-07
58	7	0,188	7	14	2	1	60	2,50E-17	1,60E-18	6,55E+06	1,00E-18	3,40E-07
59	7	0,188	8	14	3	1	61	2,60E-17	2,30E-18	3,92E+06	1,69E-18	3,44E-07
60	7	0,188	9	14	3	1	60	3,20E-17	2,50E-18	4,74E+06	1,74E-18	4,28E-07
61	7	0,188	10	14	3	1	59	3,00E-17	3,20E-18	2,99E+06	2,51E-18	3,89E-07
62	7	0,188	11	14	4	1	58	3,10E-17	3,80E-18	2,46E+06	3,10E-18	3,95E-07
63	7	0,188	12	14	4	1	58	3,30E-17	2,70E-18	4,41E+06	1,92E-18	4,40E-07
64	7	0,188	13	14	5	1	58	2,90E-17	3,00E-18	3,12E+06	2,33E-18	3,77E-07
65	7	0,188	14	14	5	1	58	3,30E-17	2,80E-18	4,18E+06	2,03E-18	4,38E-07
66	7	0,139	2	14	2	1	17	2,80E-17	1,40E-18	1,04E+07	7,18E-19	3,86E-07
67	7	0,139	3	14	2	1	22	3,20E-17	1,60E-18	1,04E+07	8,21E-19	4,41E-07
68	7	0,139	4	14	2	1	27	3,60E-17	1,90E-18	9,31E+06	1,03E-18	4,95E-07
69	7	0,139	5	14	2	1	31	3,90E-17	2,30E-18	7,56E+06	1,36E-18	5,33E-07
70	7	0,139	6	14	2	1	34	4,60E-17	2,80E-18	7,15E+06	1,69E-18	6,27E-07
71	7	0,139	7	14	3	1	36	5,00E-17	3,50E-18	5,64E+06	2,31E-18	6,75E-07
72	7	0,139	8	14	3	1	37	5,50E-17	4,30E-18	4,73E+06	3,00E-18	7,36E-07
73	7	0,139	9	14	3	1	37	5,40E-17	5,00E-18	3,67E+06	3,74E-18	7,11E-07
74	7	0,139	10	14	4	1	36	5,50E-17	5,10E-18	3,66E+06	3,82E-18	7,24E-07
75	7	0,139	11	14	4	1	36	5,30E-17	4,70E-18	3,91E+06	3,46E-18	7,01E-07
76	7	0,139	12	14	5	1	36	5,30E-17	4,60E-18	4,04E+06	3,36E-18	7,02E-07
77	7	0,139	13	14	5	1	36	5,60E-17	4,80E-18	4,11E+06	3,49E-18	7,43E-07
78	7	0,139	14	14	5	1	36	5,30E-17	4,80E-18	3,79E+06	3,56E-18	6,99E-07
79	6	0,383	2	15	2	0,506	35	6,30E-19	3,50E-20	8,44E+06	1,97E-20	8,63E-09
80	6	0,383	3	15	2	0,449	41	5,70E-19	2,60E-20	1,26E+07	1,21E-20	7,89E-09
93	6	0,334	2	15	2	0,683	32	1,10E-18	5,00E-20	1,27E+07	2,31E-20	1,52E-08
94	6	0,334	3	15	2	0,567	42	1,00E-18	4,70E-20	1,18E+07	2,26E-20	1,38E-08
95	6	0,334	4	15	2	0,505	48	1,00E-18	4,50E-20	1,30E+07	2,05E-20	1,39E-08
107	6	0,285	2	15	2	0,978	30	2,50E-18	1,40E-19	8,32E+06	7,95E-20	3,42E-08
108	6	0,285	3	15	2	0,946	35	2,70E-18	1,20E-19	1,34E+07	5,38E-20	3,74E-08

109	6	0,285	4	15	2	0,699	48	2,20E-18	1,10E-19	1,04E+07	5,64E-20	3,03E-08
110	6	0,285	5	15	2	0,621	53	1,90E-18	1,20E-19	6,70E+06	7,44E-20	2,58E-08
111	6	0,285	6	15	2	0,441	56	2,00E-18	1,00E-19	1,04E+07	5,13E-20	2,76E-08
121	6	0,236	2	15	2	1	29	6,20E-18	2,80E-19	1,29E+07	1,28E-19	8,59E-08
122	6	0,236	3	15	2	1	38	6,20E-18	3,10E-19	1,04E+07	1,59E-19	8,55E-08
123	6	0,236	4	15	2	1	42	6,40E-18	2,50E-19	1,87E+07	9,23E-20	8,92E-08
124	6	0,236	5	15	2	0,997	50	6,20E-18	3,10E-19	1,04E+07	1,59E-19	8,55E-08
125	6	0,236	6	15	2	0,995	54	7,30E-18	3,90E-19	9,09E+06	2,13E-19	1,00E-07
126	6	0,236	7	15	2	1	54	8,30E-18	6,00E-19	5,36E+06	4,03E-19	1,12E-07
127	6	0,236	8	15	3	1	55	8,90E-18	7,30E-19	4,40E+06	5,21E-19	1,19E-07
128	6	0,236	9	15	3	0,997	54	9,20E-18	7,80E-19	4,18E+06	5,64E-19	1,22E-07
129	6	0,236	10	15	3	0,997	53	8,60E-18	7,30E-19	4,17E+06	5,28E-19	1,14E-07
130	6	0,236	11	15	3	1	51	9,10E-18	7,70E-19	4,19E+06	5,56E-19	1,21E-07
131	6	0,236	12	15	4	1	51	1,10E-17	8,80E-19	4,57E+06	6,21E-19	1,47E-07
132	6	0,236	13	15	4	1	51	1,10E-17	8,20E-19	5,10E+06	5,59E-19	1,48E-07
133	6	0,236	14	15	4	1	51	1,20E-17	1,20E-18	3,28E+06	9,23E-19	1,57E-07
134	6	0,236	15	15	5	1	51	9,90E-18	9,00E-19	3,77E+06	6,69E-19	1,31E-07
135	6	0,187	2	15	2	1	22	1,50E-17	6,50E-19	1,42E+07	2,82E-19	2,08E-07
136	6	0,187	3	15	2	1	29	1,60E-17	6,60E-19	1,61E+07	2,67E-19	2,23E-07
137	6	0,187	4	15	2	1	36	1,70E-17	7,80E-19	1,25E+07	3,64E-19	2,35E-07
138	6	0,187	5	15	2	1	43	1,80E-17	9,50E-19	9,31E+06	5,13E-19	2,47E-07
139	6	0,187	6	15	2	1	48	1,90E-17	1,20E-18	6,70E+06	7,44E-19	2,58E-07
140	6	0,187	7	15	3	1	51	2,20E-17	1,30E-18	7,54E+06	7,69E-19	3,00E-07
141	6	0,187	8	15	3	1	51	2,20E-17	1,50E-18	5,89E+06	9,74E-19	2,97E-07
142	6	0,187	9	15	3	1	50	2,30E-17	1,40E-18	7,15E+06	8,46E-19	3,13E-07
143	6	0,187	10	15	3	1	50	2,40E-17	1,60E-18	6,12E+06	1,03E-18	3,25E-07
144	6	0,187	11	15	4	1	49	2,40E-17	1,60E-18	6,12E+06	1,03E-18	3,25E-07
145	6	0,187	12	15	4	1	49	2,30E-17	1,50E-18	6,35E+06	9,49E-19	3,12E-07
146	6	0,187	13	15	4	1	49	2,30E-17	1,70E-18	5,17E+06	1,15E-18	3,09E-07
147	6	0,187	14	15	5	1	49	2,50E-17	1,60E-18	6,55E+06	1,00E-18	3,40E-07
148	6	0,187	15	15	5	1	49	2,30E-17	1,70E-18	5,17E+06	1,15E-18	3,09E-07
149	6	0,138	2	15	2	1	12	2,50E-17	1,20E-18	1,13E+07	5,90E-19	3,45E-07
150	6	0,138	3	15	2	1	17	2,70E-17	1,30E-18	1,12E+07	6,41E-19	3,73E-07
151	6	0,138	4	15	2	1	22	2,90E-17	1,50E-18	9,69E+06	7,95E-19	3,99E-07
152	6	0,138	5	15	2	1	26	3,20E-17	1,80E-18	8,25E+06	1,03E-18	4,38E-07
153	6	0,138	6	15	3	1	29	3,50E-17	2,10E-18	7,33E+06	1,26E-18	4,77E-07
154	6	0,138	7	15	3	1	31	3,80E-17	2,30E-18	7,22E+06	1,38E-18	5,18E-07
155	6	0,138	8	15	3	1	31	3,80E-17	2,40E-18	6,70E+06	1,49E-18	5,17E-07
156	6	0,138	9	15	3	1	31	3,80E-17	2,50E-18	6,25E+06	1,59E-18	5,15E-07
157	6	0,138	10	15	4	1	30	3,80E-17	2,60E-18	5,86E+06	1,69E-18	5,14E-07
158	6	0,138	11	15	4	1	30	3,80E-17	2,60E-18	5,86E+06	1,69E-18	5,14E-07
159	6	0,138	12	15	4	1	30	3,80E-17	2,50E-18	6,25E+06	1,59E-18	5,15E-07
160	6	0,138	13	15	5	1	30	3,70E-17	2,60E-18	5,61E+06	1,72E-18	4,99E-07
161	6	0,138	14	15	5	1	30	3,80E-17	2,50E-18	6,25E+06	1,59E-18	5,15E-07
162	6	0,138	15	15	5	1	30	3,90E-17	2,60E-18	6,12E+06	1,67E-18	5,28E-07
178	5	0,334	2	16	2	0,58	23	1,90E-18	7,00E-20	2,22E+07	2,31E-20	2,66E-08
179	5	0,334	3	16	2	0,419	32	9,50E-19	4,20E-20	1,36E+07	1,87E-20	1,32E-08
193	5	0,284	2	16	2	0,739	27	3,60E-18	1,40E-19	1,89E+07	5,13E-20	5,02E-08
194	5	0,284	3	16	2	0,707	29	3,10E-18	1,30E-19	1,54E+07	5,38E-20	4,31E-08
195	5	0,284	4	16	2	0,642	34	2,90E-18	1,20E-19	1,60E+07	4,87E-20	4,03E-08
196	5	0,284	5	16	2	0,458	46	2,40E-18	1,20E-19	1,04E+07	6,15E-20	3,31E-08
197	5	0,284	6	16	2	0,44	47	2,00E-18	1,00E-19	1,04E+07	5,13E-20	2,76E-08
208	5	0,235	2	16	2	0,948	20	5,40E-18	2,50E-19	1,22E+07	1,18E-19	7,47E-08
209	5	0,235	3	16	2	0,921	29	5,70E-18	2,70E-19	1,16E+07	1,31E-19	7,88E-08

210	5	0,235	4	16	2	0,885	38	6,50E-18	3,10E-19	1,15E+07	1,51E-19	8,98E-08
211	5	0,235	5	16	2	0,987	38	7,20E-18	3,50E-19	1,10E+07	1,74E-19	9,94E-08
212	5	0,235	6	16	2	0,86	45	6,30E-18	3,80E-19	7,27E+06	2,28E-19	8,59E-08
213	5	0,235	7	16	2	0,815	50	6,20E-18	3,50E-19	8,19E+06	2,00E-19	8,49E-08
214	5	0,235	8	16	3	0,974	44	7,60E-18	4,10E-19	8,92E+06	2,26E-19	1,04E-07
215	5	0,235	9	16	3	0,976	43	6,50E-18	3,80E-19	7,68E+06	2,23E-19	8,88E-08
216	5	0,235	10	16	3	0,774	55	7,00E-18	4,90E-19	5,64E+06	3,23E-19	9,45E-08
217	5	0,235	11	16	3	0,774	55	7,60E-18	4,40E-19	7,82E+06	2,56E-19	1,04E-07
218	5	0,235	12	16	3	0,774	55	8,00E-18	4,60E-19	7,92E+06	2,67E-19	1,09E-07
219	5	0,235	13	16	4	0,774	55	7,50E-18	4,70E-19	6,80E+06	2,90E-19	1,02E-07
220	5	0,235	14	16	4	0,774	55	7,20E-18	5,20E-19	5,36E+06	3,49E-19	9,69E-08
221	5	0,235	15	16	4	0,774	55	7,60E-18	5,20E-19	5,86E+06	3,38E-19	1,03E-07
222	5	0,235	16	16	4	0,774	55	8,00E-18	4,80E-19	7,33E+06	2,87E-19	1,09E-07
223	5	0,185	2	16	2	1	16	1,40E-17	5,70E-19	1,67E+07	2,26E-19	1,95E-07
224	5	0,185	3	16	2	1	22	1,40E-17	6,50E-19	1,22E+07	3,08E-19	1,94E-07
225	5	0,185	4	16	2	1	29	1,40E-17	6,70E-19	1,14E+07	3,28E-19	1,93E-07
226	5	0,185	5	16	2	1	34	1,60E-17	7,60E-19	1,16E+07	3,69E-19	2,21E-07
227	5	0,185	6	16	2	1	38	1,70E-17	8,10E-19	1,15E+07	3,95E-19	2,35E-07
228	5	0,185	7	16	3	1	41	1,70E-17	9,50E-19	8,35E+06	5,38E-19	2,33E-07
229	5	0,185	8	16	3	1	41	1,70E-17	8,90E-19	9,46E+06	4,77E-19	2,34E-07
230	5	0,185	9	16	3	1	41	1,70E-17	9,20E-19	8,87E+06	5,08E-19	2,33E-07
231	5	0,185	10	16	3	1	41	1,80E-17	9,90E-19	8,60E+06	5,54E-19	2,47E-07
232	5	0,185	11	16	3	1	41	1,70E-17	9,00E-19	9,26E+06	4,87E-19	2,34E-07
233	5	0,185	12	16	4	1	41	1,70E-17	9,50E-19	8,35E+06	5,38E-19	2,33E-07
234	5	0,185	13	16	4	1	41	1,70E-17	9,20E-19	8,87E+06	5,08E-19	2,33E-07
235	5	0,185	14	16	4	1	41	1,60E-17	9,40E-19	7,62E+06	5,54E-19	2,19E-07
236	5	0,185	15	16	4	1	41	1,70E-17	8,80E-19	9,67E+06	4,67E-19	2,34E-07
237	5	0,185	16	16	4	1	41	1,60E-17	9,70E-19	7,20E+06	5,85E-19	2,18E-07
238	5	0,136	2	16	2	1	8	2,20E-17	1,00E-18	1,27E+07	4,62E-19	3,05E-07
239	5	0,136	3	16	2	1	12	2,30E-17	1,10E-18	1,14E+07	5,38E-19	3,18E-07
240	5	0,136	4	16	2	1	17	2,40E-17	1,10E-18	1,25E+07	5,13E-19	3,32E-07
241	5	0,136	5	16	2	1	20	2,50E-17	1,20E-18	1,13E+07	5,90E-19	3,45E-07
242	5	0,136	6	16	3	1	23	2,60E-17	1,30E-18	1,04E+07	6,67E-19	3,58E-07
243	5	0,136	7	16	3	1	24	2,70E-17	1,40E-18	9,64E+06	7,44E-19	3,71E-07
244	5	0,136	8	16	3	1	25	2,70E-17	1,50E-18	8,44E+06	8,46E-19	3,70E-07
245	5	0,136	9	16	3	1	25	2,80E-17	1,50E-18	9,05E+06	8,21E-19	3,85E-07
246	5	0,136	10	16	3	1	25	2,70E-17	1,50E-18	8,44E+06	8,46E-19	3,70E-07
247	5	0,136	11	16	4	1	25	2,70E-17	1,50E-18	8,44E+06	8,46E-19	3,70E-07
248	5	0,136	12	16	4	1	25	2,80E-17	1,50E-18	9,05E+06	8,21E-19	3,85E-07
249	5	0,136	13	16	4	1	25	2,80E-17	1,50E-18	9,05E+06	8,21E-19	3,85E-07
250	5	0,136	14	16	4	1	25	2,80E-17	1,50E-18	9,05E+06	8,21E-19	3,85E-07
251	5	0,136	15	16	4	1	25	2,70E-17	1,50E-18	8,44E+06	8,46E-19	3,70E-07
252	5	0,136	16	16	4	1	25	2,70E-17	1,40E-18	9,64E+06	7,44E-19	3,71E-07
285	4	0,283	2	17	2	0,472	18	3,20E-18	1,30E-19	1,68E+07	5,13E-20	4,45E-08
286	4	0,283	3	17	2	0,462	26	3,30E-18	1,50E-19	1,27E+07	6,92E-20	4,57E-08
287	4	0,283	4	17	2	0,461	25	2,60E-18	1,10E-19	1,51E+07	4,62E-20	3,61E-08
301	4	0,232	2	17	2	0,655	13	5,30E-18	2,50E-19	1,17E+07	1,21E-19	7,33E-08
302	4	0,232	3	17	2	0,629	20	5,60E-18	2,40E-19	1,46E+07	1,03E-19	7,78E-08
303	4	0,232	4	17	2	0,603	27	6,00E-18	2,50E-19	1,57E+07	1,03E-19	8,34E-08
304	4	0,232	5	17	2	0,588	32	6,20E-18	3,00E-19	1,11E+07	1,49E-19	8,56E-08
305	4	0,232	6	17	2	0,58	35	6,50E-18	3,00E-19	1,23E+07	1,41E-19	9,00E-08
306	4	0,232	7	17	2	0,576	36	6,20E-18	3,10E-19	1,04E+07	1,59E-19	8,55E-08
307	4	0,232	8	17	3	0,575	37	6,70E-18	3,30E-19	1,07E+07	1,67E-19	9,24E-08
308	4	0,232	9	17	3	0,575	37	6,40E-18	3,40E-19	9,19E+06	1,85E-19	8,79E-08

309	4	0,232	10	17	3	0,575	37	6,60E-18	3,10E-19	1,18E+07	1,49E-19	9,13E-08
310	4	0,232	11	17	3	0,574	37	7,10E-18	3,00E-19	1,52E+07	1,26E-19	9,87E-08
311	4	0,232	12	17	3	0,574	37	6,90E-18	3,00E-19	1,41E+07	1,31E-19	9,58E-08
312	4	0,232	13	17	3	0,574	37	6,70E-18	3,30E-19	1,07E+07	1,67E-19	9,24E-08
313	4	0,232	14	17	3	0,574	37	6,30E-18	3,00E-19	1,15E+07	1,46E-19	8,71E-08
314	4	0,232	15	17	3	0,574	37	6,30E-18	3,00E-19	1,15E+07	1,46E-19	8,71E-08
315	4	0,232	16	17	3	0,574	37	6,60E-18	3,10E-19	1,18E+07	1,49E-19	9,13E-08
316	4	0,232	17	17	3	0,574	37	6,60E-18	3,60E-19	8,74E+06	2,00E-19	9,05E-08
317	4	0,182	2	17	2	1	10	1,20E-17	5,20E-19	1,42E+07	2,26E-19	1,67E-07
318	4	0,182	3	17	2	1	15	1,20E-17	5,20E-19	1,42E+07	2,26E-19	1,67E-07
319	4	0,182	4	17	2	0,999	19	1,30E-17	5,70E-19	1,39E+07	2,51E-19	1,80E-07
320	4	0,182	5	17	2	0,999	22	1,30E-17	5,70E-19	1,39E+07	2,51E-19	1,80E-07
321	4	0,182	6	17	2	0,999	23	1,30E-17	5,60E-19	1,45E+07	2,41E-19	1,81E-07
322	4	0,182	7	17	3	0,999	24	1,30E-17	5,60E-19	1,45E+07	2,41E-19	1,81E-07
323	4	0,182	8	17	3	0,999	24	1,30E-17	5,60E-19	1,45E+07	2,41E-19	1,81E-07
324	4	0,182	9	17	3	0,999	24	1,30E-17	6,00E-19	1,23E+07	2,82E-19	1,80E-07
325	4	0,182	10	17	3	0,999	24	1,30E-17	5,80E-19	1,33E+07	2,62E-19	1,80E-07
326	4	0,182	11	17	3	0,999	24	1,30E-17	5,90E-19	1,28E+07	2,72E-19	1,80E-07
327	4	0,182	12	17	3	0,999	24	1,30E-17	6,10E-19	1,19E+07	2,92E-19	1,80E-07
328	4	0,182	13	17	3	0,999	24	1,30E-17	5,90E-19	1,28E+07	2,72E-19	1,80E-07
329	4	0,182	14	17	3	0,999	24	1,30E-17	5,90E-19	1,28E+07	2,72E-19	1,80E-07
330	4	0,182	15	17	3	0,999	24	1,30E-17	6,00E-19	1,23E+07	2,82E-19	1,80E-07
331	4	0,182	16	17	3	0,999	24	1,30E-17	5,70E-19	1,39E+07	2,51E-19	1,80E-07
332	4	0,182	17	17	3	0,999	24	1,30E-17	5,90E-19	1,28E+07	2,72E-19	1,80E-07
333	4	0,132	2	17	2	1	4	2,00E-17	8,30E-19	1,59E+07	3,38E-19	2,78E-07
334	4	0,132	3	17	2	1	7	2,00E-17	8,80E-19	1,37E+07	3,90E-19	2,77E-07
335	4	0,132	4	17	2	1	9	2,00E-17	8,90E-19	1,34E+07	4,00E-19	2,77E-07
336	4	0,132	5	17	3	1	10	2,00E-17	9,00E-19	1,30E+07	4,10E-19	2,77E-07
337	4	0,132	6	17	3	1	10	2,00E-17	9,00E-19	1,30E+07	4,10E-19	2,77E-07
338	4	0,132	7	17	3	1	11	2,00E-17	9,20E-19	1,24E+07	4,31E-19	2,77E-07
339	4	0,132	8	17	3	1	11	2,10E-17	9,10E-19	1,42E+07	3,95E-19	2,92E-07
340	4	0,132	9	17	3	1	11	2,00E-17	9,20E-19	1,24E+07	4,31E-19	2,77E-07
341	4	0,132	10	17	3	1	11	2,10E-17	9,00E-19	1,46E+07	3,85E-19	2,92E-07
342	4	0,132	11	17	3	1	11	2,00E-17	9,10E-19	1,27E+07	4,21E-19	2,77E-07
343	4	0,132	12	17	3	1	11	2,00E-17	9,20E-19	1,24E+07	4,31E-19	2,77E-07
344	4	0,132	13	17	3	1	11	2,10E-17	9,20E-19	1,39E+07	4,05E-19	2,91E-07
345	4	0,132	14	17	3	1	11	2,10E-17	9,20E-19	1,39E+07	4,05E-19	2,91E-07
346	4	0,132	15	17	3	1	11	2,10E-17	9,20E-19	1,39E+07	4,05E-19	2,91E-07
347	4	0,132	16	17	3	1	11	2,10E-17	9,10E-19	1,42E+07	3,95E-19	2,92E-07
348	4	0,132	17	17	3	1	11	2,10E-17	9,10E-19	1,42E+07	3,95E-19	2,92E-07

Tableau 2 (Classe 8 max)

No	n	fp	ete	ete_0	kc	Π_{1n}	Volume piege	k_g à 1 bar	k_g à 40 bar	b_k	k_∞	D_M
28	8	0,484	2	10	1	0,528	47	7,90E-20	4,10E-21	9,62E+06	2,18E-21	1,09E-09
29	8	0,484	3	10	2	0,404	58	6,20E-20	4,30E-21	5,73E+06	2,82E-21	8,37E-10
37	8	0,312	2	10	2	1	48	9,90E-19	5,50E-20	8,44E+06	3,10E-20	1,36E-08
38	8	0,312	3	10	2	0,996	52	1,10E-18	6,00E-20	8,74E+06	3,33E-20	1,51E-08
39	8	0,312	4	10	2	0,845	61	8,90E-19	4,40E-20	1,06E+07	2,23E-20	1,23E-08
40	8	0,312	5	10	2	0,509	66	3,60E-19	2,90E-20	4,52E+06	2,05E-20	4,80E-09
46	8	0,14	2	10	2	1	22	3,10E-17	1,60E-18	9,73E+06	8,46E-19	4,27E-07

47	8	0,14	3	10	2	1	27	3,60E-17	2,00E-18	8,44E+06	1,13E-18	4,93E-07
48	8	0,14	4	10	2	1	32	4,30E-17	2,40E-18	8,37E+06	1,36E-18	5,89E-07
49	8	0,14	5	10	2	1	36	5,00E-17	3,30E-18	6,22E+06	2,10E-18	6,78E-07
50	8	0,14	6	10	2	1	39	6,00E-17	4,30E-18	5,43E+06	2,87E-18	8,08E-07
51	8	0,14	7	10	3	1	41	6,80E-17	6,00E-18	3,94E+06	4,41E-18	9,00E-07
52	8	0,14	8	10	3	1	42	7,80E-17	6,70E-18	4,10E+06	4,87E-18	1,03E-06
53	8	0,14	9	10	3	1	42	8,30E-17	8,80E-18	3,01E+06	6,90E-18	1,08E-06
85	7	0,484	2	11	1	0,405	37	1,00E-19	4,50E-21	1,30E+07	2,05E-21	1,39E-09
95	7	0,311	2	11	2	0,963	41	1,50E-18	7,00E-20	1,20E+07	3,33E-20	2,08E-08
96	7	0,311	3	11	2	0,891	47	1,00E-18	6,30E-20	6,73E+06	3,90E-20	1,36E-08
97	7	0,311	4	11	2	0,797	52	1,50E-18	6,60E-20	1,37E+07	2,92E-20	2,08E-08
98	7	0,311	5	11	2	0,533	60	9,60E-19	5,30E-20	8,54E+06	2,97E-20	1,32E-08
105	7	0,139	2	11	2	1	17	2,80E-17	1,30E-18	1,22E+07	6,15E-19	3,87E-07
106	7	0,139	3	11	2	1	22	3,20E-17	1,60E-18	1,04E+07	8,21E-19	4,41E-07
107	7	0,139	4	11	2	1	27	3,50E-17	1,90E-18	8,82E+06	1,05E-18	4,80E-07
108	7	0,139	5	11	2	1	31	4,00E-17	2,30E-18	7,92E+06	1,33E-18	5,47E-07
109	7	0,139	6	11	2	1	34	4,50E-17	2,80E-18	6,88E+06	1,72E-18	6,12E-07
110	7	0,139	7	11	3	1	36	5,10E-17	3,70E-18	5,33E+06	2,49E-18	6,86E-07
111	7	0,139	8	11	3	1	37	5,40E-17	4,10E-18	4,95E+06	2,82E-18	7,24E-07
112	7	0,139	9	11	3	1	37	5,60E-17	4,60E-18	4,39E+06	3,28E-18	7,46E-07
159	6	0,31	2	12	2	0,936	31	2,30E-18	8,30E-20	2,37E+07	2,62E-20	3,22E-08
160	6	0,31	3	12	2	0,664	41	1,30E-18	6,60E-20	1,01E+07	3,44E-20	1,79E-08
161	6	0,31	4	12	2	0,569	47	1,40E-18	6,80E-20	1,10E+07	3,38E-20	1,93E-08
162	6	0,31	5	12	2	0,427	52	9,50E-19	5,10E-20	9,01E+06	2,79E-20	1,30E-08
170	6	0,138	2	12	2	1	12	2,50E-17	1,10E-18	1,37E+07	4,87E-19	3,47E-07
171	6	0,138	3	12	2	1	17	2,70E-17	1,30E-18	1,12E+07	6,41E-19	3,73E-07
172	6	0,138	4	12	2	1	22	2,90E-17	1,60E-18	8,55E+06	8,97E-19	3,98E-07
173	6	0,138	5	12	2	1	26	3,20E-17	1,80E-18	8,25E+06	1,03E-18	4,38E-07
174	6	0,138	6	12	3	1	29	3,50E-17	2,10E-18	7,33E+06	1,26E-18	4,77E-07
175	6	0,138	7	12	3	1	31	3,60E-17	2,30E-18	6,57E+06	1,44E-18	4,89E-07
176	6	0,138	8	12	3	1	31	3,90E-17	2,50E-18	6,54E+06	1,56E-18	5,30E-07
177	6	0,138	9	12	3	1	31	3,80E-17	2,70E-18	5,51E+06	1,79E-18	5,12E-07

F.3. Scénarios représentatifs des transferts de gaz au sein des argilites.

Les tableaux suivants montrent l'effet de la saturation sur les paramètres de transport. b_k et k_∞ sont estimés selon les équations en annexe F-2. La saturation affecte chaque classe l'une après l'autre. A la classe 0, tout le réseau est rempli d'eau. A la classe 1, les pores de classe 1 sont remplis de gaz. A la classe 2, les pores de classe 1 et 2 sont remplis de gaz et ainsi de suite.

- Scénario 44

A partir de la classe :	kg (1 atm) (m^2)	kg (2 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (40 atm) (m^2)	kl (m^2)	b_k (Pa)	k_∞
0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,97E-19		
1	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,93E-20		
2	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,06E-20		
3	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,46E-21		
4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		
5	7,03E-19	5,11E-19	2,37E-19	1,17E-19	4,87E-20	0,00E+00	5,74E+06	3,19E-20
6	3,51E-18	2,35E-18	1,17E-18	6,54E-19	2,24E-19	0,00E+00	6,59E+06	1,40E-19
7	5,93E-18	3,03E-18	1,28E-18	1,01E-18	5,69E-19	0,00E+00	3,48E+06	4,32E-19

- Scénario 126

A partir de la classe :	kg (1 atm) (m^2)	kg (2 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (40 atm) (m^2)	kl (m^2)	b_k (Pa)	k_∞
0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,73E-19		0,00E+00
1	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,85E-20		0,00E+00
2	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,25E-21		0,00E+00
3	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,05E-21		0,00E+00
4	7,20E-19	2,39E-19	1,45E-19	9,93E-20	5,23E-20	0,00E+00	5,32E+06	3,52E-20
5	4,75E-18	2,83E-18	1,72E-18	8,09E-19	4,42E-19	0,00E+00	3,64E+06	3,32E-19
6	8,25E-18	4,26E-18	1,85E-18	1,15E-18	6,03E-19	0,00E+00	5,26E+06	4,07E-19

- Scénario 127

A partir de la classe :	kg (1 atm) (m^2)	kg (2 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (40 atm) (m^2)	kl (m^2)	b_k (Pa)	k_∞
0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,54E-19		0,00E+00
1	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,10E-20		0,00E+00
2	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,89E-21		0,00E+00
3	1,49E-21	5,56E-22	4,94E-22	1,47E-22	9,55E-23	1,28E-21	6,54E+06	5,97E-23
4	7,58E-19	2,63E-19	2,71E-19	1,42E-19	7,88E-20	0,00E+00	3,10E+06	6,14E-20
5	7,32E-18	2,46E-18	2,10E-18	1,06E-18	4,44E-19	0,00E+00	7,19E+06	2,68E-19
6	8,95E-18	4,41E-18	2,34E-18	1,65E-18	7,25E-19	0,00E+00	4,48E+06	5,14E-19

- Scénario 128

A partir de la classe :	kg (1 atm) (m^2)	kg (2 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (40 atm) (m^2)	kl (m^2)	b_k (Pa)	k_∞
0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,44E-19		0,00E+00
1	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,67E-21		0,00E+00
2	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,94E-21		0,00E+00
3	1,54E-20	9,50E-21	3,85E-21	2,47E-21	2,19E-21	7,09E-22	2,00E+06	1,85E-21
4	1,61E-18	8,01E-19	3,18E-19	2,31E-19	1,75E-19	0,00E+00	2,91E+06	1,38E-19
5	7,40E-18	4,64E-18	2,34E-18	9,06E-19	7,00E-19	0,00E+00	3,55E+06	5,28E-19
6	9,23E-18	5,04E-18	2,46E-18	1,37E-18	7,78E-19	0,00E+00	4,22E+06	5,61E-19

- Scénario 129

A partir de la classe :	kg (1 atm) (m^2)	kg (2 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (40 atm) (m^2)	kl (m^2)	b_k (Pa)	k_∞
0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,88E-19		0,00E+00
1	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,25E-21		0,00E+00
2	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,33E-21		0,00E+00
3	4,74E-20	2,10E-20	9,77E-21	8,75E-21	3,82E-21	1,02E-21	4,52E+06	2,70E-21
4	1,00E-18	8,09E-19	3,74E-19	2,05E-19	1,29E-19	0,00E+00	2,29E+06	1,07E-19
5	6,41E-18	5,17E-18	2,16E-18	1,50E-18	7,96E-19	0,00E+00	2,41E+06	6,52E-19
6	8,65E-18	5,74E-18	2,37E-18	1,61E-18	7,29E-19	0,00E+00	4,22E+06	5,26E-19

- Scénario 130

A partir de la classe :	kg (1 atm) (m^2)	kg (2 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (40 atm) (m^2)	kl (m^2)	b_k (Pa)	k_∞
0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,90E-19	#DIV/0!	0,00E+00
1	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,01E-20	#DIV/0!	0,00E+00
2	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,67E-21	#DIV/0!	0,00E+00
3	4,90E-20	3,17E-20	1,79E-20	1,17E-20	9,12E-21	2,05E-21	1,38E+06	8,10E-21
4	1,30E-18	7,58E-19	3,05E-19	2,59E-19	2,09E-19	0,00E+00	1,69E+06	1,81E-19
5	7,97E-18	4,15E-18	2,18E-18	1,28E-18	8,39E-19	0,00E+00	3,04E+06	6,56E-19
6	9,15E-18	6,52E-18	3,12E-18	1,51E-18	7,65E-19	0,00E+00	4,27E+06	5,50E-19

- Scénario 131

A partir de la classe :	kg (1 atm) (m^2)	kg (2 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (40 atm) (m^2)	kl (m^2)	b_k (Pa)	k_∞
0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,06E-19		0,00E+00
1	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,40E-21		0,00E+00
2	6,34E-23	4,38E-23	1,88E-23	1,43E-23	8,87E-24	7,56E-21	2,04E+06	7,47E-24
3	4,81E-20	2,51E-20	1,85E-20	8,19E-21	6,20E-21	2,12E-21	2,29E+06	5,13E-21
4	1,05E-18	6,02E-19	4,55E-19	2,20E-19	2,15E-19	0,00E+00	1,21E+06	1,94E-19
5	7,83E-18	3,68E-18	2,12E-18	1,18E-18	5,83E-19	0,00E+00	5,11E+06	3,97E-19
6	1,14E-17	5,84E-18	2,83E-18	1,89E-18	8,83E-19	0,00E+00	4,80E+06	6,13E-19

- Scénario 132

A partir de la classe :	kg (1 atm) (m^2)	kg (2 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (40 atm) (m^2)	kl (m^2)	b_k (Pa)	k_∞
0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,98E-19		0,00E+00
1	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,14E-20		0,00E+00
2	1,67E-22	1,07E-22	5,13E-23	3,91E-23	2,79E-23	1,10E-20	1,60E+06	2,43E-23
3	5,85E-20	2,29E-20	1,66E-20	1,26E-20	7,60E-21	1,73E-21	2,26E+06	6,29E-21
4	1,02E-18	8,02E-19	4,63E-19	1,82E-19	1,10E-19	0,00E+00	2,94E+06	8,67E-20
5	6,59E-18	3,90E-18	2,25E-18	1,34E-18	8,41E-19	0,00E+00	2,32E+06	6,94E-19
6	1,14E-17	5,45E-18	2,70E-18	1,46E-18	8,23E-19	0,00E+00	5,37E+06	5,52E-19

- Scénario 134

A partir de la classe :	kg (1 atm) (m^2)	kg (2 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (40 atm) (m^2)	kl (m^2)	b_k (Pa)	k_∞
0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,97E-19		0,00E+00
1	7,58E-25	4,53E-25	2,60E-25	1,77E-25	1,24E-25	9,84E-21	1,65E+06	1,08E-25
2	2,77E-22	1,66E-22	7,84E-23	6,27E-23	4,24E-23	8,56E-21	1,81E+06	3,64E-23
3	5,64E-20	3,22E-20	1,37E-20	8,68E-21	6,63E-21	1,58E-21	2,60E+06	5,35E-21
4	1,78E-18	7,68E-19	3,26E-19	1,90E-19	2,50E-19	0,00E+00	2,03E+06	2,11E-19
5	9,56E-18	3,51E-18	1,60E-18	1,32E-18	7,58E-19	0,00E+00	4,63E+06	5,32E-19
6	9,88E-18	6,67E-18	2,63E-18	1,92E-18	9,01E-19	0,00E+00	3,75E+06	6,71E-19

- Scénario 14

A partir de la classe :	kg (1 atm) (m^2)	kg (2 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (40 atm) (m^2)	kl (m^2)	b_k (Pa)	k_∞
0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,14E-20		0,00E+00
1	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,17E-20		0,00E+00
2	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,17E-20		0,00E+00
3	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,59E-21		0,00E+00
4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00
5	5,02E-19	3,00E-19	1,10E-19	7,60E-20	2,80E-20	0,00E+00	8,38E+06	1,58E-20
6	9,72E-19	4,81E-19	1,99E-19	1,18E-19	4,16E-20	0,00E+00	1,47E+07	1,77E-20
7	1,21E-18	5,23E-19	2,52E-19	1,34E-19	4,31E-20	0,00E+00	2,48E+07	1,32E-20

- Scénario 15

A partir de la classe :	kg (1 atm) (m^2)	kg (2 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (40 atm) (m^2)	kl (m^2)	b_k (Pa)	k_∞
0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,45E-20		0,00E+00
1	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,99E-20		0,00E+00
2	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,16E-21		0,00E+00
3	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00
4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00
5	2,42E-19	1,29E-19	5,40E-20	3,07E-20	1,36E-20	0,00E+00	8,26E+06	7,74E-21
6	7,97E-19	4,60E-19	1,63E-19	1,00E-19	3,95E-20	0,00E+00	1,06E+07	2,01E-20
7	9,61E-19	4,73E-19	1,96E-19	1,21E-19	5,15E-20	0,00E+00	9,04E+06	2,82E-20

- Scénario 29

A partir de la classe :	kg (1 atm) (m^2)	kg (2 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (40 atm) (m^2)	kl (m^2)	b_k (Pa)	k_∞
0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,64E-20		0,00E+00
1	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,63E-20		0,00E+00
2	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,99E-21		0,00E+00
3	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,01E-23		0,00E+00
4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00
5	5,07E-19	2,62E-19	1,37E-19	5,53E-20	3,98E-20	0,00E+00	4,70E+06	2,78E-20
6	1,96E-18	7,65E-19	3,57E-19	1,95E-19	9,45E-20	0,00E+00	1,12E+07	4,67E-20
7	1,72E-18	9,68E-19	5,26E-19	3,11E-19	1,28E-19	0,00E+00	5,11E+06	8,72E-20

- Scénario 37

A partir de la classe :	kg (1 atm) (m^2)	kg (2 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (40 atm) (m^2)	kl (m^2)	b_k (Pa)	k_∞
0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,30E-20		0,00E+00
1	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,54E-20		0,00E+00
2	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,52E-20		0,00E+00
3	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,03E-20		0,00E+00
4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,77E-22		0,00E+00
5	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00
6	3,73E-19	1,66E-19	1,02E-19	5,27E-20	1,44E-20	0,00E+00	1,93E+07	5,21E-21
7	1,14E-18	5,80E-19	2,39E-19	1,21E-19	4,95E-20	0,00E+00	1,42E+07	2,15E-20

- Scénario 38

A partir de la classe :	kg (1 atm) (m^2)	kg (2 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (40 atm) (m^2)	kl (m^2)	b_k (Pa)	k_∞
0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,72E-20		0,00E+00
1	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,46E-20		0,00E+00
2	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,54E-20		0,00E+00
3	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,29E-21		0,00E+00
4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00
5	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00
6	3,07E-19	1,51E-19	8,56E-20	5,04E-20	1,85E-20	0,00E+00	7,28E+06	1,11E-20
7	6,44E-19	3,50E-19	1,36E-19	9,65E-20	4,53E-20	0,00E+00	5,60E+06	2,99E-20

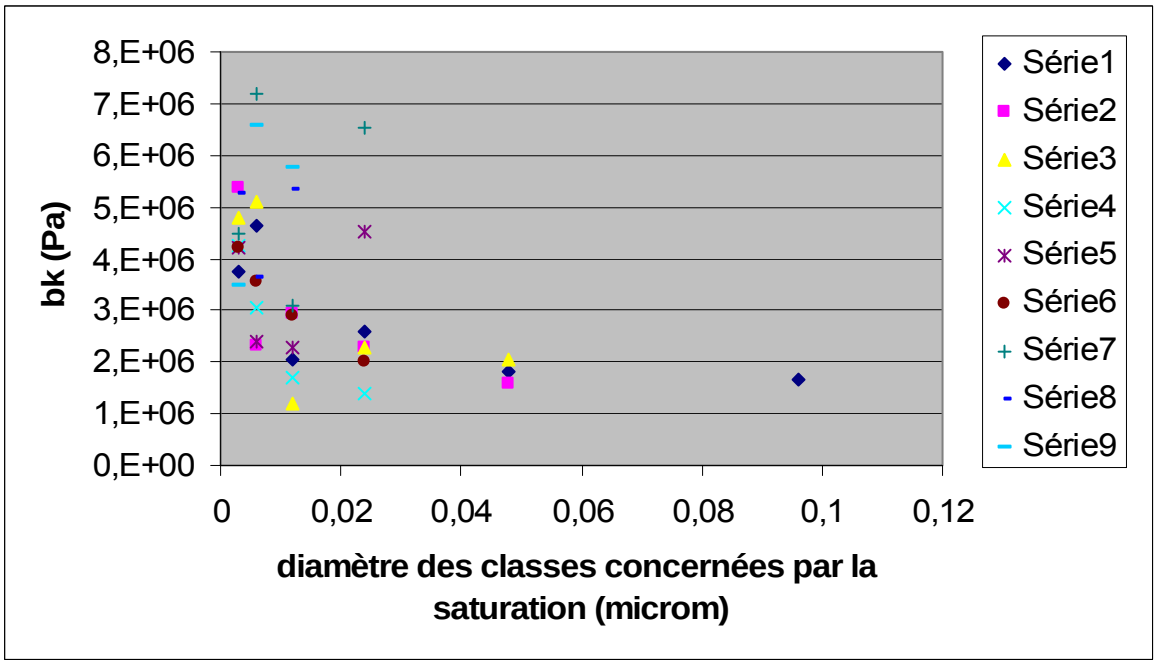
- Scénario 95

A partir de la classe :	kg (1 atm) (m^2)	kg (2 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (40 atm) (m^2)	kl (m^2)	b_k (Pa)	k_∞
0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,83E-20		0,00E+00
1	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,01E-20		0,00E+00
2	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,82E-20		0,00E+00
3	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,24E-21		0,00E+00
4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00
5	6,71E-19	3,23E-19	1,47E-19	8,13E-20	3,20E-20	0,00E+00	1,15E+07	1,56E-20
6	1,19E-18	6,39E-19	2,77E-19	1,46E-19	5,86E-20	0,00E+00	1,07E+07	2,96E-20
7	1,47E-18	6,70E-19	2,98E-19	1,65E-19	6,97E-20	0,00E+00	1,16E+07	3,38E-20

- Scénario 96

A partir de la classe :	kg (1 atm) (m^2)	kg (2 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (5 atm) (m^2)	kg (40 atm) (m^2)	kl (m^2)	b_k (Pa)	k_∞
0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,64E-20		0,00E+00
1	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,60E-20		0,00E+00
2	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,22E-20		0,00E+00
3	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,92E-22		0,00E+00
4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00
5	3,61E-19	2,28E-19	7,87E-20	4,00E-20	2,03E-20	0,00E+00	8,25E+06	1,16E-20
6	9,28E-19	5,32E-19	2,43E-19	1,35E-19	5,48E-20	0,00E+00	7,55E+06	3,24E-20
7	1,04E-18	6,77E-19	2,87E-19	1,48E-19	6,29E-20	0,00E+00	7,23E+06	3,78E-20

- Evolution du facteur b_k :

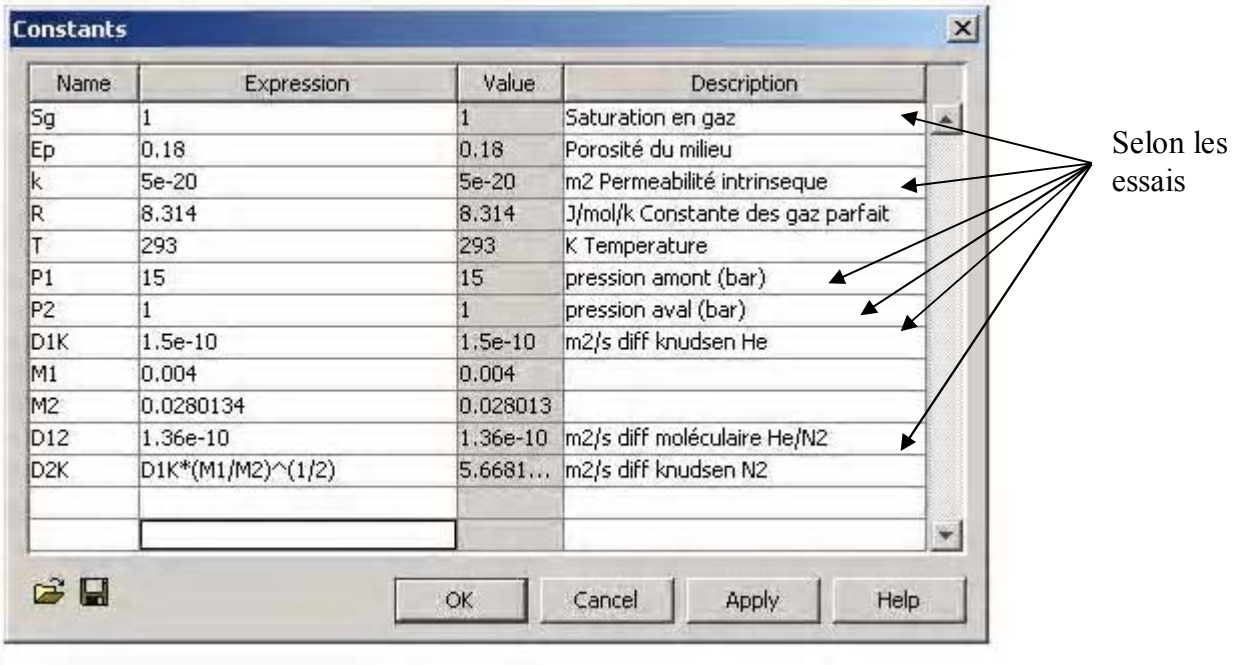


G Utilisation de COMSOL Multiphysics

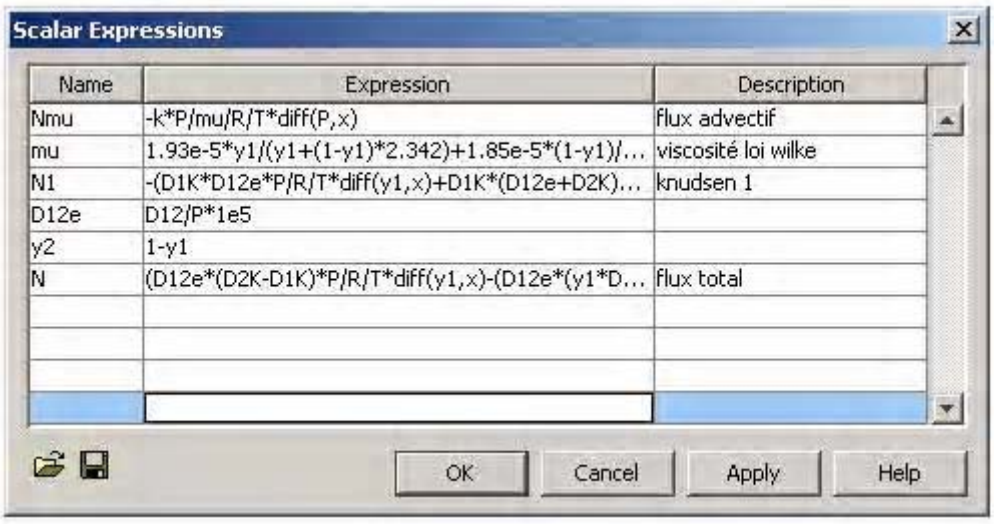
G.1. Intégration du DGM sous COMSOL

La géométrie utilisée est une géométrie simplifiée en 1D puisque nos transferts sont purement unidirectionnels. La taille de notre géométrie est d'une longueur de 0.01 m approximativement, elle change selon l'échantillon. La région amont se trouve à gauche avec une pression P_1 et une fraction molaire d'hydrogène/hélium de x_1= 1. A droite se trouve la région aval ayant pour pression P_2 (P_2<P_1) et une fraction molaire d'hydrogène nulle x_1= 0. Au niveau des conditions aux limites, ce sont des conditions de Dirichlet pour les pressions et la fraction molaire en hélium/hydrogène. Les pressions amont et aval dépendent de l'essai. La fraction molaire x_1 vaut 0 en aval, et 1 en amont.

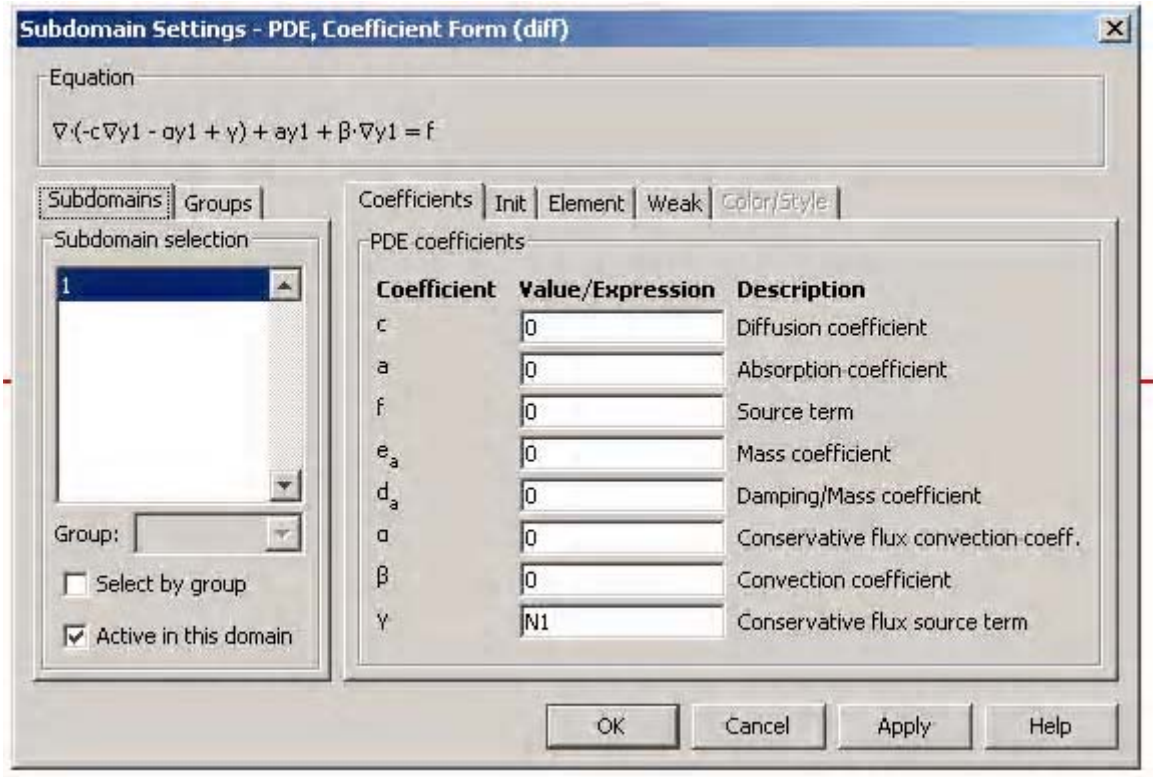
Les constantes utilisées dans le modèle sont définies sous COMSOL dans l'onglet « constants »:



Les expressions du flux d'hélium/hydrogène, de la viscosité et du flux total sont directement rentrées dans le tableau « scalar expressions » :



Pour rentrer les deux équations d'état du système, il suffit de rentrer deux PDE (Partial Differential Equations), avec un seul terme : soit N pour exprimer le bilan de masse des deux gaz, ou N1 ou exprimer le bilan de masse de l'hélium/hydrogène. Un exemple ici avec N1:

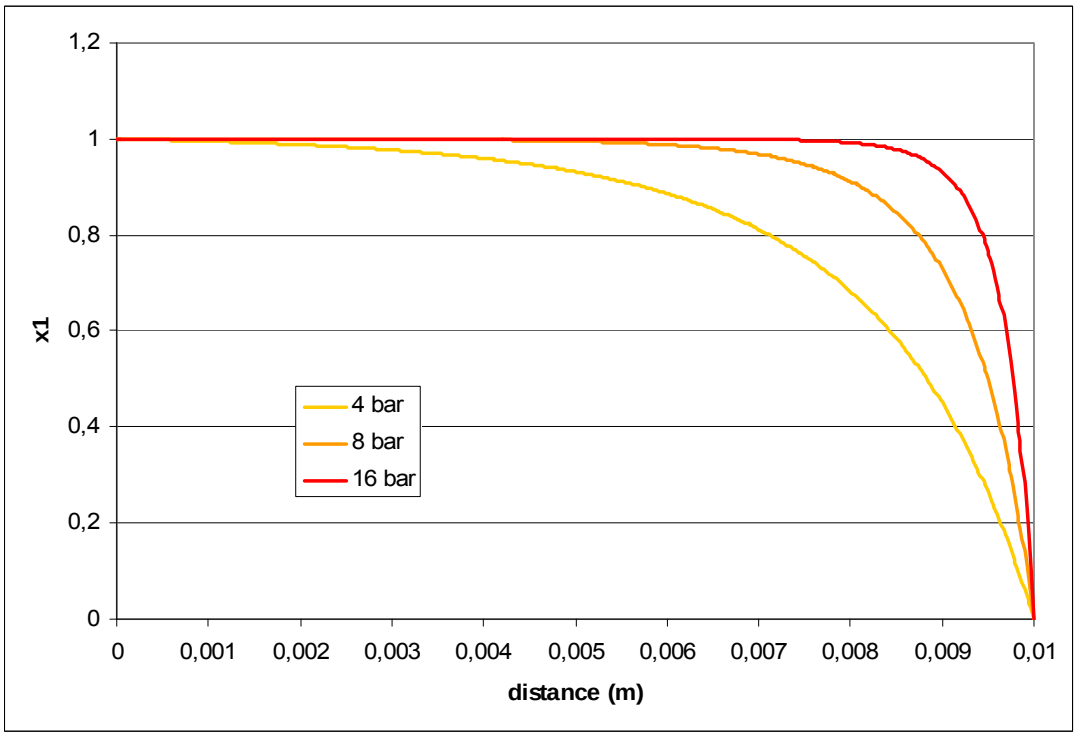


G.2. Gradient de pression au sein de l'échantillon

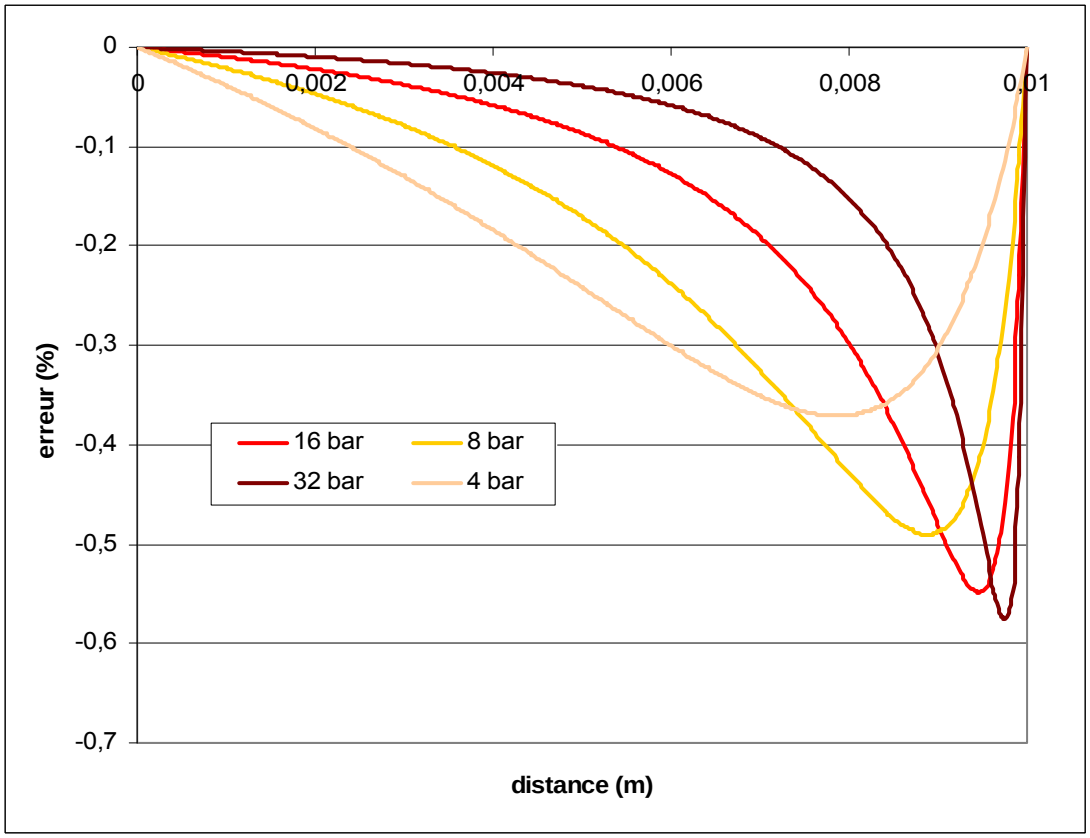
Afin de vérifier si le flux d'hélium estimé par le DGM pourrait décrire une droite de Klinkenberg aux gradients de pression les plus forts, le DGM a été comparé à un modèle simple. Les paramètres du DGM ici sont $k_\infty = 5\ 10^{-20}$ m^2, $D_{1M}^e = 5\ 10^{-8}$ m^2/s, $D_{12}^e = 5\ 10^{-8}$ m^2/s. Ce modèle est comparé à un modèle de transfert d'hélium qui ne prend en compte que la loi de Darcy modifiée par l'effet Klinkenberg avec :

$$b_k = \frac{\mu_1}{k_\infty} D_{1,M}^{\ e}$$

Le profil est en 1D, l'épaisseur est de 1 cm. La pression aval est fixée à 1 bar et la pression amont est fixé à des valeurs de plus en plus grandes. On peut tout d'abord remarquer que dans le cas du DGM le profil de teneur en hélium se déforme bien comme prévu avec le gradient de pression de plus en plus fort:



Les profils de pression selon la distance amont/aval sont comparés entre les deux modèles. La différence entre les deux pressions estimées par les modèles est représentée ici :



Plus la pression amont augmente et plus la différence diminue dans la région où x_1 est proche de 1. Cette différence diminue à plus 0,1%, il donc plausible que les gradients de pression soient équivalents entre le DGM et un modèle classique de Klinkenberg. La comparaison peut être donc faite en section VIII.1.c.

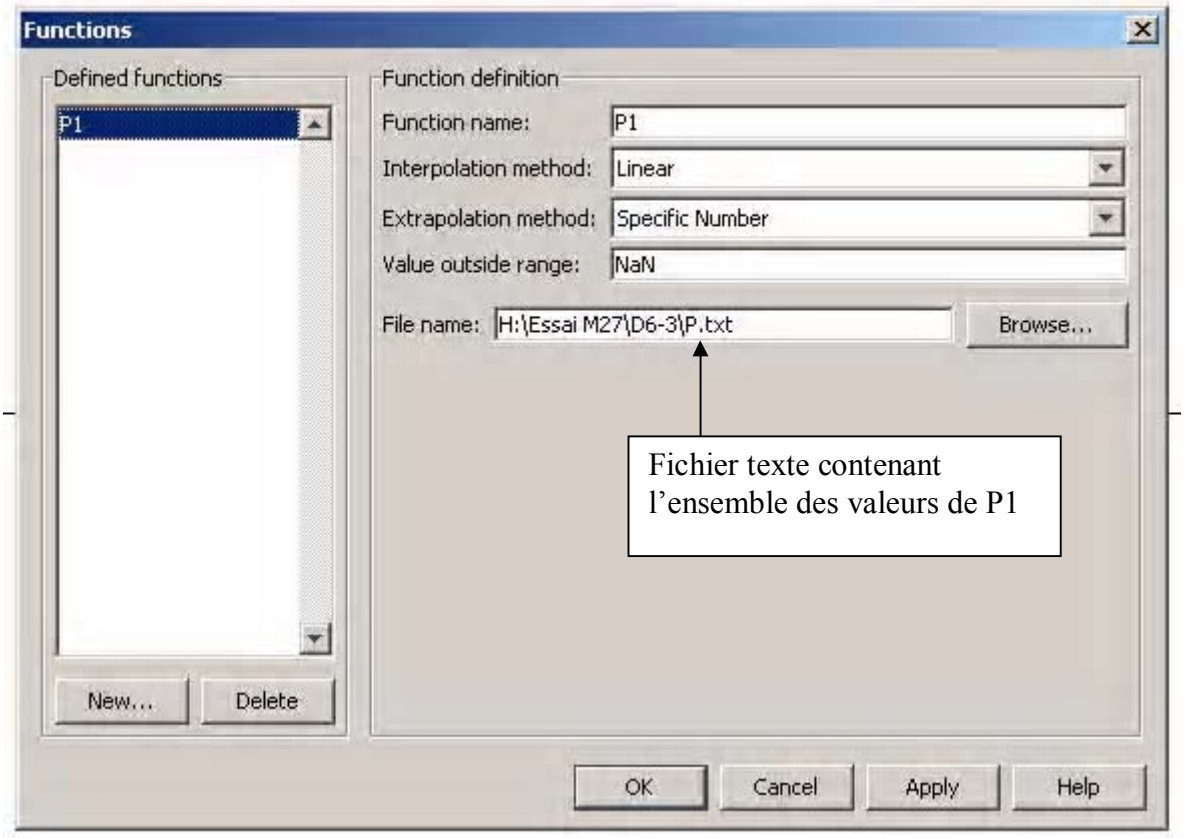
G.3. Régime Transitoire sous COMSOL

Le choix des constantes S_g, $D_{1,2}{}^e$, $D_{1,M}{}^e$, et k^*k_{rg} est fait lors du traitement des données obtenues sur les différents essais.

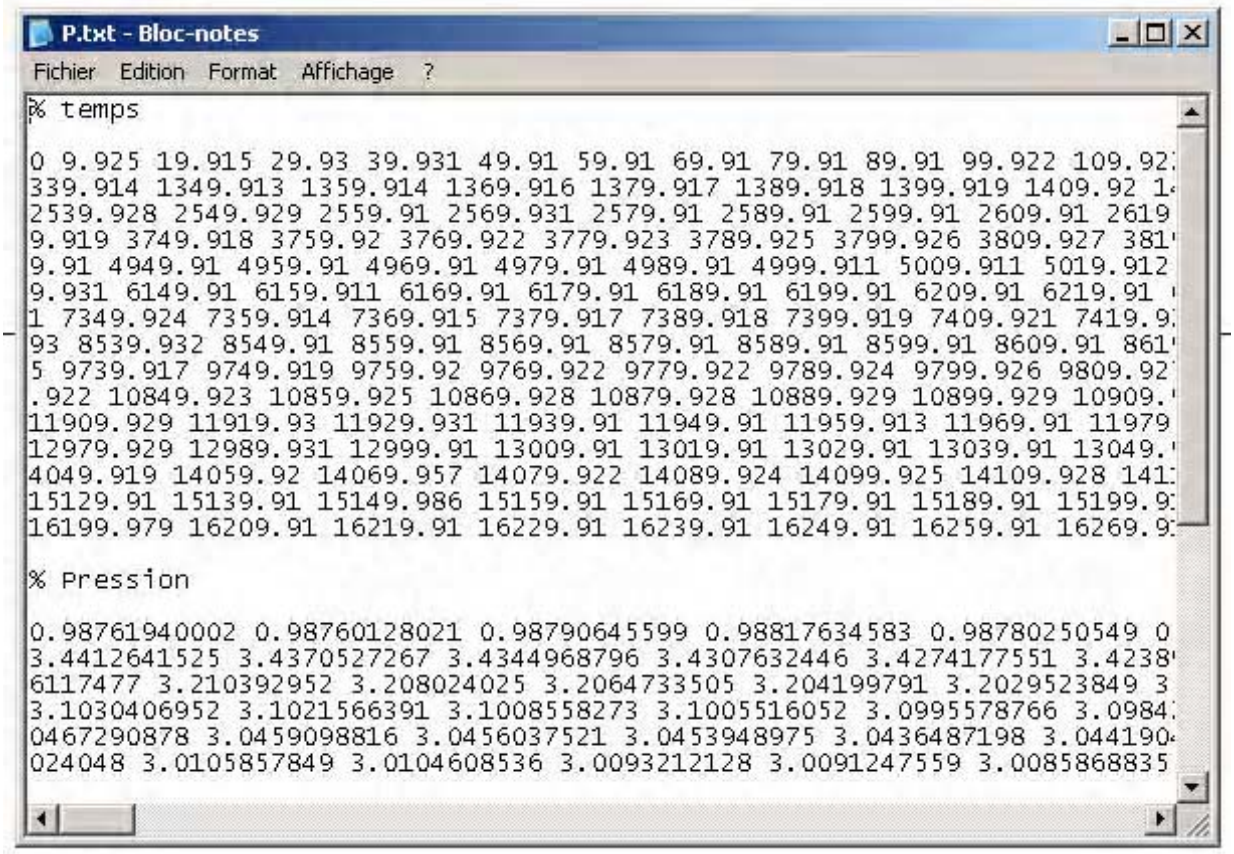
Les équations (94) et (96) sont rentrées sous forme matricielle dans COMSOL en utilisant l'option « system equations »:

$$\begin{bmatrix} \frac{S_g \cdot \varepsilon}{RT} & 0 \\ \frac{S_g \cdot \varepsilon}{RT} x_1 & \frac{S_g \cdot \varepsilon}{RT} P \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \frac{\partial (P)}{\partial t} \\ \frac{\partial (x_1)}{\partial t} \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} \nabla (N^T) \\ \nabla (N_1^T) \end{bmatrix}$$

Pour rentrer les valeurs de pression amont qui varient avec le temps. Il suffit de remplacer P1 par P1(t) et d'entrer P1 dans l'onglet « functions » :



Le fichier txt contenant les valeurs de pression à différents moments de l'essai est du type :



H Paramètres de diffusion/perméation dans les argilites - Compléments

H.1. Détails des expériences de diffusion/perméation d'hélium à travers des argilites proches de la saturation

Les échantillons saturés (100% HR) sont en **gras**.

Nom de l'échantillon	Début-Fin essai	P Azote (bar)	P Hélium (bar)	Remarques
Atri4	27/06/2007	1,5 -> 3,5	2 -> 40	
Atri5	27/06/2007	1,5 -> 3,5	2 -> 40	
A1-2	25/07/2007			Problème avec le spectromètre de masse
A2-2	25/07/2007			Fissuré
A2-1	26/07/2007 - 27/07/2007	2	2 -> 26	Ech. Découpé en 2 en fin de manip
A5-1	03/09/2007			Fissuré / problème de joint
A3-1	04/09/2007 - 06/09/2007	2,8	2 -> 32	Echantillon imperméable
A1-1	10/09/2007	2,3	2,5 -> 11	
A6-1	03/10/2007			Fissuré
A5-3	03/10/2007 - 04/10/2007	2,4	3 -> 15	
A6-3	09/10/2007 - 12/10/2007	2,5	2,7 -> 45	
A5-1	17/10/2007 - 18/10/2007	2,4	2,3 -> 14,5	Problème avec le spectromètre de masse
B5-1	13/11/2007 - 15/11/2007	2,5	2,5 -> 14,5	Mal fonction ordinateur / échantillon cassé en fin d'essai
B1-2	20/12/2007			Echantillon cassé
B11-2	17/01/2008	1,52	1,5 -> 15,78	
B7-1	21/01/2008	2,5	2,5 -> 38,2	Augmentation lente sans stabilisation
A4-3	08/02/2008	2 -> 8	2 -> 30	H2 Vs He
B14-1	22/02/2008 - 26/02/2008	3	3 -> 35	Changement du régime de transfert pendant l'essai (percée au 4ème jour)
Binf3	27/02/2008	2,5	3 -> 15	Essai Hydrogène
B12-2	4/03/2008 7/03/2008	2,5	3 -> 14	Echantillon imperméable
B12-1	11/03/2008	2,3	4 -> 12	Changement du régime de transfert pendant l'essai
A4-3	12/03/2008	2,3	2,3 -> 17	
B9-1	17/03/2008	3,5	2,5 -> 33	
B8-2	20/03/2008	2,5	2,5 -> 22	Echantillon imperméable, percée au deuxième jour
Binf2	28/03/2008	3	3	Débit trop important d'hélium mais pourtant pas de fissuration

B11-1	31/03/2008	3	3	Débit trop important d'hélium mais pourtant pas de fissuration
A4-3	01/04/2008	2,4	3,4 -> 17	
C6-1	03/04/2008	2,5	4 -> 17	
C1-3	07/04/2008 - 08/04/2008	2,2	4 -> 18	
C5-2	14/04/2008	2,3	5 -> 20	En fin d'essai changement du régime de transfert
C5-1	18/04/2008	1	70	Essai de perméation à l'eau
C9-2	24/04/2008	2,3	6 -> 12	Augmentation lente sans stabilisation
C12-1	28/04/2008	2 -> 7	3 -> 15	
C1-3	30/04/2008	2 -> 6	2,5 -> 30	
A5-1	06/05/2008	1,2	1 -> 50	
C7-2	14/05/2008	2,6	2,6 -> 10	
A4-3	18/05/2008	1	70	Essai de perméation à l'eau
C8-4	20/05/2008	2,6	2,6 -> 53	
C12-2	21/05/2008	2,4 -> 6,5	3 -> 11	
C13-1	22/05/2008	2,5	2,5-> 13,5	Echantillons cassé en fin d'essai
D6-3	03/06/2008	2,5	3-> 9,8	
C10-2	04/06/2008	2,5	4	Débit trop important d'hélium mais pourtant pas de fissuration
D5-2	04/06/2008	2,4	4 -> 13,4	Echantillons cassé en fin d'essai
D4-1	05/06/2008	2,7	3,8-> 37	
C8-4	06/06/2008	2,2	3,5 -> 38	
C12-1	26/06/2008 – 27/06/2008	3 - 8	3 -> 18	Essai Hydrogène

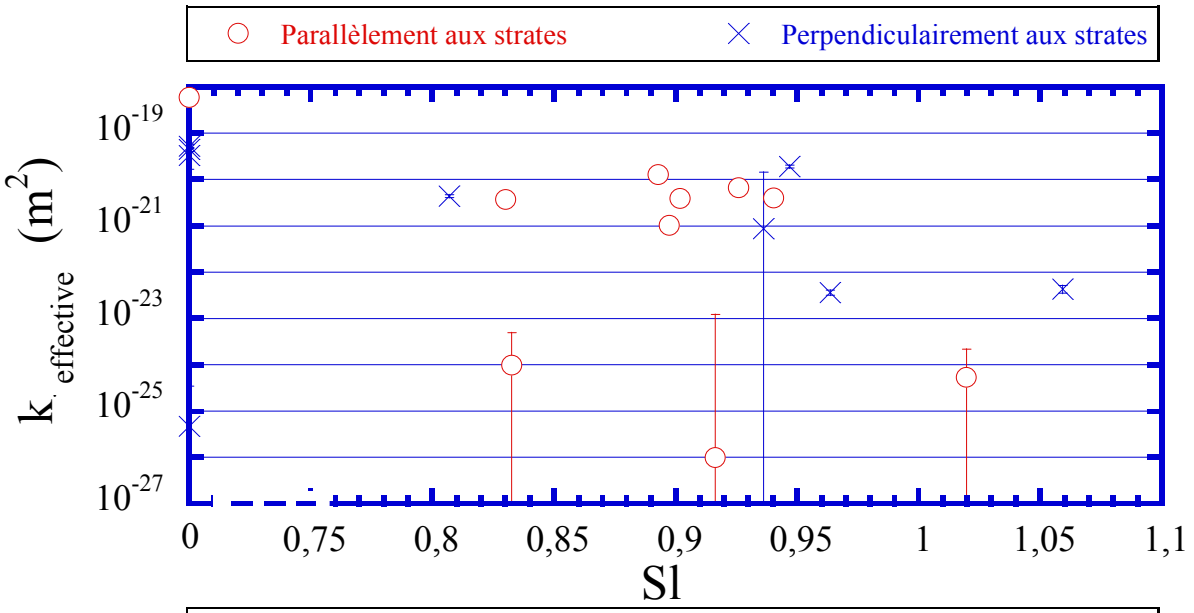
H.2. Détails des paramètres de transfert d'hélium à travers des argilites proches de la saturation

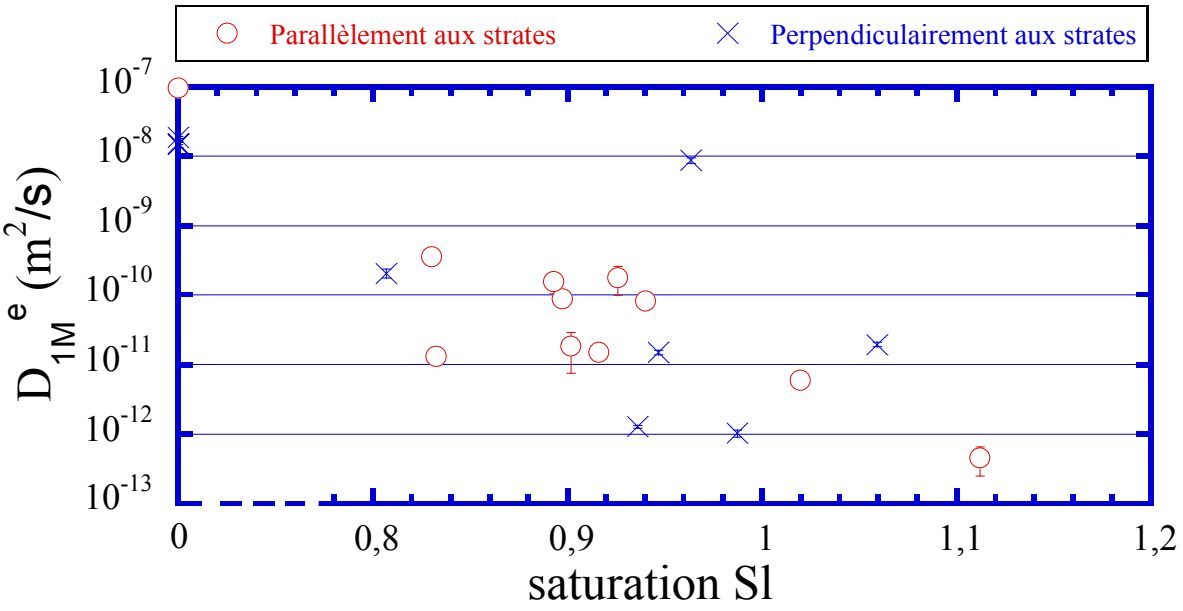
	Date	D_{1M}^{e} (m^2/s)	+/- (%)	k (m^2)	+/- (%)	b_k (Pa)	+/- (%)	D_{12}^{e} (m^2/s)	$k_{25\ bar}$ (m^2/s)	Nbr de paliers	Nbr Klink	Masse avant (g)	Masse apres (g)	Masse sec (g)	S_l (%)	HR (%)	S_g	Err DGM (%)
A1-1	10/09/2007	1,79E-10	44,6	6,63E-21	49,1	5,20E+05	66,4	1,4E-10	7,78E-21	8	5	16,476	16,440	15,323	92,6	97	<0,002	3,1
A2-1	27/07/2007	8,74E-11	8,9	1,02E-21	18,6	1,66E+06	20,6	3,8E-10	1,58E-21	9	4	16,250	16,210	15,143	89,7	97		6,1
A5-1	18/10/2007	8,20E-11	14,2	3,99E-21	11,1	3,97E+05	18,0	1,4E-11	4,52E-21	7	6	18,030	18,020	16,764	94,0	93	0,008	2,7
A5-1	07/05/2008	9,53E-08	5,0	5,89E-19	11,0	3,13E+06	12,1		1,20E-18	8	6	16,893	16,893	16,764	0,8	0		*
A5-3	04/10/2007	1,83E-11	59,0	3,83E-21	10,0	9,24E+04	59,8	9,0E-11	3,95E-21	10	7	16,777	16,766	15,643	90,2	97		2,4
A4-1	03/09/2007	1,50E-11	14,9	9,74E-27	31E04	2,97E+10	31E04	6,4E-10	9,64E-23	6	2	17,186	17,303	16,067	91,6	93		6,8
A6-3	09/10/2007	5,95E-12	0,0	5,37E-25	765,0	2,14E+08	765,0	1,1E-11	3,88E-23	10	3	17,335	17,200	15,965	102,0	100	0,01	19,4
B5-1	13/11/2007	1,44E-10	17,5	8,18E-21	9,8	3,40E+05	20,1	5,7E-11	9,11E-21	10	8	16,805	16,724			97		4,8
B9-1	17/03/2008	1,30E-11	5,8	9,61E-25	1E03	2,61E+08	1E4	4,0E-10	8,46E-23	12	6	16,867	16,885	15,822	83,3	93		11,3
B11-2	17/01/2008	2,89E-10	13,9	9,04E-21	19,6	6,16E+05	24,1	5,1E-11	1,09E-20	11	6	18,297	18,249			93		3,5
B12-1	11/03/2008	1,56E-10	34,0	1,27E-20	16,0	2,38E+05	37,6		1,37E-20	5	4	17,552	17,495	16,355	89,3	97		*
B14-1	26/02/2008	4,49E-13	44,4	3,08E-23	11,4	2,82E+05	45,9		3,37E-23	6	3	18,346	18,043	16,708	111,2	100		21,8
Binf3	27/03/2008	3,50E-11	13,2	3,86E-21	29,4	1,75E+06	32,3		6,11E-21	7	7	18,623	18,602	17,453	83,0	93		*
Atri4	26/06/2008	1,87E-08	3,3	5,19E-20	21,8	6,94E+06	22,0	1,9E-08	1,72E-19	13	8					0		3,5
Atri5	27/06/2008	1,87E-08	3,6	5,19E-20	25,9	6,94E+06	26,1	2,2E-08	1,72E-19	13	8					0		5,6
A4-3	08/02/2008	1,52E-08	4,0	4,46E-20	20,8	8,74E+06	21,2	6,8E-08	1,74E-19	14	8	16,619	17,137	16,647	17,3	0	0,5	2,1
A4-3	01/04/2008	1,48E-08	10,7	3,31E-20	125,0	6,54E+06	125,0	3,1E-08	1,05E-19	8	5	16,681	16,690	16,647	2,9	0	0,6	2,8
A4-3	12/03/2008	1,51E-08	6,0	4,46E-20	71,0	6,54E+06	71,3	2,3E-08	1,42E-19	21	10	16,641	16,691	16,647	1,4	0	0,5	2,8
C1-3	07/04/2008	2,05E-10	15,2	4,41E-21	19,6	8,97E+05	24,8	3,0E-10	5,73E-21	7	5	15,357	15,317	14,407	80,7	97	0,02	3
C5-2	14/04/2008	1,02E-12	11,6	6,87E-24	48,9	2,87E+06	50,2	2,3E-11	1,34E-23	4	4	18,968	18,933	17,563	98,8	97	0,0005	11,1
C6-1	03/04/2008	1,70E-12	24,8	3,62E-23	28,5	9,08E+05	37,8	3,0E-13	4,72E-23	7	4	14,724	14,724			93	0,0019	6,9
C7-2	14/05/2008	8,67E-09	9,3	8,67E-22	39E02	1,93E+08	39E02		5,66E-20	8	8	16,301	16,270	15,120	96,4	97	0,0005	*
C8-4	20/05/2008	1,27E-12	3,9	4,67E-26	16E02	6,36E+08	16E02	6,0E-12	9,93E-24	17	11	18,730	18,730	17,425	93,6	97		3,2
C12-1	28/04/2008	1,47E-08	10,0	7,66E-20	24,8	3,71E+06	26,7	4,6E-08	1,71E-19	9	6	17,195	17,221	17,135	5,3	0	0,8	6,1
C13-1	22/05/2008	1,53E-09	13,0	3,84E-20	20,1	7,70E+05	24,0	1,0E-09	4,83E-20	9	6	16,998	16,998			93		2,4
D6-3	03/06/2008	2,80E-09	18,4	2,92E-20	79,6	1,85E+06	81,7	4,5E-10	4,72E-20	5	4	16,344	16,316			93	0,02	2,4
D5-2	04/06/2008	1,11E-09	10,1	1,88E-20	18,9	1,13E+06	21,4		2,59E-20	7	7	17,178	17,169			97		*
D4-1	05/06/2008	1,49E-11	7,3	4,31E-23	45,4	6,65E+06	46,0	6,6E-11	1,39E-22	8	5	15,676	15,611	14,542	94,7	93	0,003	1,7
C8-4	06/06/2008	1,93E-11	7,7	2,83E-22	13,5	1,32E+06	15,5	3,5E-11	4,07E-22	9	7	18,594	18,580	17,135	105,9	93	0,004	1,6

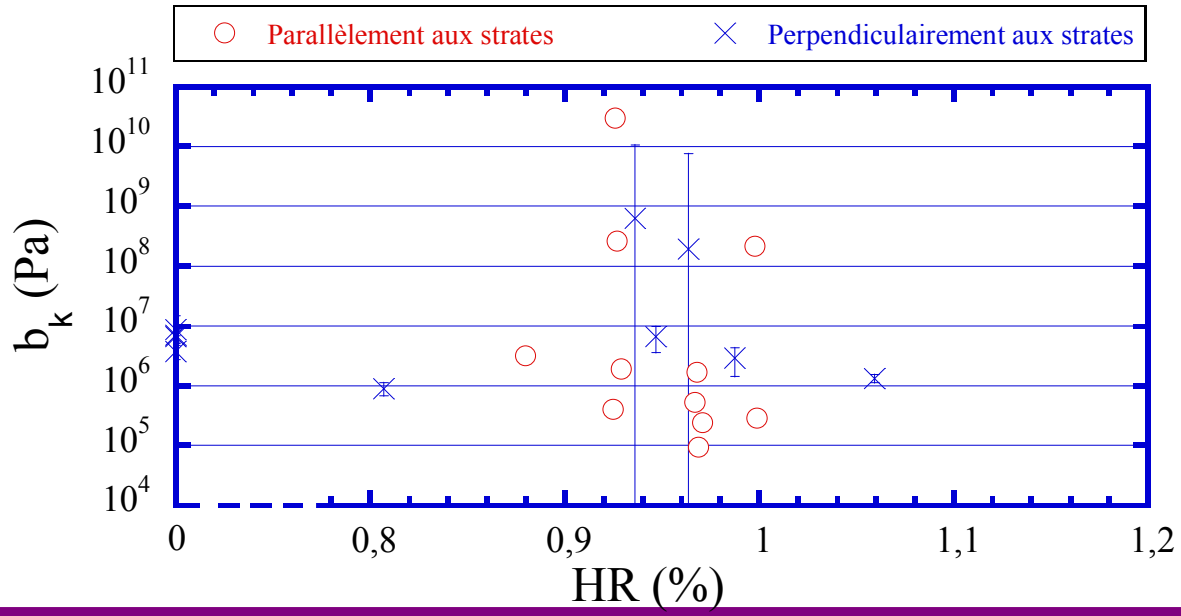
* Utilisation d'une droite de Klinkenberg pour obtenir D_{1M}^{e} et k_∞

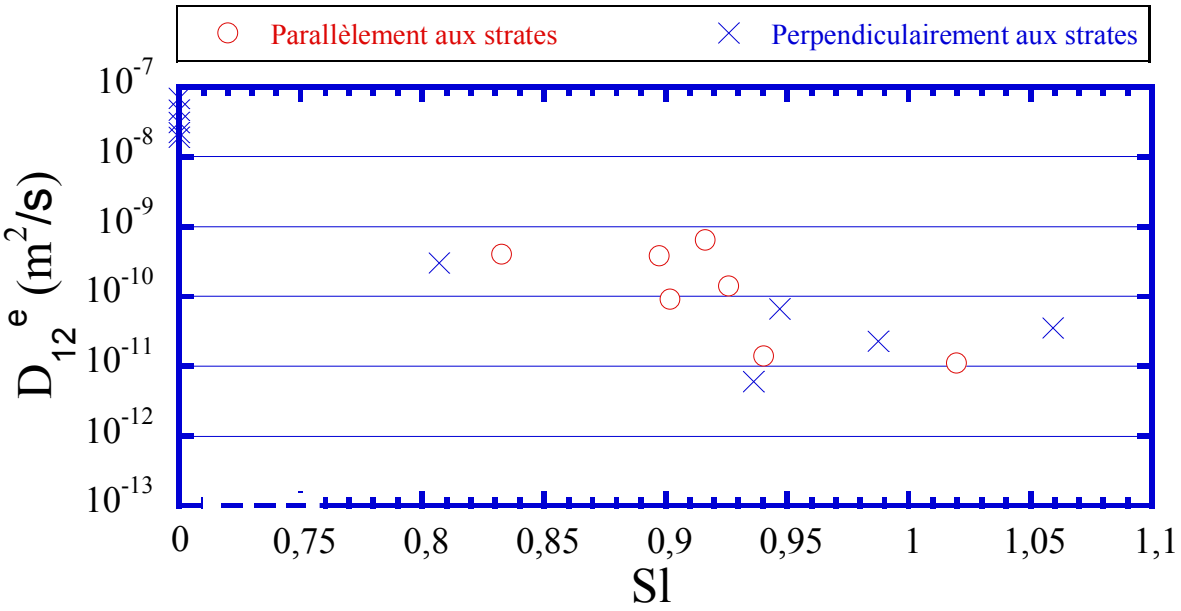
Valeurs manquantes (oubli, échantillon ayant perdu toute consistance pour pouvoir mesurer sa masse)

Evolution des paramètres avec la saturation à l'eau S_l (%) :



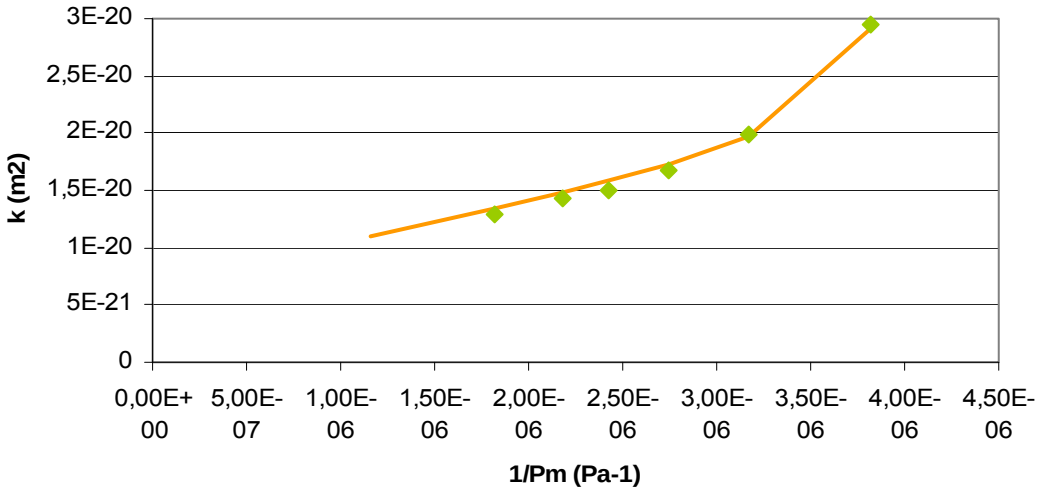




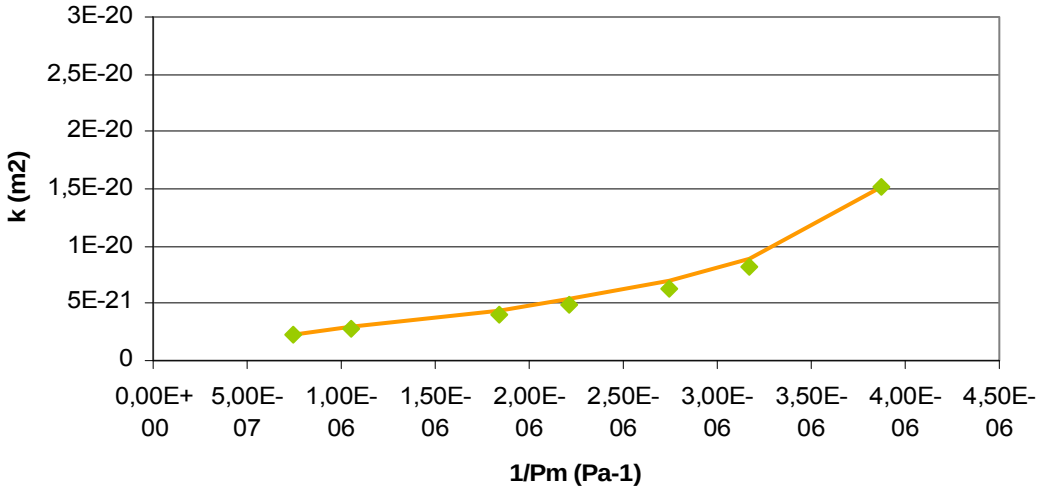

Parallèlement aux strates
Perpendiculairement aux strates
D_{12}^{e} (m^2/s)
10^{-7}
10^{-8}
10^{-9}
10^{-10}
10^{-11}
10^{-12}
10^{-13}
0
0,75
0,8
0,85
0,9
0,95
1
1,05
1,1
Sl

H.3. Application du DGM aux essais de perméation/diffusion

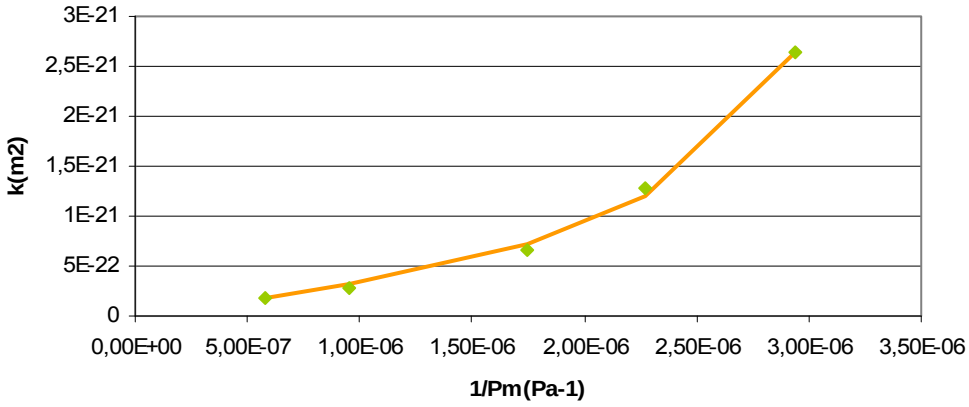
A1-1 1009

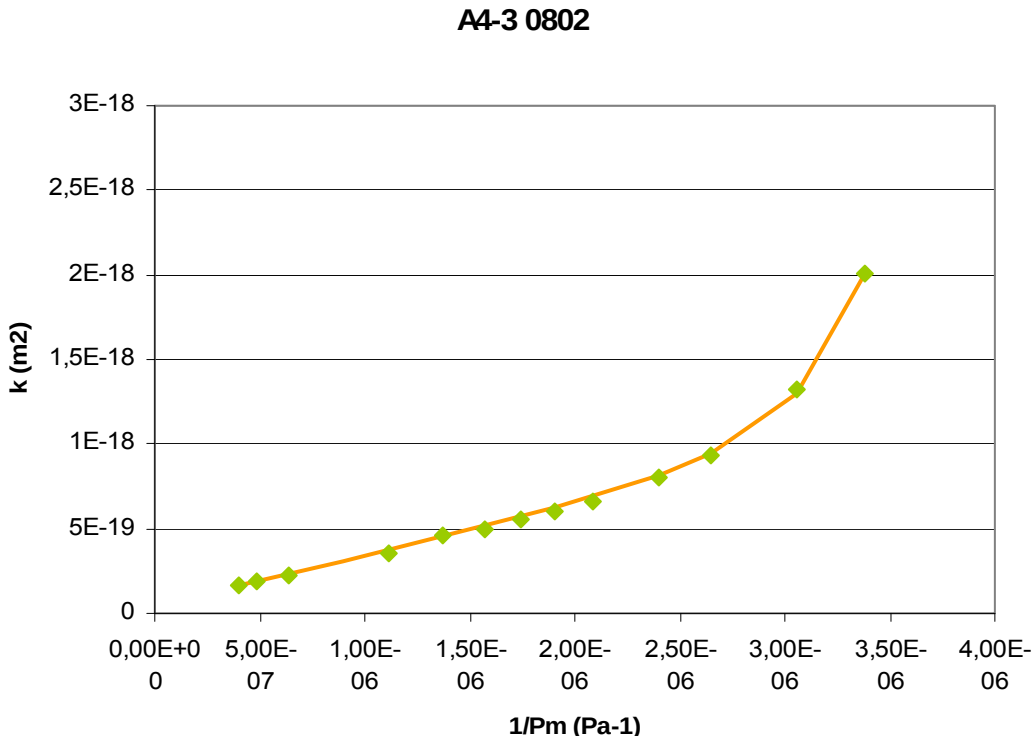


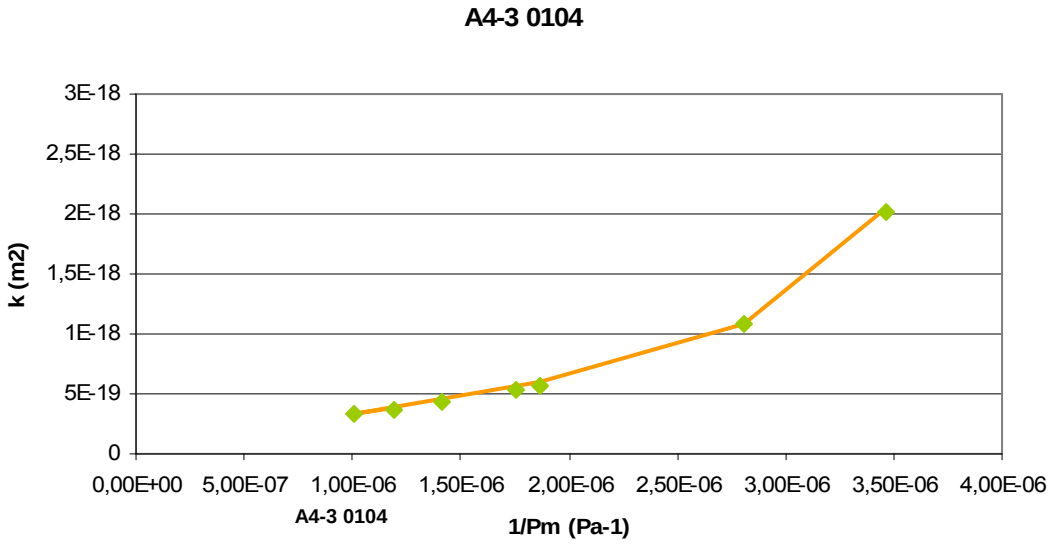
A2-1 2707

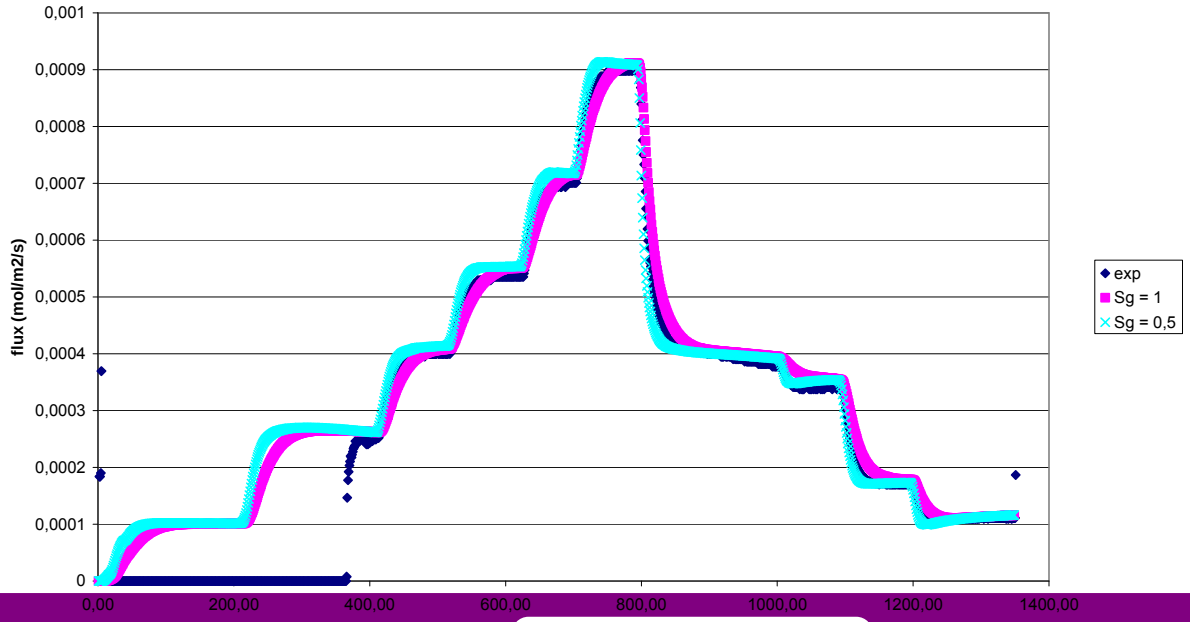


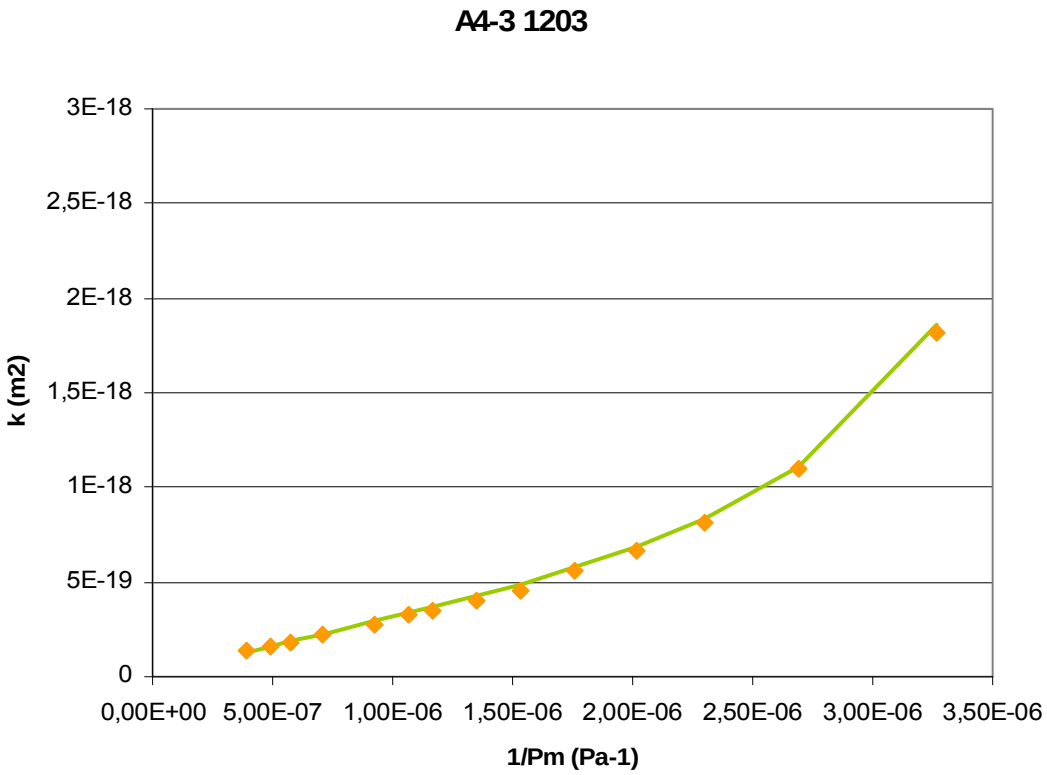
A4-1

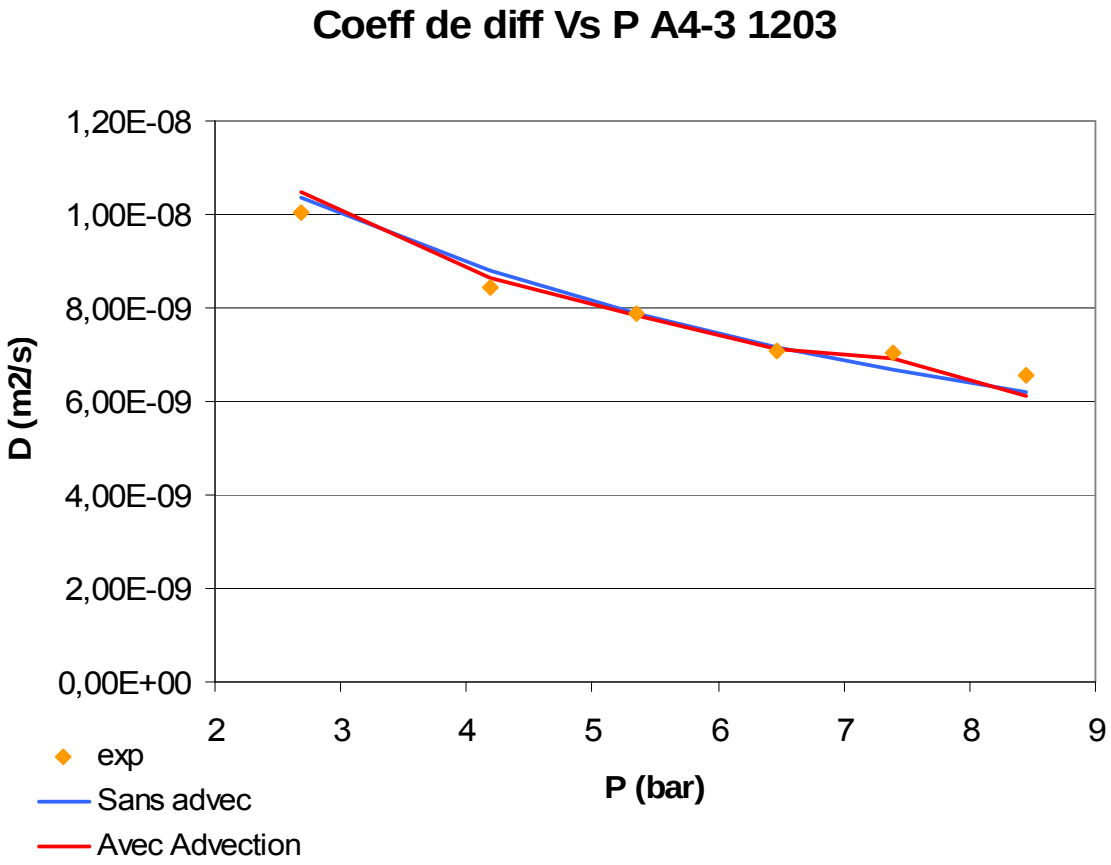


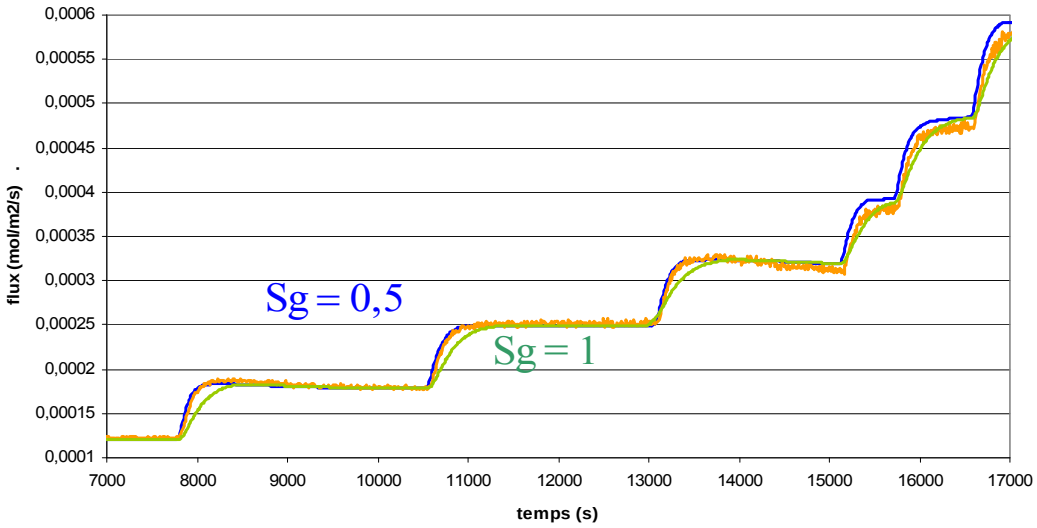

A4-3 0802
3E-18
2,5E-18
2E-18
1,5E-18
1E-18
5E-19
0
k (m2)
0,00E+00
5,00E-07
1,00E-06
1,50E-06
2,00E-06
2,50E-06
3,00E-06
3,50E-06
4,00E-06
1/Pm (Pa-1)


A4-3 0104
3E-18
2,5E-18
2E-18
1,5E-18
1E-18
5E-19
0
k (m2)
0,00E+00
5,00E-07
1,00E-06
1,50E-06
2,00E-06
2,50E-06
3,00E-06
3,50E-06
4,00E-06
A4-3 0104
1/Pm (Pa-1)

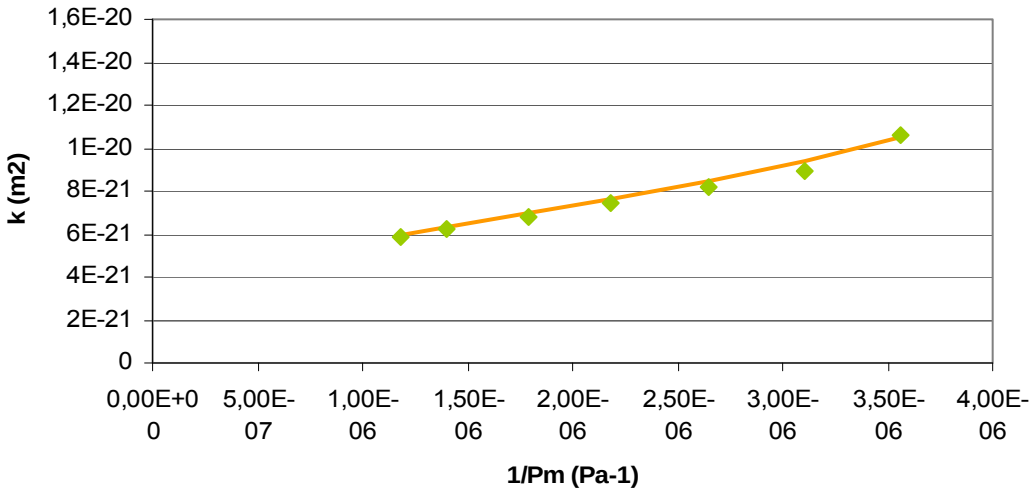

0,001
0,0009
0,0008
0,0007
0,0006
0,0005
0,0004
0,0003
0,0002
0,0001
0
flux (mol/m2/s)
0,00
200,00
400,00
600,00
800,00
1000,00
1200,00
1400,00
temps (s)
exp
Sg = 1
Sg = 0,5


A4-3 1203
3E-18
2,5E-18
2E-18
1,5E-18
1E-18
5E-19
0
k (m2)
0,00E+00
5,00E-07
1,00E-06
1,50E-06
2,00E-06
2,50E-06
3,00E-06
3,50E-06
1/Pm (Pa-1)

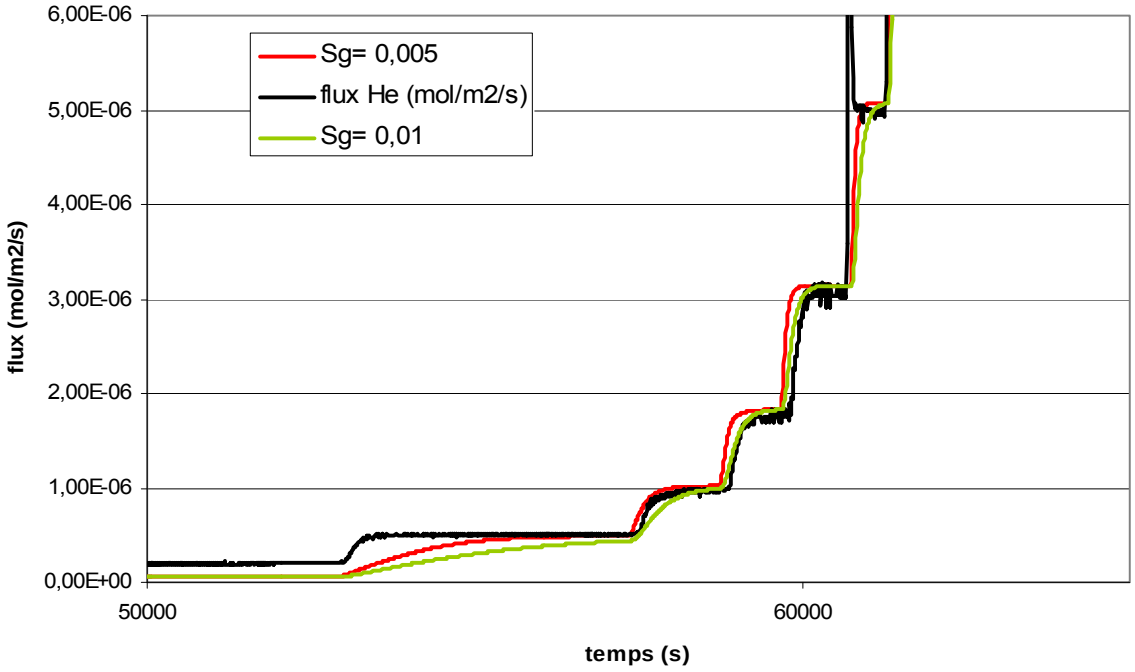

Coeff de diff Vs P A4-3 1203
1,20E-08
1,00E-08
8,00E-09
6,00E-09
4,00E-09
2,00E-09
0,00E+00
D (m2/s)
2
3
4
5
6
7
8
9
P (bar)
exp
Sans advec
Avec Advection



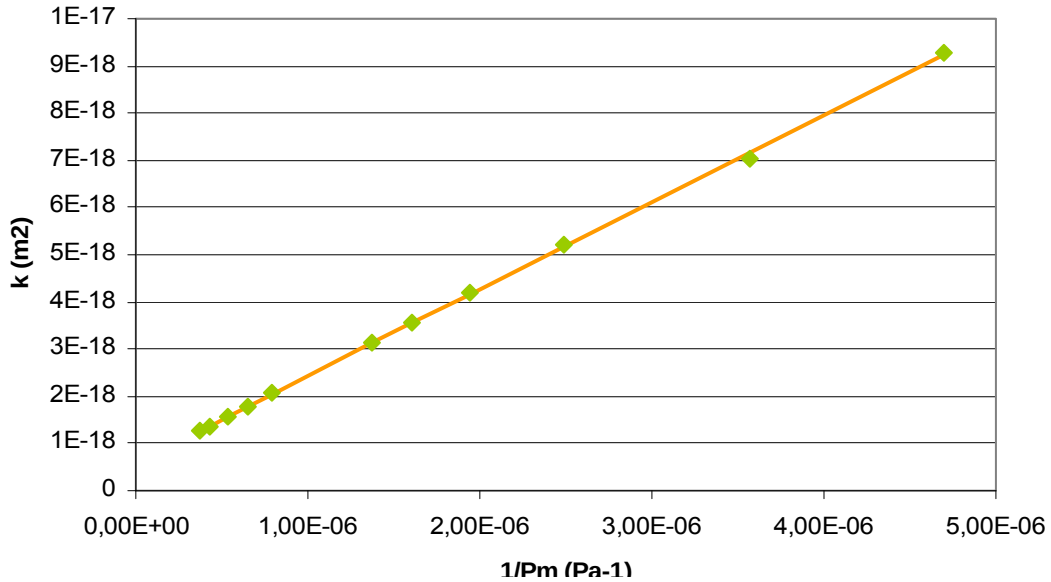
A5-1 1801



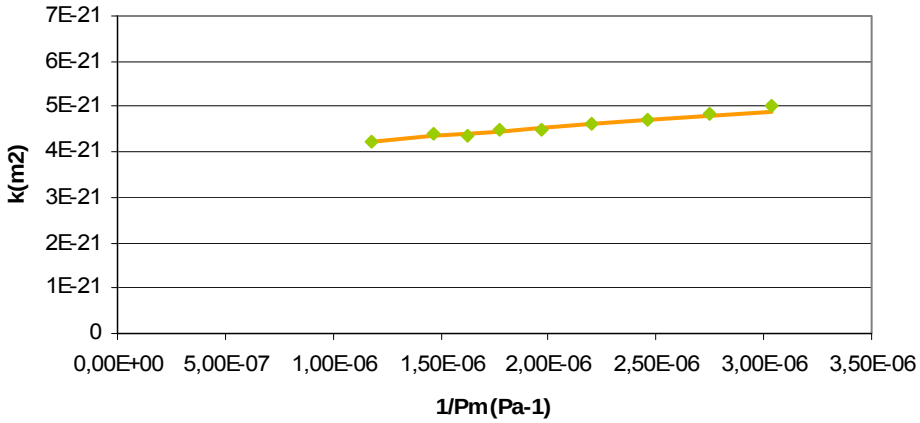
A5-1 1810



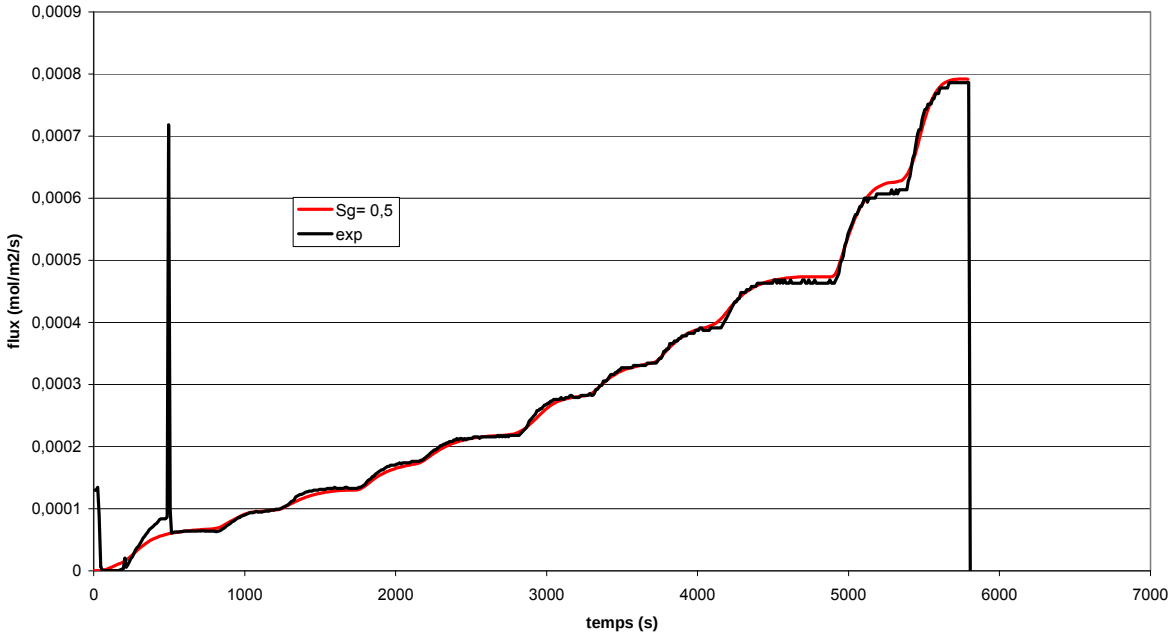
A5-1 0705

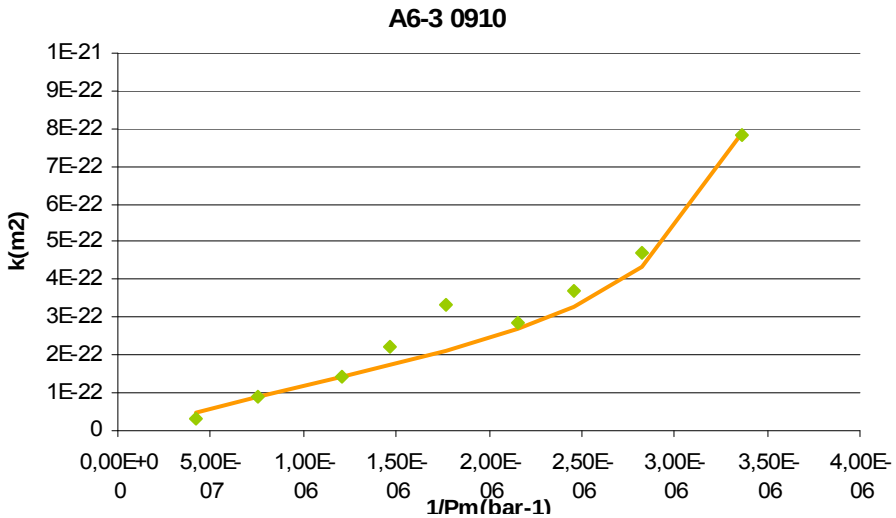


A5-3 0410

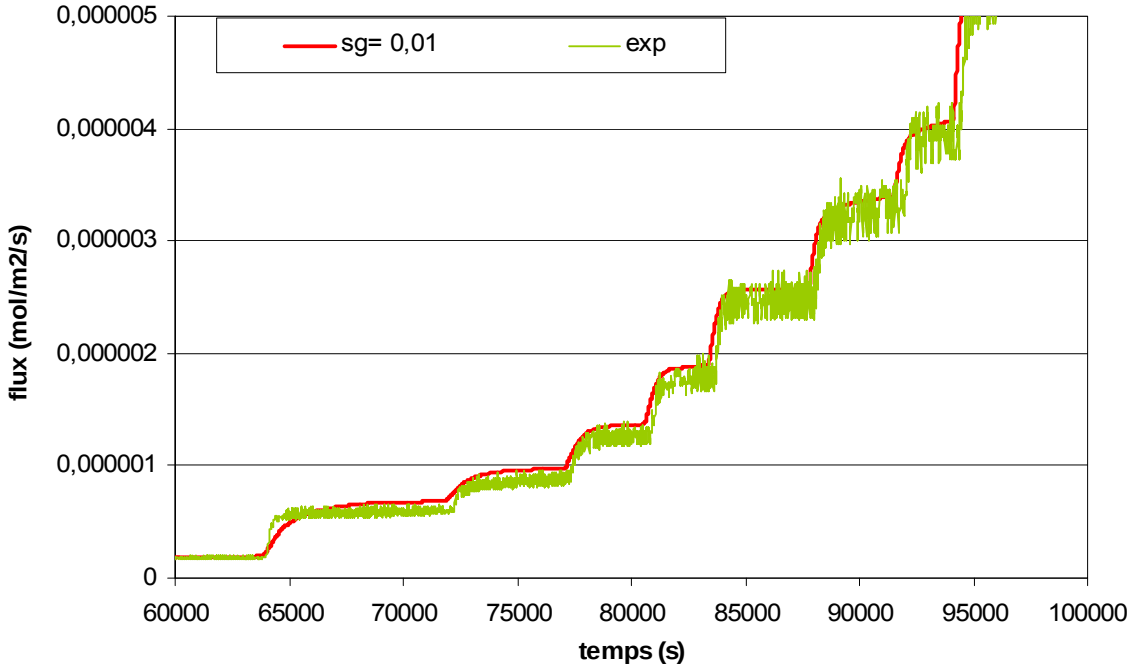


A4-3 0802 transitoire

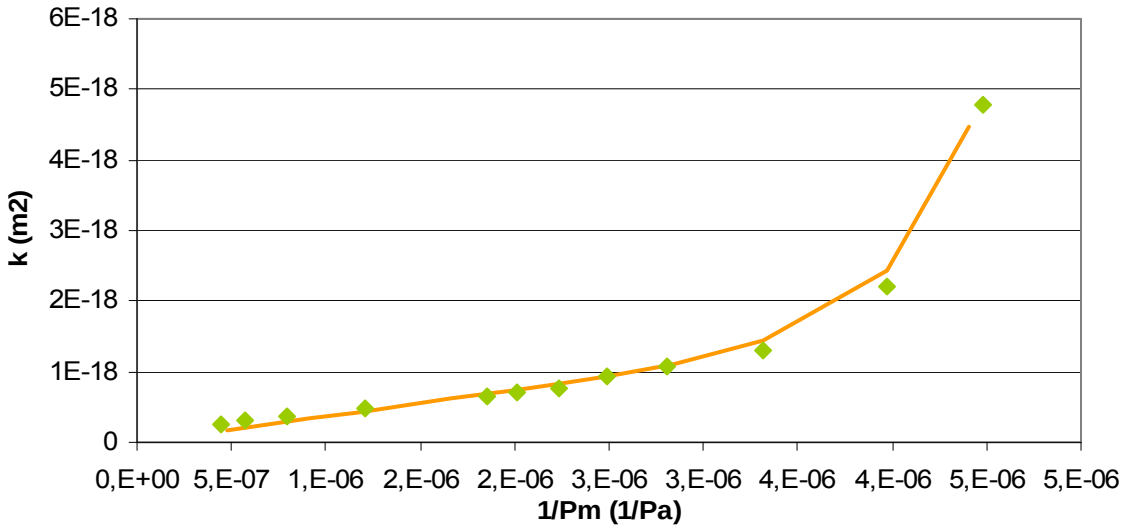




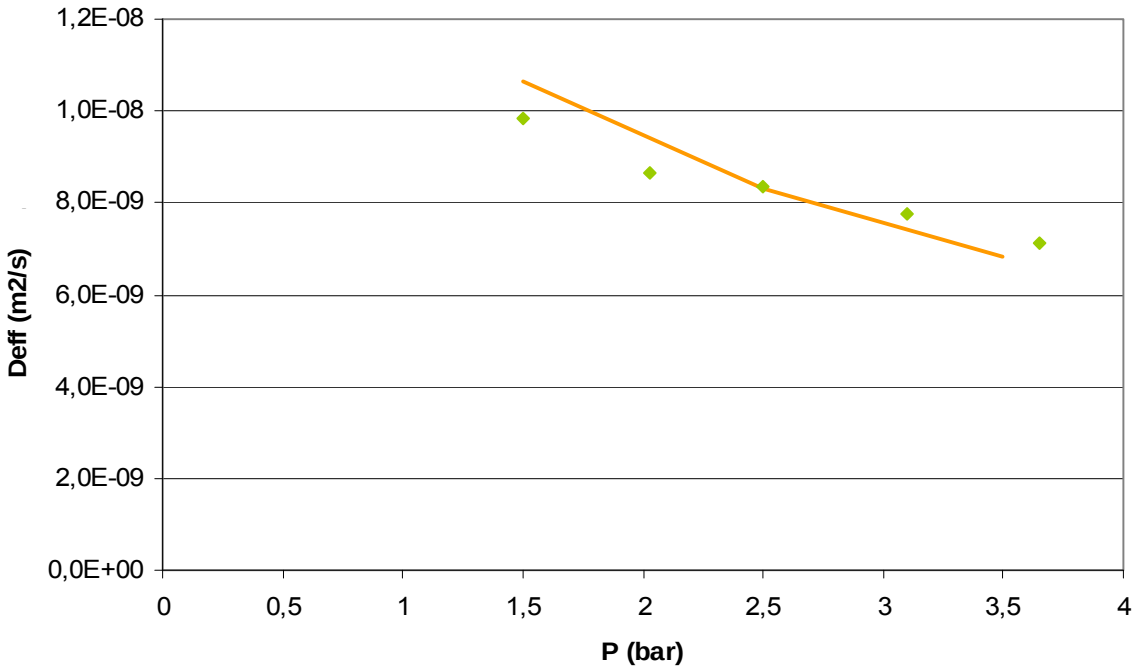
A6-3 0910 transitoire



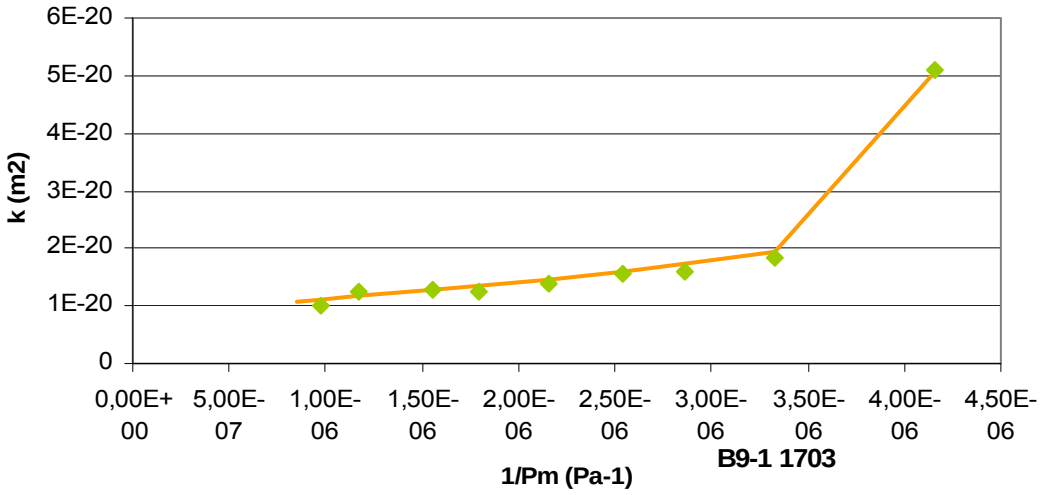
Atri5 2706



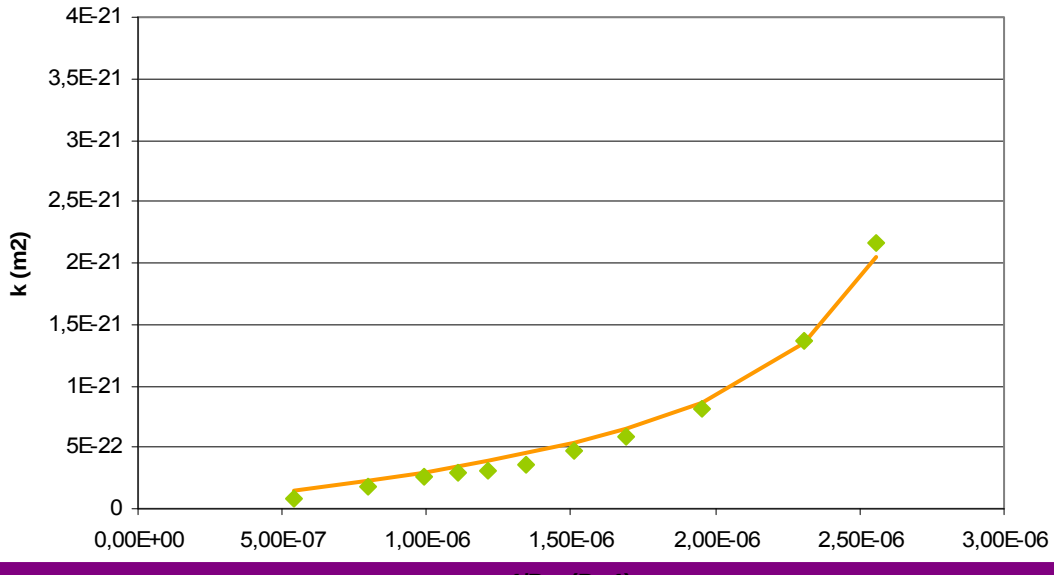
Atri5 2706



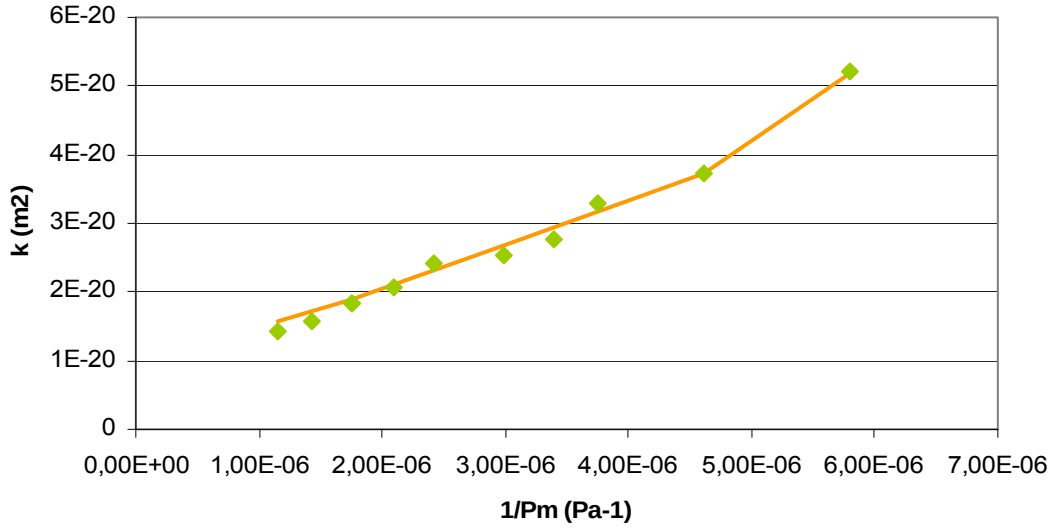
B5-1 1311



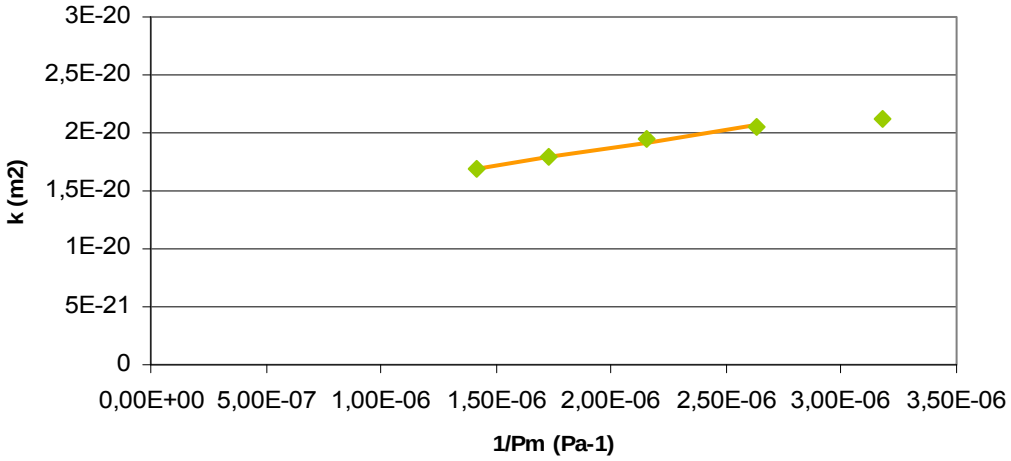
B9-1 1703



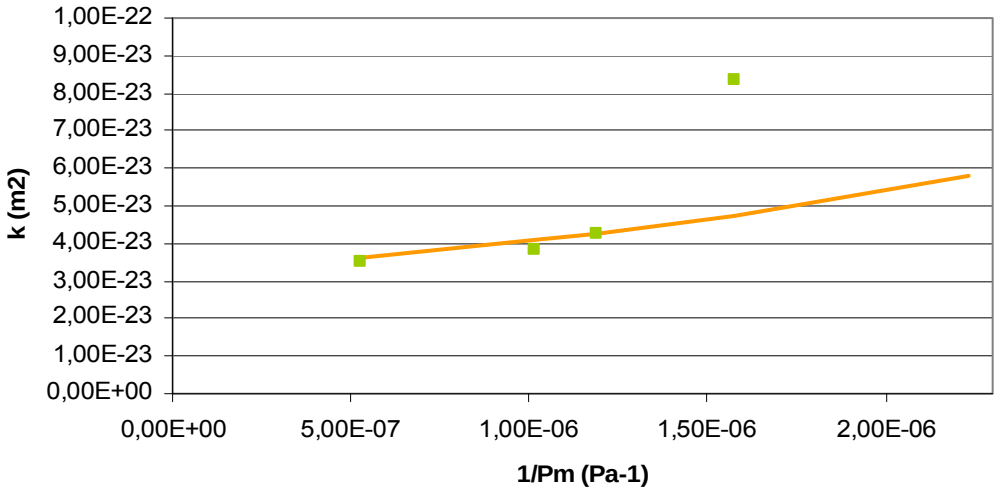
B11-2 1701

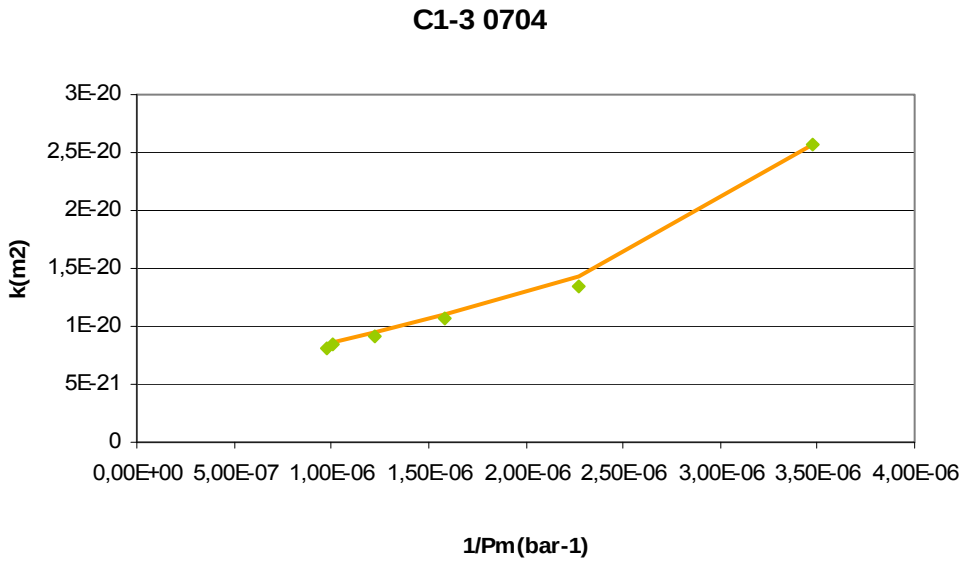


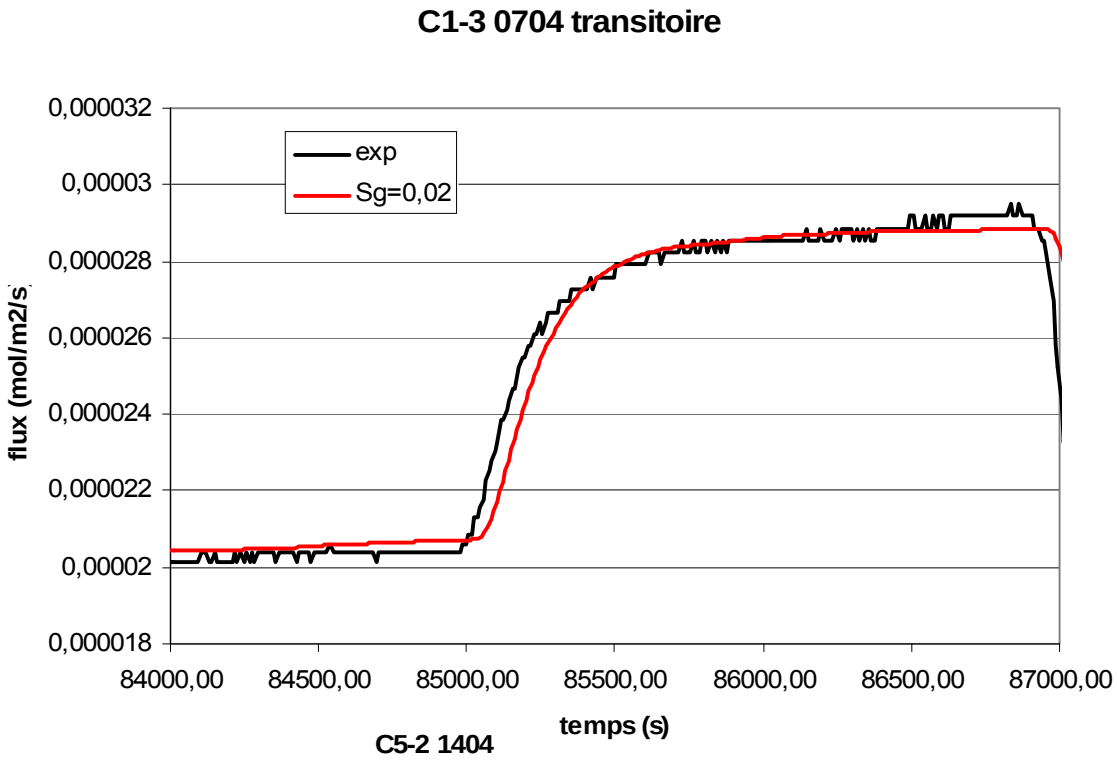
B12-1 1103

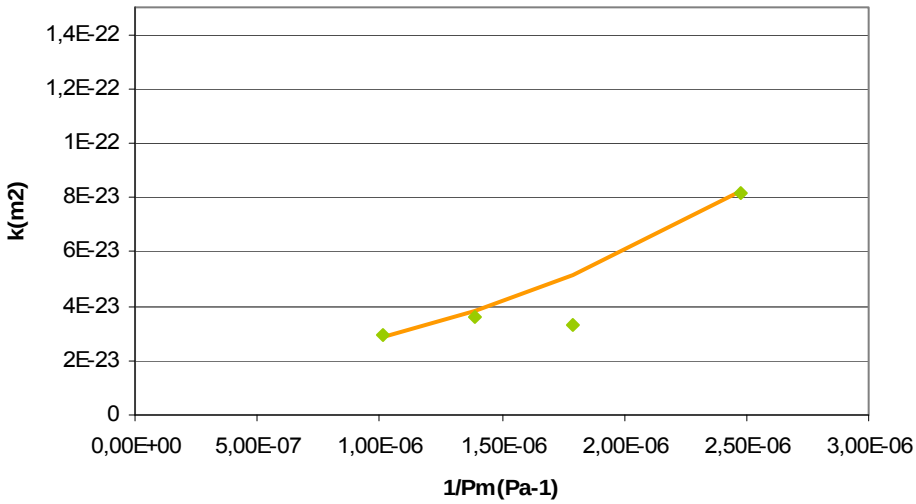


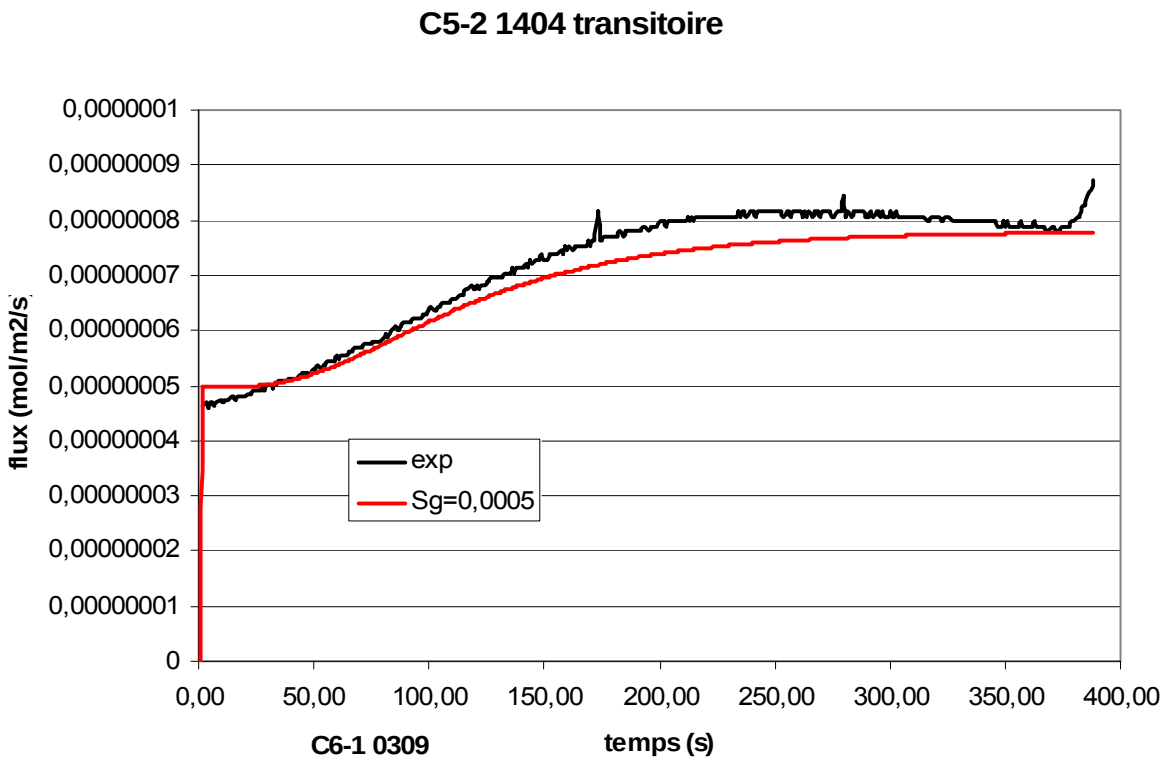
B14-1 2602

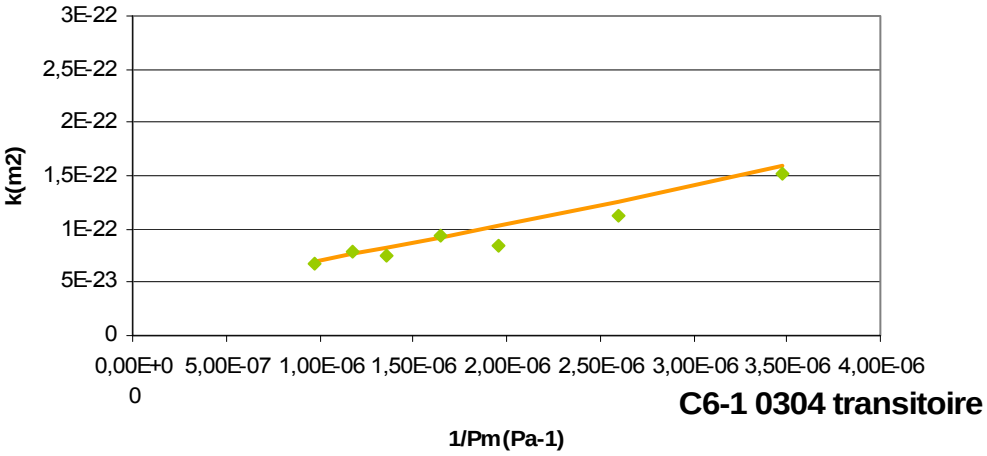


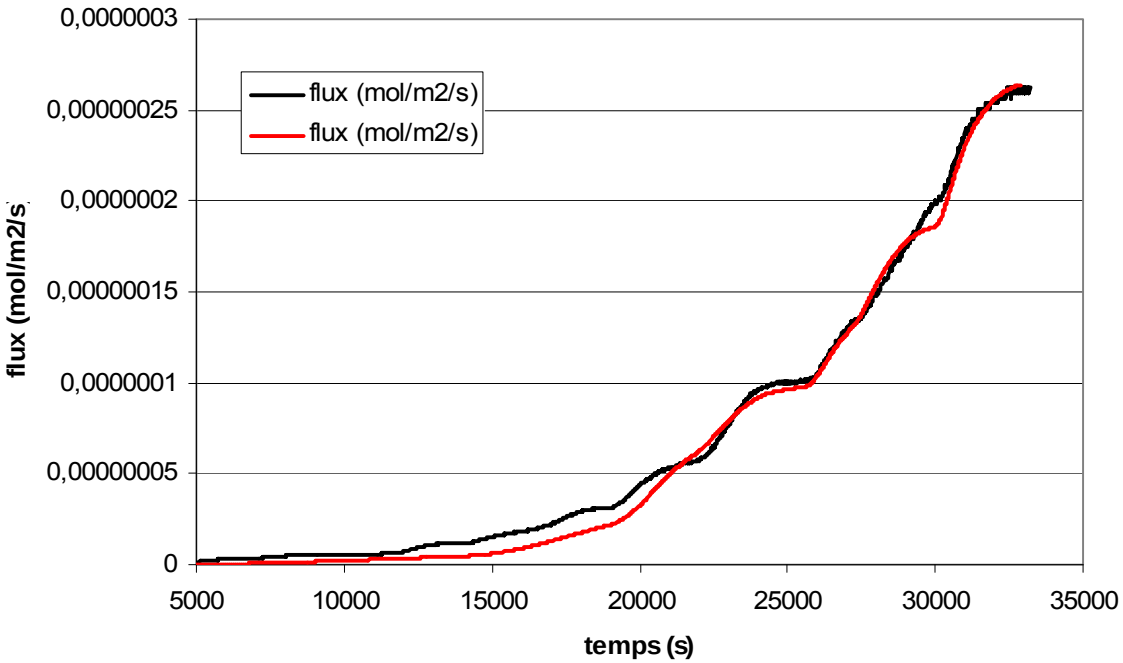

C1-3 0704
3E-20
2,5E-20
2E-20
1,5E-20
1E-20
5E-21
0
k(m2)
0,00E+00 5,00E-07 1,00E-06 1,50E-06 2,00E-06 2,50E-06 3,00E-06 3,50E-06 4,00E-06
1/Pm(bar-1)


C1-3 0704 transitoire
0,000032
0,00003
0,000028
0,000026
0,000024
0,000022
0,00002
0,000018
flux (mol/m2/s)
exp
Sg=0,02
84000,00 84500,00 85000,00 85500,00 86000,00 86500,00 87000,00
temps (s)

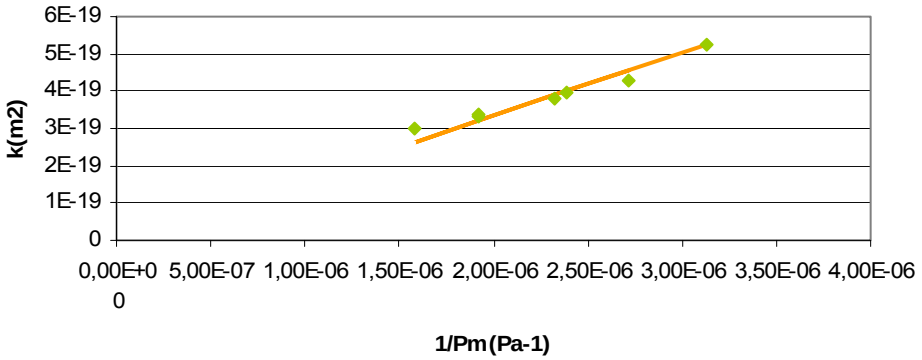

C5-2 1404
1,4E-22
1,2E-22
1E-22
8E-23
6E-23
4E-23
2E-23
0
k(m2)
0,00E+00 5,00E-07 1,00E-06 1,50E-06 2,00E-06 2,50E-06 3,00E-06
1/Pm(Pa-1)


C5-2 1404 transitoire
flux (mol/m2/s)
0,0000001
0,00000009
0,00000008
0,00000007
0,00000006
0,00000005
0,00000004
0,00000003
0,00000002
0,00000001
0
exp
Sg=0,0005
0,00
50,00
100,00
150,00
200,00
250,00
300,00
350,00
400,00
temps (s)

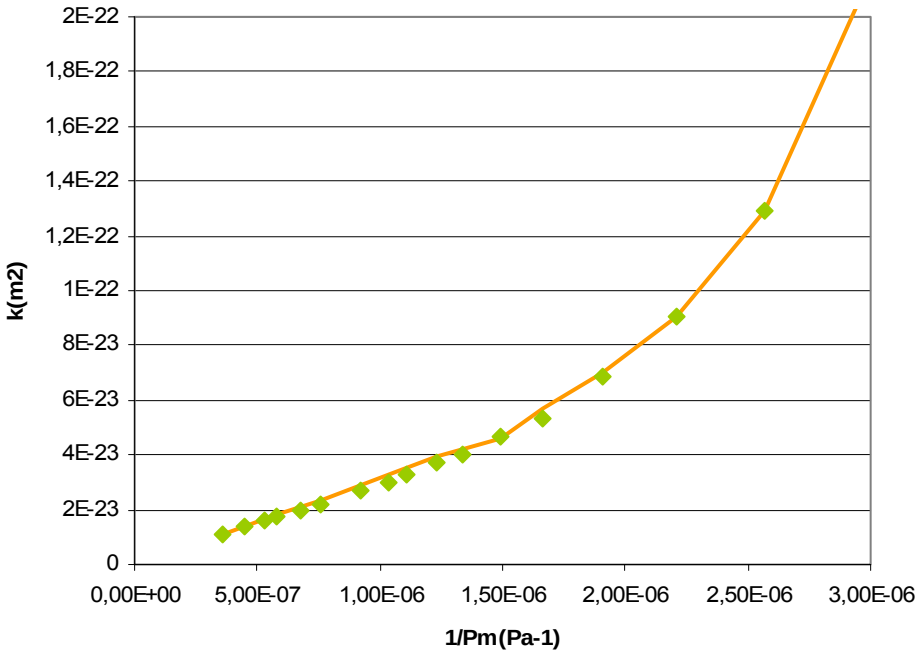

C6-1 0309
k(m2)
3E-22
2,5E-22
2E-22
1,5E-22
1E-22
5E-23
0
0,00E+0 5,00E-07 1,00E-06 1,50E-06 2,00E-06 2,50E-06 3,00E-06 3,50E-06 4,00E-06
0
1/Pm (Pa-1)


C6-1 0304 transitoire
flux (mol/m2/s)
0,0000003
0,00000025
0,0000002
0,00000015
0,0000001
0,00000005
0
flux (mol/m2/s)
flux (mol/m2/s)
5000
10000
15000
20000
25000
30000
35000
temps (s)

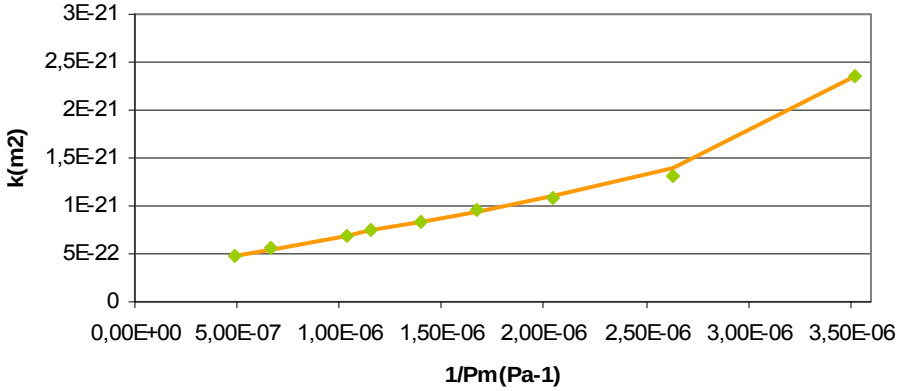
C7-2 1405



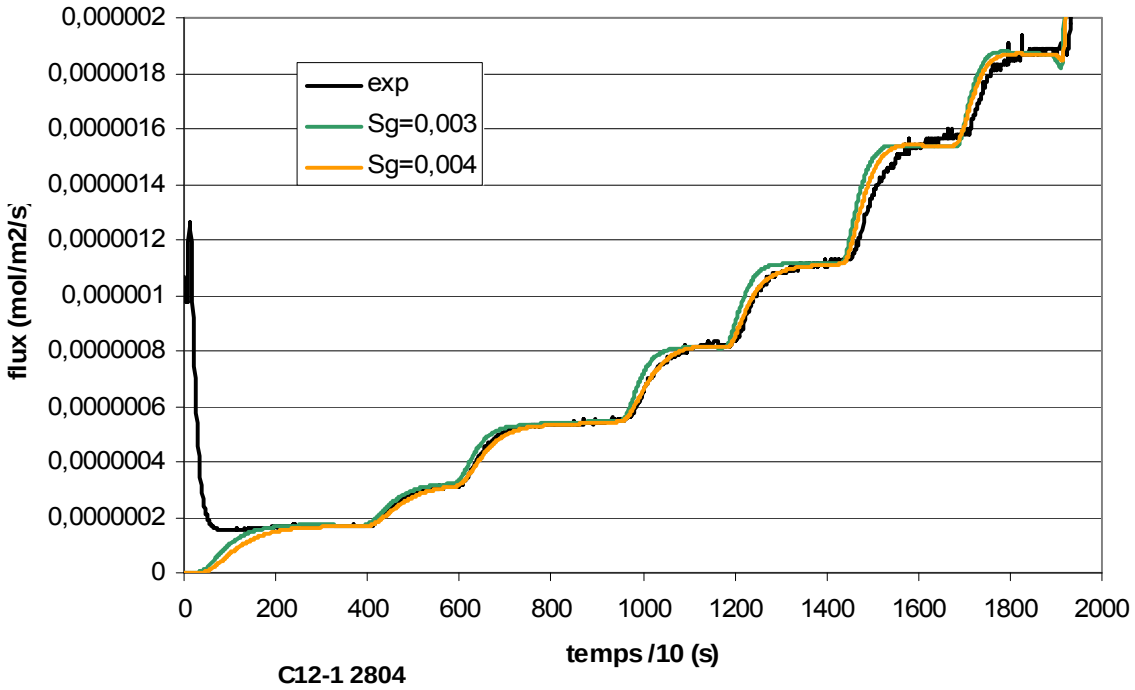
C8-4 2005



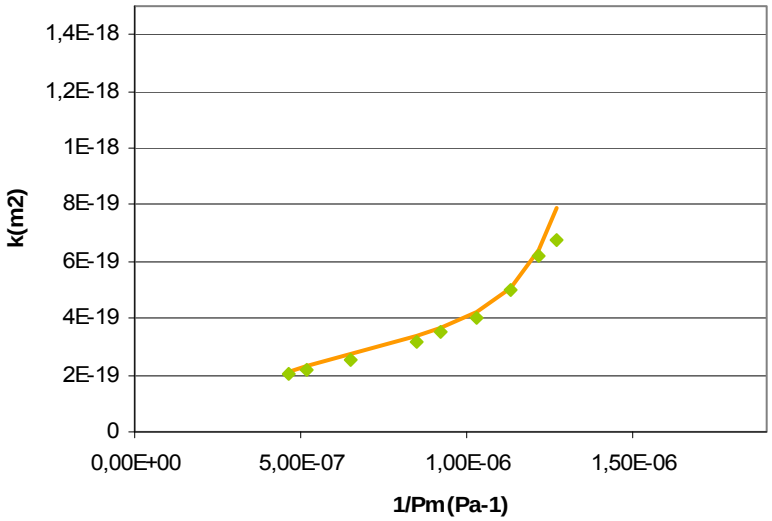
C8-4 0606



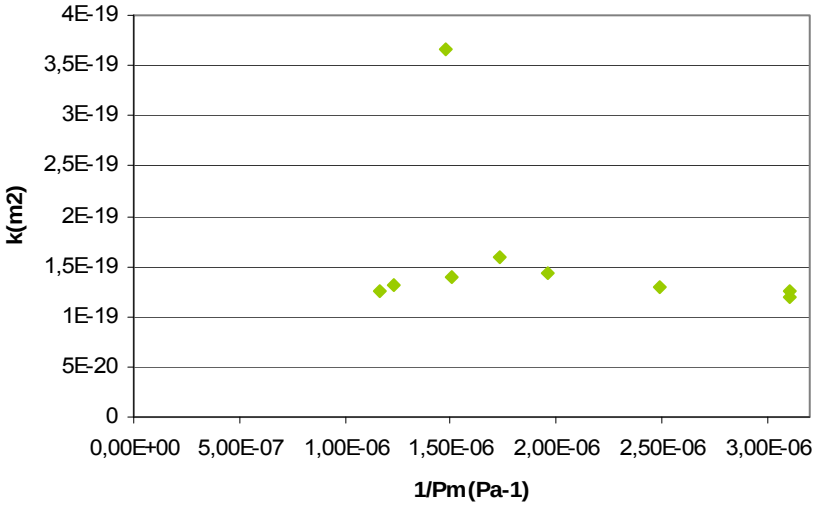
C8-4 0606

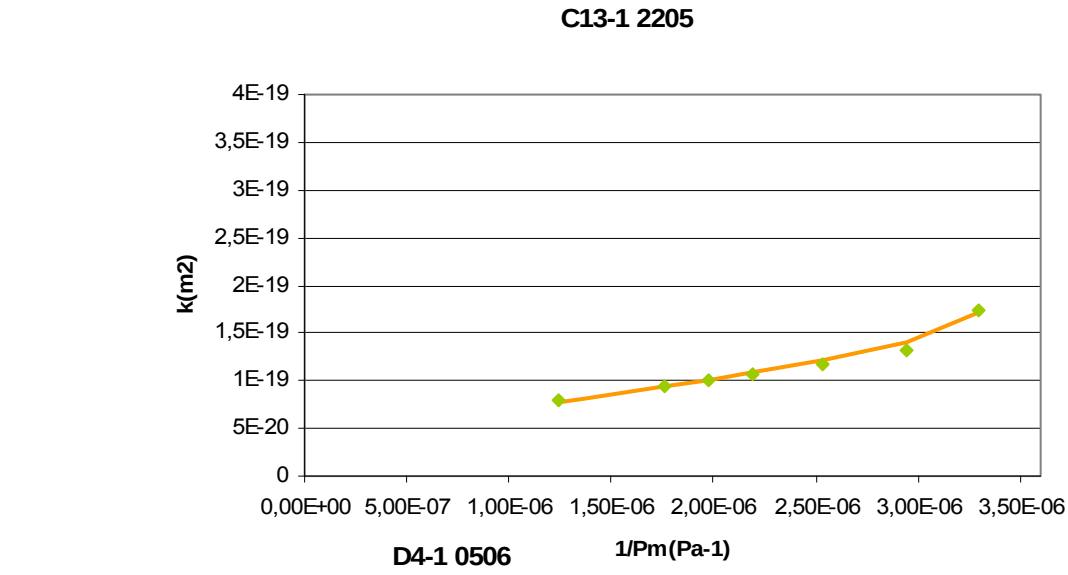


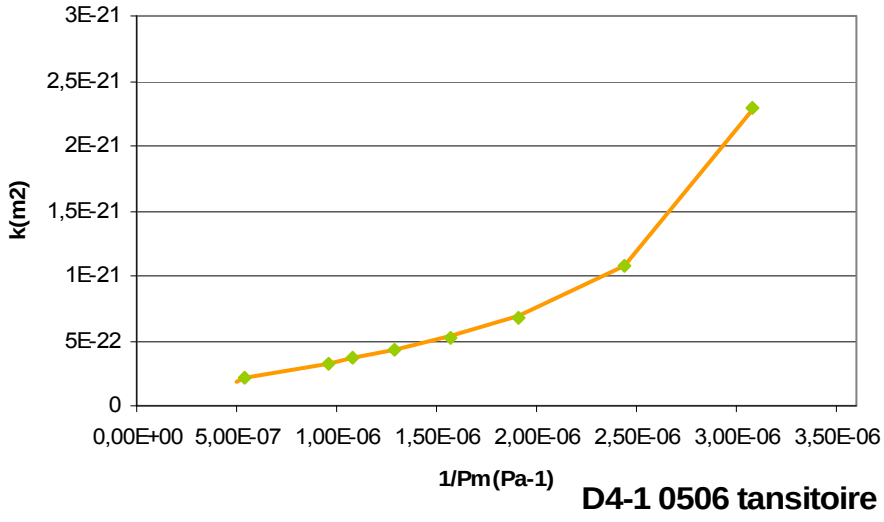
C12-1 2804

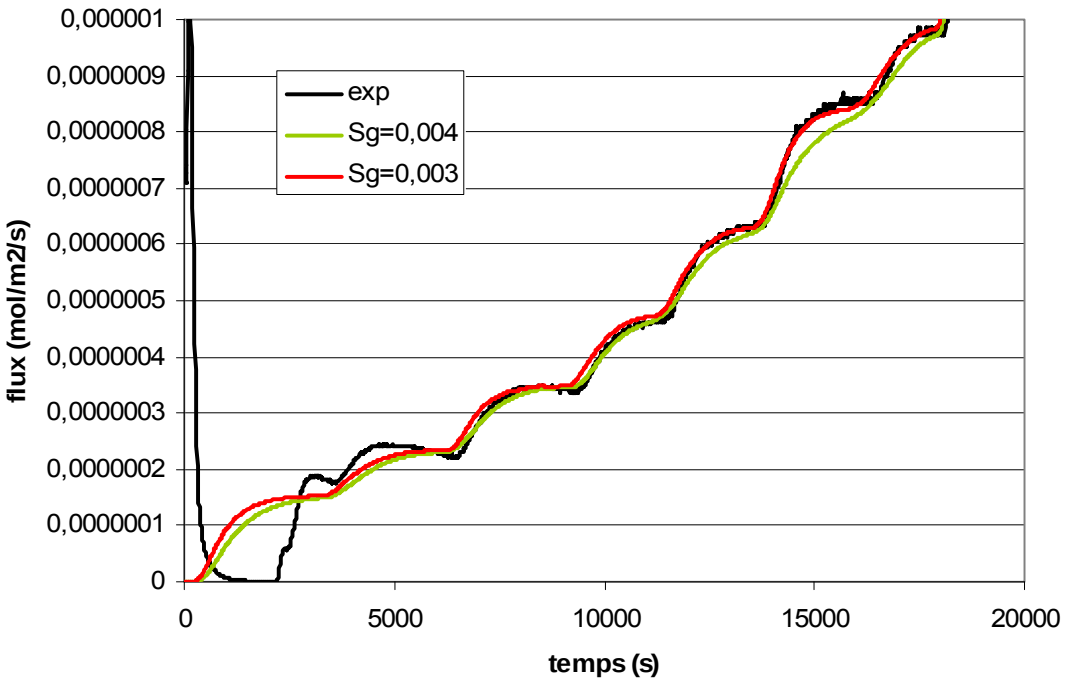


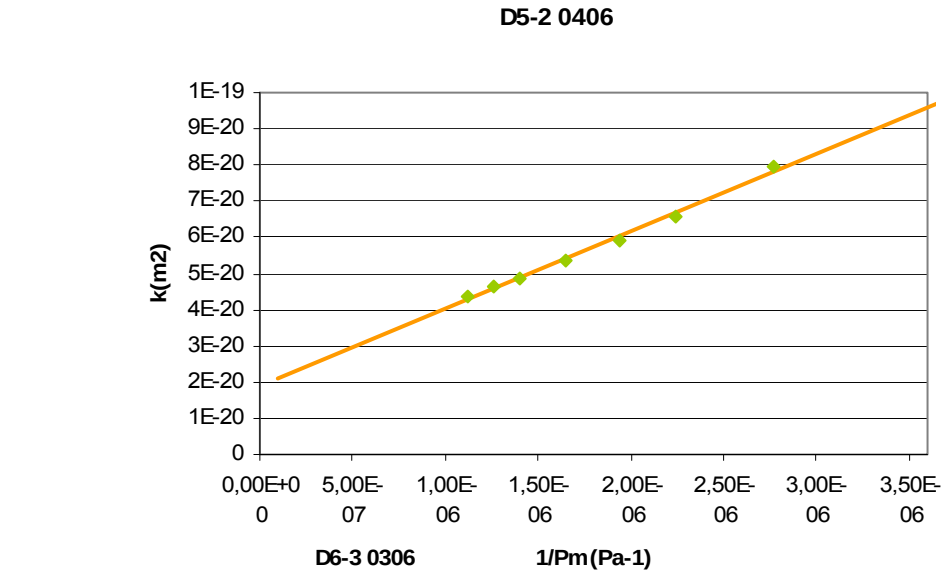
C12-2 2105

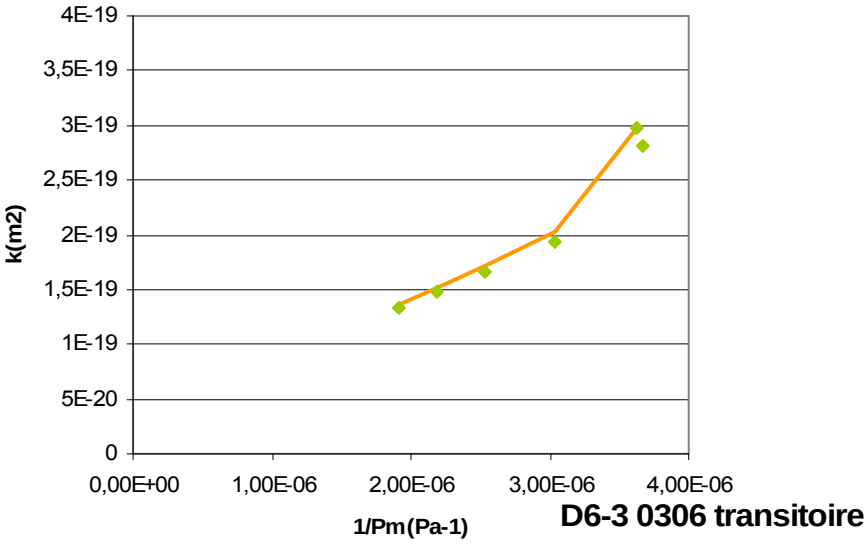


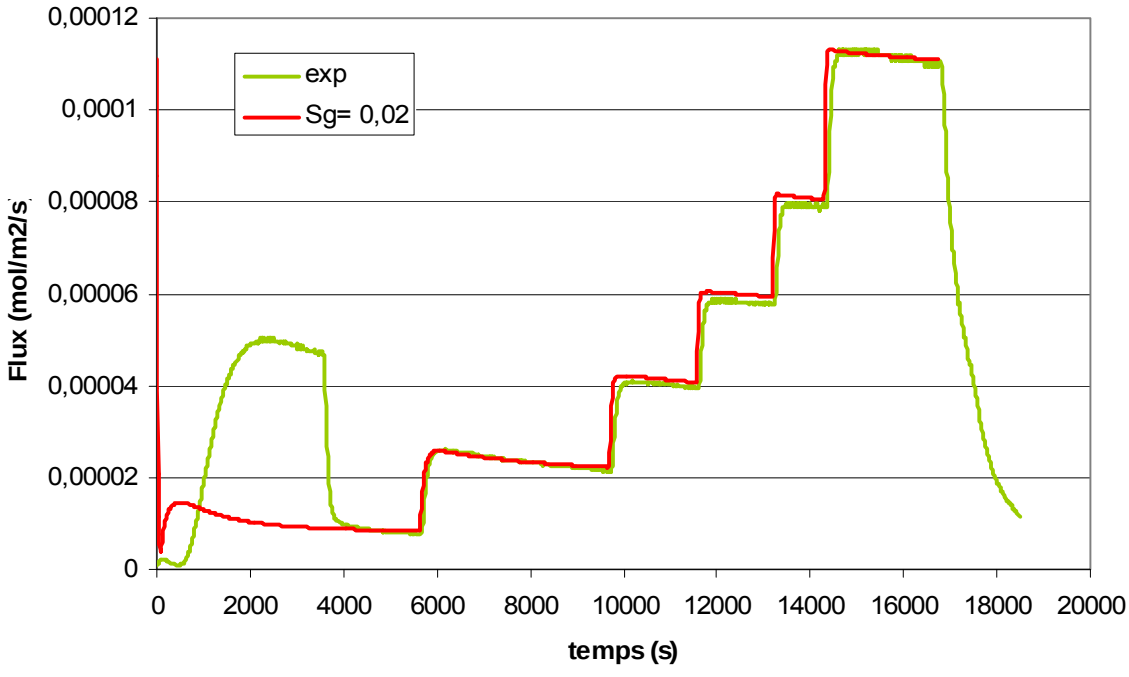

C13-1 2205
4E-19
3,5E-19
3E-19
2,5E-19
2E-19
1,5E-19
1E-19
5E-20
0
k(m2)
0,00E+00
5,00E-07
1,00E-06
1,50E-06
2,00E-06
2,50E-06
3,00E-06
3,50E-06
D4-1 0506
1/Pm(Pa-1)


3E-21
2,5E-21
2E-21
1,5E-21
1E-21
5E-22
0
k(m2)
0,00E+00
5,00E-07
1,00E-06
1,50E-06
2,00E-06
2,50E-06
3,00E-06
3,50E-06
1/Pm(Pa-1)
D4-1 0506 tansitoire


0,000001
0,0000009
0,0000008
0,0000007
0,0000006
0,0000005
0,0000004
0,0000003
0,0000002
0,0000001
0
flux (mol/m2/s)
exp
Sg=0,004
Sg=0,003
0
5000
10000
15000
20000
temps (s)


D5-2 0406
k(m2)
1E-19
9E-20
8E-20
7E-20
6E-20
5E-20
4E-20
3E-20
2E-20
1E-20
0
0,00E+0 0
5,00E-07
1,00E-06
1,50E-06
2,00E-06
2,50E-06
3,00E-06
3,50E-06
D6-3 0306
1/Pm(Pa-1)


k(m2)
4E-19
3,5E-19
3E-19
2,5E-19
2E-19
1,5E-19
1E-19
5E-20
0
0,00E+00
1,00E-06
2,00E-06
3,00E-06
4,00E-06
1/Pm(Pa-1)
D6-3 0306 transitoire


Flux (mol/m2/s)
0,00012
0,0001
0,00008
0,00006
0,00004
0,00002
0
exp
Sg= 0,02
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
14000
16000
18000
20000
temps (s)

H.4. Essai de perméation sur des échantillons saturés

Des essais de perméation à l'eau ont été réalisés sur les argilites du Callovo-Oxfrodien. Le dispositif expérimental est classique : l'échantillon est placé au sein d'une cellule triaxiale. En amont une pression constante d'eau est appliquée sur l'échantillon. L'eau ressort en aval au niveau d'un conteneur qui est pesé toutes les heures. Le débit d'eau est directement relié à l'augmentation de masse du conteneur. Celui-ci est fermée afin d'éviter toute évaporation de l'eau pour ne pas sous-estimer les perméabilités à l'eau des argilites. Cependant les quantités d'eau en sortie de la cellule sont si faibles qu'elles pourraient être faussées par cette évaporation.

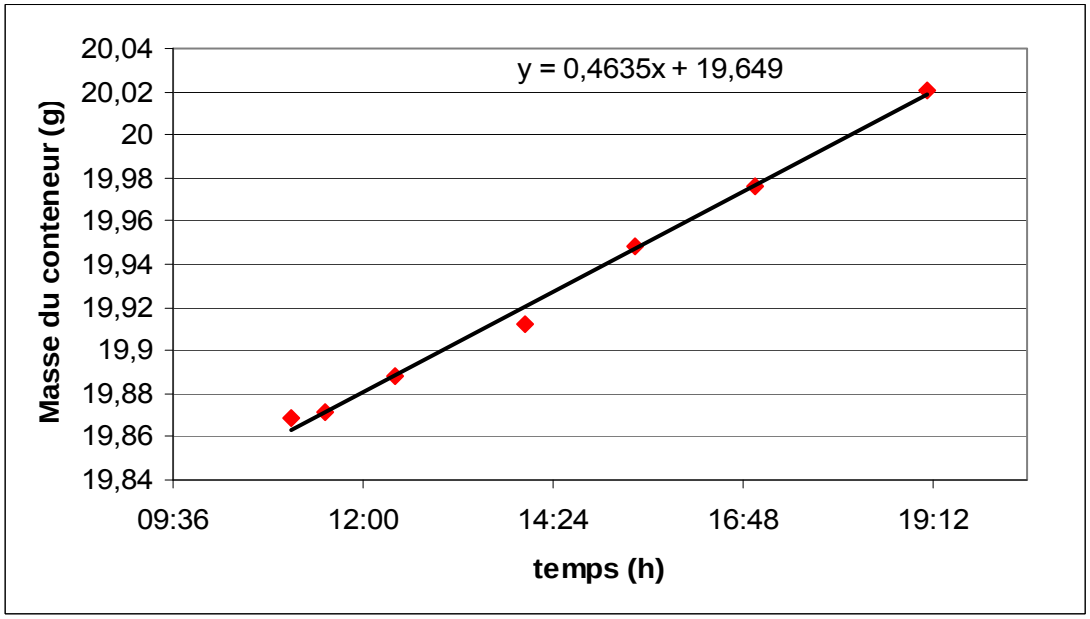
Les échantillons sont initialement placés dans un dessicateur à une HR de 100%. Une fois leur masse stabilisée, ils sont placés au sein de la cellule triaxiale. Une pression de confinement de 120 bar est appliquée. Une pression de 70 bar en amont est alors maintenue pendant trois jour avant l'essai pour s'assurer que la saturation des échantillons soit complète. Cependant on ne peut être sûr qu'il n'y ait pas de bulles d'air susceptibles de bloquer des gros pores. L'existence de ces gros pores, contribuant grandement à la perméabilité du milieu, peut diminuer la perméabilité observée par rapport à la valeur réelle. Un essai dure une journée.

Deux échantillons ont été utilisés : A4-3 et C5-3. Tout deux sont issus de deux carottes différentes mais l'essai est en $\perp$ aux strates. A partir du débit d'eau en aval de la cellule, il est possible d'estimer la perméabilité à l'eau des argilites :

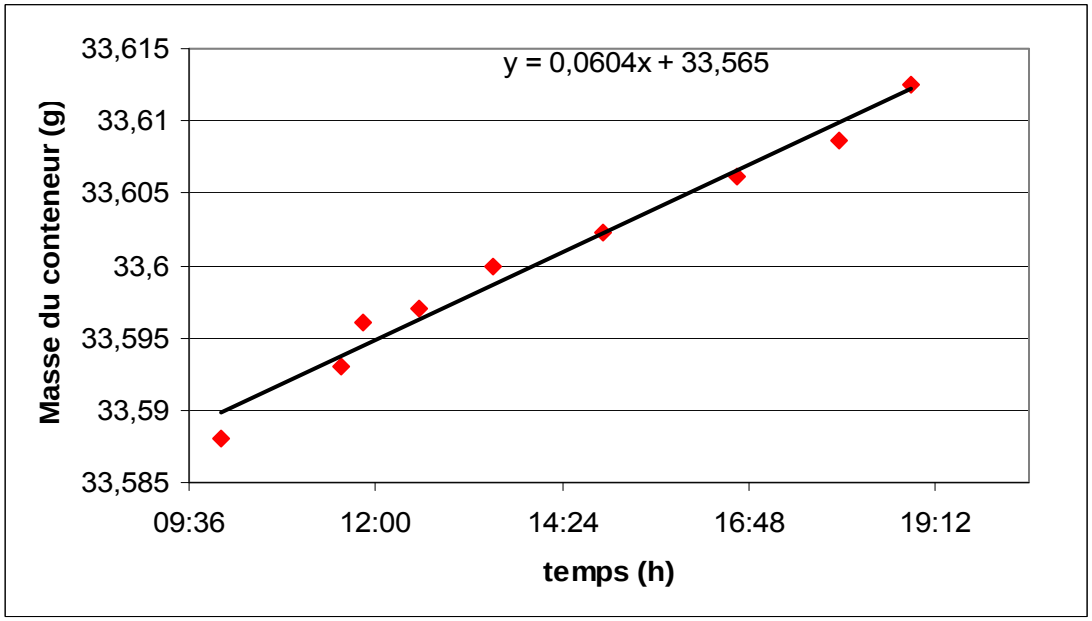
$$k = \frac{Q(m^3/s)\cdot\mu_l\cdot e}{S(P_{amont} - P_{aval})}$$

Le débit Q est estimé à partir de l'augmentation de la masse dans le conteneur en sortie de la cellule triaxiale :

Echantillon A4-3 :



Echantillon C5-1 :



Le tableau suivant résume le calcul de perméabilité à l'eau des argilites :

Caractérisation		
	C5 - 1	A5 - 1
Pente (g/h)	0,00234	0,01838
Q*rho (kg/s)	$6{,}50\ 10^{-10}$	$5{,}10\ 10^{-9}$
P (bar)	69,70	70,18
deltaP (Pa/s)	$59{,}5\ 10^{7}$	$61{,}8\ 10^{7}$
densité eau (kg/m3)	998,2	
T (°C)	20	
Q (m3/s)	$6{,}51\ 10^{-11}$	$5{,}11\ 10^{-12}$
v (m/s)	$9{,}46\ 10^{-10}$	$7{,}75\ 10^{-9}$
viscosité (Pa.s)	0,001	
k (m/s)	**$1{,}59\ 10^{-15}$**	**$1{,}25\ 10^{-14}$**
k (m2)	**$1{,}59\ 10^{-21}$**	**$1{,}25\ 10^{-20}$**

H.5. Complément sur les simulations TOUGH2

Le tableau suivant regroupe les paramètres du modèle opérationnel de l'ANDRA et ceux basés sur les expériences du Callovo-Oxfordien.

Paramètres	Modèle Opérationnel	Modèle modifié
ε (Porosité %)	15	11
S_{gr} (saturation résiduelle au gaz %)	0	0
S_{wr} (saturation résiduelle en eau %)	40	0
S_{we} (Saturation effective en eau)	$S_{we} = \frac{S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr} - S_{gr}}$	
Relation de van Genuchten	$S_{we} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{P_c}{P_r}\right)^n\right]^m}$	
n (paramètre de van Genuchten)	1,49	1,75
m (paramètre de van Genuchten)	0,329	588
P_r (paramètre de van Genuchten Pa)	$15\ 10^6$	$2{,}67\ 10^9$
k	$5\ 10^{-20}$	$1{,}7\ 10^{-19}$
k_{rg}	$k_r^g = \sqrt{1 - S_{we}}\left[1 - S_{we}^{1/m}\right]^{2m}$	$k_{rg} = (1 - S_{we})^{1.29}$
k_{rw}	$k_r^w = \sqrt{S_{we}}\left[1 - \left(1 - S_{we}^{1/m}\right)^m\right]^2$, m modèle opérationnel	
coefficient Emmagasinement spécifique (m^{-1})	$2{,}3\ 10^{-06}$	
b_k (facteur de Klinkenberg Pa)	0	$4\ 10^5$
Loi de Darcy pour le gaz	$U_g = \frac{k \cdot k_{rg}(S_{we})}{\mu_g} \cdot (1 + \frac{b_k}{P}) \cdot (\nabla P_g + \rho_g g \nabla z)$	
Loi de Darcy pour l'eau	$U_w = \frac{k \cdot k_{rw}(S_{we})}{\mu_w} \cdot \cdot (\nabla P_l + \rho_l g \nabla z)$	

Le bilan de masse est fait autant sur l'eau que sur l'hydrogène. Le lien qui relie les deux bilans de masse est la formule de van Genuchten qui donne P_c (S_{we}) = P_g – P_l. Le bilan de masse de l'hydrogène contient aussi bien un terme sous forme gazeuse (Ug) que sous forme liquide du fait de la dissolution de l'hydrogène dans l'eau (ajout de la convection avec U_l et de la diffusion). Cette annexe ne donne qu'une vue d'ensemble des différences et des similitudes entre le cas test et le modèle opérationnel de l'ANDRA. Le détail des équations utilisées est disponible à l'adresse URL suivante : http://www.andra.fr/IMG/pdf/Cas_test1.pdf

Résumé

Des gaz, et notamment de l'hydrogène, vont être générés par corrosion des conteneurs de déchets radioactifs au niveau d'un stockage en couche géologique profonde. Le gaz va d'abord migrer par diffusion sous forme dissoute. Une bulle de gaz va ensuite se créer, monter en pression et vaincre les barrières capillaires de la formation géologique. Si le gaz pénètre difficilement celle-ci, l'augmentation de pression pourra la fissurer et créer des chemins préférentiels à la migration de radionucléides. Les argilites du Callovo-Oxfordien sont ici caractérisées vis-à-vis de cette problématique.
Un nouveau dispositif d'estimation du coefficient de diffusion d'hydrogène dissous a été conçu et réalisé. Des tests de porosimétrie au mercure et des isothermes de sorption, couplés à un modèle de réseaux de pore, ont été effectués afin de caractériser les réseaux de pores accessibles ou non au gaz. Un dispositif permettant de mesurer de très faibles perméabilités à l'hydrogène/hélium a été utilisé. Les résultats ont été analysés au moyen du Dusty Gas Model qui s'est révélé utile pour la compréhension des phénomènes observés.
Les argilites proches de la saturation ont une porosité accessible au gaz, certes inférieure à 1% voire 0,1% de la porosité totale, mais suffisante pour laisser passer le gaz. A partir de l'étude de l'effet Knudsen cette porosité pourrait être due aux pores, de l'ordre de 50 à 200 nm de diamètre, mis en évidence lors de la caractérisation des réseaux. Les perméabilités mesurées au gaz vont de 10^{-22} m^2 à 10^{-20} m^2. En intégrant ces résultats dans un modèle opérationnel de l'ANDRA, la pression maximale atteinte au sein d'une alvéole de stockage serait de 83 bar.

Mots clés : Perméabilité, Effet Klinkenberg/Knudsen, Isotherme de sorption, Porosimétrie mercure, Dusty Gas Model, Argiles, Argilites, Gaz, Hydrogène, Transfert biphasique.

Abstract

Gases, especially hydrogen, will be generated by corrosion of high radioactive waste containers in deep geological repositories. Firstly, hydrogen will migrate by diffusion. A gas phase will be generated. Gas pressure will build up and penetrated the saturated geological formation. If gases do not penetrate the geological barrier efficiently, the pressure build up may create a risk of fracturation and of creation of preferential pathways for radionuclide migration. The present work focuses on Callovo-Oxfordian argillites characterisation with respect to gas issues.
A new experimental set up was implemented to estimate dissolved hydrogen effective diffusion coefficient. Mercury intrusion and water vapour sorption tests, coupled with a porous network model, were used to characterize the accessible pore networks for gas intrusion. An experiment, designed to measure very low permeabilities, was used with hydrogen/helium. The results were analysed using the Dusty Gas Model, that proved to be relevant for the understanding of the whole transport process in such an experiment.
Argillites close to saturation have an accessible porosity to gas transfer that is lower than 0,1% to 1% of the porosity. Analysis of the Knudsen effect suggests that this accessible network should be made of 50 nm to 200 nm diameter pores. Characterisation by mercury intrusion and water vapour sorption showed evidence that such pores existed. Permeabilities lie between 10^{-22} m^2 and 10^{-20} m^2. The permeabilities values were integrated to an ANDRA operating model. The model showed that the maximum pressure expected near the repository would be 83 bar.

Keywords : Permeability, Klinkenberg /Knudsen Effect, Sorption isotherm, Mercury Intrusion, Dusty Gas Model, Clay, Argillites, Gas, Hydrogen, Biphasic transfer