

Étude du transport du sel et des dommages dans une roche poreuse à l'échelle du pore par imagerie 4D aux rayons X et analyse avancée d'images

S. Ben Elhadj Hamida^{a,b}, P. Moonen^{a,b}, H. Derluyn^{a,b}

a. Université de Pau et des Pays de l'Adour, CNRS, LFCR, Pau, France

b. Université de Pau et des Pays de l'Adour, CNRS, DMEX, Pau, France

syrine.ben-elhadj-hamida@univ-pau.fr, peter.moonen@univ-pau.fr, hannelore.derluyn@univ-pau.fr

Résumé

Dans cette étude, nous utilisons la micro-tomographie aux rayons X 4D pour améliorer la compréhension des processus hydro-chimio-mécaniques couplés impliqués dans l'altération saline d'une pierre naturelle représentative des matériaux de construction ou de sous-sol. Notre travail porte sur un échantillon de calcaire de Savonnières, constitué d'une couche traitée de manière hydrophobe et d'une couche hydrophile (représentant l'état naturel de la roche). L'échantillon, saturé en solution de NaCl, a été soumis à des cycles de séchage et déliquescence, tout en étant imposé à une résolution de 9,4 µm. Dans cet article, nous nous concentrons sur l'aspect mécanique, en utilisant la corrélation de volume numérique (CVN) pour quantifier précisément les déformations volumiques, en se basant sur les champs de déplacement extraits des images 3D. Les résultats montrent que la cristallisation du sel dans la région hydrophobe génère des contraintes internes, provoquant la formation de fissures, tandis que la déliquescence favorise leur fermeture partielle, en raison du gonflement de la matrice et de la dissolution du sel. De plus, même dans les zones hydrophiles, des phénomènes de retrait (shrinkage) et de gonflement (swelling) des pores ont été observés, liés aux variations de saturation et déliquescence.

Abstract

In this study, we use 4D X-ray micro-tomography to improve the understanding of coupled hydro-chemo-mechanical processes involved in the saline weathering of a natural stone representative of construction or subsurface materials. Our work focuses on a Savonnières limestone sample, consisting of a hydrophobic layer and a hydrophilic layer (representing the natural state of the rock). The sample, saturated with NaCl solution, was subjected to drying and deliquescence cycles, while being imaged at a resolution of 9.4 µm. In this article, we focus on the mechanical aspect, using Digital Volume Correlation (DVC) to accurately quantify volumetric deformations, based on displacement fields extracted from 3D images. The results show that salt crystallization in the hydrophobic region generates internal stresses, leading to the formation of fractures, while deliquescence promotes partial crack closure due to matrix swelling and salt dissolution. Additionally, even in the hydrophilic regions, pore shrinkage and swelling phenomena were observed, linked to variations in saturation and deliquescence.

Mots clefs : Tomographie à rayons X 4D, Roche de Savonnières, Séchage et déliquescence, Chlorure de sodium, Corrélation de volume numérique (CVN).

1. Introduction

La cristallisation du sel a des effets significatifs d'altération sur divers matériaux, notamment les structures bâties et les roches réservoirs souterraines, comme celles utilisées pour le stockage de CO₂ dans des aquifères salins. Dans ces contextes, les solutions salines sont souvent présentes naturellement dans les réservoirs souterrains ou peuvent pénétrer les structures par capillarité. Lorsque les conditions environnementales changent, ces solutions peuvent s'évaporer, entraînant une sursaturation et, par conséquent, la cristallisation des sels. Cette cristallisation peut générer des pressions internes suffisamment élevées pour endommager la roche, provoquer l'initiation de fissures et réduire la stabilité mécanique du matériau. De plus, les cycles d'humidité, qu'ils résultent des variations de l'humidité relative de l'air ou des injections discontinues de gaz dans les réservoirs souterrains, peuvent favoriser la dissolution et la recristallisation des sels, influençant considérablement les propriétés mécaniques des roches et des matériaux de construction. Malgré leur importance, peu d'études ont exploré les interactions complexes entre les phénomènes de transport, la précipitation saline et l'initiation des fissures à l'échelle des pores des roches. Pour mieux comprendre ces processus interconnectés, la micro-tomographie aux rayons X non destructive s'est révélée être une technique très puissante. Combinée à des méthodes avancées de traitement d'images, comme la corrélation de volume numérique, cette approche permet de surmonter les défis liés à la résolution spatiale, de suivre les déformations (strain) résultant de ces phénomènes, et de capturer avec précision les changements structurels tout en tenant compte des limitations de contraste des images aux rayons X.

2. Matériaux et méthodes

2.1. Calcaire de Savonnières et chlorure de sodium

Le calcaire de Savonnières, en plus d'être une roche représentative des formations souterraines, a été largement utilisé comme matériau de construction pour de nombreux monuments historiques. En France, cette pierre a servi à la construction de bâtiments emblématiques, tels que la préfecture de Nancy, l'église Notre-Dame et la cathédrale de Saint-Dizier [1]. À l'international, elle a également été utilisée pour des édifices majeurs, comme un musée à Amsterdam (Pays-Bas) et l'hôtel de ville de Louvain en Belgique [2]. Le calcaire de Savonnières est composé presque entièrement de calcite, avec une concentration en CaCO₃ atteignant 98 % [3]. Il s'agit d'une roche sédimentaire oolithique et stratifiée, constituée de grains sphériques appelés oolites. Ces oolites se forment autour d'un noyau et présentent une structure radiale et concentrique. Le ciment qui remplit les pores entre les oolites est composé de cristaux de calcite spathique disposés radialement autour des grains, conférant à la roche sa porosité caractéristique.

Le chlorure de sodium (NaCl), utilisé comme sel pour cette étude, ne possède qu'une seule phase solide stable au-dessus de 0 °C : l'halite anhydre. Cette phase commence à précipiter lorsque la concentration atteint environ 6 mol/kg, correspondant à la limite de solubilité du NaCl dans l'eau, une valeur peu influencée par la température. En dessous de cette concentration, le NaCl reste entièrement

dissous. De plus, le NaCl commence à s'humidifier lorsque l'humidité relative dépasse environ 75 %, un processus appelé déliquescence. La déliquescence est une transition de phase au cours de laquelle un solide hygroscopique, comme le NaCl, absorbe la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère et se dissout pour former une solution aqueuse. Ce processus débute à un seuil spécifique, appelé point de déliquescence, au-delà duquel la solution saline devient thermodynamiquement stable ([4], [5]). En dessous de ce seuil, le NaCl solide peut coexister avec sa solution saturée, tandis qu'au-dessus, seule la phase liquide subsiste.

2.2. Expérience de cristallisation-déliquescence

L'expérience a été réalisée sur un échantillon cylindrique de calcaire de Savonnières, de 8,4 mm de diamètre et 9 mm de hauteur. Pour éviter l'efflorescence, un traitement hydrophobe (SILRES® BS280, Wacker) a été appliqué sur la surface supérieure de l'échantillon. Les faces latérales ont été scellées avec un ruban adhésif en aluminium pour empêcher les dépôts de sel et la perte de débris rocheux, ne laissant exposées que les faces supérieure et inférieure. L'échantillon a été saturé par capillarité en contactant sa base avec une solution saline de NaCl à 6 molal pendant 1,5 heure. Ensuite, la face inférieure a été scellée, et l'échantillon saturé a été placé dans une cellule cylindrique en plastique connectée à un générateur d'humidité, équipé d'un capteur de température et d'humidité (SHT75) pour le suivi des conditions climatiques. Les acquisitions de tomographie ont été effectuées à l'intérieur du scanner EMCT (UGCT, Gand, Belgique, [6]). Le séchage a été réalisé à 5% HR et 26 °C, avec des scans toutes les 30 minutes pendant 20 heures. Ensuite, la déliquescence a été déclenchée en augmentant l'humidité relative à 93%, avec des acquisitions toutes les heures pendant 23 heures. Chaque scan a duré 10 minutes, et 62 scans ont été acquis au total.

2.3. Traitement d'image

2.3.1. Données brutes

Le traitement des images a été défini après une inspection minutieuse des données brutes. Dans un premier temps, nous avons analysé une coupe 2D unique au cours du temps, en nous concentrant principalement sur les phénomènes mécaniques. L'examen visuel des images brutes acquises pendant l'expérience (Figure 1) a révélé que la partie supérieure hydrophobe de l'échantillon a subi des dommages, avec l'apparition de fissures, comme illustré sur la coupe (a), prise à la fin du séchage. Cependant, l'inspection des autres coupes a montré que ces fissures sont de petite taille et présentent une distribution hétérogène, rendant leur segmentation et le suivi de leur propagation difficiles à partir des images brutes. À la fin du processus de déliquescence, certaines de ces fissures semblent se refermer, partiellement ou complètement, comme montré dans l'image (b).

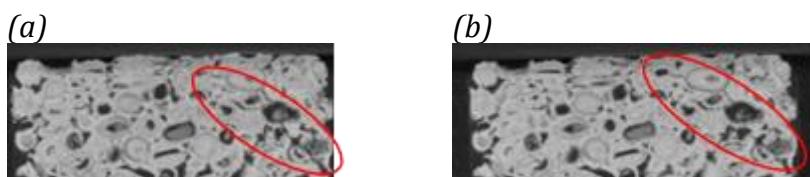


Figure 1: Identification qualitative de l'endommagement mécanique dans la roche à partir des données brutes.

2.3.2. Flux de travail macroscopique de traitement d'images

Un flux de travail de traitement d'images basé sur Python a été développé en utilisant les bibliothèques OpenCV, Matplotlib et Tifffile pour traiter efficacement et de manière cohérente les grands ensembles de données de tomographie. Le processus commence par un filtrage médian de chaque coupe transversale. Les contours externes de l'échantillon sont ensuite détectés à l'aide des fonctions d'OpenCV (cv2.findContours et cv2.drawContours), permettant d'isoler la région rocheuse et d'exclure l'air environnant ou les espaces vides (par exemple, entre l'échantillon et le film en aluminium). Chaque coupe et à chaque étape temporelle, la surface de la section transversale de l'échantillon est mesurée à partir du contour détecté, fournissant des informations sur la déformation de l'échantillon au cours du temps.

2.3.3. Corrélation de Volume Numérique

Pour prendre en compte les déformations internes de l'échantillon, nous avons appliqué la corrélation volumique numérique (CVN) en utilisant le toolkit SPAM [7]. Le CVN permet d'identifier les transformations entre deux images 3D du même échantillon : une image de référence (im1) et une image ultérieure (im2) montrant les déformations. Cette technique a été utilisée pour les processus de séchage et de déliquescence. Pour le séchage, la première image (échantillon saturé en solution saline) a été utilisée comme référence, et les scans suivants, acquis toutes les 30 minutes, ont été comparés à cette référence. Pour la déliquescence, l'image de référence correspond au premier scan pris après 1 heure à haute humidité, avec des comparaisons effectuées toutes les heures. Le workflow DVC commence par un enregistrement multi-échelle, alignant les deux volumes pour fournir une estimation globale des déformations. Ensuite, la corrélation locale (LDIC) affine le champ de déformation en effectuant des corrélations locales, non rigides, sur une grille structurée de sous-volumes. Le champ de déformation calculé est ensuite appliqué à l'image de référence (im1def), et la soustraction de cette image déformée de l'image cible (im2 - im1def) produit un champ résiduel, révélant les changements locaux comme la formation ou la dissolution du sel. Enfin, le champ de déformation (strain) est dérivé du champ de déplacement obtenu par LDIC. Parmi les méthodes disponibles, la méthode des éléments finis Q8 a donné les résultats les plus précis pour notre ensemble de données.

3. Résultats

Déformation radiale : Comme premier résultat de l'analyse macroscopique des images, nous avons identifié une déformation radiale, illustrée à la Figure 2(a) à travers trois profils de surface en coupe transversale, définis par les contours le long de la hauteur de l'échantillon (État initial saturé (courbe bleue), Fin du séchage (courbe orange), Après déliquescence (courbe verte)). Des différences sont observées dans les 2 à 3 mm supérieurs de l'échantillon, où une expansion pendant le séchage est liée à la formation de fissures (confirmée par les images brutes), suivie d'une réduction après la déliquescence, indiquant une fermeture partielle des fissures. Pour quantifier cette déformation, la Figure 2(b) présente la déformation moyenne dans les 277 premières coupes (environ 2,6 mm) du sommet de l'échantillon où on remarque une augmentation rapide pendant le séchage, atteignant 1,4 % de déformation à la fin du processus et une diminution plus lente pendant la déliquescence, se stabilisant à 0,9 % de déformation résiduelle. La partie inférieure de l'échantillon reste globalement inchangée, avec seulement de légères variations (un léger retrait pendant le séchage et une légère

expansion pendant la déliquescence) Figure 2(a), mais ces déformations sont trop faibles pour être interprétées en détail à cette échelle. Des informations plus précises seront présentées dans la section dédiée aux résultats de la DVC.

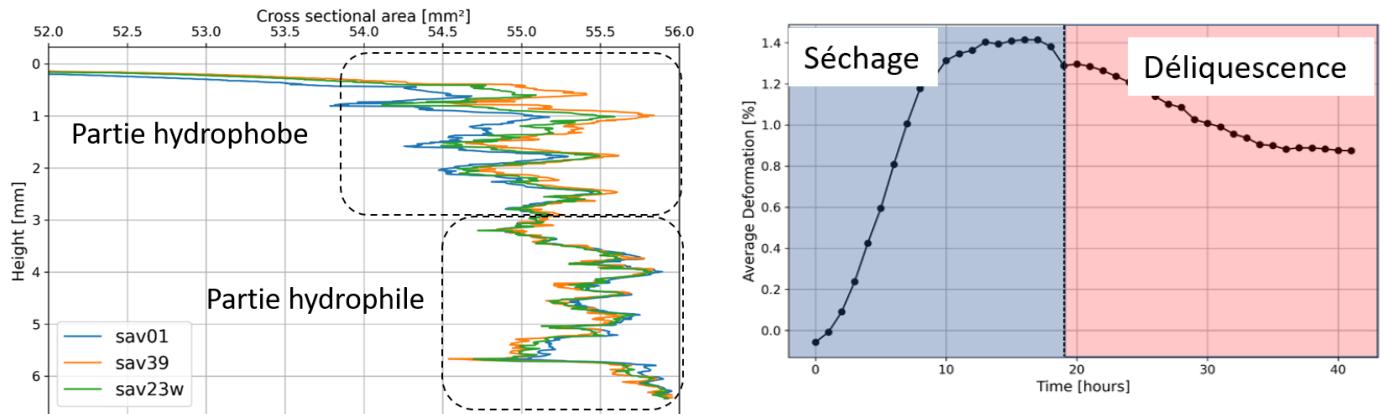


Figure 2: (a) Surface de section transversale de chaque coupe, (b) Évolution de la déformation moyenne par rapport à l'état initial dans la partie supérieure de l'échantillon au cours du temps.

Déformation volumique à partir de la CVN: Dans la partie hydrophobe, des interactions physiques complexes sont observées, incluant un comportement mécanique caractérisé par la formation et la fermeture de fissures, associé à l'accumulation de sel. Ces observations sont soutenues par le calcul de la déformation volumique (volumetric strain) à l'aide de la corrélation volumique numérique. La distribution de cette déformation volumique le long de la hauteur de l'échantillon, pendant les phases de séchage et de déliquescence, révèle des variations significatives. Pendant le séchage (Figure 3(a)), les premières étapes sont marquées par de petites déformations volumiques négatives, traduisant un retrait initial lié à la vidange partielle des pores et à un léger rétrécissement du matériau dû à l'évaporation. Cependant, avec la progression du séchage, la déformation volumique devient positive dans cette région, principalement en raison de la cristallisation du sel. Lorsque l'eau s'évapore, les cristaux de sel qui se forment occupent un volume supérieur à celui de la solution liquide, entraînant une expansion locale du matériau. Cette expansion n'est pas homogène, ce qui conduit à des contraintes internes hétérogènes. Ces déformations peuvent résulter de plusieurs facteurs, comme les forces de cisaillement exercées par les cristaux de sel, les hétérogénéités intrinsèques de la roche ou les variations locales des propriétés mécaniques. Lorsque la déformation volumique cumulée dépasse la résistance mécanique de la roche, des fissures peuvent se former. Ces fissures se développent préférentiellement dans les zones présentant les plus fortes déformations volumiques, comme l'illustrent les représentations des champs de déformation en 2D.

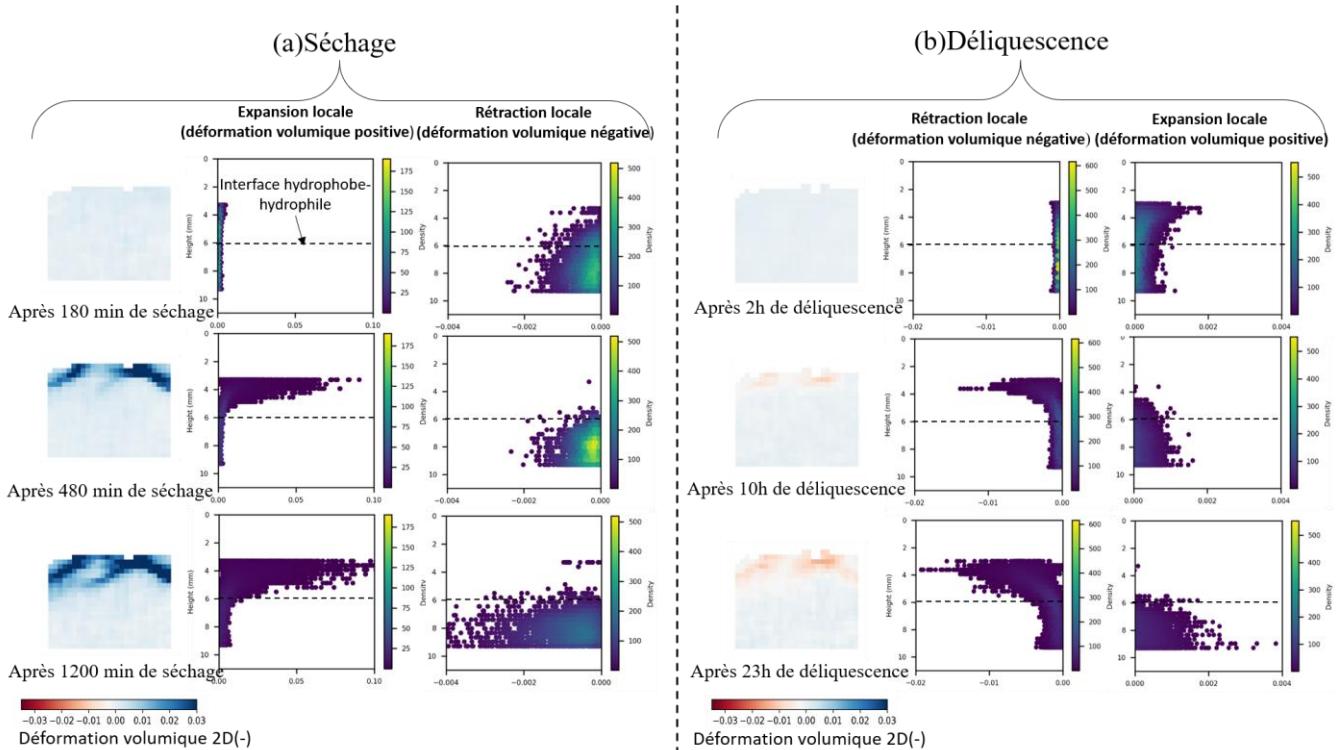


Figure 3: Champs 2D de déformation volumique et distribution de la déformation volumique le long de la hauteur de l'échantillon pendant le processus de séchage (a) et le processus de déliquescence (b).

Pendant la déliquescence, toujours au niveau de la partie hydrophobe, la première phase est caractérisée par une déformation volumique positive (Figure 3(b)), indiquant un gonflement dû à l'absorption d'humidité. Ce phénomène est attribué au comportement hygroscopique du NaCl, qui commence à absorber l'humidité lorsque l'humidité relative atteint environ 75%. À ce stade, l'expansion des pores provoque un gonflement local du matériau. Par la suite, l'apparition de déformations volumiques négatives traduit la dissolution du sel, réduisant le volume des cristaux de sel et entraînant un rétrécissement des pores. Les champs 2D de déformation volumique montrent que les fissures formées pendant le séchage commencent à se refermer à mesure que la déformation volumique négative augmente. Cette fermeture peut résulter de plusieurs phénomènes liés à l'augmentation de l'humidité, comme le gonflement de la matrice rocheuse, générant des forces radiales qui rapprochent les parois des fissures (particulièrement pour les fissures fines), ainsi que la dissolution du NaCl, réduisant le volume des cristaux et permettant aux contraintes résiduelles de réduire l'ouverture des fissures. **En ce qui concerne la partie hydrophile de l'échantillon**, aucun dommage notable n'a été observé, mais des comportements mécaniques ont été identifiés lors des phases de séchage et de déliquescence, invisibles sur les images brutes en raison de la faible résolution. Le champ de déformation volumique dans la partie hydrophile (Figure 3(a)) montre une combinaison de petites valeurs négatives et positives. Les valeurs négatives persistantes reflètent le retrait des pores lié au séchage, qui est plus lent dans cette région. Les valeurs positives apparaissant vers la fin du processus indiquent une cristallisation mineure du sel dans les petits pores. De plus, les champs de déformation volumique au cours du déliquescence (Figure 3(b)) montrent des valeurs positives soutenues, confirmant un gonflement continu dû à l'absorption de la solution saline, ce qui est cohérent avec la nature hydrophile de cette partie de la roche. En parallèle, de petites valeurs de déformation volumique négative suggèrent la dissolution des cristaux de sel résiduels formés pendant le séchage, entraînant un léger rétrécissement des pores, un effet subtil mais cohérent avec la réduction attendue du volume des cristaux.

4. Conclusion

Cette étude a permis d'identifier les mécanismes d'endommagement liés à la cristallisation et à la dissolution des sels, en particulier la formation et la fermeture partielle des fissures en réponse aux contraintes générées par ces processus. La combinaison de l'imagerie à rayons X avec des techniques de traitement d'images avancées, comme la CVN, a révélé des déformations internes à l'échelle des pores, bien que dans notre cas, la résolution des données soit insuffisante pour détecter pleinement ces déformations sur les images brutes. Les phénomènes d'endommagement sont particulièrement marqués dans les zones hydrophobes, où les traitements de surface, souvent utilisés comme protection préventive pour les monuments historiques, peuvent accentuer l'endommagement en concentrant les contraintes mécaniques. Le défi reste maintenant d'appliquer ces résultats à des contextes pratiques, comme l'amélioration de la durabilité des matériaux de construction, la conservation des monuments historiques et la gestion des réservoirs souterrains pour le stockage du CO₂, où les interactions entre les sels et la roche peuvent avoir un impact significatif sur la stabilité mécanique à long terme.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support from the ERC Starting Grant PRD-Trigger (grant agreement No 850853).

Références

- [1] D. Dessandier, *Guide méthodologique de sélection des pierres des monuments en termes de durabilité et compatibilité*, 2000.
- [2] M. Denecker, *Le rôle des sulfates de sodium dans l'altération des pierres du patrimoine bâti : méthodes indirectes d'identification pour l'approche expérimentale*, Thèse, Université de Lille, 2015.
- [3] G. Fronteau, C. Schneider-Thomachot, E. Chopin, V. Barbin, D. Mouze, and A. Pascal, "Black-crust growth and interaction with underlying limestone microfacies," *Geological Society, London, Special Publications*, vol. 333, no. 1, pp. 25–34, 2010. doi: 10.1144/SP333.3.
- [4] S. T. Martin, Phase transitions of aqueous atmospheric particles, *Chemical Reviews*, vol. 100, no. 9, pp. 3403–3453, 2000. doi: 10.1021/cr990034t.
- [5] M. Dupas-Langlet, *De la déliquescence au mottage des poudres cristallines : cas du chlorure de sodium*, Thèse, Université de Lorraine, 2013.
- [6] M. Dierick et al., Recent micro-CT scanner developments at UGCT, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 324, pp. 35–40, 2014. doi: 10.1016/j.nimb.2013.10.051.
- [7] O. Stamatil et al., spam: Software for Practical Analysis of Materials, *Journal of Open Source Software*, vol. 5, no. 51, p. 2286, 2020. doi: 10.21105/joss.02286