



HAL
open science

Distribution spatiale de la porosité des matériaux cimentaires

Paul Sardini, Alexandra Bertron, Christelle de La Asunciòn-Parreira, Marja Siitari-Kauppi, Dimitri Pret, Gilles Escadeillas, Stéphane Sammartino, Ouali Amiri

► **To cite this version:**

Paul Sardini, Alexandra Bertron, Christelle de La Asunciòn-Parreira, Marja Siitari-Kauppi, Dimitri Pret, et al.. Distribution spatiale de la porosité des matériaux cimentaires: Une approche méthodologique pour leur caractérisation. *Revue Européenne de Génie Civil*, 2011, 11 (6), pp.739-749. 10.1080/17747120.2007.9692955 . hal-02168810

HAL Id: hal-02168810

<https://hal.insa-toulouse.fr/hal-02168810>

Submitted on 23 Aug 2019

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.

Distribution spatiale de la porosité des matériaux cimentaires

Une approche méthodologique pour leur caractérisation

Paul Sardini* — Alexandra Bertron**

Christelle De La Asunción-Parreira* — Marja Siitari-Kauppi***

Dimitri Prêt* — Gilles Escadeillas** — Stéphane Sammartino****

Ouali Amiri*****

* *HYDRASA UMR 6532 CNRS/Université de Poitiers, F-86022 Poitiers cedex
paul.sardini@univ-poitiers.fr*

** *LMDC INSA/UPS Département génie civil, F-31077 Toulouse cedex 4*

*** *Laboratory of Radiochemistry, University of Helsinki, 00014, Helsinki, Finland*

**** *INRA-UAPV, UMR CSE, F-84914 Avignon cedex 9*

***** *LEPTAB Université de La Rochelle, F-17042, La Rochelle cedex 1*

RÉSUMÉ. La dégradation des matrices cimentaires, par les environnements aqueux agressifs notamment, s'accompagne d'une modification de la distribution spatiale de la porosité connectée. L'application de la méthode d'imprégnation au ^{14}C ou $^3\text{H-MMA}$ (méthylméthacrylate) fournit une représentation multiéchelle et quantitative de cette distribution sur des surfaces décimétriques. Deux applications permettent de tester l'efficacité de cette méthode : 1) la cartographie quantitative de la porosité d'un mortier et 2) la quantification d'un profil de porosité d'une pâte de ciment dégradée par des acides organiques. Les applications potentielles de cette technique sont multiples. Elle permet de caractériser des gradients de porosités fréquemment rencontrés lors d'études de durabilité, et elle fournit aux modèles de transfert des solutés une représentation géométrique réelle de l'espace des pores.

ABSTRACT. Degradation of cementitious matrix in aggressive aqueous environments among others is accompanied by modifications of the spatial distribution of connected porosity. The application of the ^{14}C or $^3\text{H-PMMA}$ (polyméthylmethacrylate) impregnation method gives a quantitative and multi-scale representation of this distribution. The first application concerns a mortar, allowing to visualise and to quantify the in situ cement porosity. The second application is related to a cement paste degraded by organic acids. This tool has many potential applications in the field of cementitious materials. It allows a sharp characterisation of internal porosity variations frequently found during durability studies, and furthermore, it provides a realistic geometrical representation of pore space that can be used for solute transfer modelling.

MOTS-CLÉS : porosité, dégradation, pâte de ciment, mortier, méthode ^{14}C ou $^3\text{H-PMMA}$, transfert.

KEYWORDS: porosity, degradation, cement paste, mortar, ^{14}C or $^3\text{H-PMMA}$ method, transfert.

1. Introduction

Les réseaux poreux des matrices cimentaires sont très délicats à caractériser par les techniques de mesures conventionnelles telles que la porosité à l'eau ou la porosimétrie mercure (Baroghel-Bouny, 1994). En effet, d'une part, la détermination de la porosité est fortement conditionnée par les conditions de mesure. D'autre part, les pores de ces matrices sont de taille plurimillimétrique (bulles) à nanométriques.

Nous présentons ici une nouvelle technique de caractérisation de la porosité, appliquée pour la première fois à des matériaux cimentaires : la méthode d'imprégnation par méthylméthacrylate (MMA) dopé au carbone 14 (^{14}C) ou au tritium (^3H) (Hellmuth *et al.*, 1993). Sa principale caractéristique est son aptitude à identifier des variations locales de porosité, de l'échelle de la dizaine de micromètres à l'échelle décimétrique, répondant ainsi aux problèmes de micro-échantillonnage des matrices cimentaires altérées.

L'applicabilité de cette technique est discutée vis-à-vis des caractéristiques intrinsèques des matériaux cimentaires. Afin d'illustrer les potentialités de la méthode, deux applications sont présentées : la porosité d'un mortier de ciment Portland ordinaire et la porosité dans des pâtes de ciment ayant subi une attaque par des acides organiques (Bertron, 2004). Les liens existant entre, d'une part, la structure de l'espace poral d'un matériau, et d'autre part, les propriétés de transfert de solutés les traversant, seront enfin discutés.

2. Matériel et méthodes

2.1. Principes de base de la méthode d'imprégnation au ^3H ou ^{14}C -MMA

La méthode au ^3H ou ^{14}C -MMA est basée sur l'imprégnation d'un volume de matériau par le monomère liquide ^3H ou ^{14}C -MMA (méthylméthacrylate) (Hellmuth *et al.*, 1993). La molécule de MMA fut initialement choisie en raison de ses propriétés physico-chimiques particulières : (1) à 20 °C, la viscosité dynamique du MMA est faible (0,58 mPa.s) comparée à celle de l'eau (1 mPa.s), (2) la molécule de MMA est une petite molécule organique (100,1 g.mol⁻¹), ayant, respectivement, une épaisseur et une longueur de 0,4 nm et 1 nm, tandis que si l'on enferme la molécule d'eau dans une sphère, son diamètre est de l'ordre de 0,193 nm, (3) le MMA est un liquide très mouillant, notamment au contact des surfaces des silicates, et son moment dipolaire est très proche de celui de l'eau.

Par ailleurs, la molécule de MMA étant fortement hydrophobe, les échantillons doivent être séchés avant l'imprégnation, ceci dans le but d'éliminer toute l'eau libre de l'espace des pores connectés. Typiquement, les échantillons sont séchés suivant des températures variant entre 80 et 105 °C, et sur des durées allant de 3 à plus de 30 jours. Ces conditions sont déterminées empiriquement, en fonction des

données connues sur le matériau (porosité, perméabilité...). Si pour les roches compétentes, ces conditions n'induisent qu'un endommagement thermique limité, cela n'est pas forcément le cas pour les matériaux cimentaires. En effet, pour ces derniers, il est très difficile de sécher l'échantillon sans perturber la structure des hydrates (Baroghel-Bouny, 1994).

Le matériau est ensuite imprégné sous vide primaire (10 Pa) par du MMA marqué. Les temps d'imprégnation varient selon les échantillons (de quelques jours à plus d'un mois), et sont souvent déterminés empiriquement. Par la suite, la résine marquée est polymérisée jusqu'au cœur de l'échantillon par exposition à une source gamma (^{60}Co). Lors de cette phase, l'échantillon est souvent maintenu immergé dans un mélange eau + MMA afin d'éviter un chauffage excessif de l'échantillon. Cependant, pour les matériaux très poreux comme ceux utilisés dans cette étude, la diffusion externe du traceur lors de la polymérisation est parfois observée. Pour éviter cet effet, les échantillons de matrice cimentaire ont été polymérisés dans des sachets plastiques contenant du MMA marqué ayant la même concentration en radioélément que le MMA imprégnant l'échantillon. Après polymérisation, les échantillons ont ensuite été chauffés (120 °C) afin d'éliminer le phénomène de luminescence potentiellement induit lors de l'irradiation de certains minéraux. L'imprégnation totale est enfin contrôlée par un sciage au cœur des échantillons, suivie d'un polissage.

Une autoradiographie permet de visualiser la distribution spatiale du traceur sur la surface de sciage. Plus une zone est riche en traceur, plus elle est sombre sur l'autoradiographie. Dans un premier temps, la qualité de l'imprégnation se juge à une répartition du traceur indépendante des bords de l'échantillon.

2.2. Quantification de la porosité

Précisons d'abord que l'ensemble des tailles de pores (nanométrique à plurimillimétrique) est intégré sur le film autoradiographique, qui possède une résolution ponctuelle d'environ 10 μm ($^3\text{H-PMMA}$). Néanmoins, une fissure d'ouverture inframicrométrique recoupant un minéral non ou peu poreux sera visible sur le film, car celle-ci sera détectée par le processus d'autoradiographie comme une suite de points sources alignés le long de la fissure. En revanche, un ensemble de pores de taille inframicrométrique connectés et très rapprochés sera détecté comme une zone continûment poreuse.

Après numérisation du film autoradiographique, les niveaux de gris de chaque pixel du film sont convertis en niveaux de porosité à l'aide d'une fonction de calibration. Ainsi, la porosité moyenne et la distribution de porosité sont obtenues sur la zone d'analyse, ou sur une zone choisie par l'expérimentateur. La carte de porosité permet également de visualiser la distribution spatiale 2D de la porosité. Le lecteur désireux d'approfondir le calcul de porosité se référera aux travaux suivants : (Hellmuth *et al.*, 1993 ; Siitari-Kauppi, 2002 ; Sammartino *et al.*, 2002 ;

Prêt, 2004 et Sardini *et al.*, 2006). Le caractère quantitatif de la méthode est vérifié en comparant la porosité moyenne déterminée par autoradiographie avec une mesure de porosité connectée par triple pesée.

2.3. Matériaux investigués

2.3.1. Mortier

Un échantillon de mortier (P1) âgé de 6 mois a été étudié. Il a été confectionné avec un ciment CEM I 52,5 R et un rapport E/C = 0,5. Le sable utilisé était un sable siliceux. La porosité accessible à l'eau de cet échantillon a été mesurée selon le protocole AFPC-AFREM (AFPC, 1997). Calculée sur 3 essais, la porosité obtenue était de 18,4 % ± 2,1 %.

2.3.2. Pâtes de ciment dégradées par des acides organiques

Bertron (2004, 2005, 2007) a étudié la dégradation des pâtes de ciment par un mélange, à pH 4, d'acides organiques présents dans les effluents d'élevage (acides acétique, propionique...). Les réactions acido-basiques entre les acides et la matrice cimentaire produisent de l'eau et des sels d'acides. Les principaux sels formés (sels de calcium) sont solubles à très solubles dans l'eau, ce qui diminue leur chance de cristallisation dans les pores saturés de la matrice cimentaire. Une dissolution progressive des hydrates et des anhydres caractérise cette zone quasi totalement décalcifiée. De plus, la zone dégradée, à la périphérie des échantillons, est quasi amorphe et est riche en silicium et en aluminium.

Des échantillons de pâte de ciment (P8), confectionnés avec un ciment Portland ordinaire CEM I 52,5 R et un rapport E/C = 0,27, ont été investigués. Bertron (2004) a caractérisé la porosité des zones saine et dégradée par des mesures de porosité à l'eau avec deux températures de séchage : 80 °C durant 3 jours et 105 °C durant 24 heures. La technique classique de porosimétrie à l'eau nécessite l'échantillonnage d'un volume représentatif de matériau. Les profondeurs dégradées des échantillons de pâtes étant de 2 mm environ, ceci a impliqué des mesures de porosité globales sur chacune des zones saine et dégradée. Les porosités obtenues sont consignées dans le tableau 1.

		Zone saine	Zone dégradée
Porosité accessible à l'eau	Séchage à 80 °C	17,6 %	59,4 %
	Séchage 105 °C	30,2 %	65,4 %

Tableau 1. Porosité accessible à l'eau des zones saine et dégradée, d'échantillons immergés dans des acides organiques à pH 4 pour deux températures de séchage (pâte de ciment CEM I, 52.5 R)

3. Application aux matériaux cimentaires

3.1. Conditions d'imprégnation au $^3\text{H-MMA}$

Les échantillons de mortiers et de pâtes de ciment ont subi le même protocole expérimental. Il furent tout d'abord séchés sous vide durant 10 jours à 105 °C, puis ensuite imprégnés sous vide par du MMA marqué au tritium (activité du traceur : $A_0 = 15 \text{ MBq/ml}$) sur une durée de 14 jours. La température de séchage des échantillons ayant été fixée à 105 °C, des modifications structurales internes de la porosité ont pu se produire. En effet, à cette température, certains hydrates de la matrice cimentaire se déshydratent partiellement : C-S-H, ettringite et aluminates de calcium hydratés, notamment.

Après polymérisation (dose totale : 65 kGy), sciage et polissage, les échantillons furent exposés sur un film autoradiographique durant 18 jours. Cette durée fut ajustée en fonction de la porosité des matériaux, de A_0 , et de la sensibilité du film.

3.2. Application à un mortier

L'autoradiographie du mortier imprégné est présentée sur la figure 1. L'échantillon P1 a été imprégné au cœur, de manière visiblement homogène en ce qui concerne la matrice cimentaire. Des fissures de retrait remplies de $^3\text{H-PMMA}$ et orientées perpendiculairement à la surface de l'échantillon sont observables. Le rectangle d'analyse choisi sur P1 évite ces fissures. De plus, une observation précise des granulats sur le film révèle des différences de porosité, supposées liées à des variations de composition minéralogique.

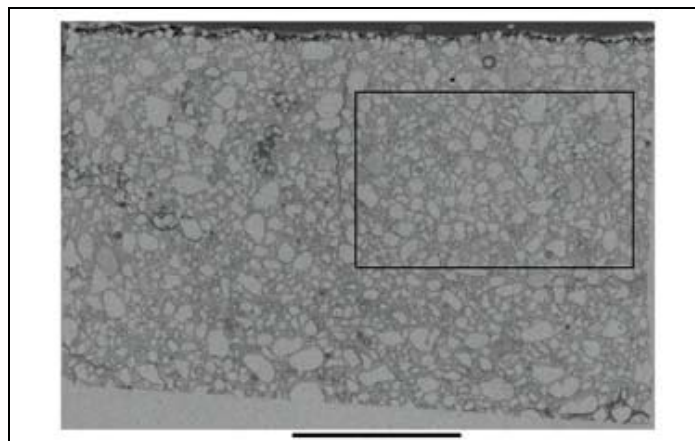
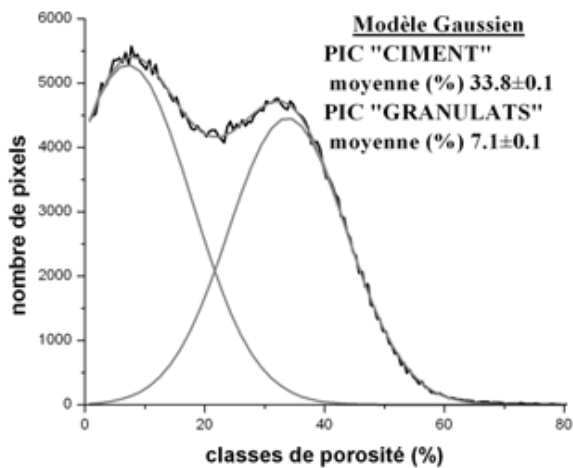
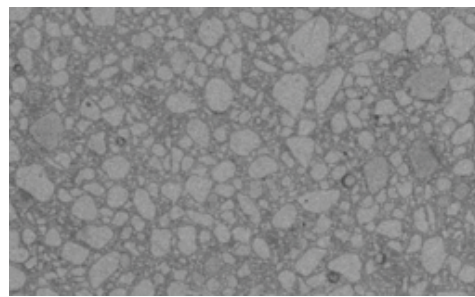


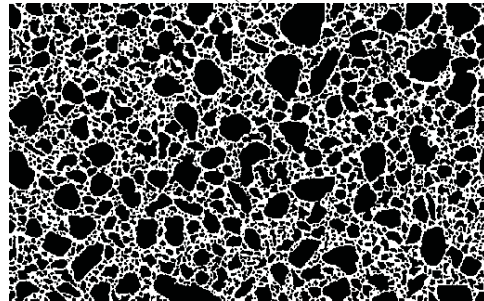
Figure 1. Autoradiographie du mortier P1. Le rectangle superposé correspond au masque de mesure utilisé pour le calcul de la distribution de porosité (figure 2). Barre d'échelle : 1 cm



(a)



(b)



(c)

Figure 2. a) Distribution de la porosité dans l'échantillon P1. En noir : distribution de porosité obtenue par analyse d'image. En gris : déconvolution de la courbe expérimentale selon deux gaussiennes. b) Autoradiographie analysée, et c) seuillage de la matrice cimentaire et des granulats par la méthode des bassins versants

Sur l'échantillon P1, la porosité moyenne déduite de la méthode au H^3 -MMA donne une valeur de 20,4 %. Cette valeur est proche de la porosité mesurée à l'eau (18,4 %). La distribution de la porosité (figure 2) présente un caractère bimodal très net, le pic des faibles porosités correspondant aux granulats, et le pic des fortes porosités à la matrice cimentaire. La déconvolution de cette distribution à l'aide de deux gaussiennes permet d'estimer la porosité moyenne relative aux deux modes : 33,8 % pour la matrice cimentaire et 7,1 % pour les granulats. La valeur obtenue pour les granulats est élevée, puisqu'on devrait s'attendre à une porosité d'environ 1 % pour ce type de granulats. Cette valeur pourrait être associée à la précision des mesures ou éventuellement à l'influence de la porosité de l'auréole de transition.

Notons qu'une validation possible de cette approche serait de vérifier la concordance du rapport des aires des deux normales avec la charge volumique en granulats du mortier et la porosité des granulats. Cette comparaison n'a pas pu être réalisée lors de cette étude, car ces paramètres n'étaient pas connus. Enfin, un seuillage des granulats par la méthode des bassins versants a été effectué à l'aide du logiciel Micromorph™ (De La Asunciòn, 2005) (figures 2b, 2c). Il devient alors possible d'estimer la porosité moyenne associée uniquement aux pixels correspondant à la pâte de ciment. La porosité du ciment déterminée par cette méthode (33,1 %) est très proche de la valeur estimée par déconvolution.

3.3. Application aux pâtes de ciment dégradées par les acides organiques

L'autoradiographie relative à l'échantillon P8 permet de visualiser les importants contrastes de porosité déjà mesurés par Bertron (2004) entre la zone saine et la zone dégradée (figure 3).

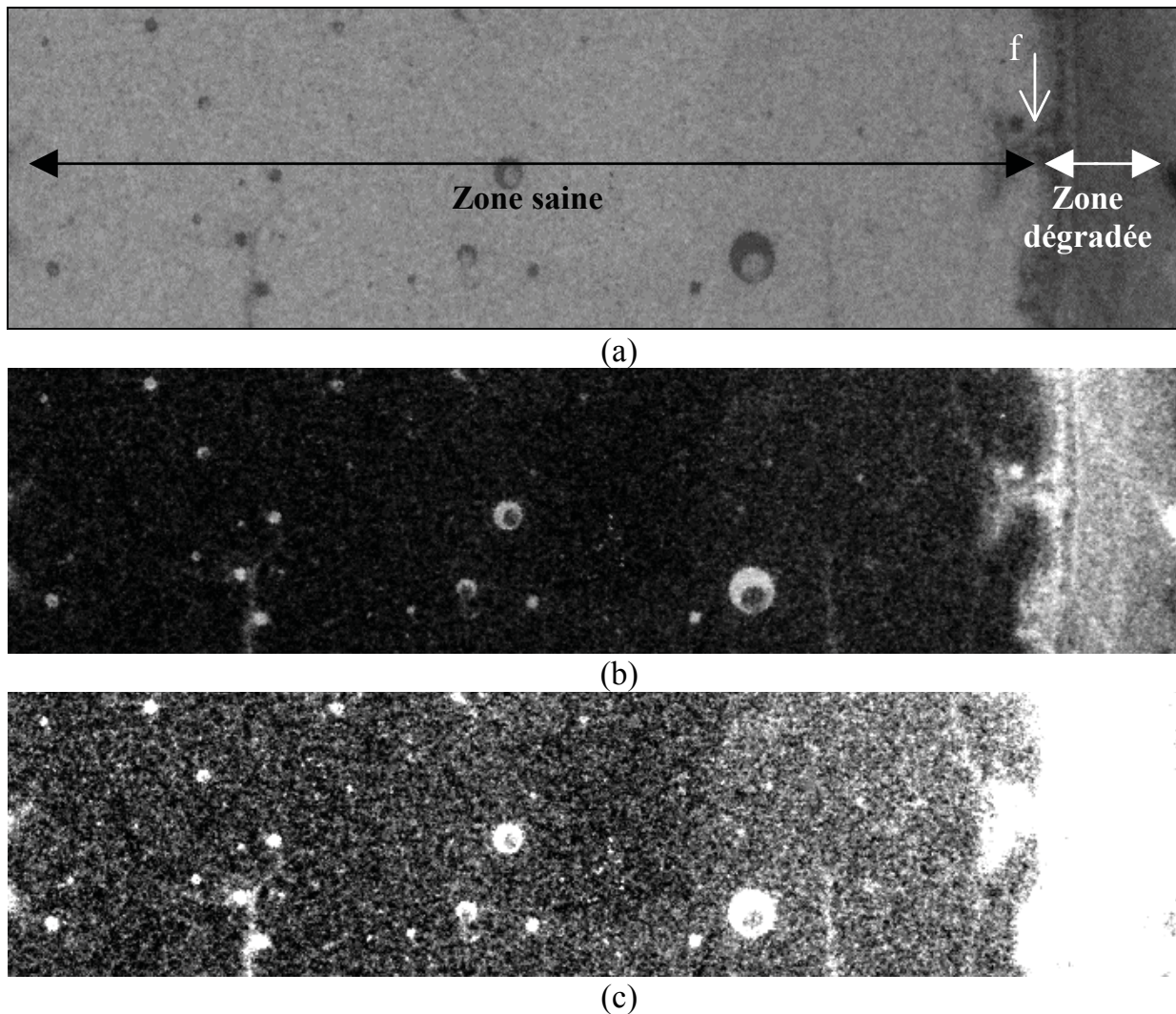


Figure 3. Autoradiographie de l'échantillon de pâte de ciment P8 (a) et cartes de porosité associées (b) et (c). Sur la carte (b), les niveaux de gris (0-255) sont proportionnels à la gamme de porosité 0-100 %. Sur la carte (c), les niveaux de gris (0-255) sont proportionnels à la gamme de porosité 0-45 %. Les pixels exclus de la gamme de porosité (porosité supérieure à 45 %) sont représentés en blanc sur l'image. Largeur de la zone analysée : 15 mm, f : fissure

Les deux zones sont distinguées par le virage coloré de la phénophtaléine. La limite entre ces deux zones est également matérialisée par une fissure liée à un léger retrait de la zone dégradée au cours du séchage des échantillons. Les porosités moyennes estimées par la méthode $^3\text{H-MMA}$ sont les suivantes : 20,5 % (zone saine) et 73,6 % (zone dégradée). Ces valeurs moyennes se corrèlent assez bien avec les porosités à l'eau déjà déterminées (tableau 1), bien que la porosité de la zone

dégradée ainsi évaluée soit supérieure. Cependant, ces chiffres traduisent mal les variations de porosité observées au sein d'une même zone. Ces variations sont mises en évidence par les cartes de porosité (figure 3b et 3c) et par le profil de porosité déterminé sur cette zone (figure 4).

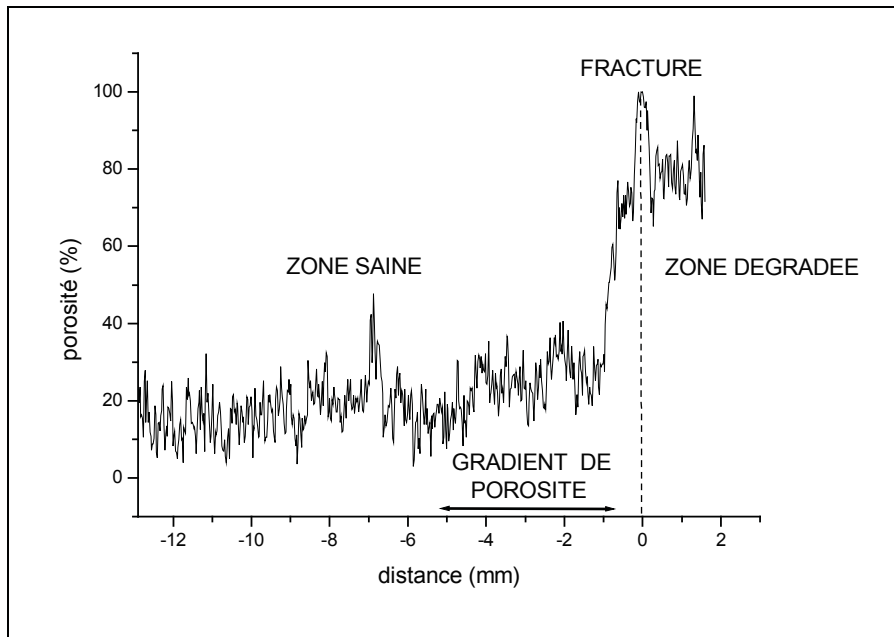


Figure 4. Profil de porosité de l'échantillon de pâte de ciment P8 dégradé par une solution d'acides organiques à pH 4 (zone d'analyse de la figure 3)

Globalement, la variation de porosité est corrélable aux modifications chimiques et minéralogiques décrits par Bertron (2004, 2005, 2007). Cependant, le profil de porosité obtenu fait clairement apparaître dans la zone saine un gradient de porosité développé sur près de 4 mm (figures 3 et 4). Notons que selon le profil de la figure 4, ce gradient semble se prolonger sur une distance de 6 mm par rapport à la limite entre zones saine et dégradée. Or les analyses chimiques réalisées à la microsonde électronique sur l'échantillon (figure 5) ne laissent pas supposer une telle variation. En effet, la figure 5 montre que la zone saine présente globalement la même composition que l'échantillon témoin. Un phénomène de dissolution affectant la zone saine pourrait expliquer que les gradients détectés par les deux méthodes soient différents. Il est nécessaire d'approfondir ce point afin de corréliser les deux méthodes d'analyse.

Pour conclure, l'étude de cet échantillon par la méthode ^3H -MMA fournit une vue globale du profil de porosité qui est conforme aux observations réalisées par Bertron (2004, 2005, 2007) d'un point de vue minéralogique et chimique. Cependant, cette étude a mis en évidence un gradient de porosité se développant en profondeur dans l'échantillon. La méthode est donc un complément intéressant aux techniques d'analyses chimiques élémentaires telles que la microsonde électronique pour la caractérisation des mécanismes d'altération des matrices cimentaires par des environnements agressifs.

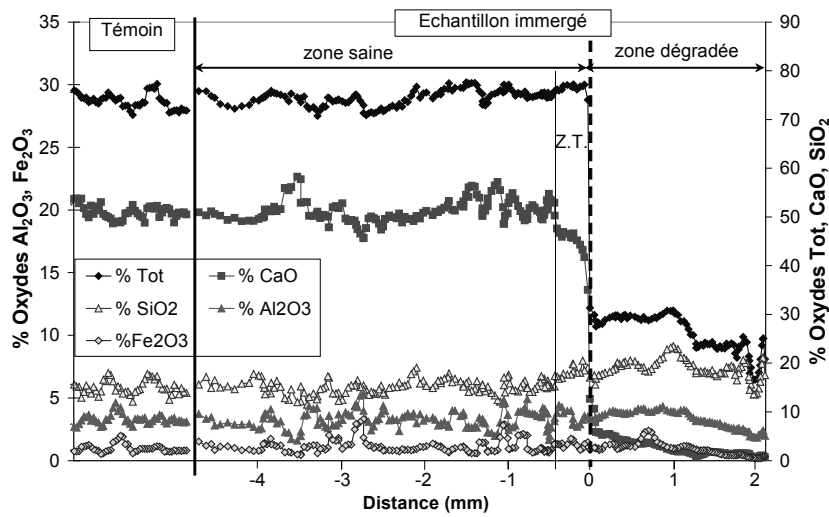


Figure 5. Profils de composition chimique en oxydes obtenus à la microsonde électronique de l'échantillon de pâte de ciment P8 dégradé par une solution d'acides organiques à pH 4 (Bertron, 2006). *zt* = zone de transition

4. Discussion

La méthode ^{14}C ou ^3H -MMA trouve son intérêt dans les études de durabilité des matériaux cimentaires. Néanmoins, notons que la quantification de la porosité locale reste tributaire des conditions expérimentales. Le séchage des matrices cimentaires occupe une place-clé dans cette méthodologie, comme d'ailleurs dans toutes les méthodes généralement utilisées. Une température et un temps de séchage trop faibles ne sont guère compatibles avec l'invasion du MMA dans les pores. A l'inverse, si le séchage est trop intense, la porosité peut subir une dégradation irréversible. Dans le futur, il serait intéressant (1) de caractériser l'influence des paramètres du séchage (durée, température) sur le processus d'imprégnation par des mesures physiques telles que l'ATD-ATG afin de déterminer les pourcentages eau libre/eau liée affectés, et (2) d'utiliser une méthode différente pour évacuer l'eau présente dans l'échantillon, telle que la congélation-lyophilisation employée par Baroghel-Bouny (1994). Notons de plus que le couplage de cette méthode avec de nouvelles techniques de cartographie microsonde permettraient de mieux caractériser les liens entre la minéralogie et la porosité locale (Prêt, 2004).

Les modèles classiques déterminant les paramètres de transferts des géomatériaux (porosité, perméabilité, coefficients de diffusion...) s'appuient souvent sur des paramètres globaux, mais plus rarement sur les hétérogénéités spatiales de la porosité. En effet, si l'on s'intéresse à la structure de l'espace poral et à son contrôle sur les transferts, il est nécessaire de travailler sur des réseaux numériques de grande taille. Contrairement aux méthodes eulériennes, qui s'avèrent souvent inadaptées en termes de temps de calcul, les méthodes lagrangiennes (« random walk ») ont montré leur aptitude à résoudre de tels systèmes (Mc Carty, 1993). Des outils basés sur la méthode random walk dans le domaine des temps ont récemment été développés et appliqués aux problèmes diffusifs dans les roches

crystallines (Sardini *et al.*, 2003). Ils permettent de simuler les processus de diffusion directement à partir de cartes 2D ou 3D de porosité connectée.

Enfin, la confrontation des mesures expérimentales et de la simulation permet d'accéder à la distribution des paramètres structuraux locaux (tortuosité/constrictivité). Pour la diffusion sans interactions, et dans le cas des granites, cette confrontation a été étudiée par une approche inverse qui est applicable aux matériaux cimentaires (Sardini *et al.*, 2007). Considérant l'exemple de la diffusion dans les mortiers, cette démarche permettrait par exemple de découpler les effets des tortuosités liées aux granulats aux effets des tortuosités internes à la matrice cimentaire.

5. Conclusion

Initialement développée pour l'étude de la porosité des roches, la méthode ^3H ou ^{14}C -MMA trouve un nouveau champ d'application en l'étude des matériaux cimentaires. La première application de cette technique à ces matériaux est encourageante, car des données nouvelles sont d'ores et déjà accessibles. L'étude des gradients de porosité induits par dégradations chimiques fournit notamment une estimation plus précise de la profondeur altérée. L'aspect quantitatif de la méthode est systématiquement validé par la porosimétrie classique. L'utilisation de ces cartes de porosité vis-à-vis des modèles de transferts de soluté semble très prometteuse car elles conditionnent précisément les discontinuités et variations structurales.

6. Bibliographie

- AFPC-AFREM, Détermination de la masse volumique apparente et de la porosité accessible à l'eau, Compte rendu des journées techniques AFPC-AFREM, Durabilité des bétons, Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité, Toulouse 11 et 12 décembre 1997, p. 121-124.
- Baroghel-Bouny V., *Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons. Méthodes, analyse, interprétation*, Laboratoire central des ponts et chaussées, 1994.
- Bertron A., Durabilité des matériaux cimentaires soumis aux acides organiques, cas particulier des effluents d'élevage, Thèse de doctorat, INSA Toulouse, 2004.
- Bertron A., "Accelerated tests of hardened cement pastes alteration by organic acids: Analysis of the pH effect", *Cement and Concrete Research*, vol. 35, n° 1, 2005, p. 155-166.
- Bertron A., Duchesne J., Escadeillas G., "Degradation of cement pastes by organic acids", *Materials and Structures*, vol. 40, n° 3, 2007, p. 341-354.
- De La Asuncion C., Caractérisation de la porosité des matériaux cimentaires avec la méthode ^{14}C -Polyméthylméthacrylate, Mémoire de Master de Recherche, Département Géosciences de l'Université de Poitiers, 2005.

- Sammartino S., Siitari-Kauppi M., Meunier A., Sardini P., Bouchet A., Tevissen E., “An imaging method for the porosity : adjustment of the PMMA method – example of a calcareous shale characterization”, *Journal of Sedimentary Research*, vol. 72, n° 6, 2002, p. 937-943.
- Hellmuth K.-H., Siitari-Kauppi M., Lindberg A., “Study of porosity and migration pathways in crystalline rocks by impregnation with ^{14}C -polymethylmethacrylate”, *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 13, 1993, p. 403-418.
- Mc Carty J.F., “Continuous-time random walks on random media”, *Journal of Physics A: Mathematic General*, vol. 26, 1993, p. 2495-2503.
- Prêt D., Nouvelles méthodes quantitatives de cartographie de la minéralogie et de la porosité dans les matériaux argileux : applications aux bentonites compactées des barrières ouvragées, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2004.
- Sardini P., Delay F., Hellmuth K.-H., Porel G., Oila E., “Interpretation of out-diffusion experiments on crystalline rocks using random walk modeling”, *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 61, 2003, p. 339-350.
- Sardini P., Siitari-Kauppi M., Beaufort D., Hellmuth K.H., “On the connected porosity of mineral aggregates in crystalline rocks”, *American Mineralogist*, 2006, 91, p. 1069-1080.
- Sardini P., Robinet J.C., Siitari-Kauppi M., Delay F., Hellmuth K.H., “Direct Simulation of heterogeneous diffusion and inversion procedure applied to an out-diffusion experiment, Test case of Palmottu granite”, *Journal of Contaminant Hydrology*, 2007, doi:10.1016/j.jconhyd.2007.01.011.
- Siitari-Kauppi M., La caractérisation des milieux à faible porosité avec la méthode ^{14}C -polymethylmethacrylate, Application aux barrières géologiques de stockage des déchets nucléaires, Thèse de doctorat, Universités d’Helsinki et de Poitiers, 2002.