



**HAL**  
open science

**Modélisation géochimique et numérique des interactions  
entre des solutions solides et une solution aqueuse.  
Extension du logiciel de réaction-transport Archimède et  
application à la diagénèse minérale des réservoirs**

Elise Nourtier-Mazauric

► **To cite this version:**

Elise Nourtier-Mazauric. Modélisation géochimique et numérique des interactions entre des solutions solides et une solution aqueuse. Extension du logiciel de réaction-transport Archimède et application à la diagénèse minérale des réservoirs. Sciences de la Terre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2003. Français. NNT : . tel-00088991

**HAL Id: tel-00088991**

**<https://theses.hal.science/tel-00088991>**

Submitted on 8 Aug 2006

**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.

# THÈSE

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne  
et de l'Université Jean Monnet

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Environnement

par

Elise NOURTIER-MAZAURIC

---

## MODÉLISATION GÉOCHIMIQUE ET NUMÉRIQUE DES INTERACTIONS ENTRE DES SOLUTIONS SOLIDES ET UNE SOLUTION AQUEUSE.

Extension du logiciel de réaction-transport Archimède  
et application à la diagenèse minérale des réservoirs.

---

*soutenue publiquement le 31 mars 2003 devant la commission d'examen composée de :*

<i>Etienne BROSSE</i>	<i>Examineur</i>
<i>Alain CLEMENT</i>	<i>Membre invité</i>
<i>Bertrand FRITZ</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Daniel GARCIA</i>	<i>Examineur</i>
<i>Bernard GUY</i>	<i>Examineur</i>
<i>Jérôme POUSIN</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Jan VAN DER LEE</i>	<i>Examineur</i>



## *Avant-propos*

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut Français du Pétrole (Rueil-Malmaison), le Centre de Géochimie de la Surface (Strasbourg) et l'Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne, autour du thème de la modélisation de la diagenèse minérale et du développement de logiciels de transport réactif.

Elle n'aurait pas vu le jour sans le concours de Bernard Guy de l'ENSM.SE, Etienne Brosse de l'IFP et Bertrand Fritz du CGS, qui ont concocté ce sujet de thèse, mêlant à la fois géochimie, mathématiques appliquées et informatique, et sans le soutien financier de l'ENSM.SE et de l'IFP.

Je voudrais tout d'abord remercier Bernard Guy, pour m'avoir proposé ce sujet, pour m'avoir dirigée pendant ces trois années au département GENERIC en me laissant une grande liberté dans l'organisation de mon travail tout en veillant à maintenir le cap, pour ses conseils, pour nos nombreuses discussions (géochimiques ou non) et pour m'avoir initiée à la géologie de terrain au cours d'un séjour dans les Pyrénées à couper le souffle (au sens propre et au sens figuré).

Je tiens également à remercier Bertrand Fritz, pour m'avoir fait partager son expérience de la modélisation géochimique des solutions solides, pour toutes les explications qu'il m'a apportées, pour nos conversations sur des sujets variés qui sortaient souvent du cadre scientifique et pour le temps qu'il a accordé à l'examen de ce travail malgré un emploi du temps surchargé.

Je remercie également Etienne Brosse, pour l'attention qu'il a porté à ce travail pendant ces trois années, pour ses conseils, ses remarques (parfois épineuses) et pour ses relectures soigneuses de tous les rapports que je lui ai soumis.

Je voudrais aussi remercier Daniel Garcia, de l'ENSM.SE, qui a co-encadré ce travail, pour sa disponibilité, ses réflexions et les longs débats qui ont grandement contribué à faire avancer le schmilblick.

Je souhaite remercier Jérôme Pousin, de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, qui a accepté de se plonger dans le thème de la diagenèse minérale et de consacrer une partie de ses vacances à l'examen de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Jan van der Lee, de l'Ecole nationale supérieure des mines de Paris, qui m'a fait profiter de ses connaissances en modélisation géochimique au cours d'un stage à Fontainebleau et qui a accepté d'être membre du jury.

Merci également à Alain Clément, du CGS, qui a permis le «portage» des divers programmes de l'IFP tournant sous Unix vers Linux et Windows, ainsi que pour sa disponibilité, son efficacité et ses conseils.

Merci encore à Jacques Moutte, de l'ENSM.SE, pour son aide tant géochimique qu'informatique, ainsi qu'à Yann Le Gallo, de l'IFP, pour ses explications sur les modèles numériques de l'IFP.

Une pensée affectueuse à mon père, qui a scrupuleusement relu tous mes rapports et m'a accompagnée de ses conseils.

Enfin, une myriade de mercis à mon mari, qui m'a entourée de son amour et m'a encouragée et soutenue constamment tandis que je passais mes soirées en tête-à-tête avec mon ordinateur.



## Résumé

Une solution solide se distingue d'un composé défini par le fait que sa composition chimique peut varier continûment. Les roches sédimentaires courantes, comme les carbonates, les feldspaths ou les argiles, sont des solutions solides. Or la plupart des modèles de transport réactif actuels ne considèrent que des composés définis.

Cette thèse présente un modèle thermodynamique et cinétique des interactions entre un fluide et des solutions solides. Ce modèle est intégré au logiciel de transport réactif en milieu poreux Archimède, puis appliqué à divers exemples.

Conçu à l'Institut Français du Pétrole, Archimède décrit l'évolution d'un réservoir géologique infiltré par une solution aqueuse. Il simule les réactions chimiques, à la fois d'un point de vue thermodynamique et cinétique, le transport des solutés et la modification de la porosité qui en découle.

Mathématiquement, le réservoir constitue une maille dans une modélisation unidimensionnelle. Archimède présente la particularité d'utiliser un schéma de discrétisation totalement implicite.

Une solution solide peut être représentée comme une phase minérale composée de plusieurs pôles extrêmes et se caractériser par les fractions molaires de ces pôles.

L'équilibre thermodynamique de la solution solide avec un fluide donne lieu à autant de conditions d'équilibre qu'il existe de tels pôles. Cet équilibre global se distingue de la «saturation stoechiométrique», qui s'applique à une phase solide dont la composition demeure invariante en raison de restrictions cinétiques. Dans ce cas, on introduit une loi d'action de masse qui fait intervenir un produit de solubilité apparent du minéral de composition fixe dépendant des fractions molaires des pôles.

La notion de «saturation totale», introduite par Denis et Michard [1983], permet également de caractériser un état d'équilibre entre une solution solide et une solution aqueuse.

Etant donné que les conditions de saturation totale et de saturation stoechiométrique sont différentes, une solution aqueuse peut être à la fois sous-saturée de façon stoechiométrique vis-à-vis du solide de composition fixée et totalement sursaturée par rapport à la solution solide de composition variable. La coprécipitation d'une phase solide, dont la composition est celle qui maximise le degré de saturation stoechiométrique, simultanément à la dissolution congruente de la solution solide initiale, permet au fluide d'atteindre l'équilibre global. Comme la diffusion au sein du solide est considérée instantanée, le minéral qui se dissout et celui qui précipite sont «homogénéisés». La vitesse de réaction de la solution solide, de composition variable, dépend alors des vitesses de précipitation et de dissolution des deux minéraux considérés.

A partir de ces lois cinétiques, on reformule les relations de conservation de la masse des solutions solides et les équations de transport des solutés, puis on modifie Archimède pour constituer un nouveau logiciel baptisé «Archimède SolSol».

Afin d'analyser le modèle obtenu, on traite d'abord l'exemple simple d'un système ouvert constitué d'une solution solide à deux pôles, la magnésite et la sidérite, et parcouru par une solution aqueuse préalablement équilibrée avec la magnésite et la sidérite.

Puis on étudie les échanges en système fermé entre le fer ferreux et le magnésium résultant de la compétition entre deux solutions solides binaires carbonatées, une sidérite magnésienne et une dolomite ferrière.

L'utilisation de diagrammes reliant les enthalpies libres de dissociation des pôles des solutions solides binaires idéales ou de ceux reliant les degrés de saturation du fluide par rapport aux pôles permet de déterminer de manière graphique les compositions des solutions solides qui précipitent dans le fluide.



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Un logiciel de transport réactif : ARCHIMEDE</b>	<b>5</b>
1.1 Equilibre chimique . . . . .	7
1.1.1 Spéciation en solution aqueuse . . . . .	7
1.1.2 Bilan de masse des éléments . . . . .	11
1.1.3 Système de spéciation initiale . . . . .	11
1.2 Cinétique des réactions et transport des solutés . . . . .	15
1.2.1 Cinétique de transformation des minéraux . . . . .	15
1.2.2 Conservation de la masse totale du système . . . . .	26
1.2.3 Conservation de la masse des éléments . . . . .	27
1.2.4 Système dynamique . . . . .	29
1.3 Résolution numérique : la méthode de Newton-Raphson . . . . .	35
<b>2 Modélisation des solutions solides</b>	<b>41</b>
2.1 Modélisation thermodynamique . . . . .	42
2.1.1 Equilibre thermodynamique pour les solutions solides . . . . .	42
2.1.2 Saturation stœchiométrique et produit de solubilité apparent . . . . .	45
2.1.3 Degré de saturation stœchiométrique et degré de saturation totale . . . . .	48
2.2 Modélisation cinétique . . . . .	52
2.2.1 Précipitation . . . . .	53
2.2.2 Dissolution stœchiométrique . . . . .	62
2.2.3 Réaction globale d'une solution solide : l'homogénéisation . . . . .	63
2.2.4 Remarques sur le modèle cinétique proposé . . . . .	66
2.3 Représentations graphiques de la saturation d'un fluide vis-à-vis d'une solution solide binaire idéale . . . . .	68
2.3.1 Diagramme reliant les enthalpies libres de dissociation des pôles . . . . .	68
2.3.2 Diagramme reliant les degrés de saturation des pôles . . . . .	76



<b>3</b>	<b>Transport réactif et solutions solides : le logiciel ARCHIMEDE SOL-SOL</b>	<b>83</b>
3.1	Spéciation initiale . . . . .	83
3.2	Cinétique des réactions et transport des solutés . . . . .	84
3.2.1	Cinétique de transformation des solutions solides . . . . .	84
3.2.2	Conservation de la masse totale du système . . . . .	88
3.2.3	Conservation de la masse des éléments . . . . .	89
3.2.4	Système dynamique . . . . .	89
3.3	Organisation du programme informatique . . . . .	94
<b>4</b>	<b>Applications</b>	<b>99</b>
4.1	Exemple simple en système ouvert . . . . .	99
4.1.1	Préparation du fluide injecté . . . . .	99
4.1.2	Précipitation de la solution solide . . . . .	101
4.2	Echanges Mg-Fe entre deux solutions solides en système fermé . . . . .	110
	<b>Conclusion</b>	<b>121</b>
	<b>Annexe A : Prise en compte des gaz dans les modèles numériques Archimède et Archimède SolSol</b>	<b>127</b>
A.1	Equilibre entre le fluide et un gaz . . . . .	127
A.2	Conservation de la masse d'un élément . . . . .	128
A.3	Systèmes à résoudre . . . . .	130
	<b>Annexe B : Jacobienne du système dynamique d'Archimède SolSol</b>	<b>133</b>
B.1	Dérivées de la force ionique, des coefficients d'activité des espèces aqueuses et de l'activité de l'eau . . . . .	134
B.2	Conservation de la masse des minéraux . . . . .	134
B.3	Dérivées des vitesses de réaction des minéraux . . . . .	135
B.4	Dérivées des surfaces réactives par rapport aux fractions volumiques	136
B.5	Conservation de la masse des solutions solides idéales . . . . .	136
B.6	Dérivées des vitesses de réaction des solutions solides idéales . . . . .	137
B.7	Conservation de la masse des éléments . . . . .	139
B.8	Dérivées des termes source . . . . .	139
B.9	Lois d'action de masse des réactions de spéciation . . . . .	141
B.10	Equation d'électroneutralité . . . . .	141
B.11	Equation définissant la molalité de l'eau . . . . .	142
B.12	Lois d'action de masse des réactions entre la solution aqueuse et les gaz . . . . .	142

<b>Annexe C : Coefficient cinétique de dissolution d'une solution solide idéale</b>	<b>143</b>
<b>Annexe D : Lois cinétiques des pôles d'une solution solide</b>	<b>145</b>
D.1 Déséquilibre entre la solution aqueuse et une solution solide . . . . .	145
D.2 Loi cinétique d'un minéral à composition fixe . . . . .	146
D.3 Loi cinétique d'un pôle d'une solution solide . . . . .	147
D.4 Loi cinétique de la solution solide . . . . .	147
D.5 Remarques sur les vitesses de réaction des pôles et de la solution solide . . . . .	148
D.6 A propos de la formalisation par Michau [1997] du modèle cinétique (A) dans le cas idéal . . . . .	150
<b>Annexe E : Les fichiers d'entrée-sortie du logiciel Archimède SolSol</b>	<b>151</b>
E.1 Le fichier d'entrée «gcomp.par» . . . . .	151
E.2 Les fichiers de sortie «*.res» . . . . .	155
<b>Annexe F : La base de données</b>	<b>157</b>
F.1 Le fichier principal «base.dat» . . . . .	157
F.2 Le fichier «aqu.dat» . . . . .	159
F.3 Le fichier «aquespl.dat» . . . . .	159
F.4 Le fichier «min.dat» . . . . .	159
F.5 Le fichier «minspl.dat» . . . . .	159
F.6 Le fichier «thdspl.dat» . . . . .	161
<b>Annexe G : Comparaison entre Archimède SolSol et Kindis – simulation d'un réservoir gréseux contenant une solution solide d'illite à quatre pôles</b>	<b>163</b>
G.1 Illitisation diagénétique des grès d'Alwyn . . . . .	163
G.2 Introduction de dolomite dans le système précédent . . . . .	175
<b>Table des figures</b>	<b>184</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>191</b>
<b>Glossaire</b>	<b>193</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>197</b>
<b>Index</b>	<b>202</b>



# Introduction

Les milieux poreux sont le siège de nombreux phénomènes, qu'ils soient mécaniques, biologiques, physiques ou géochimiques.

Les roches sédimentaires, par exemple, résultent de la transformation progressive de dépôts sédimentaires en roches solides. Au-delà de la zone superficielle affectée par les réactions biochimiques, le sédiment perd son eau d'imbibition originelle et la densité de la roche augmente sous l'effet de la compaction. L'enfouissement provoque une hausse de la température, ce qui favorise les réactions chimiques. L'ensemble de ces processus est appelé *diagenèse*.

Les sols sont, eux aussi, sujets à des altérations physico-chimiques et biologiques.

Ces différents aspects sont étudiés dans de nombreux domaines de recherche, comme la biochimie, la géochimie, l'hydrologie ou la géologie, et dans diverses industries, spécialisées notamment dans la prospection et l'extraction du pétrole ou du gaz, dans le stockage des déchets (nucléaires en particulier), dans la réhabilitation des sites industriels, ou encore dans les études sur l'impact de la pollution sur les sols et les nappes phréatiques.

Selon le sujet d'application, les effets recherchés sont différents. Dans les problèmes de confinement des déchets par exemple, la circulation de la solution aqueuse à travers la roche isolant les déchets doit être limitée afin d'empêcher la dispersion des polluants. Il faut alors éviter que les réactions chimiques provoquent non seulement la dissolution des minéraux constitutifs de la barrière protectrice, mais aussi la précipitation de minéraux secondaires qui pourrait entraîner une fissuration ou une chute de résistance mécanique. Les industriels pétroliers, quant à eux, souhaitent faciliter la circulation des fluides dans le réservoir afin d'augmenter la récupération des hydrocarbures ou des gaz. Il faut alors être en mesure de prévenir, ou du moins de prévoir, la précipitation inopinée de minéraux secondaires susceptible de colmater les puits de forage. Ces deux exemples mettent en évidence l'importance particulière que revêt l'évaluation de la porosité.

Dans ce mémoire, nous nous intéresserons à l'influence des réactions géochimiques en milieu poreux, à l'exclusion notamment des réactions biochimiques et des processus mécaniques de compaction.

De manière générale, les pores d'une roche contiennent différents fluides, liquides ou gaz. Comme les phases solides, liquides et gazeuses sont chacune un mélange de constituants chimiques réactifs, une myriade de réactions chimiques interdépendantes s'y produisent. En outre, les flux de matière et la composition chimique de la roche varient aussi bien en espace qu'en temps, sur des échelles très variées.

La multiplicité des réactions chimiques dans et entre les différentes phases rendent l'analyse de ces processus complexe. En outre, la non-linéarité du problème, liée aux interactions entre les variations de la composition du fluide, celles de la porosité (*via* l'évolution de la roche) et les mécanismes de transport, exclut, dans la plupart des cas, de résoudre le problème de manière analytique.

Les progrès de l'informatique ont permis aux géochimistes d'obtenir des solutions quantitatives, et non plus seulement qualitatives, dès la fin des années 60 (Helgeson [1968], Helgeson *et al.* [1969]), avec le programme PATHI (Helgeson *et al.* [1970]). De nombreux logiciels de modélisation géochimique lui ont succédé, comme sa version améliorée PATH (Perkins et Brown [1982]), mais aussi MINEQL (Westall *et al.* [1976]), DISSOL (Fritz [1975] [1981]), EQ3/6 (Wolery [1979] [1992]), PHREEQE/C (Parkhurst [1980] [1995]), THERMAL (Fritz [1981]), CHESS (van der Lee [1993]), The Geochemist's Workbench (Bethke [1994]), ou encore KINDIS(P) (Madé *et al.* [1994]), sans parler des logiciels industriels à diffusion limitée, comme ARCHIMEDE (Cassou [1998]). Parmi ces programmes informatiques, certains cherchent à déterminer l'équilibre thermodynamique final du système géochimique considéré sans étudier le chemin réactionnel (*equilibrium models*), tandis que d'autres prennent en compte également la cinétique des réactions (*reaction-path models*). La diversité de ces modèles numériques est due à la grande variété des problèmes géochimiques rencontrés, chacun de ces programmes étant généralement adapté à un type de problème particulier. En effet, il est parfois plus avantageux de restreindre le domaine d'application d'un modèle afin de limiter la complexité de l'algorithme et les temps de calcul de l'ordinateur, tout en développant davantage certains aspects spécifiques. Ainsi la prise en compte des colloïdes et des éléments traces en solution est d'un grand intérêt pour la modélisation de la pollution des sols, alors que la modélisation de la diagenèse minérale se concentre sur les transformations physico-chimiques de la roche et les processus de transport. Les logiciels qui associent le transport hydrodynamique d'espèces en solution et leur réactivité chimique sont appelés couramment des modèles de transport réactif.

La plupart des programmes informatiques qui prennent en compte les aspects thermodynamiques et cinétiques des réactions géochimiques se limitent à la modélisation des minéraux de composition fixée. Or les minéraux qu'on trouve dans la nature contiennent des «impu-

retés» qui affectent leurs propriétés chimiques. Ces phases minérales, dont certains sites cristallographiques peuvent être occupés par plusieurs atomes distincts qui se substituent les uns aux autres, sont appelées des *solutions solides*. La proportion des atomes présents dans ces «mélanges» *monophasés* solides change donc au gré des substitutions. Ces cristaux homogènes ont alors des compositions et des propriétés intermédiaires entre celles de plusieurs constituants, appelés les *pôles de la solution solide*. La biotite, par exemple, est un mica, de formule  $K(Mg, Fe)_3[Si_3Al]O_{10}(OH)_2$ , composé de feuillets élémentaires comportant deux couches tétraédriques silicatées encadrant une couche octaédrique dans laquelle les ions  $Fe^{2+}$  se substituent aux ions  $Mg^{2+}$ . Cette solution solide peut alors être représentée en fonction de deux pôles extrêmes, la phlogopite  $KMg_3[Si_3Al]O_{10}(OH)_2$  et l'annite  $KFe_3[Si_3Al]O_{10}(OH)_2$ .

De nombreux programmes prennent en compte la modélisation thermodynamique des solutions solides, comme le logiciel EQ3/6 (Wolery [1979], Bourcier [1985]), qui intègre des modèles complexes de solutions solides non-idéales. Par contre, rares sont ceux qui simulent leur évolution cinétique. L'un des problèmes rencontrés réside dans le manque de données cinétiques pour ces phases solides. La formalisation du modèle mathématique de solutions solides en fonction de paramètres propres à leurs pôles permet de se dégager de ces contraintes. En effet, les pôles des solutions solides sont des minéraux à composition fixe dont les propriétés sont relativement bien connues, pour peu qu'ils soient «bien» choisis, parmi des minéraux de référence.

Le but de cette thèse est de concevoir un modèle thermodynamique et cinétique qui simule les interactions entre une solution aqueuse et des solutions solides idéales, puis de l'intégrer dans un modèle numérique géochimique existant et enfin de l'appliquer à divers exemples.

Le programme dans lequel ce modèle mathématique est incorporé est le logiciel de transport réactif ARCHIMEDE, développé à l'Institut Français du Pétrole<sup>1</sup> (Cassou [1998]) dans le cadre de la modélisation de la diagenèse minérale. Destiné à être étendu à deux dimensions (sous l'appellation DIAPHORE) en association avec SARIP<sup>ch</sup> (Le Thiez [1992]), un module de transport assez complexe de l'I.F.P., Archimède prend en compte la circulation du fluide de manière simplifiée (débit unidirectionnel constant). Ce modèle numérique est capable de reconstituer l'évolution d'un réservoir<sup>2</sup> infiltré par une solution aqueuse *a*

---

<sup>1</sup>en collaboration avec le Centre de Géochimie de la Surface et l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

<sup>2</sup>Une roche réservoir est une roche suffisamment poreuse et perméable pour pouvoir contenir des fluides (eau, pétrole, gaz, ...). Lorsqu'une telle roche occupe un volume suffisant et qu'elle est recouverte par des couches imperméables interdisant aux fluides de s'en échapper, elle revêt évidemment un intérêt économique notable pour les industriels pétroliers.

*priori* en déséquilibre avec les roches qui le constituent. Pour cela, il est amené à simuler d'une part des réactions chimiques, que ce soit les réactions homogènes de spéciation au sein de la solution aqueuse ou les réactions hétérogènes de précipitation et de dissolution des minéraux à composition fixe, et d'autre part des phénomènes de transport des solutés. Les réactions chimiques induisent des modifications pétrophysiques de la roche, comme la porosité, qui sont aussi prises en compte.

Il n'existait pas de document à *jour* décrivant ce modèle numérique. Le chapitre 1 expose donc les équations mises en place dans la dernière version (2000) d'Archimède et la méthode choisie pour résoudre numériquement le problème du transport réactif.

La difficulté de la modélisation des solutions solides réside dans la variabilité de leur composition. Comment définir l'équilibre ou le déséquilibre entre une phase aqueuse et une phase solide dont les propriétés varient avec la constitution ? Comment déterminer le mode de formation de ces solides ? Comment exprimer les lois cinétiques de précipitation et de dissolution de ces minéraux ? Telles sont les questions qui seront abordées dans le chapitre 2.

En étendant le modèle numérique Archimède au traitement des solutions solides idéales, nous avons élaboré un nouveau logiciel que nous avons appelé Archimède SolSol. Ce dernier simule les réactions géochimiques qui affectent une roche poreuse, constituée de solutions solides idéales ou/et de minéraux à composition fixe, parcourue par une solution aqueuse. Les systèmes d'équations qui permettent à Archimède SolSol de résoudre ces problèmes de transport réactif sont présentés au chapitre 3. Le mode de fonctionnement du logiciel y est également décrit.

Dans le dernier chapitre, nous mettrons en évidence les principes du modèle thermodynamique et cinétique de solutions solides grâce à un premier exemple très simple dans lequel sera étudiée la précipitation d'une solution solide binaire idéale dans un réservoir à travers lequel circule rapidement un fluide sursaturé vis-à-vis de la solution solide. Puis, nous présenterons un exemple en système fermé dans lequel deux solutions solides, une sidérite magnésienne et une dolomite ferreuse, sont mises en compétition. Nous étudierons alors la distribution du fer et du magnésium dans la solution aqueuse et dans les solutions solides.

# Chapitre 1

## Un logiciel de transport réactif : ARCHIMEDE

Le logiciel de transport réactif ARCHIMEDE (Algorithme de Résolution de la Chimie Hétérogène IMplicite en 1D) simule les transformations géochimiques dans un système constitué d'une solution aqueuse circulant à travers une roche formée de composés définis, hors d'équilibre. Cette roche occupe un volume élémentaire, auquel est associé une seule maille dans une modélisation unidimensionnelle.

Ce code de calcul a été conçu à l'Institut Français du Pétrole en 1998 par Cassou afin d'améliorer le logiciel NEWKIN (Bildstein [1998]), lui-même basé sur le modèle KINDIS (Madé [1991], Clément [1992], Fritz [1981]) du Centre de Géochimie de la Surface de Strasbourg : les équations de transport sont exprimées en fonction de la vitesse de Darcy et les équations aux dérivées partielles sont discrétisées de façon totalement implicite.

Depuis le dernier rapport de Cassou [1998], Archimède a évolué. Nous allons décrire dans ce chapitre les systèmes d'équations choisis dans la dernière version de ce logiciel afin de modéliser les altérations d'un milieu poreux, constitué de minéraux à composition fixe, parcouru par une solution aqueuse.

Étendu à deux dimensions et couplé avec le module de transport polyphasique SARIP<sup>ch</sup> (Le Thiez [1989] [1992]), qui tient compte aussi bien de la diffusion/dispersion que de l'advection, des variations de la masse volumique du fluide et de la perméabilité, Archimède engendre la troisième version du logiciel de transport réactif DIAPHORE (Cassou [2000]), qui modélise l'écoulement d'un fluide à travers une roche altérée par des réactions chimiques, selon un schéma de discrétisation implicite à deux dimensions (figure 1.1 page suivante).

Archimède permet de prendre en compte un gaz dissous à pression partielle constante. Cependant la modélisation n'est pas très élaborée et ne concerne que le gaz carbonique. Comme ce problème est indépendant de celui des solutions solides, on ne l'évoquera pas



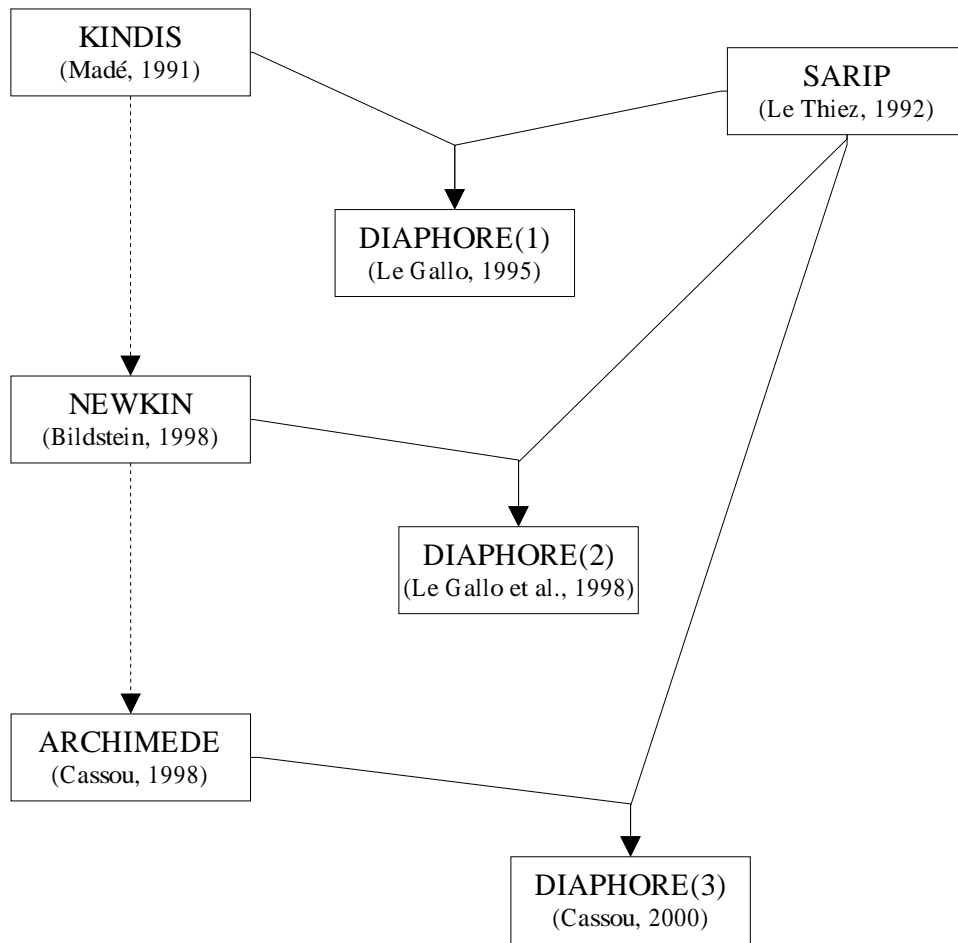


FIG. 1.1: Historique des logiciels de transport réactif Archimède et Diaphore.

davantage ici. Le lecteur intéressé se reportera à l'annexe A.

La résolution des équations décrivant les transformations géochimiques de la roche en déséquilibre avec un fluide requiert le calcul préliminaire de la spéciation initiale en solution.

Archimède détermine donc les molalités initiales des espèces aqueuses en cherchant la solution du système de spéciation initiale, constitué des lois d'action de masse des réactions de spéciation et du bilan de masse des éléments.

Les réactions au sein de la solution aqueuse étant rapides, celle-ci est supposée à tout instant en équilibre thermodynamique.

Archimède évalue les valeurs des fractions volumiques des minéraux et des molalités des espèces aqueuses à chaque pas de temps, à partir du système dynamique, composé des

lois de conservation de la masse des minéraux, de celles des éléments et des lois d'action de masse des réactions de spéciation, discrétisé de manière implicite.

Ces deux systèmes non linéaires sont résolus par la méthode de Newton-Raphson, qui permet de les linéariser par approximations successives et de calculer une solution approchée.

## 1.1 Equilibre chimique

Avant de simuler l'évolution du système considéré, le logiciel Archimède doit déterminer la spéciation des espèces aqueuses en solution.

### 1.1.1 Spéciation en solution aqueuse

La spéciation est la répartition des éléments chimiques dissous dans l'eau entre différentes espèces aqueuses, ions simples, ions complexes ou molécules neutres (figure 1.2 page 9). Elle dépend des conditions thermodynamiques, comme la température, et des quantités de chaque élément.

Considérons  $A = (E_1, \dots, E_{N_f})$  l'ensemble de toutes les espèces chimiques<sup>1</sup> présentes dans la solution aqueuse.

Soit  $N_e$  le nombre d'éléments chimiques présents dans le système. On peut associer à chaque élément  $E_l$  une espèce aqueuse particulière  $E_k$  le contenant :

$$E_k \rightleftharpoons \sum_{l'=1}^{N_e} \alpha_{l'k} E_{l'} \quad \text{avec } \alpha_{lk} \neq 0.$$

Cette espèce aqueuse est totalement déterminée si l'on connaît les  $N_e$  coefficients  $\alpha_{lk}$  (Saaf [1996])<sup>23</sup> :

$$\vec{E}_k = (\alpha_{1k} \dots \alpha_{N_e k})^t. \quad (1.1)$$

On note  $B$  l'ensemble des espèces aqueuses associées à chaque élément chimique  $E_l$  :

$$B = (E_1, \dots, E_{N_e})$$

et  $V_B$  l'ensemble des vecteurs  $(\vec{E}_k)_{1 \leq k \leq N_e}$  associés aux espèces contenues dans  $B$  :

$$V_B = (\vec{E}_1, \dots, \vec{E}_{N_e}).$$

<sup>1</sup>La liste des symboles utilisés ici est donnée dans le glossaire à la fin de ce mémoire.

<sup>2</sup>Cette description ne permet pas de traiter les réactions d'oxydo-réduction. En effet, il faudrait alors ajouter aux composantes  $\alpha_{lk}$  du vecteur  $\vec{E}_k$  la charge  $z_k$  de l'espèce aqueuse (Saaf [1996]). Nous nous sommes attachés dans ce chapitre à décrire la version du logiciel Archimède qui a été mise à notre disposition, dans laquelle les réactions redox ne sont pas prises en compte. Dans ces conditions, la définition (1.1) des vecteurs  $\vec{E}_k$  permet de représenter toutes les réactions simulées par Archimède.

<sup>3</sup>Notation : soit  $\vec{V}$  un vecteur ;  $\vec{V}^t$  représente son transposé.

Si les espèces aqueuses de  $B$  ont été correctement choisies, alors  $V_B$  forme une base de  $\mathbb{R}^{N_e}$  (illustration ci-dessous).  $B = (E_k)_{1 \leq k \leq N_e}$  est appelé l'ensemble des espèces aqueuses de base. Les  $N_d$  espèces aqueuses n'appartenant pas à  $B$  peuvent donc se former à partir des espèces de base. Elles sont appelées espèces subordonnées.

### Exemple de spéciation

Considérons un système (figure 1.2 page ci-contre) dont l'ensemble des espèces aqueuses est

$$A = (\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+, \text{H}_4\text{SiO}_4, \text{H}_3\text{SiO}_4^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{HCO}_3^-, \text{H}_2\text{CO}_3). \quad (1.2)$$

Il contient alors les quatre éléments chimiques O, H, Si et C. En associant à ces éléments les espèces de l'ensemble<sup>4</sup>

$$B = (\text{OH}^-, \text{H}^+, \text{H}_4\text{SiO}_4, \text{CO}_3^{2-}),$$

on peut construire l'ensemble  $V_B$  des quatre vecteurs  $\vec{E}_k$  de type (1.1), qui correspondent aux quatre premières colonnes du tableau 1.1. Il est facile de vérifier que  $V_B$  constitue une base de  $\mathbf{R}^4$ . On a ainsi défini les quatre espèces de base du système  $A$ . Les espèces subordonnées sont alors les espèces aqueuses de l'ensemble  $A$  qui n'appartiennent pas à l'ensemble  $B$ .

Remarquons que ce choix d'espèces de base n'est pas unique. Dans le système  $A$ , il aurait été possible d'associer aux quatre éléments O, H, Si et C les espèces de l'ensemble

$$B' = (\text{H}_2\text{O}, \text{H}_3\text{SiO}_4^-, \text{HCO}_3^-, \text{H}_2\text{CO}_3),$$

auxquelles correspondent quatre vecteurs  $\vec{E}_{k'}$  de type (1.1), dont les composantes sont données par les quatre dernières colonnes du tableau 1.1. L'ensemble  $V_{B'}$  ainsi formé est aussi une base de  $\mathbf{R}^4$ . Les espèces aqueuses de l'ensemble  $B'$  auraient donc tout aussi bien pu constituer les espèces de base du système  $A$ .

En pratique, on évite de choisir comme espèces de base des espèces minoritaires du système, ce qui pourrait conduire à des problèmes numériques.

	Espèces de base				Espèces subordonnées			
	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
O	1	0	4	3	1	4	3	3
H	1	1	4	0	2	3	1	2
Si	0	0	1	0	0	1	0	0
C	0	0	0	1	0	1	1	1

TAB. 1.1: Composantes des vecteurs  $E_k$  de type (1.1) pour l'ensemble  $A$  des espèces aqueuses défini par (1.2).

<sup>4</sup>Les espèces aqueuses de  $B$  correspondent aux espèces de base associées aux éléments O, H, Si et C dans la base de données d'Archimède (cf annexe F tableau 5.11 page 159).

Remarquons que, dans Archimède, les espèces de base définies dans la base de données ne sont pas nécessairement identiques à celles utilisées par le programme lui-même. L'espèce de base associée à l'oxygène, par exemple, est  $\text{OH}^-$  dans la base de données et  $\text{H}_2\text{O}$  dans le programme.

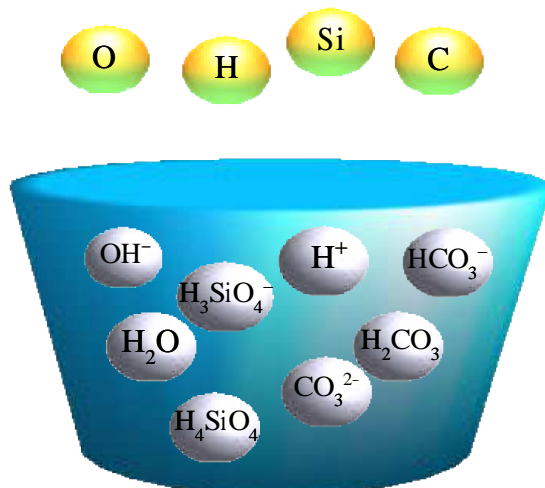
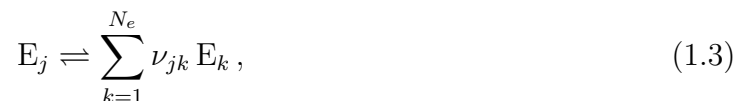


FIG. 1.2: Un exemple de spéciation en solution aqueuse — Les éléments chimiques O, H, Si et C sont par exemple associés aux espèces aqueuses de base  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  respectivement, et aux espèces aqueuses subordonnées  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

Dans le programme Archimède, l'espèce de base associée à l'hydrogène est  $\text{H}^+$  et celle associée à l'oxygène est  $\text{H}_2\text{O}$ . Les autres espèces de base sont choisies parmi les espèces aqueuses prédominantes<sup>5</sup>.

La réaction de spéciation associée à l'espèce aqueuse subordonnée  $\text{E}_j$  ( $j > N_e$ ) s'écrit :



où  $\nu_{jk}$  sont les coefficients stœchiométriques des espèces de base  $\text{E}_k$  dans la réaction de dissociation de l'espèce aqueuse  $\text{E}_j$ .

Le calcul de la spéciation repose sur la loi d'action de masse et donc sur l'hypothèse que la solution est à l'équilibre.

La loi d'action de masse de la réaction de spéciation (1.3) de l'espèce aqueuse subordonnée  $\text{E}_j$  ( $N_e + 1 \leq j \leq N_f$ ) relie les activités  $a_k$  des espèces de base en solution et la constante d'équilibre  $K_j$  de la réaction :

$$\frac{\prod_{k=1}^{N_e} a_k^{\nu_{jk}}}{a_j} = K_j. \quad (1.4)$$

<sup>5</sup>cf remarque sur le changement de base automatique page 13

### a) Activité des espèces aqueuses chargées

Les activités des espèces aqueuses  $E_i$  ( $i \neq 1$ )<sup>6</sup> sont déterminées grâce aux molalités  $m_i$  (exprimées en mol/kg(H<sub>2</sub>O)) et aux coefficients d'activité  $\gamma_i$ , qui dépendent de la force ionique  $I$  de la solution :

$$a_i = \gamma_i(I) m_i, \quad 2 \leq i \leq N_f. \quad (1.5)$$

La force ionique  $I$  (Lewis et Randall [1961]) d'une solution est définie en fonction des charges  $z_i$  des espèces aqueuses<sup>7</sup> :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_f} z_i^2 m_i. \quad (1.6)$$

Le coefficient d'activité est calculé selon la loi de Debye-Hückel étendue (Lietzke et Stoughton [1961]), qui n'est applicable que pour des milieux peu concentrés dont la force ionique reste inférieure à 1 mol/kg :

$$\log \gamma_i = \frac{z_i^2 A \sqrt{I}}{1 + a_i^0 B \sqrt{I}} + C I, \quad (1.7)$$

où  $A$  et  $B$  sont les constantes de Debye-Hückel caractéristiques du solvant et de la température,  $C$  représente l'écart à la loi de Debye-Hückel et dépend aussi de la température,  $a_i^0$  est un paramètre de taille de l'espèce aqueuse  $E_i$ .

### b) Activité de l'eau

Pour les solutions diluées, l'activité de l'eau est très voisine de 1 et n'intervient pas dans les lois d'actions de masse :  $a_{H_2O} = 1$ .

En revanche, lorsque la solution devient plus concentrée, l'activité de l'eau diminue.

Pour des solutions moyennement concentrées pour lesquelles  $I < 1$ , Helgeson [1969] a proposé un modèle qui permet de calculer l'activité de l'eau en fonction de la force ionique  $I$  et du coefficient osmotique  $\phi(\text{NaCl})$  d'une solution de chlorure de sodium, en considérant que l'activité de l'eau dans une solution complexe est la même que dans une solution de sel binaire NaCl de même force ionique :

$$\ln a_{H_2O} = -0,03603 I \phi(I). \quad (1.8)$$

<sup>6</sup>L'indice 1 correspond à l'espèce de base H<sub>2</sub>O, dont le calcul de l'activité est explicité dans le paragraphe b) (équation (1.8) de la présente page).

<sup>7</sup>Remarque :  $z_1 = z_{H_2O} = 0$  donc l'équation (1.6) peut aussi s'écrire :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=2}^{N_f} z_i^2 m_i.$$

Le coefficient osmotique  $\phi(I)$  dépend de la force ionique  $I$  via l'expression :

$$\phi(I) = 1 - \frac{2,303A}{b_1^3 I} \left[ 1 + b_1\sqrt{I} - 2 \ln \left( 1 + b_1\sqrt{I} \right) - \frac{1}{1 + b_1\sqrt{I}} \right] + \frac{b_2 I}{2} + \frac{2b_3 I^2}{3} + \frac{3b_4 I^3}{4}. \quad (1.9)$$

$A$  est la constante de la loi de Debye-Hückel (1.7) et  $b_1, b_2, b_3$  et  $b_4$  sont les coefficients de Fritz [1975]. Ces constantes dépendent uniquement de la température.

### 1.1.2 Bilan de masse des éléments

L'équation de bilan de masse d'un élément  $E_l$  ( $1 \leq l \leq N_e$ ) s'écrit :

$$c_l = \sum_{i=1}^{N_f} \alpha_{li} m_i, \quad 1 \leq l \leq N_e, \quad (1.10)$$

avec

- $c_l$  (mol/kg(H<sub>2</sub>O)) la concentration totale de l'élément  $E_l$  en solution,
- $\alpha_{li}$  le nombre de moles de l'élément  $E_l$  contenues dans une mole de l'espèce aqueuse  $E_i$ ,
- $m_i$  (mol/kg(H<sub>2</sub>O)) la molalité de l'espèce aqueuse  $E_i$ .

### 1.1.3 Système de spéciation initiale

Le calcul de la spéciation initiale<sup>8</sup> de la solution aqueuse en système hétérogène requiert la résolution des  $N_d$  lois d'action de masse (1.4) des réactions de spéciation des espèces aqueuses subordonnées.

Les variables sont les  $N_f$  molalités des espèces aqueuses. Etant donné que le système constitué des lois d'action de masse des réactions de spéciation ne contient que  $N_d$  relations, et qu'un système numérique ne peut être résolu qu'à la condition que le nombre d'équations soit égal au nombre d'inconnues, il faut  $N_f - N_d = N_e$  relations supplémentaires à Archimède pour déterminer une solution au problème de spéciation.

Les mesures des quantités totales d'éléments chimiques en solution étant imprécises ou incomplètes, on préfère en contraindre certaines, via l'équation de bilan de masse (1.10), et équilibrer la charge de la solution à l'aide d'une espèce inactive du système ( $i_{anion}$ ), via

<sup>8</sup>Le programme commence par résoudre le système de spéciation initiale lié à l'hypothèse de l'équilibre homogène au sein de la solution aqueuse initiale. En effet, comme les molalités des espèces aqueuses définies par l'utilisateur ne concernent que les espèces de base, le programme doit déterminer les concentrations des espèces subordonnées dans l'eau initiale. Par la suite, l'évolution au cours du temps de la spéciation dans la solution aqueuse est simulée grâce à la résolution du système dynamique décrit au § 1.2.4 page 29.

l'équation d'électroneutralité de la solution aqueuse :

$$\sum_{i=1}^{N_f} z_i m_i = 0. \quad (1.11)$$

L'espèce inactive  $E_{i_{anion}}$ , dont l'ajout permet d'imposer l'électroneutralité, est spécifiée dans le fichier «base.dat» de la base de données (*cf* annexe F page 157). Dans nos simulations, il s'agit de l'espèce aqueuse anionique  $Cl^-$ , qui correspond à l'élément Cl. En effet, le chlore n'intervient pas dans les équilibres hétérogènes si le système ne contient pas de sel comme phase solide.

L'oxygène est associé à l'espèce  $H_2O$ , dont la molalité, exprimée en moles par kilogramme d'eau, est connue :

$$m_{H_2O} \simeq a_{55} = 55,508. \quad (1.12)$$

Cependant, afin de faciliter la résolution des systèmes d'équations, la molalité de l'eau  $m_{H_2O}$  est considérée comme une inconnue, au même titre que les molalités des autres espèces aqueuses, et l'équation (1.12) comme une relation supplémentaire à vérifier.

Le pH de la solution aqueuse présente initialement est fourni par l'utilisateur. Sa valeur permet de déterminer l'activité de l'espèce aqueuse  $H^+$ , et donc sa molalité :

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log(\gamma_{H^+} m_{H^+}). \quad (1.13)$$

Les  $(N_e - 3)$  relations supplémentaires sont données par les équations de bilan de masse (1.10) des éléments en solution. Dans Archimède, on choisit de fixer les concentrations totales des éléments autres que l'oxygène ( $l \neq 1$ ), l'hydrogène ( $l \neq 2$ ) et l'élément associé à l'espèce aqueuse inactive  $i_{anion}$  fixée par l'utilisateur ( $l \neq i_{anion}$ ).

Le système qui permet de déterminer la spéciation de la solution aqueuse se compose donc des équations suivantes :

- la relation (1.12) associée à l'oxygène fixant la molalité de l'eau,
- la relation (1.13) associée à l'hydrogène,
- les  $(N_e - 3)$  équations de bilan de masse (1.10) fixant les concentrations des autres éléments,
- la relation d'électroneutralité (1.11) associée à l'élément  $i_{anion}$ ,
- les  $N_d$  lois d'action de masse (1.4) des réactions de spéciation des espèces aqueuses subordonnées.

$$\begin{aligned}
m_{H_2O} &= a_{55}, \\
\text{pH} &= -\log(\gamma_{H^+} m_{H^+}), \\
\sum_{i=1}^{N_f} \alpha_{li} m_i &= c_l, \quad 3 \leq l \leq N_e, \quad l \neq i_{anion}, \\
\sum_{i=1}^{N_f} z_i m_i &= 0, \\
a_{H_2O}^{\nu_j H_2O} \prod_{k=2}^{N_e} (\gamma_k m_k)^{\nu_{jk}} &= \gamma_j m_j K_j, \quad N_e + 1 \leq j \leq N_f.
\end{aligned} \tag{1.14}$$

Remarques :

- L'espèce de base associée à l'oxygène est toujours  $H_2O$  ; elle a pour indice 1.
- L'hydrogène  $H^+$  est l'espèce de base d'indice 2.
- Les autres espèces aqueuses de base ( $3 \leq k \leq N_e$ ) ne sont pas nécessairement celles indiquées par l'utilisateur. En effet, afin de renforcer la stabilité du système numérique, une procédure de changement de base automatique modifie le choix des espèces de base de sorte qu'elles correspondent aux espèces dominantes (Bildstein [1998]).

### Changement de variables

Comme le système est résolu par approximations successives par l'algorithme de Newton-Raphson (page 36), qui peut, au cours d'une itération, déterminer des valeurs sur tout l'espace des réels, il est bon d'effectuer un changement de variables lorsque le domaine de définition des variables du système se limite à une partie de  $\mathbb{R}$ , comme c'est le cas des molalités des espèces aqueuses, qui prennent toujours des valeurs positives. Dans Archimède, on étend donc le domaine de définition des inconnues en effectuant le changement de variables suivant :

$$m_i \in \mathbb{R}^+ \quad \longrightarrow \quad \log m_i \in \mathbb{R}$$

Les nouvelles variables du système, qui sont les logarithmes décimaux des molalités, sont définies sur  $\mathbb{R}$ . Cela permet de résoudre le système quelles que soient les valeurs des molalités, en particulier lorsque celles-ci sont proches de 0.

En outre, afin de faciliter le calcul des dérivées partielles des équations du système (1.14), requises pour appliquer la méthode de Newton-Raphson, les lois d'action de masse (1.4) des réactions de spéciation sont écrites sous forme logarithmique.



Le système de spéciation (1.14) se réécrit donc sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}
 & \log m_{H_2O} - \log a_{55} = 0, \\
 & \log \gamma_{H^+} + \log m_{H^+} + \text{pH} = 0, \\
 & -c_l + \sum_{i=1}^{N_f} \alpha_{li} m_i = 0, \quad 3 \leq l \leq N_e, \quad l \neq i_{\text{anion}}, \\
 & \sum_{i=1}^{N_f} z_i m_i = 0, \\
 & \nu_{j H_2O} \log a_{H_2O} + \sum_{k=2}^{N_e} \nu_{jk} (\log \gamma_k + \log m_k) - (\log \gamma_j + \log m_j) - \log K_j = 0, \\
 & \qquad \qquad \qquad N_e + 1 \leq j \leq N_f,
 \end{aligned} \tag{1.15}$$

où les coefficients d'activité des espèces aqueuses et l'activité de l'eau sont liés aux molalités des espèces aqueuses par les relations (1.7) et (1.8).

Les inconnues de ce système sont les logarithmes décimaux des molalités des espèces aqueuses  $(\log m_i)_{1 \leq i \leq N_f}$ .

Les données requises par Archimède pour résoudre le système proviennent de deux types de fichiers :

- ceux de la base de données, qui contiennent notamment la liste des éléments chimiques, l'élément correspondant à l'espèce aqueuse  $E_{i_{\text{anion}}}$  (cf pages 11–12), et pour chaque espèce aqueuse, les coefficients  $\alpha_{li}$  de composition par rapport aux éléments, ceux de dissociation par rapport aux espèces de base  $\nu_{jk}$  et les logarithmes décimaux des constantes d'équilibre pour différentes températures, ainsi que les coefficients de Debye-Hückel de l'équation (1.7) et les constantes qui interviennent dans l'expression (1.9) du coefficient osmotique.
- le fichier d'entrée, dans lequel l'utilisateur spécifie en particulier la température du réservoir, les concentrations totales  $(c_l)_{3 \leq l \leq N_e}$  des éléments chimiques autres que l'oxygène et l'hydrogène et le pH.

Les constantes d'équilibre des réactions de dissociation des espèces aqueuses subordonnées et des minéraux sont définies dans la base de données, qui est celle associée au logiciel KINDIS (Clément [1992]), à diverses températures, comprises entre 0 ° C et 300 ° C (0, 25, 60, 100, 150, 200, 250 et 300 ° C dans la plupart des cas). Lorsque la température fixée

par l'utilisateur est différente de celles-ci, les constantes d'équilibre sont interpolées par des fonctions splines cubiques.

## 1.2 Cinétique des réactions et transport des solutés

La circulation d'un fluide à travers la roche poreuse est souvent à l'origine du déséquilibre du système eau-roche. Les transformations qui s'opèrent dans le système sont alors le résultat de la compétition entre les cinétiques des réactions chimiques hétérogènes et la vitesse de déplacement du fluide.

### 1.2.1 Cinétique de transformation des minéraux

L'approche purement thermodynamique permet de déterminer, à partir de l'état initial d'un système, à l'équilibre ou non, les réactions susceptibles d'intervenir pour atteindre un état final à l'équilibre. Elle ne nous renseigne donc pas sur les événements intermédiaires entre l'état initial et l'état d'équilibre. En revanche, la cinétique permet de connaître le chemin entre l'état initial et l'état final, et la durée des réactions. Ce sont les réactions lentes qui contrôlent la cinétique globale du système.

Lorsque l'équilibre thermodynamique n'est pas réalisé, la composition de la roche évolue sous l'action de la solution aqueuse. Deux types de réactions peuvent alors se produire :

- les réactions en phase homogène, essentiellement les réactions réversibles et rapides qui s'opèrent dans le fluide entre les espèces aqueuses,
- les réactions en phases hétérogènes, particulièrement les réactions à l'interface eau-roche comme la dissolution et la précipitation des minéraux.

Les réactions homogènes en phase aqueuse sont très rapides à l'échelle des temps géologiques (à l'exception des réactions d'oxydo-réduction, qui ne sont pas prises en compte dans le logiciel Archimède), contrairement aux réactions hétérogènes entre le fluide et la roche. Par conséquent, Archimède présuppose que la cinétique du système est régie uniquement par les réactions entre solution aqueuse et minéraux et que les réactions en solution sont instantanées.

Les lois cinétiques des réactions de dissolution et de précipitation prises en compte dans Archimède découlent de la «théorie de l'état transitoire» (*transition state theory*, T.S.T.) (Lasaga [1981], Aagaard et Helgeson [1982]). Toutefois, les hypothèses sur lesquelles repose la T.S.T. ne sont pas toujours valides. C'est pourquoi les lois cinétiques introduites dans le modèle gardent un caractère empirique afin de mieux rendre compte de certaines données expérimentales (Lasaga [1984], Madé [1991]).

Parmi les divers phénomènes qui se conjuguent pour provoquer la réaction à l'interface solide-liquide, la diffusion moléculaire<sup>9</sup>, qui se produit dans une couche d'eau liée au minéral (couche diffuse) ou dans une couche poreuse superficielle (couche résiduelle), et les réactions de surface sont les plus lentes et sont qualifiées d'étapes limitantes. La vitesse de réaction ne s'exprime pas de la même manière lorsque l'un ou l'autre de ces mécanismes domine la réaction.

De nombreuses études de synthèse, dont celles de Madé [1991], Madé et al. [1994], ont montré que, dans les conditions de température généralement rencontrées (25-150 ° C) et dans le domaine de pH des eaux de formation (5 à 10), la diffusion n'est pas un facteur limitant pour la plupart des minéraux des roches sédimentaires. Archimède se fonde donc sur l'hypothèse que la cinétique de dissolution et de précipitation est régie uniquement par les réactions de surface.

### a) Evolution de la composition rocheuse

La masse  $M_m$  d'un minéral varie en vérifiant la *loi de conservation de la masse du minéral* :

$$\frac{\partial M_m}{\partial t} = M_m \frac{\partial n_m}{\partial t},$$

dans laquelle  $M_m$  est la masse molaire du minéral (exprimée en kg/mol),  $n_m$  est son nombre de moles et  $\frac{\partial n_m}{\partial t}$  correspond à la vitesse de réaction du minéral (mol/an).

Etant donné que la masse volumique du minéral est constante, cette relation revient à écrire la conservation du volume  $V_m$  du minéral :

$$\frac{\partial V_m}{\partial t} = V_m \frac{\partial n_m}{\partial t}, \quad (1.16)$$

où  $V_m$  est le volume molaire du minéral (exprimé en m<sup>3</sup>/mol).

Pour simplifier le problème, Archimède suppose qu'un minéral occupe un volume identique qu'il soit solide ou dissous. Dans ce cas, le volume total du système  $V_{\text{tot}}$  reste constant au cours du temps. Le volume du minéral varie alors avec sa fraction volumique  $\phi_m$  :

$$\frac{\partial V_m}{\partial t} = V_{\text{tot}} \frac{\partial \phi_m}{\partial t}.$$

Soit  $\Phi$  la *porosité* du réservoir. Par définition, c'est le rapport du volume de la solution aqueuse  $V_{\text{fluid}}$  et du volume total du réservoir :

$$\Phi = \frac{V_{\text{fluid}}}{V_{\text{tot}}}. \quad (1.17)$$

Elle est déterminée grâce aux fractions volumiques des minéraux dans le réservoir :

$$\Phi = 1 - \sum_{m=1}^{N_m} \phi_m. \quad (1.18)$$

<sup>9</sup>des espèces chimiques de la solution vers la surface du minéral et inversement

En posant :

$$\vartheta_m = \frac{10^{-3}}{V_{fluid}} \frac{\partial n_m}{\partial t}, \quad (1.19)$$

on définit la *vitesse de la réaction* (1.21) de dissolution ou de précipitation du minéral dans la solution aqueuse<sup>10</sup>. Rapportée au volume de fluide, elle s'exprime en mol/l(solution)/an. Par convention, elle est positive lorsque le minéral précipite (*cf* équation (1.25) page 19) et négative lorsqu'il se dissout (*cf* équation (1.26) page 20).

La loi de conservation de la masse du minéral peut alors s'exprimer sous la forme :

$$\frac{\partial \phi_m}{\partial t} = 10^3 \Phi V_m \vartheta_m, \quad (1.20)$$

Pour simplifier, le modèle choisi dans Archimède néglige la variation de la masse volumique du fluide et prend celle-ci égale à la masse volumique de l'eau, c'est-à-dire qu'il suppose que la solution est très diluée ( $\rho_{fluid} = 1 \text{ g/cm}^3 = 1 \text{ kg/litre}$ ).

Par conséquent, la vitesse de réaction du minéral s'exprime aussi bien en mol/l(solution)/an qu'en mol/kg(solution)/an.

### b) Degré de saturation

La réaction de dissociation du minéral dans la solution aqueuse est :



où  $\nu_{mk}$  est le coefficient stœchiométrique de l'espèce de base  $E_k$ .

En supposant que le minéral est pur, c'est-à-dire en prenant son activité égale à l'unité, l'équilibre thermodynamique de la réaction hétérogène (1.21) se traduit par la *loi d'action de masse* suivante :

$$\prod_{k=1}^{N_e} a_k^{\nu_{mk}} = K_m, \quad (1.22)$$

où  $K_m$  est la constante d'équilibre thermodynamique du minéral dans la réaction (1.21).

Soit  $Q_m$  le *produit d'activité ionique* associé à la réaction (1.21) :

$$Q_m = \prod_{k=1}^{N_e} a_k^{\nu_{mk}}. \quad (1.23)$$

<sup>10</sup>Cette définition de la vitesse de la réaction hétérogène entre la solution aqueuse et un minéral, rapportée au volume de fluide, présuppose que ce volume  $V_{fluid}$  est constant, et donc — d'après l'équation (1.17) — que la porosité est constante.

La loi d'action de masse (1.22) est alors vérifiée lorsque :

$$\frac{Q_m}{K_m} = 1.$$

La notion de *degré de saturation*  $\Omega_m$  (Michard [1989]) est introduite afin de savoir si la solution aqueuse est saturée, sous-saturée ou sursaturée vis-à-vis du minéral  $M_m$ . Il est défini par la relation :

$$\Omega_m = \frac{Q_m}{K_m}. \quad (1.24)$$

Lorsque le fluide est à l'équilibre avec le minéral, le degré de saturation du minéral est tel que  $\log \Omega_m = 0$ .

### c) Précipitation

La précipitation d'un minéral est toujours précédée d'une étape de germination, au cours de laquelle se forment des particules élémentaires stables, les *nuclei*, qui vont donner les premiers cristaux coalescents de minéral par le phénomène du mûrissement d'Ostwald (Steeffel et Van Cappellen [1990]) notamment. Durant cette étape, bien que la solution soit saturée par rapport au minéral, ce dernier ne précipite pas. Ce phénomène peut être modélisé en introduisant un *seuil de sursaturation critique*  $\Gamma_m$  ( $\Gamma_m > 1$ ) en deçà duquel le minéral ne précipite pas (figure 1.3 page suivante). Quand ce seuil est atteint, on estime qu'il s'est formé suffisamment de germes pour que la précipitation ait lieu.

La condition pour qu'un minéral précipite, lorsqu'il n'est pas encore présent dans le système ou qu'il n'a pas précipité au pas de temps précédent, est donc que son degré de saturation soit supérieur au seuil de sursaturation critique. Dans le cas contraire, s'il précipitait au pas de temps précédent, il suffit que son degré de saturation soit supérieur à 1.

Lorsque le minéral a précipité, puis a cessé de se former pendant un certain temps (qu'il soit resté à l'équilibre avec la solution aqueuse ou que celle-ci se soit trouvée sous-saturée par rapport à ce minéral), il ne peut recommencer à précipiter que si son degré de saturation redevient supérieur au seuil de sursaturation critique.

La modélisation de la réaction de précipitation d'un minéral  $M_m$  requiert donc :

- le calcul du degré de saturation du minéral en solution, donné par la formule (1.24),
- la connaissance du seuil de sursaturation critique de la solution aqueuse vis-à-vis du minéral, en deçà duquel le minéral peut germer mais ne précipite pas (c'est-à-dire  $1 \leq \Omega_m < \Gamma_m$ ),
- une *loi cinétique de précipitation* du minéral  $M_m$ , qui décrit la croissance du minéral

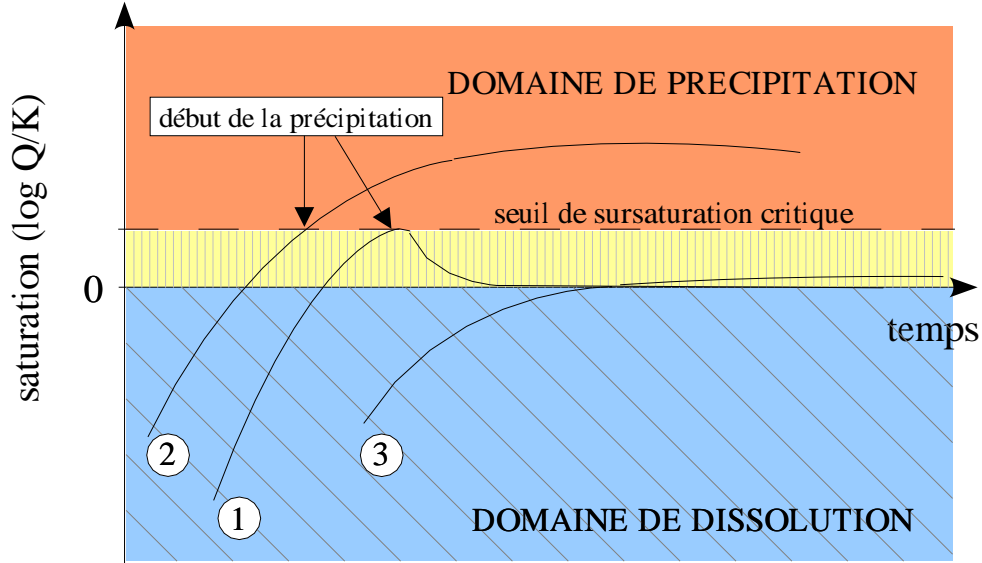


FIG. 1.3: Influence du seuil de sursaturation critique (Bildstein et Brosse [1996]) — Cas 1 : Le minéral se dissout progressivement pour atteindre l'état d'équilibre avec la solution aqueuse ( $\log Q/K = 0$ ). Il devient ensuite «inactif» : son degré de saturation est compris entre 0 et le seuil de sursaturation critique. L'apport d'éléments dissous par d'autres minéraux l'amène dans le domaine de précipitation. Il précipite donc pour rejoindre l'équilibre — Cas 2 : Comme dans le premier cas, le minéral précipite mais ne parvient pas à rejoindre l'état d'équilibre avec le fluide, car sa consommation d'éléments dissous est compensée, voire surpassée, par les apports des autres minéraux — Cas 3 : Le minéral atteint le domaine «inactif» mais les apports des autres minéraux en éléments dissous sont insuffisants pour lui permettre de précipiter. Il reste inactif.

lorsque  $\Omega_m \geq \Gamma_m$  :

$$\vartheta_{pm} = k_{pm} s_m^r \left[ \left( \frac{Q_m}{K_m} \right)^{\alpha_m} - 1 \right]^{\beta_m}, \quad (1.25)$$

où  $k_{pm}$  ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ) est la *constante cinétique de précipitation* du minéral,  $s_m^r$  est la surface réactive ( $\text{m}^2/\text{l}(\text{solution})$  ou  $\text{m}^2/\text{kg}(\text{solution})$ ) (définie par les équations (1.37), (1.40) et (1.41) pages 23–25), et  $\alpha_m$  et  $\beta_m$  sont deux coefficients empiriques propres au minéral (Steeffel et Van Cappellen [1990], Madé *et al.* [1994]).

Après avoir remplacé, dans la loi cinétique (1.25), le produit d'activité ionique  $Q_m$  par sa définition (1.23), les vitesses de précipitation des minéraux s'expriment en fonction des molalités des espèces aqueuses de base.

### d) Dissolution

Comme cela a été mentionné plus haut, dans le modèle Archimède, la dissolution est régie uniquement par les réactions de surface.

Lorsque le degré de saturation est inférieur à l'unité, *i.e.* lorsque

$$\frac{Q_m}{K_m} < 1,$$

le minéral se dissout et sa vitesse de réaction, exprimée en mol/l(solution)/an ou en mol/kg(solution)/an, est donnée par la *loi cinétique de dissolution* suivante (Madé *et al.* [1994]) :

$$\vartheta_{dm} = -k_{dm} s_m^r \left( 1 - \frac{Q_m}{K_m} \right), \quad (1.26)$$

avec

$k_{dm}$  le coefficient cinétique de dissolution (mol/m<sup>2</sup>/an) qui vérifie la relation (1.36),

$s_m^r$  la surface réactive (m<sup>2</sup>/l(solution) ou m<sup>2</sup>/kg(solution)) (*cf* équations (1.40) et (1.41) page 25),

$Q_m$  le produit d'activité ionique de la réaction hétérogène (1.21) entre le minéral et la solution aqueuse, donné par l'équation (1.23),

$K_m$  la constante d'équilibre de cette même réaction.

Le coefficient de la vitesse de dissolution  $k_{dm}$  dépend notamment de l'activité des ions H<sup>+</sup> en solution aqueuse, autrement dit du pH (Madé *et al.* [1994]).

L'utilisateur définit trois domaines distincts selon le pH de la solution, un domaine acide, un domaine neutre et un domaine basique. Soit  $\text{pH}_m^A$  et  $\text{pH}_m^B$  les valeurs de pH fixant respectivement la limite du milieu acide et celle du milieu basique.

Dans un diagramme (pH, log  $k_{dm}$ ) (figure 1.4 page suivante), la fonction du logarithme décimal du coefficient cinétique est linéaire par morceaux, dans les trois domaines  $[\text{pH} < \text{pH}_m^A]$ ,  $[\text{pH}_m^A < \text{pH} < \text{pH}_m^B]$  et  $[\text{pH} > \text{pH}_m^B]$ , où la pente est  $n_m^A$ ,  $n_m^N$  et  $n_m^B$  respectivement :

$$\log k_{dm} = n_m^I \text{pH} + \log k_{dm}^I, \quad \forall I \in \{A, N, B\}. \quad (1.27)$$

$k_{dm}^I$  ( $I = A$  en milieu acide,  $N$  en milieu neutre et  $B$  en milieu basique) correspond à la valeur de  $k_{dm}$  extrapolée en  $\text{pH} = 0$ . Cette constante de vitesse spécifique au minéral  $M_m$  à un pH et une température fixés s'exprime en mol/m<sup>2</sup>/an.

La pente  $n_m^I$  correspond au coefficient d'ordre de la réaction ; elle est négative en milieu acide et positive en milieu basique. Comme la vitesse de dissolution est indépendante

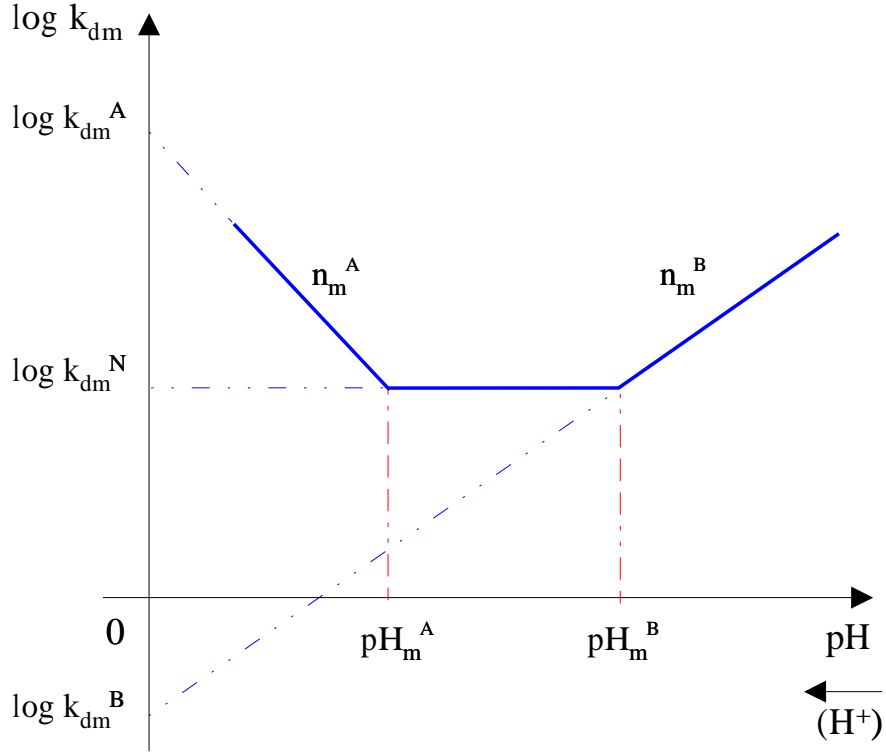


FIG. 1.4: Représentation du coefficient cinétique de dissolution en fonction du pH

de l'activité des ions  $\text{H}^+$  en milieu neutre,  $n_m^N = 0$ , *i.e.* la pente est nulle lorsque  $\text{pH} \in [\text{pH}_m^A, \text{pH}_m^B]$ <sup>11</sup>.

On déduit de la formule (1.27) l'expression du coefficient cinétique de dissolution, qui s'exprime en fonction de la constante  $k_{dm}^I$  propre au milieu considéré et du pH de la solution aqueuse :

$$k_{dm} = k_{dm}^I 10^{n_m^I \text{pH}}. \quad (1.28)$$

<sup>11</sup>Sachant que la pente  $n_m^N$  est nulle dans le domaine neutre, il suffit de connaître les points  $(\text{pH}_m^A, \log k_{dm}^N)$  et  $(\text{pH}_m^B, \log k_{dm}^N)$ , ainsi que les pentes  $n_m^A$  et  $n_m^B$  dans le domaine acide et le domaine basique, pour décrire le coefficient cinétique  $k_{dm}$  pour n'importe quel pH :

$$\log k_{dm} = n_m^I (\text{pH} - \text{pH}_I) + \log k_{dm}^N, \quad \forall I \in \{A, N, B\}.$$

On a donc besoin de fixer seulement cinq paramètres ( $\text{pH}_m^A$ ,  $\text{pH}_m^B$ ,  $n_m^A$ ,  $n_m^B$  et  $\log k_{dm}^N$ ) pour déterminer le coefficient cinétique.

Le coefficient  $k_{dm}$  étant nécessairement continu, les sept constantes ( $\text{pH}_m^A$ ,  $\text{pH}_m^B$ ,  $n_m^A$ ,  $n_m^B$ ,  $\log k_{dm}^A$ ,  $\log k_{dm}^N$  et  $\log k_{dm}^B$ ) de l'équation (1.27) ne sont pas indépendantes. Il est alors indispensable que l'utilisateur calcule deux de ces sept paramètres en fonction des cinq autres, de sorte que la continuité de  $k_{dm}$  soit vérifiée lorsque  $\text{pH} = \text{pH}_m^A$  et  $\text{pH} = \text{pH}_m^B$ .



Rappelons que le pH peut s'exprimer en fonction de l'activité des ions  $H^+$  en solution :

$$\text{pH} = -\log a_{H^+} . \quad (1.29)$$

D'après l'hypothèse de l'équilibre homogène de la solution aqueuse, les lois d'action de masse (1.4) des réactions de spéciation (1.3) sont vérifiées. L'activité de l'espèce de base  $H^+$  et celle de l'espèce secondaire<sup>12</sup>  $OH^-$  sont alors liées par l'expression :

$$\frac{a_{H_2O}}{a_{OH^-} \cdot a_{H^+}} = K_{OH^-} , \quad (1.30)$$

avec  $K_{OH^-}$  la constante d'équilibre<sup>13</sup> de la réaction de spéciation de l'ion  $OH^-$  :



Par conséquent, le pH dépend de l'activité de l'espèce  $OH^-$  selon la relation :

$$\text{pH} = \log a_{OH^-} - \log a_{H_2O} + \log K_{OH^-} . \quad (1.32)$$

L'expression (1.28) est alors équivalente à :

$$k_{dm} = \begin{cases} k_{dm}^A a_{H^+}^{n_m^{H^+}} & \text{pour } \text{pH} < \text{pH}_m^A & (\text{milieu acide}), \\ k_{dm}^N & \text{pour } \text{pH} \in [\text{pH}_m^A, \text{pH}_m^B[ & (\text{milieu neutre}), \\ k_{dm}^B \left( \frac{K_{OH^-} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} \right)^{n_m^{OH^-}} & \text{pour } \text{pH} \geq \text{pH}_m^B & (\text{milieu basique}), \end{cases} \quad (1.33)$$

avec  $(n_m^A = -n_m^{H^+})$  et  $(n_m^B = n_m^{OH^-})$  les coefficients stœchiométriques respectifs des espèces  $H^+$  et  $OH^-$  requis pour former une mole de complexe activé.

En notant  $f_m(\text{pH})$  le terme qui dépend de l'activité de l'hydrogène dans les relations (1.33)

$$f_m(\text{pH}) = \begin{cases} a_{H^+}^{n_m^{H^+}} & \text{pour } \text{pH} < \text{pH}_m^A, \\ 1 & \text{pour } \text{pH} \in [\text{pH}_m^A, \text{pH}_m^B[, \\ a_{OH^-}^{-n_m^{OH^-}} & \text{pour } \text{pH} \geq \text{pH}_m^B, \end{cases} \quad (1.34)$$

et  $\kappa_{dm}^I$  la constante cinétique de dissolution intrinsèque au minéral  $M_m$ , propre au milieu

<sup>12</sup>Rappelons que, dans Archimède,  $H_2O$  est l'espèce de base associée à l'oxygène tandis que  $OH^-$  est une espèce secondaire.

<sup>13</sup>Remarquons que  $K_{OH^-} = \frac{1}{K_{H_2O}}$ , avec  $K_{H_2O}$  la constante d'équilibre de la réaction de dissociation de l'eau :  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ .

considéré, telle que

$$\left\{ \begin{array}{ll} \kappa_{dm}^A = k_{dm}^A & \text{pour } \text{pH} < \text{pH}_m^A, \\ \kappa_{dm}^A = k_{dm}^N & \text{pour } \text{pH} \in [\text{pH}_m^A, \text{pH}_m^B[, \\ \kappa_{dm}^A = k_{dm}^B \left( \frac{K_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{n_m^{\text{OH}^-}} & \text{pour } \text{pH} \geq \text{pH}_m^B, \end{array} \right. \quad (1.35)$$

la formule (1.28) du coefficient cinétique de dissolution se réécrit :

$$k_{dm} = \kappa_{dm}^I f_m(\text{pH}), \quad \forall I \in \{A, N, B\}. \quad (1.36)$$

### e) Texture : le modèle des «sphères flottantes»

Afin de déterminer l'évolution de la roche lors des réactions avec la solution aqueuse, il est nécessaire de connaître la forme et la taille des minéraux.

Le «*modèle des sphères flottantes*» (Bildstein [1998]) considère, de manière extrêmement simplifiée, le minéral comme un ensemble de grains de forme sphérique flottant les uns à côté des autres (sans se toucher).

La croissance du minéral est alors simulée en augmentant soit le nombre des grains, soit leur taille (c'est-à-dire leur rayon) (figure 1.5 page suivante).

C'est l'utilisateur du logiciel qui décide du paramètre à faire varier en fonction du minéral considéré. Pour un ciment argileux par exemple, on choisit habituellement de conserver un même rayon pour les grains qui le constituent, alors que pour le quartz, le feldspath potassique, l'albite ou d'autres minéraux du squelette primaire, on le laisse libre et on fixe le nombre de sphères.

La *surface réactive*, notée  $s_m^r$ , correspond à la surface qui participe effectivement aux réactions. Elle dépend du nombre de sites actifs à la surface des minéraux.

Dans le modèle de texture, la surface du minéral est calculée en considérant le grain comme une sphère parfaite. Quelquefois, la réactivité du minéral au contact de la solution aqueuse peut être amplifiée par une rugosité microscopique, dont il faut tenir compte pour corriger la surface géométrique calculée par le modèle de sphères. Souvent, la surface réactive est au contraire plus faible que la surface géométrique parce que seule une partie de la surface totale des minéraux est accessible au fluide. En effet, les contacts inter-grains et les surfaces de minéraux occultées par des précipitations déposées en surcroissance des grains sont autant de surfaces qui ne peuvent pas participer ultérieurement aux réactions de précipitation et de dissolution.

La surface réactive peut donc s'écrire en fonction de la surface géométrique  $s_m$  pondérée d'un coefficient de réactivité :

$$s_m^r = c_m^r s_m, \quad (1.37)$$

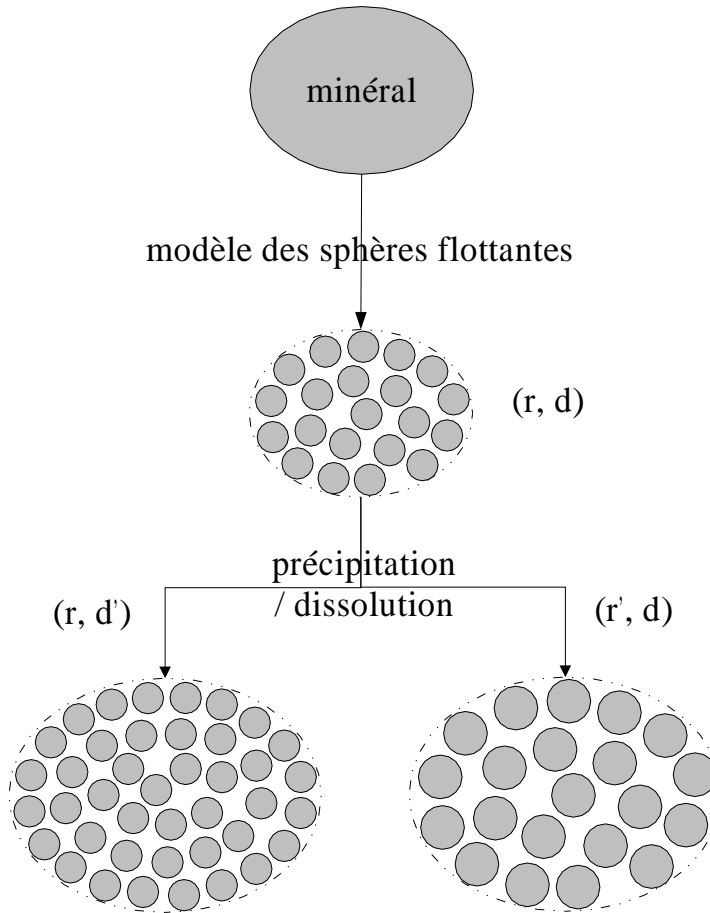


FIG. 1.5: Le modèle des sphères flottantes — Un minéral est représenté comme un ensemble de  $d$  sphères de rayon  $r$  «flottant» les unes à côté des autres. Lorsque ce minéral précipite ou se dissout, son volume varie; l'utilisateur choisit donc, au début de la simulation, soit de fixer le rayon des sphères en faisant varier leur nombre ( $d \rightarrow d'$ ), soit de contraindre leur nombre en faisant varier leur rayon ( $r \rightarrow r'$ ).

où  $c_m^r$  est un coefficient modérateur si  $c_m^r < 1$  ou amplificateur lorsque  $c_m^r > 1$  (ce qui est rarement le cas en pratique).

La surface du minéral, exprimée en  $\text{m}^2$  par litre de solution, dépend du nombre de grains par litre de solution  $d_m$  et de la surface des grains  $S_{\text{grain}}$  (en  $\text{m}^2$ ) :

$$s_m = d_m S_{\text{grain}} .$$

Il ne faut pas confondre cette surface, rapportée au volume de fluide, avec la *surface spécifique* du minéral, qui est rapportée au volume de roche.

Soit  $r_m$  le rayon du grain de forme sphérique (en m), la surface et le volume du grain sont

connus :

$$\begin{aligned} S_{\text{grain}} &= 4 \pi r_m^2, \\ V_{\text{grain}} &= \frac{4}{3} \pi r_m^3. \end{aligned}$$

La surface réactive s'exprime alors en fonction du rayon et de la densité des sphères dans la solution :

$$s_m^r = c_m^r 4 \pi r_m^2 d_m. \quad (1.38)$$

Soit  $D_m$  le nombre de grains par  $\text{m}^3$  de réservoir :

$$D_m = \frac{\phi_m}{V_{\text{grain}}}.$$

Le nombre de grains par litre de solution (ou par  $\text{dm}^3$  de solution) dépend de la densité volumique de grains dans le réservoir et de la porosité :

$$d_m = 10^{-3} \frac{D_m}{\Phi}. \quad (1.39)$$

On en déduit la valeur de la surface réactive par litre de solution en fonction du rayon  $r_m$  ou du nombre de sphères  $d_m$ .

Dans le cas où le rayon des sphères reste constant, Archimède calcule la surface réactive, exprimée en  $\text{m}^2/\text{l}(\text{solution})$ , et le nombre de grains par litre de solution, grâce aux relations :

$$\begin{cases} s_m^r = \frac{3 \cdot 10^{-3} c_m^r \phi_m}{r_m \Phi}, \\ d_m = \frac{3 \cdot 10^{-3} \phi_m}{4 \pi r_m^3 \Phi}. \end{cases} \quad (1.40)$$

Dans le cas où le nombre de grains par litre de solution est fixé, Archimède détermine la surface réactive et le rayon des sphères grâce aux formules :

$$\begin{cases} s_m^r = 4 \pi c_m^r d_m \left( \frac{3 \cdot 10^{-3} \phi_m}{4 \pi d_m \Phi} \right)^{2/3}, \\ r_m = \left( \frac{3 \cdot 10^{-3} \phi_m}{4 \pi d_m \Phi} \right)^{1/3}. \end{cases} \quad (1.41)$$

La relation (1.39) revient à exprimer le volume de minéral dans la solution en fonction du rayon et du nombre de sphères par litre de solution :

$$\frac{\phi_m}{\Phi} = \frac{4 \cdot 10^3 \pi r_m^3 d_m}{3}.$$

Après avoir associé cette équation et la relation (1.38), le rayon des sphères s'exprime en fonction de la surface réactive par litre de solution et de la fraction volumique du minéral :

$$r_m = 3 \cdot 10^{-3} \frac{\phi_m c_m^r}{\Phi s_m^r}. \quad (1.42)$$

### 1.2.2 Conservation de la masse totale du système

Dans un réservoir saturé en eau, dans lequel il n'y a aucune injection ou extraction locale d'eau, l'écoulement du fluide dans la roche est décrit par la *loi de conservation de la masse totale du système* :

$$\frac{dM_{fluid}}{dt} + \frac{dM_{solid}}{dt} = 0,$$

c'est-à-dire

$$\frac{d}{dt}(\rho_{fluid} \Phi V_{tot}) + \sum_m \rho_m \frac{d}{dt}(\phi_m V_{tot}) = 0.$$

D'après la loi de conservation de la masse des minéraux (*cf* page 17), l'hypothèse de continuité du milieu et l'approximation d'invariabilité du volume total, cette équation peut encore s'écrire :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_{fluid} \Phi) + \nabla(\rho_{fluid} \Phi \mathbf{v}) + \sum_m \rho_m 10^3 \Phi \mathbf{v}_m \vartheta_m = 0,$$

avec  $\mathbf{v}$  la vitesse moyenne (m/an), qui dépend de la vitesse de Darcy  $u$  de l'écoulement :  $\mathbf{v} = u/\Phi$ . Finalement,

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_{fluid} \Phi) + \nabla(\rho_{fluid} u) + 10^3 \Phi \sum_m M_m \vartheta_m = 0.$$

En appliquant la définition (1.18) de la porosité, les approximations selon lesquelles un minéral occupe un volume identique qu'il soit solide ou dissous et la masse volumique du fluide est constante, la loi de conservation de la masse du fluide se réduit alors à :

$$\nabla u = 0. \tag{1.43}$$

Par conséquent, sous les hypothèses précédentes, la *vitesse de Darcy*, ou *vitesse de filtration*, est uniforme. Archimède suppose également qu'elle est constante dans le temps. Elle est fixée par l'utilisateur.

Ces hypothèses sur la vitesse de Darcy peuvent sembler extrêmement contraignantes dans le cadre d'un modèle de diagenèse minérale des réservoirs. Il faut toutefois se replacer dans le contexte plus général d'un couplage d'Archimède avec le modèle de transport SARIP<sup>ch</sup> (Le Thiez [1989] [1992]), qui calcule les champs de vitesses à chaque nouveau pas de temps. Dans ce cadre<sup>14</sup>, la vitesse de Darcy n'est supposée constante que sur un pas de temps.

---

<sup>14</sup>modèle *Diaphore*

### 1.2.3 Conservation de la masse des éléments

Le transport d'un élément  $E_l$  dans la solution aqueuse est décrit par la *loi de conservation de la masse*  $M_l$  de l'élément en solution, qui peut s'écrire en fonction de sa masse molaire  $M_l$  (kg/mol) et de son nombre de moles  $n_l$  :

$$\frac{dM_l}{dt} = M_l \frac{dn_l}{dt},$$

ou encore, en supposant qu'il n'y a pas d'injection (*sources*) ou d'extraction (*puits*) d'eau dans le réservoir et que le volume du réservoir est constant,

$$V_{\text{tot}} \frac{d}{dt} (\Phi \rho_{\text{fluid}} w_l) = -M_l \sum_{m=1}^{N_m} \beta_{lm} \frac{\partial n_m}{\partial t},$$

avec  $w_l$  la *fraction massique de l'élément dans le fluide* (kg/kg(solution)) et  $\beta_{lm}$  le nombre de moles de l'élément  $E_l$  contenues dans une mole de minéral  $M_m$ .

Soit  $w_{H_2O}$  la *fraction massique d'eau dans le fluide* (kg(H<sub>2</sub>O)/kg(solution)). Elle s'exprime en fonction des molalités  $m_i$  et des masses molaires  $M_i$  des espèces aqueuses  $E_i$  :

$$w_{H_2O} = \frac{1}{1 + \sum_{i=2}^{N_f} M_i m_i}. \quad (1.44)$$

Soit  $c_l$  la *concentration totale de l'élément en solution* (mol/kg(H<sub>2</sub>O)). Elle est calculée en fonction des molalités des espèces aqueuses :

$$c_l = \sum_{i=1}^{N_f} \alpha_{li} m_i. \quad (1.45)$$

Etant donné que la fraction massique de l'élément dans le fluide dépend de sa masse molaire, de sa concentration totale dans la solution et de la fraction massique d'eau dans le fluide :

$$w_l = M_l w_{H_2O} c_l, \quad (1.46)$$

que la masse volumique du fluide  $\rho_{\text{fluid}}$  est supposée constante par souci de simplification et qu'elle est approchée par celle de l'eau<sup>15</sup> :

$$\rho_{\text{fluid}} = 1 \text{ kg/dm}^3 = 10^3 \text{ kg/m}^3, \quad (1.47)$$

<sup>15</sup>En considérant que le volume de la solution aqueuse est égal à celui du solvant, cette approximation revient à supposer que la fraction massique d'eau dans le fluide  $w_{H_2O}$  est égale à 1. La subsistance du terme  $w_{H_2O}$  dans les équations se justifie dans le contexte du logiciel de transport réactif Diaphore (Cassou [2000]), qui associe Archimède avec le module de transport Sarip, dans lequel la masse volumique du fluide varie en fonction de sa composition chimique via la salinité.

et que le milieu est supposé continu, et d'après la définition (1.19) de la vitesse rapportée au volume de solution de la réaction entre le minéral et la solution aqueuse (page 17), la loi de conservation de la masse de l'élément s'écrit encore :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Phi w_{H_2O} c_l) + \nabla F_l(\Phi w_{H_2O} c_l) = -\Phi \sum_{m=1}^{N_m} \beta_{lm} \vartheta_m, \quad (1.48)$$

où  $F_l(c_l)$  représente le flux global de transport de l'élément (mol/m<sup>2</sup>/an). Celui-ci dépend de l'ampleur des forces responsables du mouvement moléculaire et de la dimension du système. Les molécules en solution sont transportées par le mouvement moyen de l'eau, c'est-à-dire le processus d'*advection*. Elles se déplacent également relativement au fluide par *diffusion-dispersion*, en réponse aux gradients de concentration, parce que les particules de soluté traversent le front par un mouvement brownien. Ces forces interviennent dans l'équation suivante du flux global de migration des éléments en solution (Stumm [1990]) :

$$F_l(c_l) = v c_l - D_l \nabla c_l,$$

où la vitesse moyenne  $v$  du fluide (m/an) dépend de la vitesse de Darcy :  $v = u/\Phi$ , et le terme de diffusion-dispersion exprime la loi de Fick (Le Thiez [1989], Oelkers [1996]). Le coefficient de diffusion-dispersion  $D_l$  (m<sup>2</sup>/an) dépend de la diffusion moléculaire de l'élément dans le fluide, de la tortuosité du milieu poreux (micro-dispersion) et des autres hétérogénéités de la roche (macro-dispersion).

La *dispersion hydrodynamique*, qui associe la diffusion moléculaire et la dispersion mécanique, se manifeste donc dans l'équation (1.48) sous la forme  $\nabla(D_l \nabla c_l)$ , ce qui fait intervenir la dérivée seconde en espace de la concentration de l'élément. Or l'approximation par différences finies de cette dernière (*cf* discrétisation spatiale page 32) requiert trois points de discrétisation (en l'occurrence ceux-ci seraient l'entrée, le milieu et la sortie du réservoir), alors que le schéma choisi dans Archimède est à deux points de discrétisation (l'entrée et la sortie) (figure 1.6). Par conséquent, dans Archimède, les effets de la diffusion ne sont pas pris en compte et le terme de transport se limite au flux advectif :

$$\nabla F_l(\Phi w_{H_2O} c_l) = \nabla (w_{H_2O} c_l u).$$

D'après la loi de conservation de la masse totale du système (équation (1.43) page 26), la vitesse de Darcy est uniforme. La loi de conservation de la masse de l'élément se simplifie alors :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Phi w_{H_2O} c_l) + u \cdot \nabla (w_{H_2O} c_l) = -\Phi \sum_{m=1}^{N_m} \beta_{lm} \vartheta_m. \quad (1.49)$$

Dans la suite de ce mémoire, on note  $R_l$  le *taux de production de l'élément* par les réactions hétérogènes :

$$R_l = - \sum_{m=1}^{N_m} \beta_{lm} \vartheta_m, \quad (1.50)$$

où les vitesses  $\vartheta_m$  de réaction des minéraux se rapportent à la solution aqueuse.

### 1.2.4 Système dynamique

La résolution du système dynamique permet de déterminer les quantités des espèces aqueuses et des minéraux, dans un réservoir parcouru par un fluide, en système ouvert. Le système est *a priori* hors des conditions d'équilibre. Les transformations des minéraux sont donc décrites par des lois cinétiques qui interviennent dans les lois de conservation de la masse (1.20) des minéraux.

Archimède présuppose que les réactions rapides, comme celles qui se produisent dans le liquide, sont instantanées. Par conséquent, le fluide est à l'équilibre homogène, et la variation des molalités des espèces aqueuses subordonnées est déterminée par les lois d'action de masse (1.4) des réactions de spéciation.

En outre, les lois de conservation de la masse des éléments (1.49) permettent de prendre en compte la variation des quantités de matière due au flux d'eau.

La molalité de l'eau est connue ; elle est déterminée par l'équation (1.12). Par ailleurs, la neutralité électrique (1.11) de la solution aqueuse doit toujours être respectée, au cours de l'évolution du système. Aucune loi de conservation de la masse n'est donc écrite pour l'oxygène ( $l = 1$ ), qui est associé à l'espèce  $\text{H}_2\text{O}$ , et pour l'hydrogène ( $l = 2$ ).

Archimède effectue un changement de variables (*cf* page 13) afin d'étendre le domaine de définition des variables et de faciliter la résolution du système par l'algorithme de Newton-Raphson :

$$\begin{aligned} m_i \in \mathbb{R}^+ &\longrightarrow \log m_i \in \mathbb{R} \\ \phi_m \in [0, 1] &\longrightarrow \log \phi_m \in \mathbb{R}^- \end{aligned}$$

Après introduction des logarithmes décimaux, le système dynamique se compose des relations suivantes :

- les  $N_m$  équations de conservation de la masse des minéraux (1.20),
- la valeur de la molalité de l'eau (1.12), sous forme logarithmique,
- l'équation d'électroneutralité (1.11),
- les  $(N_e - 2)$  équations de conservation de la masse des éléments (1.49),
- les  $N_d$  lois d'action de masse des réactions de spéciation (1.4), sous forme logarithmique.



$$\begin{aligned}
\frac{\partial \phi_m}{\partial t} &= 10^3 \nu_m \Phi \vartheta_m, \quad 1 \leq m \leq N_m, \\
\log m_{H_2O} - \log a_{55} &= 0, \\
\sum_{i=1}^{N_f} z_i m_i &= 0, \\
\frac{\partial}{\partial t} (\Phi w_{H_2O} c_l) + u \cdot \nabla (w_{H_2O} c_l) &= \Phi R_l, \quad 3 \leq l \leq N_e, \\
\nu_{j H_2O} \log a_{H_2O} + \sum_{k=2}^{N_e} \nu_{jk} (\log \gamma_k + \log m_k) - (\log \gamma_j + \log m_j) - \log K_j &= 0, \\
N_e + 1 \leq j \leq N_f.
\end{aligned} \tag{1.51}$$

Les inconnues du système sont les logarithmes décimaux des fractions volumiques des minéraux  $\phi_m$  et des molalités des espèces aqueuses  $m_i$ . Le nombre de variables est donc égal à  $(N_m + N_f)$ .

Le système comporte  $[N_m + 2 + (N_e - 2) + N_d] = (N_m + N_f)$  relations, soit autant que d'inconnues. Il peut donc être bien déterminé et peut admettre une solution unique.

### a) Conditions initiales et conditions aux limites

Le système modélisé par Archimède est unidimensionnel. Le *volume élémentaire de référence* (V.E.R.) qui le représente a pour longueur  $\Delta x$  (figure 1.6). Les variables  $v$  du système, qui dépendent du temps et de l'espace, peuvent être notées  $v(x, t)$ , avec  $x \in [0, \Delta x]$  et  $t \in [t^0, t^{fin}]$ .

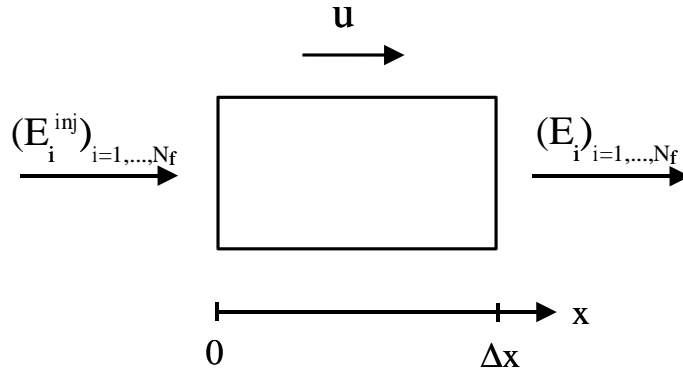


FIG. 1.6: Représentation du V.E.R.

La spéciation de la solution aqueuse initialement présente dans le V.E.R., calculée lors de la résolution du système de spéciation, est connue. La composition minérale initiale de la roche est donnée par l'utilisateur. Les *conditions initiales* sont donc les suivantes :

$$\begin{cases} m_i(\Delta x, t^0) = m_i^{(0)}, & 1 \leq i \leq N_f, \\ \phi_m(\Delta x, t^0) = \phi_m^{(0)}, & 1 \leq m \leq N_m. \end{cases} \quad (1.52)$$

Les fractions volumiques  $\phi_m^{(0)}$ , les surfaces réactives  $s_m^r{}^{(0)}$  et les coefficients de réactivité  $c_m^r{}^{(0)}$  des minéraux permettent de calculer la porosité initiale  $\Phi^{(0)}$ , le rayon  $r_m^{(0)}$  et la densité  $d_m^{(0)}$  des sphères pour chaque minéral au temps initial.

La composition de la solution aqueuse à l'entrée du V.E.R. (en  $x = 0$ ) est déterminée après la résolution du système de spéciation initiale et reste constante :

$$m_i(0, t) = m_i^{inj}, \quad 1 \leq i \leq N_f.$$

En appliquant les relations (1.45) et (1.44), les *conditions aux limites* s'écrivent alors :

$$\begin{cases} c_l(0, t) = c_l^{inj}, & 1 \leq l \leq N_e, \\ w_{H_2O}(0, t) = w_{H_2O}^{inj}. \end{cases} \quad (1.53)$$

En outre, la vitesse de Darcy  $u$  est une constante fixée par l'utilisateur.

### b) Discrétisation

Le système dynamique (1.51) est continu : il possède une solution analytique en tout point de l'espace  $x \in [0, \Delta x]$  et à chaque instant  $t \geq 0$ .

Cependant, dans la plupart des cas, cette solution est impossible à déterminer, du fait de la complexité des équations de ce système.

Le problème continu est alors rendu *discret*, c'est-à-dire que la solution du système est désormais cherchée en un nombre fini de points de l'espace et à des temps donnés.

Les dérivées partielles, qui interviennent dans les lois de conservation de la masse des minéraux et des éléments, sont des opérateurs continus. Il faut donc leur trouver une expression approchée, calculée à partir des valeurs discrètes des inconnues.

### Discretisation spatiale

Dans Archimède, le V.E.R. est unidimensionnel. Les schémas de discrétisation en 1D sont à 2 ou 3 points, selon qu'on choisit un schéma décentré (amont/aval) ou centré. En l'occurrence, l'utilisateur connaît les concentrations de la solution aqueuse injectée à l'entrée du V.E.R. (en  $x = 0$ ) et cherche celles de sortie du V.E.R. (en  $x = \Delta x$ ). Par conséquent, Archimède utilise le schéma de discrétisation décentré amont à 2 points, l'entrée et la sortie du V.E.R.

Les dérivées en espace sont donc approchées par *différences finies*<sup>16</sup> avec les deux points de discrétisation<sup>17</sup> ( $x_0 = 0$ ) et ( $x_1 = \Delta x$ ) :

$$\frac{\partial v}{\partial x}(\Delta x, t) \simeq \frac{v(\Delta x, t) - v(0, t)}{\Delta x},$$

c'est-à-dire, d'après les conditions aux limites (1.53),

$$\nabla v(t) \simeq \frac{v(t) - v^{inj}}{\Delta x}. \quad (1.54)$$

### Discretisation temporelle : schéma implicite

Pour discrétiser dans le temps une équation du type

$$\frac{\partial v}{\partial t} = f(v), \quad \forall t \in [t^0, t^{fin}], \quad (1.55)$$

où  $v$  est une fonction continue du temps, on décompose l'intervalle  $[t^0, t^{fin}]$  en  $N_n$  pas de temps  $\Delta t^n$ , et on calcule une valeur approchée de la solution du problème aux  $N_n$  temps  $t^n$  tels que :

$$t^n = t^0 + \sum_{i=1}^n \Delta t^i.$$

En notant  $v^n$  la valeur approchée de la variable  $v$  au temps  $t^n$ , la *méthode des différences*

<sup>16</sup>La méthode des différences finies (Forsythe et Wasow [1960]) repose sur une approximation de la formule de Taylor, dans laquelle les termes du second ordre sont négligés.

<sup>17</sup>Pour traiter le cas d'un réservoir discrétisé en plusieurs mailles  $[x_{i-1}, x_i]$ , avec  $(x_i - x_{i-1}) = \Delta x_i$ , il suffit d'ajouter un indice de maille ( $i$ ), tel que  $v(x_i)$  soit noté  $v_i$ . La discrétisation spatiale d'Archimède devient alors

$$\nabla v(x_i) \simeq \frac{v_i - v_{i-1}}{\Delta x_i}$$

si le réservoir est toujours unidimensionnel et si l'on conserve le schéma décentré amont.

En 2D (ou plus), l'écriture des équations discrétisées dépend de la méthode de numérotation des mailles et du schéma choisi, c'est-à-dire du nombre de points de discrétisation (i.e. de mailles adjacentes à la maille  $i$ ) pris en compte. Le lecteur peut se référer à la thèse de Cassou [2000] pour trouver des exemples de schéma à 5 et 9 points dans le cas d'un réservoir à 2 dimensions.

*finies* permet d'approcher la dérivée en temps de cette variable :

$$\frac{\partial v}{\partial t}(t^n) \simeq \frac{v^{n+1} - v^n}{\Delta t^n} \quad (1.56)$$

ou

$$\frac{\partial v}{\partial t}(t^n) \simeq \frac{v^n - v^{n-1}}{\Delta t^n}. \quad (1.57)$$

Dans le premier cas, il s'agit d'un *schéma explicite*. En effet, l'approximation de l'équation (1.55) donne alors

$$\frac{v^{n+1} - v^n}{\Delta t^n} = f(v^n), \quad 0 \leq n \leq N_n - 1.$$

La variable  $v^{n+1}$  peut être calculée explicitement à partir du vecteur  $v^n$  *via* la relation  $v^{n+1} = v^n + \Delta t^n f(v^n)$ .

Dans le second cas, la discrétisation de l'équation (1.55) s'écrit

$$\frac{v^n - v^{n-1}}{\Delta t^n} = f(v^n), \quad 1 \leq n \leq N_n.$$

La variable  $v^n$  ne peut plus être calculée directement. Il s'agit d'un *schéma implicite*.

De manière générale, malgré (ou plutôt grâce à) sa plus grande complexité, le schéma implicite est beaucoup plus stable que le schéma explicite (Ciarlet [1990]), ce qui permet de choisir des pas de temps plus longs. Archimède utilise donc un schéma implicite pour la discrétisation des équations en temps.

### Système dynamique discrétisé

En appliquant les approximations (1.54) et (1.57) aux lois de conservation de la masse des minéraux (1.20) et des éléments (1.49), on obtient les équations discrétisées suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\phi_m^n - \phi_m^{n-1}}{\Delta t^n} = 10^3 \mathbf{V}_m \Phi^n \vartheta_m^n, \\ \frac{(\Phi^n w_{H_2O}^n c_l^n) - (\Phi^{n-1} w_{H_2O}^{n-1} c_l^{n-1})}{\Delta t^n} + u \cdot \frac{(w_{H_2O}^n c_l^n) - (w_{H_2O}^{inj} c_l^{inj})}{\Delta x} = \Phi^n R_l^n. \end{array} \right.$$

Le système dynamique (1.51) discrétisé par différences finies de manière implicite s'écrit donc :

$$\begin{aligned}
& \phi_m^n - \phi_m^{n-1} - 10^3 \Delta t^n V_m \Phi^n \vartheta_m^n = 0, \quad 1 \leq m \leq N_m, \\
& \log m_{H_2O}^n - \log a_{55} = 0, \\
& \sum_{i=1}^{N_f} z_i m_i^n = 0 \\
& \Phi^n c_l^n w_{H_2O}^n - \Phi^{n-1} c_l^{n-1} w_{H_2O}^{n-1} + u \frac{\Delta t^n}{\Delta x} c_l^n w_{H_2O}^n \\
& \quad - u \frac{\Delta t^n}{\Delta x} c_l^{inj} w_{H_2O}^{inj} - \Delta t^n \Phi^n R_l^n = 0, \quad 3 \leq l \leq N_e, \\
& \nu_{j H_2O} \log a_{H_2O}^n + \sum_{k=2}^{N_e} \nu_{jk} (\log \gamma_k^n + \log m_k^n) \\
& \quad - \log \gamma_j^n - \log m_j^n - \log K_j = 0, \quad N_e + 1 \leq j \leq N_f.
\end{aligned} \tag{1.58}$$

Au temps  $t^n$ , ces équations font intervenir, directement ou indirectement, les variables suivantes :

- la porosité  $\Phi^n$  et la surface réactive  $s_m^r^n$ , qui dépendent des fractions volumiques des minéraux  $\phi_m^n$  selon les formules (1.18) et (1.40) ou (1.41),
- la concentration totale de l'élément  $c_l^n$ , la fraction massique d'eau dans le fluide  $w_{H_2O}^n$ , l'activité de l'eau  $a_{H_2O}^n$ , les coefficients d'activité  $\gamma_k^n$  des espèces aqueuses de base, le degré de saturation  $\Omega_m^n$  du minéral en solution, le produit d'activité ionique  $Q_m^n$ , le coefficient cinétique de dissolution  $k_{dm}^n$  et la force ionique  $I^n$ , calculés grâce aux relations (1.45), (1.44), (1.8), (1.7), (1.24), (1.23), (1.28) et (1.6) respectivement, en fonction des molalités des espèces aqueuses  $m_i^n$ ,
- la vitesse de réaction  $\vartheta_m^n$  du minéral, qui s'exprime en fonction des molalités des espèces aqueuses  $m_i^n$  et des fractions volumiques des minéraux  $\phi_m^n$ , grâce à la loi cinétique de précipitation (1.25) ou de dissolution (1.26) selon la valeur du degré de saturation au temps  $t^n$ ,
- le taux de production  $R_l^n$  de l'élément, qui dépend des molalités des espèces aqueuses  $m_i^n$  et des fractions volumiques des minéraux  $\phi_m^n$  selon la formule (1.50).

Le volume molaire du minéral  $V_m$ , la valeur  $a_{55}$  de la molalité de l'eau, la charge de l'espèce aqueuse  $z_i$ , la vitesse de Darcy  $u$ , la longueur du V.E.R.  $\Delta x$ , la concentration totale de

l'élément et la fraction massique d'eau dans la solution injectée  $c^{inj}$  et  $w_{H_2O}^{inj}$ , les coefficients stœchiométriques  $\nu_{jk}$  de l'espèce aqueuse subordonnée et la constante d'équilibre de l'espèce aqueuse subordonnée  $K_j$  sont des constantes indépendantes du temps ou de l'espace.

## 1.3 Résolution numérique : la méthode de Newton-Raphson

Le système de spéciation (1.15) et le système dynamique discrétisé (1.58) sont tous les deux non linéaires.

La résolution des systèmes de  $n$  équations non linéaires à  $n$  inconnues requiert leur linéarisation par une méthode numérique itérative qui recherche une solution approchée par approximations successives.

La *méthode de Newton-Raphson* est la plus couramment utilisée dans les modèles géochimiques (Crerar [1975], Westall *et al.* [1976], Steefel et Lasaga [1994], Bildstein [1998], Van der Lee [1998], Cassou [2000]). C'est la généralisation de la *méthode de Newton* (Strang [1986], Ciarlet [1990]) lorsque  $n > 1$ .

### Méthode de Newton

Soit une fonction non linéaire  $f : \Omega \subset \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ . Le graphe qui représente  $f$  est une courbe. Trouver le point  $x^*$  tel que

$$f(x^*) = 0 \quad (1.59)$$

revient à rechercher le point d'intersection  $x^*$  de cette courbe avec l'axe horizontal (figure 1.7 page suivante).

On résout l'équation (1.59) en décomposant le problème : on se fixe une valeur initiale  $x^0 \in \Omega$  puis on se rapproche pas à pas de la solution  $x^*$ .

Soit  $x^k \in \Omega$  la solution approchée à l'itération  $k$ . Si l'application  $f$  est dérivable dans  $\Omega$ , on peut faire l'approximation suivante :

$$f(x^{k+1}) \simeq f(x^k) + f'(x^k)(x^{k+1} - x^k).$$

L'objectif étant d'obtenir  $f(x^{k+1}) = 0$ , le terme de droite doit être nul :

$$f(x^k) + f'(x^k)(x^{k+1} - x^k) = 0. \quad (1.60)$$

Cette équation est linéaire en  $x^{k+1}$  ; elle pourrait se réécrire sous la forme  $a x^{k+1} + b = 0$ . La suite  $(x^k)_{k \geq 0}$  est donc définie par

$$x^{k+1} = x^k - f'(x^k)^{-1} f(x^k).$$

La représentation de l'équation (1.60) est une droite tangente en  $x^k$  à la courbe qui représente  $f$ . L'interprétation géométrique de la méthode de Newton est donc la recherche

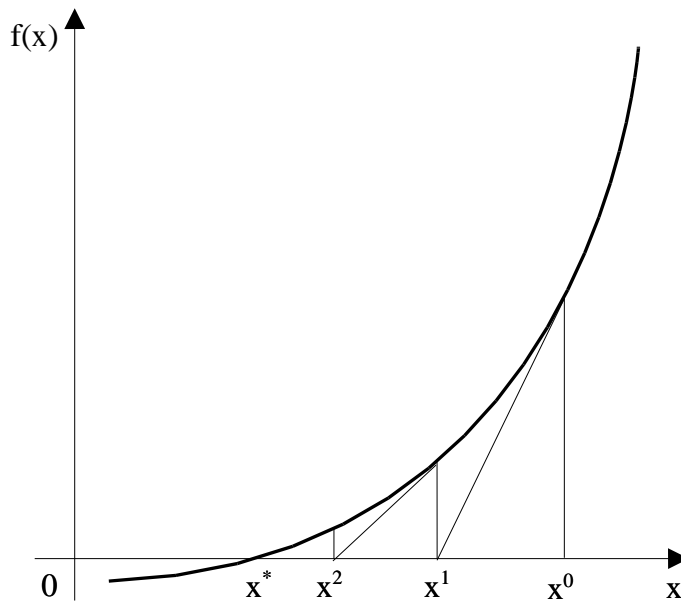


FIG. 1.7: La méthode de Newton

itérative du point d'intersection  $x^{k+1}$  de l'axe horizontal avec la tangente au point  $x^k$  (figure 1.7).

Ce point  $x^{k+1}$  n'est évidemment pas le même que le point d'intersection  $x^*$  de la courbe avec l'axe horizontal, à moins que la fonction  $f$  ne soit linéaire et dans ce cas la méthode converge en une seule itération.

Soit  $n$  applications  $f_i : \Omega \subset \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ ,  $1 \leq i \leq n$ . La méthode de Newton s'applique à la résolution du système d'équations non linéaires :

$$\begin{cases} f_1(x_1, \dots, x_n) = 0, \\ \vdots \\ f_n(x_1, \dots, x_n) = 0, \end{cases} \quad (1.61)$$

ou encore, si  $\vec{f} : \Omega \subset \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ ,

$$\vec{f}(\vec{x}) = \vec{0},$$

avec  $\vec{f} = (f_1, \dots, f_n)^t$  et  $\vec{x} = (x_1, \dots, x_n)$ .

L'algorithme de Newton-Raphson consiste alors à approcher les zéros  $\vec{x}^*$  de la fonction  $\vec{f}$ , en construisant<sup>18</sup> une suite  $(\vec{x}^k)$  qui converge vers  $\vec{x}^*$ , de la manière suivante :

<sup>18</sup>La représentation géométrique de la méthode de Newton est plus difficile lorsque  $n > 1$ . On se trouve

- 1 - on choisit un nombre extrêmement petit  $\epsilon$ , qui limite l'écart entre la solution approchée et la solution réelle  $\vec{x}^*$  ;
- 2 - on choisit arbitrairement un point de départ  $\vec{x}^0$  ;
- 3 - pour chaque itération ( $k \geq 0$ ) :

[a] on calcule le résidu, c'est-à-dire la norme de  $\vec{f}$  en  $\vec{x}^k$ ,  $\|\vec{f}(\vec{x}^k)\|$  ;

[b] on contrôle les critères de convergence :

$$\|\vec{f}(\vec{x}^k)\| \leq \epsilon \quad \text{et} \quad \|\vec{x}^k - \vec{x}^{k-1}\| \leq \epsilon ;$$

[c] si la convergence est vérifiée, alors  $\vec{x}^k$  est la solution approchée du système non linéaire  $\vec{f}(\vec{x}) = \vec{0}$  ;

[d] si la convergence n'est pas vérifiée,

(i) on calcule la *matrice jacobienne*<sup>19</sup>  $\overline{J_f}$  lorsque  $\vec{x} = \vec{x}^k$  ,

(ii) on cherche la solution  $\delta\vec{x}^k$  du système linéaire<sup>20</sup>

$$\vec{f}(\vec{x}^k) + \overline{J_f}(\vec{x}^k) \cdot \delta\vec{x}^k = \vec{0} , \tag{1.62}$$

(iii) on calcule la valeur du nouveau vecteur  $\vec{x}$  à l'itération suivante :

$$\vec{x}^{k+1} = \vec{x}^k + \delta\vec{x}^k$$

et on recommence (retour en 3a) après avoir incrémenté  $k$ .

Le premier critère de convergence,  $\|\vec{f}(\vec{x}^k)\| \leq \epsilon$ , mesure l'erreur faite à l'itération  $k$  par rapport à la solution réelle  $x^*$ , pour laquelle le résidu est strictement nul. Le second,  $\|\delta\vec{x}^k\| \leq \epsilon$ , assure que la convergence est réalisée pour des valeurs stables des variables.

alors avec  $n$  surfaces  $f_i(\vec{x})$  ayant chacune un plan tangent en  $\vec{x}^k$ . L'intersection de ces surfaces est une courbe qui coupe le plan horizontal en  $\vec{x}^*$ . L'intersection des plans tangents forme une ligne qui coupe le plan horizontal en  $\vec{x}^{k+1}$ .

<sup>19</sup>Soit  $\vec{f}$  un vecteur de  $n$  fonctions  $(f_1, \dots, f_n)$  à  $n$  inconnues  $(x_1, \dots, x_n)$ . La matrice jacobienne de  $\vec{f}$ ,  $\overline{J_f}$ , est une matrice carrée de dimension  $n$ , composée des dérivées premières des  $n$  fonctions  $f_i$  par rapport aux  $n$  variables  $x_j$  :

$$\overline{J_f} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{pmatrix} .$$

<sup>20</sup>Le système linéaire (1.62) peut être résolu par des méthodes directes, comme celle de Gauss, ou par des méthodes itératives, comme celles de splitting ou de descente (Lascaux et Theodor [1986] [1987], Choueiri [1993]). Dans Archimède, la méthode du pivot de Gauss a pu être utilisée, du fait de la taille réduite du système ( $n < 20$  la plupart du temps).



Il se révèle beaucoup plus précis que le premier lorsqu'une fonction  $f_i(\vec{x}^k)$  est très proche de 0 sur un grand intervalle.

La résolution du système linéaire (1.62) requiert le calcul de la matrice jacobienne  $J_f$ . Les expressions des dérivées des équations du système de spéciation (1.15) par rapport aux inconnues ( $\log m_i$ ), et celles du système dynamique (1.58) par rapport aux inconnues ( $\log m_i$ ) et ( $\log \phi_m$ ), sont données par Cassou [1998]<sup>21</sup>.

Il faut remarquer que le changement de variables  $y = \log x$  (pages 13 et 29) complique l'expression de la matrice jacobienne (cf annexe B page 133). En effet,

$$\frac{\partial f(x)}{\partial \log x} = \frac{\partial f(x)}{\partial x} x \ln 10.$$

En revanche, il permet de simplifier les expressions des lois d'action de masse des espèces aqueuses subordonnées (page 13).

Notons enfin que le changement de variables  $y = \log x$  modifie la dernière étape de l'algorithme de Newton-Raphson,

$$y^{k+1} = y^k + \delta y^k,$$

qui est remplacée par l'instruction suivante :

$$x^{k+1} = x^k \cdot 10^{\delta \log x^k}.$$

### Convergence

Normalement, la méthode de Newton converge rapidement. Si le point de départ  $x^0$  est suffisamment proche<sup>22</sup> de la solution  $x^*$  et si la matrice jacobienne est inversible dans le domaine compris entre  $x^k$  et  $x^*$ , la méthode de Newton permet une convergence *quadratique*, i.e. l'erreur ( $x^{k+1} - x^*$ ) est proportionnelle au carré de ( $x^k - x^*$ ). Elle converge également de manière certaine lorsque la matrice jacobienne  $J$  est partout définie positive. Cependant, lorsque ces conditions ne sont pas vérifiées, il existe plusieurs situations dans lesquelles elle diverge, et notamment (figure 1.8 page ci-contre) lorsqu'au cours d'une itération :

- le point  $x^k$  correspond à un point d'inflexion tel que la tangente soit parallèle à l'axe horizontal (a), ou à un extremum local (b),
- la tangente à la courbe au point  $x^k$  «part dans la mauvaise direction» (c),

<sup>21</sup>Signalons une erreur, dans le rapport de Cassou [1998], dans l'expression des dérivées de la fonction  $f_m(\text{pH})$  qui intervient dans la loi cinétique de dissolution (1.26). Le lecteur se reportera à l'annexe B (cf page 135) du présent manuscrit pour trouver leur expression corrigée.

<sup>22</sup>La principale difficulté dans la résolution des systèmes d'équations non linéaires réside essentiellement dans le choix d'un «bon» vecteur initial  $\vec{x}^0$ , qui doit être suffisamment voisin d'un zéro  $\vec{x}^*$  pour que la méthode de Newton converge. Dans Archimède, le calcul de spéciation initiale (1.15) a été résolu par l'algorithme de «Lines Searches & Backtracking», qui optimise la méthode de Newton-Raphson en lui assurant, dans la plupart des cas, une convergence globale, quel que soit le point de départ  $\vec{x}^0$  choisi (Press et al. [1999], Cassou [2000]).

- le point  $x^k$  conduit, en un certain nombre d'itérations, à revenir à ce même point et donc à entrer dans un cycle divergent (d).

On peut remarquer que, dans toutes ces situations, la dérivée de la fonction  $f$  change de signe ou s'annule.

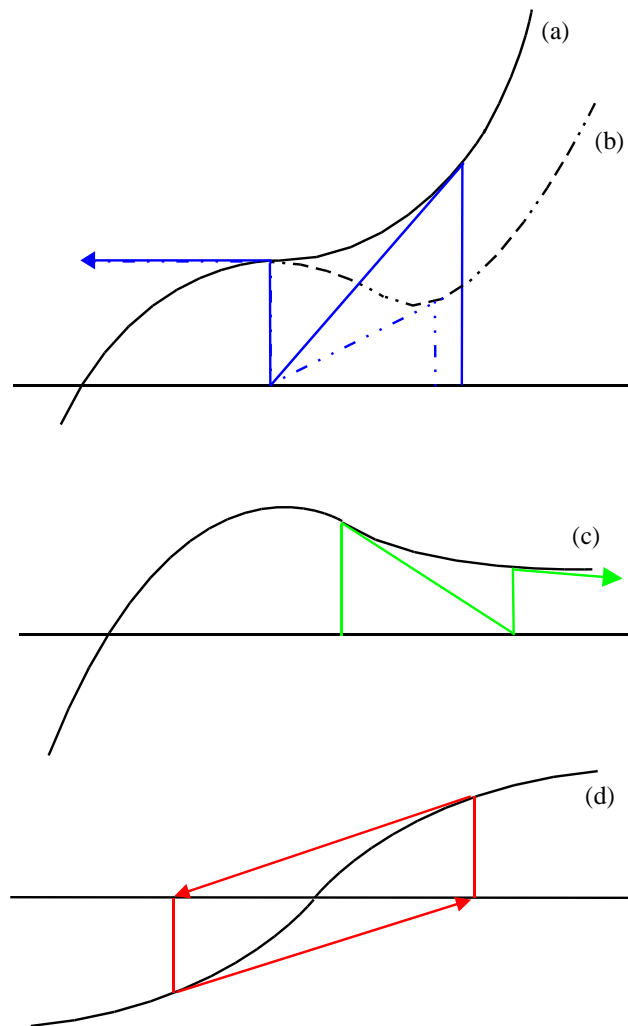


FIG. 1.8: Cas particuliers de divergence de la méthode de Newton



# Chapitre 2

## Modélisation des solutions solides

Une *solution solide* est un composé minéral dans lequel la proportion des espèces chimiques peut varier continûment. Sa composition chimique fluctue entre celles de plusieurs composés définis distincts, qui sont appelés les *pôles* de la solution solide. La solution solide est obtenue en substituant un ion de la structure fondamentale à des ions semblables ou en insérant un ion en position interstitielle.

L'analyse chimique d'un minéral indique presque toujours des écarts par rapport à la composition de la substance pure<sup>1</sup>. Lorsqu'un minéral précipite à partir d'une solution aqueuse, de nombreux ions, qui ne font pas partie des espèces participant à la réaction de formation du minéral pur, sont présents et peuvent former un nombre  $N_p$  de phases minérales isomorphes plus ou moins stables. Ainsi la rhodochrosite,  $\text{MnCO}_3$ , contient habituellement du calcium dissous et aussi parfois du fer ferreux, du zinc et du magnésium. Si les  $N_p$  minéraux possibles précipitent séparément au moment de leur saturation respective dans la solution, ils forment  $N_p$  phases minérales de composition fixée. Il s'agit donc d'un mélange mécanique de  $N_p$  constituants.

Dans le cas contraire, ils constituent une seule phase, de composition chimique identique à celle de leur mélange mécanique mais de stabilité différente. Ce mélange est une *solution solide*. Ce terme fait référence au fait que ce solide ressemble à une solution liquide puisqu'il reste homogène lorsque ses constituants varient dans un certain champ de compositions. Les  $N_p$  composés fixes possibles sont les *pôles* (*end-members*) de la solution solide. Dans la rhodochrosite par exemple, des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  peuvent se substituer aux ions  $\text{Mn}^{2+}$ , ce qui conduit à une solution solide  $(\text{Ca}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{CO}_3$ , représentée au moyen de trois pôles extrêmes : la rhodochrosite  $\text{MnCO}_3$ , la calcite  $\text{CaCO}_3$  et la sidérite  $\text{FeCO}_3$ .

La prise en compte des réactions hétérogènes entre des solutions solides et une solution

---

<sup>1</sup>Un minéral pur constitue une seule phase. Sa composition chimique est idéale, déterminée et stable.

aqueuse dans un logiciel de transport réactif comme Archimède requiert la formulation préalable d'un modèle cinétique spécifique, qui repose sur l'évaluation de l'écart à l'équilibre thermodynamique entre la solution solide et le fluide.

L'état de saturation de la phase aqueuse vis-à-vis de la solution solide peut être mis en évidence à l'aide de diagrammes en potentiels chimiques ou de diagrammes d'activités. En outre, l'évolution de la composition de la solution solide dans un fluide quelconque peut être déterminée graphiquement de manière équivalente à l'aide de ces deux types de diagrammes.

## 2.1 Modélisation thermodynamique

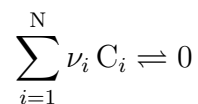
La condition d'équilibre thermodynamique entre une solution aqueuse et une solution solide se décompose en autant de conditions d'équilibre qu'il existe de pôles extrêmes.

Thorstenson et Plummer [1977] ont présenté la notion de *saturation stœchiométrique* en 1977, afin de décrire l'équilibre entre une phase aqueuse et une solution solide dont la composition reste constante.

Les conditions d'équilibre global et de saturation stœchiométrique étant différentes, il est possible que la solution aqueuse, sous-saturée de façon stœchiométrique vis-à-vis du solide de composition fixée, soit simultanément sursaturée par rapport à la solution solide de composition variable.

### 2.1.1 Equilibre thermodynamique pour les solutions solides

Rappelons que l'équilibre thermodynamique de la réaction entre  $N$  constituants  $C_i$



se traduit par la loi d'action de masse suivante :

$$\prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} = K ,$$

où  $a_i$  est l'activité du constituant  $C_i$  et  $K$  est la constante d'équilibre (aussi appelée le *produit de solubilité*) de la réaction.

La réaction de dissociation d'un pôle  $P_l$  d'une solution solide, formé à partir de  $N_b$  espèces aqueuses de base  $E_k$  en proportions stœchiométriques  $\nu_{lk}$ , est la suivante :



La condition d'équilibre du fluide avec le pôle  $P_l$  conduit à la *loi d'action de masse* :

$$K_l = \frac{\prod_{k=1}^{N_b} a_k^{v_{\iota k}}}{A_l} = \frac{Q_l}{A_l}, \quad (2.2)$$

- où  $a_k$  est l'activité de l'espèce aqueuse  $E_k$  dans la solution aqueuse,  
 $v_{\iota k}$  est le coefficient stœchiométrique de l'espèce aqueuse  $E_k$  dans la  
réaction (2.1) de dissolution du pôle  $P_l$ ,<sup>2</sup>  
 $Q_l$  est le produit ionique d'activité du pôle  $P_l$ ,  
et  $A_l$  est l'activité<sup>2</sup> du pôle  $P_l$  dans la solution solide.

Pour que la solution solide soit en équilibre avec un fluide, cette relation doit être vérifiée pour tous les pôles, par conséquent la condition d'équilibre entre une solution solide  $M_s$  d'ordre  $N_{p_s}$  et une solution aqueuse se décompose en  $N_{p_s}$  relations (2.2) d'équilibre partiel faisant intervenir  $N_{p_s}$  *produits de solubilité partiels*  $K_l$  (Garrels et Christ [1967]).

### Solutions solides réelles

Les solutions solides non idéales, ou réelles<sup>3</sup>, ont une enthalpie libre d'excès non nulle, ce qu'on peut traduire par les relations suivantes :

$$A_l = \lambda_l X_l, \quad \forall l \in [1, N_{p_s}], \quad (2.4)$$

où  $X_l$  est la fraction molaire du pôle  $P_l$  dans la solution solide, définie comme le rapport entre la quantité  $n_l$  de ce pôle et celle  $n_s$  de la solution solide :

$$X_l = \frac{n_l}{n_s}, \quad (2.5)$$

<sup>2</sup>La notion d'activité implique toujours un état standard. L'état standard du constituant  $P_l$  est ce constituant pris pur à la température et à la pression du système.

<sup>3</sup>Les solutions solides réelles sont modélisées le plus couramment (Thompson [1967], Anderson et Crerar [1993], White [1999]) grâce aux équations de Margules (1895) qui permettent d'exprimer les fonctions thermodynamiques d'excès comme des polynômes des fractions molaires des  $N_{p_s}$  constituants de la solution solide. Par exemple l'enthalpie libre d'excès peut s'écrire comme une fonction linéaire  $F$  des puissances de  $X_l$  :

$$G_{excès} = F(\vec{X}) = a + \overline{B}\vec{X} + \overline{C}\vec{X}^2 + \overline{D}\vec{X}^3 + \dots \quad (2.3)$$

où  $\vec{X} = (X_1, X_2, X_3, \dots, X_{N_{p_s}})$ , donc  $\vec{X}^2$  peut être  $X_l^2$  ou  $X_l X_j$  (idem pour les ordres plus élevés), et  $\overline{B}, \overline{C}, \overline{D}, \dots$  sont des tenseurs constitués de paramètres, comme  $a$ , qui dépendent de la température, de la pression et de la nature de la solution, mais pas des concentrations. Wolery [1979] répertorie un certain nombre de modèles de solutions solides donnant les expressions de  $G_{excès}$  dans sa description du logiciel EQ3/6.

Dans ces modèles, la distribution des éléments entre eux est supposée aléatoire. Blanc [1996] a proposé un modèle probabiliste de solution solide réelle, dérivé du modèle quasi-chimique, dans le cas des minéraux interstratifiés illite/smectite, qui tient compte des interactions entre feuillets.

et  $\lambda_\iota$  est le coefficient d'activité du pôle  $P_\iota$  dans la solution solide ( $\lambda_\iota \neq 1$  en général<sup>4</sup>). Il dépend de la composition de la solution solide :  $\lambda_\iota = \lambda_\iota(X_1, X_2, \dots, X_{N_{ps}})$ .

Remarquons que la définition (2.5) des fractions molaires des pôles d'une solution solide implique que

$$\sum_{\iota=1}^{N_{ps}} X_\iota = 1. \quad (2.6)$$

En substituant l'expression (2.4) à l'activité du pôle dans la solution solide, la loi d'action de masse (2.2) pour un pôle d'une solution solide réelle s'écrit alors :

$$K_\iota = \frac{Q_\iota}{\lambda_\iota X_\iota}, \quad \forall \iota \in [1, N_{ps}]. \quad (2.7)$$

### Solutions solides idéales

Une solution solide est idéale si les propriétés suivantes sont respectées :

– l'enthalpie libre d'excès  $G_{excès} = 0$ , ce qui revient à avoir comme coefficients d'activité

$$\lambda_\iota = 1, \quad \forall \iota \in [1, N_{ps}],$$

ou encore comme activités

$$A_\iota = X_\iota, \quad \forall \iota \in [1, N_{ps}], \quad (2.8)$$

– l'énergie interne de mélange  $\Delta U_{mél}$  et le volume de mélange  $\Delta V_{mél}$  sont nuls, et comme  $\Delta H_{mél} = \Delta U_{mél} + P\Delta V_{mél}$ , l'enthalpie de mélange  $\Delta H_{mél} = 0$ ,

– l'entropie de mélange  $\Delta S_{mél}$  de la réaction n'est pas nulle,

– la répartition des espèces substituées dans les sites du réseau cristallin est aléatoire.

Dans le cas idéal, comme les coefficients d'activité sont égaux à 1, la condition d'équilibre (2.7) s'écrit donc :

$$K_\iota = \frac{Q_\iota}{X_\iota}, \quad \forall \iota \in [1, N_{ps}]. \quad (2.9)$$

Cette relation indique qu'à l'équilibre, le degré de saturation ( $\Omega_\iota = \frac{Q_\iota}{K_\iota}$ ) d'un pôle de la solution solide idéale est égal à sa fraction molaire dans la solution solide :  $\Omega_\iota = X_\iota$ .

---

<sup>4</sup>Il arrive parfois que  $\lambda_\iota = 1$  dans des conditions spécifiques ( $T, P, X_\iota$ , etc.) même dans des systèmes fortement non-idéaux (Anderson et Crerar [1993]). Ce n'est qu'une coïncidence et ne veut absolument pas dire que le système est idéal à ce point particulier (pour que ce soit le cas, il faudrait que le coefficient d'activité soit égal à l'unité sous toutes les conditions possibles).

## 2.1.2 Saturation stœchiométrique et produit de solubilité apparent

### 2.1.2.1 Notion de saturation stœchiométrique

Le terme de «*saturation stœchiométrique*», introduit par Thorstenson et Plummer [1977], fait référence à l'équilibre entre une phase aqueuse et une phase solide à plusieurs constituants «*dans des situations où la composition du solide demeure invariante en raison de restrictions cinétiques, même si la phase solide fait partie d'une suite continue de compositions*». Lorsqu'une phase solide réagit à composition fixée, et même si sa composition peut potentiellement varier, comme une solution solide, l'égalité des potentiels chimiques des constituants individuels dans les phases aqueuse et minérale n'est plus vérifiée (Gibbs [1961]) puisque, si le solide réagit avec une composition fixe, il constitue thermodynamiquement une phase à un seul constituant. Soit  $\mu_l^\varphi$  le potentiel chimique du pôle  $P_l$  dans la phase  $\varphi$  :

$$\mu_l^{(sol.)} \neq \mu_l^{(aq.)} .$$

L'unique contrainte d'équilibre, à température et pression fixées, est par conséquent :

$$\frac{dG}{d\xi} = 0 = \sum_{\varphi} \sum_i (v_i^\varphi \mu_i^\varphi) . \quad (2.10)$$

Considérons la dissolution congruente d'une solution solide  $M_s$  dans une phase aqueuse. Si le processus se produit suffisamment rapidement pour que la composition du solide ne change pas, ce dernier se dissout de façon stœchiométrique. La réaction peut alors s'écrire en fonction des coefficients stœchiométriques  $v_{sk}$  de la solution solide de composition donnée :



En appliquant l'équation (2.10), la *saturation stœchiométrique* de la solution solide  $M_s$ , considérée comme un minéral de composition fixée, se traduit alors par l'unique condition d'équilibre<sup>5</sup> :

$$Q_s = K_{s(X_l)} \quad (2.12)$$

où le produit d'activité ionique de la réaction (2.11) entre la solution solide de composition donnée et la solution aqueuse est défini ainsi :

$$Q_s = \prod_{k=1}^{N_b} a_k^{v_{sk}} . \quad (2.13)$$

---

<sup>5</sup>Comme la composition de la phase solide  $M_s$  ne varie pas, son activité vaut  $a_s = 1$ .



**Remarques :**

- L'équation (2.12) met en évidence que le produit de solubilité  $K_s$  de la réaction (2.11) dépend de la composition de la phase solide à travers les coefficients stœchiométriques  $\nu_{sk}$ . La condition  $Q_s = K_{s(X_\iota)}$  est toujours valable pour la saturation stœchiométrique, mais les valeurs des deux termes varient avec les fractions molaires  $X_\iota$ .
- Si l'intervalle de temps considéré est suffisamment grand pour que la phase solide ajuste sa composition par diffusion ou recristallisation, la contrainte selon laquelle la composition du solide est fixée peut être supprimée. Le critère d'équilibre chimique pour une phase solide dont la composition est variable se résume alors aux relations standard pour un équilibre multiphasique, à savoir :

$$\mu_\iota^{\varphi_1} = \mu_\iota^{\varphi_2} \quad , \quad \forall \iota, \varphi_1 \text{ et } \varphi_2 .$$

- La saturation stœchiométrique, définie par l'équation (2.12), est aussi une condition nécessaire pour l'équilibre thermodynamique. Si la relation (2.12) est vérifiée pour n'importe quel solide de composition fixée, alors elle doit évidemment s'appliquer à la phase solide qui se trouve en équilibre thermodynamique avec une phase aqueuse donnée (Thorstenson et Plummer [1977]). Si une solution solide est parvenue à saturation stœchiométrique après dissolution, par exemple, et que le système peut réagir suffisamment longtemps, on peut considérer le retour à l'équilibre thermodynamique comme le prolongement des états de saturation stœchiométrique pour lesquels la solution aqueuse et la solution solide ajustent leur composition jusqu'à ce que

$$\mu_\iota^{(aq.)} = \mu_\iota^{(sol.)} \quad , \quad \forall \iota \in [1, N_{ps}] . \quad (2.14)$$

**2.1.2.2 Produit de solubilité apparent**

Comme on vient de le voir, les relations (2.12) et (2.14) doivent être vérifiées à l'équilibre thermodynamique.

Les conditions (2.14) d'égalité des potentiels dans le fluide et dans le solide conduisent aux lois d'action de masse (2.2) :

$$\prod_{k=1}^{N_b} a_k^{\nu_{\iota k}} = K_\iota A_\iota \quad , \quad \forall \iota \in [1, N_{ps}] \quad ,$$

c'est-à-dire

$$Q_\iota = K_\iota A_\iota \quad , \quad \forall \iota \in [1, N_{ps}] \quad , \quad (2.15)$$

avec  $Q_\iota$  le produit d'activité ionique de la réaction (2.1) entre le pôle et la solution aqueuse. La décomposition de la solution solide  $M_s$  en fonction de ses  $N_{ps}$  pôles  $P_\iota$

$$M_s \rightleftharpoons \sum_{\iota=1}^{N_{ps}} X_\iota P_\iota$$

peut encore s'écrire en fonction des espèces de base grâce à la formule (2.1) :

$$M_s \Rightarrow \sum_{\iota=1}^{N_{ps}} \sum_{k=1}^{N_b} X_{\iota} \nu_{\iota k} E_k. \quad (2.16)$$

En comparant cette expression avec (2.11), on en déduit que

$$\nu_{sk} = \sum_{\iota=1}^{N_{ps}} \nu_{\iota k} X_{\iota}.$$

Par conséquent, le produit d'activité ionique (2.13) de la solution solide de composition fixée peut s'exprimer en fonction des produits d'activité ionique des pôles :

$$\begin{aligned} Q_s &= \prod_{k=1}^{N_b} \prod_{\iota=1}^{N_{ps}} a_k^{\nu_{\iota k} X_{\iota}}, \\ &= \prod_{\iota=1}^{N_{ps}} \left( \prod_{k=1}^{N_b} a_k^{\nu_{\iota k}} \right)^{X_{\iota}}, \end{aligned}$$

ou encore

$$Q_s = \prod_{\iota=1}^{N_{ps}} Q_{\iota}^{X_{\iota}}. \quad (2.17)$$

La condition de saturation stœchiométrique (2.12) correspond donc à

$$\prod_{\iota=1}^{N_{ps}} Q_{\iota}^{X_{\iota}} = K_{s(X_{\iota})}.$$

En appliquant la relation (2.15), on obtient la condition d'équilibre thermodynamique entre la solution solide, de composition  $(X_{\iota})$  fixée, et la solution aqueuse (Thorstenson et Plummer [1977]) :

$$\prod_{\iota=1}^{N_{ps}} (K_{\iota} A_{\iota})^{X_{\iota}} = K_{s(X_{\iota})}. \quad (2.18)$$

On a ainsi exprimé, pour une solution solide donnée à composition constante, le «*produit de solubilité apparent*»  $K_s$  de la phase solide (Tardy et Fritz [1981]).

Rappelons que ces équations n'ont de sens que si les  $N_{ps}$  équations (2.2) sont vérifiées et si elles représentent l'écriture de la loi d'action de masse pour une solution solide à composition fixée, se comportant donc comme un pseudo-composé défini.

### 2.1.3 Degré de saturation stœchiométrique et degré de saturation totale

Contrairement aux minéraux à composition fixe, pour lesquels l'équilibre thermodynamique est vérifié lorsque leur degré de saturation  $\Omega_m$  ( $\Omega_m = Q_m/K_m$ ) est égal à 1, une solution solide  $M_s$  est à l'équilibre avec une solution aqueuse lorsque les  $N_{ps}$  conditions d'équilibre partiel entre ses  $N_{ps}$  pôles et la solution aqueuse sont vérifiées. Cet «équilibre global» se distingue de la saturation stœchiométrique introduite par Thorstenson et Plummer [1977], qui correspond à l'équilibre entre la solution aqueuse et la solution solide dont la composition est fixée.

Le *degré de saturation stœchiométrique*  $\Omega_{S_s(X_l)}$  (Denis et Michard [1983]) est alors défini comme le rapport du produit d'activité ionique de la solution solide, de composition donnée, et de son produit de solubilité apparent :

$$\Omega_{S_s(X_l)} = \frac{Q_{s(X_l)}}{K_{s(X_l)}}, \quad (2.19)$$

c'est-à-dire, d'après (2.17) et (2.18),

$$\Omega_{S_s(X_l)} = \prod_{l=1}^{N_{ps}} \left( \frac{Q_l}{K_l A_l} \right)^{X_l} = \prod_{l=1}^{N_{ps}} \left( \frac{\Omega_l}{A_l} \right)^{X_l}, \quad (2.20)$$

avec  $\Omega_l$  le degré de saturation du pôle  $P_l$ .

Le logarithme décimal du degré de saturation stœchiométrique  $\Omega_{S_s(X_l)}$  de la solution solide correspond à l'*indice de saturation (saturation index)*  $\mathcal{SI}_s$  introduit par Bourcier [1985] :

$$\mathcal{SI}_s = \log \Omega_{S_s(X_l)} = \sum_{l=1}^{N_{ps}} X_l \log \left( \frac{Q_l}{K_l A_l} \right). \quad (2.21)$$

Lorsque le degré de saturation stœchiométrique de la phase aqueuse est inférieur à 1 ( $\Omega_{S_s(X_l)} < 1$ ), ou encore lorsque son indice de saturation stœchiométrique est négatif ( $\mathcal{SI}_s < 0$ ), la solution solide  $M_s$  peut se dissoudre de façon *stœchiométrique* (ou *congruente*), c'est-à-dire avec une composition constante.

Il faut souligner que le degré de saturation stœchiométrique (ou l'indice de saturation stœchiométrique), défini pour une solution solide *de composition donnée*, permet de déterminer si la solution solide de composition ( $X_l$ ) a tendance à se dissoudre ou à précipiter, mais non de connaître l'état de saturation de la solution solide lorsque sa composition varie.

Denis et Michard [1983]) ont introduit la notion de *saturation totale*. Comme on le verra page 56, cette saturation correspond à la saturation stœchiométrique entre la solution

aqueuse et la solution solide «la plus stable», c'est-à-dire la solution solide la moins soluble.

Le *degré de saturation totale*  $\Omega_{T_s}$  de la solution aqueuse par rapport à la solution solide la plus stable (Michard [1986]) est défini en fonction des degrés de saturation  $\Omega_\iota$  vis-à-vis des pôles  $P_\iota$  de la solution solide et de leur coefficient d'activité  $\lambda_\iota$  :

$$\Omega_{T_s} = \sum_{\iota=1}^{N_{ps}} \frac{\Omega_\iota}{\lambda_\iota} = \sum_{\iota=1}^{N_{ps}} \frac{Q_\iota}{\lambda_\iota K_\iota}. \quad (2.22)$$

La solution solide précipite alors lorsque le degré de saturation totale du fluide vis-à-vis de la phase solide à composition variable est supérieur à 1 ( $\Omega_{T_s} > 1$ ).

On vérifie facilement qu'à l'équilibre, étant donné que les lois d'action de masse (2.7) sont vérifiées, le degré de saturation totale de la solution solide est bien égal à 1 :

$$\Omega_{T_s} = \sum_{\iota=1}^{N_{ps}} X_\iota = 1.$$

L'équilibre thermodynamique d'une solution aqueuse avec un solide dont la composition est susceptible de varier implique la saturation stœchiométrique avec un solide de composition identique, fixée et invariante<sup>6</sup>. En revanche, l'inverse n'est pas forcément vrai (illustration dans Glynn *et al.* [1990]). Ainsi, Denis et Michard [1983] ont montré qu'une phase aqueuse saturée stœchiométriquement vis-à-vis d'une solution solide binaire idéale  $M_{s(x)}$ , de composition  $(x, 1 - x)$  donnée, a un degré de saturation totale supérieur (ou égal<sup>7</sup>) à 1. *Il existe donc une composition  $(x', 1 - x')$  telle que le fluide, saturé stœchiométriquement vis-à-vis d'une solution solide binaire  $M_{s(x)}$ , soit sursaturé (ou saturé) par rapport à la solution solide binaire  $M_{s(x')}$ .* Par conséquent, le passage de l'état de saturation stœchiométrique à un état d'équilibre entre solution solide et solution aqueuse peut se faire par «*coprécipitation*» (Michard [1986] [1989]) à l'équilibre avec la solution aqueuse d'une nouvelle phase solide.

En outre, un fluide totalement sous-saturé vis-à-vis d'une solution solide  $M_s$ , dont la composition varie, est aussi sous-saturé stœchiométriquement par rapport à une solution solide  $M_{s(X_\iota)}$  de composition  $(X_\iota)$  identique et constante<sup>8</sup>, ce qui revient à dire qu'une

<sup>6</sup>La démonstration en est simple. La condition d'équilibre entre le fluide et la solution solide se traduit par les lois d'action de masse (2.2) pour chacun des pôles :  $Q_\iota / (K_\iota A_\iota) = 1, \forall \iota \in [1, N_{ps}]$ . En appliquant l'équation (2.20), on vérifie aisément que le degré de saturation stœchiométrique de la solution solide de même composition est égal à 1.

<sup>7</sup>Le degré de saturation totale d'un fluide en saturation stœchiométrique avec solution solide binaire idéale  $M_{s(x)}$  est égal à 1 dans le cas où celle-ci est réduite à un minéral pur, c'est-à-dire telle que  $x = 0$  ou  $x = 1$ , et dans le cas où ses deux pôles  $P_1$  et  $P_2$  ont le même produit de solubilité, c'est-à-dire lorsque  $K_1 = K_2$ .

<sup>8</sup>La démonstration en est faite page 51.

phase aqueuse sursaturée stœchiométriquement vis-à-vis d'une solution solide  $M_{s(x_l)}$  de composition donnée est totalement sursaturée par rapport à la solution solide  $M_s$  de composition variable.

Remarquons également qu'une solution aqueuse, saturée de façon stœchiométrique par rapport à une solution solide de composition fixée et saturée de façon totale, est à l'équilibre avec cette solution solide. En effet, les conditions de saturation stœchiométrique ( $\Omega_{S_s(x_l)} = 1$ ) et de saturation totale ( $\Omega_{T_s} = 1$ ) impliquent les  $N_{p_s}$  conditions d'équilibre partiel des pôles<sup>9</sup>.

Par conséquent, un fluide peut se trouver dans six situations vis-à-vis d'une solution solide  $M_s$  (tableau 2.1 page 52) :

- il est à l'équilibre global avec la solution solide, c'est-à-dire qu'il est dans un état de saturation totale et de saturation stœchiométrique par rapport à la solution solide :  $\Omega_{T_s} = 1$  et  $\Omega_{S_s(x_l)} = 1$ ,
- il est totalement sous-saturé, et donc sous-saturé stœchiométriquement, par rapport à la solution solide :  $\Omega_{T_s} < 1$  (et  $\Omega_{S_s(x_l)} < 1$ ),
- il est sous-saturé stœchiométriquement vis-à-vis de la solution solide existante et saturé de façon totale par rapport à la solution solide la plus stable :  $\Omega_{S_s(x_l)} < 1$  et  $\Omega_{T_s} = 1$ ,
- il est saturé stœchiométriquement par rapport à la solution solide existante dont la composition demeure invariante, et sursaturé totalement vis-à-vis de la solution solide de composition variable :  $\Omega_{S_s(x_l)} = 1$  et  $\Omega_{T_s} > 1$ ,
- il est sursaturé de façon stœchiométrique vis-à-vis de la solution solide de composition donnée, et donc totalement sursaturé par rapport à la solution solide de composition variable :  $\Omega_{S_s(x_l)} > 1$  (et  $\Omega_{T_s} > 1$ ),
- il est totalement sursaturé par rapport à la solution solide mais sous-saturé vis-à-vis de la solution solide existante de composition fixée :  $\Omega_{T_s} > 1$  et  $\Omega_{S_s(x_l)} < 1$ .

---

<sup>9</sup>Cela se démontre facilement dans le cas d'une solution solide binaire idéale, de composition  $(x, 1-x)$ . La condition de saturation totale est :  $\Omega_1 + \Omega_2 = 1$ , celle de saturation stœchiométrique s'écrit :

$$\left(\frac{\Omega_1}{x}\right)^x \left(\frac{\Omega_2}{1-x}\right)^{1-x} = 1.$$

On obtient alors :  $f(x, \Omega_1) = 0$ , où  $f(x, y)$  est la fonction définie dans l'équation (2.25) page suivante. On a vu que celle-ci s'annule en  $x = y$ .

Par conséquent, on obtient bien les lois d'action de masse (2.2) qui traduisent l'équilibre entre la solution solide et la solution aqueuse :

$$\begin{cases} x = \Omega_1, \\ 1 - x = \Omega_2. \end{cases}$$

**Démonstration de  $\Omega_{T_s} < 1 \Rightarrow \Omega_{S_{s(x_i)}} < 1$  dans le cas de solutions solides binaires idéales** (équivalent à  $\Omega_{S_{s(x_i)}} > 1 \Rightarrow \Omega_{T_s} > 1$ )

Soit une solution aqueuse totalement sous-saturée vis-à-vis de la solution solide binaire idéale ( $P_1, P_2$ ). Son degré de saturation totale est alors inférieur à 1 :

$$\frac{Q_1}{K_1} + \frac{Q_2}{K_2} < 1. \quad (2.23)$$

Pour que la phase aqueuse soit sous-saturée stœchiométriquement par rapport à la solution solide binaire idéale  $M_{s(x)}$ , de composition  $(x, 1-x)$ , il faut que l'indice de saturation stœchiométrique  $\mathcal{S}\mathcal{I}_{s(x)}$  soit négatif. Ce dernier s'exprime grâce à la relation (2.21) :

$$\begin{aligned} \mathcal{S}\mathcal{I}_{s(x)} &= x \log \left( \frac{Q_1}{K_1 x} \right) + (1-x) \log \left( \frac{Q_2}{K_2 (1-x)} \right), \\ &= x \left[ \log \left( \frac{Q_1}{K_1} \right) - \log x \right] + (1-x) \left[ \log \left( \frac{Q_2}{K_2} \right) - \log (1-x) \right]. \end{aligned}$$

L'inégalité (2.23) implique que l'un (au moins) des pôles est sous-saturé. On suppose qu'il s'agit du pôle  $P_1$  :

$$\frac{Q_1}{K_1} < 1,$$

par conséquent

$$1 - \frac{Q_1}{K_1} > 0. \quad (2.24)$$

Soit la fonction

$$f(x, y) = x [\log y - \log x] + (1-x) [\log (1-y) - \log (1-x)]. \quad (2.25)$$

D'après les inégalités (2.23) et (2.24), l'indice de saturation stœchiométrique peut être borné :

$$\mathcal{S}\mathcal{I}_{s(x)} < f(x, Q_1/K_1) \leq \max_{\substack{x \in [0, 1] \\ y \in [0, 1]}} f(x, y).$$

En étudiant le signe des dérivées partielles de la fonction  $f(x, y)$  :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} &= \log \left[ \frac{y(1-x)}{x(1-y)} \right], \\ \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} &= \frac{x}{y} - \frac{1-x}{1-y}, \end{aligned}$$

nous obtenons que le maximum de la fonction  $f(x, y)$  est atteint en  $x = y$  ; il vaut donc  $f(x, x) = f(y, y) = 0$ . Par conséquent,  $f(x, Q_1/K_1) \leq 0$  et l'indice de saturation stœchiométrique est négatif. Le fluide est donc bien sous-saturé stœchiométriquement vis-à-vis de la solution solide  $M_{s(x)}$ .

		État de saturation stœchiométrique		
		$\Omega_{S_s(x_l)} < 1$	$\Omega_{S_s(x_l)} = 1$	$\Omega_{S_s(x_l)} > 1$
État de saturation totale	$\Omega_{T_s} < 1$	sous-saturation totale (et stœchiométrique)	x	x
	$\Omega_{T_s} = 1$	saturation totale et sous-saturation stœchiométrique	équilibre global (saturation totale et stœchiométrique)	x
	$\Omega_{T_s} > 1$	sursaturation totale et sous-saturation stœchiométrique	sursaturation totale et saturation stœchiométrique	sursaturations totale et stœchiométrique

TAB. 2.1: Situations possibles de sous-saturation/saturation/sursaturation d'un fluide vis-à-vis d'une solution solide  $M_s$  en fonction du degré de saturation totale  $\Omega_{T_s}$  et du degré de saturation stœchiométrique  $\Omega_{S_s(x_l)}$  (x = situation impossible)

## 2.2 Modélisation cinétique

Les solutions solides sont représentées dans notre modèle en fonction de plusieurs pôles. L'évolution de la quantité d'une solution solide peut alors être décrite de deux manières différentes :

- (A) soit on considère que la réaction entre la solution solide et la solution aqueuse est le résultat de la compétition entre les réactions de chacun des pôles avec le fluide, et il faut alors évaluer les vitesses de réaction de tous les pôles de la solution solide,
- (B) soit on estime que l'évolution d'une solution solide ne doit pas être décomposée en fonction de celles de ses pôles, afin d'éviter la confusion entre «solution solide» et «mélange mécanique des pôles», et il faut alors attribuer une vitesse de réaction propre à la solution solide.

Le modèle (B) est le plus proche de la réalité physico-chimique. C'est donc celui que nous avons utilisé. Cependant, le modèle (A), qui met en concurrence les pôles de la solution solide, présente une certaine cohérence. En outre, son formalisme est plus simple. C'est pourquoi nous l'avons présenté dans l'annexe D (page 145).

Dans le cas de minéraux à composition variable, la distinction entre saturation stœchiométrique et saturation totale rend possible, pour une solution aqueuse donnée, la dissolution stœchiométrique d'une phase solide de composition constante et la coprécipitation simultanée d'une autre phase avec une autre composition (*cf* pages 48–51).

Le formalisme cinétique choisi dans ce travail met en concurrence la dissolution stœchiométrique du solide initial et la coprécipitation d'une nouvelle phase solide. Ce modèle est proche de celui étudié par Denis et Michard [1983] et Michard [1986] dans le cadre de la dissolution des solutions solides, et semblable à celui décrit par Michau [1997] et intégré au logiciel KINDIS dans le cadre de la modélisation de solutions solides idéales argileuses. Comme l'a remarqué à juste titre Michard [1986], «*le solide formé a une composition qui ne peut être fixée a priori : la notion de saturation stœchiométrique ne doit pas être appliquée à une réaction de précipitation. Cette dissymétrie entre dissolution (sans fractionnement<sup>10</sup>) et précipitation (avec fractionnement) est liée à l'immobilité des ions dans le solide et à la grande mobilité des ions dans l'eau*». Le degré de saturation stœchiométrique d'un fluide vis-à-vis d'une solution solide est donc utilisé uniquement lors de la dissolution<sup>11</sup>.

### 2.2.1 Précipitation

On a vu que la réaction de dissolution stœchiométrique d'une solution solide ne suffit pas pour ramener le système vers l'équilibre. En effet, celle-ci ne permet pas de modifier la composition de la solution solide mais seulement de faire croître ou décroître sa quantité. Il faut donc lui adjoindre la précipitation d'une autre composition du minéral pour atteindre l'équilibre.

#### 2.2.1.1 Composition de la solution solide susceptible de précipiter

Pour un système aqueux donné, la solution solide qui a le plus de chances de précipiter est la moins soluble, et par conséquent «*la plus stable* au point de vue thermodynamique» (Bourcier [1985]). Sa composition est celle qui maximise la saturation de la phase aqueuse par rapport à ce solide.

Considérons le problème de l'évolution d'un fluide à l'équilibre avec une solution solide. La loi d'action de masse (2.12) de la réaction d'équilibre stœchiométrique entre la solution solide  $M_s$  de composition  $(X_l)$  donnée et la solution aqueuse de composition fixée peut s'écrire :

$$\mathcal{SI}_{s(X_l)} = 0,$$

où  $\mathcal{SI}_{s(X_l)}$  est l'indice de saturation stœchiométrique du fluide vis-à-vis de la solution solide de composition fixée (défini page 48). D'un point de vue mathématique, chercher

<sup>10</sup>entre élément en trace et élément majeur

<sup>11</sup>Le degré de saturation stœchiométrique ne peut être déterminé que lorsque la composition de la solution solide est connue, ce qui n'est pas le cas notamment lorsque la solution solide est absente initialement du système. Dans cette situation, le degré de saturation stœchiométrique ne nous permet pas de savoir si la solution solide est susceptible de se former, contrairement au degré de saturation totale.



la composition de la phase solide la moins soluble dans le fluide revient alors à chercher les valeurs des fractions molaires des pôles de la solution solide pour lesquelles l'indice de saturation stœchiométrique atteint un maximum (figure 2.1 page ci-contre).

Il est facile d'obtenir une solution analytique à ce problème dans le cas des solutions solides idéales, où l'activité de chaque pôle est identique à sa fraction molaire :  $A_l = X_l$ . L'indice de saturation stœchiométrique de la solution solide idéale de composition  $(X_l)$  est :

$$\mathcal{S}\mathcal{I}_{s(X_l)} = \log \left( \frac{Q_{s(X_l)}}{K_{s(X_l)}} \right) = \sum_{l=1}^{N_{ps}} X_l \log \left( \frac{Q_l}{K_l X_l} \right).$$

La valeur maximale de  $\mathcal{S}\mathcal{I}_s$  est alors obtenue en calculant les dérivées partielles de l'indice de saturation stœchiométrique par rapport aux fractions molaires des pôles et en résolvant les équations pour lesquelles ces dérivées s'annulent :

$$\frac{\partial \mathcal{S}\mathcal{I}_{s(X_l)}}{\partial X_{l'}} = \sum_{l=1}^{N_{ps}} \frac{\partial X_l}{\partial X_{l'}} \log \left( \frac{Q_l}{K_l X_l} \right) + X_l \frac{\partial}{\partial X_{l'}} \left[ \log \left( \frac{Q_l}{K_l X_l} \right) \right] = 0, \quad 1 \leq l' \leq N_{ps}.$$

En remarquant que la somme des fractions molaires des pôles est égale à l'unité, ces équations se simplifient de la façon suivante<sup>12</sup> :

$$\begin{cases} X_\zeta = 1 - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq \zeta}}^{N_{ps}} X_l, \\ \log \left( \frac{Q_{l'}}{K_{l'} X_{l'}} \right) = \log \left( \frac{Q_\zeta}{K_\zeta X_\zeta} \right), \quad \forall l' \in [1, N_{ps}] \setminus \{\zeta\}. \end{cases}$$

En combinant ces relations, on obtient les valeurs des fractions molaires des pôles de la solution solide idéale la moins soluble dans le fluide (Bourcier [1985]) :

$$X_{l'} = \frac{\frac{Q_{l'}}{K_{l'}}}{\sum_{l=1}^{N_{ps}} \frac{Q_l}{K_l}}, \quad 1 \leq l' \leq N_{ps}, \quad (2.26)$$

c'est-à-dire<sup>13</sup>

$$X_{l'} = \frac{\Omega_{l'}}{N_{ps}} = \frac{\Omega_{l'}}{\sum_{l=1}^{N_{ps}} \Omega_l}, \quad 1 \leq l' \leq N_{ps}. \quad (2.27)$$

<sup>12</sup> Soit  $\mathcal{E}$  et  $\mathcal{F}$  deux ensembles et  $a$  et  $b$  deux éléments quelconques. La notation  $a \in \mathcal{E} \setminus \mathcal{F}$  est équivalente à  $a \in \mathcal{E}$  et  $a \notin \mathcal{F}$ . Par conséquent,  $a \in \mathcal{E} \setminus \{b\}$  signifie  $a \in \mathcal{E}$  et  $a \neq b$ .

<sup>13</sup> On vérifie aisément que la somme de ces fractions molaires est égale à 1.

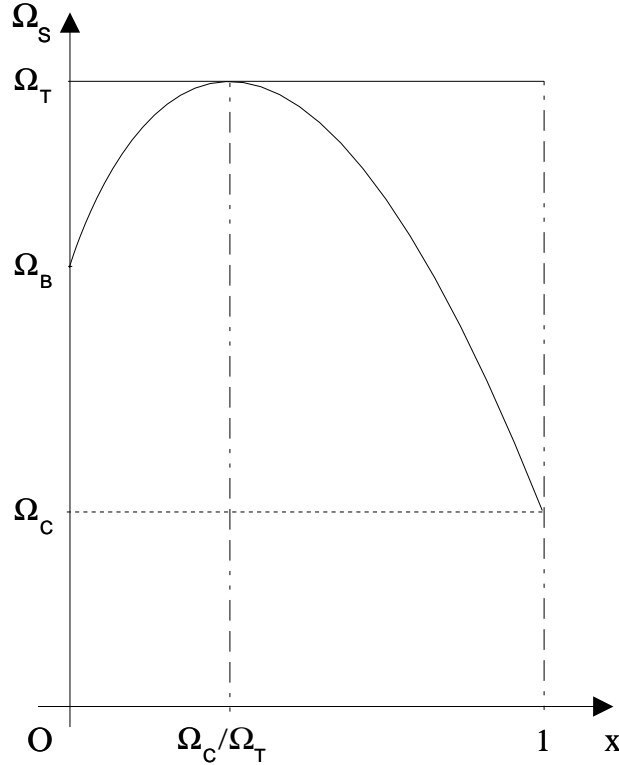


FIG. 2.1: Degré de saturation stœchiométrique d'un fluide vis-à-vis d'une solution solide binaire idéale  $AB_{(1-x)}C_x$  en fonction de la composition  $x$ , dans le cas où le degré de saturation de la solution aqueuse par rapport au pôle AB est supérieur à celui de AC ( $\Omega_B > \Omega_C$ ) — La courbe  $\Omega_S$  représente le degré de saturation stœchiométrique, la droite  $\Omega_T$  le degré de saturation totale. La courbe de saturation stœchiométrique atteint son maximum ( $\Omega_{S(x)} = \Omega_T$ ) en  $x = \Omega_C/\Omega_T$ .

Il est donc possible de calculer la composition de la solution solide idéale la plus stable à partir de la composition de la solution aqueuse et des degrés de saturation des pôles de la solution solide.

Remarquons que, dans le cas idéal, le degré de saturation stœchiométrique est minimum lorsque la solution solide se réduit à l'un de ses pôles  $P_\kappa$  ( $X_\kappa = 1$  et  $X_\zeta = 0$ ,  $\forall \zeta \in [1, N_{p_s}] \setminus \{\kappa\}$ ) (figure 2.1). On retrouve bien la propriété qu'une solution solide est toujours moins soluble qu'un minéral correspondant à l'un de ses pôles.

Dans le cas des solutions solides réelles (non idéales), où les activités des pôles dépendent non seulement des fractions molaires mais aussi des coefficients d'activité, la plus grande complexité des dérivées partielles rend la recherche du maximum de la fonction  $\Omega_{S_s(x_i)}$  plus difficile et ne permet pas d'obtenir une relation simple comme l'équation (2.27). Pour en savoir plus sur la résolution numérique de ce problème dans le cas non idéal, le lecteur

se reportera à l'article de Bourcier [1985] qui décrit la méthode utilisée dans le logiciel géochimique EQ3/6.

Dans la suite de ce mémoire, on note  $(\widetilde{X}_\ell)$  la composition de la solution solide susceptible de précipiter, qui est la moins soluble dans le fluide. Dans le cas idéal, les fractions molaires de ce solide sont donc données par les relations :

$$\widetilde{X}_\ell = \frac{\Omega_\ell}{\Omega_{T_s}}, \quad 1 \leq \ell \leq N_{p_s}. \quad (2.28)$$

### 2.2.1.2 Saturation totale et saturation stœchiométrique par rapport à une solution solide idéale susceptible de précipiter

Calculons, dans le cas idéal, le degré de saturation stœchiométrique de la solution solide susceptible de précipiter :

$$\Omega_{S_s(\widetilde{X}_\ell)} = \prod_{\ell=1}^{N_{p_s}} \left( \frac{\Omega_\ell}{\widetilde{X}_\ell} \right)^{\widetilde{X}_\ell}.$$

En remplaçant les fractions molaires par leur valeur (2.28), on obtient :

$$\begin{aligned} \Omega_{S_s(\widetilde{X}_\ell)} &= \prod_{\ell=1}^{N_{p_s}} \Omega_{T_s}^{\Omega_\ell/\Omega_{T_s}}, \\ &= \exp \left( \sum_{\ell=1}^{N_{p_s}} \frac{\Omega_\ell}{\Omega_{T_s}} \ln \Omega_{T_s} \right). \end{aligned}$$

Comme le degré de saturation totale d'une solution solide est égal à la somme des degrés de saturation de tous ses pôles, la relation se simplifie ; le degré de saturation stœchiométrique du fluide vis-à-vis de la solution solide la moins soluble est alors égal au degré de saturation totale (figure 2.1 page précédente) :

$$\Omega_{S_s(\widetilde{X}_\ell)} = \Omega_{T_s}. \quad (2.29)$$

Par conséquent, dans le cas simplifié des solutions solides idéales, *l'état de saturation stœchiométrique de la solution aqueuse vis-à-vis de la phase solide  $M_s$  la moins soluble, de composition  $(\widetilde{X}_\ell)$  fixée, est équivalent à celui de saturation totale du fluide par rapport à la solution solide  $M_s$  de composition variable.*

Le *degré de saturation totale* d'une solution aqueuse vis-à-vis d'une solution solide idéale peut alors être défini comme le maximum des degrés de saturation stœchiométrique

vis-à-vis des solutions solides de compositions  $(X_\iota)_{1 \leq \iota \leq N_{ps}}$  fixées :

$$\Omega_{\Gamma_s} = \max_{(X_\iota)_\iota} \Omega_{S_s(X_\iota)}. \quad (2.30)$$

### 2.2.1.3 Seuil de sursaturation critique de la solution solide

De la même manière que dans le cas des minéraux à composition fixe (*cf* page 18), un seuil de sursaturation critique  $\Gamma_s$  peut être introduit afin de simuler la période de germination précédant la précipitation ( $\Gamma_s > 1$ ).

La solution solide se forme alors pour la première fois seulement lorsque le degré de saturation totale de la solution aqueuse vis-à-vis du minéral est supérieur à son seuil de sursaturation critique :  $\Omega_{\Gamma_s} \geq \Gamma_s$ . Une fois que ces germes existent, elle précipite dès que  $\Omega_{\Gamma_s} > 1$ .

Remarquons que la solution solide peut se former sans que chacun des pôles ne soit obligatoirement sursaturé. En effet, lorsque la solution solide a déjà précipité, la condition de sursaturation totale est la suivante :

$$\sum_{\iota=1}^{N_{ps}} \Omega_\iota > 1. \quad (2.31)$$

Considérons l'exemple d'une solution solide pour laquelle la solution aqueuse est fortement sous-saturée par rapport à tous les pôles, excepté le pôle  $P_{\iota'}$ , et telle que :

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 - \sum_{\substack{\iota=1 \\ \iota \neq \iota'}}^{N_{ps}} \Omega_\iota < \Omega_{\iota'} < 1, \\ \Omega_\iota < 1, \forall \iota \in [1, N_{ps}] \setminus \{\iota'\}. \end{array} \right.$$

La condition (2.31) est alors vérifiée; le fluide est donc totalement sursaturé vis-à-vis de cette solution solide.

D'après les lois d'action de masse (2.7), les conditions de sursaturation de la solution aqueuse vis-à-vis de chacun des pôles d'une solution solide réelle susceptible de précipiter sont les suivantes :

$$\frac{\Omega_\iota}{\lambda_\iota \widetilde{X}_\iota} > \Gamma_\iota, \forall 1 \leq \iota \leq N_{ps}. \quad (2.32)$$

Etant donné que l'état de saturation totale et celui de saturation stœchiométrique vis-à-vis de la solution solide la moins soluble sont équivalents, il est possible de déterminer un

seuil de sursaturation critique de deux manières différentes.

– En appliquant l'inégalité (2.32) au degré de saturation stœchiométrique (2.20) :

$$\Omega_{S_s(\tilde{X}_l)} = \prod_{l=1}^{N_{ps}} \left( \frac{\Omega_l}{\lambda_l \tilde{X}_l} \right)^{\tilde{X}_l} > \prod_{l=1}^{N_{ps}} \Gamma_l \tilde{X}_l,$$

on calcule un *seuil de sursaturation stœchiométrique*  $\Gamma_{S_s(\tilde{X}_l)}$ , qui est la moyenne géométrique des seuils de sursaturation  $\Gamma_l$  de chacun des pôles pondérés par leur fraction molaire dans la solution solide<sup>14</sup> :

$$\Gamma_{S_s(\tilde{X}_l)} = \prod_{l=1}^{N_{ps}} \Gamma_l \tilde{X}_l. \quad (2.33)$$

– En appliquant l'inégalité (2.32) au degré de saturation totale (2.22) :

$$\Omega_{T_s} = \sum_{l=1}^{N_{ps}} \frac{\Omega_l}{\lambda_l} > \sum_{l=1}^{N_{ps}} \Gamma_l \tilde{X}_l,$$

on détermine un *seuil de sursaturation totale*  $\Gamma_{T_s(\tilde{X}_l)}$ , égal au barycentre des seuils de sursaturation  $\Gamma_l$  de chacun des pôles :

$$\Gamma_{T_s(\tilde{X}_l)} = \sum_{l=1}^{N_{ps}} \Gamma_l \tilde{X}_l. \quad (2.34)$$

Remarquons que ces deux seuils de sursaturation critique dépendent tous deux des fractions molaires  $\tilde{X}_l$  des pôles de la solution solide susceptible de précipiter, contrairement au degré de saturation totale.

En outre, on peut noter, dans le cas particulier où les seuils de sursaturation critique  $\Gamma_l$  des pôles sont tous identiques, que le seuil de sursaturation totale  $\Gamma_{T_s(\tilde{X}_l)}$  et le seuil de sursaturation stœchiométrique  $\Gamma_{S_s(\tilde{X}_l)}$  sont tous deux égaux aux seuils de sursaturation critique des pôles.

On vérifie par ailleurs que le seuil de sursaturation totale est toujours supérieur au seuil de sursaturation stœchiométrique (figure 2.2 page ci-contre), ce qui est cohérent avec le fait que la sursaturation totale implique la sursaturation stœchiométrique (tableau 2.1 page 52). Le minéral commence donc à germer plus tôt dans le cas où la condition de précipitation est régie par le seuil de sursaturation stœchiométrique. Il nous a semblé préférable de choisir la condition la plus restrictive, à savoir le cas où le degré de saturation est supérieur au seuil de sursaturation totale.

<sup>14</sup>L'expression du seuil de sursaturation stœchiométrique correspond à celle utilisée par Michau [1997] dans Kindis sans justification.

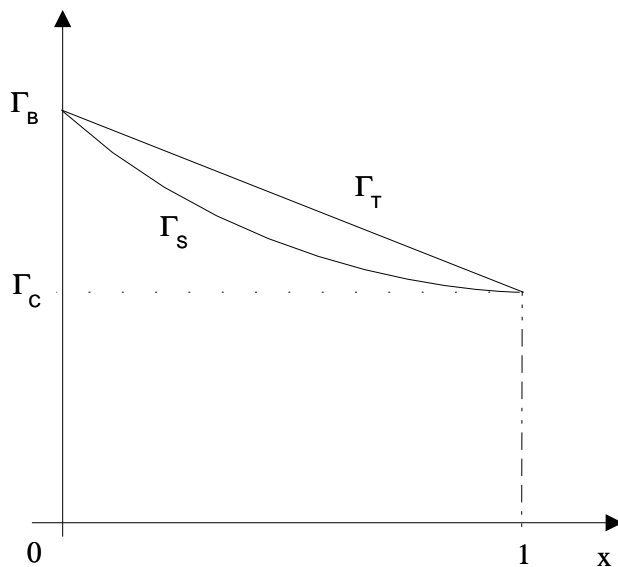


FIG. 2.2: Seuil de sursaturation totale et seuil de sursaturation stœchiométrique d'une solution solide binaire idéale  $AB_{(1-x)}C_x$  susceptible de précipiter, en fonction de la composition  $x$ , dans le cas où le seuil de sursaturation critique du pôle AB est supérieur à celui de AC ( $\Gamma_B > \Gamma_C$ ) — La courbe  $\Gamma_S$  représente le seuil de sursaturation stœchiométrique, la droite  $\Gamma_T$  le seuil de sursaturation totale.

#### 2.2.1.4 Constante cinétique $k_{ps}$ de la solution solide

Alors que les paramètres spécifiques au minéral, comme les coefficients cinétiques  $k_p$  et  $k_d$ , qui interviennent dans les lois cinétiques des minéraux à composition fixe sont (plus ou moins bien) connus, ceux qui concernent les solutions solides sont la plupart du temps indéterminés.

Madé [1994] a pu mettre en évidence empiriquement un lien entre la valeur des coefficients cinétiques de dissolution de certains silicates et certains paramètres chimiques ou cristallographiques, comme la longueur de la liaison  $Si-O$  ou les énergies de liaison, mais aucune relation entre les coefficients cinétiques et la composition chimique de la solution solide n'a été établie. La question qui se pose alors est la suivante : les paramètres cinétiques  $k$  sont-ils propres à un type chimique ou cristallographique de solution solide ( $k_s$ ), comme les carbonates ( $k_{carbonate}$ ) ou les illites ( $k_{illite}$ ), ou bien à chaque pôle de la solution solide ( $k_i$ ) ? Malheureusement, les données expérimentales dans le domaine de la cinétique des solutions solides sont insuffisantes pour privilégier l'une ou l'autre de ces approches.

Afin de pallier au manque de données sur les constantes cinétiques propres aux phases à composition variable, Michau [1997] a élaboré un mode de calcul à partir d'une analogie avec la théorie de l'état de transition (Lasaga [1981]). D'après celle-ci, la constante

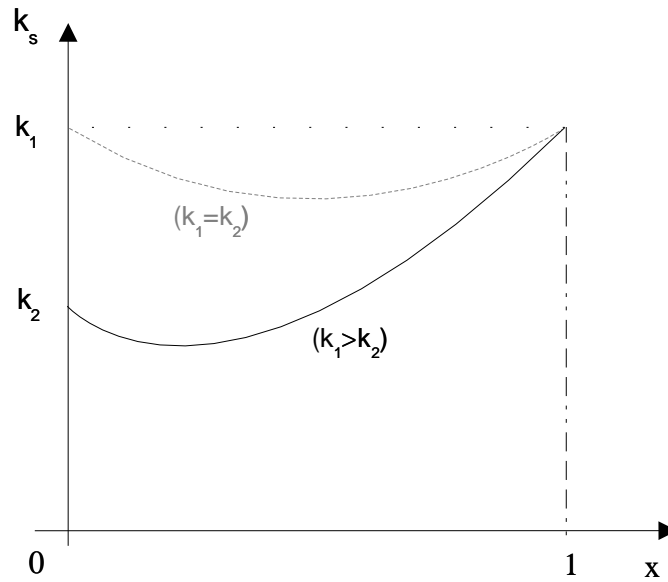


FIG. 2.3: Coefficient cinétique de précipitation d'une solution solide binaire idéale  $AB_{(1-x)}C_x = (P_1)_x(P_2)_{(1-x)}$  susceptible de précipiter, en fonction de la composition  $x$ , lorsque la constante cinétique de précipitation du pôle  $P_2=AB$  est inférieure à celle du pôle  $P_1=AC$  ( $k_1 > k_2$ ) (courbe noire continue) et lorsqu'elles sont égales ( $k_1 = k_2$ ) (courbe grise en pointillés).

cinétique d'une réaction élémentaire est proportionnelle à la constante d'équilibre du complexe activé.

Tout en signalant que le fait d'appliquer la théorie de l'état de transition à la formation d'un composé défini constitue déjà une approximation (Lasaga [1995]), et donc l'appliquer à celle d'une solution solide également, Michau apparente l'expression de la constante cinétique  $k_s$  d'une solution solide à celle de son produit de solubilité  $K_s$  dans le cas idéal.

Nous avons vu que le produit de solubilité de la solution solide idéale susceptible de précipiter, de composition  $(\tilde{X}_l)$  déterminée, dépend des produits de solubilité des pôles selon la relation :

$$K_{s(\tilde{X}_l)} = \prod_{l=1}^{N_{ps}} \left( K_l \tilde{X}_l \right)^{\tilde{X}_l}.$$

Par analogie, la constante cinétique de la solution solide idéale de composition  $(\tilde{X}_l)$  s'exprime en fonction des constantes cinétiques des pôles :

$$k_{ps} = \prod_{l=1}^{N_{ps}} \left( k_{pl} \tilde{X}_l \right)^{\tilde{X}_l}. \quad (2.35)$$

Remarquons que, dans le cas particulier où les pôles de la solution solide idéale ont tous la même constante cinétique  $k_{p_0}$ , la constante cinétique  $k_{ps}$  de la solution solide est différente de celle des pôles (figure 2.3 page ci-contre, cas  $k_1 = k_2$ ) :

$$k_{ps} = k_{p_0} \prod_{\iota=1}^{N_{ps}} \widetilde{X}_{\iota} \quad (2.36)$$

### 2.2.1.5 Equation cinétique

La solution solide la moins soluble dans le fluide, dont la composition ( $\widetilde{X}_{\iota}$ ) est donnée par la relation (2.28) dans le cas idéal, précipite pour la première fois lorsque le degré de saturation totale de la phase aqueuse vis-à-vis de ce minéral est supérieur à son seuil de sursaturation totale, donné par la relation (2.34). Lorsque des germes du solide sont présents dans le système, la solution solide précipite dès que le degré de saturation totale est supérieur à 1.

La *loi cinétique de précipitation d'une solution solide* s'écrit de la même manière que pour un minéral à composition fixe (*cf* équation (1.25) page 19), selon ses propres paramètres cinétiques :

$$v_{ps} = k_{ps} s_s^r (\Omega_{T_s}^{\alpha_s} - 1)^{\beta_s} \quad (2.37)$$

avec

$k_{ps}$  le coefficient cinétique de précipitation (mol/m<sup>2</sup>/an) intrinsèque à la phase  $M_s$ , qui dépend, dans le cas idéal, des constantes cinétiques des pôles et de la composition ( $\widetilde{X}_{\iota}$ ) de la solution solide *via* l'équation (2.35),

$s_s^r$  la surface réactive (m<sup>2</sup>/l(solution)) du minéral à composition variable, déterminée de la même façon que pour un minéral à composition fixe (*cf* modèle de texture des sphères flottantes pages 23–25), à partir de la morphologie (sphères de rayon ou de densité variable) et de la quantité de la solution solide  $M_s$  de composition quelconque,

$\Omega_{T_s}$  le degré de saturation totale (2.22) de la solution aqueuse par rapport à la solution solide (égal au degré de saturation stœchiométrique (2.20) vis-à-vis de la solution solide susceptible de précipiter, dans le cas idéal),

$\alpha_s$  et  $\beta_s$  deux coefficients empiriques propres à la solution solide.

En remplaçant la constante cinétique  $k_{ps}$  par sa valeur (2.35), on obtient l'expression de la vitesse de précipitation (mol/l(solution)/an) de la solution solide idéale la moins soluble



en fonction des fractions molaires ( $\widetilde{X}_l$ ) des pôles :

$$\vartheta_{ps} = \prod_{l=1}^{N_{ps}} \left( \widetilde{X}_l k_{pl} \right)^{\widetilde{X}_l} s_s^r (\Omega_{T_s}^{\alpha_s} - 1)^{\beta_s} . \quad (2.38)$$

L'état de saturation d'une solution solide est déterminé d'après le degré de saturation totale de la solution aqueuse vis-à-vis du minéral. Cependant, il a été démontré précédemment<sup>15</sup> que, dans le cas d'une solution solide idéale, l'état de saturation stœchiométrique du fluide vis-à-vis de la phase solide susceptible de précipiter, de composition ( $\widetilde{X}_l$ ), était équivalent à celui de saturation totale vis-à-vis de la solution solide idéale de composition variable. Par conséquent, *l'écart à l'équilibre peut s'exprimer indifféremment sous la forme*  $(\Omega_{T_s}^{\alpha_s} - 1)$  *ou*  $(\Omega_{S_s(\widetilde{X}_l)}^{\alpha_s} - 1)$  dans les expressions (2.37) et (2.38).

### 2.2.2 Dissolution stœchiométrique

De la même manière que Thorstenson et Plummer [1977], Denis et Michard [1983], Michard [1986] ou encore Michau [1997], nous considérons que les minéraux à composition variable se dissolvent de façon *stœchiométrique* (ou *congruente*). La dissolution de la solution solide est alors modélisée comme si le minéral avait une composition fixe.

L'état de saturation stœchiométrique de cette solution solide  $M_s$ , de composition ( $\overline{X}_l$ ) fixée, est déterminé grâce au degré de saturation stœchiométrique  $\Omega_{S_s(\overline{X}_l)}$  de la solution aqueuse vis-à-vis de ce minéral, donné par la relation (2.20).

Lorsque celui-ci est inférieur à 1, la solution solide se dissout selon une *loi cinétique de dissolution*, similaire à celle d'un minéral à composition fixe (*cf* page 20) :

$$\vartheta_{ds} = -k_{ds} s_s^r \left( 1 - \Omega_{S_s(\overline{X}_l)} \right) . \quad (2.39)$$

L'expression de la surface réactive  $s_s^r$  de la solution solide ( $\text{m}^2/\text{l}(\text{solution})$ ) est analogue à celle d'un minéral à composition fixe (*cf* modèle de texture pages 23–25). D'après le modèle de texture des sphères flottantes, elle dépend du coefficient de réactivité de la solution solide, de sa fraction volumique, du rayon des sphères ou de leurs densité, et de la porosité.

Le coefficient cinétique de dissolution  $k_{ds}$  de la solution solide ( $\text{mol}/\text{m}^2/\text{an}$ ) est calculé de la même manière que celui des minéraux à composition fixe (*cf* équation (1.36) page 23), en fonction du pH et des constantes de vitesse de dissolution  $\kappa_{ds}^I$  propres à la solution solide, définies dans les trois milieux acide, neutre et basique :

$$k_{ds} = \kappa_{ds}^I f_s(\text{pH}), \quad \forall I \in \{A, N, B\}, \quad (2.40)$$

<sup>15</sup>*cf* page 56

c'est-à-dire

$$\log k_{ds} = n_s^I \text{pH} + \log k_{ds}^I, \quad \forall I \in \{A, N, B\}.$$

### 2.2.3 Réaction globale d'une solution solide : l'homogénéisation

Lorsqu'une solution solide  $M_s$ , de composition  $(X_l)$ , est présente dans le système et que la solution aqueuse est totalement sursaturée vis-à-vis de la solution solide ( $\Omega_{T_s} > 1$ ), la phase solide la moins soluble, de composition  $(\widetilde{X}_l)$ , précipite<sup>16</sup>, quel que soit l'état de saturation stœchiométrique de la solution solide existante (cf tableau 2.1 page 52).

Notons par ailleurs que, si le fluide est sous-saturé stœchiométriquement par rapport à la solution solide existante, celle-ci se dissout simultanément avec une composition  $(\overline{X}_l) = (X_l)$  fixée.

La modélisation de la réaction de la solution solide dans son ensemble peut s'effectuer de deux manières différentes :

- soit on considère que la solution solide existante est complètement distincte de la solution solide qui précipite,
- soit on «*homogénéise*» les deux solutions solides pour en obtenir une nouvelle.

Considérer la solution solide existante comme un minéral distinct de la solution solide qui précipite revient à ajouter un nouveau minéral dans le système à chaque fois qu'une solution solide précipite. L'inconvénient de cette option est l'augmentation progressive du nombre de minéraux à mesure que des solutions solides de compositions différentes précipitent.

Nous avons donc choisi la seconde solution, qui est de «fondre» les deux solutions solides en une nouvelle phase homogénéisée. Cela revient à supposer que les ions du minéral qui précipite diffusent instantanément au sein du solide.

La quantité  $n_s$  de cette nouvelle solution solide dépend du nombre de moles  $n_s^0$  de la solution solide initiale, de composition  $(X_l^0)$ , du nombre de moles  $\Delta\widetilde{n}_s$  de la solution solide de composition  $(\widetilde{X}_l)$  qui a précipité, et du nombre de moles  $\Delta\overline{n}_s$  de la solution solide qui s'est éventuellement dissoute, avec une composition  $(\overline{X}_l = X_l^0)$  :

$$n_s = n_s^0 + \Delta\widetilde{n}_s - \Delta\overline{n}_s. \quad (2.41)$$

La composition  $(\widehat{X}_l)$  de la solution solide homogénéisée dépend de la quantité  $n_l$  de chaque pôle et de la quantité totale de solution solide homogénéisée :

$$\widehat{X}_l = \frac{n_l}{n_s}, \quad \forall l \in [1, N_{p_s}]. \quad (2.42)$$

<sup>16</sup>à condition que le degré de saturation totale  $\Omega_{T_s}$  soit supérieur au seuil de sursaturation critique  $\Gamma_s$  (cf pages 57–58)

Comme le nombre de moles de chaque pôle de la solution solide homogénéisée peut s'exprimer de façon analogue à l'équation (2.41), la fraction molaire du pôle  $P_\iota$  de la solution solide homogénéisée s'écrit :

$$\widehat{X}_\iota = \frac{n_\iota^0 + \Delta\widetilde{n}_\iota - \Delta\overline{n}_\iota}{n_s^0 + \Delta\widetilde{n}_s - \Delta\overline{n}_s}.$$

En appliquant la relation (2.42) à chacune des solutions solides de composition déterminée, à savoir la solution solide initiale, la solution solide qui a précipité, et celle qui s'est dissoute, on obtient :

$$\widehat{X}_\iota = \frac{X_\iota^0 n_s^0 + \widetilde{X}_\iota \Delta\widetilde{n}_s - X_\iota^0 \Delta\overline{n}_s}{n_s^0 + \Delta\widetilde{n}_s - \Delta\overline{n}_s}. \quad (2.43)$$

Il est encore possible d'obtenir l'expression de la composition de la solution solide homogénéisée en fonction de la vitesse de réaction  $\vartheta_s$  de la solution solide.

En effet, en appliquant le schéma de discrétisation implicite à la définition (3.6) de la vitesse de réaction d'une solution solide (page 85), qui s'exprime en mol/l(solution)/an, on obtient son expression en fonction de la variation  $\Delta n_s$  du nombre de moles de la phase solide, du temps  $\Delta t$  pendant lequel la réaction s'est produite, et du volume du fluide au temps  $\Delta t$  :

$$\vartheta_s = \frac{10^{-3}}{V_{fluid}} \frac{\Delta n_s}{\Delta t}.$$

Par conséquent, le nombre de moles  $\Delta\widetilde{n}_s$  de solution solide précipitée, de composition  $\widetilde{X}_\iota$ , peut s'exprimer en fonction de la vitesse de précipitation (2.37) de la solution solide et du temps écoulé  $\Delta t$  :

$$\Delta\widetilde{n}_s = 10^3 V_{fluid} \Delta t \vartheta_{ps},$$

et la quantité  $\Delta\overline{n}_s$  de solution solide dissoute stœchiométriquement, de composition  $\overline{X}_\iota$ , dépend de sa vitesse de dissolution (2.39) :

$$\Delta\overline{n}_s = -10^3 V_{fluid} \Delta t \vartheta_{ds}.$$

La composition de la nouvelle solution solide homogénéisée est alors donnée par les relations :

$$\widehat{X}_\iota = \frac{X_\iota^0 n_s^0 + 10^3 V_{fluid} \Delta t \widetilde{X}_\iota \vartheta_{ps} + 10^3 V_{fluid} \Delta t X_\iota^0 \vartheta_{ds}}{n_s^0 + 10^3 V_{fluid} \Delta t \vartheta_s}, \quad \forall \iota \in [1, N_{ps}], \quad (2.44)$$

avec  $\vartheta_s$  la vitesse de réaction globale de la solution solide homogénéisée, qui est égale à la somme de la vitesse de précipitation de la solution solide de composition ( $\widetilde{X}_\iota$ ) et de celle

de dissolution de la solution solide de composition ( $\overline{X}_\iota$ ) :

$$\vartheta_s = \vartheta_{ps} + \vartheta_{ds}. \quad (2.45)$$

Introduisons une nouvelle variable, le nombre de moles de solution solide par litre de fluide :

$$\mathbf{n}_s = 10^{-3} \frac{n_s}{V_{fluid}}. \quad (2.46)$$

Comme le volume du fluide est proportionnel à la porosité :

$$\frac{V_{fluid}^0}{V_{fluid}} = \frac{\Phi^0}{\Phi},$$

on obtient l'expression des fractions molaires des pôles de la solution solide homogénéisée en fonction de la quantité de la solution solide initiale rapportée au volume de fluide et de la porosité :

$$\widehat{X}_\iota = \frac{X_\iota^0 \mathbf{n}_s^0 \frac{\Phi^0}{\Phi} + \Delta t \widetilde{X}_\iota \vartheta_{ps} + \Delta t X_\iota^0 \vartheta_{ds}}{\mathbf{n}_s^0 \frac{\Phi^0}{\Phi} + \Delta t \vartheta_s}, \quad \forall \iota \in [1, N_{ps}]. \quad (2.47)$$

Notons que le nombre de moles  $\mathbf{n}_s^0$  de la solution solide initiale par litre de fluide se détermine à partir de sa fraction volumique  $\phi_s^0$ , de son volume molaire  $V_s^0$ , et de la porosité initiale :

$$\mathbf{n}_s^0 = 10^{-3} \frac{\phi_s^0}{\Phi^0} \frac{1}{V_s^0}. \quad (2.48)$$

En outre, signalons que la quantité de la solution solide homogénéisée rapportée au volume de fluide peut s'écrire en fonction de sa vitesse de réaction et de la quantité de solution solide initiale rapportée au volume de fluide :

$$\mathbf{n}_s = \mathbf{n}_s^0 \frac{\Phi^0}{\Phi} + \Delta t \vartheta_s, \quad (2.49)$$

que celles des pôles de la solution solide homogénéisée peuvent s'exprimer de manière analogue :

$$\mathbf{n}_\iota = X_\iota^0 \mathbf{n}_s^0 \frac{\Phi^0}{\Phi} + \Delta t \widetilde{X}_\iota \vartheta_{ps} + \Delta t X_\iota^0 \vartheta_{ds}, \quad (2.50)$$

et que les fractions molaires des pôles peuvent aussi s'écrire en fonction des nombres de moles des pôles de la solution solide par litre de fluide :

$$\widehat{X}_\iota = \frac{\mathbf{n}_\iota}{\mathbf{n}_s}, \quad \forall \iota \in [1, N_{ps}]. \quad (2.51)$$

On retrouve bien la formulation (2.47) de la composition de la solution solide homogénéisée.

### 2.2.4 Remarques sur le modèle cinétique proposé

1. Lorsqu'une solution solide se réduit à un minéral pur, *i.e.* lorsqu'elle devient identique à l'un de ses pôles extrêmes  $P_\kappa$ , on a :  $X_\kappa \rightarrow 1$  et  $X_\varsigma \rightarrow 0 \forall \varsigma \in [1, N_{ps}] \setminus \{\kappa\}$ . Dans le cas idéal, on vérifie alors aisément que le modèle cinétique de solution solide présenté ici devient identique au modèle des minéraux à composition fixe appliqué dans Archimède (chapitre 1). En effet,

$$\left| \begin{array}{ll} \lim_{\substack{X_\kappa \rightarrow 1 \\ X_\varsigma \rightarrow 0 \forall \varsigma \neq \kappa}} K_{s(X_\iota)} = K_\kappa, & \lim_{\substack{X_\kappa \rightarrow 1 \\ X_\varsigma \rightarrow 0 \forall \varsigma \neq \kappa}} Q_{s(X_\iota)} = Q_\kappa, \\ \lim_{\substack{X_\kappa \rightarrow 1 \\ X_\varsigma \rightarrow 0 \forall \varsigma \neq \kappa}} \Omega_{S_s(X_\iota)} = \Omega_\kappa, & \lim_{N_{ps} \rightarrow 1} \Omega_{T_s} = \Omega_\kappa, \\ \lim_{\substack{X_\kappa \rightarrow 1 \\ X_\varsigma \rightarrow 0 \forall \varsigma \neq \kappa}} \Gamma_{S_s(\tilde{X}_\iota)} = \Gamma_\kappa, & \lim_{\substack{X_\kappa \rightarrow 1 \\ X_\varsigma \rightarrow 0 \forall \varsigma \neq \kappa}} \Gamma_{T_s(\tilde{X}_\iota)} = \Gamma_\kappa, \\ \lim_{\substack{X_\kappa \rightarrow 1 \\ X_\varsigma \rightarrow 0 \forall \varsigma \neq \kappa}} k_{ps} = k_{p\kappa}, & \\ \lim_{\substack{X_\kappa \rightarrow 1 \\ X_\varsigma \rightarrow 0 \forall \varsigma \neq \kappa}} \vartheta_{ps} = \vartheta_{p\kappa}, & \lim_{\substack{X_\kappa \rightarrow 1 \\ X_\varsigma \rightarrow 0 \forall \varsigma \neq \kappa}} \vartheta_{ds} = \vartheta_{d\kappa}, \end{array} \right.$$

où les vitesses de précipitation  $\vartheta_{p\kappa}$  et de dissolution  $\vartheta_{d\kappa}$  du pôle s'expriment comme dans les lois cinétiques de précipitation (1.25) (page 19) et de dissolution (1.26) (page 20) d'un minéral à composition fixe<sup>17</sup>.

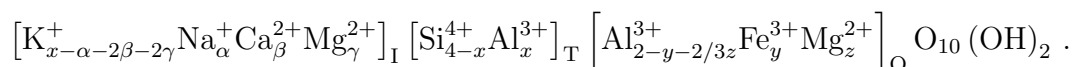
2. Les modèles cinétiques de précipitation et de dissolution présentés ici sont asymétriques, de la même manière que ceux des minéraux à composition fixe. Cependant, dans le cas particulier où les coefficients empiriques  $\alpha$  et  $\beta$  de la loi de précipitation et la fonction  $f(\text{pH})$  de la loi de dissolution sont égaux à 1, les vitesses de réaction des minéraux à composition fixe deviennent symétriques, alors que celles des solutions solides restent asymétriques. En effet, la loi cinétique de dissolution d'une solution solide dépend de l'écart à l'équilibre du fluide vis-à-vis du minéral existant, de composition  $(\bar{X}_\iota)$  fixée, et celle de précipitation dépend de l'écart à l'équilibre de la solution aqueuse vis-à-vis du solide le moins soluble dans cette phase, dont la composition  $(\tilde{X}_\iota)$  est différente.
3. L'hypothèse selon laquelle la diffusion au sein du solide est immédiate, qui est liée au processus d'homogénéisation, implique qu'une solution solide, temporairement considérée comme un minéral à composition fixe, ne l'est jamais de façon irréversible. En effet, le fait d'homogénéiser les deux compositions — celle de la solution solide qui a été dissoute de façon congruente et celle qui a précipité — et donc de définir une nouvelle composition de la solution solide, interdit de la considérer comme un composé fixé de manière irrévocable.

<sup>17</sup>en remarquant que les surfaces géométriques du pôle  $P_\kappa$  et de la solution solide deviennent identiques, ainsi que leur coefficient de réactivité.

Considérons le cas où la solution solide, après s'être dissoute stœchiométriquement sans coprécipitation simultanée, se retrouve en situation de précipiter. Bien qu'elle soit considérée comme un composé fixe pendant qu'elle se dissout, son écart à l'équilibre total est éprouvé de façon permanente, et lorsque le degré de saturation totale devient supérieur à 1, elle précipite, non pas avec la composition  $(\bar{X}_l)$  qu'elle a en dissolution, mais avec la composition  $(\widetilde{X}_l)$  de la solution solide la moins soluble dans le fluide, comme un minéral à composition variable.

4. Il est préférable de définir une solution solide sur un domaine de composition relativement restreint. En effet, si une certaine composition de la phase solide se dissout et qu'une autre est susceptible de précipiter, elles seront homogénéisées pour ne plus former qu'un seul minéral. Il ne peut donc pas coexister deux formules différentes d'une même solution solide.

Considérons par exemple un système constitué d'une solution solide argileuse assez générale<sup>18</sup> :



Dans ce système, il est alors impossible d'obtenir simultanément de la muscovite  $KAl_2[Si_3AlO_{10}(OH)_2]$ , de la pyrophyllite  $Al_2[Si_4O_{10}(OH)_2]$  et du talc  $Mg_3[Si_4O_{10}(OH)_2]$ , puisque ces minéraux sont tous des pôles de la solution solide argileuse. Or, dans le milieu naturel, ces minéraux peuvent se trouver simultanément dans une roche. Pour simuler l'évolution d'un système contenant plusieurs minéraux correspondant à une même formule de solution solide, il est donc préférable de définir plusieurs solutions solides dont les champs de composition sont relativement restreints.

---

<sup>18</sup>Les indices *T*, *O* et *I* font référence aux feuillets tétraédriques, octaédriques et aux espaces interfoliaires du réseau cristallographique de l'argile.

## 2.3 Représentations graphiques de la saturation d'un fluide vis-à-vis d'une solution solide binaire idéale

Soit un système constitué d'une solution aqueuse et d'une solution solide binaire  $M_s$ , dont les pôles sont  $P_1$  et  $P_2$ .

On cherche à représenter les grandeurs caractéristiques de la solution sous une forme analogue à celle des diagrammes en potentiels chimiques<sup>19</sup> ou des diagrammes d'activités<sup>20</sup>.

### 2.3.1 Diagramme reliant les enthalpies libres de dissociation des pôles

Rappelons que l'enthalpie libre de la réaction de dissociation d'un minéral à composition fixe  $P_l$  dans une solution aqueuse s'exprime en fonction de son degré de saturation :

$$\Delta_r G_l = RT \ln \frac{Q_l}{K_l} = RT \ln \Omega_l .$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  la température exprimée en kelvins.

Si le fluide est à l'équilibre avec le minéral à composition fixe  $P_1$ , l'enthalpie libre de dissociation de  $P_1$  est nulle. Dans un diagramme  $\Delta_r G_2 = f(\Delta_r G_1)$ , où l'enthalpie libre de dissociation du composé défini  $P_2$  s'exprime en fonction de celle du composé défini  $P_1$ , ce fluide se trouve alors sur l'axe des ordonnées (droite  $(OG_2)$  figure 2.4 page ci-contre). L'axe des abscisses  $(OG_1)$  représente les cas où le fluide est à l'équilibre avec le minéral à composition fixe  $P_2$ .

Considérons maintenant que les minéraux  $P_1$  et  $P_2$  sont les pôles d'une solution solide binaire idéale  $M_s$ , et cherchons la forme de la courbe qui représente les cas où le fluide est à l'équilibre avec  $M_s$ .

#### 2.3.1.1 Equilibre entre le fluide et la solution solide

Étudions tout d'abord le cas où le fluide est à l'équilibre avec une solution solide initiale  $I$ , de type  $M_s$ , de composition  $(\overline{X}_1, \overline{X}_2) = (\overline{X}_1, 1 - \overline{X}_1)$  donnée.

<sup>19</sup>La méthode présentée dans la section suivante, qui permet de décrire, à l'aide de diagrammes en potentiels chimiques, l'état d'un système constitué d'une solution aqueuse et d'une solution solide binaire idéale, a été exposée par B. Guy en 2002. On se référera utilement aux travaux plus généraux de Guy et Pla [1997] sur les diagrammes de phases.

<sup>20</sup>Remarquons que les diagrammes en potentiels chimiques et les diagrammes d'activités, étudiés dans ce chapitre pour des solutions solides idéales d'ordre 2, permettent — en théorie — de représenter des solutions aqueuses à l'équilibre ou en déséquilibre avec des solutions solides d'ordre supérieur à 2. Comme les axes de ces graphiques sont aussi nombreux que les pôles de la solution solide étudiée, ces diagrammes ont par exemple trois dimensions dans le cas de solutions solides ternaires. Dans la pratique, il est donc difficile pour des solutions solides d'ordre 3 — impossible pour des solutions solides d'ordre supérieur à 3 — de visualiser ces systèmes.

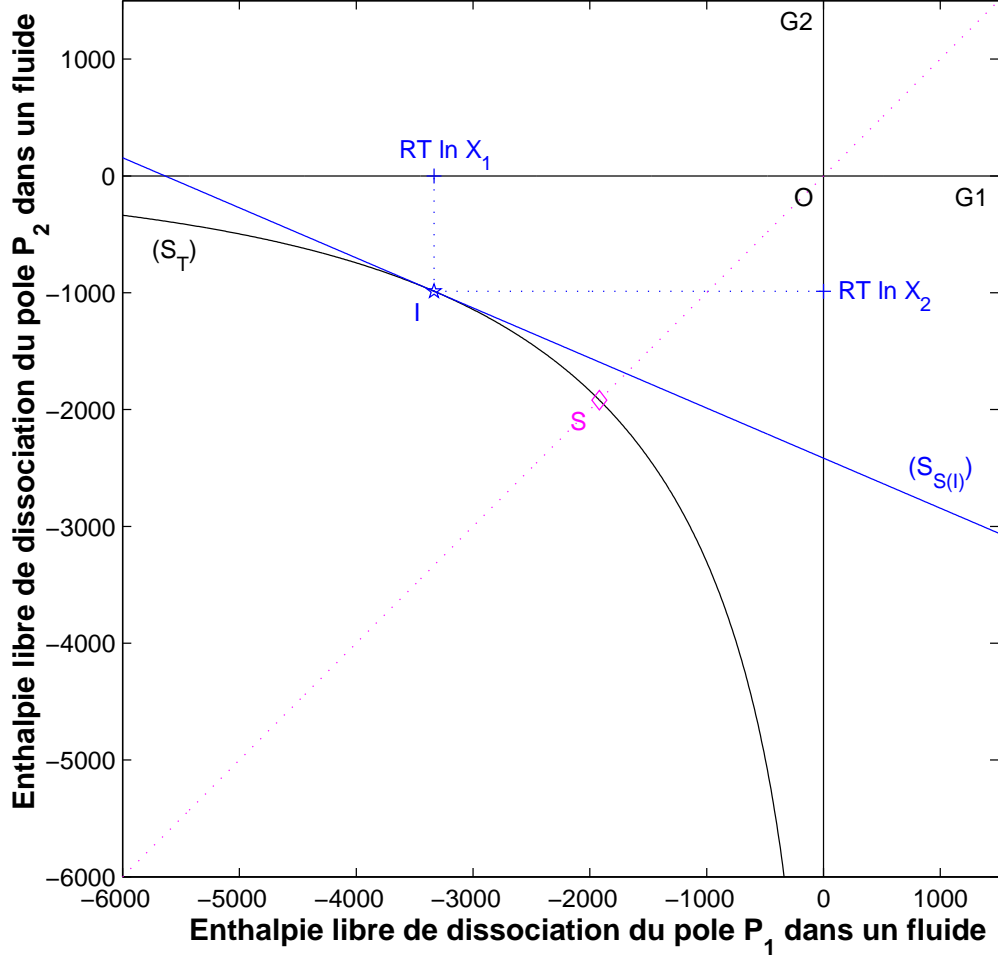


FIG. 2.4: Diagramme  $\Delta_r G_2 = f(\Delta_r G_1)$  (exprimée en J/mol) pour une solution solide binaire idéale ( $P_1, P_2$ ) —  $T=60^\circ \text{C}$ . Le point I représente le fluide à l'équilibre avec une solution solide initiale de composition ( $X_1 = 0,3$ ,  $X_2 = 0,7$ ).  $(S_T)$  est la courbe de saturation totale de la solution aqueuse par rapport à la solution solide ( $P_1, P_2$ ) la moins soluble ( $\Omega_{T_s} = 1$ ),  $(S_{S(I)})$  la courbe de saturation stœchiométrique du fluide vis-à-vis de la solution solide I ( $\Omega_{S_s(X_i)} = 1$ ). S est le point de symétrie de la courbe  $(S_T)$  autour de la bissectrice.

D'après les conditions d'équilibre partiel (2.9) (page 44), les degrés de saturation du fluide vis-à-vis des pôles de la solution solide idéale I sont alors égaux à leur fraction molaire dans I :

$$\begin{cases} \Omega_1^I = \overline{X_1}, \\ \Omega_2^I = \overline{X_2}. \end{cases}$$

La solution aqueuse, à l'équilibre avec la solution solide I, est alors représentée dans le diagramme  $\Delta_r G_2 = f(\Delta_r G_1)$  par le point de coordonnées :

$$\begin{cases} \Delta_r G_1^I = RT \ln \overline{X_1}, \\ \Delta_r G_2^I = RT \ln \overline{X_2}. \end{cases} \quad (2.52)$$



Etant donné que la solution aqueuse est à l'équilibre global avec la solution solide I, elle est aussi saturée totalement vis-à-vis de la solution solide la moins soluble et saturée stœchiométriquement vis-à-vis de I.

Comme la condition de saturation totale d'un fluide par rapport à la solution solide la moins soluble est :

$$\Omega_{T_s} = \Omega_1 + \Omega_2 = 1,$$

la courbe ( $S_T$ ) de saturation totale est décrite par l'équation :

$$\Delta_r G_2 = RT \ln (1 - e^{\Delta_r G_1 / RT}) . \quad (2.53)$$

Elle admet pour asymptotes l'axe des abscisses ( $OG_1$ ) et l'axe des ordonnées ( $OG_2$ ). En outre, elle est symétrique par rapport à la bissectrice autour du point S de coordonnées ( $\Delta_r G_1^S = RT \ln 1/2$ ,  $\Delta_r G_2^S = RT \ln 1/2$ ) (figure 2.4 page précédente).

La condition de saturation stœchiométrique d'une solution aqueuse par rapport à la solution solide idéale I, de composition ( $\bar{X}_1, \bar{X}_2$ ) donnée, s'écrit :

$$\Omega_{S_s(X_i)} = \left( \frac{\Omega_1}{\bar{X}_1} \right)^{\bar{X}_1} \left( \frac{\Omega_2}{\bar{X}_2} \right)^{\bar{X}_2} .$$

Par conséquent, tout fluide saturé stœchiométriquement vis-à-vis de I est représenté par un point situé sur la droite ( $S_{S(I)}$ ), donnée par l'équation :

$$\Delta_r G_2 = RT \left( \frac{\bar{X}_1}{\bar{X}_2} \ln \bar{X}_1 + \ln \bar{X}_2 \right) - \frac{\bar{X}_1}{\bar{X}_2} \Delta_r G_1 .$$

On peut montrer que cette droite ( $S_{S(I)}$ ) correspond à la tangente à la courbe de saturation totale ( $S_T$ ) au point I, où le fluide est à l'équilibre global avec la solution solide.

### 2.3.1.2 Déséquilibre entre le fluide et la solution solide

La condition de sursaturation totale est :  $\Omega_{T_s} = \Omega_1 + \Omega_2 > 1$ . Par conséquent, une solution aqueuse sursaturée vis-à-vis de la solution solide la moins soluble est représentée au-dessus de la courbe de saturation totale ( $S_T$ ), donnée par l'équation (2.53) (domaines  $[D_{O(I)}]$  et  $[D_{B(I)}]$  sur la figure 2.5 page ci-contre).

La condition de sous-saturation stœchiométrique vis-à-vis de la solution solide initiale I, de composition ( $X_1, X_2$ ) fixée, est :  $\Omega_{S_s(X_i)} < 1$ . Un fluide sous-saturé par rapport à I est donc figuré sous la droite de saturation stœchiométrique ( $S_{S(I)}$ ) (domaines  $[D_{B(I)}]$  et  $[D_U]$ ). Un fluide peut donc être à la fois sous-saturé stœchiométriquement vis-à-vis de la solution solide I et sursaturé totalement par rapport à la solution solide la moins soluble. Il est alors symbolisé dans le domaine  $[D_{B(I)}]$ .

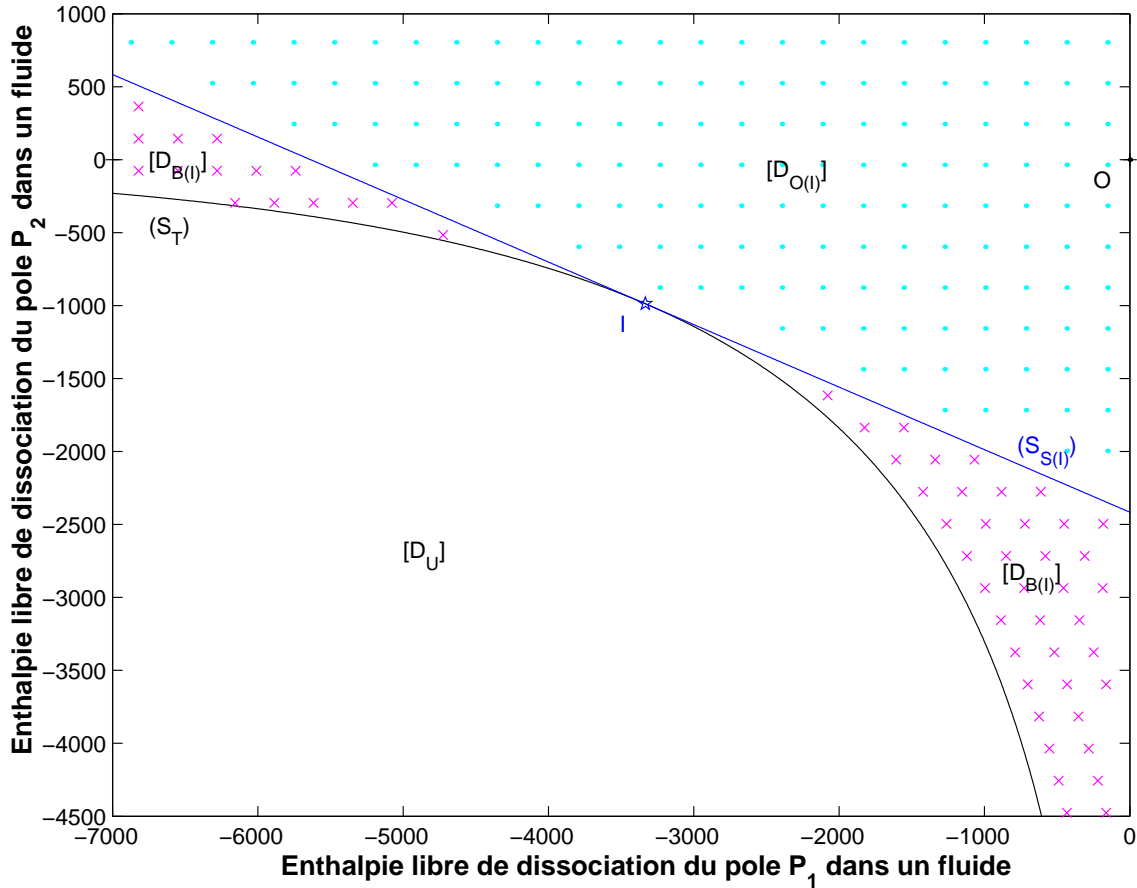


FIG. 2.5: Diagramme  $\Delta_r G_2 = f(\Delta_r G_1)$  (exprimée en J/mol) pour une solution solide binaire idéale ( $P_1, P_2$ ) —  $T=60^\circ \text{C}$ . I = fluide à l'équilibre avec une solution solide initiale de composition ( $X_1 = 0,3, X_2 = 0,7$ ). ( $S_T$ ) = courbe de saturation totale ( $\Omega_{T_s} = 1$ ), ( $S_{S(I)}$ ) = courbe de saturation stœchiométrique du fluide vis-à-vis de la solution solide I ( $\Omega_{S_s(X_s)} = 1$ ). [ $D_U$ ] = domaine de sous-saturation totale des solutions aqueuses vis-à-vis de la solution solide la moins soluble, [ $D_{O(I)}$ ] = domaine de sursaturation par rapport à la solution solide initiale I, [ $D_{B(I)}$ ] = domaine des solutions aqueuses à la fois sursaturées par rapport à la solution solide la moins soluble et sous-saturées par rapport à I.

Etant donné qu'un fluide sous-saturé par rapport à la solution solide la moins soluble est aussi sous-saturé de façon stœchiométrique par rapport à une solution solide particulière, de composition fixée<sup>21</sup>, le domaine [ $D_U$ ], qui est sous la courbe de saturation totale (en bas à gauche), représente l'ensemble des solutions aqueuses sous-saturées vis-à-vis des solutions solides de type  $M_s$ .

Le domaine [ $D_{O(I)}$ ] (en haut à droite) correspond aux solutions aqueuses sursaturées de façon stœchiométrique par rapport à la solution solide initiale I et par rapport à la solution solide la moins soluble.

Remarquons que n'importe quel fluide représenté par un point situé sur la droite de

<sup>21</sup>cf démonstration page 51 de  $\Omega_{T_s} < 1 \Rightarrow \Omega_{S_s(X_s)} < 1$

saturation stœchiométrique ( $S_{S(I)}$ ) et différent de I est sursaturé totalement vis-à-vis de la solution solide la moins soluble.

### 2.3.1.3 Sursaturation totale du fluide vis-à-vis de la solution solide la moins soluble

Considérons désormais un fluide quelconque sursaturé vis-à-vis de la solution solide la moins soluble. En présence d'une solution solide initiale I, ce fluide est donc situé dans le domaine  $[D_{B(I)}] \cup [D_{O(I)}]$ . En l'absence de solution solide initiale, il est simplement au dessus de la courbe ( $S_T$ ), dans un domaine  $[D_O]$ .

Dans le cas où le fluide, sursaturé vis-à-vis de la solution solide la moins soluble, est sous-saturé par rapport aux pôles  $P_1$  et  $P_2$ , il est représenté dans le domaine  $[\Delta_r G_1 < 0, \Delta_r G_2 < 0]$  (point F figure 2.6 page ci-contre).

Etant donné que la courbe ( $S_T$ ) de saturation totale de la solution solide  $M_s$  admet pour asymptotes les axes ( $OG_1$ ) et ( $OG_2$ ), il existe deux tangentes à cette courbe passant par le point F, de coordonnées  $(\Delta_r G_1^F, \Delta_r G_2^F)$ . Ces tangentes correspondent aux droites ( $S_{S(U)}$ ) et ( $S_{S(V)}$ ) de saturation stœchiométrique par rapport à des solutions solides U et V, de composition  $(X_1^U, X_2^U)$  et  $(X_1^V, X_2^V)$ <sup>22</sup>. Les points d'intersection U et V entre ces tangentes et la courbe ( $S_T$ ) représentent deux fluides à l'équilibre avec les solutions solides U et V. Ils ont donc pour coordonnées (cf équation (2.52)) :

$$\begin{cases} \Delta_r G_1^U = RT \ln X_1^U, & \begin{cases} \Delta_r G_1^V = RT \ln X_1^V, \\ \Delta_r G_2^V = RT \ln X_2^V. \end{cases} \\ \Delta_r G_2^U = RT \ln X_2^U, \end{cases}$$

Les tangentes à la courbe de saturation totale ( $S_T$ ) aux points décrivant la portion de ( $S_T$ ) comprise entre U et V passent toutes sous le point F. Par conséquent le fluide F est sursaturé de façon stœchiométrique par rapport à toutes les solutions solides dont les compositions  $(X_1, 1 - X_1)$ , fixées, vérifient :

$$\Delta_r G_1^U < RT \ln X_1 < \Delta_r G_1^V,$$

c'est-à-dire

$$X_1^U < X_1 < X_1^V.$$

Dans le cas où le fluide est sursaturé par rapport au pôle  $P_1$  ( $\Omega_1 > 1$ ) et sous-saturé vis-à-vis du pôle  $P_2$  ( $\Omega_2 < 1$ ), il se trouve dans l'espace  $[\Delta_r G_1 > 0, \Delta_r G_2 < 0]$  (point E

<sup>22</sup>Les compositions  $(x, 1 - x)$  des solutions solides U et V peuvent être déterminées en cherchant les zéros de la fonction

$$g(x) = RT \left( \frac{x}{1-x} \ln x + \ln(1-x) \right) - \frac{x}{1-x} \Delta_r G_1^F - \Delta_r G_2^F.$$

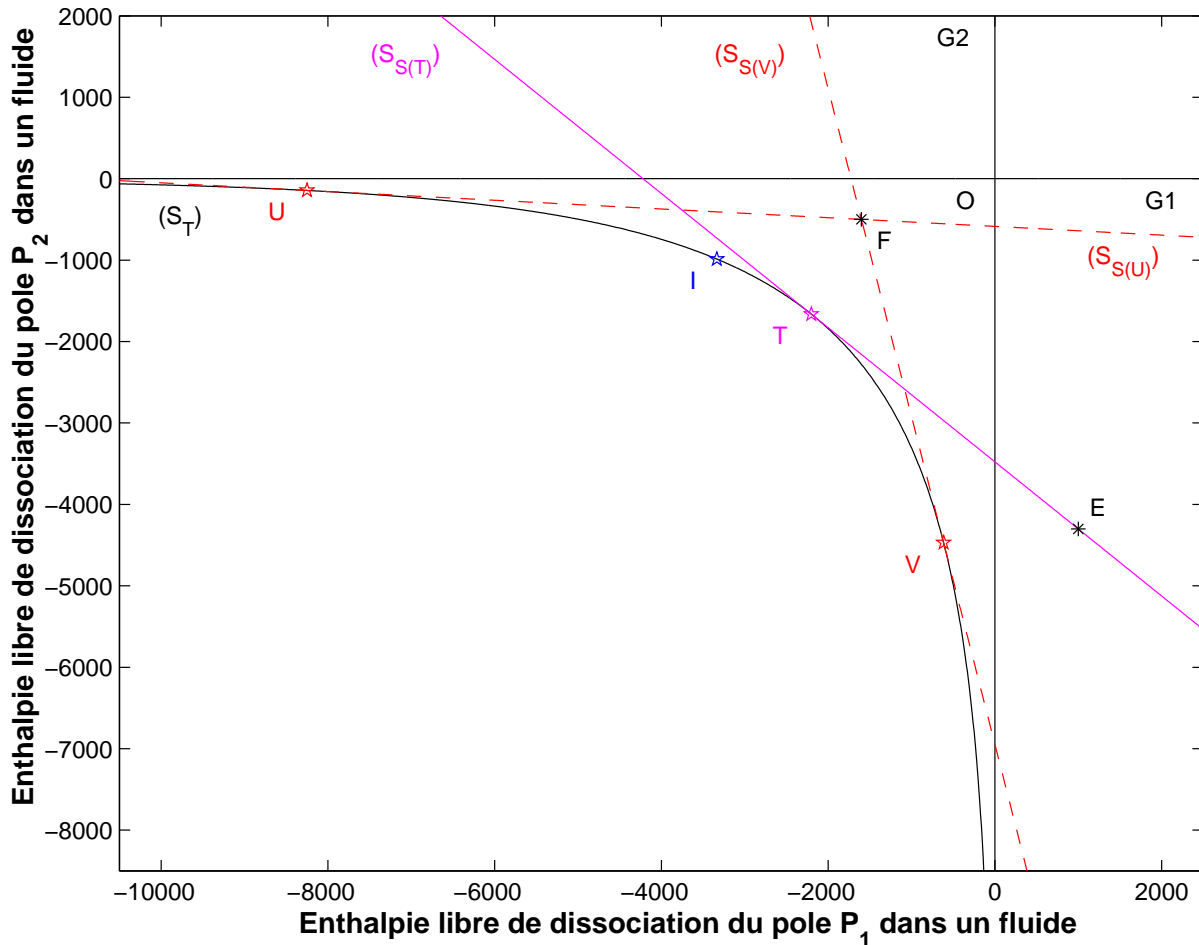


FIG. 2.6: Diagramme  $\Delta_r G_2 = f(\Delta_r G_1)$  (exprimée en J/mol) pour une solution solide binaire idéale ( $P_1, P_2$ ) —  $T=60^\circ \text{C}$ . I = fluide à l'équilibre avec une solution solide initiale I de composition ( $X_1 = 0,3, X_2 = 0,7$ ), E = fluide sursaturé vis-à-vis du pôle  $P_1$  et sous-saturé vis-à-vis du pôle  $P_2$  ( $\Omega_1^E = 1,435, \Omega_2^E = 0,2116$ ), F = fluide sursaturé vis-à-vis de la solution solide la moins soluble et sous-saturé vis-à-vis des pôles  $P_1$  et  $P_2$  ( $\Omega_1^F = 0,5611, \Omega_2^F = 0,8348$ ), T = fluide à l'équilibre avec une solution solide T de composition ( $X_1^T = 0,4517, X_2^T = 0,5483$ ) fixée vis-à-vis de laquelle le fluide E est saturé, U = fluide à l'équilibre avec une solution solide U de composition ( $X_1^U = 0,0508, X_2^U = 0,9492$ ) fixée vis-à-vis de laquelle le fluide F est saturé, V = fluide à l'équilibre avec une solution solide V de composition ( $X_1^V = 0,8011, X_2^V = 0,1989$ ) fixée vis-à-vis de laquelle le fluide F est saturé.  $(S_T)$  = courbe de saturation totale ( $\Omega_{T_s} = 1$ ),  $(S_{S(I)})$  = courbe de saturation stœchiométrique du fluide par rapport à de la solution solide I ( $\Omega_{S_s(X_i)} = 1$ ),  $(S_{S(T)})$  = courbe de saturation stœchiométrique du fluide par rapport à de la solution solide T,  $(S_{S(U)})$  = courbe de saturation stœchiométrique du fluide par rapport à la solution solide U,  $(S_{S(V)})$  = courbe de saturation stœchiométrique du fluide par rapport à la solution solide V.

figure 2.6 page précédente). La courbe ( $S_T$ ) de saturation totale admet alors une seule tangente passant par E, qui correspond à la droite ( $S_{S(T)}$ ) de saturation stœchiométrique par rapport à une solution solide T, de composition ( $X_1^T, X_2^T$ ). Le fluide E est donc sursaturé non seulement vis-à-vis de la solution solide la moins soluble, mais aussi vis-à-vis de toutes les solutions solides qui décrivent la portion de la courbe ( $S_T$ ) située sous le point T, dont les compositions ( $X_1, X_2=1-X_1$ ) sont telles que<sup>23</sup> :

$$X_1 > X_1^T .$$

Remarquons qu'un fluide représenté dans le domaine [ $\Delta_r G_1 > 0, \Delta_r G_2 > 0$ ] est nécessairement sursaturé stœchiométriquement vis-à-vis d'une solution solide de type  $M_s$ , quelle que soit sa composition. En effet, étant donné que la droite ( $S_T$ ) admet pour asymptotes l'axe ( $OG_1$ ) et l'axe ( $OG_2$ ), les droites de saturation stœchiométrique passent toutes sous l'origine (point O).

La composition de la solution solide P la moins soluble dans une solution aqueuse quelconque A (figure 2.7 page ci-contre) dépend des degrés de saturation du fluide par rapport aux pôles  $P_1$  et  $P_2$  (cf page 56) :

$$\begin{cases} X_1^P = \widetilde{X}_1^A = \frac{\Omega_1^A}{\Omega_{T_s}^A} = \frac{\Omega_1^A}{\Omega_1^A + \Omega_2^A} , \\ X_2^P = \widetilde{X}_2^A = \frac{\Omega_2^A}{\Omega_{T_s}^A} = \frac{\Omega_2^A}{\Omega_1^A + \Omega_2^A} . \end{cases}$$

Lorsque la condition de sursaturation totale du fluide A est vérifiée, c'est-à-dire lorsque  $\Omega_{T_s}^A > 1$  (domaine [ $D_{B(I)}$ ] $\cup$ [ $D_{O(I)}$ ] figure 2.5 page 71)<sup>24</sup>, le modèle cinétique choisi dans ce mémoire conduit à précipiter initialement une solution solide qui correspond à la solution solide la moins soluble P. Le fluide à l'équilibre avec cette solution solide (point P figure 2.7 page suivante) a pour coordonnées :

$$\begin{cases} \Delta_r G_1^P = RT \ln X_1^P = RT \ln \frac{\Omega_1^A}{\Omega_{T_s}^A} , \\ \Delta_r G_2^P = RT \ln X_2^P = RT \ln \frac{\Omega_2^A}{\Omega_{T_s}^A} . \end{cases}$$

<sup>23</sup>Dans le problème symétrique où le fluide est sursaturé par rapport au pôle  $P_2$  et sous-saturé vis-à-vis du pôle  $P_1$  (domaine [ $\Delta_r G_1 < 0, \Delta_r G_2 > 0$ ]), il est sursaturé par rapport à toutes les solutions solides de composition ( $X_1, 1 - X_1$ ) telles que  $X_1 < X_1^T$ .

<sup>24</sup>Si la solution solide I était absente initialement du système, la solution solide P ne pourrait précipiter qu'à la condition que la germination soit suffisante :

$$\Omega_{S(\widetilde{X}_i)} \geq \Gamma_s(\Omega_1, \Omega_2) .$$

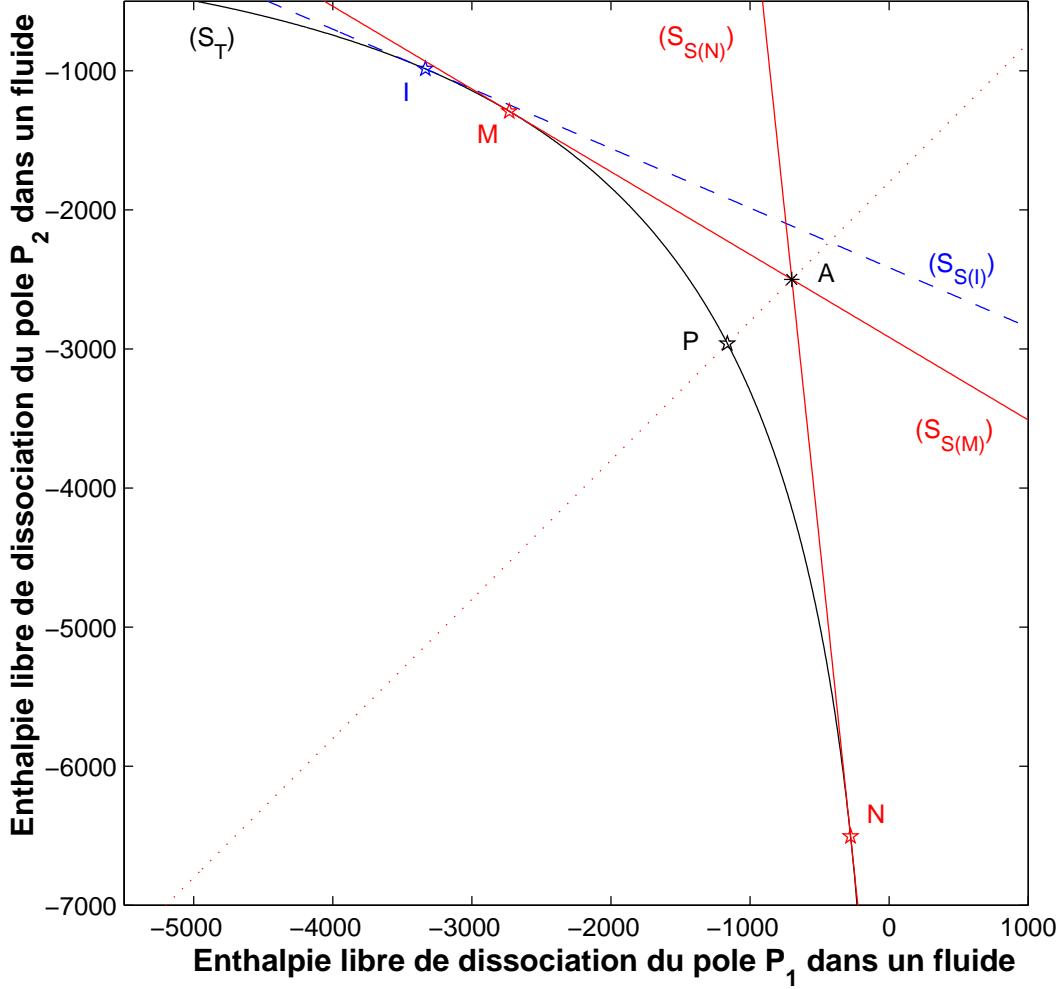


FIG. 2.7: Diagramme  $\Delta_r G_2 = f(\Delta_r G_1)$  (exprimée en J/mol) pour une solution solide binaire idéale  $(P_1, P_2)$  —  $T=60^\circ \text{C}$ . I = fluide à l'équilibre avec une solution solide initiale I de composition  $(X_1 = 0,3, X_2 = 0,7)$ , A = fluide sursaturé vis-à-vis de la solution solide la moins soluble ( $\Omega_1^A = 0,7766, \Omega_2^A = 0,4054$ ), M = fluide à l'équilibre avec une solution solide M de composition  $(X_1^M = 0,373, X_2^M = 0,627)$  fixée vis-à-vis de laquelle le fluide A est saturé, N = fluide à l'équilibre avec une solution solide N de composition  $(X_1^N = 0,9046, X_2^N = 0,0954)$  fixée vis-à-vis de laquelle le fluide A est saturé, P = fluide virtuel à l'équilibre avec la solution solide P, de composition  $(X_1^P = 0,657, X_2^P = 0,343)$ , la moins soluble dans la solution aqueuse A.  $(S_T)$  = courbe de saturation totale ( $\Omega_{T_s} = 1$ ),  $(S_{S(I)})$  = courbe de saturation stoechiométrique du fluide vis-à-vis de la solution solide I ( $\Omega_{S_s(X_L)} = 1$ ).

Remarquons que la différence entre les enthalpies libres de dissociation des deux pôles est la même au point A et au point P :

$$\Delta_r G_2^P - \Delta_r G_1^P = \Delta_r G_2^A - \Delta_r G_1^A.$$

Par conséquent, le point P correspond au point d'intersection entre la courbe  $(S_T)$  de saturation totale et la droite<sup>25</sup> de pente 1 passant par le point A. La composition de la so-

<sup>25</sup>parallèle à la bissectrice

lution solide qui précipite dans un fluide A peut alors être déterminée sur le graphique 2.7 à partir des coordonnées du point P :

$$\begin{cases} \widetilde{X}_1^A = e^{\Delta_r G_1^P / RT}, \\ \widetilde{X}_2^A = e^{\Delta_r G_2^P / RT}. \end{cases}$$

Remarquons que n'importe quel fluide représenté sur la droite (PA) au-dessus de la courbe ( $S_T$ ) de saturation totale va tendre à précipiter la même composition de la solution solide ( $X_1^P, X_2^P$ ).

### 2.3.1.4 Homogénéisation

Considérons maintenant une solution aqueuse D totalement sous-saturée vis-à-vis de la solution solide la moins soluble (domaine  $[D_U]$  figure 2.5 page 71). La solution solide initiale I, de composition  $(\overline{X}_1, \overline{X}_2)$  fixée, va alors se dissoudre. Cette réaction de dissolution a tendance à rapprocher le point de la droite de saturation stœchiométrique ( $S_{S(I)}$ ). Ce point va donc traverser le domaine  $[D_{B(I)}]$  et le fluide se retrouve alors simultanément sous-saturé vis-à-vis de la solution solide I et sursaturé par rapport à la solution solide la moins soluble. Cette dernière précipite alors de façon concomitante à la dissolution stœchiométrique du composé fixe I. Comme le processus de précipitation de la solution solide la moins soluble oriente la solution aqueuse vers la droite de saturation totale ( $S_{S(I)}$ ) parallèlement à la bissectrice, le parcours du fluide résulte de la compétition de ces deux phénomènes conjugués. D'après le modèle choisi dans ce mémoire, les deux solutions solides sont alors homogénéisées (*cf* § 2.2.3 page 63).

## 2.3.2 Diagramme reliant les degrés de saturation des pôles

Dans le cas où le fluide est à l'équilibre avec un minéral à composition fixe  $P_1$ , son degré de saturation par rapport à  $P_1$  est égal à 1. Dans un diagramme  $\Omega_2 = f(\Omega_1)$ , il est alors représenté par un point situé sur la droite ( $E_1$ ) :  $\Omega_1 = 1$  (figure 2.8 page ci-contre).

Dans le cas où la solution aqueuse est à l'équilibre avec un minéral à composition fixe  $P_2$ , le point qui la décrit est sur la droite ( $E_2$ ) :  $\Omega_2 = 1$ .

### 2.3.2.1 Equilibre entre le fluide et la solution solide

Considérons maintenant que les minéraux  $P_1$  et  $P_2$  sont des pôles d'une solution solide binaire idéale présente initialement dans le système. la condition d'équilibre thermodynamique entre cette solution solide initiale I, de composition  $(\overline{X}_1, \overline{X}_2)$ , et le fluide est la suivante (*cf* page 44) :

$$\begin{cases} \Omega_1 = \overline{X}_1, \\ \Omega_2 = \overline{X}_2, \end{cases}$$

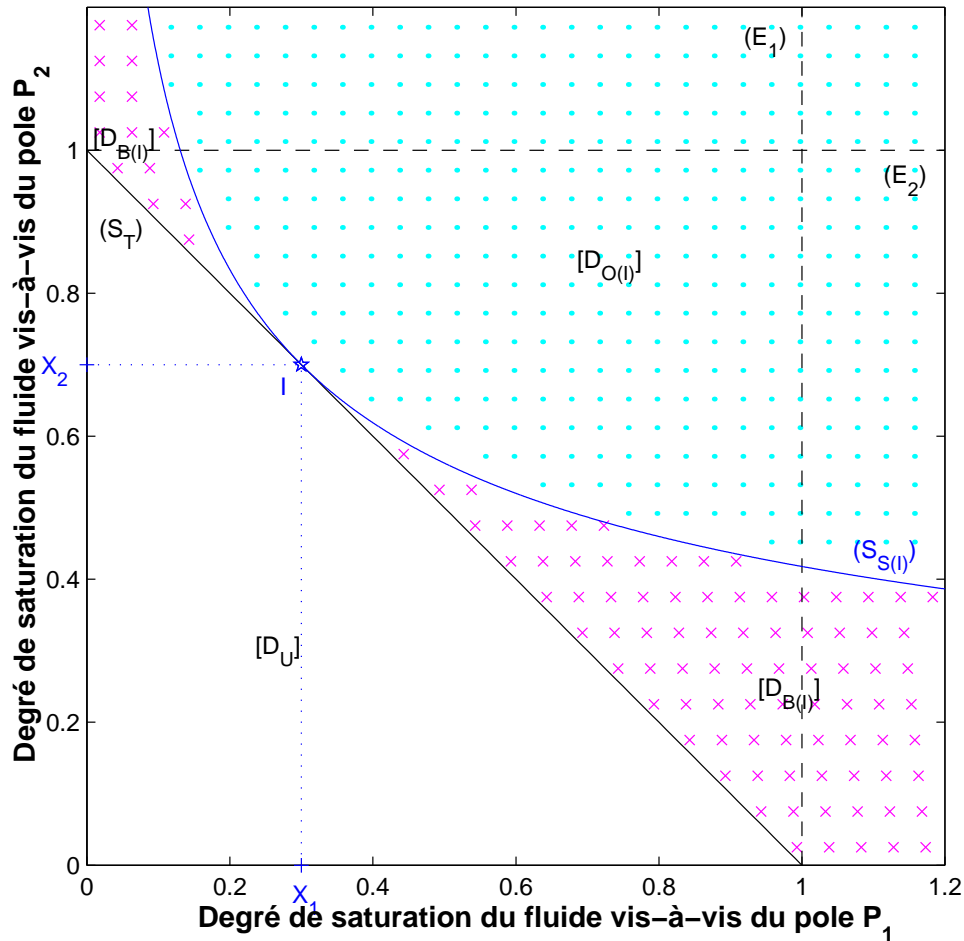


FIG. 2.8: Diagramme  $\Omega_2 = f(\Omega_1)$  pour une solution solide binaire idéale ( $P_1, P_2$ ) — Le point I représente la solution solide initiale, de composition ( $X_1 = 0,3$ ,  $X_2 = 0,7$ ) donnée. ( $E_1$ ) est la droite de saturation du fluide vis-à-vis du pôle  $P_1$ , ( $E_2$ ) est la droite de saturation du fluide vis-à-vis du pôle  $P_2$ , ( $S_T$ ) est la droite de saturation totale du fluide vis-à-vis de la solution solide la moins soluble ( $\Omega_{T_s} = 1$ ), ( $S_{S(I)}$ ) est la courbe de saturation stœchiométrique du fluide vis-à-vis de la solution solide I ( $\Omega_{S_s(X_i)} = 1$ ).

c'est-à-dire que les degrés de saturation de la solution aqueuse par rapport aux pôles sont égaux à leur fraction molaire dans la solution solide I.

Dans un diagramme  $\Omega_2 = f(\Omega_1)$ , le point qui représente la solution solide initiale, de composition  $(\overline{X_1}, \overline{X_2})$ , coïncide donc avec celui qui représente le fluide à l'équilibre avec cette solution solide (point I figure 2.8).

La saturation totale entre le fluide et la solution solide la moins soluble ( $\Omega_{T_s} = 1$ ) se traduit par la relation (*cf* équation (2.22) page 49) :

$$\Omega_2 = 1 - \Omega_1,$$

qui est représentée par la droite ( $S_T$ ).



La condition de saturation stœchiométrique de la solution aqueuse avec la solution solide initiale I, de composition  $(\overline{X}_1, \overline{X}_2)$  donnée ( $\Omega_{s(\overline{X}_i)} = 1$ ), correspond à la relation :

$$\Omega_2 = \overline{X}_2 \left( \frac{\Omega_1}{\overline{X}_1} \right)^{-\overline{X}_1/\overline{X}_2},$$

décrite par la courbe  $(S_{S(I)})$ .

On vérifie aisément que la tangente à la courbe de saturation stœchiométrique  $(S_{S(I)})$  par rapport à la solution solide initiale I au point d'équilibre global ( $\Omega_1 = \overline{X}_1, \Omega_2 = \overline{X}_2$ ) est la droite de saturation totale  $(S_T)$  du fluide vis-à-vis de la solution solide la moins soluble.

### 2.3.2.2 Déséquilibre entre le fluide et la solution solide

Lorsque la condition de sursaturation totale

$$\Omega_2 > 1 - \Omega_1 \quad (2.54)$$

est vérifiée, le fluide est figuré au dessus de la droite  $(S_T)$  (domaine  $[D_{B(I)}] \cup [D_{O(I)}]$  figure 2.8 page précédente).

Les fluides sursaturés de façon stœchiométrique vis-à-vis de la solution solide initiale I sont situés au-dessus de la courbe  $(S_{S(I)})$  dans le domaine  $[D_{O(I)}]$  (figure 2.8 page précédente).

Les solutions aqueuses sous-saturées vis-à-vis de la solution solide la moins soluble sont figurées sous la droite  $(S_T)$  dans le domaine  $[D_U]$ .

Celles sous-saturés par rapport à la solution solide initiale I et sursaturées par rapport à la solution solide la moins soluble sont représentées dans le domaine  $[D_{B(I)}]$ .

Tout fluide représenté par un point différent de I situé sur la courbe  $(S_{S(I)})$  est donc saturé stœchiométriquement vis-à-vis de la solution solide existante I et sursaturé totalement vis-à-vis de la solution solide la moins soluble.

### 2.3.2.3 Sursaturation totale du fluide vis-à-vis de la solution solide la moins soluble

Considérons désormais une solution aqueuse sursaturée vis-à-vis de la solution solide la moins soluble.

Dans le cas où ce fluide est sous-saturé par rapport aux pôles  $P_1$  et  $P_2$  (point F figure 2.9 page suivante), il se trouve dans le domaine<sup>26</sup>  $[\Omega_1 < 1, \Omega_2 < 1] \cap [D_U]^C$ .

Il existe alors deux courbes de saturation stœchiométrique  $(S_{S(U)})$  et  $(S_{S(V)})$  passant par le point F, de coordonnées  $(\Omega_1^F, \Omega_2^F)$ . Elles admettent comme tangente la droite de saturation totale  $(S_T)$  aux points U et V respectivement. Ces points correspondent respectivement

<sup>26</sup>La notation  $[D]^C$  désigne le domaine complémentaire de  $[D]$ .

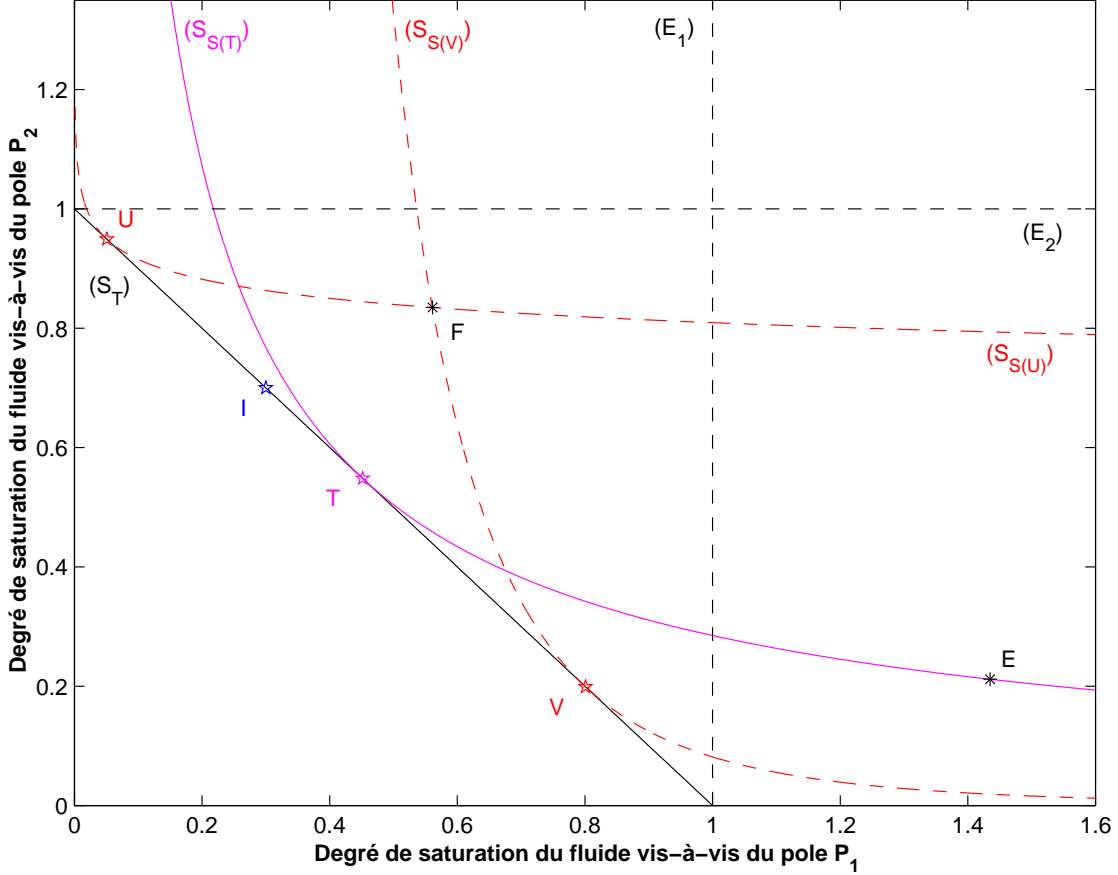


FIG. 2.9: Diagramme  $\Omega_2 = f(\Omega_1)$  pour une solution solide binaire idéale ( $P_1, P_2$ ) —  $T=60^\circ \text{C}$ . I = fluide à l'équilibre avec une solution solide initiale I de composition ( $X_1 = 0,3, X_2 = 0,7$ ), E = fluide sursaturé vis-à-vis du pôle  $P_1$  et sous-saturé vis-à-vis du pôle  $P_2$  ( $\Omega_1^E = 1,435, \Omega_2^E = 0,2116$ ), F = fluide sursaturé vis-à-vis de la solution solide la moins soluble et sous-saturé vis-à-vis des pôles  $P_1$  et  $P_2$  ( $\Omega_1^F = 0,5611, \Omega_2^F = 0,8348$ ), T = fluide à l'équilibre avec une solution solide T de composition ( $X_1^T = 0,4517, X_2^T = 0,5483$ ) fixée vis-à-vis de laquelle le fluide E est saturé, U = fluide à l'équilibre avec une solution solide U de composition ( $X_1^U = 0,0508, X_2^U = 0,9492$ ) fixée vis-à-vis de laquelle le fluide F est saturé, V = fluide à l'équilibre avec une solution solide V de composition ( $X_1^V = 0,8011, X_2^V = 0,1989$ ) fixée vis-à-vis de laquelle le fluide F est saturé.  $(S_T)$  = courbe de saturation totale ( $\Omega_{T_s} = 1$ ),  $(S_{S(I)})$  = courbe de saturation stœchiométrique du fluide par rapport à de la solution solide I ( $\Omega_{S_s(X_i)} = 1$ ),  $(S_{S(T)})$  = courbe de saturation stœchiométrique du fluide par rapport à de la solution solide T,  $(S_{S(U)})$  = courbe de saturation stœchiométrique du fluide par rapport à la solution solide U,  $(S_{S(V)})$  = courbe de saturation stœchiométrique du fluide par rapport à la solution solide V.

à l'état d'équilibre entre des solutions solides de compositions  $(X_1^U, X_2^U)$  et  $(X_1^V, X_2^V)$ <sup>27</sup> et des fluides dont les coordonnées respectives sont :

$$\begin{cases} \Omega_1^U = X_1^U, \\ \Omega_2^U = X_2^U, \end{cases} \quad \begin{cases} \Omega_1^V = X_1^V, \\ \Omega_2^V = X_2^V. \end{cases}$$

Le fluide F est alors sursaturé stœchiométriquement par rapport à toutes les solutions

<sup>27</sup>Les compositions  $(x, 1-x)$  des solutions solides U et V peuvent être déterminées en cherchant les

solides de compositions  $(X_1, 1 - X_1)$  fixées telles que :

$$X_1^U < X_1 < X_1^V.$$

Dans le cas où ce fluide est sursaturé de façon stœchiométrique par rapport au pôle  $P_1$  et sous-saturé vis-à-vis du pôle  $P_2$ , il se trouve dans l'espace  $[\Omega_1 > 1, \Omega_2 < 1]$  (point E figure 2.9 page précédente).

Il existe alors une seule courbe ( $S_{S(T)}$ ) de saturation stœchiométrique par rapport à une solution solide T, de composition  $(X_1^T, X_2^T)$ , passant par E.

La solution aqueuse représentée par le point E est alors sursaturée vis-à-vis de toutes les solutions solides de compositions  $(X_1, 1 - X_1)$  fixées qui vérifient :

$$X_1 > X_1^T.$$

Remarquons qu'un fluide représenté dans le domaine  $[\Omega_1 > 1, \Omega_2 > 1]$  est obligatoirement sursaturé stœchiométriquement vis-à-vis de toutes les solutions solides de type  $M_s$ , quelle que soit leur composition. En effet, les droites de saturation stœchiométrique passent toutes sous le point de coordonnées  $(\Omega_1 = 1, \Omega_2 = 1)$ .

D'après le modèle cinétique choisi dans ce mémoire, la solution solide qui précipite dans un fluide quelconque sursaturé totalement<sup>28</sup> (comme celui symbolisé par le point A sur la figure 2.10 page suivante) est la solution solide la moins soluble P, dont les fractions molaires des pôles sont définies en fonction du degré de saturation totale (*cf* équation (2.28) page 56) :

$$\begin{cases} X_1^P = \widetilde{X}_1^A = \frac{\Omega_1^A}{\Omega_{T_s}^A} = \frac{\Omega_1^A}{\Omega_1^A + \Omega_2^A}, \\ X_2^P = \widetilde{X}_2^A = \frac{\Omega_2^A}{\Omega_{T_s}^A} = \frac{\Omega_2^A}{\Omega_1^A + \Omega_2^A}. \end{cases}$$

---

zéros de la fonction

$$s(x) = \frac{1-x}{\Omega_2^F} \left( \frac{x}{\Omega_1^F} \right)^{x/(1-x)} - 1$$

par exemple.

<sup>28</sup>Lorsque la solution solide est absente initialement du réservoir, la condition de précipitation ne se limite pas à celle de sursaturation totale (2.54). Il faut que :

$$\Omega_{T_s} = \Omega_1 + \Omega_2 > \Gamma_s(\Omega_1, \Omega_2),$$

avec  $\Gamma_s$  le seuil de sursaturation critique de la solution solide, qui permet de simuler la période de germination qui précède celle où la solution solide peut précipiter.

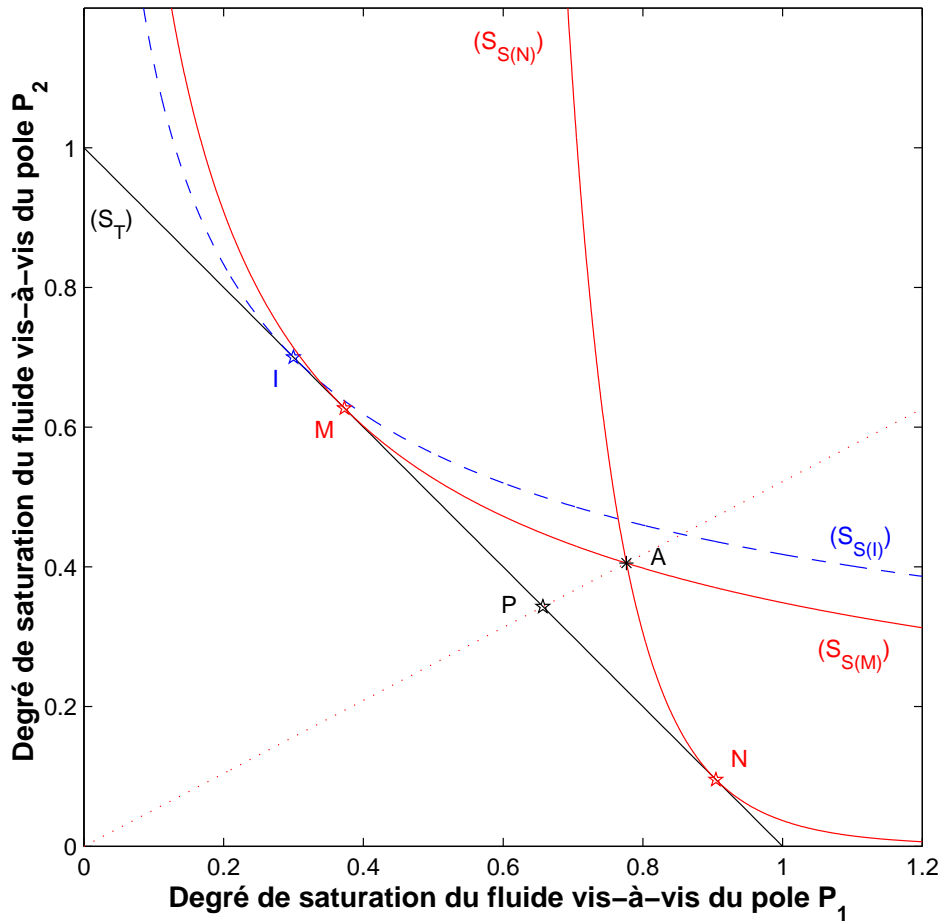


FIG. 2.10: Diagramme  $\Omega_2 = f(\Omega_1)$  pour une solution solide binaire idéale ( $P_1, P_2$ ) — I = fluide à l'équilibre avec une solution solide initiale I de composition ( $X_1 = 0,3$ ,  $X_2 = 0,7$ ), A = fluide sursaturé vis-à-vis de la solution solide la moins soluble ( $\Omega_1^A = 0,7766$ ,  $\Omega_2^A = 0,4054$ ), M = fluide à l'équilibre avec une solution solide M de composition ( $X_1^M = 0,373$ ,  $X_2^M = 0,627$ ) fixée vis-à-vis de laquelle le fluide A est saturé, N = fluide à l'équilibre avec une solution solide N de composition ( $X_1^N = 0,9046$ ,  $X_2^N = 0,0954$ ) fixée vis-à-vis de laquelle le fluide A est saturé, P = fluide virtuel à l'équilibre avec la solution solide P, de composition ( $X_1^P = 0,657$ ,  $X_2^P = 0,343$ ), la moins soluble dans la solution aqueuse A. ( $S_T$ ) = courbe de saturation totale ( $\Omega_{T_s} = 1$ ), ( $S_{S(I)}$ ) = courbe de saturation stœchiométrique du fluide vis-à-vis de la solution solide I ( $\Omega_{S_s(X_L)} = 1$ ).

Le point P d'équilibre entre le fluide et la solution solide P a pour coordonnées :

$$\begin{cases} \Omega_1^P = \widetilde{X}_1^P = \frac{\Omega_1^A}{\Omega_{T_s}^A}, \\ \Omega_2^P = \widetilde{X}_2^P = \frac{\Omega_2^A}{\Omega_{T_s}^A}. \end{cases}$$

Par conséquent, les points A et P ont le même rapport entre les degrés de saturation des

pôles :

$$\frac{\Omega_2^P}{\Omega_1^P} = \frac{\Omega_2^A}{\Omega_1^A}.$$

La composition de la solution solide qui précipite initialement dans un fluide A quelconque peut donc être déterminée sur le graphique 2.10 page précédente en lisant les coordonnées du point d'intersection P entre la droite (OA)<sup>29</sup> et la droite de saturation totale (S<sub>T</sub>).

Notons que toutes les solutions aqueuses figurées sur la droite (OA) au-dessus de la droite de saturation totale (S<sub>T</sub>) ont tendance à précipiter initialement la même solution solide P, de composition (X<sub>1</sub><sup>P</sup>, X<sub>2</sub><sup>P</sup>).

### 2.3.2.4 Homogénéisation

La condition de sous-saturation stœchiométrique du fluide vis-à-vis de la solution solide initiale de composition ( $\overline{X}_1, \overline{X}_2$ ), c'est-à-dire  $\Omega_{S_s(x_i)} < 1$ , correspond à la zone située en dessous de la courbe (S<sub>S(I)</sub>) (domaine [D<sub>B(I)</sub>] ∪ [D<sub>U</sub>] figure 2.8 page 77).

Dans un fluide totalement sous-saturé par rapport à la solution solide la moins soluble, la solution solide initiale (point I sur la figure 2.10 page précédente) se dissout en gardant la même composition ( $\overline{X}_1, \overline{X}_2$ ), d'après notre modèle. La solution aqueuse, symbolisée dans le domaine [D<sub>U</sub>], tend alors à rejoindre l'état de saturation stœchiométrique figuré par la courbe (S<sub>S(I)</sub>). Pour ce faire, il passe au-dessus de la droite (S<sub>T</sub>) de saturation totale. La solution solide la moins soluble précipite donc simultanément.

L'évolution du système est alors le résultat de la compétition entre la dissolution de la phase existante et la précipitation de la phase la moins soluble. Ces deux minéraux sont homogénéisés pour constituer une nouvelle solution solide (*cf* § 2.2.3 page 63).

---

<sup>29</sup>Le point O correspond à l'origine, ses coordonnées sont (0,0). Quel que soit le point A, de coordonnées (A<sub>1</sub>,A<sub>2</sub>), tous les points situés sur la droite (OA), donnée par la relation

$$\Omega_2 = \frac{A_2}{A_1} \Omega_1,$$

gardent les mêmes proportions entre  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$ .

# Chapitre 3

## Transport réactif et solutions solides : le logiciel ARCHIMEDE SOLSOL

Le logiciel de transport réactif ARCHIMEDE SOLSOL, dérivé du programme Archimède (Cassou [1998]), modélise l'évolution d'un milieu poreux, constitué de minéraux à composition fixe et de solutions solides idéales, traversé par une solution aqueuse.

Le programme résout tout d'abord le problème de la spéciation de la solution aqueuse initiale et détermine les molalités des espèces aqueuses grâce notamment aux lois d'action de masse des réactions de spéciation et aux équations de bilan de masse des éléments.

Il calcule ensuite les fractions volumiques des minéraux et les molalités des espèces aqueuses à chaque pas de temps, après avoir discrétisé le système dynamique composé des lois de conservation de la masse des minéraux à composition fixe et des solutions solides, de celles des éléments et des lois d'action de masse des réactions de spéciation.

Comme dans Archimède, ces deux systèmes non linéaires, une fois discrétisés de manière implicite (*cf* pages 32–33), sont résolus par la méthode de Newton-Raphson (*cf* pages 35–39).

### 3.1 Spéciation initiale

De la même manière que dans le cas des minéraux à composition fixe, le modèle considère que les solutions solides sont *a priori* en déséquilibre avec le fluide. Les conditions d'équilibre thermodynamique entre la solution aqueuse et les solutions solides ne sont donc pas imposées.

Etant donné que l'équation d'électroneutralité (1.11), la définition du pH (1.13), les relations de bilan de masse des éléments (1.10) et les lois d'action de masse des réactions de spéciation (1.4) ne font pas intervenir les paramètres propres aux minéraux, le système de

spéciation (1.15) (page 14) demeure inchangé. En reprenant le changement de variables logarithmique, le système de spéciation s'écrit<sup>1</sup> :

$$\begin{aligned}
 & \log m_{H_2O} - \log a_{55} = 0, \\
 & \log \gamma_{H^+} + \log m_{H^+} + \text{pH} = 0, \\
 & -c_l + \sum_{i=1}^{N_f} \alpha_{li} m_i = 0, \quad 3 \leq l \leq N_e, \quad l \neq i_{\text{anion}}, \\
 & \sum_{i=1}^{N_f} z_i m_i = 0, \\
 & \nu_{j H_2O} \log a_{H_2O} + \sum_{k=2}^{N_e} \nu_{jk} (\log \gamma_k + \log m_k) - (\log \gamma_j + \log m_j) - \log K_j = 0, \\
 & \hspace{20em} N_e + 1 \leq j \leq N_f.
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

## 3.2 Cinétique des réactions et transport des solutés

### 3.2.1 Cinétique de transformation des solutions solides

#### a) Evolution de la composition rocheuse

Soit  $M_s$  la masse molaire de la solution solide (exprimée en kg/mol) et  $n_s$  son nombre de moles. L'évolution de la masse  $M_s$  de la solution solide vérifie la *loi de conservation de la masse* suivante :

$$\frac{\partial M_s}{\partial t} = \frac{\partial (M_s n_s)}{\partial t},$$

qui s'écrit encore en fonction du volume  $V_s$  de la solution solide :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{V_s}{V_s} \right) = \frac{\partial n_s}{\partial t}, \tag{3.2}$$

où  $V_s$  est le volume molaire de la solution solide (exprimé en m<sup>3</sup>/mol) et  $\frac{\partial n_s}{\partial t}$  correspond à la vitesse de réaction de la solution solide (mol/an).

Comme le terme volumique de mélange d'une solution solide idéale est nul (Chatterjee [1991]), son volume molaire peut s'exprimer sous la forme :

$$V_s = \sum_{\iota=1}^{N_{ps}} X_{\iota} V_{\iota}, \tag{3.3}$$

<sup>1</sup>Rappelons que l'indice 1 des molalités des espèces aqueuses correspond à l'eau pure H<sub>2</sub>O.

où  $X_l$  et  $V_l$  sont respectivement la fraction molaire et le volume molaire du pôle  $P_l$  de la solution solide  $M_s$ .

Afin de simplifier le problème, on néglige les variations du volume molaire de la solution solide. Les conséquences de cette hypothèse restent toutefois limitées du fait de la discrétisation temporelle (*cf* page 32) : le volume molaire n'est supposé constant que sur un pas de temps, et il est recalculé en fonction des fractions molaires des pôles grâce à la relation (3.3) à la fin de chaque pas de temps.

La loi de conservation de la masse de la solution solide prend alors une forme semblable à celle des minéraux à composition fixe :

$$\frac{\partial V_s}{\partial t} = V_s \frac{\partial n_s}{\partial t}. \quad (3.4)$$

En outre, on suppose qu'une solution solide occupe un volume identique qu'elle soit solide ou dissoute, comme dans Archimède pour les minéraux à composition fixe. Dans ce cas, le volume total du système  $V_{\text{tot}}$  reste constant au cours du temps. Le volume de la solution solide varie alors avec sa fraction volumique  $\phi_s$  :

$$\frac{\partial V_s}{\partial t} = V_{\text{tot}} \frac{\partial \phi_s}{\partial t}.$$

La relation (3.4) s'écrit alors en fonction de la porosité  $\Phi$  et du volume de fluide  $V_{\text{fluid}}$  :

$$\frac{\partial \phi_s}{\partial t} = \Phi V_s \frac{1}{V_{\text{fluid}}} \frac{\partial n_s}{\partial t}.$$

Dans une roche constituée de  $N_m$  minéraux à composition fixe et de  $N_s$  solutions solides, la porosité s'exprime en fonction des fractions volumiques des solides sous la forme :

$$\Phi = 1 - \sum_{m=1}^{N_m} \phi_m - \sum_{s=1}^{N_s} \phi_s. \quad (3.5)$$

En posant :

$$\vartheta_s = \frac{10^{-3}}{V_{\text{fluid}}} \frac{\partial n_s}{\partial t}, \quad (3.6)$$

on définit la *vitesse de réaction de la solution solide* rapportée au volume de fluide, exprimée en moles/l(solution)/an.

Par conséquent, l'évolution de la fraction volumique de la solution solide idéale est régie par la loi de conservation de la masse suivante :

$$\frac{\partial \phi_s}{\partial t} = 10^3 \Phi V_s \vartheta_s \quad (3.7)$$

où le volume molaire  $V_s$  et la vitesse de réaction  $\vartheta_s$  de la solution solide dépendent de sa composition.



### b) Degré de saturation totale et degré de saturation stœchiométrique d'une solution solide idéale

La vitesse de réaction de la solution solide dépend de son degré de saturation totale et de son degré de saturation stœchiométrique.

Le degré de saturation totale d'une solution solide idéale, indépendant de sa composition, est défini par la relation (2.22) (*cf* page 49) en fonction des degrés de saturation de ses pôles :

$$\begin{aligned}\Omega_{T_s} &= \sum_{\iota=1}^{N_{ps}} \Omega_{\iota}, \\ &= \sum_{\iota=1}^{N_{ps}} \frac{Q_{\iota}}{K_{\iota}},\end{aligned}\tag{3.8}$$

où les produits d'activité ionique des pôles sont donnés par la relation :

$$Q_{\iota} = a_{H_2O}^{v_{\iota,H_2O}} \prod_{k=2}^{N_e} (\gamma_k m_k)^{v_{\iota,k}}.$$

Le degré de saturation stœchiométrique de la solution solide idéale de composition  $(X_{\iota})$  dépend des fractions molaires des pôles (*cf* équation (2.20) page 48) :

$$\begin{aligned}\Omega_{S_s(X_{\iota})} &= \prod_{\iota=1}^{N_{ps}} \left( \frac{\Omega_{\iota}}{X_{\iota}} \right)^{X_{\iota}}, \\ &= \prod_{\iota=1}^{N_{ps}} \left( \frac{Q_{\iota}}{K_{\iota} X_{\iota}} \right)^{X_{\iota}}.\end{aligned}\tag{3.9}$$

### c) Précipitation, dissolution, homogénéisation

On a vu au chapitre précédent qu'une solution solide peut être amenée à précipiter avec une certaine composition en même temps qu'elle se dissout de manière stœchiométrique. Lorsque des germes de solution solide sont déjà présents dans le système et que le degré de saturation totale de la solution solide est supérieur à 1, ou lorsque celle-ci n'existe pas encore dans le système et que le degré de saturation totale est supérieur à son seuil de sursaturation totale (*cf* page 58)

$$\Gamma_{T_s(\widetilde{X}_{\iota})} = \sum_{\iota=1}^{N_{ps}} \widetilde{X}_{\iota} \Gamma_{\iota},\tag{3.10}$$

la phase solide la moins soluble (*cf* pages 53–56) précipite avec une composition :

$$\widetilde{X}_{\iota} = \frac{\Omega_{\iota}}{\Omega_{T_s}}\tag{3.11}$$

et avec une vitesse<sup>2</sup> (*cf* page 61) :

$$\vartheta_{ps} = k_{ps} s_s^r \left( \Omega_{S_s(\widetilde{X}_l)}^{\alpha_s} - 1 \right)^{\beta_s}, \quad (3.12)$$

où la constante cinétique de précipitation<sup>3</sup> de la solution solide idéale dépend de sa composition selon la relation (2.35) :

$$k_{ps} = \prod_{l=1}^{N_{ps}} \left( \widetilde{X}_l k_{pl} \right)^{\widetilde{X}_l}. \quad (3.13)$$

Lorsque le degré de saturation stœchiométrique de la solution solide existante, de composition  $(\overline{X}_l)$  fixée, est inférieur à 1, celle-ci se dissout avec une vitesse (*cf* page 62) :

$$\vartheta_{ds} = -\kappa_{ds}^I f_s(\text{pH}) s_s^r \left( 1 - \Omega_{S_s(\overline{X}_l)} \right). \quad (3.14)$$

La vitesse de réaction de la solution solide est alors la somme de la vitesse de dissolution du minéral de composition  $(\overline{X}_l)$  fixée et de la vitesse de précipitation du solide de composition  $(\widetilde{X}_l)$  :

$$\vartheta_s = \vartheta_{ds} + \vartheta_{ps}. \quad (3.15)$$

La composition  $(\widehat{X}_l)$  de la solution solide homogénéisée dépend des compositions du solide qui précipite et de celui qui se dissout (*cf* page 64) :

$$\widehat{X}_l = \frac{X_l^0 n_s^0 + \widetilde{X}_l \Delta \widetilde{n}_s - X_l^0 \Delta \overline{n}_s}{n_s^0 + \Delta \widetilde{n}_s - \Delta \overline{n}_s}. \quad (3.16)$$

---

<sup>2</sup>Nous avons vu (équation (2.29) page 56) que le degré de saturation stœchiométrique de la solution solide idéale la moins soluble est égal au degré de saturation totale.

<sup>3</sup>Archimède SolSol laisse la possibilité à l'utilisateur de déterminer le seuil de sursaturation  $\Gamma_s$  et la constante cinétique de précipitation  $k_{ps}$  de la solution solide idéale autrement que sous les formes (3.10) et (3.13) respectivement. Chacune d'elle peut être :

- soit constante,
- soit calculée comme une moyenne arithmétique des paramètres spécifiques aux pôles de la solution solide. Elle est alors indépendante de la composition  $(\overline{X}_l)$ .
- soit déterminée comme le seuil de sursaturation totale (3.10), en fonction des fractions molaires des pôles,
- soit exprimée de manière similaire au seuil de sursaturation stœchiométrique (*cf* page 58), en fonction de la composition de la solution solide,
- soit écrite de façon analogue à la constante cinétique de précipitation (3.13).

### d) Texture

L'homogénéisation des deux minéraux qui correspondent chacun à une formule différente de la solution solide implique que la diffusion des ions de la phase solide qui précipite est instantanée au sein du solide. Celui-ci est considéré de manière globale. La solution solide homogénéisée est alors représentée globalement de la même manière qu'un minéral à composition fixe.

Le modèle de texture des sphères flottantes (*cf* pages 23–25) est donc appliqué aussi bien aux solutions solides qu'aux minéraux à composition fixe.

Dans le cas où le rayon des sphères  $r_s$  est supposé constant, la surface réactive de la solution solide, exprimée en  $\text{m}^2/\text{l}(\text{solution})$ , est :

$$s_s^r = \frac{3 \cdot 10^{-3} c_s^r \phi_s}{r_s \Phi}. \quad (3.17)$$

Dans le cas où la densité de sphères  $d_s$  est fixée, la surface réactive s'écrit alors :

$$s_s^r = 4 \pi c_s^r d_s \left( \frac{3 \cdot 10^{-3} \phi_s}{4 \pi d_s \Phi} \right)^{2/3}. \quad (3.18)$$

### 3.2.2 Conservation de la masse totale du système

Dans un milieu poreux, qui contient des minéraux à composition fixe et des solutions solides, et dont le volume total ne varie pas, la *loi de conservation de la masse totale du système* s'écrit (*cf* page 26) :

$$\frac{d}{dt}(\rho_{fluid} \Phi) + \sum_m \rho_m \frac{d\phi_m}{dt} + \sum_s \frac{d}{dt}(\rho_s \phi_s) = 0.$$

En faisant les approximations suivantes<sup>4</sup> :

- la masse volumique d'une solution solide est constante,
- le volume molaire d'une solution solide est constant,
- un minéral occupe un volume identique qu'il soit solide ou dissous,
- la masse volumique du fluide est constante,

cette équation revient à exprimer l'uniformité de la vitesse de Darcy :

$$\nabla u = 0. \quad (3.19)$$

Rappelons, en outre, que la vitesse de Darcy est supposée constante dans le temps (*cf* page 26).

---

<sup>4</sup>Ces conditions sont limitées du fait de la discrétisation temporelle, qui conduit à faire ces approximations sur un seul pas de temps.

### 3.2.3 Conservation de la masse des éléments

Dans un système constitué de minéraux à composition fixe et de solutions solides, étant donné que la masse volumique du fluide  $\rho_{fluid}$  est approchée par celle de l'eau et que la vitesse de Darcy est uniforme, la *loi de conservation de la masse* (1.49) d'un élément  $E_l$  en solution (*cf* page 28) devient :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Phi w_{H_2O} c_l) + u \cdot \nabla(w_{H_2O} c_l) = \Phi R_l, \quad (3.20)$$

où le *taux de production*  $R_l$  de l'élément par les réactions hétérogènes dépend des vitesses de réaction des minéraux à composition fixe et des solutions solides :

$$R_l = - \sum_{m=1}^{N_m} \beta_{lm} \vartheta_m - \sum_{s=1}^{N_s} \beta_{ls} \vartheta_s. \quad (3.21)$$

### 3.2.4 Système dynamique

Le système dynamique qui décrit l'évolution de la solution aqueuse au contact des minéraux à composition fixe et des solutions solides est constitué des lois de conservation de la masse des minéraux (1.20), celles des solutions solides (3.7) et celles des éléments (3.20), ainsi que de la relation donnant la valeur de la molalité de l'eau (1.12), de l'équation d'électroneutralité (1.11) et des lois d'action de masse des réactions de spéciation (1.4) :

$$\frac{\partial \phi_m}{\partial t} = 10^3 \mathbf{V}_m \Phi \vartheta_m, \quad 1 \leq m \leq N_m,$$

$$\frac{\partial \phi_s}{\partial t} = 10^3 \mathbf{V}_s \Phi \vartheta_s, \quad 1 \leq s \leq N_s,$$

$$\log m_{H_2O} - \log a_{55} = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Phi w_{H_2O} c_l) + u \cdot \nabla(w_{H_2O} c_l) = -\Phi \left( \sum_{m=1}^{N_m} \beta_{lm} \vartheta_m + \sum_{s=1}^{N_s} \beta_{ls} \vartheta_s \right), \quad (3.22)$$

$$3 \leq l \leq N_e,$$

$$\sum_{i=1}^{N_f} z_i m_i = 0,$$

$$\nu_{j H_2O} \log a_{H_2O} + \sum_{k=2}^{N_e} \nu_{jk} (\log \gamma_k + \log m_k) - (\log \gamma_j + \log m_j) - \log K_j = 0,$$

$$N_e + 1 \leq j \leq N_f.$$

Les inconnues du système sont les logarithmes décimaux des fractions volumiques des minéraux  $(\log \phi_m)_{1 \leq m \leq N_m}$  et des solutions solides  $(\log \phi_s)_{1 \leq s \leq N_s}$ , et les logarithmes décimaux des molalités des espèces aqueuses  $\log m_{H_2O}$ ,  $(\log m_k)_{2 \leq k \leq N_e}$  et  $(\log m_j)_{N_e+1 \leq j \leq N_f}$ . Comme le nombre d'équations est égal au nombre de variables  $(N_m + N_s + N_f)$ , il est possible que le système admette une seule solution.

### a) Conditions initiales et conditions aux limites

Le milieu poreux simulé par Archimède SolSol est représenté par un *volume élémentaire de référence* (V.E.R) de longueur  $\Delta x$ , de la même manière que dans Archimède (*cf* page 30).

Une fois le système de spéciation initiale résolu, les molalités des espèces aqueuses sont déterminées. Les *conditions initiales* du système dynamique sont donc les suivantes :

$$\begin{cases} m_i(\Delta x, t^0) = m_i^{(0)}, & 1 \leq i \leq N_f, \\ \phi_m(\Delta x, t^0) = \phi_m^{(0)}, & 1 \leq m \leq N_m, \\ \phi_s(\Delta x, t^0) = \phi_s^{(0)}, & 1 \leq s \leq N_s. \end{cases} \quad (3.23)$$

On connaît aussi, à l'instant initial, les surfaces réactives des minéraux  $s_m^r(0)$  et  $s_s^r(0)$ , et les coefficients de réactivité  $c_m^r$  et  $c_s^r$ .

Dans le cas où certaines solutions solides sont présentes initialement, l'utilisateur doit spécifier, outre leur fraction volumique  $\phi_s^0$ , leur composition, c'est-à-dire les fractions molaires de chacun des pôles  $(X_l^0)_{l=1, N_{p_s}}$ .

Cela permet de calculer les volumes molaires des solutions solides initiales

$$\mathbf{v}_s^{(0)} = \sum_{l=1}^{N_{p_s}} X_l^{(0)} \mathbf{v}_l, \quad 1 \leq s \leq N_s,$$

et leur quantité initiale par litre de fluide (*cf* page 65) :

$$\mathbf{n}_s^{(0)} = 10^{-3} \frac{\phi_s^{(0)}}{\Phi^{(0)}} \frac{1}{\mathbf{v}_s^{(0)}}, \quad 1 \leq s \leq N_s.$$

Les *conditions aux limites* sont connues à l'entrée du V.E.R. :

$$\begin{cases} c_l(0, t) = c_l^{inj}, & 1 \leq l \leq N_e, \\ w_{H_2O}(0, t) = w_{H_2O}^{inj}. \end{cases} \quad (3.24)$$

Rappelons en outre que la vitesse de Darcy est constante et uniforme.

## b) Système dynamique discrétisé

La discrétisation temporelle (*cf* page 33) de la loi de conservation de la masse d'une solution solide (3.7) donne :

$$\frac{\phi_s^{n+1} - \phi_s^n}{\Delta t^{n+1}} = 10^3 \mathbf{v}_s^{n+1} \Phi^{n+1} \vartheta_s^{n+1}.$$

Etant donné que le volume molaire d'une solution solide dépend de sa composition *via* l'équation (3.3), celui-ci est variable au cours du temps. Par souci de simplification, il est supposé constant au cours du pas de temps (*cf* page 84), et est réinitialisé à chaque nouveau pas de temps. Il est donc calculé de manière explicite au début de chaque pas de temps

$$\mathbf{v}_s^{n+1} = \sum_{\iota=1}^{N_{ps}} \widehat{X}_\iota^n \mathbf{v}_\iota$$

en fonction des fractions molaires de la solution solide homogénéisée (*cf* page 65), déterminées à la fin du pas de temps précédent

$$\widehat{X}_\iota^n = \frac{\widehat{X}_\iota^{n-1} \mathbf{n}_s^{n-1} \frac{\Phi^{n-1}}{\Phi^n} + \Delta t^n \widetilde{X}_\iota^n \vartheta_{ps}^n + \Delta t^n \overline{X}_\iota^n \vartheta_{ds}^n}{\mathbf{n}_s^{n-1} \frac{\Phi^{n-1}}{\Phi^n} + \Delta t^n \vartheta_s^n}, \quad \forall \iota \in [1, N_{ps}].$$

Remarquons que la composition de la solution solide susceptible de se dissoudre de façon congruente au cours d'un pas de temps est identique à celle de la solution solide homogénéisée à la fin du pas de temps précédent, puisque la phase minérale se dissout avec une composition fixe :  $\overline{X}_\iota^n = \widehat{X}_\iota^{n-1}$ .

Il faut toutefois noter que cette composition «fixe» dépend du temps. En effet, si la solution solide est totalement sursaturée, une autre composition ( $\widetilde{X}_\iota^n$ ) de la solution solide précipite simultanément, et ces deux compositions sont homogénéisées à la fin du pas de temps en une seule et nouvelle solution solide ( $\widehat{X}_\iota^n$ ). La composition de la solution solide susceptible de se dissoudre au temps  $t^{n+1}$  sera donc différente de celle au temps  $t^n$ .

En présence de solutions solides, le système dynamique discrétisé (1.58) d'Archimède (cf page 34) devient donc :

$$\begin{aligned}
\phi_m^n - \phi_m^{n-1} - 10^3 \Delta t^n \mathbf{v}_m \Phi^n \vartheta_m^n &= 0, \quad \forall m \in [1, N_m], \\
\phi_s^n - \phi_s^{n-1} - 10^3 \Delta t^n \mathbf{v}_s^n \Phi^n \vartheta_s^n &= 0, \quad \forall s \in [1, N_s], \\
\log m_{H_2O}^n + \log \left( \frac{1}{a_{55}} \right) &= 0, \\
c_l^n w_{H_2O}^n \left( \Phi^n + \frac{\Delta t^n}{\Delta x} u \right) - \Phi^{n-1} c_l^{n-1} w_{H_2O}^{n-1} - \frac{\Delta t^n}{\Delta x} u c_l^{inj} w_{H_2O}^{inj} - \Delta t^n \Phi^n R_l^n &= 0, \\
&\quad \forall l \in [3, N_e], \\
\sum_{i=1}^{N_f} z_i m_i^n &= 0, \\
\nu_{j,H_2O} \log a_{H_2O}^n + \sum_{k=2}^{N_e} \nu_{j,k} (\log \gamma_k^n + \log m_k^n) - \log \gamma_j^n - \log m_j^n - \log K_j &= 0, \\
&\quad \forall j \in [N_e + 1, N_f].
\end{aligned} \tag{3.25}$$

avec  $R_l^n$  le taux de production de l'élément par les réactions hétérogènes au temps  $t^n$  :

$$R_l^n = - \sum_{m=1}^{N_m} \beta_{lm} \vartheta_m^n - \sum_{s=1}^{N_s} \beta_{ls}^n \vartheta_s^n. \tag{3.26}$$

Les dépendances explicites des paramètres mis en jeu dans les diverses équations du système dynamique vis-à-vis des inconnues ( $m_i$ ,  $\phi_m$ ,  $\phi_s$ ) et vis-à-vis des fractions molaires des pôles des solutions solides sont mises en évidence dans le tableau 3.1 page suivante.

La vitesse de Darcy, les coefficients de réactivité des minéraux à composition fixe et des pôles des solutions solides, les constantes de vitesse de dissolution dans les domaines acide, neutre et basique  $k_{dm}^I$  et  $k_{ds}^I$ , les constantes de précipitation des minéraux à composition fixe et des pôles des solutions solides, les constantes d'équilibre des réactions de spéciation et des réactions hétérogènes entre le fluide et les minéraux à composition fixe ou entre le fluide et les pôles des solutions solides, et les coefficients stœchiométriques  $\alpha_{li}$ ,  $\beta_{lm}$ ,  $\beta_{ls}$ ,  $\nu_{jk}$ ,  $\nu_{mk}$ ,  $\nu_{lk}$  sont des constantes, fixées dans la base de données ou dans le fichier d'entrée.

	$m_{H_2O}$	$m_k (k \neq 1)$	$m_j$	$\phi_m$	$\phi_s$	$X_l$
$a_{H_2O}$		X	X			
$a_k$		X	X			
$c_l$	X	X	X			
$I$		X	X			
$k_{dm}$		( $H^+$ )	( $OH^-$ )			
$k_{ds}$		( $H^+$ )	( $OH^-$ )			
$k_{ps}$		X	X			
$K_s$						X
pH		X	X			
$Q_m$		X	X			
$Q_s$		X	X			X
$Q_l$		X	X			
$R_l$		X	X	X	X	
$s_m^r$				X	X	
$s_s^r$				X	X	
$\vartheta_{dm}$		X	X	X	X	
$\vartheta_{ds}$		X	X	X	X	
$\vartheta_{pm}$		X	X	X	X	
$\vartheta_{ps}$		X	X	X	X	
$V_s$						X
$w_{H_2O}$		X	X			
$\widetilde{X}_l$		X	X			
$\beta_{ls}$						X
$\gamma_k$		X	X			
$\Gamma_{s(\widetilde{X}_l)}$		X	X			
$\Gamma_{T_s(\widetilde{X}_l)}$		X	X			
$v_{si}$						X
$\Omega_m$		X	X			
$\Omega_l$		X	X			
$\Omega_{s(X_l)}$		X	X			X
$\Omega_{T_s}$		X	X			
$\phi(I)$		X	X			
$\Phi$				X	X	

TAB. 3.1: Dépendances des variables par rapport aux inconnues du système et aux fractions molaires des pôles des solutions solides, dans Archimède SolSol.



### 3.3 Organisation du programme informatique

La structure globale du modèle est mise en évidence dans l'organigramme du logiciel Archimède SolSol (figures 3.1–3.2 pages 96–97), qui décrit l'enchaînement des principaux modules.

Le programme lit d'abord les données initiales fournies par l'utilisateur (*cf* annexe E, page 151), et notamment la température, le pH, les concentrations des éléments dans la solution aqueuse, la vitesse de Darcy, les fractions volumiques des minéraux et éventuellement les compositions des solutions solides idéales présentes, puis il parcourt les fichiers de la base de données (*cf* annexe F, page 157), afin d'obtenir les paramètres thermodynamiques associés aux constituants du système, comme la charge de chaque espèce aqueuse, les paramètres de la loi de Debye-Hückel (*cf* page 10), ceux du coefficient osmotique, les logarithmes décimaux des constantes d'équilibre, les coefficients stœchiométriques des réactions de dissociation et les volumes molaires des minéraux à composition fixe et des pôles des solutions solides idéales.

Après avoir vérifié la cohérence des données, comme la continuité des constantes de vitesse de dissolution aux limites de pH (*cf* page 23) ou le fait que la somme des fractions molaires des pôles d'une solution solide existante est égale à 1 (*cf* page 44) par exemple, le code numérique calcule les constantes d'équilibre et les coefficients stœchiométriques des solutions solides existantes, dont la composition est connue.

Lors du calcul de la spéciation initiale, le programme effectue un changement de base des espèces aqueuses, identique à celui mis en place par Bildstein [1998] dans Newkin, et recalcule les paramètres thermodynamiques des espèces aqueuses subordonnées, des minéraux à composition fixe et des pôles des solutions solides. L'algorithme de Newton-Raphson (*cf* pages 35–39) résout alors le système. Dans le cas où il ne parvient pas à déterminer une solution approchée suffisamment rapidement, c'est-à-dire lorsque le nombre d'itérations devient trop grand ( $\text{iter} > \text{mxit}$ ), le programme s'arrête.

Une fois la spéciation de la solution aqueuse initiale déterminée, Archimède SolSol calcule la porosité initiale  $\Phi^0$ , les paramètres de texture initiaux des minéraux, l'état de saturation du fluide par rapport aux minéraux à composition fixe, l'état de saturation totale vis-à-vis des solutions solides et l'état de saturation stœchiométrique par rapport aux solutions solides déjà présentes dans le système.

Le système dynamique discrétisé sur un pas de temps  $\Delta t$  est alors résolu par l'algorithme de Newton-Raphson, jusqu'à ce que le temps  $t + \Delta t$  soit égal au temps de simulation demandé par l'utilisateur.

Si le nombre d'itérations de l'algorithme de Newton-Raphson ( $\text{iter} > \text{maxit}$ ) ou les valeurs des molalités des espèces aqueuses ( $m_i^{k+1} > \text{varmax}$ ) sont trop grands, le pas de temps

est divisé par 2, et si ce nouveau pas de temps est supérieur au pas de temps minimal<sup>5</sup> ( $\Delta t > dt_{min}$ ), le programme recherche une solution approchée au système dynamique discrétisé avec un pas de temps plus petit.

Si les critères de convergence sont satisfaits, Archimède SolSol vérifie notamment que les valeurs des molalités des espèces aqueuses ne varient pas trop entre les deux temps discrets<sup>6</sup>  $\left( \log \frac{m_i^{n+1}}{m_i^n} < dlogm, \forall i \in [1, N_f] \right)$  et que la valeur de la force ionique n'est pas trop grande<sup>7</sup> ( $I^{n+1} < maxfio$ ). Si ces conditions sont respectées, les nouvelles valeurs des inconnues sont validées.

Les compositions des solutions solides homogénéisées sont alors calculées, ainsi que leur volume molaire, leur constante d'équilibre et leur coefficients de dissociation.

Les minéraux dont les fractions volumiques sont faibles ( $\phi_m < min\_phim, \phi_s \leq min\_phim$ ) sont considérés comme absents du système par le logiciel. Lorsque les nouvelles valeurs des fractions volumiques sont inférieures, celles-ci doivent être réinitialisées à `min_phim`, et la porosité en est modifiée.

Tant que le temps simulé ( $t + \Delta t$ ) est inférieur au temps final défini par l'utilisateur, un nouveau pas de temps  $\Delta t$  est calculé, sur le même principe que dans Newkin (Bildstein [1998]), et le système dynamique discrétisé est à nouveau résolu, après avoir stocké les nouvelles variables.

---

<sup>5</sup>Dans Archimède, ce pas de temps minimal `dtmin` était une constante fixée dans le programme. Dans Archimède SolSol, c'est un paramètre donné par l'utilisateur dans le fichier d'entrée.

<sup>6</sup>Cette condition n'existait pas dans Archimède. Elle a été ajoutée pour répondre aux besoins des utilisateurs. La constante `dlogm` est renseignée dans le fichier d'entrée.

<sup>7</sup>Rappelons que la force ionique est calculée selon la loi de Debye-Hückel (cf page 10), qui n'est valable que pour des solutions diluées dont la force ionique est inférieure à 1. La valeur de la force ionique n'était pas vérifiée dans Archimède. La constante `maxfio`, donnée par l'utilisateur, doit être a priori égale à 1.

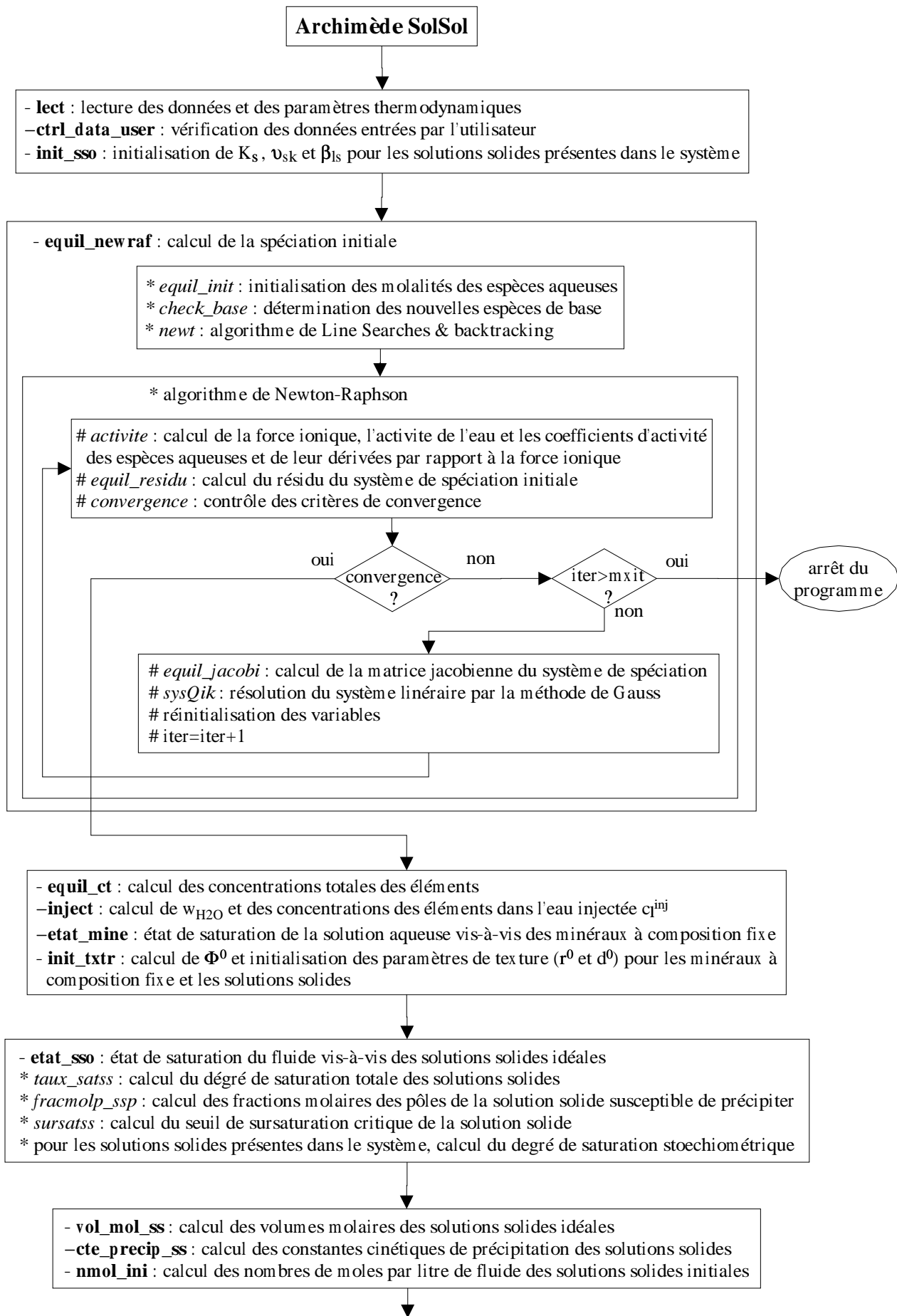


FIG. 3.1: Organigramme du programme Archimède SolSol (première partie)

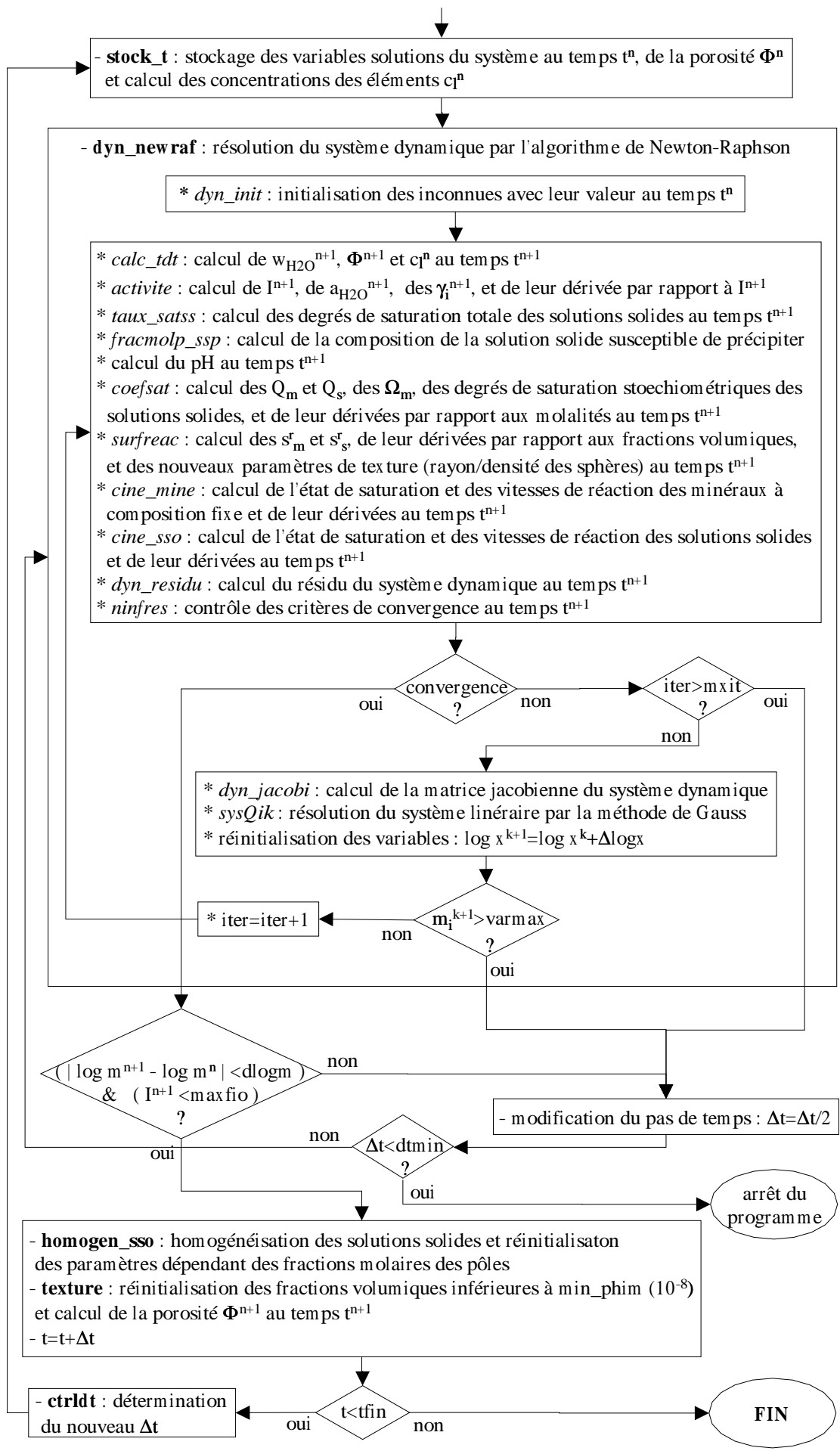


FIG. 3.2: Organigramme du programme Archimède SolSol (dernière partie)



# Chapitre 4

## Applications

### 4.1 Exemple simple en système ouvert

Nous allons montrer sur un exemple extrêmement simple quelle est la composition de la solution solide qui précipite, pour une composition de la solution aqueuse donnée.

Cet exemple concerne un système constitué d'une solution aqueuse qui traverse un réservoir initialement vide dans lequel une solution solide binaire unique va précipiter.

#### 4.1.1 Préparation du fluide injecté

Une première étape consiste à «construire» le fluide qui va circuler dans le réservoir, de manière à provoquer la précipitation de la solution solide et pouvoir déterminer facilement sa composition initiale.

Pour que la solution solide puisse précipiter, la solution aqueuse doit être totalement sursaturée vis-à-vis de la solution solide. Un tel fluide peut être obtenu facilement en rééquilibrant une eau avec les deux minéraux à composition fixe correspondant aux pôles  $P_1$  et  $P_2$  de la solution solide.

En effet, si les deux minéraux à composition fixe sont à l'équilibre thermodynamique avec la solution aqueuse, les lois d'action de masse (1.22) (*cf* page 17) sont vérifiées :

$$\begin{cases} \Omega_1 = \frac{Q_1}{K_1} = 1, \\ \Omega_2 = \frac{Q_2}{K_2} = 1, \end{cases} \quad (4.1)$$

ou encore :

$$\begin{cases} \Delta_r G_1 = RT \ln \Omega_1 = 0, \\ \Delta_r G_2 = RT \ln \Omega_2 = 0. \end{cases} \quad (4.2)$$

Le fluide correspondant est représenté par le point  $A_0$  dans le diagramme  $\Omega_2 = f(\Omega_1)$  de la figure 4.3 page 104, et dans le diagramme  $\Delta_r G_2 = f(\Delta_r G_1)$  de la figure 4.4 page 105, où il coïncide avec l'origine.

On vérifie aisément que ce fluide  $A_0$  est totalement sursaturé vis-à-vis de la solution solide dont les pôles sont ces deux composés définis :

$$\Omega_{T_s} = \Omega_1 + \Omega_2 = 2 > 1. \quad (4.3)$$

Nous avons effectué toutes nos simulations avec la même solution aqueuse initiale. Il s'agit au départ d'une eau prélevée dans le delta de la Mahakam (Indonésie) à une profondeur qui correspond à une température de 60 ° C (données I.F.P.) (tableau 4.1).

pH	Al	K	Na	Ca
6,5	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$3,025 \cdot 10^{-2}$	$1,3174 \cdot 10^{-1}$	$2,63 \cdot 10^{-3}$
Mg	Fe	Si	C	Cl
$1,27 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,3261 \cdot 10^{-2}$	$1,5885 \cdot 10^{-1}$

TAB. 4.1: pH et concentrations (mol/kg(H<sub>2</sub>O)) des éléments dans la solution aqueuse initiale (delta de Mahakam, 60 ° C).

Ce fluide est mis en contact avec deux minéraux à composition fixe, la sidérite (FeCO<sub>3</sub>) et la magnésite (MgCO<sub>3</sub>) (tableau 4.2<sup>1</sup>). La simulation est réalisée en système fermé, *i.e.* la vitesse de Darcy du fluide est nulle.

Minéral à composition fixe	$\phi_m$	$s_m^r$ (m <sup>2</sup> /l)	$c_m^r$	$k_{dm}$ (mol/m <sup>2</sup> /an)	$k_{pm}$ (mol/m <sup>2</sup> /an)	$\alpha_m$	$\beta_m$	$\Gamma_m$	texture	$V_m$ (cm <sup>3</sup> /mol)
Sidérite	0,1	3,75	1	$11 \cdot 10^{-2}$	$11 \cdot 10^{-2}$	1	1	1	$r_m$ cst	29,378
Magnésite	0,1	3,75	1	$11 \cdot 10^{-2}$	$11 \cdot 10^{-2}$	1	1	1	$r_m$ cst	28,018

TAB. 4.2: Paramètres des minéraux à composition fixe dans la roche initiale.

La solution aqueuse initiale est sous-saturée vis-à-vis de la sidérite et de la magnésite (figure 4.1 page ci-contre). Les deux carbonates se dissolvent.

Après quelques semaines, le système n'évolue plus, et l'équilibre entre la phase aqueuse et les phases solides est atteint. Les lois d'action de masse (4.1) sont alors vérifiées. La composition du fluide final<sup>2</sup> est présentée dans le tableau 4.3 page suivante.

<sup>1</sup>Le modèle de texture choisi simule la variation du volume du minéral soit en faisant varier le rayon des sphères qui constituent ce minéral et en fixant leur densité en solution, soit en changeant leur densité et en prenant leur rayon constant (cf modèle des sphères flottantes pages 23–25).

Selon le modèle de texture choisi par l'utilisateur, le programme calcule le rayon ou la densité des sphères, à partir des valeurs de la fraction volumique  $\phi_m$ , de la surface réactive  $s_m^r$ , et du coefficient réactif  $c_m^r$  du minéral, grâce à l'équation (1.42) (page 25). Dans cet exemple (tableau 4.2), les quantités de sidérite et de magnésite varient avec le nombre des sphères en solution, leur rayon étant fixé à 100  $\mu$ m.

<sup>2</sup>Remarquons que les concentrations des éléments sont exprimées par rapport à la quantité d'eau courante. Par conséquent, lorsque celle-ci diminue, les concentrations des éléments inactifs, comme le chlore, augmentent.

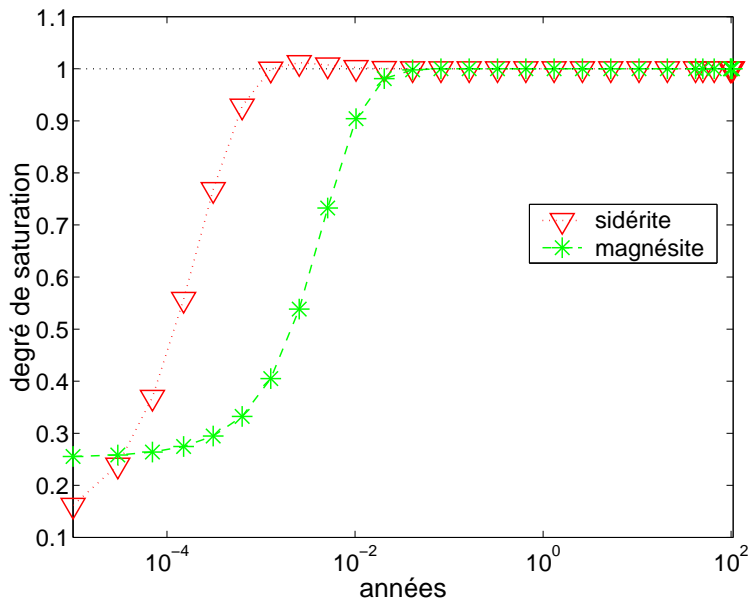


FIG. 4.1: Degrés de saturation du fluide par rapport à la sidérite et la magnésite

pH	Al	K	Na	Ca
6,74	$1,4001 \cdot 10^{-7}$	$3,02521 \cdot 10^{-2}$	$1,31749 \cdot 10^{-1}$	$2,63018 \cdot 10^{-3}$
Mg	Fe	Si	C	Cl
$2,44765 \cdot 10^{-3}$	$4,87866 \cdot 10^{-5}$	$1,4001 \cdot 10^{-6}$	$1,44783 \cdot 10^{-2}$	$1,60572 \cdot 10^{-1}$

TAB. 4.3: pH et concentrations (mol/kg(H<sub>2</sub>O)) des éléments dans la solution aqueuse équilibrée avec la sidérite et la magnésite

### 4.1.2 Précipitation de la solution solide

Le fluide obtenu au paragraphe précédent (tableau 4.3) est injecté dans un réservoir initialement vide de minéraux ( $\Phi^0 = 1$ ).

La composition de la solution solide susceptible de précipiter dans ce réservoir dépend de la composition de la solution aqueuse. Pour pouvoir considérer que la composition de la solution aqueuse reste constante dans le réservoir, son renouvellement doit être assez rapide pour compenser les effets de la réaction hétérogène entre la phase aqueuse et la solution solide qui va précipiter. On analyse alors avec quelle composition la solution solide précipite.

Dans cet exemple, la solution aqueuse à 60 ° C circule à travers un réservoir de un mètre de longueur avec une vitesse de Darcy importante :  $u = 1$  km/an. La solution solide



étudiée est  $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$  (tableau 4.4). Sa croissance est simulée en augmentant la densité des sphères, tandis que leur rayon est fixé à  $100 \mu\text{m}$ .

Solution solide	$\phi_s$	$s_s^r$ ( $\text{m}^2/\text{l}$ )	$c_s^r$	$k_{ds}$ ( $\text{mol}/\text{m}^2/\text{an}$ )	$\alpha_s$	$\beta_s$	texture
$(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$	$10^{-8}$	$3.10^{-7}$	1	$11.10^{-2}$	1	1	$r_s$ cst

TAB. 4.4: Paramètres de la solution solide initiale

Les pôles de la solution solide sont la magnésite et la sidérite. Leur seuil de sursaturation critique et leur constante cinétique de précipitation sont pris identiques à ceux des minéraux à composition fixe correspondants (*cf* tableau 4.2 page 100). Ils permettent de calculer respectivement le seuil de sursaturation et la constante cinétique de précipitation de la solution solide, grâce aux équations (2.33) et (2.36) (pages 58 et 61). Le problème est simplifié en supposant que la germination est instantanée. Les seuils de sursaturation critiques des pôles sont donc pris égaux à 1. En outre, les constantes de précipitation sont égales pour les deux pôles. Le seuil de sursaturation et la constante cinétique de précipitation de la solution solide sont alors donnés par :

$$\begin{cases} \Gamma_s = 1, \\ k_{ps} = k_{p0} \prod_{\iota=1}^{N_{ps}} \widetilde{X}_\iota, \end{cases}$$

où  $\widetilde{X}_\iota$  est la composition de la solution solide qui précipite. Le degré de saturation totale, défini par l'équation (4.3), est donc initialement supérieur au seuil de sursaturation  $\Gamma_s$  (figure 4.2 page suivante) et la solution solide la moins soluble précipite dès le début de la simulation.

Le fluide initial, symbolisé par le point  $A_0$  dans les figures 4.3 page 104 et 4.4 page 105, et défini par les relations (4.1), est sursaturé vis-à-vis de n'importe quelle composition de la solution solide (*cf* § 2.3 pages 68–82).

La composition de la solution solide la moins soluble dans le fluide initial  $A_0$  est définie par la relation (2.27) (*cf* page 54) :

$$\begin{cases} \widetilde{X}_1^{A_0} = \frac{\Omega_1^{A_0}}{\Omega_{T_s}^{A_0}} = \frac{1}{2}, \\ \widetilde{X}_2^{A_0} = \frac{\Omega_2^{A_0}}{\Omega_{T_s}^{A_0}} = \frac{1}{2}. \end{cases} \quad (4.4)$$

On vérifie que c'est bien la composition de la solution solide qui précipite initialement dans la simulation (figure 4.5 page 106).

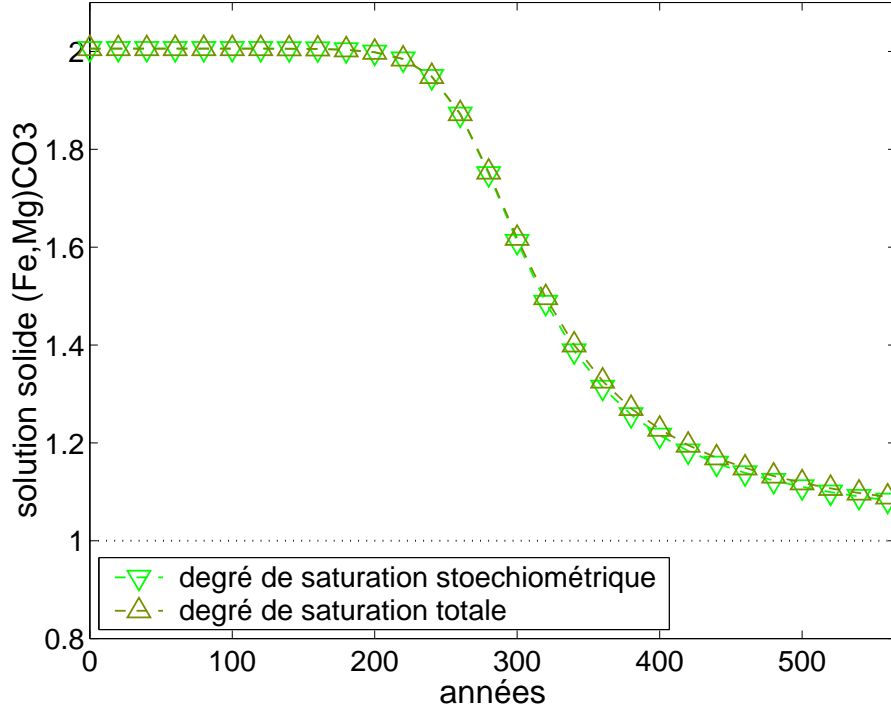


FIG. 4.2: Evolution du degré de saturation totale et degré de saturation stœchiométrique de la solution solide  $(\text{Fe,Mg})\text{CO}_3$  en système ouvert

Dans le diagramme  $\Omega_2 = f(\Omega_1)$  (figure 4.3 page suivante), le point  $M_0$  qui représente la solution solide la moins soluble est obtenu en projetant le point  $A_0$  du fluide initial sur la droite de saturation totale ( $S_T$ ) selon la droite ( $OA_0$ ). Les coordonnées du point  $M_0$  obtenu sont bien égales à  $(1/2, 1/2)$ .

Dans le diagramme  $\Delta_r G_2 = f(\Delta_r G_1)$  (figure 4.4 page 105), le point  $M_0$  est obtenu en projetant le point  $A_0$  sur la courbe ( $S_T$ ) selon la bissectrice. Il coïncide alors avec le point S de symétrie de la courbe ( $S_T$ ) (cf page 70). Ses coordonnées sont :

$$\begin{cases} RT \ln X_1^{M_0} = RT \ln 1/2 \simeq -1919, \\ RT \ln X_2^{M_0} = RT \ln 1/2 \simeq -1919, \end{cases}$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  est la température en kelvins ( $T = 60^\circ \text{C} = 333 \text{K}$ ). Il s'agit bien la composition (4.4) de la solution solide qui précipite.

Initialement, le degré de saturation stœchiométrique du fluide  $A_0$  vis-à-vis de cette phase solide, de composition  $(1/2, 1/2)$  fixée, est alors égal au degré de saturation totale (figure 4.2) :

$$\Omega_{S_s(x_i)} = \left( \frac{\Omega_1}{\widetilde{X}_1} \right)^{\widetilde{X}_1} \left( \frac{\Omega_2}{\widetilde{X}_2} \right)^{\widetilde{X}_2} = 2 = \Omega_{T_s}.$$

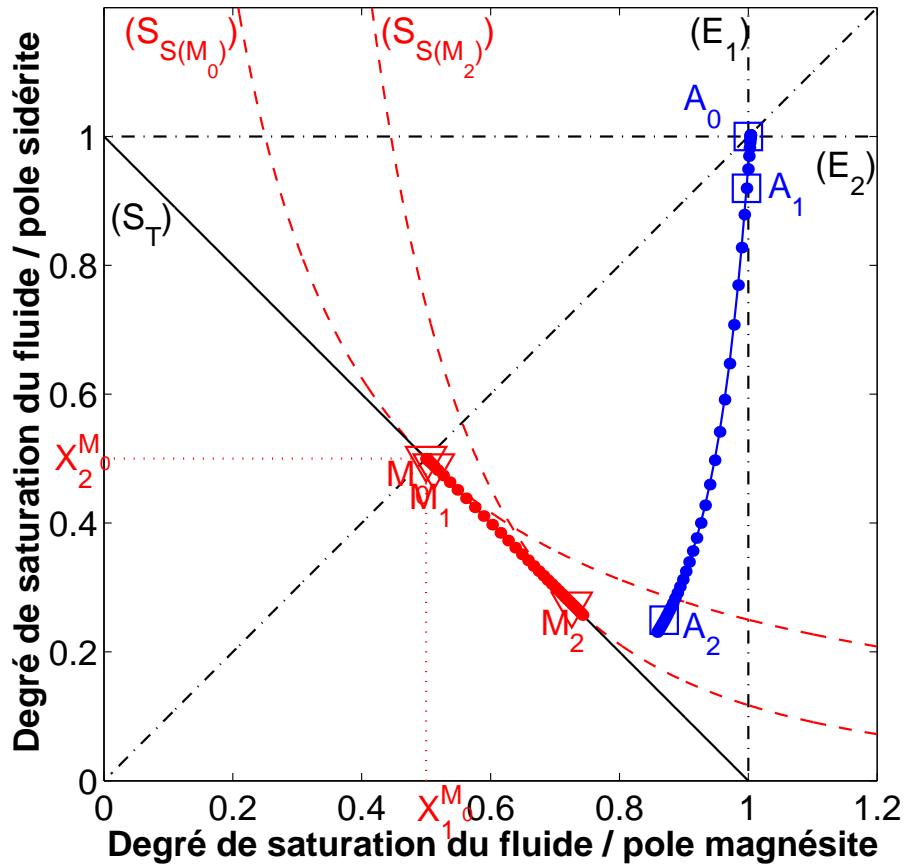


FIG. 4.3: Diagramme  $\Omega_{siderite} = f(\Omega_{magnésite})$  montrant l'évolution de la composition du fluide initialement en  $A_0$ , de 0 à 565 ans, et représentant la composition de la solution solide sidéro-magnésienne  $M_0$  qui précipite initialement dans ce fluide — points  $A_1$  et  $A_2$  = solutions aqueuses après 250 et 500 ans de simulation, points  $M_1$  et  $M_2$  = compositions des solutions solides présentes dans le réservoir après 250 et 500 ans de simulation – droite ( $S_T$ ) = droite de saturation totale, courbes ( $S_{S(M_0)}$ ) et ( $S_{S(M_2)}$ ) = solutions aqueuses (virtuelles) saturées stœchiométriquement vis-à-vis de la solution solide existante initialement et après 500 ans de simulation.

Comme le degré de saturation totale du fluide vis-à-vis de la solution solide la moins soluble reste supérieur au seuil de sursaturation tout au long de la simulation (figure 4.2), celle-ci ne cesse de précipiter. Etant donné que le degré de saturation stœchiométrique de la solution solide, une fois qu'elle a précipité initialement, demeure supérieur à 1 pendant toute la simulation, la solution solide la moins soluble précipite sans que la solution solide existante ne se dissolve simultanément de façon stœchiométrique. Cela correspond au fait que les points qui représentent successivement la solution aqueuse, dans les diagrammes  $\Omega_{siderite} = f(\Omega_{magnésite})$  et  $\Delta_r G_{siderite} = f(\Delta_r G_{magnésite})$  (figures 4.3 et 4.4), sont toujours situés au-dessus de la courbe de saturation totale et de la courbe de saturation stœchio-

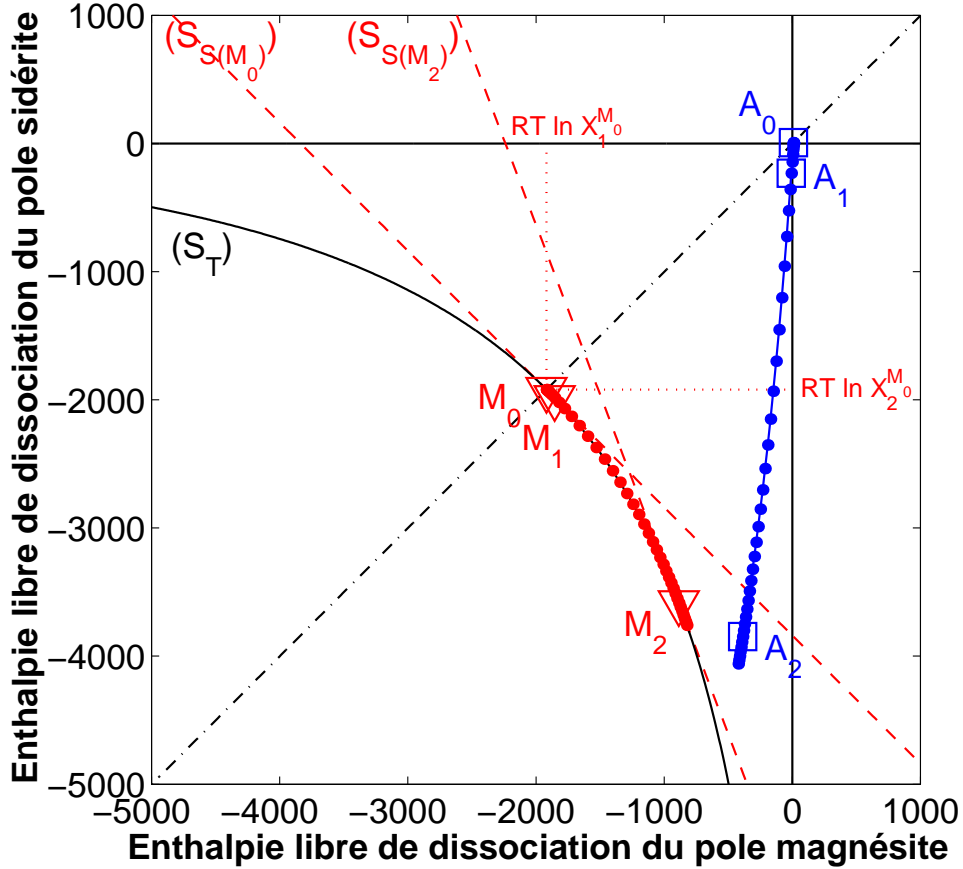


FIG. 4.4: Diagramme  $\Delta_r G_{siderite} = f(\Delta_r G_{magnesite})$  montrant l'évolution de la composition d'un fluide initialement équilibré avec la sidérite et la magnésite (point  $A_0$ ), de 0 à 565 ans, et représentant la composition de la solution solide sidéro-magnésienne  $M_0$  qui précipite initialement dans ce fluide — points  $A_1$  et  $A_2$  = solutions aqueuses après 250 et 500 ans de simulation, points  $M_1$  et  $M_2$  = compositions des solutions solides présentes dans le réservoir après 250 et 500 ans de simulation – courbe  $(S_T)$  = courbe de saturation totale, droites  $(S_{S(M_0)})$  et  $(S_{S(M_2)})$  = solutions aqueuses (virtuelles) saturées stoechiométriquement vis-à-vis de la solution solide existante initialement et après 500 ans de simulation.

métrique vis-à-vis de la solution solide existante<sup>3</sup>.

Au début de la simulation, comme le réservoir est initialement vide, le volume et la surface réactive de la solution solide sont quasiment nuls<sup>4</sup>. Les effets de la précipitation sont alors limités, car la vitesse de la réaction hétérogène entre la solution aqueuse et la solution

<sup>3</sup>Le point  $A_0$ , qui symbolise le fluide initial, est situé au-dessus à droite du point  $M_0$ , qui représente la solution solide qui précipite. Idem pour les points  $A_1$  et  $M_1$  après 250 ans de simulation, pour les points  $A_2$  et  $M_2$  après 500 ans de simulation, et pour tous les points intermédiaires

<sup>4</sup>En pratique, le logiciel considère qu'un minéral est absent du système lorsque sa fraction volumique est inférieure ou égale à  $\epsilon = 10^{-8}$ . Cette valeur peut être interprétée comme la fraction volumique des germes initiaux, préalablement nécessaires pour qu'un minéral précipite.

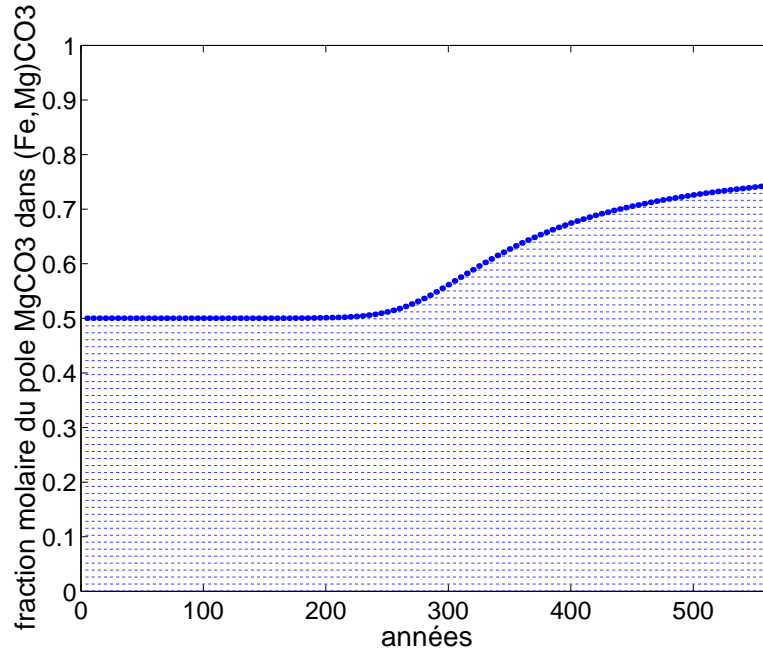


FIG. 4.5: Evolution de la composition de la solution solide  $(\text{Fe,Mg})\text{CO}_3$  en système ouvert — La partie hachurée (en bas) correspond au pôle magnésite, la partie blanche (en haut) au pôle sidérite.

solide,



dépend de la surface de la solution solide<sup>5</sup> :

$$\vartheta_{ps} = k_{ps} s_s^r (\Omega_{T_s} - 1). \quad (4.6)$$

Le minéral croît donc lentement tant que la surface de la solution solide reste faible. Il faut alors environ 250 ans pour que son volume occupe 0,5% du volume total, alors qu'après 500 ans de simulation, il atteint 70% du réservoir. La solution solide finit par remplir tout le réservoir au bout de 565 ans environ (figure 4.6 page ci-contre).

Cette croissance exponentielle de la fraction volumique de la solution solide s'explique par la forme de la solution de la loi de conservation de la masse de la solution solide, simplifiée ici du fait que seule la solution solide la moins soluble précipite<sup>6</sup>. En remarquant que la surface réactive du minéral s'exprime en fonction de sa fraction volumique *via* l'équation (1.40) (page 25) et en intégrant la relation (4.6) dans la loi de conservation de la

<sup>5</sup>Dans cet exemple, le coefficient réactif est égal à 1. Par conséquent, la surface géométrique et la surface réactive sont confondues.

<sup>6</sup>La condition de sous-saturation stœchiométrique, nécessaire pour que la solution solide existante se dissolve, n'est jamais vérifiée (cf figure 4.2 page 103).

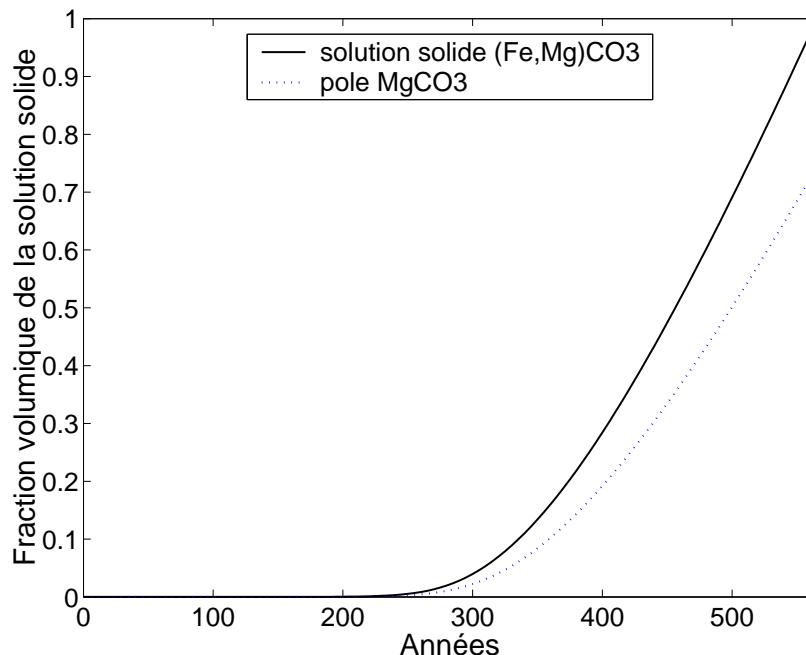


FIG. 4.6: Evolution de la fraction volumique de la solution solide (Fe,Mg)CO<sub>3</sub> en système ouvert

masse (3.7) (page 85), celle-ci s'écrit :

$$\frac{\partial \phi_s}{\partial t} = \frac{3 c_s^r v_s k_{ps} (\Omega_{T_s} - 1)}{r_s} \phi_s.$$

En négligeant les variations de la composition de la solution solide et du degré de saturation totale de la solution solide, cette équation admet pour solution :

$$\phi_s = \phi_s^0 \exp \left( \frac{3 c_s^r}{r_s} v_s k_{ps} (\Omega_{T_s} - 1) t \right),$$

où  $\phi_s^0$  est la fraction volumique initiale de la solution solide.

Si les compositions du fluide et de la solution solide étaient restées constantes, le réservoir aurait donc été comblé après 389 années<sup>7</sup>. Comme le degré de saturation de la solution solide diminue fortement après 200 ans (figure 4.2 page 103), le terme  $(\Omega_{T_s} - 1)$  se rapproche de zéro et le volume de la solution solide croît plus lentement.

Tant que le volume de la solution solide reste négligeable, la vitesse de précipitation demeure faible et les réactions dans le fluide sont compensées par le renouvellement important du fluide. La composition du fluide présent dans le réservoir reste alors quasiment

<sup>7</sup>sachant que, dans Archimède SolSol, la fraction volumique d'un minéral absent initialement est mise à  $10^{-8}$  et que le réservoir est considéré comme bouché lorsque la porosité ne représente plus que 0,1% du volume total.

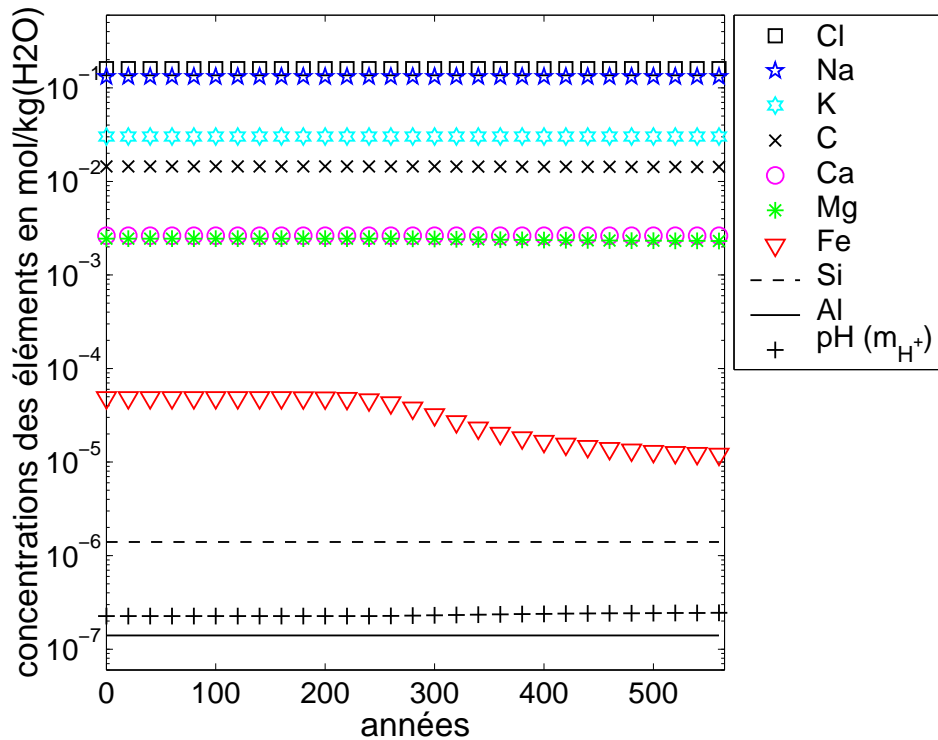


FIG. 4.7: Evolution de la composition de la solution aqueuse (pH et concentrations des éléments en mol/kg(H<sub>2</sub>O)) en contact avec la solution solide (Fe,Mg)CO<sub>3</sub> en système ouvert

identique pendant environ 170 ans (figure 4.7) et est représentée par le même point  $A_0$  sur les figures 4.3 et 4.4 (pages 104–105). Aussi longtemps que le point qui symbolise la solution aqueuse demeure sur la bissectrice, la composition de la solution solide la moins soluble reste identique. Pendant les 170 premières années, la solution solide qui précipite correspond donc au point  $M_0$  et sa composition ne change pas. Dans ces conditions, l'homogénéisation (*cf* § 2.2.3 page 63) avec cette solution solide, de même composition que la solution solide préexistante, ne modifie pas la composition de la solution solide «globale».

Les diagrammes 4.3 et 4.4 mettent en évidence l'asymétrie de l'évolution de la composition du fluide, dont le degré de saturation vis-à-vis du pôle sidérite devient beaucoup plus faible que vis-à-vis du pôle magnésite. Le «trajet» du fluide résulte de compétition entre d'une part le renouvellement des éléments par injection du fluide initial et d'autre part la vitesse de précipitation de la solution solide. Comme le fluide injecté est beaucoup plus riche en magnésium qu'en fer (tableau 4.3 page 101) et comme la solution solide la moins soluble contient à peu près autant de fer que de magnésium ( $X_1^{M_0} = 0,5$ ,  $X_2^{M_0} = 0,5$ ), la précipitation de cette solution solide épuise le fer de la solution aqueuse. L'activité du fer diminue alors dans le fluide, ce qui entraîne une décroissance de son degré de saturation

par rapport au pôle sidérite.

Par ailleurs, ces diagrammes montrent que le fluide évolue très peu pendant les 250 premières années de simulation (du point  $A_0$  au point  $A_1$ ), alors que dans les 250 années qui suivent, il change considérablement (du point  $A_1$  au point  $A_2$ ). Le renouvellement de la solution aqueuse ne suffit alors plus à contrebalancer sa transformation due à la réaction avec la solution solide.

Appelons  $A$  le point qui représente la solution aqueuse à un instant donné dans les diagrammes 4.3 et 4.4. La modification de la composition du fluide affecte celle de la solution solide la moins soluble dans ce fluide  $A$ , qui correspond à celle qui précipite. Dans un diagramme  $\Omega_{siderite} = f(\Omega_{magnésite})$  (figure 4.3 page 104), cette solution solide, décrite par un point  $M$ , est déterminée en croisant la droite de saturation totale ( $S_T$ ) et la droite ( $OA$ ). Dans un diagramme  $\Delta_r G_{siderite} = f(\Delta_r G_{magnésite})$  (figure 4.4 page 105), elle correspond au point d'intersection entre la courbe de saturation totale ( $S_T$ ) et la droite de pente 1 passant par le point  $A$  (*cf* § 2.3 pages 68–82).

Remarquons alors que la solution solide présente dans le système (points  $M_1$  et  $M_2$  après 250 et 500 ans de simulation par exemple) se trouve toujours entre ce point  $M$  et le point  $M_0$  qui figure la solution solide qui a précipité initialement. Cela s'explique par l'homogénéisation de la solution solide, qui «fusionne» la solution solide qui précipite et la solution solide préexistante.

Comme le point  $A$  se rapproche de la courbe de saturation totale ( $S_T$ ) en s'éloignant de la droite de saturation avec la sidérite (droite ( $E_1$ ) sur la figure 4.3, axe des abscisses sur la figure 4.4), les solutions solides qui précipitent successivement sont de plus en plus pauvres en pôle  $FeCO_3$  (figure 4.5 page 106).

Après 300 ans environ, bien que le fluide injecté contienne beaucoup plus de magnésium que de fer, l'injection de fluide ne suffit plus complètement à compenser les effets de la précipitation de la solution solide de plus en plus magnésienne, et la composition de la solution aqueuse présente dans le réservoir s'appauvrit<sup>8</sup> en magnésium.

---

<sup>8</sup>Notons que la concentration du magnésium en solution diminue (logiquement) davantage que celle du fer, même si l'échelle logarithmique de la figure 4.7 page précédente peut faire croire le contraire.



## 4.2 Echanges Mg-Fe entre deux solutions solides en système fermé

Dans cet exemple, on étudie les échanges en système fermé entre le fer ferreux et le magnésium résultant de la compétition entre deux solutions solides. La solution aqueuse présente initialement dans le réservoir est celle prélevée dans le delta de la Mahakam à 60°C (tableau 4.1 page 100).

Les deux solutions solides mises en concurrence sont des carbonates (tableau 4.5). La première est (Fe,Mg)CO<sub>3</sub>, dont les pôles sont la sidérite et la magnésite, et la seconde Ca(Fe,Mg)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, dont les pôles sont la dolomite et l'ankérite.

Les volumes des deux solutions solides, initialement identiques (10% du réservoir chacun), varient avec le nombre des sphères qui constituent ces minéraux (*cf* modèle des sphères flottantes pages 23–25), leur rayon étant fixé à 100 μm.

Les seuils de sursaturation des pôles sont pris égaux à 1 (tableau 4.6), ce qui implique que les seuils de sursaturation des solutions solides sont égaux à 1 et revient à supposer que la germination est instantanée pour les deux solutions solides.

La composition initiale de la Mg-Sidérite est arbitrairement fixée à (Fe<sub>0,8</sub>,Mg<sub>0,2</sub>)CO<sub>3</sub>, et celle de la Mg-Ankérite à Ca(Fe<sub>0,2</sub>,Mg<sub>0,8</sub>)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Solutions solides	$\phi_s$	$s_s^r$ (m <sup>2</sup> /l)	$c_s^r$	$k_{ds}$ (mol/m <sup>2</sup> /an)	$\alpha_s$	$\beta_s$	texture
Mg-Sidérite	0,1	3,75	1	11.10 <sup>-2</sup>	1	1	$r_s$ cst
Mg-Ankérite	0,1	3,75	1	11.10 <sup>-2</sup>	1	1	$r_s$ cst

TAB. 4.5: Caractéristiques de la roche initiale (deux solutions solides : (Fe,Mg)CO<sub>3</sub> et Ca(Fe,Mg)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

Pôle	formule chimique	$X_l$	$k_{pl}$ (mol/m <sup>2</sup> /an)	$\Gamma_l$	$V_l$ (m <sup>3</sup> /mol)
solution solide (Fe,Mg)CO <sub>3</sub>					
Sidérite	FeCO <sub>3</sub>	0,8	11.10 <sup>-2</sup>	1	29,378.10 <sup>-6</sup>
Magnésite	MgCO <sub>3</sub>	0,2	11.10 <sup>-2</sup>	1	28,018.10 <sup>-6</sup>
solution solide Ca(Fe,Mg)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					
Ankérite	CaFe(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,2	11.10 <sup>-2</sup>	1	61,35.10 <sup>-6</sup>
Dolomite	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,8	11.10 <sup>-2</sup>	1	64,35.10 <sup>-6</sup>

TAB. 4.6: Paramètres initiaux des pôles des deux carbonates.

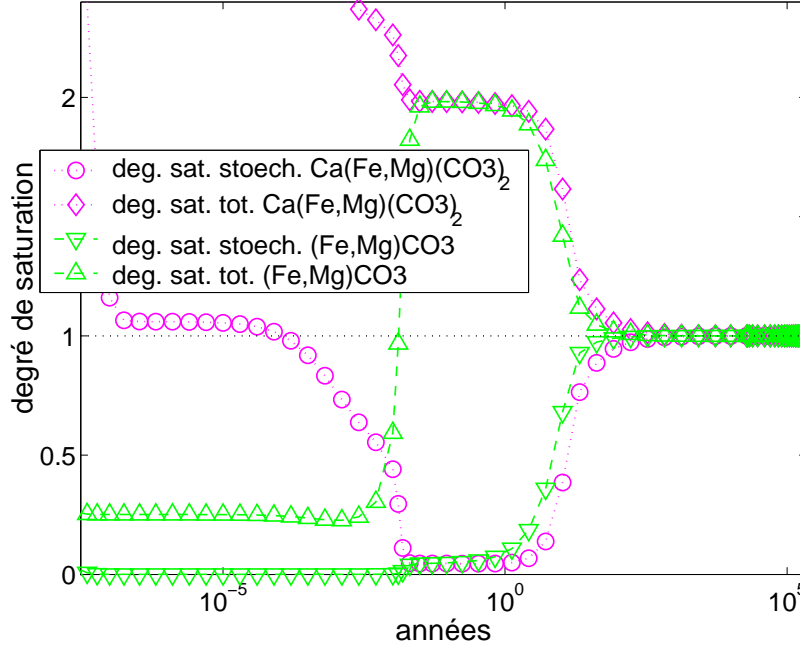


FIG. 4.8: Degrés de saturation totale du fluide par rapport aux deux solutions solides (Mg-Sidérite et Mg-Ankérite) les moins solubles et degrés de saturation stœchiométrique par rapport aux solutions solides existantes

La solution aqueuse initiale est extrêmement sursaturée (de façon totale et stœchiométrique) vis-à-vis de la dolomite ferreuse initiale, et très sous-saturée (totalement et stœchiométriquement) vis-à-vis de la sidérite magnésienne (figure 4.8). Elle évolue quasi-instantanément (moins d'une minute), avec une forte diminution du fer en solution d'autant plus visible sur la figure 4.9 page suivante que sa concentration est déjà faible initialement. Celle-ci résulte de la compétition entre la dissolution de la solution solide  $(\text{Fe}_{0,8},\text{Mg}_{0,2})\text{CO}_3$  et la précipitation de la solution solide  $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$  la moins soluble. Les diagrammes du bas des figures 4.11 page 114 et 4.12 page 115 mettent en évidence que cette dernière est extrêmement riche en fer et pauvre en magnésium. En effet, la projection du point  $F_0$  sur la courbe de saturation totale ( $S_T$ ), selon la droite  $(OF_0)$  dans le diagramme  $\Omega_2 = f(\Omega_1)$  et selon la droite de pente 1 dans le diagramme  $\Delta_r G_2 = f(\Delta_r G_1)$ , conduit à une solution solide de composition  $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-\epsilon},\text{Mg}_\epsilon)(\text{CO}_3)_2$ , où  $\epsilon$  est de l'ordre de  $10^{-5}$ .

Comme les constantes cinétiques de précipitation des pôles sont prises égales ( $k_{p\ell} = k_{p_0}$ ) (tableau 4.6), la constante cinétique de précipitation  $k_{ps}$  de la solution solide la moins soluble est inférieure à cette constante  $k_{p_0}$  lorsque la solution solide qui précipite est distincte de l'un de ses pôles, mais égale dans le cas contraire (*cf* § 2.2.1.4 et figure 2.3

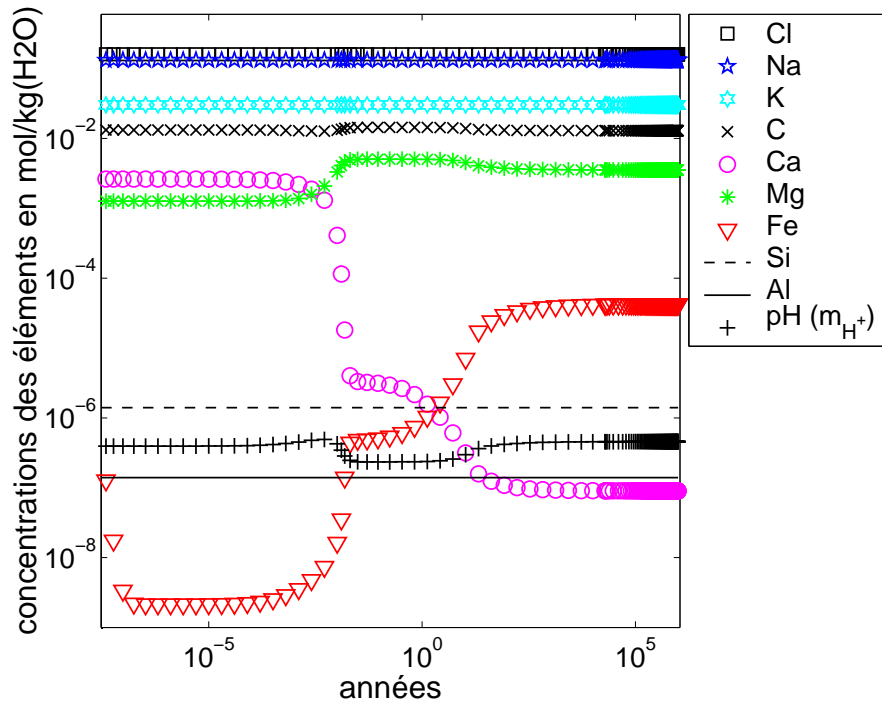


FIG. 4.9: Evolution de la composition de la solution aqueuse (pH et concentrations des éléments en mol/kg(H<sub>2</sub>O)) en contact avec la sidérite magnésienne et la dolomite ferreuse, pendant un million d'années

page 60). On vient de voir que la solution solide la moins soluble initialement est réduite au pôle ankérite. Par conséquent, on a  $k_{ps} = k_{p0}$  initialement. Comme la constante de vitesse de dissolution de la solution solide est prise égale<sup>9</sup> à  $k_{p0}$ , les constantes cinétiques de précipitation et de dissolution de la Mg-Ankérite sont identiques tant que la solution solide la moins soluble est équivalente à l'un de ses pôles.

Le fluide étant beaucoup plus sursaturé par rapport à la solution solide qui précipite  $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-\epsilon}, \text{Mg}_{\epsilon})(\text{CO}_3)_2$  que sous-saturé par rapport à la solution solide  $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Mg}_{0,2})\text{CO}_3$  (figure 4.8 page précédente), la concentration du fer en solution s'épuise très rapidement, celles du carbone et du calcium décroissent aussi<sup>10</sup>, alors que celle du magnésium stagne. Cette évolution étant très rapide, l'augmentation de la fraction volumique de la Mg-Ankérite et la diminution de la Mg-Sidérite sont imperceptibles (figure 4.13 page 118),

<sup>9</sup>Signalons que l'hypothèse d'égalité des constantes cinétiques de précipitation  $k_{pl}$  et de dissolution  $k_{ds}$ , qui a permis de simplifier le problème, n'est pas réaliste. La valeur de la constante cinétique de dissolution de la Mg-Sidérite est vraisemblablement beaucoup plus faible que celle de la Mg-Ankérite.

<sup>10</sup>L'échelle logarithmique choisie pour représenter l'évolution du fluide permet la visualisation des variations des éléments mineurs. En contrepartie, elle lisse celles des éléments dont les concentrations sont importantes. C'est pourquoi, dans les premières minutes ( $t < 10^{-6}$ ), les concentrations en calcium et en carbone ne semblent pas varier sur la figure 4.9 alors qu'en réalité, elles diminuent beaucoup plus que celle du fer.

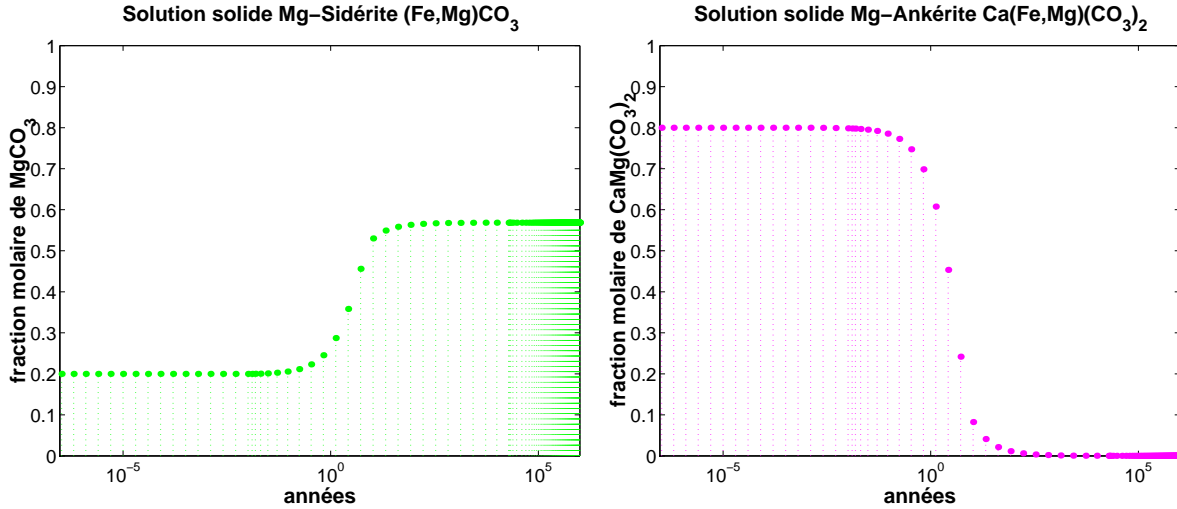


FIG. 4.10: Evolution de la composition de la sidérite magnésienne (à gauche) et de la dolomite ferreuse (à droite), pendant un million d'années

et la composition de la solution solide homogénéisée est quasiment identique à celle de la solution solide initiale (points  $F_0$  et  $F_1$  confondus).

Au bout d'une heure, le fluide devient sous-saturé stœchiométriquement vis-à-vis de la solution solide  $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,2}, \text{Mg}_{0,8})(\text{CO}_3)_2$  présente dans le système (figure 4.8 page 111) et la compétition entre la précipitation de la phase la moins soluble et la dissolution de la phase existante débute pour la Mg-Ankérite. Cela se visualise sur les diagrammes  $\Omega_2 = f(\Omega_1)$  et  $\Delta_r G_2 = f(\Delta_r G_1)$  (figures 4.11 et 4.12, en bas) par le fait que la trajectoire du fluide ( $F_0 F_1 F_2$ ) traverse la courbe de saturation stœchiométrique ( $S_{S(N_0)}$ )<sup>11</sup> de la solution solide  $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,2}, \text{Mg}_{0,8})(\text{CO}_3)_2$  approximativement au point  $F_1$ . La solution solide qui précipite dans le fluide  $F_1$  est alors  $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,85}, \text{Mg}_{0,15})(\text{CO}_3)_2$ <sup>12</sup>.

A cet instant, le fluide est encore très sous-saturé, de façon totale et stœchiométrique, par rapport à la Mg-Sidérite. En effet, le point  $F_1$  est situé largement sous la courbe de saturation totale ( $S_T$ ) et sous la courbe de saturation stœchiométrique ( $S_{S(M_1)}$ )<sup>13</sup> par rapport à la solution solide existante  $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Mg}_{0,2})\text{CO}_3$  (diagrammes 4.11 et 4.12, en haut). N'étant soumise qu'à une dissolution stœchiométrique, cette solution solide conserve la même composition (figure 4.10).

La dissolution de cette solution solide fournit au fluide beaucoup de fer et un peu de

<sup>11</sup>La courbe ( $S_{S(N_0)}$ ) est identique à la courbe ( $S_{S(N_1)}$ ) puisque  $N_0$  et  $N_1$  sont confondus.

<sup>12</sup>Cette composition peut être obtenue en projetant le point  $F_1$  sur la courbe ( $S_T$ ) selon la droite ( $OF_1$ ) dans le diagramme reliant les degrés de saturation de la solution aqueuse par rapport aux pôles de la solution solide (figure 4.11 page suivante), ou selon la parallèle à la bissectrice dans celui reliant les enthalpies libres de dissociation des pôles (figure 4.12 page 115).

<sup>13</sup>identique à la courbe ( $S_{S(M_0)}$ ) car les points  $M_0$  et  $M_1$  sont confondus

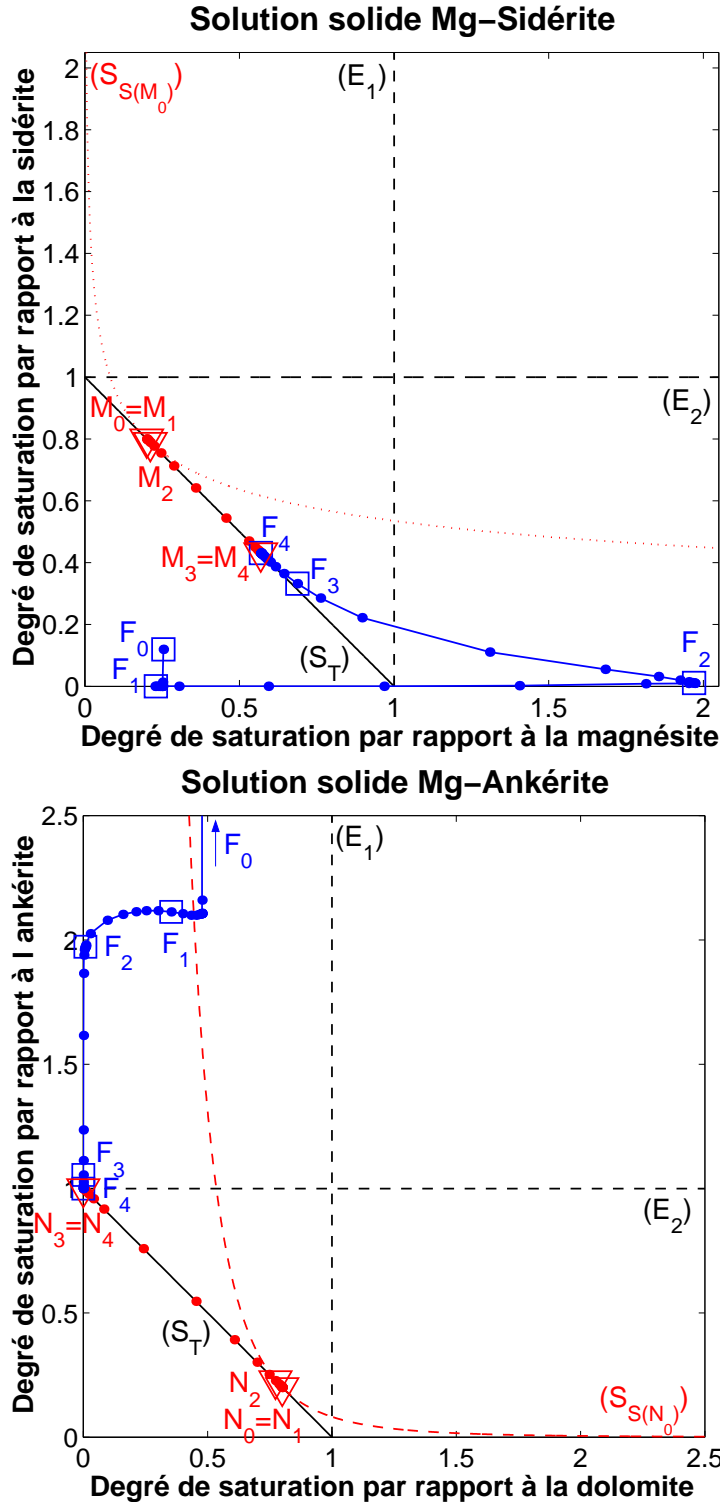


FIG. 4.11: Diagrammes  $\Omega_2 = f(\Omega_1)$  montrant l'évolution des compositions du fluide F et des deux solutions solides M et N présentes dans le réservoir, de 0 à 10 millions d'années — points  $F_0, F_1, F_2, F_3$  et  $F_4$  = solutions aqueuses initialement et après 5 heures, 2 mois, 84 ans et 10 millions d'années de simulation respectivement, points  $M_0/N_0, M_1/N_1, M_2/N_2, M_3/N_3$  et  $M_4/N_4$  = compositions des solutions solides présentes dans le réservoir aux mêmes moments que les fluides associés – droite  $(S_T)$  = droite de saturation totale, courbes  $(S_{S(M_n)})$  et  $(S_{S(N_n)})$  = solutions aqueuses (virtuelles) saturées stoechiométriquement vis-à-vis de la solution solide M/N présente au temps  $t^n$ .

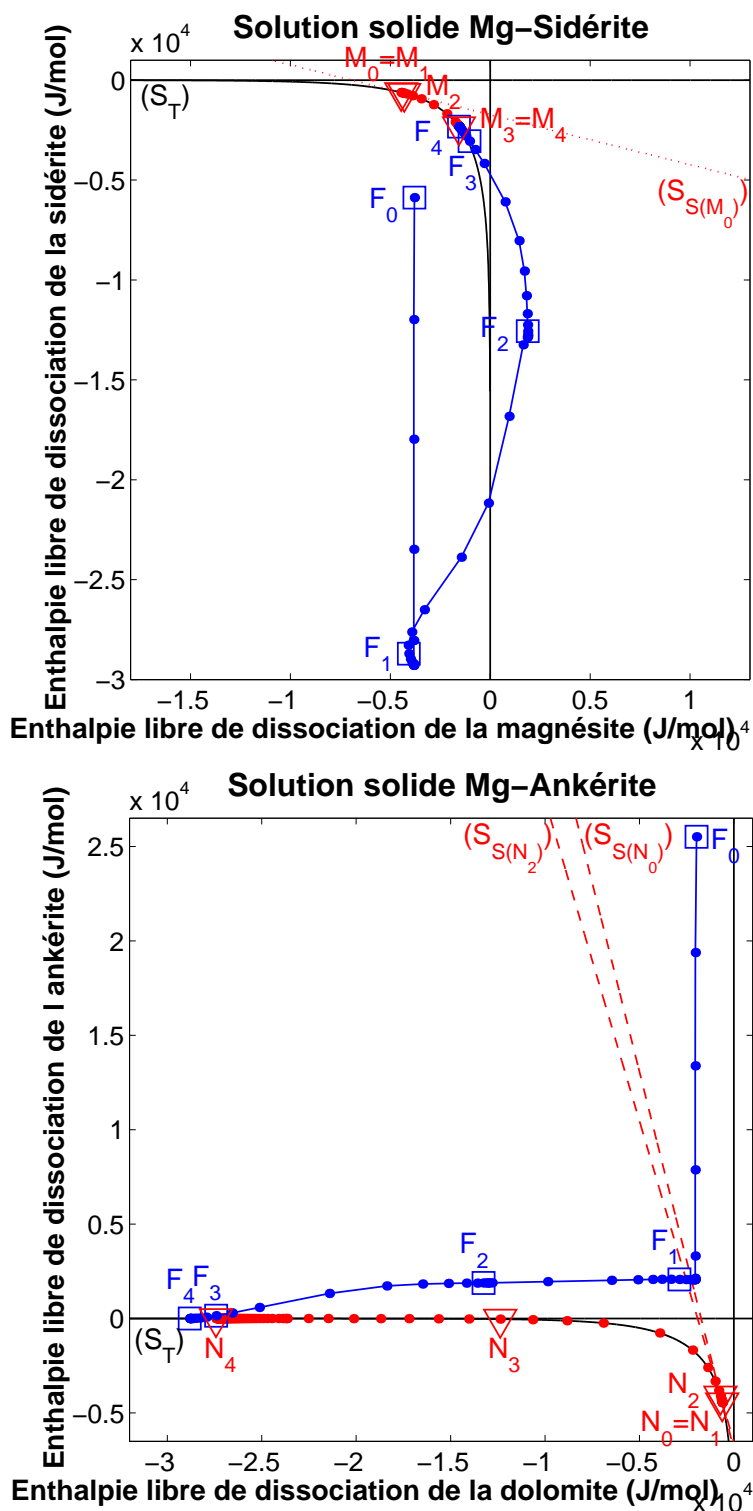


FIG. 4.12: Diagramme  $\Delta_r G_2 = f(\Delta_r G_1)$  montrant l'évolution des compositions du fluide F et des deux solutions solides M et N présentes dans le réservoir, de 0 à 10 millions d'années — points  $F_0, F_1, F_2, F_3$  et  $F_4$  = solutions aqueuses initialement et après 5 heures, 2 mois, 84 ans et 10 millions d'années de simulation respectivement, points  $M_0/N_0, M_1/N_1, M_2/N_2, M_3/N_3$  et  $M_4/N_4$  = compositions des solutions solides présentes dans le réservoir aux mêmes moments que les fluides associés — courbe  $(S_T)$  = courbe de saturation totale, droites  $(S_{S(M_n)})$  et  $(S_{S(N_n)})$  = solutions aqueuses (virtuelles) saturées stœchiométriquement vis-à-vis de la solution solide M/N présente au temps  $t^n$ .

magnésium, celle de la solution solide  $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,2},\text{Mg}_{0,8})(\text{CO}_3)_2$  produit du magnésium et un peu de fer, alors que la précipitation de la solution solide  $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,85},\text{Mg}_{0,15})(\text{CO}_3)_2$  en consomme. Pour déterminer l'évolution de la concentration de ces éléments en solution, une analyse qualitative n'est plus suffisante. Revenons alors aux équations.

En introduisant les lois cinétiques de précipitation (2.37) et de dissolution (2.39) des deux solutions solides (pages 61 et 62) dans la loi de conservation de la masse (3.20) d'un élément (page 89) en système fermé, on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Phi w_{H_2O} c_l) = -\Phi \beta_{l, \widetilde{\text{mg-sid}}} s_{\widetilde{\text{mg-sid}}}^r \left[ k_{p, \widetilde{\text{mg-sid}}} \left( \Omega_{T_{\widetilde{\text{mg-sid}}}} - 1 \right) + k_{d, \widetilde{\text{mg-sid}}} \left( \Omega_{S_{\widetilde{\text{mg-sid}}}} - 1 \right) \right] \\ - \Phi \beta_{l, \widetilde{\text{mg-ank}}} s_{\widetilde{\text{mg-ank}}}^r \left[ k_{p, \widetilde{\text{mg-ank}}} \left( \Omega_{T_{\widetilde{\text{mg-ank}}}} - 1 \right) + k_{d, \widetilde{\text{mg-ank}}} \left( \Omega_{S_{\widetilde{\text{mg-ank}}}} - 1 \right) \right],$$

où  $\widehat{s}$  fait référence à la solution solide homogénéisée de type  $M_s$ ,  $\widetilde{s}$  à la solution solide la moins soluble et  $\overline{s}$  à la solution solide existante dans le réservoir.

En négligeant l'influence de la masse des solutés par rapport à la masse de la solution aqueuse ( $w_{H_2O} \simeq 1$ ), et en remarquant que, dans cet exemple, (1) les surfaces réactives des deux solutions solides sont égales et à peu près constantes, (2) la porosité ne varie presque pas (figure 4.13 page 118), et (3) les constantes de vitesse de dissolution des deux solutions solides sont égales à celles de tous les pôles, on peut alors écrire :

$$\frac{\partial c_l}{\partial t} = -\beta_{l, \widetilde{\text{mg-sid}}} s_0^r k_0 \left[ \prod_{\ell=1}^{N_{ps}} X_{\ell, \widetilde{\text{mg-sid}}}^{X_{\ell, \widetilde{\text{mg-sid}}}} \left( \Omega_{T_{\widetilde{\text{mg-sid}}}} - 1 \right) + \left( \Omega_{S_{\widetilde{\text{mg-sid}}}} - 1 \right) \right] \\ - \beta_{l, \widetilde{\text{mg-ank}}} s_0^r k_0 \left[ \prod_{\ell=1}^{N_{ps}} X_{\ell, \widetilde{\text{mg-ank}}}^{X_{\ell, \widetilde{\text{mg-ank}}}} \left( \Omega_{T_{\widetilde{\text{mg-ank}}}} - 1 \right) + \left( \Omega_{S_{\widetilde{\text{mg-ank}}}} - 1 \right) \right]. \quad (4.7)$$

En appliquant cette équation au fer en solution, par exemple, on peut montrer que sa concentration augmente lorsque

$$\left| \begin{aligned} & X_{\text{Fe}_{\widetilde{\text{mg-sid}}}} \left[ \prod_{\ell=1}^{N_{ps}} X_{\ell, \widetilde{\text{mg-sid}}}^{X_{\ell, \widetilde{\text{mg-sid}}}} \left( \Omega_{T_{\widetilde{\text{mg-sid}}}} - 1 \right) + \left( \Omega_{S_{\widetilde{\text{mg-sid}}}} - 1 \right) \right] \\ & + X_{\text{Fe}_{\widetilde{\text{mg-ank}}}} \left[ \prod_{\ell=1}^{N_{ps}} X_{\ell, \widetilde{\text{mg-ank}}}^{X_{\ell, \widetilde{\text{mg-ank}}}} \left( \Omega_{T_{\widetilde{\text{mg-ank}}}} - 1 \right) + \left( \Omega_{S_{\widetilde{\text{mg-ank}}}} - 1 \right) \right] < 0, \end{aligned} \right.$$

ce qui est vérifié notamment au point  $F_1$  (après que le temps simulé ait atteint 5 heures). De la même manière, on peut montrer que la concentration de magnésium en solution commence à augmenter après quelques heures (point  $F_1$ ).

Tant que la Mg-Ankérite la moins soluble est davantage sursaturée que n'est sous-saturée la Mg-Ankérite existante, *i.e.* tant que  $|\Omega_{T_{\widetilde{\text{mg-ank}}}} - 1| > |\Omega_{S_{\widetilde{\text{mg-ank}}}} - 1|$ , la concentration en calcium de la solution aqueuse diminue.

Après 5 jours, le degré de saturation totale de la Mg-Sidérite devient supérieur à 1, ce qui entraîne la concurrence entre la précipitation de la solution solide  $(\text{Fe},\text{Mg})\text{CO}_3$  la moins

soluble et la dissolution de la solution solide  $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Mg}_{0,2})\text{CO}_3$ . Cette évolution du fluide se visualise sur les diagrammes 4.11 et 4.12 (en haut) par le fait que la courbe  $(F_1F_2)$  traverse la courbe de saturation totale  $(S_T)$  de la Mg-Sidérite. On a alors compétition entre quatre processus, la dissolution stœchiométrique de  $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Mg}_{0,2})\text{CO}_3$  et de  $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,2}, \text{Mg}_{0,8})(\text{CO}_3)_2$  et la précipitation des solutions solides  $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{CO}_3$  et  $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$  les moins solubles.

Après 2 semaines, le fluide atteint les abords du point  $F_2$ . Les concentrations du magnésium et du fer en solution cessent alors de croître, tandis que celle du calcium cesse de diminuer. En effet, l'état du fluide au point  $F_2$  correspond à un état quasi-stationnaire, où il demeure pendant presque un an (pallier sur les figures 4.8 et 4.9). Cet état quasi-stationnaire s'explique grâce à l'équation (4.7) et aux valeurs des degrés de saturation des différentes solutions solides (figure 4.8 page 111) :

$$(1 - \Omega_{S_{\text{mg-sid}}}) \simeq (1 - \Omega_{S_{\text{mg-ank}}}) \simeq -(\Omega_{T_{\text{mg-sid}}} - 1) \simeq -(\Omega_{T_{\text{mg-ank}}} - 1).$$

Comme la solution solide la moins soluble en  $F_2$  correspond à peu près au pôle magnésite pour la solution solide de Mg-sidérite  $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{CO}_3$  et au pôle ankérite pour la solution solide de Mg-ankérite  $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ , le terme  $\prod_{\iota=1}^{N_{ps}} X_{\text{mg-sid}}^{\iota}$  est presque égal à 1. Par conséquent,

$$\frac{\partial c_{\iota}}{\partial t} = 0.$$

En outre, comme la dissolution de chaque solution solide est compensée par la précipitation de la solution solide la moins soluble, et comme les volumes molaires des pôles d'une même solution solide sont voisins, les fractions volumiques des deux solutions solides ne varient plus (selon la loi de conservation de la masse (3.7) de chaque solution solide).

Au cours de cet épisode quasi-stationnaire, les deux solutions solides commencent à se ré-équilibrer par l'intermédiaire de la solution aqueuse (figure 4.10 page 113). Le fer contenu dans la sidérite magnésienne passe en solution, que la dolomite ferreuse consomme au détriment du magnésium qu'elle relâche en solution pour «nourrir» en retour la sidérite. Comme l'état quasi-stationnaire du fluide est loin de la saturation (figures 4.8, 4.11 et 4.12), les réactions de dissolution et de coprécipitation changent rapidement les compositions des solutions solides.

A la fin de l'état quasi-stationnaire, la solution aqueuse se transforme et l'écart à l'équilibre des solutions solides  $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Mg}_{0,2})\text{CO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,2}, \text{Mg}_{0,8})(\text{CO}_3)_2$ ,  $(\text{Fe}_{\epsilon}, \text{Mg}_{1-\epsilon})\text{CO}_3$  et  $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-\epsilon}, \text{Mg}_{\epsilon})(\text{CO}_3)_2$  diminue (figure 4.8 page 111).

Comme le degré de saturation stœchiométrique de la Mg-Sidérite augmente un peu avant que le degré de saturation totale de la solution solide la moins soluble ne diminue, la précipitation prend légèrement le pas sur la dissolution, et la fraction volumique de



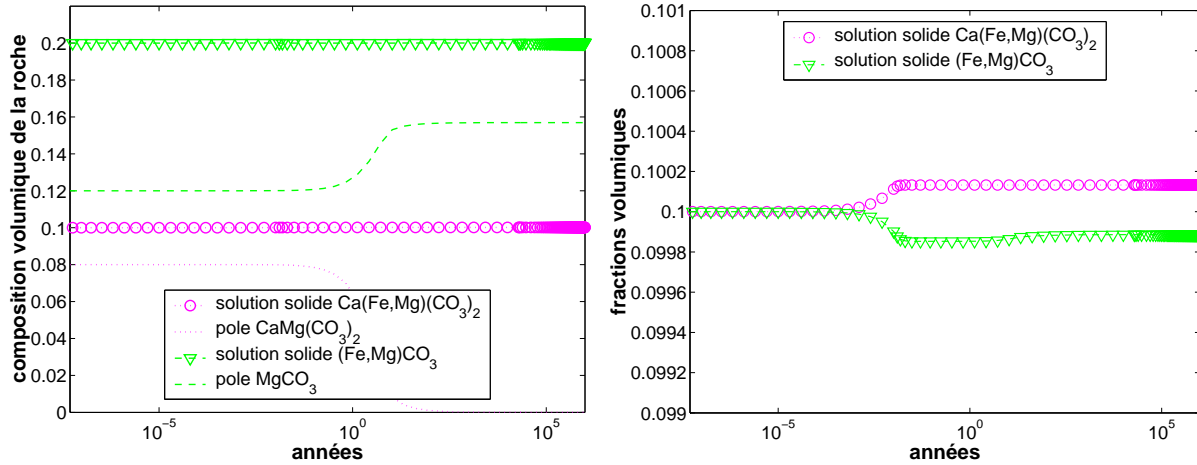


FIG. 4.13: Evolution de la composition volumique de la roche (à gauche) et zoom sur les fractions volumiques de la sidérite magnésienne et de la dolomite ferreuse autour de  $\phi_s = 0, 1$  (à droite), pendant un million d'années

$(\text{Fe,Mg)CO}_3$  croît faiblement. Par ailleurs, la différence entre le degré de saturation totale de la Mg-Ankérite la moins soluble et 1 est faiblement supérieure à celle entre le degré de saturation stœchiométrique de la Mg-Ankérite existante et 1, ce qui conduit à précipiter une faible quantité de  $\text{Ca(Fe,Mg)(CO}_3)_2$  (imperceptible sur le graphique 4.13) et provoque une diminution de la concentration du calcium en solution.

Les diagrammes 4.11 et 4.12 montrent clairement que la Mg-Sidérite la moins soluble dans le fluide F situé entre  $F_2$  et  $F_3$  est extrêmement riche en magnésite, alors que la Mg-Ankérite la moins soluble est de l'ankérite presque pure. Les deux solutions solides homogénéisées s'appauvrissent donc respectivement en sidérite pour la sidérite magnésienne et en dolomite pour la dolomite ferreuse. La dolomite s'enrichit deux fois plus vite en fer que la sidérite ne s'enrichit en magnésium. Lorsque l'ankérite est épuisée en magnésium, les réactions cessent.

La solution aqueuse atteint un état proche de l'équilibre après une centaine d'années (point  $F_3$ ). L'utilisation des diagrammes  $\Omega_2 = f(\Omega_1)$  et  $\Delta_r G_2 = f(\Delta_r G_1)$  permet toutefois de mettre en évidence que cet état ne reflète pas encore l'équilibre entre toutes les phases en présence. En effet, nous avons montré au paragraphe 2.1.3 (page 48) que l'équilibre entre la solution solide globale et la solution aqueuse était vérifié lorsque la solution aqueuse était saturée vis-à-vis de la solution solide existante et de la solution solide la moins soluble. Par conséquent, l'équilibre n'est atteint que lorsque le point qui représente le fluide coïncide avec celui qui représente la solution solide existante. Ce point se trouve alors évidemment sur la courbe de saturation totale ( $S_T$ ) (cf § 2.3 page 68).

Dans cet exemple, on voit bien la complémentarité des deux types de diagramme. En

effet, le diagramme  $\Omega_2 = f(\Omega_1)$  de la figure 4.11 page 114 en haut et particulièrement le diagramme  $\Delta_r G_2 = f(\Delta_r G_1)$  de la figure 4.12 page 115 en bas montrent respectivement pour la sidérite et l'ankérite qu'il faut plus de dix millions d'années au système pour atteindre l'état d'équilibre (point  $F_4$  identique aux points  $N_4$  et  $M_4$ ), alors que les points  $F_3$ ,  $M_3$  et  $N_3$  semblaient quasiment confondus dans les deux autres diagrammes.



# Conclusion

La résolution des systèmes d'équations décrivant les processus physico-chimiques de la diagenèse minérale ou de l'altération des sols dans des cas réalistes est devenue possible ces dernières années grâce à l'acquisition expérimentale de nombreuses données thermodynamiques et cinétiques, au développement de la puissance des ordinateurs et à la conception de méthodes numériques permettant de résoudre des systèmes d'équations complexes. Depuis une dizaine d'années, de nombreux logiciels de transport réactif ont vu le jour, comme Archimède (Cassou [1998]), développé à l'Institut Français du Pétrole.

Dans la plupart de ces modèles numériques, les minéraux considérés ont une composition fixe. Or les roches réelles sont constituées de *solutions solides*. Un système dans lequel une solution aqueuse interagit avec un mélange (mécanique) de plusieurs minéraux à composition fixe évolue différemment d'un système constitué d'une solution solide dont les pôles seraient ces minéraux. Il semble alors indispensable d'intégrer les propriétés spécifiques des solutions solides dans les modèles numériques pour simuler de manière plus réaliste certains systèmes géochimiques, comme les réservoirs riches en minéraux argileux. Dans le domaine du stockage des déchets, nucléaires notamment, l'évolution des solutions solides d'argiles peut déterminer celle des capacités de confinement.

Nous avons donc formulé un modèle thermodynamique et cinétique pour décrire les interactions entre une solution aqueuse et des solutions solides idéales.

Après avoir déterminé la composition de la solution solide la moins soluble dans une phase aqueuse, nous avons précisé la notion de *saturation totale* d'une solution aqueuse par rapport à une solution solide et en avons déduit que cette saturation était équivalente à la *saturation stœchiométrique* de ce fluide vis-à-vis de la solution solide la moins soluble. En outre, nous avons remarqué qu'une solution aqueuse saturée stœchiométriquement par rapport à la solution solide existante et saturée totalement vis-à-vis de la solution solide la moins soluble était à l'équilibre global avec la solution solide existante.

Comme la dissolution stœchiométrique de la solution solide ne peut suffire à ramener le système vers un état d'équilibre, le modèle l'associe à la *coprécipitation* d'une phase de composition indépendante de celle de la solution solide.

Nous avons décrit, dans le cas de solutions solides binaires, une méthode graphique pour déterminer l'ensemble des compositions de la solution solide vis-à-vis desquelles une solution aqueuse est sursaturée de façon stœchiométrique, à partir de deux types de diagrammes équivalents, dont les axes sont soit les degrés de saturation du fluide vis-à-vis des pôles (*cf* § 2.3.2.3 page 78), soit les enthalpies libres de dissociation des pôles dans le fluide (*cf* § 2.3.1.3 page 72).

Parmi cet ensemble continu de compositions pour lesquelles la solution aqueuse est sursaturée, nous avons choisi de faire précipiter la solution solide la moins soluble.

La solution aqueuse peut alors se trouver dans quatre états de saturation :

- 1- équilibre global entre la solution aqueuse et la solution solide existante (le système n'évolue pas),
- 2- sous-saturation stœchiométrique par rapport à la solution solide existante et (sous-)saturation totale par rapport à la solution solide la moins soluble, ce qui entraîne la dissolution stœchiométrique de la solution solide existante,
- 3- sursaturation totale par rapport à la solution solide la moins soluble et (sur)saturation stœchiométrique vis-à-vis de la solution solide existante, ce qui conduit à précipiter la solution solide la moins soluble,
- 4- sous-saturation stœchiométrique par rapport à la solution solide existante et sursaturation totale par rapport à la solution solide la moins soluble, ce qui amène à dissoudre stœchiométriquement la solution solide existante et à précipiter simultanément la solution solide la moins soluble.

Après avoir remarqué que, dans ces deux dernières situations, deux compositions distinctes de la solution solide sont présentes simultanément dans le système, nous avons choisi d'*homogénéiser* ces deux minéraux afin de reconstituer une seule solution solide.

Cette homogénéisation implique l'hypothèse que la diffusion des ions du minéral qui précipite au sein de la phase solide homogénéisée est instantanée. Parmi les perspectives de ce travail, il pourrait être judicieux de ne procéder qu'à une homogénéisation à la surface de la solution solide, et non pas dans tout son volume, mais ce formalisme requerrait de rendre le modèle de texture plus complexe. En conservant le modèle des sphères flottantes d'Archimède SolSol, il faudrait alors définir une zone, correspondant à la «couche» extérieure du solide, dans laquelle aurait lieu l'homogénéisation surfacique.

Le nouveau système d'équations d'Archimède SolSol, qui décrit l'évolution d'un réservoir infiltré par une solution aqueuse et contenant des minéraux à composition variable, a alors été obtenu en modifiant dans le système d'équations d'Archimède les lois de conservation de la masse des éléments et en y ajoutant les lois de conservation de la masse des solutions

solides, faisant intervenir les lois cinétiques des solutions solides.

Le logiciel Archimède SolSol a par la suite été appliqué à deux exemples relativement simples, afin d'analyser le modèle thermodynamique et cinétique de solutions solides mis en place. Nous avons d'abord étudié la précipitation en système ouvert d'une solution solide binaire idéale, dont les pôles sont la sidérite et la magnésite. Le fluide injecté dans ce réservoir était en équilibre avec chacun des pôles de la solution solide et sursaturé vis-à-vis de n'importe quelle composition de la solution solide. Nous avons pu vérifier que la composition de la solution solide qui précipitait correspondait bien à celle déterminée par la méthode graphique décrite au chapitre 2. Ensuite, nous avons observé l'évolution d'une solution aqueuse au contact de deux solutions solides binaires carbonatées, une sidérite magnésienne et une dolomite ferreuse. Là encore, nous avons mis en évidence l'intérêt des diagrammes reliant les degrés de saturation du fluide vis-à-vis des pôles de la solution solide, et de ceux reliant les enthalpies libres de dissociation des pôles.

L'intégration d'un modèle thermodynamique et cinétique de solutions solides idéales dans le logiciel Archimède SolSol permet désormais une plus grande variété de simulations.

Néanmoins, il faut remarquer qu'il est rare de pouvoir approcher de manière réaliste le comportement des minéraux «naturels» par celui d'une solution solide *idéale*. Même si les données disponibles sur les solutions solides sont encore souvent insuffisantes, il serait intéressant d'avoir des modèles plus généraux considérant des solutions solides *réelles* (non idéales), dans lesquels les coefficients d'activités des pôles sont des fonctions des fractions molaires. On pourra trouver dans la description du logiciel EQ3/6 de Wolery [1979] ou dans le livre plus récent d'Anderson et Crerar [1993] un certain nombre de modèles de solutions solides, plus ou moins complexes selon le type de solutions solides considérées (régulières, symétriques, asymétriques), dans lesquels les logarithmes des coefficients d'activité des pôles sont exprimés comme des fonctions polynomiales des fractions molaires des pôles.

Ces modèles pourraient s'intégrer à Archimède SolSol. Il conviendrait alors de remplacer la définition (2.22) du degré de saturation totale de Michard [1986] par l'expression obtenue en calculant le degré de saturation stœchiométrique de la solution solide réelle la moins soluble<sup>14</sup>. Les formules des seuils de sursaturation (équation (2.33) ou (2.34) page 58) et des constantes cinétiques de précipitation (équation (2.35) page 60) de la solution solide réelle seraient modifiées, de même que l'expression du volume molaire de la solution solide réelle intervenant dans la loi de conservation de la masse de la solution solide.

---

<sup>14</sup>En effet, ces deux formulations ne sont égales que pour des solutions solides dont le coefficient d'activité est une constante.

Nous espérons que le programme Archimède SolSol permettra aux géochimistes et aux géologues d'étudier plus précisément le comportement des solutions solides. Cette amélioration devrait trouver des applications notamment dans la modélisation de la diagenèse des réservoirs contenant des argiles, des plagioclases ou encore des calcites magnésiennes, avec les problèmes liés à l'exploration pétrolière ou encore le confinement des déchets.

# ANNEXES





# Annexe A

## Prise en compte des gaz dans les modèles numériques Archimède et Archimède SolSol

Le logiciel Archimède est capable de modéliser la réaction d'équilibre hétérogène entre la solution aqueuse et du gaz carbonique, traité comme un constituant d'un mélange homogène avec le liquide.

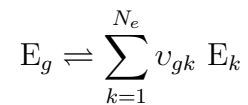
Héritier d'Archimède, Archimède SolSol peut simuler l'évolution d'un système constitué d'une solution aqueuse, de minéraux à composition fixe et de solutions solides hors d'équilibre avec le liquide, et de gaz carbonique à l'équilibre avec la phase aqueuse.

L'introduction d'un gaz dans le réservoir modifie le système de spéciation initiale (3.1) (page 84) et le système dynamique (3.22) (page 89).

En effet, la condition d'équilibre thermodynamique entre le gaz carbonique et la solution aqueuse vient s'ajouter aux deux systèmes, et les lois de conservation de la masse des éléments sont remaniées, en faisant intervenir la variation de gaz nécessaire pour que l'équilibre entre les deux phases soit maintenu.

### A.1 Equilibre entre le fluide et un gaz

A la réaction d'équilibre entre un gaz et la solution aqueuse



correspond la *loi d'action de masse* suivante :

$$\frac{\prod_{k=1}^{N_e} a_k^{\nu_{gk}}}{f_g} = K_g,$$

où  $K_g$  est la constante d'équilibre thermodynamique du gaz.

La *fugacité*  $f_g$  peut s'exprimer en fonction de la pression partielle du gaz  $p_g$  et d'un coefficient de fugacité  $\gamma_g$  :

$$f_g = \gamma_g p_g.$$

Dans Archimède, le *coefficient de fugacité* est calculé de la même manière que les coefficients d'activité des espèces aqueuses, par la formule de Debye-Hückel étendue (1.7) (page 10).

La pression partielle du gaz est fixée initialement par l'utilisateur et reste constante tout au long du programme. Il s'agit d'un *système ouvert*, *i.e.* Archimède présuppose qu'on dispose d'une quantité infinie de gaz et que la quantité de matière échangée ne modifie pas sa pression partielle.

Des travaux sont en cours à l'Institut Français du Pétrole, afin d'améliorer la modélisation des gaz dans divers logiciels de transport réactif. Dans cette optique, le logiciel NEWKIN avait été couplé à une «Bibliothèque d'Outils Communs» de l'I.F.P., qui met en oeuvre l'équation d'état de Peng-Robinson (Bildstein [1998]). Cela permettait de calculer la fugacité de certains gaz, couramment rencontrés dans les réservoirs (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, ...), en système ouvert ou fermé.

## A.2 Conservation de la masse d'un élément

### A.2.1 Bilan de masse initiale de l'élément

Soit  $N_{geq}$ ,  $N_{meq}$  et  $N_{seq}$  le nombre de gaz, de minéraux à composition fixe et de solutions solides à l'équilibre avec la solution aqueuse. L'équation de *bilan de masse* (1.10) d'un élément  $E_l$  ( $1 \leq l \leq N_e$ ) s'écrit alors :

$$n_l = \sum_{i=1}^{N_f} \alpha_{li} n_i + \sum_{g=1}^{N_{geq}} \beta_{lg} n_g + \sum_{m=1}^{N_{meq}} \beta_{lm} n_m + \sum_{s=1}^{N_{seq}} \beta_{ls} n_s,$$

avec

- $n_i$  le nombre de moles de l'espèce aqueuse  $E_i$
- $n_g$  le nombre de moles de gaz
- $n_m$  le nombre de moles de minéral à composition fixe  $M_m$
- $n_s$  le nombre de moles de solution solide  $M_s$
- $\alpha_{li}$  le nombre de moles de l'élément  $E_l$  contenues dans une mole de l'espèce aqueuse  $E_i$ ,
- $\beta_{lg}$  et  $\beta_{lm}$  les nombres de moles de l'élément  $E_l$  contenues dans une mole de gaz et de minéral respectivement.

Etant donné qu'Archimède est basé sur l'hypothèse que les minéraux sont hors d'équilibre avec le fluide,  $N_{meq} = 0$ , et dans Archimède SolSol  $N_{seq} = 0$ . En outre,  $N_{geq} = N_g \in \{0, 1\}$  car Archimède présuppose que le gaz est à l'équilibre avec le fluide.

La relation précédente devient donc :

$$c_l = \sum_{i=1}^{N_f} \alpha_{li} m_i + \beta_{lg} c_g, \quad 1 \leq l \leq N_e,$$

où

- $c_l$  (mol/kg(H<sub>2</sub>O)) représente la concentration totale de l'élément  $E_l$  en solution,
- $c_g$  (mol/kg(H<sub>2</sub>O)) représente la quantité de gaz échangée jusqu'à ce que l'équilibre des phases soit réalisé.

L'inconnue associée au gaz est la vitesse de réaction  $\vartheta_g$  (mol/kg(solution)/an). Elle est d'abord initialisée à 0 puis modifiée lors de la résolution du système de spéciation et du système dynamique par l'algorithme de Newton-Raphson (*cf* page 36). Le bilan de masse est résolu en identifiant  $c_g$  et  $\vartheta_g$ . Cela pose un problème d'unités puisque la dimension des termes relatifs aux éléments et aux molalités des espèces aqueuses est différente de celle de la variable associée au gaz.

### A.2.2 Conservation de la masse de l'élément

La loi de conservation de la masse d'un élément (3.20) (*cf* page 89) s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\Phi w_{H_2O} c_l) + u \cdot \nabla (w_{H_2O} c_l) = \Phi R_l.$$

Le terme  $R_l$  correspond au taux de production de l'élément par les réactions hétérogènes eau-gaz-minéraux rapporté au volume de solution (mol/l(solution)/an) :

$$R_l = - \sum_{m=1}^{N_m} \beta_{lm} \vartheta_m - \sum_{s=1}^{N_s} \beta_{ls} \vartheta_s - \beta_{lg} \vartheta_g.$$

La variation  $\vartheta_g$  de la quantité de gaz nécessaire pour que le fluide reste à l'équilibre avec le gaz s'exprime en mol/kg(solution)/an.

### A.3 Systèmes à résoudre

#### A.3.1 Système de spéciation

Lorsque le système contient du gaz à l'équilibre avec la phase aqueuse, la loi d'action de masse de la réaction entre le gaz et la solution aqueuse (*cf* page 127) vient s'ajouter au système de spéciation (1.14) d'Archimède (*cf* page 13) et d'Archimède SolSol (*cf* page 84), dans lequel l'équation de bilan de masse de la page 129 s'est substituée à celle (1.10) de la page 11 :

$$\left\{ \begin{array}{l} m_{H_2O} = a_{55} , \\ \text{pH} = -\log(\gamma_{H^+} m_{H^+}) , \\ \sum_{i=1}^{N_f} \alpha_{li} m_i + \beta_{lg} c_g = c_l , \quad 3 \leq l \leq N_e , \quad l \neq i_{anion} , \\ \sum_{i=1}^{N_f} z_i m_i = 0 , \\ a_{H_2O}^{\nu_j H_2O} \prod_{k=2}^{N_e} (\gamma_k m_k)^{\nu_{jk}} = \gamma_j m_j K_j , \quad N_e + 1 \leq j \leq N_f , \\ a_{H_2O}^{\nu_g H_2O} \prod_{k=2}^{N_e} (\gamma_k m_k)^{\nu_{gk}} = \gamma_g p_g K_g , \end{array} \right.$$

ce qui s'écrit encore sous forme logarithmique :

$$\left\{ \begin{array}{l} \log m_{H_2O} - \log a_{55} = 0 , \\ \log \gamma_{H^+} + \log m_{H^+} + \text{pH} = 0 , \\ -c_l + \sum_{i=1}^{N_f} \alpha_{li} m_i + \beta_{lg} c_g = 0 , \quad 3 \leq l \leq N_e , \quad l \neq i_{anion} , \\ \sum_{i=1}^{N_f} z_i m_i = 0 , \\ \nu_j H_2O \log a_{H_2O} + \sum_{k=2}^{N_e} \nu_{jk} (\log \gamma_k + \log m_k) - (\log \gamma_j + \log m_j) - \log K_j = 0 , \\ \hspace{20em} N_e + 1 \leq j \leq N_f , \\ \nu_g H_2O \log a_{H_2O} + \sum_{k=2}^{N_e} \nu_{gk} (\log \gamma_k + \log m_k) - \log(\gamma_g p_g) - \log K_g = 0 . \end{array} \right.$$

Les inconnues de ce système sont les  $N_f$  logarithmes décimaux des molalités des espèces aqueuses  $(\log m_i)_{1 \leq i \leq N_f}$  et la variation de la quantité de gaz  $c_g$ . La pression partielle  $p_g$  du gaz est une constante définie par l'utilisateur.

### A.3.2 Système dynamique

Le système dynamique, qui décrit l'évolution de la solution aqueuse en contact avec un gaz à l'équilibre et des minéraux (minéraux à composition fixe et solutions solides) hors d'équilibre, se compose des équations correspondant au système dynamique (3.22) d'Archimède SolSol (*cf* page 89) et de la loi d'action de masse de la réaction d'équilibre entre le gaz carbonique et la solution aqueuse (*cf* page 127), exprimée sous forme logarithmique :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \phi_m}{\partial t} = 10^3 \ V_m \ \Phi \ \vartheta_m, \quad 1 \leq m \leq N_m, \\ \frac{\partial \phi_s}{\partial t} = 10^3 \ V_s \ \Phi \ \vartheta_s, \quad 1 \leq s \leq N_s, \\ \log m_{H_2O} - \log a_{55} = 0, \\ \frac{\partial}{\partial t} (\Phi \ w_{H_2O} \ c_l) + u \cdot \nabla (w_{H_2O} \ c_l) = \Phi \ R_l, \quad 3 \leq l \leq N_e, \\ \sum_{i=1}^{N_f} z_i \ m_i = 0, \\ \nu_{jH_2O} \log a_{H_2O} + \sum_{k=2}^{N_e} \nu_{jk} (\log \gamma_k + \log m_k) - (\log \gamma_j + \log m_j) - \log K_j = 0, \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad N_e + 1 \leq j \leq N_f, \\ \nu_{gH_2O} \log a_{H_2O} + \sum_{k=2}^{N_e} \nu_{gk} (\log \gamma_k + \log m_k) - \log(\gamma_g \ p_g) - \log K_g = 0. \end{array} \right.$$

La variable  $\vartheta_g$  (mol/kg(H<sub>2</sub>O)/an) représente la variation de quantité de gaz carbonique dans le système nécessaire pour maintenir l'équilibre entre le fluide et le gaz.

Les inconnues du système sont les logarithmes décimaux des fractions volumiques des minéraux  $\phi_m$  et des solutions solides  $\phi_s$ , ceux des molalités des espèces aqueuses  $m_i$ , et la variation de quantité de CO<sub>2</sub> gazeux  $\vartheta_g$ .

Le nombre de variables est donc égal, comme le nombre de relations à vérifier, à  $(N_m + N_s + N_f + 1)$ .

Le système dynamique discrétisé (3.25) d'Archimède SolSol (*cf* page 92) devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_m^n - \phi_m^{n-1} - 10^3 \Delta t^n v_m \Phi^n \vartheta_m^n = 0, \quad 1 \leq m \leq N_m, \\ \phi_s^n - \phi_s^{n-1} - 10^3 \Delta t^n v_s^n \Phi^n \vartheta_s^n = 0, \quad 1 \leq s \leq N_s, \\ \log m_{H_2O}^n - \log a_{55} = 0, \\ \Phi^n c_l^n w_{H_2O}^n - \Phi^{n-1} c_l^{n-1} w_{H_2O}^{n-1} + u \frac{\Delta t^n}{\Delta x} c_l^n w_{H_2O}^n \\ \quad - u \frac{\Delta t^n}{\Delta x} c_l^{inj} w_{H_2O}^{inj} - \Delta t^n \Phi^n R_l^n = 0, \quad 3 \leq l \leq N_e, \\ \sum_{i=1}^{N_f} z_i m_i^n = 0 \\ \nu_{j H_2O} \log a_{H_2O}^n + \sum_{k=2}^{N_e} \nu_{jk} (\log \gamma_k^n + \log m_k^n) - \log \gamma_j^n - \log m_j^n - \log K_j = 0, \\ \quad N_e + 1 \leq j \leq N_f, \\ \nu_{g H_2O} \log a_{H_2O}^n + \sum_{k=2}^{N_e} \nu_{gk} (\log \gamma_k^n + \log m_k^n) - \log \gamma_g^n - \log p_g - \log K_g = 0. \end{array} \right.$$

## Annexe B

# Jacobienne du système dynamique d'Archimède SolSol

Dans cette annexe, on note

- $\langle \text{lcm-mine} \rangle_m^n$  la loi de conservation de la masse (1.20) du minéral  $M_m$  discrétisée au temps  $t^n$ ,
- $\langle \text{lcm-sso} \rangle_s^n$  la loi de conservation de la masse (3.7) de la solution solide idéale  $M_s$  discrétisée au temps  $t^n$ ,
- $\langle \text{lcm-elem} \rangle_l^n$  la loi de conservation de la masse de l'élément  $E_l$  (*cf* annexe A page 129) discrétisée au temps  $t^n$ ,
- $\langle \text{lcm-speci} \rangle_j^n$  la loi d'action de masse (1.4) de la réaction de spéciation de l'espèce aqueuse  $E_j$  au temps  $t^n$ ,
- $\langle \text{elect} \rangle^n$  l'équation d'électroneutralité (1.11) au temps  $t^n$ ,
- $\langle \text{mh2o} \rangle^n$  l'équation (1.12) fixant la molalité de l'eau au temps  $t^n$ ,
- $\langle \text{lcm-gaz} \rangle_g^n$  la loi d'action de masse de la réaction d'équilibre entre le gaz  $g$  et la solution aqueuse (*cf* annexe A page 127) au temps  $t^n$ .

Ces équations forment le système dynamique d'Archimède SolSol, qui décrit l'évolution d'un réservoir constitué de minéraux à composition fixe et de solutions solides, en contact avec du gaz carbonique à l'équilibre avec la solution aqueuse (*cf* annexe A)

### Relations préliminaires

$$\forall x > 0, \quad \frac{\partial f(x)}{\partial \log x} = \frac{\partial f(x)}{\partial x} x \ln 10$$

$$\forall f(x) > 0, \quad \frac{\partial f(x)}{\partial x} = \frac{\partial \log f(x)}{\partial x} f(x) \ln 10$$

$$\forall f(x) > 0, \quad \frac{\partial f(x)}{\partial x} = \frac{\partial \ln f(x)}{\partial x} f(x)$$



## B.1 Dérivées de la force ionique, des coefficients d'activité des espèces aqueuses et de l'activité de l'eau

D'après les équations (1.6), (1.7) et (1.8), on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial I}{\partial m_i} = \frac{1}{2} z_i^2 \\ \frac{\partial \log \gamma_i}{\partial I} = C - \frac{A z_i^2}{2 \sqrt{I} (1 + a_i^0 B \sqrt{I})^2} \\ \frac{\partial \log a_{H_2O}}{\partial I} = -\frac{0,03603}{\ln 10} \left[ \phi(I) + I \frac{\partial \phi(I)}{\partial I} \right] \end{array} \right.$$

avec

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi(I)}{\partial I} = & \frac{2,303A}{b_1^3 I^2} \left[ 1 + b_1 \sqrt{I} - 2 \ln(1 + b_1 \sqrt{I}) - \frac{1}{1 + b_1 \sqrt{I}} \right] \\ & - \frac{2,303A}{2b_1^2 I \sqrt{I}} \left[ 1 - \frac{2}{1 + b_1 \sqrt{I}} + \frac{1}{(1 + b_1 \sqrt{I})^2} \right] + \frac{b_2}{2} + \frac{4b_3 I}{3} + \frac{9b_4 I^2}{4} \end{aligned}$$

## B.2 Conservation de la masse des minéraux

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \langle \text{lcm-mine} \rangle_m^n}{\partial \log m_{H_2O}^n} = 0 \\ \frac{\partial \langle \text{lcm-mine} \rangle_m^n}{\partial \log m_i^n} = -10^3 \Delta t^n v_m \Phi^n \frac{\partial \vartheta_m^n}{\partial \log m_i^n} \\ \frac{\partial \langle \text{lcm-mine} \rangle_m^n}{\partial \log \phi_{m'}^n} = \left[ \delta_{m'm} + 10^3 \Delta t^n v_m \left( \vartheta_m^n - \Phi^n \frac{\partial \vartheta_m^n}{\partial \phi_{m'}^n} \right) \right] \phi_{m'}^n \ln 10 \\ \frac{\partial \langle \text{lcm-mine} \rangle_m^n}{\partial \log \phi_s^n} = 10^3 \Delta t^n v_m \left( \vartheta_m^n - \Phi^n \frac{\partial \vartheta_m^n}{\partial \phi_s^n} \right) \phi_s^n \ln 10 \\ \frac{\partial \langle \text{lcm-mine} \rangle_m^n}{\partial \vartheta_g^n} = 0 \end{array} \right.$$

On rappelle que le symbole de Kronecker  $\delta_{m'm}$  vaut 1 si  $m' = m$ , 0 sinon.

## B.3 Dérivées des vitesses de réaction des minéraux

### B.3.1 Dérivées par rapport aux fractions volumiques des minéraux $\phi_{m'}$

#### a) Dissolution

$$\frac{\partial \vartheta_{dm}}{\partial \phi_{m'}} = -k_{dm}^I f_m(\text{pH}) \left(1 - \frac{Q_m}{K_m}\right) \frac{\partial s_m^r}{\partial \phi_{m'}}$$

où  $\frac{\partial s_m^r}{\partial \phi_{m'}}$  est explicité au paragraphe B.4 d'après le modèle de texture.

#### b) Précipitation

$$\frac{\partial \vartheta_{pm}}{\partial \phi_{m'}} = k_{pm} \left[ \left(\frac{Q_m}{K_m}\right)^{\alpha_m} - 1 \right]^{\beta_m} \frac{\partial s_m^r}{\partial \phi_{m'}}$$

### Remarque

Comme on l'a vu à la page 88, les surfaces réactives des minéraux à composition fixe et celles des solutions solides s'expriment de manière identique puisque le modèle de texture choisi est le même.

Les dérivées des vitesses de réaction des minéraux par rapport aux fractions volumiques des solutions solides s'expriment donc comme leurs dérivées par rapport à celles de minéraux car :

$$\frac{\partial s_m^r}{\partial \phi_s} = \frac{\partial s_m^r}{\partial \phi_{m'}} \quad \text{avec } m' \neq m$$

### B.3.2 Dérivées par rapport aux molalités $m_i$

#### a) Dissolution

$$\frac{\partial \vartheta_{dm}}{\partial \log m_i} = k_{dm}^I f_m(\text{pH}) s_m^r \frac{1}{K_m} \frac{\partial Q_m}{\partial \log m_i} - k_{dm}^I s_m^r \left(1 - \frac{Q_m}{K_m}\right) \frac{\partial f_m(\text{pH})}{\partial \log m_i}$$

avec

$$\begin{cases} \frac{\partial Q_m}{\partial \log m_k} = v_{m,k} Q_m \ln 10 + \left[ \sum_{k'=2}^{N_e} v_{m,k'} \frac{\partial \log \gamma_{k'}}{\partial I} + v_{m,H_2O} \frac{\partial \log a_{H_2O}}{\partial I} \right] \frac{\partial I}{\partial m_k} m_k Q_m (\ln 10)^2 \\ \frac{\partial Q_m}{\partial \log m_j} = \left[ \sum_{k=2}^{N_e} v_{m,k} \frac{\partial \log \gamma_k}{\partial I} + v_{m,H_2O} \frac{\partial \log a_{H_2O}}{\partial I} \right] \frac{\partial I}{\partial m_j} m_j Q_m (\ln 10)^2 \end{cases}$$

et

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_m(\text{pH})}{\partial \log m_i} &= n_{i'} (\gamma_{i'} m_{i'})^{n_{i'}-1} \left( \frac{\partial \gamma_{i'}}{\partial I} \frac{\partial I}{\partial m_i} m_{i'} + \gamma_{i'} \delta_{ii'} \right) m_i \ln 10, \quad i' \in \{H^+, OH^-\} \\ &= n_{i'} (\gamma_{i'} m_{i'})^{n_{i'}-1} \left( \frac{\partial \log \gamma_{i'}}{\partial I} \frac{\partial I}{\partial m_i} \gamma_{i'} m_{i'} \ln 10 + \gamma_{i'} \delta_{ii'} \right) m_i \ln 10, \quad i' \in \{H^+, OH^-\} \end{aligned}$$

## b) Précipitation

$$\frac{\partial \vartheta_{pm}}{\partial \log m_i} = k_{pm} s_m^r \frac{\alpha_m \beta_m}{K_m} \left( \frac{Q_m}{K_m} \right)^{\alpha_m - 1} \left[ \left( \frac{Q_m}{K_m} \right)^{\alpha_m} - 1 \right]^{\beta_m - 1} \frac{\partial Q_m}{\partial \log m_i}$$

## B.4 Dérivées des surfaces réactives par rapport aux fractions volumiques

B.4.1 Rayon  $r_m$  constant, nombre de sphères variable

$$\frac{\partial s_m^r}{\partial \phi_{m'}} = \frac{3 \cdot 10^{-3} c_m^r}{r_m} \left( \frac{\delta_{mm'}}{\Phi} + \frac{\phi_m}{\Phi^2} \right)$$

B.4.2 Densité de sphères  $d_m$  constante, rayon variable

$$\frac{\partial s_m^r}{\partial \phi_{m'}} = 2 \cdot 10^{-3} c_m^r \left( \frac{3 \cdot 10^{-3} \phi_m}{4\pi d_m \Phi} \right)^{-1/3} \left( \frac{\delta_{mm'}}{\Phi} + \frac{\phi_m}{\Phi^2} \right)$$

## B.5 Conservation de la masse des solutions solides idéales

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \langle \text{lcm-ssO} \rangle_s^n}{\partial \log m_{H_2O}^n} = 0 \\ \frac{\partial \langle \text{lcm-ssO} \rangle_s^n}{\partial \log m_i^n} = -10^3 \Delta t^n v_s \Phi^n \frac{\partial \vartheta_s^n}{\partial \log m_i^n} - 10^3 \Delta t^n \Phi^n \vartheta_s^n \frac{\partial v_s^n}{\partial \log m_i^n} \\ \frac{\partial \langle \text{lcm-ssO} \rangle_s^n}{\partial \log \phi_m^n} = 10^3 \Delta t^n v_s \left( \vartheta_s^n - \Phi^n \frac{\partial \vartheta_s^n}{\partial \phi_m^n} \right) \phi_m^n \ln 10 \\ \frac{\partial \langle \text{lcm-ssO} \rangle_s^n}{\partial \log \phi_{s'}^n} = \left[ \delta_{s's} + 10^3 \Delta t^n v_s \left( \vartheta_s^n - \Phi^n \frac{\partial \vartheta_s^n}{\partial \phi_{s'}^n} \right) \right] \phi_{s'}^n \ln 10 \\ \frac{\partial \langle \text{lcm-ssO} \rangle_s^n}{\partial \vartheta_g^n} = 0 \end{array} \right.$$

Le volume molaire de la solution solide idéale dépend des molalités des espèces aqueuses, *via* les fractions molaires des pôles de la phase solide la moins soluble, lorsque le minéral, qui n'existe pas initialement dans le système, précipite pour la première fois (en  $t = t^p$ ) :

$$v_s^p = \sum_l \widetilde{X}_l^p v_l$$

La dérivée du volume molaire  $v_s^n$  de la solution solide idéale s'exprime donc en fonction de celles des fractions molaires des pôles (explicitées page 140) lorsqu'elle précipite pour

la première fois ( $n = p$ ) :

$$\frac{\partial v_s^n}{\partial \log m_i^n} \delta_{n,p} = \sum_{\iota} v_{\iota} \frac{\partial \widetilde{X}_{\iota}^p}{\partial \log m_i^p}$$

## B.6 Dérivées des vitesses de réaction des solutions solides idéales

### B.6.1 Dérivées par rapport aux fractions volumiques des minéraux $\phi_m$

$$\frac{\partial \vartheta_s}{\partial \phi_m} = \frac{\partial \vartheta_{ps}}{\partial \phi_m} + \frac{\partial \vartheta_{ds}}{\partial \phi_m}$$

#### a) Dissolution

$$\frac{\partial \vartheta_{ds}}{\partial \phi_m} = -\kappa_{ds}^I f_m(\text{pH}) \left(1 - \frac{Q_s}{K_s}\right) \frac{\partial s_s^r}{\partial \phi_m}$$

On renvoie au paragraphe B.4 pour le calcul de  $\frac{\partial s_s^r}{\partial \phi_m}$ .

#### b) Précipitation

$$\frac{\partial \vartheta_{ps}}{\partial \phi_m} = \prod_{\iota_s=1}^{N_{ps}} \left( \widetilde{X}_{\iota_s} k_{p\iota_s} \right)^{\widetilde{X}_{\iota_s}} \left[ \left( \sum_{\iota_s=1}^{N_{ps}} \frac{Q_{\iota_s}}{K_{\iota_s}} \right)^{\alpha_s} - 1 \right]^{\beta_s} \frac{\partial s_s^r}{\partial \phi_m}$$

### B.6.2 Dérivées par rapport aux molalités $m_i$

$$\frac{\partial \vartheta_s}{\partial \log m_i} = \frac{\partial \vartheta_{ps}}{\partial \log m_i} + \frac{\partial \vartheta_{ds}}{\partial \log m_i}$$

#### a) Dissolution des solutions solides idéales

$$\frac{\partial \vartheta_{ds}}{\partial \log m_i} = \kappa_{ds}^I f_m(\text{pH}) s_s^r \frac{1}{K_s} \frac{\partial Q_s}{\partial \log m_i} - \kappa_{ds}^I s_s^r \left(1 - \frac{Q_s}{K_s}\right) \frac{\partial f_m(\text{pH})}{\partial \log m_i}$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial Q_s}{\partial \log m_k} = v_{s,k} Q_s \ln 10 + \left[ \sum_{k'=2}^{N_e} v_{s,k'} \frac{\partial \log \gamma_{k'}}{\partial I} + v_{s,H_2O} \frac{\partial \log a_{H_2O}}{\partial I} \right] \frac{\partial I}{\partial m_k} m_k Q_s (\ln 10)^2 \\ \frac{\partial Q_s}{\partial \log m_j} = \left[ \sum_{k=2}^{N_e} v_{s,k} \frac{\partial \log \gamma_k}{\partial I} + v_{s,H_2O} \frac{\partial \log a_{H_2O}}{\partial I} \right] \frac{\partial I}{\partial m_j} m_j Q_s (\ln 10)^2 \end{array} \right.$$

## b) Précipitation des solutions solides idéales

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vartheta_{ps}}{\partial \log m_i} &= k_{ps} s_s^r \alpha_s \beta_s \left( \sum_{\iota_s=1}^{N_{ps}} \frac{Q_{\iota_s}}{K_{\iota_s}} \right)^{\alpha_s-1} \left[ \left( \sum_{\iota_s=1}^{N_{ps}} \frac{Q_{\iota_s}}{K_{\iota_s}} \right)^{\alpha_s} - 1 \right]^{\beta_s-1} \left( \sum_{\iota_s=1}^{N_{ps}} \frac{1}{K_{\iota_s}} \frac{\partial Q_{\iota_s}}{\partial \log m_i} \right) \\ &+ \frac{\partial k_{ps}}{\partial \log m_i} s_s^r \left[ \left( \sum_{\iota_s=1}^{N_{ps}} \frac{Q_{\iota_s}}{K_{\iota_s}} \right)^{\alpha_s} - 1 \right]^{\beta_s} \end{aligned}$$

avec

$$k_{ps} = \prod_{\iota_s=1}^{N_{ps}} \left( \widetilde{X}_{\iota_s} k_{p\iota_s} \right)^{\widetilde{X}_{\iota_s}}$$

où, dans le cas idéal,

$$\widetilde{X}_{\iota_s} = \frac{\Omega_{\iota_s}}{\Omega_{T_s}} = \frac{\Omega_{\iota_s}}{\sum_{\iota'_s=1}^{N_{ps}} \Omega_{\iota'_s}}$$

et

$$\begin{cases} \frac{\partial Q_{\iota_s}}{\partial \log m_k} = v_{\iota_s, k} Q_{\iota_s} \ln 10 + \left[ \sum_{k'=2}^{N_e} v_{\iota_s, k'} \frac{\partial \log \gamma_{k'}}{\partial I} + v_{\iota_s, H_2O} \frac{\partial \log a_{H_2O}}{\partial I} \right] \frac{\partial I}{\partial m_k} m_k Q_{\iota_s} (\ln 10)^2 \\ \frac{\partial Q_{\iota_s}}{\partial \log m_j} = \left[ \sum_{k=2}^{N_e} v_{\iota_s, k} \frac{\partial \log \gamma_k}{\partial I} + v_{\iota_s, H_2O} \frac{\partial \log a_{H_2O}}{\partial I} \right] \frac{\partial I}{\partial m_j} m_j Q_{\iota_s} (\ln 10)^2 \end{cases}$$

et

$$\begin{aligned} \frac{\partial k_{ps}}{\partial \log m_i} &= k_{ps} \frac{\partial \ln k_{ps}}{\partial \log m_i} \quad (\text{car } k_{ps} > 0) \\ &= k_{ps} \sum_{\iota_s=1}^{N_{ps}} \left[ \ln(\widetilde{X}_{\iota_s} k_{p\iota_s}) + 1 \right] \frac{\partial \widetilde{X}_{\iota_s}}{\partial \log m_i} \quad (\text{si } \widetilde{X}_{\iota_s} > 0, \text{ i.e. si } Q_{\iota_s} > 0) \end{aligned}$$

car on a :

$$\ln k_{ps} = \sum_{\iota_s=1}^{N_{ps}} \widetilde{X}_{\iota_s} \ln(\widetilde{X}_{\iota_s} k_{p\iota_s}).$$

$\frac{\partial \widetilde{X}_{\iota_s}}{\partial \log m_i}$  est calculé au paragraphe B.8.2 page 140.

## B.7 Conservation de la masse des éléments

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \langle \text{lcm-elem} \rangle_l^n}{\partial \log m_{H_2O}^n} = 0 \quad (\text{car } \alpha_{l, H_2O} = 0 \quad \forall l \neq 1, 2) \\ \frac{\partial \langle \text{lcm-elem} \rangle_l^n}{\partial \log m_i^n} = \left( \alpha_{l, i} w_{H_2O}^n + c_l^n \frac{\partial w_{H_2O}^n}{\partial m_i^n} \right) \left( \Phi^n + u \frac{\Delta t^n}{\Delta x} \right) m_i^n \ln 10 \\ \quad - \Delta t^n \Phi^n \frac{\partial R_l^n}{\partial \log m_i^n} \\ \frac{\partial \langle \text{lcm-elem} \rangle_l^n}{\partial \log \phi_m^n} = \left( -c_l^n w_{H_2O}^n + \Delta t^n R_l^n - \Delta t^n \Phi^n \frac{\partial R_l^n}{\partial \phi_m^n} \right) \phi_m^n \ln 10 \\ \frac{\partial \langle \text{lcm-elem} \rangle_l^n}{\partial \log \phi_s^n} = \left( -c_l^n w_{H_2O}^n + \Delta t^n R_l^n - \Delta t^n \Phi^n \frac{\partial R_l^n}{\partial \phi_s^n} \right) \phi_s^n \ln 10 \\ \frac{\partial \langle \text{lcm-elem} \rangle_l^n}{\partial \vartheta_g^n} = -\Delta t^n \Phi^n \frac{\partial R_l^n}{\partial \vartheta_g^n} \end{array} \right.$$

avec

$$\frac{\partial w_{H_2O}^n}{\partial m_i^n} = \frac{-M_i}{\left( 1 + \sum_{i'=2}^{N_f} M_{i'} m_{i'} \right)^2} = -M_i w_{H_2O}^2$$

## B.8 Dérivées des termes source

$$\begin{aligned} R_l^n &= - \sum_{m=1}^{N_m} \beta_{lm} \vartheta_m^n - \sum_{s=1}^{N_s} \left( \sum_{\iota_s=1}^{N_{ps}} \beta_{l\iota_s} \overline{X_{\iota_s}^n} \right) \vartheta_{ds}^n \\ &\quad - \sum_{s=1}^{N_s} \left( \sum_{\iota_s=1}^{N_{ps}} \beta_{l\iota_s} \widetilde{X_{\iota_s}^n} \right) \vartheta_{ps}^n - \sum_{g=1}^{N_g} \beta_{lg} \vartheta_g^n \end{aligned}$$

### B.8.1 Dérivées par rapport à $\phi_m$

$$\begin{aligned} \frac{\partial R_l^n}{\partial \phi_m^n} &= - \sum_{m'=1}^{N_m} \beta_{l, m'} \frac{\partial \vartheta_{m'}^n}{\partial \phi_m^n} - \sum_{s=1}^{N_s} \left( \sum_{\iota_s=1}^{N_{ps}} \beta_{l\iota_s} \overline{X_{\iota_s}^n} \right) \frac{\partial \vartheta_{ds}^n}{\partial \phi_m^n} \\ &\quad - \sum_{s=1}^{N_s} \left( \sum_{\iota_s=1}^{N_{ps}} \beta_{l\iota_s} \widetilde{X_{\iota_s}^n} \right) \frac{\partial \vartheta_{ps}^n}{\partial \phi_m^n} \end{aligned}$$

### B.8.2 Dérivées par rapport aux molalités $m_i$

$$\begin{aligned} \frac{\partial R_l^n}{\partial \log m_i^n} &= - \sum_{m=1}^{N_m} \beta_{l,m} \frac{\partial \vartheta_m^n}{\partial \log m_i^n} - \sum_{s=1}^{N_s} \left( \sum_{\iota_s=1}^{N_{ps}} \beta_{\iota_s} \overline{X}_{\iota_s}^{-n} \right) \frac{\partial \vartheta_{ds}^n}{\partial \log m_i^n} \\ &\quad - \sum_{s=1}^{N_s} \left( \sum_{\iota_s=1}^{N_{ps}} \beta_{\iota_s} \frac{\partial \widetilde{X}_{\iota_s}^n}{\partial \log m_i^n} \right) \vartheta_{ps}^n - \sum_{s=1}^{N_s} \left( \sum_{\iota_s=1}^{N_{ps}} \beta_{\iota_s} \widetilde{X}_{\iota_s}^n \right) \frac{\partial \vartheta_{ps}^n}{\partial \log m_i^n} \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned} \frac{\partial \widetilde{X}_{\iota_s}^n}{\partial \log m_i^n} &= \frac{1}{\Omega_{T_s}} \frac{\partial \Omega_{\iota_s}}{\partial \log m_i} - \frac{\Omega_{\iota_s}}{\Omega_{T_s}^2} \left( \sum_{\iota'_s=1}^{N_{ps}} \frac{\partial \Omega_{\iota'_s}}{\partial \log m_i} \right) \\ &= \frac{1}{K_{\iota_s} \Omega_{T_s}} \frac{\partial Q_{\iota_s}}{\partial \log m_i} - \frac{\Omega_{\iota_s}}{\Omega_{T_s}^2} \left( \sum_{\iota'_s=1}^{N_{ps}} \frac{1}{K_{\iota'_s}} \frac{\partial Q_{\iota'_s}}{\partial \log m_i} \right) \end{aligned}$$

où, dans le cas idéal,

$$\Omega_{T_s} = \sum_{\iota'_s=1}^{N_{ps}} \Omega_{\iota'_s}$$

et

$$\begin{cases} \frac{\partial Q_{\iota_s}}{\partial \log m_k} = v_{\iota_s,k} Q_{\iota_s} \ln 10 + \left[ \sum_{k'=2}^{N_e} v_{\iota_s,k'} \frac{\partial \log \gamma_{k'}}{\partial I} + v_{\iota_s,H_2O} \frac{\partial \log a_{H_2O}}{\partial I} \right] \frac{\partial I}{\partial m_k} m_k Q_{\iota_s} (\ln 10)^2 \\ \frac{\partial Q_{\iota_s}}{\partial \log m_j} = \left[ \sum_{k=2}^{N_e} v_{\iota_s,k} \frac{\partial \log \gamma_k}{\partial I} + v_{\iota_s,H_2O} \frac{\partial \log a_{H_2O}}{\partial I} \right] \frac{\partial I}{\partial m_j} m_j Q_{\iota_s} (\ln 10)^2 \end{cases}$$

### B.8.3 Dérivées par rapport à $\vartheta_g$

$$\frac{\partial R_l^n}{\partial \vartheta_g^n} = -\beta_{l,g}$$

## B.9 Lois d'action de masse des réactions de spéciation

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \langle \text{lam-speci} \rangle_j^n}{\partial \log m_{H_2O}^n} = 0 \\ \frac{\partial \langle \text{lam-speci} \rangle_j^n}{\partial \log m_k^n} = \left[ \nu_{j,H_2O} \frac{\partial \log a_{H_2O}^n}{\partial I^n} + \sum_{k'=2}^{N_e} \nu_{j,k'} \frac{\partial \log \gamma_{k'}^n}{\partial I^n} - \frac{\partial \log \gamma_j^n}{\partial I^n} \right] \frac{\partial I^n}{\partial m_k^n} m_k^n \ln 10 + \nu_{j,k} \\ \frac{\partial \langle \text{lam-speci} \rangle_j^n}{\partial \log m_{j'}^n} = \left[ \nu_{j,H_2O} \frac{\partial \log a_{H_2O}^n}{\partial I^n} + \sum_{k=2}^{N_e} \nu_{j,k} \frac{\partial \log \gamma_k^n}{\partial I^n} - \frac{\partial \log \gamma_j^n}{\partial I^n} \right] \frac{\partial I^n}{\partial m_{j'}^n} m_{j'}^n \ln 10 - \delta_{jj'} \\ \frac{\partial \langle \text{lam-speci} \rangle_j^n}{\partial \log \phi_m^n} = 0 \\ \frac{\partial \langle \text{lam-speci} \rangle_j^n}{\partial \log \phi_s^n} = 0 \\ \frac{\partial \langle \text{lam-speci} \rangle_j^n}{\partial \vartheta_g^n} = 0 \end{array} \right.$$

## B.10 Equation d'électroneutralité

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \langle \text{elect} \rangle^n}{\partial \log m_{H_2O}^n} = 0 \quad (\text{car } z_{H_2O} = 0) \\ \frac{\partial \langle \text{elect} \rangle^n}{\partial \log m_i^n} = z_i m_i \ln 10 \\ \frac{\partial \langle \text{elect} \rangle^n}{\partial \log \phi_m^n} = 0 \\ \frac{\partial \langle \text{elect} \rangle^n}{\partial \log \phi_s^n} = 0 \\ \frac{\partial \langle \text{elect} \rangle^n}{\partial \vartheta_g^n} = 0 \end{array} \right.$$



### B.11 Equation définissant la molalité de l'eau

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \langle \text{mh2o} \rangle^n}{\partial \log m_{\text{H}_2\text{O}}^n} = 1 \\ \frac{\partial \langle \text{mh2o} \rangle^n}{\partial \log m_i^n} = 0 \\ \frac{\partial \langle \text{mh2o} \rangle^n}{\partial \log \phi_m^n} = 0 \\ \frac{\partial \langle \text{mh2o} \rangle^n}{\partial \log \phi_s^n} = 0 \\ \frac{\partial \langle \text{mh2o} \rangle^n}{\partial \vartheta_g^n} = 0 \end{array} \right.$$

### B.12 Lois d'action de masse des réactions entre la solution aqueuse et les gaz

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \langle \text{lam-gaz} \rangle_g^n}{\partial \log m_{\text{H}_2\text{O}}^n} = 0 \\ \frac{\partial \langle \text{lam-gaz} \rangle_g^n}{\partial \log m_k^n} = \left[ v_{g,\text{H}_2\text{O}} \frac{\partial \log a_{\text{H}_2\text{O}}^n}{\partial I^n} + \sum_{k'=2}^{N_e} v_{g,k'} \frac{\partial \log \gamma_{k'}^n}{\partial I^n} - \frac{\partial \log \gamma_g^n}{\partial I^n} \right] \frac{\partial I^n}{\partial m_k^n} m_k^n \ln 10 + v_{g,k} \\ \frac{\partial \langle \text{lam-gaz} \rangle_g^n}{\partial \log m_j^n} = \left[ v_{g,\text{H}_2\text{O}} \frac{\partial \log a_{\text{H}_2\text{O}}^n}{\partial I^n} + \sum_{k=2}^{N_e} v_{g,k} \frac{\partial \log \gamma_k^n}{\partial I^n} - \frac{\partial \log \gamma_g^n}{\partial I^n} \right] \frac{\partial I^n}{\partial m_j^n} m_j^n \ln 10 \\ \frac{\partial \langle \text{lam-gaz} \rangle_g^n}{\partial \log \phi_m^n} = 0 \\ \frac{\partial \langle \text{lam-gaz} \rangle_g^n}{\partial \log \phi_s^n} = 0 \\ \frac{\partial \langle \text{lam-gaz} \rangle_g^n}{\partial \vartheta_{g'}^n} = 0 \end{array} \right.$$

## Annexe C

# Coefficient cinétique de dissolution d'une solution solide idéale

Dans Archimède SolSol, nous avons choisi d'exprimer le coefficient cinétique de dissolution  $k_{ds}$  de la solution solide de manière similaire à celui des minéraux à composition fixe, en fonction des constantes de vitesse propres à la solution solide dans les trois domaines acides, neutres et basiques (*cf* page 62).

Dans le cas d'une solution solide idéale, une alternative est de le déterminer de façon analogue au coefficient cinétique de précipitation (*cf* page 60).

Etant donné l'insuffisance des données cinétiques, ce formalisme relativement complexe (*cf* ci-dessous) nous a paru injustifié. En outre, employer une analogie avec la constante cinétique de précipitation, déterminée à l'aide de propriétés propres aux minéraux à composition variable (*cf* page 60), pour calculer la constante de vitesse de dissolution stœchiométrique d'un minéral considéré comme un composé fixe ne nous paraissait pas cohérent. C'est pourquoi nous avons écarté ce modèle au profit de l'expression (2.40) de la page 62, plus simple, semblable à celle utilisée pour les composés fixes.

Nous exposons toutefois les expressions des constantes cinétiques obtenues par cette analogie, pour faciliter la programmation ultérieure éventuelle de cette option.

Etant donné que les constantes de vitesse de dissolution  $k_{di}$  des pôles sont distinctes selon le pH, il faut appliquer la relation (2.35) (*cf* page 60) aux expressions (1.28) (*cf* page 21) sur chaque domaine de pH.

De manière générale, chaque limite de domaine de pH est différente pour chaque pôle :  $\text{pH}_\iota^I \neq \text{pH}_{\iota'}^I, \forall \iota \neq \iota', \forall I \in \{A, B\}$ . Par conséquent, la fonction du logarithme décimal du coefficient cinétique de la solution solide idéale par rapport au pH est toujours linéaire par morceaux, mais sur  $(2N_{ps} + 1)$  domaines de pH  $J(d)$  (et non plus dans 3 milieux  $I$ ) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \log k_{ds} = n_s^{J(d)} \text{pH} + \log k_{ds}^{J(d)}, \forall \text{pH} \in [\text{pH}_s^{J(d-1)}, \text{pH}_s^{J(d)}], \forall d \in [1, 2N_{ps} + 1], \\ n_s^{J(d)} = \sum_{\iota=1}^{N_{ps}} \overline{X}_\iota n_\iota^{J(d)}, \forall d \in [1, 2N_{ps} + 1], \\ \log k_{ds}^{J(d)} = \sum_{\iota=1}^{N_{ps}} \overline{X}_\iota \log \left( k_{di}^{J(d)} \overline{X}_\iota \right), \forall d \in [1, 2N_{ps} + 1], \end{array} \right.$$

avec  $(\text{pH}_s^{J(d)})_{1 \leq d \leq 2N_{ps}}$  les seuils de pH des  $N_{ps}$  pôles de la solution solide  $(\text{pH}_\iota^I)_{I \in \{A, B\}}$

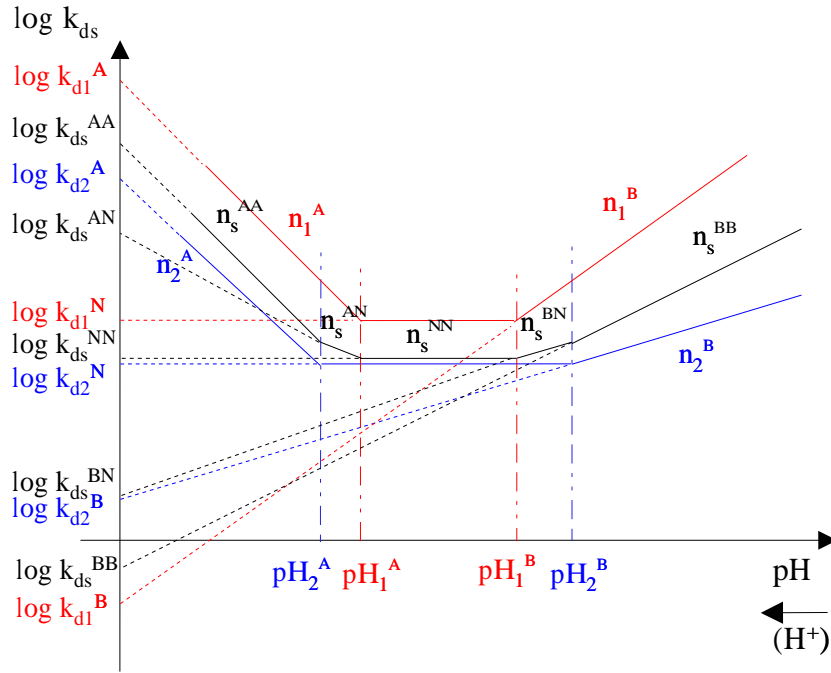


FIG. 5.14: Représentation du coefficient cinétique de dissolution d'une solution solide binaire idéale  $M_s = (P_1)_x (P_2)_{(1-x)}$  en fonction du pH dans le cas où le coefficient  $k_{ds}$  est exprimé sur le modèle des coefficients cinétiques de précipitation, pour  $x = 1/2$ . Les droites rouges représentent les valeurs des coefficients cinétiques du pôle  $P_1$  dans les 3 domaines de pH  $\{A_1, N_1, B_1\} = \{pH \leq pH_1^A, pH_1^A \leq pH \leq pH_1^B, pH \geq pH_1^B\}$  (acide, basique, neutre), les droites bleues celles du pôle  $P_2$  dans les 3 domaines de pH  $\{A_2, N_2, B_2\}$ . Les droites noires représentent les valeurs des coefficients cinétiques de la solution solide dans les 5 domaines de pH :  $\{AA_s, AN_s, NN_s, BN_s, BB_s\} = \{pH \leq pH_2^A, pH_2^A \leq pH \leq pH_1^A, pH_1^A \leq pH \leq pH_1^B, pH_1^B \leq pH \leq pH_2^B, pH \geq pH_2^B\}$ .

classés par ordre croissant (figure 5.14).

Remarquons que la pente sur le domaine d'intersection des milieux neutres de tous les pôles est toujours nulle :  $n_s^{J(N_{ps}+1)} = 0$ .

Il faut vérifier également la continuité des coefficients cinétiques  $k_{ps}$  aux  $2N_{ps}$  limites de domaines de pH  $(pH_s^{J(d)})_{1 \leq d \leq 2N_{ps}}$  :

$$(n_s^{J(d)} - n_s^{J(d+1)}) pH_s^{J(d)} = \log k_{ds}^{J(d+1)} - \log k_{ds}^{J(d)}, \quad \forall J \in [1, 2N_{ps}].$$

## Annexe D

# Lois cinétiques des pôles d'une solution solide

Le modèle cinétique choisi dans cette thèse (*cf* § 2.2 page 52) met en oeuvre des lois spécifiques aux solutions solides, qui sont considérées de manière globale (option (B) page 52). Cependant, comme nous l'avons déjà dit, il est possible de modéliser la cinétique des réactions entre un fluide et des solutions solides en fonction de la cinétique des réactions des pôles des solutions solides (option (A) page 52).

Nous allons exposer dans cette annexe un modèle cinétique de solution solide qui correspond à l'option (A) et qui est basé sur la compétition entre les réactions entre tous les pôles de la solution solide et la solution aqueuse.

### D.1 Déséquilibre entre la solution aqueuse et une solution solide

Soit  $M_s$  une solution solide réelle à  $N_{p_s}$  pôles. Le (dés)équilibre entre le fluide et la solution solide s'exprime à travers les  $N_{p_s}$  (dés)équilibres entre le fluide et les  $N_{p_s}$  pôles de la solution solide (*cf* page 43).

Il paraît donc cohérent de modéliser la cinétique de la réaction entre la solution solide et la solution aqueuse en exprimant  $N_{p_s}$  lois cinétiques des réactions entre les pôles de la solution solide et la solution aqueuse.

Afin de déterminer la vitesse de réaction d'un des pôles, il est nécessaire d'évaluer l'écart à l'équilibre entre ce pôle et la solution aqueuse.

L'équilibre thermodynamique entre un pôle  $P_i$  d'une solution solide réelle et le fluide se traduit par la loi d'action de masse (2.2) :

$$\frac{Q_i}{K_i A_i} = 1,$$

en notant  $Q_i$  le produit d'activité ionique du pôle,  $K_i$  sa constante d'équilibre et  $A_i$  l'activité du pôle dans la solution solide.

En introduisant un seuil de sursaturation  $\Gamma_i$  ( $\Gamma_i > 1$ ), afin de simuler la période de germination préalable à la précipitation, le pôle est donc susceptible de précipiter dès que

$$\frac{Q_i}{K_i A_i} \geq \Gamma_i$$

lorsqu'il n'existe pas encore dans le système, ou

$$\frac{Q_l}{K_l A_l} > 1$$

lorsqu'il a déjà précipité, et de se dissoudre dès que

$$\frac{Q_l}{K_l A_l} < 1.$$

## D.2 Loi cinétique d'un minéral à composition fixe

Dans de nombreux modèles (Steeffel et Van Cappellen [1990], Madé *et al.* [1994], Bildstein et Brosse [1996], Cassou [1998] [2000]), et notamment Archimède, la variation de la quantité d'un minéral à composition fixe  $M_m$  est décrite par une loi cinétique du type (cf pages 19 et 20) :

$$\vartheta_m = k_m s_m^r (\Omega_m^{\alpha_m} - 1)^{\beta_m}. \quad (5.8)$$

où  $k_m$  est la constante cinétique spécifique au minéral,  $s_m^r$  est sa surface réactive et  $\Omega_m$  est le degré de saturation du fluide par rapport au minéral ( $\Omega_m = Q_m/K_m$ ). Le terme  $(\Omega_m^{\alpha_m} - 1)$  traduit l'écart à l'équilibre de la solution aqueuse avec le minéral.

On pourrait envisager de remplacer cette loi par la formule suivante<sup>15</sup> :

$$\vartheta_m = k_m s_m^r (\alpha'_m \mathcal{S}\mathcal{I}_m)^{\beta'_m}, \quad (5.9)$$

où  $\mathcal{S}\mathcal{I}_m$  est l'indice de saturation du fluide par rapport au minéral, défini en fonction du degré de saturation  $\Omega_m$  :

$$\mathcal{S}\mathcal{I}_m = \log \Omega_m = \log \left( \frac{Q_m}{K_m} \right).$$

Remarquons que, lorsque la solution aqueuse est proche de l'équilibre avec le minéral, la valeur du degré de saturation  $\Omega_m$  avoisine l'unité. En développant selon la formule de Taylor au premier ordre, le terme d'écart à l'équilibre de l'équation (5.8) est alors approché par la relation :

$$(\Omega_m^{\alpha_m} - 1) = \alpha_m (\Omega_m - 1)$$

et celui de l'équation (5.9) peut se développer sur le même principe :

$$(\alpha'_m \mathcal{S}\mathcal{I}_m) = \frac{\alpha'_m}{\ln 10} (\Omega_m - 1).$$

Dans les cas où le fluide est proche de l'équilibre avec le minéral, les formulations (5.8) et (5.9) de la loi cinétique sont donc équivalentes, en remplaçant  $\alpha'_m$  par  $(\alpha_m \ln 10)$  et en identifiant  $\beta'_m$  et  $\beta_m$ .

<sup>15</sup> par analogie avec l'expression de l'affinité de la réaction entre le minéral et la solution aqueuse, à température et pression constantes :

$$\mathcal{A}_m = -RT \ln \frac{Q_m}{K_m}$$

### D.3 Loi cinétique d'un pôle d'une solution solide

Comme les pôles sont des constituants de la phase solution solide, nous considérons qu'ils réagissent avec le fluide à travers une surface commune ; la surface de réaction entre le pôle et la solution aqueuse est donc égale à la surface réactive globale de la solution solide  $s_s^r$ . Etant donné que la composition d'un pôle d'une solution solide reste fixe, sa constante d'équilibre  $K_l$ , son produit d'activité ionique  $Q_l$  ou sa constante cinétique  $k_l$  sont connus. La vitesse de réaction d'un pôle d'une solution solide réelle peut donc s'exprimer de la même manière que celles des minéraux à composition fixe (équation (5.8)), en substituant au terme  $(Q_m/K_m)$  la formulation  $(Q_l/(K_l A_l))$  dans l'expression de l'écart à l'équilibre :

$$v_l = k_l s_s^r \left[ \left( \frac{Q_l}{K_l A_l} \right)^{\alpha_l} - 1 \right]^{\beta_l}. \quad (5.10)$$

La formulation de la vitesse de réaction d'un minéral à composition fixe d'Archimède est asymétrique (*cf* pages 19 et 20), selon que la solution aqueuse est sursaturée (précipitation) ou sous-saturée (dissolution) par rapport au minéral. Si l'on choisit d'exprimer les lois cinétiques des solutions solides de manière similaire à celles des minéraux à composition fixe, la formule de la vitesse de réaction du pôle d'une solution solide idéale<sup>16</sup> devrait alors être elle aussi asymétrique :

$$\left\{ \begin{array}{l} v_l = v_{p_l} + v_{d_l}, \\ v_{p_l} = \begin{cases} k_{p_l} s_s^r \left[ \left( \frac{Q_l}{K_l X_l} \right)^{\alpha_l} - 1 \right]^{\beta_l} & \text{si } \frac{Q_l}{K_l X_l} \geq \Gamma_l \text{ (ou 1),} \\ 0 & \text{sinon,} \end{cases} \\ v_{d_l} = \begin{cases} -k_{d_l} s_s^r \left( 1 - \frac{Q_l}{K_l X_l} \right) & \text{lorsque } \frac{Q_l}{K_l X_l} < 1, \\ 0 & \text{sinon,} \end{cases} \end{array} \right. \quad (5.11)$$

avec  $k_{p_l}$  et  $k_{d_l}$  les constantes cinétiques de précipitation et de dissolution du pôle.

### D.4 Loi cinétique de la solution solide

La réaction entre la solution solide et la solution aqueuse est alors considérée comme le résultat de la compétition entre les réactions hétérogènes de tous les pôles de la solution solide, qu'ils soient sursaturés ou sous-saturés, à travers une surface de réaction commune. La vitesse de réaction de la solution solide est donc la somme des vitesses de réaction de

<sup>16</sup>Rappelons que l'activité  $A_l$  d'un pôle est égale à sa fraction molaire  $X_l$  lorsque la solution solide est idéale.

ses pôles :

$$\vartheta_s = \sum_{\iota=1}^{N_{ps}} \vartheta_{\iota}. \quad (5.12)$$

## D.5 Remarques sur les vitesses de réaction des pôles et de la solution solide

1. Revenons sur la formulation (5.10) de la vitesse de réaction du pôle  $P_{\iota}$  d'une solution solide, dans le cas simplifié où les coefficients  $\alpha_{\iota}$  et  $\beta_{\iota}$  sont égaux à 1.

L'écart à l'équilibre entre le fluide et le pôle,  $\left[\left(\frac{Q_{\iota}}{K_{\iota} A_{\iota}}\right) - 1\right]$ , peut encore s'exprimer différemment, en utilisant la relation (2.4), sous la forme  $\left(\frac{Q_{\iota}}{K_{\iota} \lambda_{\iota}} - X_{\iota}\right)$ . La loi cinétique pour le pôle de la solution solide est alors remplacée par la définition suivante :

$$\vartheta_{\iota} = k_{\iota} s_s^r \left(\frac{Q_{\iota}}{K_{\iota} \lambda_{\iota}} - X_{\iota}\right). \quad (5.13)$$

Dans le cas particulier où les constantes cinétiques des pôles de la solution solide sont identiques et égales à celle de la solution solide ( $k_{\iota} = k_s, \forall \iota \in \{1, \dots, N_{ps}\}$ ), on vérifie bien que la vitesse de réaction de la solution solide a une expression semblable à celle de la vitesse de précipitation (2.37) d'une solution solide (*cf* page 61) obtenue dans l'option (B) :

$$\begin{aligned} \vartheta_s &= \sum_{\iota=1}^{N_{ps}} k_s s_s^r \left(\frac{Q_{\iota}}{K_{\iota} \lambda_{\iota}} - X_{\iota}\right), \\ &= k_s s_s^r \left(\sum_{\iota=1}^{N_{ps}} \frac{Q_{\iota}}{K_{\iota} \lambda_{\iota}} - 1\right), \\ &= k_s s_s^r (\Omega_{T_s} - 1), \end{aligned} \quad (5.14)$$

avec  $\Omega_{T_s}$  le degré de saturation totale de la solution solide réelle (*cf* équation (2.22) page 49).

2. La vitesse de réaction d'un pôle d'une solution solide réelle peut aussi être formulée de manière analogue à l'équation (5.9), en remplaçant le terme  $(Q_m/K_m)$  par  $(Q_{\iota}/(K_{\iota} A_{\iota}))$  dans l'expression de l'écart à l'équilibre :

$$\vartheta_{\iota} = k_{\iota} s_s^r \left[\alpha'_{\iota} \log \left(\frac{Q_{\iota}}{K_{\iota} A_{\iota}}\right)\right]^{\beta'_{\iota}}. \quad (5.15)$$

3. Il est encore possible d'exprimer l'écart à l'équilibre autrement. Définissons le *degré de saturation relatif* d'une solution aqueuse avec le pôle  $P_{\iota}$  d'une solution solide réelle  $M_s$  :

$$\Omega_{R_{\iota}(X_{\iota})} = \left(\frac{Q_{\iota}}{K_{\iota} A_{\iota}}\right)^{X_{\iota}} = \left(\frac{\Omega_{\iota}}{A_{\iota}}\right)^{X_{\iota}}. \quad (5.16)$$

La vitesse de réaction du pôle peut alors s'écrire de façon similaire à l'équation (5.15) :

$$\begin{aligned} \vartheta_\iota &= k_\iota s_s^r \left( \alpha'_\iota \log \Omega_{R_\iota(X_\iota)} \right)^{\beta'_\iota}, \\ &= k_\iota s_s^r \left[ \alpha'_\iota X_\iota \log \left( \frac{Q_\iota}{K_\iota A_\iota} \right) \right]^{\beta'_\iota}. \end{aligned} \quad (5.17)$$

Dans le cas particulier où les constantes cinétiques  $k_\iota$  et les coefficients  $\alpha'_\iota$  des pôles de la solution solide sont identiques et égaux à ceux de la solution solide ( $k_\iota = k_s$  et  $\alpha'_\iota = \alpha'_s$ ,  $\forall \iota \in \{1, \dots, N_{ps}\}$ ), et où les exposants  $\beta'_\iota$  sont tous égaux à 1, la vitesse de réaction de la solution solide de composition  $(X_\iota)_{1 \leq \iota \leq N_{ps}}$  prend alors une forme identique à celle (2.37) d'une solution solide (*cf* page 61), dans laquelle l'écart à l'équilibre s'exprimerait sous la forme  $\log \Omega_s$  au lieu de  $(\Omega_s - 1)$  :

$$\begin{aligned} \vartheta_{s(X_\iota)} &= \sum_{\iota=1}^{N_{ps}} k_s s_s^r \alpha'_s X_\iota \log \left( \frac{Q_\iota}{K_\iota A_\iota} \right), \\ &= k_s s_s^r \alpha'_s \sum_{\iota=1}^{N_{ps}} \log \Omega_{R_\iota(X_\iota)}, \\ &= k_s s_s^r \alpha'_s \mathcal{S}\mathcal{I}_{s(X_\iota)}, \end{aligned} \quad (5.18)$$

car l'indice de saturation  $\mathcal{S}\mathcal{I}_{s(X_\iota)}$  de la solution solide réelle, de composition  $(X_\iota)$  donnée, vérifie, d'après l'équation (2.21) :

$$\mathcal{S}\mathcal{I}_{s(X_\iota)} = \log \Omega_{S_{s(X_\iota)}}, = \sum_{\iota=1}^{N_{ps}} \log \Omega_{R_\iota(X_\iota)}.$$

Remarquons que les différentes expressions de la loi cinétique du pôle de la solution solide (équations (5.10), (5.11), (5.13), (5.15) et (5.17)) font toutes intervenir la fraction molaire du pôle dans la solution solide. Les vitesses de réaction des pôles ne peuvent alors être calculées que lorsque la composition de la solution solide est connue.

Dans le cas où la solution solide est absente du système initialement, il faut donc déterminer la composition qu'elle aurait si elle précipitait, et ce afin de déterminer son degré de saturation stœchiométrique et les vitesses de réaction de ses pôles. Cette composition correspond à celle de la solution solide la moins soluble dans le fluide (*cf* pages 53–56).

Notons que, par construction, le modèle cinétique (A) exposé dans cette annexe effectue l'homogénéisation (*cf* page 63) de la solution solide. En effet, la compétition entre les  $N_{ps}$  réactions des pôles engendre la réaction globale d'une seule solution solide.



## D.6 A propos de la formalisation par Michau [1997] du modèle cinétique (A) dans le cas idéal

Michau [1997] a formalisé les deux modèles cinétiques (A) et (B) (*cf* page 52) dans sa thèse, dans le cadre de la précipitation des solutions solides idéales et a choisi la deuxième approche (B), qui attribue une vitesse de réaction et des paramètres cinétiques à la phase solution solide. Bien que ce choix nous paraisse fondé, la formulation qu'il a associée à l'option (A) nous paraît incorrecte, et par conséquent les raisons qui l'ont amené à l'écarter sont caduques.

L'expression employée par Michau [1997] pour simuler la précipitation d'une solution solide idéale  $M_s$  en considérant que ses  $N_{ps}$  pôles  $P_l$  précipitent avec leur propre vitesse suivant leurs propres paramètres ( $Q_l, K_l, k_{pl}, s_l, \dots$ ) est la suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vartheta_{ps} = \sum_{l=1}^{N_{ps}} \vartheta_{pl}, \\ \vartheta_{pl} = \begin{cases} k_{pl} s_l \left[ \left( \frac{Q_l}{K_l} \right)^{\alpha_l} - 1 \right]^{\beta_l} & \text{si } \frac{Q_l}{K_l} \geq \Gamma_l > 1, \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \end{array} \right.$$

La vitesse de précipitation  $\vartheta_{ps}$  de la solution solide est la somme des vitesses de précipitation des pôles sursaturés, ce qui correspond à des réactions parallèles de formation des pôles.

D'après ce modèle, les pôles  $P_l$  qui participent à la formation de la solution solide sont ceux qui vérifient :

$$\frac{Q_l}{K_l} \geq \Gamma_l > 1,$$

ce qui revient à considérer le pôle comme un minéral à composition fixe  $M_l$ , pour lequel la loi d'action de masse exprimant l'équilibre avec la solution aqueuse est

$$\frac{Q_l}{K_l} = 1.$$

En outre, si la réaction se produit à travers une surface  $s_l$  spécifique au pôle  $P_l$ , cela revient encore une fois à assimiler la solution solide à un mélange mécanique de ses pôles. La formulation choisie par Michau [1997], pour modéliser la cinétique d'une solution solide en fonction de vitesses de réaction propres à chaque pôle, considère donc la solution solide comme un ensemble mécanique des pôles. Ces deux caractéristiques étant antagonistes, ce modèle n'est pas satisfaisant.

Remarquons que les raisons pour lesquelles Michau a rejeté le modèle cinétique (A) au profit du modèle (B) étaient dues à la formulation incorrecte qu'il avait faite de l'option (A).

# Annexe E

## Les fichiers d'entrée-sortie du logiciel Archimède SolSol

### E.1 Le fichier d'entrée «gcimp.par»

#### E.1.1 Description des paramètres

##### 1. Paramètres généraux

- `tfin` : durée de la simulation en années
- `dtime` : pas de temps initial
- `dtmin` : pas de temps minimal autorisé
- `dtmax` : pas de temps maximal autorisé
- `tsimul` : température de la simulation en Celsius
- `dlog_m` : différence maximale autorisée entre les log des molalités des espèces aqueuses entre chaque pas de temps
- `imptot` : résolution "semi-implicite" (1) ou totalement implicite (2)
- `mxit` : nombre maximal d'itérations autorisé pour que l'algorithme de Newton-Raphson converge
- `epsi` : valeur pour le test de convergence
- `varmax` : valeur maximale prise par les molalités des espèces aqueuses
- `dlog_m` : différence maximale autorisée entre les log des molalités (réel)
- `max_I` : valeur maximale autorisée pour la force ionique (réel)
- `ngaz` : nombre de gaz
- `nmcf` : nombre de minéraux à composition fixe
- `nss` : nombre de solutions solides
- `nKcor` : nombre de valeurs de constantes d'équilibre corrigées par l'utilisateur pour la température `tsimul` pour les minéraux a composition fixe ou les pôles des solutions solides

##### 2. Minéraux a composition fixe

- `pha, phb` : limite de pH acide ou basique pour calcul du `kdm`
- `kdma/n/b` : constante de vitesse de dissolution en milieu acide/neutre/basique (mol/m<sup>2</sup>/an)
- `npa, npb` : exposant de la molalité (OH<sup>-</sup>) ou (H<sup>+</sup>) pour la fonction `f(pH)` interve-

- nant dans la loi cinétique de dissolution
- **surf** : surface réactive (m<sup>2</sup>/kgH<sub>2</sub>O)
- **phim** : fraction volumique par rapport au réservoir (eau+roche)  
REMARQUE : porosité=1-somme des fractions volumiques
- **kpm** : constante cinétique de précipitation (mol/m<sup>2</sup>/an)
- **ap, bp** : exposants dans la loi cinétique de précipitation
- **sukkin** : 10<sup>sukkin</sup>=seuil de sursaturation critique
- **reac\_coeff** : coefficient de réactivité  $c_m^r$
- **cas\_min** : modèle des sphères flottantes avec densité des sphères constante (cas\_min=1) ou rayon des sphères constant (cas\_min=2)

### 3. Solutions solides

- **pha, phb** : limite de pH acide ou basique pour calcul du kds
- **kdsa/n/b** : constantes de vitesse de dissolution (mol/m<sup>2</sup>/an) de la solution solide en milieu acide, neutre et basique
- **npa, npb** : exposant de la molalité (OH<sup>-</sup>) ou (H<sup>+</sup>) pour la fonction f(pH) intervenant dans la loi cinétique de dissolution
- **surf** : surface réactive (m<sup>2</sup>/kg(H<sub>2</sub>O))
- **phis** : fraction volumique par rapport au reservoir (eau+roche)  
(porosité=1-somme des fractions volumiques)
- **ap, bp** : exposants dans la loi cinétique de précipitation
- **sukkin** : 10<sup>sukkin</sup>=seuil de sursaturation critique  $\Gamma_s$
- **reac\_coeff** : coefficient de réactivité  $c_s^r$
- **cas\_min** : modèle des sphères flottantes avec densité des sphères constante (cas\_min=1) ou rayon des sphères constant (cas\_min=2)
- **cas\_kps** : modèle choisi pour le calcul de la constante cinétique de précipitation  $k_{ps}$  de la solution solide (entier)
- **cas\_sursats** : modèle choisi pour le calcul du seuil de sursaturation critique  $\Gamma_s$  de la solution solide (entier)
  - . modèles possibles pour  $k_{ps}$  et  $\Gamma_s$  :
  - . 0 : constante fixée par l'utilisateur
  - . 1 : moyenne arithmétique (constante)
  - . *i.e.*  $k_{ps} = 1/N_{ps} \sum_{\iota=1}^{N_{ps}} k_{p\iota}$  ou  $\Gamma_s = 1/N_{ps} \sum_{\iota=1}^{N_{ps}} \Gamma_{\iota}$
  - . 2 : barycentre (variable)
  - . *i.e.*  $k_{ps} = \sum_{\iota} k_{p\iota} X_{\iota}$  ou  $\Gamma_s = \sum_{\iota} \Gamma_{\iota} X_{\iota}$
  - . 3 : «barycentre géométrique» (variable)
  - . *i.e.*  $k_{ps} = \prod_{\iota} k_{p\iota}^{X_{\iota}}$  ou  $\Gamma_s = \prod_{\iota} \Gamma_{\iota}^{X_{\iota}}$

- . 4 : analogie avec la constante d'équilibre (variable)
- . *i.e.*  $k_{ps} = \prod_l (k_{pl} X_l)^{X_l}$  ou  $\Gamma_s = \prod_l (\Gamma_l X_l)^{X_l}$
- **kps** : constante cinétique de précipitation (mol/m<sup>2</sup>/an) de la solution solide (prise en compte ssi cas\_kps=0)
- **sukkin** : log du seuil de sursaturation critique de la sol.sol. (pris en compte ssi cas\_sursats=0)
- **nompol(i)** : nom (ou n° dans le fichier *min.dat*) du pôle i de la solution solide
- **fmps(i)** : fraction molaire du pôle i de la solution solide (entrée ssi frac.vol. *j* min\_phim(=1.d-8))
- **kpp(i)** : constante cinétique de précipitation du pôle i (mol/m<sup>2</sup>/an) (existe ssi cas\_kps non nul)
- **sukkinp(i)** : log du seuil de sursaturation critique du pôle i (existe ssi cas\_sursats non nul)

### E.1.2 Exemple de fichier gcimp.par

```

* commentaires

* tfin dtmin dtmax
1.d+4 1.d-5 1.d-12 2.d+2
* tsimul (temperature de la simulation en Celsius)
54.
* imptot mxit epsi varmax dlog_m max_I
2 20 1.d-10 1.d+3 1. 1.d0
* longueur (m)
1.
* udarcy (m/an)
0.0d+0
* ngaz nmcf nssso nbcor
0 6 2 1

*****
* GAZ *
*****
* nom ou n° (dans min.dat) du gaz
* Carbon-Dioxide

*****
* COMPOSITION DE L'EAU *
*****
* pH pe pCO2
7.4 0. 55.
* CARACTERISTIQUE : EAU METEORIQUE
* nom ou n° (dans base.dat) de l'élément, concentration de l'espèce de base

```

```

* associée dans aqu.dat (moles/kg(H2O))
al 0.1D-08
k 0.2D-06
na 0.7D-03
ca 0.3D-02
mg 0.3D-03
fe 0.5D-06
si 0.2D-03
c 0.75D-02
cl 0.6D-03
* (saut de ligne obligatoire après le dernier élément)

* nbre d'espèces aqueuses a supprimer et leur indice
6 42 43 44 45 46 119

*****
* MINERAUX A COMPOSITION FIXE *
*****
*nom ou n° (dans min.dat) du minéral
*pha,phb,kdma(mol/m2/an),kdmn(mol/m2/an),kdmb(mol/m2/an),npa,npb
*surf(m2/kgH2O),phim,kpm(mol/m2/an),ap,bp,sukkin,react_coeff,cas_min

quartz
4. 9. 8.9e-6 8.9e-6 8.9e-6 1. 0.
47.52 0.7128 8.9e-6 1. 1. 0.0 1. 1
kaolinite
4. 9. 4.5e-5 4.5e-5 4.5e-5 1. 1.
117.3 0.0176 4.5e-5 1. 1. 0.0 1. 2
K-feldspath
4. 9. 3.5e-4 3.5e-4 3.5e-4 1.
1. 1.173 0.0176 3.5e-4 1. 1. 0.0 1. 1
low-albite
4. 9. 3.5e-4 3.5e-4 3.5e-4 1. 1.
4.39e-2 1.0e-2 3.5e-4 1. 1. 0.0 1. 2
oligocla-gs5
4. 9. 3.5e-4 3.5e-4 3.5e-4 1. 1.
0.587 0.0088 3.5e-4 1. 1. 0.0 1. 2
calcite
4. 9. 2.2e-1 2.2e-1 2.2e-1 1. 1.
1.174 0.0176 2.2e-1 1. 1. 0.0 1. 1

*****
* SOLUTIONS SOLIDES *
*****
*"nom de la solution solide"
*nombre de pôles
*pha,phb,kdsa,kdsn,kdsb,npa,npb
*surf,phis,kps,ap,bp,sukkin,react_coeff,cas_min

```

```

*cas_kps,cas_sursats
*nompol(i) [fmps(i) si phis>1.d-8]
*[kpp(i) si cas_kps non nul] [sukkinp(i) si cas_sursats non nul]

* 1ere solution solide
"MgAnkerite"
2
4. 9. 8.4d-2 8.4d-2 8.4d-2 0. 0.
3.75 0.1 8.4d-2 1. 1. 0.0 1. 2
4 2
ankerite
8.4d-2 0.0
dolomite
8.4d-2 0.0

* 2eme solution solide
"MgSiderite"
2
4. 9. 8.4d-2 8.4d-2 8.4d-2 0. 0.
3.75 0.1 8.4d-2 1. 1. 0.0 1. 2
4 2
magnesite
8.4d-2 0.0
siderite
8.4d-2 0.0

*****
* LOG K FIXE PAR L'UTILISATEUR *
*****
*nom ou n° (dans min.dat) du minéral ou du pôle, logK
ankerite -21.93

```

## E.2 Les fichiers de sortie «\*.res»

1. **SPECIATION.res** : spéciation initiale de la solution aqueuse (pH, molalités des espèces aqueuses et des éléments en mol/kg(H<sub>2</sub>O), fraction massique d'eau)
2. **CONVERSION.res** : conversion des molalités en g/l
3. **CHIMIE.res** : chimie initiale du système après le calcul de spéciation (liste des éléments, des espèces aqueuses, des minéraux et des gaz, réactions de spéciation et réactions hétérogènes)
4. **elements.res** : tableau des concentrations des éléments (en mol/kg(h<sub>2</sub>o)) en fonction du temps
5. **especes.res** : tableau des concentrations des espèces aqueuses (en mol/kg(h<sub>2</sub>o)) en

fonction du temps

6. **qsk\_mine.res** : tableau des degrés de saturation ( $Q_m/K_m$ ) des minéraux à composition fixe en fonction du temps
7. **qsk\_solsol.res** : tableau des degrés de saturation stœchiométrique ( $Q_s/K_s$ ) des solutions solides existantes (dissolution stœchiométrique) en fonction du temps
8. **sat\_solsol.res** : tableau des degrés de saturation totale ( $\sum_l Q_l/K_l$ ) des solutions solides (précipitation de la composition de la solution solide la moins soluble) et des degrés de saturation des pôles ( $Q_l/K_l$ ) de chaque solution solide en fonction du temps
9. **log(qsk)\_mine.res** : tableau des logarithmes décimaux des  $Q_m/K_m$  des minéraux à composition fixe en fonction du temps (survivance d'Archimède)
10. **log(qsk)\_solsol.res** : tableau des logarithmes décimaux des  $Q_s/K_s$  des solutions solides en fonction du temps (pendant du *log(qsk)\_mine.res* pour les solutions solides lors de leur dissolution stœchiométrique)
11. **log(sat)\_solsol.res** : tableau des logarithmes décimaux des  $\log(\sum_l Q_l/K_l)$  des solutions solides en fonction du temps (pendant du *log(qsk)\_mine.res* pour les solutions solides lors de leur précipitation)
12. **frac\_volum.res** : tableau des fractions volumiques des minéraux à composition fixe et des solutions solides en fonction du temps
13. **compo\_solsol.res** : tableau des compositions des solutions solides en fonction du temps (fractions molaires des pôles)
14. **HIST.res** : historique de la résolution numérique du système de spéciation initiale et du système dynamique (valeur du résidu du système à chaque itération de chaque pas de temps, récapitulatif de la situation du système à la fin de chaque pas de temps, message explicatif lors de la diminution d'un pas de temps et éventuellement message d'erreur si la simulation a échoué<sup>17</sup>)

---

<sup>17</sup>La simulation peut s'arrêter immédiatement lors de la lecture initiale des données, si celles-ci ont été formulées de manière incorrecte (fichier d'entrée *gcomp.par* ou fichiers de la base de données mal «formatés»). Ces erreurs indépendantes du programme ne sont pas référencées dans le fichier *HIST.res*.

# Annexe F

## La base de données

La base de données d'Archimède SolSol est la même que celle du logiciel KINDIS (Clément [1992]), du Centre de Géochimie de la Surface de Strasbourg.

### F.1 Le fichier principal «base.dat»

#### F.1.1 Description succincte

Ce fichier contient :

- la liste des fichiers de la base de données, dans lesquels le programme va chercher les informations associées aux espèces aqueuses et aux minéraux qui définissent le système géochimique étudié dans le fichier d'entrée *gcimp.par*,
- le nombre total d'éléments susceptibles d'être présents dans le système, ainsi que leur nom, leur poids atomique et (de manière indicative) l'espèce de base associée dans le fichier *aqu.dat*,
- le nombre de températures (discrètes) pour lesquelles les valeurs des log K sont définies dans les fichiers *aqu.dat* et *min.dat*, et à partir desquelles sont interpolées les constantes d'équilibre à n'importe quelle température (continue) comprise entre le minimum et le maximum de ces températures, ainsi que ces températures (en Celsius),
- l'espèce anionique inactive ( $i_{anion}$ ) utilisée dans le système de spéciation pour équilibrer la solution aqueuse (*cf* § 1.1.3 page 11).

Comme le fichier *base.dat*, hérité de Kindis, a conservé le même format, il contient des informations inutiles à Archimède SolSol (*cf* fichier *base.dat* utilisé dans nos simulations, paragraphe suivant).

Parmi les fichiers listés dans *base.dat*, seuls *aqu.dat*, *min.dat*, *thdspl.dat*, *aquspl.dat* et *minspl.dat* sont nécessaires à Archimède SolSol<sup>18</sup>.

#### F.1.2 Exemple du fichier base.dat utilisé dans nos simulations

```
'thd.dat'      unused file
'aqu.dat'      data file composition,dissociation,log K for aqu.species
'min.dat'      data file composition,dissociation,log K for min.species
'clay.dat'     unused file
```

---

<sup>18</sup>Les autres fichiers sont utilisés uniquement dans Kindis. De même, les espèces aqueuses apparemment associées aux éléments dans *base.dat* ne sont pas prises en compte par Archimède SolSol.



```
'thdspl.dat'      data file with cubic splines for thermodynamics values
'aquspl.dat'      data file with cubic splines for aqueous species
'minspl.dat'      data file with cubic splines for mineral species
'KINDIS.PAR'      unused file
'KINDIS.LST'      unused file
'KINDIS.GRA'      unused file
```

```
0 1.e-10 1.e-5 1.e-5 1.e-25      unused variables
30                                  number of chem. elements in data files
```

```
' al ' ' al(oh)4-' ' n ' 1 1 26.9815      element name and atom. weight
' k ' ' k+ ' ' n ' 2 1 39.102          (first and last variables)
' na ' ' na+ ' ' n ' 3 1 22.9898      (second, third, fourth and fifth
' ca ' ' ca++ ' ' n ' 4 1 40.08      variables are unused)
' mg ' ' mg++ ' ' n ' 5 1 24.312
' fe ' ' fe++ ' ' n ' 6 1 55.847
'   ' ' fe+++ ' ' n ' 42 1 0.
' mn ' ' mn++ ' ' n ' 7 1 54.938
'   ' ' mn+++ ' ' n ' 54 1 0.
' sr ' ' sr++ ' ' n ' 8 1 87.62
' f ' ' f- ' ' n ' 9 1 18.9984
' li ' ' li+ ' ' n ' 65 1 6.939
' pb ' ' pb++ ' ' n ' 10 10 207.19
' zn ' ' zn++ ' ' n ' 11 10 65.37
' cu ' ' cu+ ' ' n ' 12 10 63.54
'   ' ' cu++ ' ' n ' 85 1 0.
' p ' ' po4--- ' ' n ' 13 1 30.974
' b ' ' b(oh)3 ' ' n ' 63 1 10.811
' si ' ' h4sio4 ' ' n ' 14 1 28.086
' no3-' ' no3- ' ' n ' 15 1 62.0049
' nh4+' ' nh4+ ' ' n ' 107 1 18.0383
' s ' ' s-- ' ' o ' 16 1 32.064
'   ' ' so4-- ' ' n ' 17 1 0.
' c ' ' co3-- ' ' o ' 18 1 12.01115
' cl ' ' cl- ' ' n ' 19 1 35.453
' o ' ' oh- ' ' n ' 20 1 15.9994      |
' h ' ' h+ ' ' n ' 21 1 1.00797      | these elements must be
'   ' ' h2o ' ' n ' 22 1 0.          | at the end of the list
' e- ' ' e- ' ' n ' 120 1 0.         | always in the same order
'   ' ' ' ' ' n ' 0 1 0.           |
```

```
8                                  NB AND VALUES OF DISCRETE TEMPERATURES
0. 25. 60. 100. 150. 200. 250. 300.  FOR SPLINES INTERPOLATION OF LOG K
3 25                                ication (unused) and ianion
';'                                  unused variable
```

## F.2 Le fichier «aqu.dat»

Le fichier *aqu.dat* contient les données relatives aux espèces aqueuses, comme leur charge, leur paramètre de taille  $a_i^0$  intervenant dans la loi de Debye-Hückel étendue (cf équation (1.7) page 10), les coefficients stœchiométriques donnant leur composition en fonction des éléments et en fonction des espèces de base (tableau 5.11), et les logarithmes décimaux des produits de solubilité des espèces aqueuses subordonnées (tableau 5.15 page suivante) aux températures indiquées dans le fichier *base.dat*.

Elément	O	H	Al	Si	Na	Cl	
Espèce de base	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	
Elément	Ca	Mg	Fe	K	C	Mn	S
Espèce de base	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Mn <sup>2+</sup>	S <sup>2-</sup>
Elément	Sr	F	P	Pb	Zn	N	Cu
Espèce de base	Sr <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cu <sup>+</sup>

TAB. 5.11: Espèces de base associées aux éléments chimiques dans la base de données d'Archimède

## F.3 Le fichier «aqspl.dat»

Le fichier *aqspl.dat* contient les logarithmes décimaux des produits de solubilité des espèces aqueuses définies dans le fichier *aqu.dat* et les paramètres qui permettent d'interpoler par des fonctions splines ces variables à n'importe quelle température.

## F.4 Le fichier «min.dat»

Le fichier *min.dat* contient les paramètres des gaz, des minéraux à composition fixe et des pôles des solutions solides, comme leur volume molaire<sup>19</sup>, leurs coefficients stœchiométriques en fonction des éléments et en fonction des espèces aqueuses de base, ainsi que les logarithmes décimaux des constantes d'équilibre associées à leur réaction de dissociation en fonction des espèces de base.

## F.5 Le fichier «minspl.dat»

Le fichier *minspl.dat* contient les logarithmes décimaux des constantes d'équilibre des gaz et des minéraux définis dans le fichier *min.dat* et les paramètres qui permettent d'interpoler par des fonctions splines ces variables à n'importe quelle température.

<sup>19</sup>Remarquons que le volume molaire d'un minéral est exprimé en cm<sup>3</sup>/mol dans le fichier *min.dat* de la base de donnée, et qu'il est converti en m<sup>3</sup>/mol au début des programmes Archimède et Archimède SolSol.

Minéral / formule	mol. vol. cm <sup>3</sup>	H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	Fe <sup>++</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>..</sup>	log K 25°C	log K 60°C	log K 100°C	log K 120°C	log K 150°C
<i>Produits de la réaction de dissociation (en espèces de base)</i>																
<u>Silicates primaires:</u>																
<b>Quartz</b>																
SiO <sub>2</sub>	22.69		-2	1								-3.999	-3.503	-3.095	-2.84	-2.718
<b>K-feldspar</b>																
KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	108.87		-8	3	1		1					-23.192	-20.499	-18.092	-16.98	-15.715
<b>Low-albite</b>																
NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	100.07		-8	3	1	1						-20.178	-17.995	-16.037	-15.07	-14.076
<b>Muscovite</b>																
KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	140.6	2	-12	3	3							-53.169	-47.618	-42.481	-42.61	-37.323
<u>Argiles :</u>																
<b>Mg-Illite</b>																
K <sub>0.9</sub> (Al <sub>1.8</sub> Mg <sub>0.3</sub> )(Si <sub>3.1</sub> Al <sub>0.9</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	133.4	2	-12	3.3	2.7		0.7									-37.13
<b>Glauconite</b>																
K <sub>0.55</sub> (Al <sub>1.55</sub> Mg <sub>0.45</sub> )(Si <sub>3.9</sub> Al <sub>0.1</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	133.4	2	-12	3.3	2.7		0.7									-26.84
<b>Illite de Velde</b>																
K <sub>0.7</sub> (Al <sub>2</sub> )(Al <sub>0.7</sub> Si <sub>3.3</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	133.4	2	-12	3.3	2.7		0.7									-40.51
<b>Kaolinite</b>																
Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	99.52	2	-7	2	2							-39.14	-35.42	-31.87	-30.2	-28.164
<u>Carbonates :</u>																
<b>Calcite</b>																
CaCO <sub>3</sub>	36.93							1			1	-8.37	-8.74	-9.39	-9.1	-10.25
<b>Magnesite</b>																
MgCO <sub>3</sub>	28.02								1		1	-8.04	-8.65	-9.45		-10.44
<b>Siderite</b>																
FeCO <sub>3</sub>	29.38									1	1	-10.69	-11.21	-11.95		-12.86
<b>Dolomite</b>																
CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	64.35							1	1		2	-17.02	-17.92	-19.28	-19.73	-21.02
<b>Ankerite</b>																
CaFg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	64.88							1		1	2	-20.628	-25.117	-29.8		-34.815

FIG. 5.15: Logarithmes décimaux des constantes d'équilibre des minéraux utilisés dans les exemples du chapitre 4 et de l'annexe G — Les valeurs des logarithmes des constantes d'équilibre à 120 ° C ont été utilisées dans les simulations de l'annexe G ; elles sont identiques à celles prises par Michau [1997]

## F.6 Le fichier «*thdspl.dat*»

Le fichier *thdspl.dat* contient les constantes qui interviennent dans la loi de Debye-Hückel étendue (*cf* équation (1.7) page 10) et dans l'expression du coefficient osmotique (*cf* équation (1.9) page 11), ainsi que les paramètres qui permettent d'interpoler leur valeur à n'importe quelle température.



## Annexe G

# Comparaison entre Archimède SolSol et Kindis – simulation d’un réservoir gréseux contenant une solution solide d’illite à quatre pôles

Nous avons effectué avec Archimède SolSol des simulations équivalentes à celles réalisées en 1997 par Michau avec le logiciel Kindis<sup>20</sup> pour simuler l’illitisation des grès d’Alwyn (en mer du Nord)<sup>21</sup>, afin de comparer les résultats obtenus à l’aide de ces deux modèles numériques. Le système considéré est un réservoir gréseux, constitué notamment d’une solution solide d’illite à quatre pôles, en contact avec une solution aqueuse en système fermé (aucune circulation de fluide).

### G.1 Illitisation diagénétique des grès d’Alwyn

La simulation est réalisée pour une température de 120 °C. Les caractéristiques de la solution aqueuse initiale sont présentées dans le tableau 5.12.

pH	Al	K	Na	Ca	Mg	Si	C	Cl
5,728	$3,4 \cdot 10^{-7}$	5,7	583,7	35,4	6,2	1,272	11,1	668,6

TAB. 5.12: pH et concentrations des éléments (mmol/kg(H<sub>2</sub>O)) dans la solution aqueuse initiale de la simulation G.1

17,72% du volume total initial du réservoir est poreux. Le volume rocheux restant est occupé par six minéraux à composition fixe :

- 85% quartz<sup>22</sup>,
- 9% kaolinite,
- 4% K-feldspath,
- 1% albite,

<sup>20</sup>Kindis est un programme informatique du Centre de Géochimie de la Surface (Strasbourg).

<sup>21</sup>données de l’Institut Français du Pétrole

<sup>22</sup>Ces valeurs correspondent aux proportions volumiques des minéraux par rapport à la roche seule, alors que le tableau 5.13 page suivante fait référence aux fractions volumiques  $\phi_m$  rapportées au milieu poreux (roche et eau).

paramètres des minéraux à composition fixe											
minéral à composition fixe	formule chimique	$\phi_m$	$s_m^r$ (m <sup>2</sup> /l)	$c_m^r$	$k_{dm}$ (mol/m <sup>2</sup> /an)	$k_{pm}$ (mol/m <sup>2</sup> /an)	$\alpha_m$	$\beta_m$	log $\Gamma_m$	texture	$V_m$ (cm <sup>3</sup> /mol)
quartz	SiO <sub>2</sub>	69,955%	78,913	1	7,948.10 <sup>-3</sup>	5,5495	1	1	0,2	$d_m$ cst	22,688
kaolinite	Si <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	7,407%	910,749	4,142	8,010.10 <sup>-6</sup>	1,83.10 <sup>-3</sup>	1	1	0,2	$r_m$ cst	99,52
K-feldspath	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	3,291%	3,714	1	2,983.10 <sup>-3</sup>	5,739.10 <sup>-3</sup>	1	1	0,2	$r_m$ cst	108,72
albite	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,8228%	0,9284	1	1,646.10 <sup>-2</sup>	2,526.10 <sup>-2</sup>	1	1	0,2	$d_m$ cst	100,07
calcite	CaCO <sub>3</sub>	0,6584%	11,141	1	7,834.10 <sup>-4</sup>	7,224	0,5	1,99	0,2	$r_m$ cst	36,934
muscovite	[Si <sub>3</sub> Al][Al <sub>2</sub> ]O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> K	0,1646%	20,239	3,5607	1,105.10 <sup>-4</sup>	7,279.10 <sup>-5</sup>	0,111	1,99	0,2	$r_m$ cst	140,71
paramètres de la solution solide											
solution solide	formule chimique	$\phi_s$	$s_s^r$ (m <sup>2</sup> /l)	$c_s^r$	$k_{ds}$ (mol/m <sup>2</sup> /an)	$k_{ps}$ (mol/m <sup>2</sup> /an)	$\alpha_s$	$\beta_s$	log $\Gamma_s$	texture	$V_s$ (cm <sup>3</sup> /mol)
illite	[Si <sub>3</sub> (Si,Al)O <sub>10</sub> ](Al,Mg) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> K <sub>x</sub>	10 <sup>-6</sup> %	(1)	(1)	5,68.10 <sup>-5</sup>	(2)	1	1	(2)	$r_s$ cst	(2)

TAB. 5.13: Caractéristiques de la roche initiale de la simulation G.1 — (1) = paramètres dépendant de la texture choisie – (2) = variables définies en fonction des paramètres spécifiques aux pôles de la solution solide (cf tableau 5.14 page suivante)

- 0,8% calcite,
- 0,2% muscovite.

La solution solide d'illite, définie dans les tableaux 5.13 et 5.14, est absente initialement du système<sup>23</sup>.

pôle	formule chimique	$k_{pl}$ (mol/m <sup>2</sup> /an)	log $\Gamma_t$	$V_t$ (cm <sup>3</sup> /mol)
«Mg-illite» expérimentale	[Si <sub>3,1</sub> Al <sub>0,9</sub> ][Al <sub>1,8</sub> Mg <sub>0,3</sub> ]O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> K <sub>0,9</sub>	7.279.10 <sup>-5</sup>	0,2	139,3
«glauconite» expérimentale	[Si <sub>3,9</sub> Al <sub>0,1</sub> ][Al <sub>1,55</sub> Mg <sub>0,45</sub> ]O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> K <sub>0,55</sub>	7.279.10 <sup>-5</sup>	0,2	130,2
muscovite	[Si <sub>3</sub> Al][Al <sub>2</sub> ]O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> K	7.279.10 <sup>-5</sup>	0,2	147,51
illite de Velde	[Si <sub>3,3</sub> Al <sub>0,7</sub> ][Al <sub>2</sub> ]O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> K <sub>0,7</sub>	7.279.10 <sup>-5</sup>	0,2	135,7

TAB. 5.14: Paramètres spécifiques aux pôles de la solution solide d'illite

Le logiciel développé par Michau [1997] est constitué d'un modèle de texture beaucoup plus complexe que le modèle des sphères flottantes d'Archimède SolSol (*cf* pages 23–25). La croissance (ou la décroissance) d'un minéral peut être simulée selon plusieurs types d'empilement des cristaux et selon une morphologie différente, en fibres ou en plaques. Michau a réalisé plusieurs simulations, la première en faisant croître l'illite selon un modèle en fibres, la seconde selon un modèle en plaques, la troisième en mettant les deux morphologies en concurrence.

### G.1.1 Solution solide d'illite en fibres

Nous avons tenté de reproduire le comportement de la croissance en fibre en «jouant» sur les coefficients de réactivité et sur les rapports entre les fractions volumiques et les surfaces du minéral.

Dans une sphère de rayon  $R$  occupée partiellement par les fibres, la surface des fibres (de hauteur  $2R$  et de rayon  $r$ ) est (Michau [1997])

$$s_f = \frac{\pi \beta (2R)^2}{3r} [(1 - \alpha)(2R) + r]$$

avec  $\beta$  le taux d'occupation du volume de la sphère et  $\alpha$  la proportion du rayon  $R$  correspondant au noyau inaccessible aux réactions.

<sup>23</sup>Les paramètres des tableaux 5.13 et 5.14 sont identiques à ceux utilisés par Michau [1997] dans ses simulations.



Michau donne la surface réactive initiale, équivalente à la surface réelle dans ses simulations, qui s’exprime aussi en fonction du nombre de sphères  $d_s$  et de la surface des fibres dans la sphère :

$$s_s^r = s_f d_s$$

Le modèle de texture des sphères flottantes considère que

$$s_s^r = c_s^r d_s S_{grain}$$

Par conséquent, on peut approcher la représentation de l’illite par fibre en définissant le coefficient de réactivité comme suit :

$$\begin{aligned} c_s^r &= \frac{s_f}{S_{grain}} \\ &= \frac{\beta}{3r} [2R(1-\alpha) + r] \end{aligned}$$

Les données utilisées par Michau correspondent à un rayon  $r = 0,5\mu\text{m}$  pour les fibres, un rayon  $R = 5\mu\text{m}$  pour la sphère contenant les fibres, un taux  $\alpha = 0,1$  pour le noyau inaccessible aux réactions et un taux d’occupation de la sphère  $\beta = 0,37$ . On obtient alors comme coefficient de réactivité  $c_s^r = 2,3433$ . D’après l’équation (1.40a) page 25, la surface réactive d’un minéral se calcule en fonction de ce coefficient :

$$s_s^r = \frac{3 \cdot 10^{-3} \phi_s}{R \Phi} c_s^r \tag{5.19}$$

La surface réactive  $s_s^r$  de l’illite en fibres est alors égale à  $7,9326 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{l}$ .

Les simulations réalisées avec Kindis ont été arrêtées lorsque les variations des différents paramètres du système devenaient négligeables<sup>24</sup>, ce qui s’est produit après 243 ans. Celles réalisées avec Archimède SolSol ont été poursuivies pendant plus d’un millier d’années, date à laquelle l’équilibre semblait quasiment atteint (planches 5.19 page 172, 5.20 page 173 et 5.21 page 174).

Afin de pouvoir comparer plus précisément les comportements des deux logiciels, nous avons présenté également l’état du système simulé avec Archimède SolSol après 240 ans (planche 5.16 page ci-contre).

On constate que les volumes minéralogiques simulés par Kindis sont plus importants que ceux déterminées avec Archimède SolSol, ce qui se traduit par une porosité plus faible dans les simulations réalisées par Michau. Cependant, les proportions volumiques des minéraux (par rapport à la roche seule) restent similaires. En outre, les compositions de la solution solide argileuse simulées avec Kindis et Archimède SolSol sont proches.

<sup>24</sup>Cet état dans lequel le système ne varie (quasiment) plus est assimilé à l’état d’équilibre par Michau. Notons toutefois qu’il pourrait s’agir simplement d’un état quasi-stationnaire.

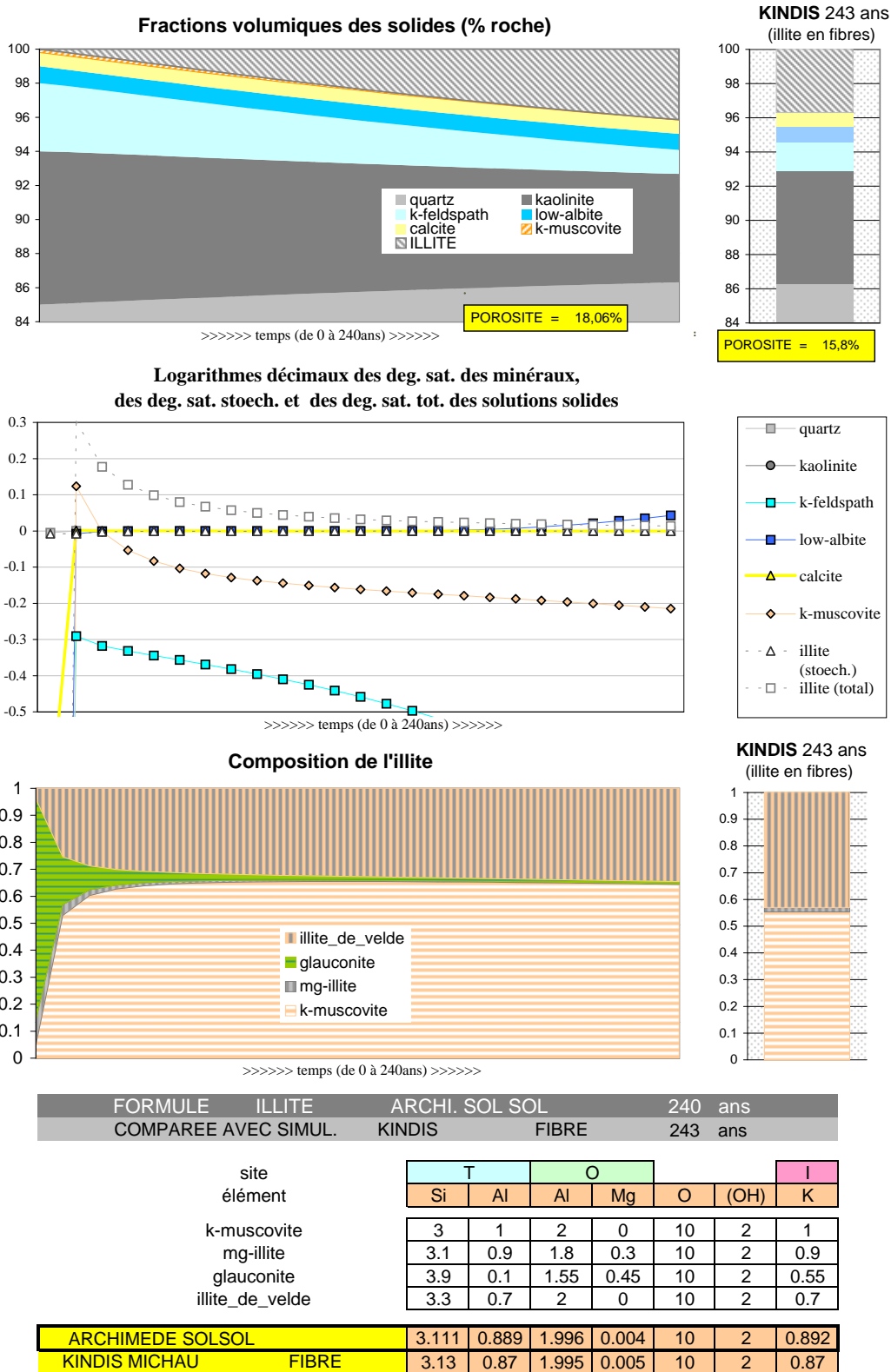


FIG. 5.16: Simulation G.1.1 d'un grès constitué notamment d'une solution solide d'illite en fibres, pendant 240 ans, comparée à la simulation de Michau [1997] avec Kindis, terminée après 243 ans

### G.1.2 Solution solide d’illite en plaques

Dans cette simulation, contrairement au paragraphe précédent, la solution solide d’illite est représentée par une morphologie en plaques.

Dans une sphère de rayon  $R$ , la surface des plaques de même rayon est (Michau [1997])

$$s_p = \frac{8 \pi \beta R^2}{3 e} [(1 - \alpha^2) R + e]$$

avec  $\beta$  le taux d’occupation du volume de la sphère,  $\alpha$  la proportion de la sphère correspondant au noyau inaccessible aux réactions, et  $e$  l’épaisseur de la plaque,

On peut considérer que la surface réactive initiale, équivalente à la surface réelle dans les simulations de Michau, s’exprime aussi en fonction de la surface des sphères contenant des plaques :

$$s_s^r = s_p d_s$$

Etant donné que le modèle de texture des sphères flottantes considère que

$$s_s^r = c_s^r d_s S_{grain} ,$$

on peut approcher la représentation de l’illite en plaques en définissant le coefficient de réactivité comme suit :

$$\begin{aligned} c_s^r &= \frac{s_p}{S_{grain}} \\ &= \frac{2 \beta}{3 e} [(1 - \alpha^2) R + e] \end{aligned}$$

Etant donné que Michau a pris comme rayon des plaques  $R = 5\mu\text{m}$ , comme épaisseur de la plaque  $e = 1\mu\text{m}$ , comme taux permettant de définir le noyau inaccessible aux réactions  $\alpha = 0,1$  et comme taux d’occupation  $\beta = 0,49$ , le coefficient de réactivité  $c_s^r$  est égal à 1,94367. D’après l’équation (5.19), la surface réactive  $s_s^r$  de l’illite en plaques est alors égale à  $6,5796.10^{-5} \text{ m}^2/\text{l}$ .

Nos simulations, réalisées avec Archimède SolSol, ont donné des résultats identiques à ceux obtenus au § G.1.1. En effet, le modèle de texture simplifié d’Archimède SolSol n’a pas été conçu pour réaliser de telles comparaisons.

Comme celles réalisées avec Kindis avaient été arrêtées après 130 ans, nous avons comparé l’état du système à cet instant. On peut constater sur la planche 5.17 page suivante que la composition de la roche après 130 ans est toujours similaire entre les deux logiciels, et que la composition de la solution solide est semblable, ce qui montre un meilleur accord qu’au paragraphe précédent, où l’illite avait une morphologie en fibres.

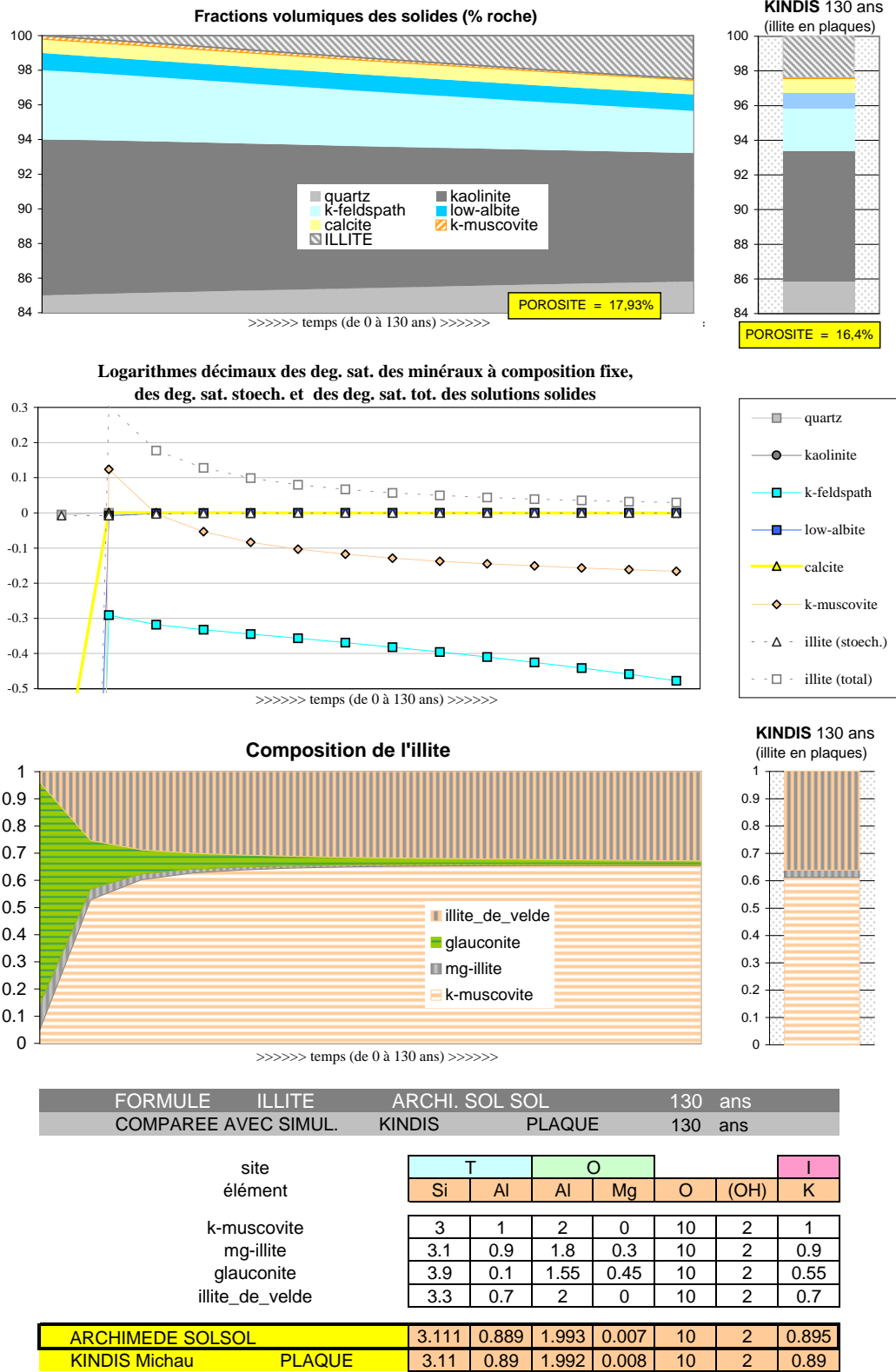


FIG. 5.17: Simulation G.1.2 d'un grès constitué notamment d'une solution solide d'illite en plaques, pendant 130 ans, comparée à la simulation de Michau [1997] avec Kindis, terminée après 130 ans

### G.1.3 Solutions solides d’illite en fibre et en plaque

Dans cette simulation, Michau [1997] a mis en compétition deux solutions solides d’illite, définies par les mêmes pôles, l’une ayant une morphologie de plaques, l’autre de fibres. Ses résultats montrent qu’après 257 ans, la solution solide en fibres a précipité de manière presque exclusive, la solution solide en plaques étant réduite à moins de 0,01% de la roche<sup>25</sup>.

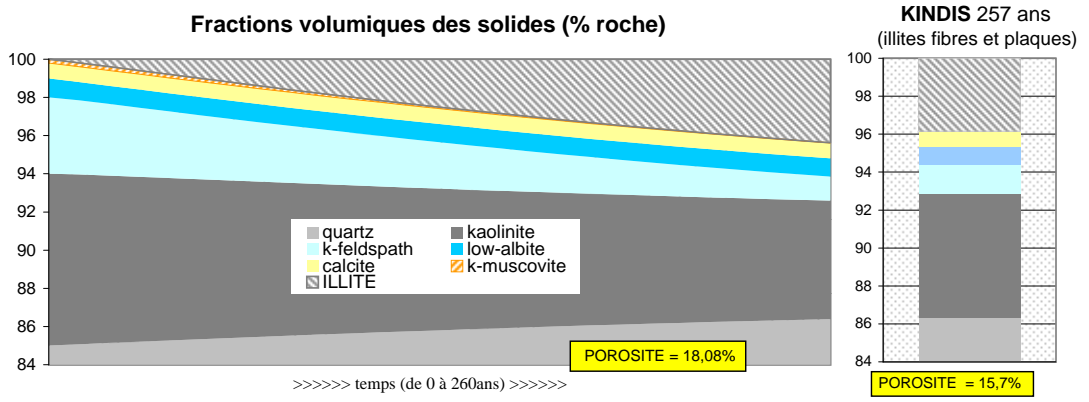
Comme les simulations G.1.1 et G.1.2 réalisées avec Archimède SolSol donnent des résultats identiques, nous n’avons pas tenté de les mettre en concurrence.

Nous avons alors comparé les résultats de la simulation G.1.1 obtenus après environ 260 ans avec Archimède SolSol et ceux de Michau obtenus avec Kindis (planche 5.18 page ci-contre) : ils montrent un moins bon accord que dans le cas de l’illite en plaques (§ G.1.2).

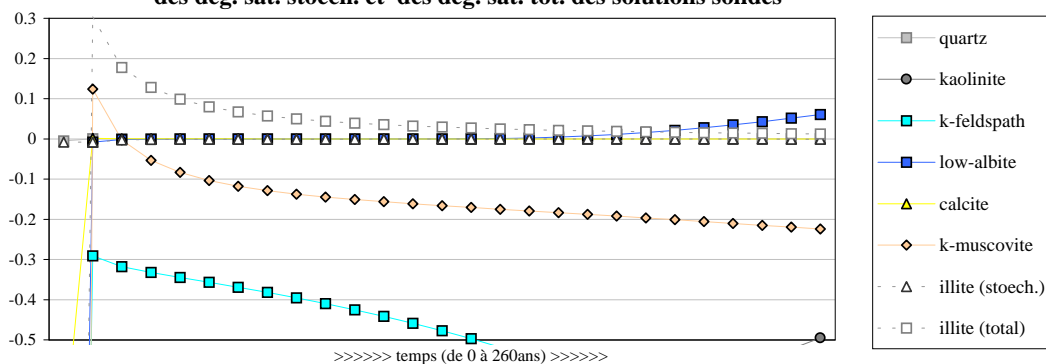
Dans les planches 5.19, 5.20 et 5.21 (pages 172, 173 et 174), nous avons montré les résultats obtenus avec Archimède SolSol après 1300 ans. Nous les avons mis en parallèle avec les diverses simulations de Michau et avec les résultats obtenus à partir de la modélisation de l’équilibre thermodynamique du système. Comme on pouvait s’y attendre, la composition de l’illite simulée par Archimède après 1300 ans est plus proche de la composition correspondant à l’équilibre thermodynamique prédite par Kindis que les simulations cinétiques de Michau (§ G.1.1, G.1.2 et G.1.3) après quelques centaines d’années. En effet, comme le système est fermé, le réservoir évolue vers l’équilibre et finit par l’atteindre après un temps de simulation suffisant.

---

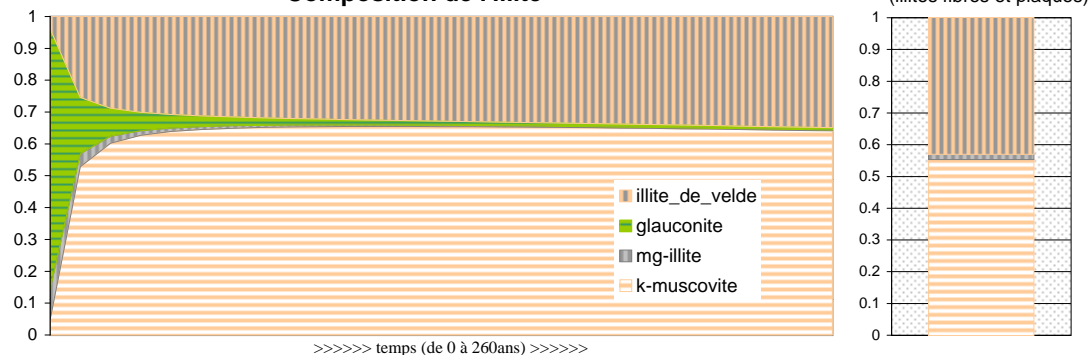
<sup>25</sup>Remarquons que Michau n’a pas utilisé exactement les mêmes constantes d’équilibre pour définir l’illite en fibre et l’illite en plaque. Il aurait été plus rigoureux de prendre exactement les mêmes paramètres, afin de comparer leur évolution.



**Logarithmes décimaux des deg. sat. des minéraux à composition fixe, des deg. sat. stoech. et des deg. sat. tot. des solutions solides**



**Composition de l'illite**



FORMULE	ILLITE	ARCHI. SOL SOL		260 ans				
COMPAREE AVEC SIMUL.	KINDIS	FIBRE+PLAQUE		257 ans				
site		T		O		I		
élément		Si	Al	Al	Mg	O	(OH)	K
k-muscovite		3	1	2	0	10	2	1
mg-illite		3.1	0.9	1.8	0.3	10	2	0.9
glauconite		3.9	0.1	1.55	0.45	10	2	0.55
illite_de_velde		3.3	0.7	2	0	10	2	0.7
<b>ARCHIMEDE SOLSOL</b>		<b>3.112</b>	<b>0.888</b>	<b>1.996</b>	<b>0.004</b>	<b>10</b>	<b>2</b>	<b>0.892</b>
<b>KINDIS Michau FIBRE+PLAQUE</b>		<b>3.13</b>	<b>0.87</b>	<b>1.995</b>	<b>0.005</b>	<b>10</b>	<b>2</b>	<b>0.87</b>

FIG. 5.18: Simulation G.1.1 d'un grès constitué notamment de deux types d'illites en fibres et en plaques, pendant 260 ans, comparée à la simulation de Michau [1997] avec Kindis, terminée après 257 ans

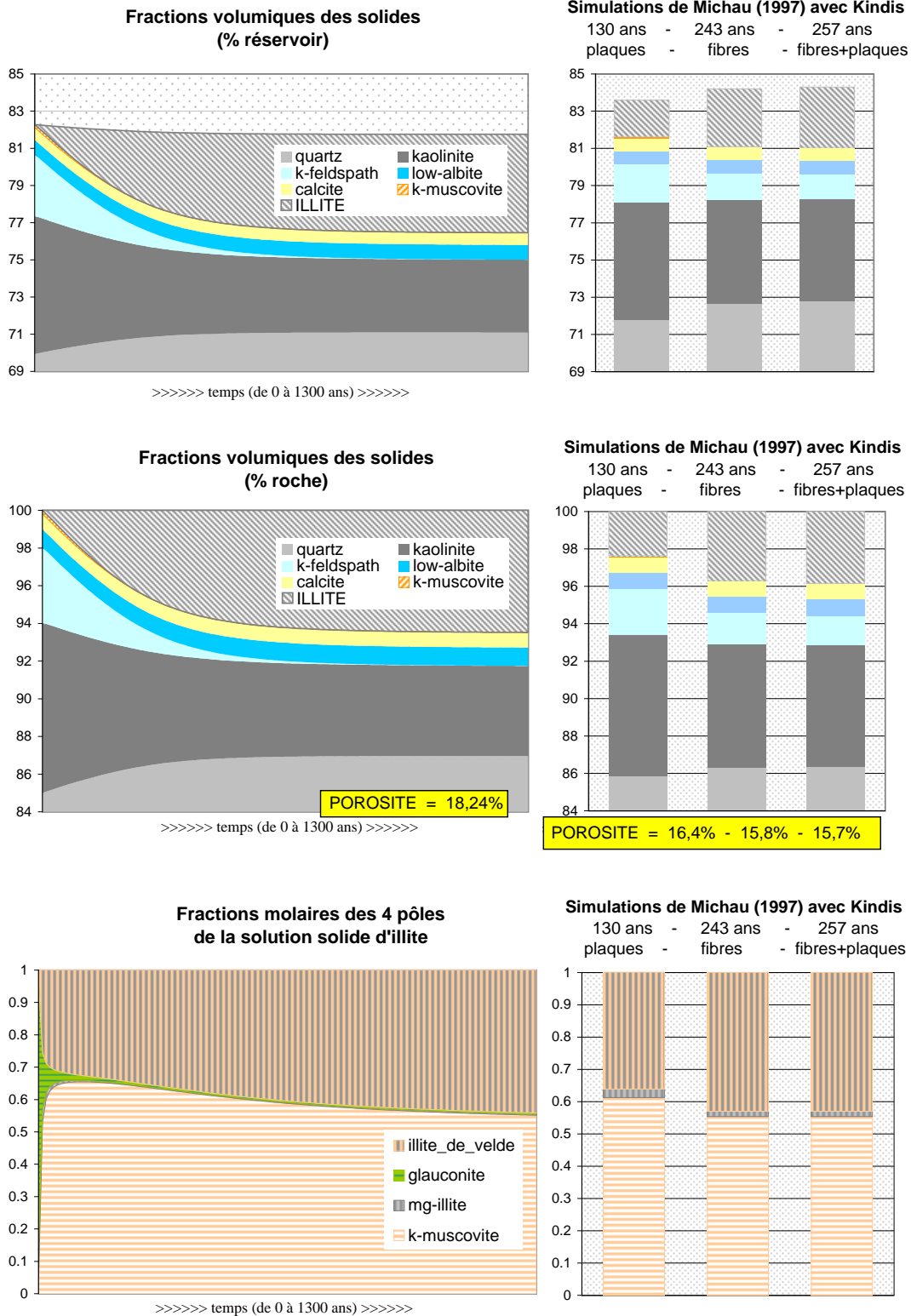


FIG. 5.19: Simulation G.1 pendant 1 300 ans : évolution de la composition rocheuse simulée avec Archimède SolSol, comparée aux résultats des simulations de Michau [1997] avec Kindis pour des solutions solides d'illite en fibres, en plaques et pour ces deux dernières en compétition

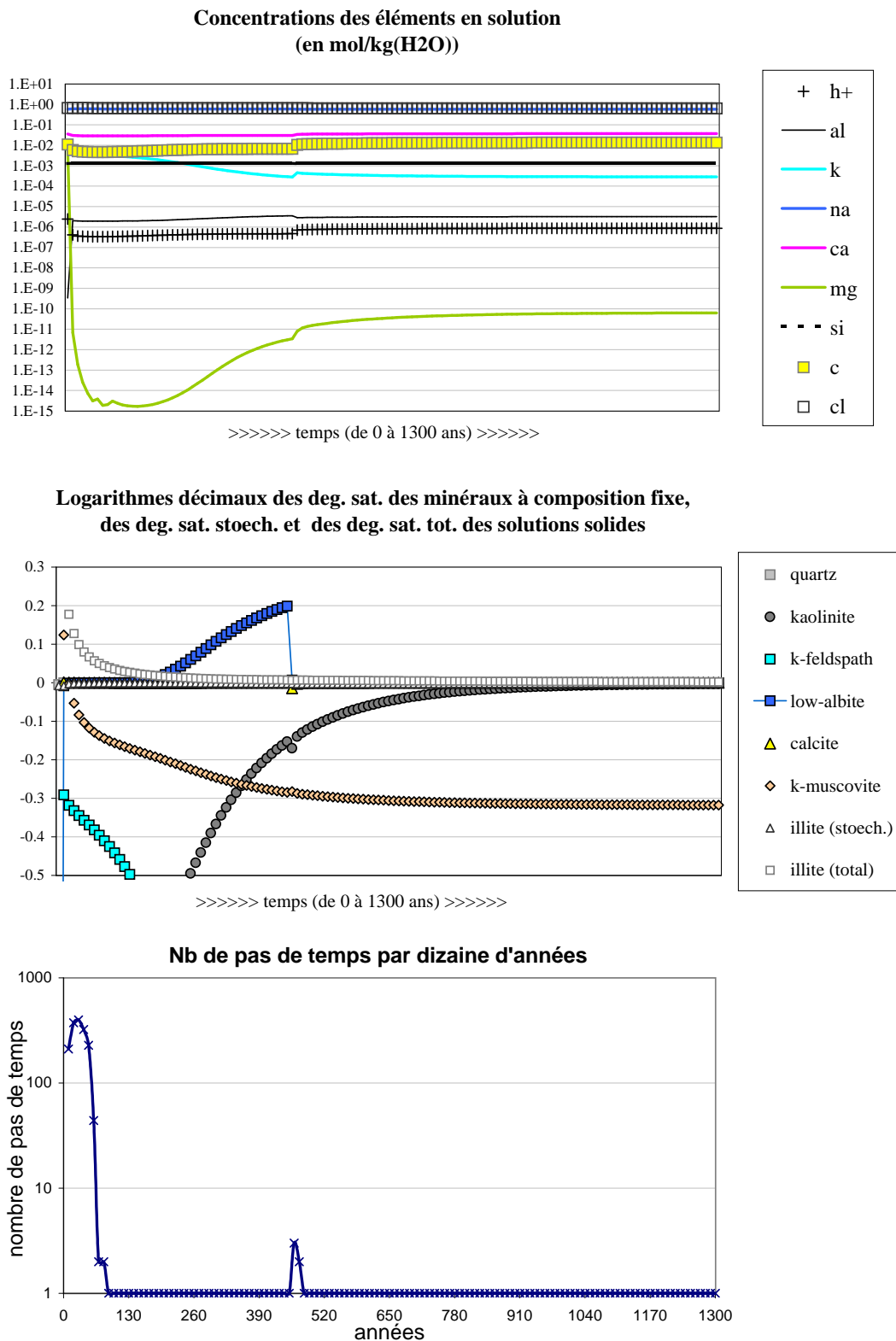


FIG. 5.20: Simulation G.1 pendant 1 300 ans (avec Archimède SolSol) : évolution de la composition aqueuse, des degrés de saturation des minéraux à composition fixe et de la solution solide, et du nombre de pas de temps par dizaine d'années simulée



FORMULE ILLITE ARCHI SOL SOL			comparée avec simul. Michau (1997) KINDIS						
THERMO	PLAQUE 130 ans	FIBRE 243 ans	FIBRE+PLAQUE 257 ans						
site	T		O		I				
élément	Si	Al	Al	Mg	O	(OH)	K		
k-muscovite	3	1	2	0	10	2	1		
mg-illite	3.1	0.9	1.8	0.3	10	2	0.9		
glauconite	3.9	0.1	1.55	0.45	10	2	0.55		
illite_de_velde	3.3	0.7	2	0	10	2	0.7		
<b>ARCHISOLSOL</b>	<b>0.00002</b>	<b>AN</b>	<b>3.755</b>	<b>0.245</b>	<b>1.614</b>	<b>0.395</b>	<b>10</b>	<b>2</b>	<b>0.612</b>
KINDIS MICHAU	thermo ini		3.73	0.27	1.74	0.36	10	2	0.63
KINDIS MICHAU	cinetique ini		3.67	0.23	1.76	0.35	10	2	0.65
<b>ARCHISOLSOL</b>	<b>1300</b>	<b>ANS</b>	<b>3.136</b>	<b>0.864</b>	<b>1.998</b>	<b>0.003</b>	<b>10</b>	<b>2</b>	<b>0.866</b>
KINDIS MICHAU	THERMO fin		3.16	0.84	1.97	0.03	10	2	0.85
KINDIS MICHAU	PLAQUE		3.11	0.89	1.992	0.008	10	2	0.89
KINDIS MICHAU	FIBRE		3.13	0.87	1.995	0.005	10	2	0.87
KINDIS MICHAU	FIBRE+PLAQUE		3.13	0.87	1.995	0.005	10	2	0.87

FIG. 5.21: Simulation G.1 initialement et après 1 300 ans : composition de la solution solide d'illite simulée avec Archimède SolSol, comparée aux résultats des simulations thermodynamiques et cinétiques de Michau [1997] avec Kindis pour des solutions solides d'illite en fibres, en plaques et pour ces deux dernières en compétition

## G.2 Introduction de dolomite dans le système précédent

De la dolomite a été introduite dans de réservoir gréseux afin d’observer les conséquences d’une variation de la concentration en magnésium dans le système sur la composition de la solution solide d’illite.

La température de la simulation est toujours de 120 ° C. La solution aqueuse est proche de celle du § G.1 mais contient moins de magnésium (tableau 5.15).

pH	Al	K	Na	Ca	Mg	Si	C	Cl
5,728	$3,4 \cdot 10^{-7}$	5,7	583,7	35,4	2,366	1,272	11,1	668,6

TAB. 5.15: pH et concentrations des éléments (mmol/kg(H<sub>2</sub>O)) dans la solution aqueuse initiale de la simulation G.2

La porosité du réservoir est identique à celle de la simulation réalisée au § G.1, elle occupe 17,72% du volume total initial du réservoir. Les proportions initiales des minéraux à composition fixe présents dans le réservoir sont les suivantes :

- 69,934% quartz (85% par rapport à la roche seule),
- 7,405% kaolinite (9% par rapport à la roche seule),
- 3,291% K-feldspath (4% par rapport à la roche seule),
- 0,8228% albite (1% par rapport à la roche seule),
- 0,3291% dolomite (0,4% par rapport à la roche seule),
- 0,3291% calcite (0,4% par rapport à la roche seule),
- 0,1646% muscovite (0,2% par rapport à la roche seule).

Leurs caractéristiques sont données dans le tableau 5.16 page suivante.

La solution solide absente initialement du réservoir, est définie de la même manière qu’au § G.1 dans le tableau 5.14 page 165.

### G.2.1 Solution solide d’illite en fibre

Dans cette simulation de Michau [1997], la solution solide a une morphologie en fibres. De la même manière qu’au paragraphe G.1.1, nous avons calculé un coefficient de réactivité et une surface réactive tels que le rapport surface/volume soit comparable à celui de Michau. L’équilibre semble atteint dans nos simulations après 2700 ans (planches 5.25 page 181, 5.26 page 182 et 5.27 page 183).

Comme la simulation réalisée par Michau cesse après 240 ans, nous avons comparé ses résultats avec ceux obtenus avec Archimède SolSol à cet instant (planche 5.22 page 177) ; ils sont similaires, mis à part le «gonflement» des minéraux simulés avec Kindis par rapport à ceux obtenus avec Archimède SolSol. La différence dans le modèle de texture

paramètres des minéraux à composition fixe											
minéral à composition fixe	formule chimique	$\phi_m$	$s_m^r$ (m <sup>2</sup> /l)	$c_m^r$	$k_{dm}$ (mol/m <sup>2</sup> /an)	$k_{pm}$ (mol/m <sup>2</sup> /an)	$\alpha_m$	$\beta_m$	log $\Gamma_m$	texture	$V_m$ (cm <sup>3</sup> /mol)
quartz	SiO <sub>2</sub>	69,934%	78,913	1	7,948.10 <sup>-3</sup>	5,5495	1	1	0,2	$d_m$ cst	22,688
kaolinite	Si <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	7,4048%	910,749	4,142	8,010.10 <sup>-6</sup>	1,83.10 <sup>-3</sup>	1	1	0,2	$r_m$ cst	99,52
K-feldspath	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	3,291%	3,714	1	2,983.10 <sup>-3</sup>	5,739.10 <sup>-3</sup>	1	1	0,2	$r_m$ cst	108,72
albite	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,8228%	0,9284	1	1,646.10 <sup>-2</sup>	2,526.10 <sup>-2</sup>	1	1	0,2	$d_m$ cst	100,07
dolomite	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,3291%	5,569	1	7,834.10 <sup>-4</sup>	7,224	0,5	1,99	0,2	$r_m$ cst	64,35
calcite	CaCO <sub>3</sub>	0,3291%	5,569	1	7,834.10 <sup>-4</sup>	7,224	0,5	1,99	0,2	$r_m$ cst	36,934
muscovite	[Si <sub>3</sub> Al][Al <sub>2</sub> ]O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> K	0,1646%	20,239	3,5607	1,105.10 <sup>-4</sup>	7,279.10 <sup>-5</sup>	0,111	1,99	0,2	$r_m$ cst	140,71
paramètres de la solution solide											
solution solide	formule chimique	$\phi_s$	$s_s^r$ (m <sup>2</sup> /l)	$c_s^r$	$k_{ds}$ (mol/m <sup>2</sup> /an)	$k_{ps}$ (mol/m <sup>2</sup> /an)	$\alpha_s$	$\beta_s$	log $\Gamma_s$	texture	$V_s$ (cm <sup>3</sup> /mol)
illite	[Si <sub>3</sub> (Si,Al)O <sub>10</sub> ](Al,Mg) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> K <sub>x</sub>	10 <sup>-6</sup> %	(1)	(1)	5,68.10 <sup>-5</sup>	(2)	1	1	(2)	$r_s$ cst	(2)

TAB. 5.16: Caractéristiques de la roche initiale de la simulation G.2 — (1) = paramètres dépendant de la texture choisie – (2) = variables définies en fonction des paramètres spécifiques aux pôles de la solution solide (*cf* tableau 5.14 page 165)

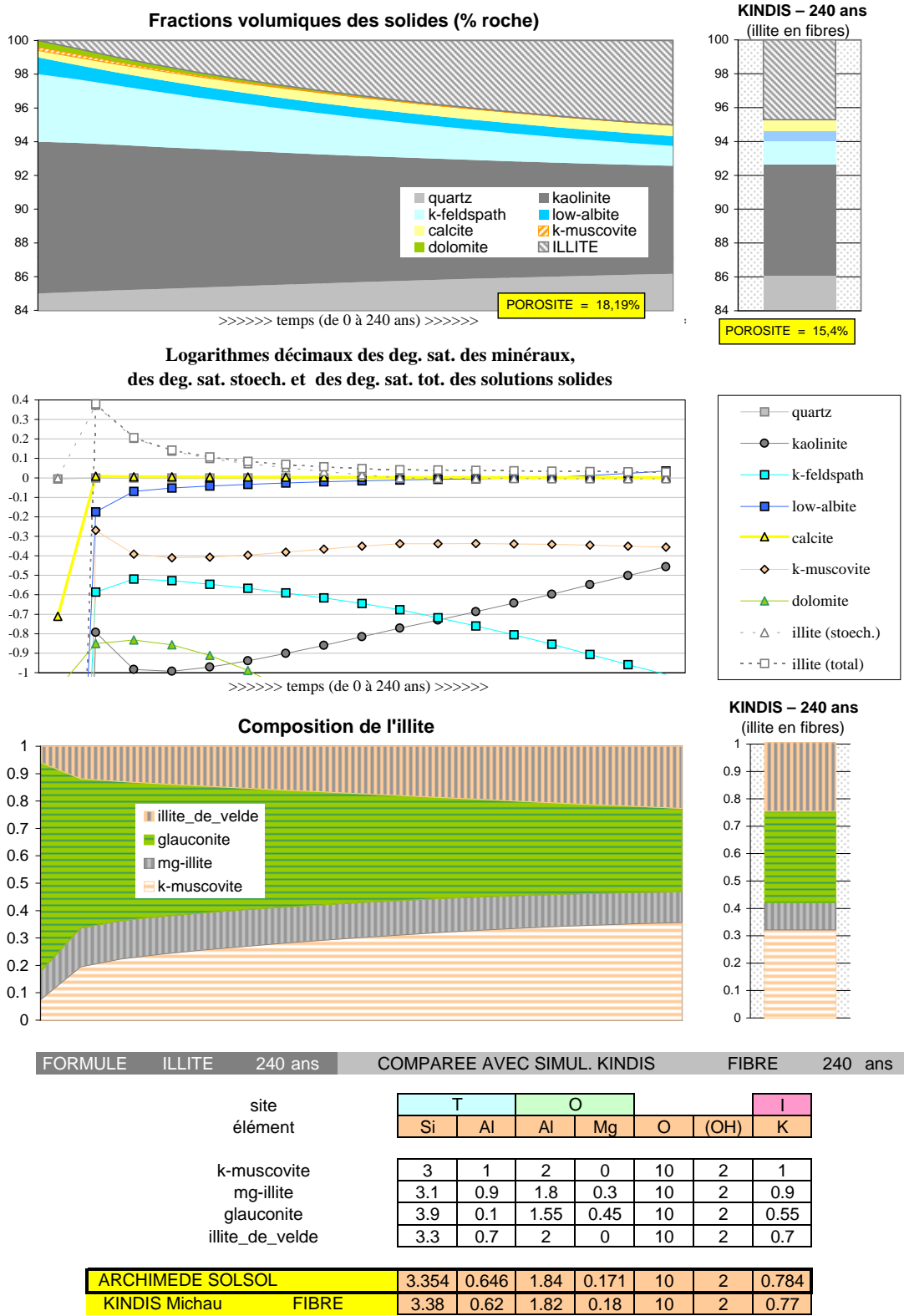


FIG. 5.22: Simulation G.2.1 d'un grès constitué notamment d'une solution solide d'illite en fibres, pendant 240 ans, comparée à la simulation de Michau [1997] avec Kindis, terminée après 240 ans

des deux logiciels entraîne des différences de porosité, mais les fractions volumiques des minéraux par rapport à la roche sont semblables.

### G.2.2 Solution solide d'illite en plaque

Dans cette exemple, l'illite a un morphologie de plaques. De manière identique au paragraphe G.1.2, nous avons déterminé les coefficients d'Archimède SolSol pour que la texture de l'illite corresponde approximativement à celle de la simulation de Kindis.

Comme au § G.1, nos résultats ont été identiques à ceux obtenus au § G.1.3. Cela s'explique simplement par le fait que le modèle de texture d'Archimède SolSol ne permet pas de simuler une morphologie plus complexe que des sphères flottantes.

La simulation ayant été arrêtée après 268 ans par Michau, nous l'avons comparée avec l'état du système obtenu avec Archimède SolSol après 270 ans (planche 5.23 page ci-contre). La différence entre les résultats des deux logiciels est légèrement supérieure à celle des simulations du § G.2.1.

### G.2.3 Solutions solides d'illite en fibre et en plaque

Les deux types de morphologie ont été mis en compétition. Le système n'évolue quasiment plus après 311 ans dans les simulations de Kindis. De la même manière qu'au § G.1.3, l'illite en fibres a supplanté l'illite en plaques, quasiment inexistante<sup>26</sup>.

Les résultats des simulations de Michau [1997] après 311 ans ont été comparés à ceux obtenus avec Archimède SolSol après 315 ans ; ils sont encore une fois similaires (planche 5.24 page 180).

Dans les planches 5.25 page 181, 5.26 page 182 et 5.27 page 183, nous avons montré les résultats obtenus avec Archimède SolSol après 2700 ans, lorsque le système n'évolue presque plus. Nous les avons mis en parallèle avec les diverses simulations de Michau et avec les résultats obtenus à partir de la modélisation de l'équilibre thermodynamique du système. Comme on pouvait s'y attendre, la composition de l'illite simulée par Archimède après 2700 ans est plus proche de la composition correspondant à l'équilibre thermodynamique prédite par Kindis que les simulations cinétiques de Michau (§ G.2.1, G.2.1 et G.2.2) après quelques centaines d'années. En effet, comme le système est fermé, le réservoir évolue vers l'équilibre et finit par l'atteindre après un temps de simulation suffisant.

---

<sup>26</sup>même remarque qu'à la page 170 – Les constantes d'équilibre des pôles définies par Michau sont différentes selon que le pôle appartient à l'illite en fibre ou à l'illite en plaque.

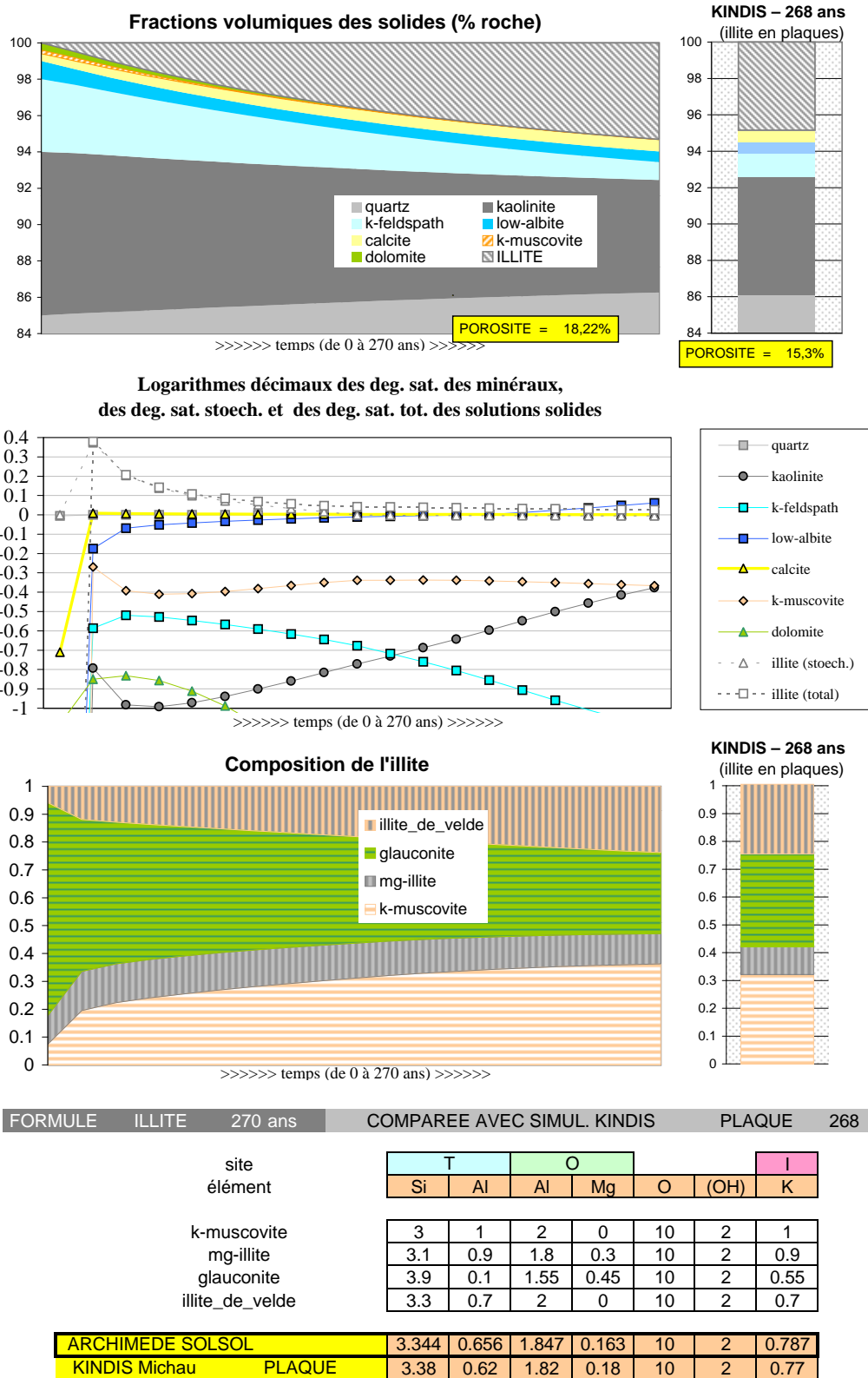
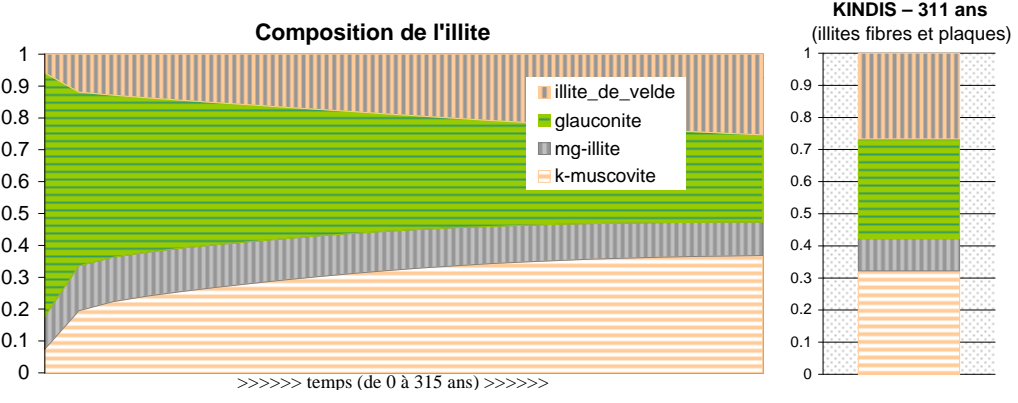
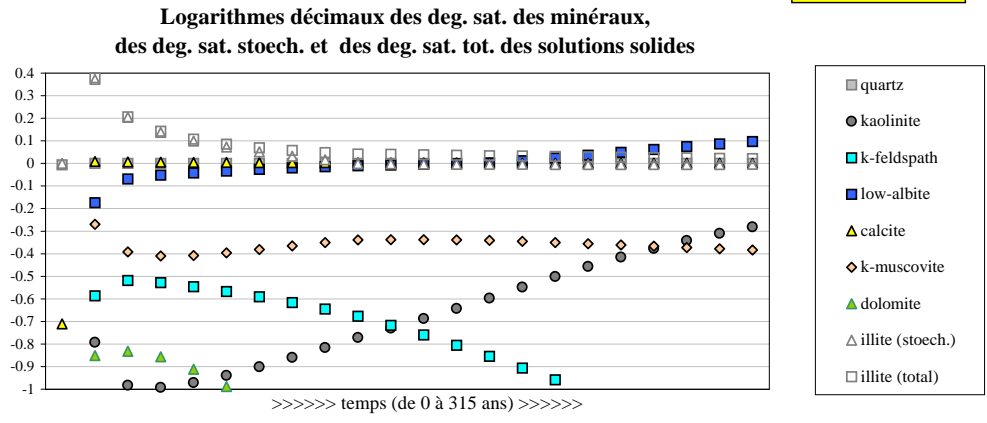
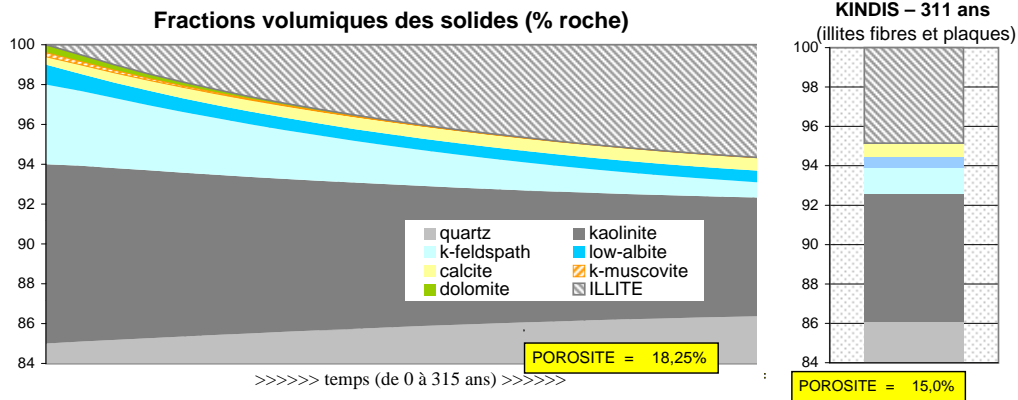


FIG. 5.23: Simulation G.2.2 d'un grès constitué notamment d'une solution solide d'illite en plaques, pendant 270 ans, comparée à la simulation de Michau [1997] avec Kindis, terminée après 268 ans



FORMULE	ILLITE	315 ans	COMPAREE AVEC SIMUL. KINDIS				FIBRE+PLAQUE	311 ans
site			T		O			I
élément			Si	Al	Al	Mg	O (OH)	K
k-muscovite			3	1	2	0	10	2
mg-illite			3.1	0.9	1.8	0.3	10	2
glauconite			3.9	0.1	1.55	0.45	10	2
illite_de_velde			3.3	0.7	2	0	10	2
<b>ARCHIMEDE SOLSOL</b>			<b>3.333</b>	<b>0.667</b>	<b>1.856</b>	<b>0.155</b>	<b>10</b>	<b>2</b>
<b>KINDIS Michau FIBRE+PLAQUE</b>			<b>3.37</b>	<b>0.63</b>	<b>1.84</b>	<b>0.17</b>	<b>10</b>	<b>2</b>

FIG. 5.24: Simulation G.2.3 d'un grès constitué notamment de deux types d'illites en fibres et en plaques, pendant 315 ans, comparée à la simulation de Michau [1997] avec Kindis, terminée après 311 ans

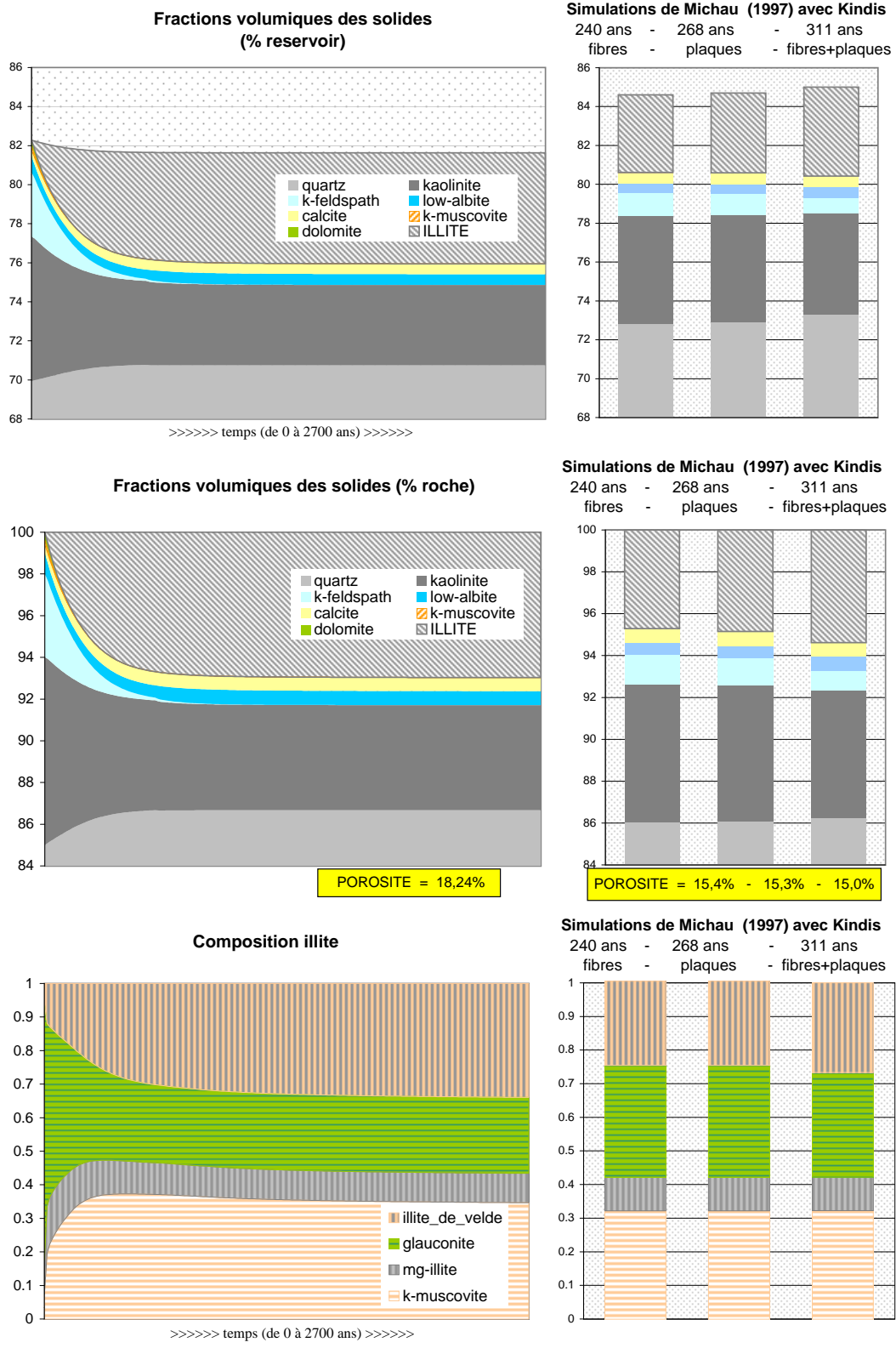


FIG. 5.25: Simulation G.2 pendant 2 700 ans : évolution de la composition rocheuse simulée avec Archimède SolSol, comparée aux résultats des simulations de Michau [1997] avec Kindis pour des solutions solides d'illite en fibres, en plaques et pour ces deux dernières en compétition



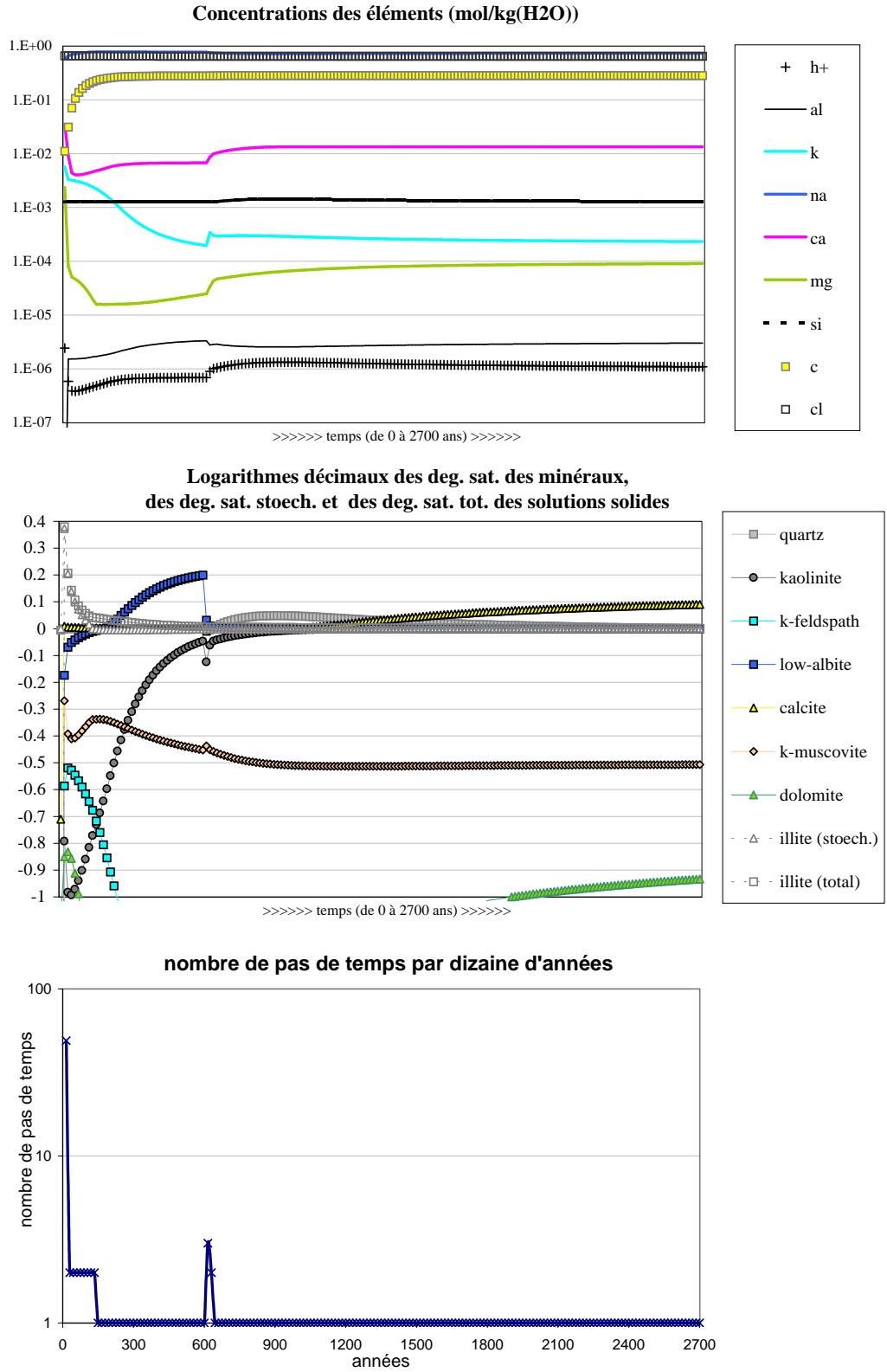


FIG. 5.26: Simulation G.2 pendant 2 700 ans (avec Archimède SolSol) : évolution de la composition aqueuse, des degrés de saturation des minéraux à composition fixe et de la solution solide, et du nombre de pas de temps par dizaine d'années simulée

**FORMULE ILLITE ARCHI SOL SOL** comparée avec simul. Michau (1997) KINDIS

THERMO		FIBRE 240 ans	PLAQUE 268 ans		FIBRE+PLAQUE 311 ans			
site	élément	T		O		I		
		Si	Al	Al	Mg	O	(OH)	K
k-muscovite		3	1	2	0	10	2	1
mg-illite		3.1	0.9	1.8	0.3	10	2	0.9
glauconite		3.9	0.1	1.55	0.45	10	2	0.55
illite_de_velde		3.3	0.7	2	0	10	2	0.7
<b>ARCHISOLSOL</b>	<b>0.00002 AN</b>	<b>3.715</b>	<b>0.285</b>	<b>1.636</b>	<b>0.374</b>	<b>10</b>	<b>2</b>	<b>0.628</b>
KINDIS MICHAU	thermo ini	3.73	0.27	1.74	0.36	10	2	0.63
KINDIS MICHAU	cinetique ini	3.58	0.42	1.7	0.3	10	2	0.69
<b>ARCHISOLSOL</b>	<b>2700 ANS</b>	<b>3.314</b>	<b>0.686</b>	<b>1.881</b>	<b>0.128</b>	<b>10</b>	<b>2</b>	<b>0.788</b>
KINDIS MICHAU	THERMO fin	3.16	0.84	1.97	0.03	10	2	0.85
KINDIS MICHAU	FIBRE	3.38	0.62	1.82	0.18	10	2	0.77
KINDIS MICHAU	PLAQUE	3.38	0.62	1.82	0.18	10	2	0.77
KINDIS MICHAU	FIBRE+PLAQUE	3.37	0.63	1.84	0.17	10	2	0.77

FIG. 5.27: Simulation G.2 initialement et après 2 700 ans : composition de la solution solide d'illite simulée avec Archimède SolSol, comparée aux résultats des simulations thermodynamiques et cinétiques de Michau [1997] avec Kindis pour des solutions solides d'illite en fibres, en plaques et pour ces deux dernières en compétition



# Table des figures

1.1	Historique des logiciels de transport réactif Archimède et Diaphore. . . . .	6
1.2	Un exemple de spéciation en solution aqueuse — Les éléments chimiques O, H, Si et C sont par exemple associés aux espèces aqueuses de base $\text{OH}^-$ , $\text{H}^+$ , $\text{H}_4\text{SiO}_4$ et $\text{CO}_3^{2-}$ respectivement, et aux espèces aqueuses subordonnées $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ , $\text{HCO}_3^-$ et $\text{H}_2\text{CO}_3$ . . . . .	9
1.3	Influence du seuil de sursaturation critique (Bildstein et Brosse [1996]) — Cas 1 : Le minéral se dissout progressivement pour atteindre l'état d'équilibre avec la solution aqueuse ( $\log Q/K = 0$ ). Il devient ensuite «inactif» : son degré de saturation est compris entre 0 et le seuil de sursaturation critique. L'apport d'éléments dissous par d'autres minéraux l'amène dans le domaine de précipitation. Il précipite donc pour rejoindre l'équilibre — Cas 2 : Comme dans le premier cas, le minéral précipite mais ne parvient pas à rejoindre l'état d'équilibre avec le fluide, car sa consommation d'éléments dissous est compensée, voire surpassée, par les apports des autres minéraux — Cas 3 : Le minéral atteint le domaine «inactif» mais les apports des autres minéraux en éléments dissous sont insuffisants pour lui permettre de précipiter. Il reste inactif. . . . .	19
1.4	Représentation du coefficient cinétique de dissolution en fonction du pH . . . . .	21
1.5	Le modèle des sphères flottantes — Un minéral est représenté comme un ensemble de $d$ sphères de rayon $r$ «flottant» les unes à côté des autres. Lorsque ce minéral précipite ou se dissout, son volume varie ; l'utilisateur choisit donc, au début de la simulation, soit de fixer le rayon des sphères en faisant varier leur nombre ( $d \rightarrow d'$ ), soit de contraindre leur nombre en faisant varier leur rayon ( $r \rightarrow r'$ ). . . . .	24
1.6	Représentation du V.E.R. . . . .	30
1.7	La méthode de Newton . . . . .	36
1.8	Cas particuliers de divergence de la méthode de Newton . . . . .	39
2.1	Degré de saturation stœchiométrique d'un fluide vis-à-vis d'une solution solide binaire idéale $\text{AB}_{(1-x)}\text{C}_x$ en fonction de la composition $x$ , dans le cas où le degré de saturation de la solution aqueuse par rapport au pôle AB est supérieur à celui de AC ( $\Omega_B > \Omega_C$ ) — La courbe $\Omega_S$ représente le degré de saturation stœchiométrique, la droite $\Omega_T$ le degré de saturation totale. La courbe de saturation stœchiométrique atteint son maximum ( $\Omega_{S(x)} = \Omega_T$ ) en $x = \Omega_C/\Omega_T$ . . . . .	55
2.2	Seuil de sursaturation totale et seuil de sursaturation stœchiométrique d'une solution solide binaire idéale $\text{AB}_{(1-x)}\text{C}_x$ susceptible de précipiter, en fonction de la composition $x$ , dans le cas où le seuil de sursaturation critique du pôle AB est supérieur à celui de AC ( $\Gamma_B > \Gamma_C$ ) — La courbe $\Gamma_S$ représente le seuil de sursaturation stœchiométrique, la droite $\Gamma_T$ le seuil de sursaturation totale. . . . .	59

- 2.3 Coefficient cinétique de précipitation d'une solution solide binaire idéale  $AB_{(1-x)}C_x = (P_1)_x(P_2)_{(1-x)}$  susceptible de précipiter, en fonction de la composition  $x$ , lorsque la constante cinétique de précipitation du pôle  $P_2=AB$  est inférieure à celle du pôle  $P_1=AC$  ( $k_1 > k_2$ ) (courbe noire continue) et lorsqu'elles sont égales ( $k_1 = k_2$ ) (courbe grise en pointillés). . . . . 60
- 2.4 Diagramme  $\Delta_r G_2 = f(\Delta_r G_1)$  (exprimée en J/mol) pour une solution solide binaire idéale  $(P_1, P_2)$  —  $T=60^\circ C$ . Le point I représente le fluide à l'équilibre avec une solution solide initiale de composition  $(X_1 = 0,3, X_2 = 0,7)$ .  $(S_T)$  est la courbe de saturation totale de la solution aqueuse par rapport à la solution solide  $(P_1, P_2)$  la moins soluble ( $\Omega_{T_s} = 1$ ),  $(S_{S(I)})$  la courbe de saturation stœchiométrique du fluide vis-à-vis de la solution solide I ( $\Omega_{S_s(x_i)} = 1$ ). S est le point de symétrie de la courbe  $(S_T)$  autour de la bissectrice. . . . . 69
- 2.5 Diagramme  $\Delta_r G_2 = f(\Delta_r G_1)$  (exprimée en J/mol) pour une solution solide binaire idéale  $(P_1, P_2)$  —  $T=60^\circ C$ . I = fluide à l'équilibre avec une solution solide initiale de composition  $(X_1 = 0,3, X_2 = 0,7)$ .  $(S_T)$  = courbe de saturation totale ( $\Omega_{T_s} = 1$ ),  $(S_{S(I)})$  = courbe de saturation stœchiométrique du fluide vis-à-vis de la solution solide I ( $\Omega_{S_s(x_i)} = 1$ ).  $[D_U]$  = domaine de sous-saturation totale des solutions aqueuses vis-à-vis de la solution solide la moins soluble,  $[D_{O(I)}]$  = domaine de sursaturation par rapport à la solution solide initiale I,  $[D_{B(I)}]$  = domaine des solutions aqueuses à la fois sursaturées par rapport à la solution solide la moins soluble et sous-saturées par rapport à I. . . . . 71
- 2.6 Diagramme  $\Delta_r G_2 = f(\Delta_r G_1)$  (exprimée en J/mol) pour une solution solide binaire idéale  $(P_1, P_2)$  —  $T=60^\circ C$ . I = fluide à l'équilibre avec une solution solide initiale I de composition  $(X_1 = 0,3, X_2 = 0,7)$ , E = fluide sursaturé vis-à-vis du pôle  $P_1$  et sous-saturé vis-à-vis du pôle  $P_2$  ( $\Omega_1^E = 1,435, \Omega_2^E = 0,2116$ ), F = fluide sursaturé vis-à-vis de la solution solide la moins soluble et sous-saturé vis-à-vis des pôles  $P_1$  et  $P_2$  ( $\Omega_1^F = 0,5611, \Omega_2^F = 0,8348$ ), T = fluide à l'équilibre avec une solution solide T de composition  $(X_1^T = 0,4517, X_2^T = 0,5483)$  fixée vis-à-vis de laquelle le fluide E est saturé, U = fluide à l'équilibre avec une solution solide U de composition  $(X_1^U = 0,0508, X_2^U = 0,9492)$  fixée vis-à-vis de laquelle le fluide F est saturé, V = fluide à l'équilibre avec une solution solide V de composition  $(X_1^V = 0,8011, X_2^V = 0,1989)$  fixée vis-à-vis de laquelle le fluide F est saturé.  $(S_T)$  = courbe de saturation totale ( $\Omega_{T_s} = 1$ ),  $(S_{S(I)})$  = courbe de saturation stœchiométrique du fluide par rapport à de la solution solide I ( $\Omega_{S_s(x_i)} = 1$ ),  $(S_{S(T)})$  = courbe de saturation stœchiométrique du fluide par rapport à de la solution solide T,  $(S_{S(U)})$  = courbe de saturation stœchiométrique du fluide par rapport à la solution solide U,  $(S_{S(V)})$  = courbe de saturation stœchiométrique du fluide par rapport à la solution solide V. . . . . 73
- 2.7 Diagramme  $\Delta_r G_2 = f(\Delta_r G_1)$  (exprimée en J/mol) pour une solution solide binaire idéale  $(P_1, P_2)$  —  $T=60^\circ C$ . I = fluide à l'équilibre avec une solution solide initiale I de composition  $(X_1 = 0,3, X_2 = 0,7)$ , A = fluide sursaturé vis-à-vis de la solution solide la moins soluble ( $\Omega_1^A = 0,7766, \Omega_2^A = 0,4054$ ), M = fluide à l'équilibre avec une solution solide M de composition  $(X_1^M = 0,373, X_2^M = 0,627)$  fixée vis-à-vis de laquelle le fluide A est saturé, N = fluide à l'équilibre avec une solution solide N de composition  $(X_1^N = 0,9046, X_2^N = 0,0954)$  fixée vis-à-vis de laquelle le fluide A est saturé, P = fluide virtuel à l'équilibre avec la solution solide P, de composition  $(X_1^P = 0,657, X_2^P = 0,343)$ , la moins soluble dans la solution aqueuse A.  $(S_T)$  = courbe de saturation totale ( $\Omega_{T_s} = 1$ ),  $(S_{S(I)})$  = courbe de saturation stœchiométrique du fluide vis-à-vis de la solution solide I ( $\Omega_{S_s(x_i)} = 1$ ). . . . . 75

2.8 Diagramme  $\Omega_2 = f(\Omega_1)$  pour une solution solide binaire idéale (P<sub>1</sub>,P<sub>2</sub>) — Le point I représente la solution solide initiale, de composition ( $X_1 = 0,3$ ,  $X_2 = 0,7$ ) donnée. (E<sub>1</sub>) est la droite de saturation du fluide vis-à-vis du pôle P<sub>1</sub>, (E<sub>2</sub>) est la droite de saturation du fluide vis-à-vis du pôle P<sub>2</sub>, (S<sub>T</sub>) est la droite de saturation totale du fluide vis-à-vis de la solution solide la moins soluble ( $\Omega_{T_s} = 1$ ), (S<sub>S(I)</sub>) est la courbe de saturation stœchiométrique du fluide vis-à-vis de la solution solide I ( $\Omega_{S_s(X_i)} = 1$ ). . . . . 77

2.9 Diagramme  $\Omega_2 = f(\Omega_1)$  pour une solution solide binaire idéale (P<sub>1</sub>,P<sub>2</sub>) — T=60 ° C. I = fluide à l'équilibre avec une solution solide initiale I de composition ( $X_1 = 0,3$ ,  $X_2 = 0,7$ ), E = fluide sursaturé vis-à-vis du pôle P<sub>1</sub> et sous-saturé vis-à-vis du pôle P<sub>2</sub> ( $\Omega_1^E = 1,435$ ,  $\Omega_2^E = 0,2116$ ), F = fluide sursaturé vis-à-vis de la solution solide la moins soluble et sous-saturé vis-à-vis des pôles P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub> ( $\Omega_1^F = 0,5611$ ,  $\Omega_2^F = 0,8348$ ), T = fluide à l'équilibre avec une solution solide T de composition ( $X_1^T = 0,4517$ ,  $X_2^T = 0,5483$ ) fixée vis-à-vis de laquelle le fluide E est saturé, U = fluide à l'équilibre avec une solution solide U de composition ( $X_1^U = 0,0508$ ,  $X_2^U = 0,9492$ ) fixée vis-à-vis de laquelle le fluide F est saturé, V = fluide à l'équilibre avec une solution solide V de composition ( $X_1^V = 0,8011$ ,  $X_2^V = 0,1989$ ) fixée vis-à-vis de laquelle le fluide F est saturé. (S<sub>T</sub>) = courbe de saturation totale ( $\Omega_{T_s} = 1$ ), (S<sub>S(I)</sub>) = courbe de saturation stœchiométrique du fluide par rapport à de la solution solide I ( $\Omega_{S_s(X_i)} = 1$ ), (S<sub>S(T)</sub>) = courbe de saturation stœchiométrique du fluide par rapport à de la solution solide T, (S<sub>S(U)</sub>) = courbe de saturation stœchiométrique du fluide par rapport à la solution solide U, (S<sub>S(V)</sub>) = courbe de saturation stœchiométrique du fluide par rapport à la solution solide V. . . . . 79

2.10 Diagramme  $\Omega_2 = f(\Omega_1)$  pour une solution solide binaire idéale (P<sub>1</sub>,P<sub>2</sub>) — I = fluide à l'équilibre avec une solution solide initiale I de composition ( $X_1 = 0,3$ ,  $X_2 = 0,7$ ), A = fluide sursaturé vis-à-vis de la solution solide la moins soluble ( $\Omega_1^A = 0,7766$ ,  $\Omega_2^A = 0,4054$ ), M = fluide à l'équilibre avec une solution solide M de composition ( $X_1^M = 0,373$ ,  $X_2^M = 0,627$ ) fixée vis-à-vis de laquelle le fluide A est saturé, N = fluide à l'équilibre avec une solution solide N de composition ( $X_1^N = 0,9046$ ,  $X_2^N = 0,0954$ ) fixée vis-à-vis de laquelle le fluide A est saturé, P = fluide virtuel à l'équilibre avec la solution solide P, de composition ( $X_1^P = 0,657$ ,  $X_2^P = 0,343$ ), la moins soluble dans la solution aqueuse A. (S<sub>T</sub>) = courbe de saturation totale ( $\Omega_{T_s} = 1$ ), (S<sub>S(I)</sub>) = courbe de saturation stœchiométrique du fluide vis-à-vis de la solution solide I ( $\Omega_{S_s(X_i)} = 1$ ). . . . . 81

3.1 Organigramme du programme Archimède SolSol (première partie) . . . . . 96

3.2 Organigramme du programme Archimède SolSol (dernière partie) . . . . . 97

4.1 Degrés de saturation du fluide par rapport à la sidérite et la magnésite . . . . . 101

4.2 Evolution du degré de saturation totale et degré de saturation stœchiométrique de la solution solide (Fe,Mg)CO<sub>3</sub> en système ouvert . . . . . 103

4.3 Diagramme  $\Omega_{siderite} = f(\Omega_{magnesite})$  montrant l'évolution de la composition du fluide initialement en A<sub>0</sub>, de 0 à 565 ans, et représentant la composition de la solution solide sidéro-magnésienne M<sub>0</sub> qui précipite initialement dans ce fluide — points A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> = solutions aqueuses après 250 et 500 ans de simulation, points M<sub>1</sub> et M<sub>2</sub> = compositions des solutions solides présentes dans le réservoir après 250 et 500 ans de simulation – droite (S<sub>T</sub>) = droite de saturation totale, courbes (S<sub>S(M<sub>0</sub>)</sub>) et (S<sub>S(M<sub>2</sub>)</sub>) = solutions aqueuses (virtuelles) saturées stœchiométriquement vis-à-vis de la solution solide existante initialement et après 500 ans de simulation. . . . . 104

- 4.4 Diagramme  $\Delta_r G_{siderite} = f(\Delta_r G_{magnésite})$  montrant l'évolution de la composition d'un fluide initialement équilibré avec la sidérite et la magnésite (point  $A_0$ ), de 0 à 565 ans, et représentant la composition de la solution solide sidéro-magnésienne  $M_0$  qui précipite initialement dans ce fluide — points  $A_1$  et  $A_2$  = solutions aqueuses après 250 et 500 ans de simulation, points  $M_1$  et  $M_2$  = compositions des solutions solides présentes dans le réservoir après 250 et 500 ans de simulation – courbe ( $S_T$ ) = courbe de saturation totale, droites ( $S_{S(M_0)}$ ) et ( $S_{S(M_2)}$ ) = solutions aqueuses (virtuelles) saturées stœchiométriquement vis-à-vis de la solution solide existante initialement et après 500 ans de simulation. . . . . 105
- 4.5 Evolution de la composition de la solution solide  $(Fe,Mg)CO_3$  en système ouvert — La partie hachurée (en bas) correspond au pôle magnésite, la partie blanche (en haut) au pôle sidérite. . . . . 106
- 4.6 Evolution de la fraction volumique de la solution solide  $(Fe,Mg)CO_3$  en système ouvert . . . . . 107
- 4.7 Evolution de la composition de la solution aqueuse (pH et concentrations des éléments en mol/kg( $H_2O$ )) en contact avec la solution solide  $(Fe,Mg)CO_3$  en système ouvert . . . . . 108
- 4.8 Degrés de saturation totale du fluide par rapport aux deux solutions solides (Mg-Sidérite et Mg-Ankérite) les moins solubles et degrés de saturation stœchiométrique par rapport aux solutions solides existantes . . . . . 111
- 4.9 Evolution de la composition de la solution aqueuse (pH et concentrations des éléments en mol/kg( $H_2O$ )) en contact avec la sidérite magnésienne et la dolomite ferreuse, pendant un million d'années . . . . . 112
- 4.10 Evolution de la composition de la sidérite magnésienne (à gauche) et de la dolomite ferreuse (à droite), pendant un million d'années . . . . . 113
- 4.11 Diagrammes  $\Omega_2 = f(\Omega_1)$  montrant l'évolution des compositions du fluide F et des deux solutions solides M et N présentes dans le réservoir, de 0 à 10 millions d'années — points  $F_0, F_1, F_2, F_3$  et  $F_4$  = solutions aqueuses initialement et après 5 heures, 2 mois, 84 ans et 10 millions d'années de simulation respectivement, points  $M_0/N_0, M_1/N_1, M_2/N_2, M_3/N_3$  et  $M_4/N_4$  = compositions des solutions solides présentes dans le réservoir aux mêmes moments que les fluides associés – droite ( $S_T$ ) = droite de saturation totale, courbes ( $S_{S(M_n)}$ ) et ( $S_{S(N_n)}$ ) = solutions aqueuses (virtuelles) saturées stœchiométriquement vis-à-vis de la solution solide M/N présente au temps  $t^n$ . . . . . 114
- 4.12 Diagramme  $\Delta_r G_2 = f(\Delta_r G_1)$  montrant l'évolution des compositions du fluide F et des deux solutions solides M et N présentes dans le réservoir, de 0 à 10 millions d'années — points  $F_0, F_1, F_2, F_3$  et  $F_4$  = solutions aqueuses initialement et après 5 heures, 2 mois, 84 ans et 10 millions d'années de simulation respectivement, points  $M_0/N_0, M_1/N_1, M_2/N_2, M_3/N_3$  et  $M_4/N_4$  = compositions des solutions solides présentes dans le réservoir aux mêmes moments que les fluides associés – courbe ( $S_T$ ) = courbe de saturation totale, droites ( $S_{S(M_n)}$ ) et ( $S_{S(N_n)}$ ) = solutions aqueuses (virtuelles) saturées stœchiométriquement vis-à-vis de la solution solide M/N présente au temps  $t^n$ . . . . . 115
- 4.13 Evolution de la composition volumique de la roche (à gauche) et zoom sur les fractions volumiques de la sidérite magnésienne et de la dolomite ferreuse autour de  $\phi_s = 0, 1$  (à droite), pendant un million d'années . . . . . 118

5.14 Représentation du coefficient cinétique de dissolution d’une solution solide binaire idéale  $M_s = (P_1)_x (P_2)_{(1-x)}$  en fonction du pH dans le cas où le coefficient  $k_{ds}$  est exprimé sur le modèle des coefficients cinétiques de précipitation, pour  $x = 1/2$ . Les droites rouges représentent les valeurs des coefficients cinétiques du pôle  $P_1$  dans les 3 domaines de pH  $\{A_1, N_1, B_1\} = \{pH \leq pH_1^A, pH_1^A \leq pH \leq pH_1^B, pH \geq pH_1^B\}$  (acide, basique, neutre), les droites bleues celles du pôle  $P_2$  dans les 3 domaines de pH  $\{A_2, N_2, B_2\}$ . Les droites noires représentent les valeurs des coefficients cinétiques de la solution solide dans les 5 domaines de pH :  $\{AA_s, AN_s, NN_s, BN_s, BB_s\} = \{pH \leq pH_2^A, pH_2^A \leq pH \leq pH_1^A, pH_1^A \leq pH \leq pH_1^B, pH_1^B \leq pH \leq pH_2^B, pH \geq pH_2^B\}$ . . . . . 144

5.15 Logarithmes décimaux des constantes d’équilibre des minéraux utilisés dans les exemples du chapitre 4 et de l’annexe G — Les valeurs des logarithmes des constantes d’équilibre à 120 ° C ont été utilisées dans les simulations de l’annexe G; elles sont identiques à celles prises par Michau [1997] . . . . . 160

5.16 Simulation G.1.1 d’un grès constitué notamment d’une solution solide d’illite en fibres, pendant 240 ans, comparée à la simulation de Michau [1997] avec Kindis, terminée après 243 ans . . . . . 167

5.17 Simulation G.1.2 d’un grès constitué notamment d’une solution solide d’illite en plaques, pendant 130 ans, comparée à la simulation de Michau [1997] avec Kindis, terminée après 130 ans . . . . . 169

5.18 Simulation G.1.1 d’un grès constitué notamment de deux types d’illites en fibres et en plaques, pendant 260 ans, comparée à la simulation de Michau [1997] avec Kindis, terminée après 257 ans . . . . . 171

5.19 Simulation G.1 pendant 1 300 ans : évolution de la composition rocheuse simulée avec Archimède SolSol, comparée aux résultats des simulations de Michau [1997] avec Kindis pour des solutions solides d’illite en fibres, en plaques et pour ces deux dernières en compétition . . . . . 172

5.20 Simulation G.1 pendant 1 300 ans (avec Archimède SolSol) : évolution de la composition aqueuse, des degrés de saturation des minéraux à composition fixe et de la solution solide, et du nombre de pas de temps par dizaine d’années simulée 173

5.21 Simulation G.1 initialement et après 1 300 ans : composition de la solution solide d’illite simulée avec Archimède SolSol, comparée aux résultats des simulations thermodynamiques et cinétiques de Michau [1997] avec Kindis pour des solutions solides d’illite en fibres, en plaques et pour ces deux dernières en compétition . . . 174

5.22 Simulation G.2.1 d’un grès constitué notamment d’une solution solide d’illite en fibres, pendant 240 ans, comparée à la simulation de Michau [1997] avec Kindis, terminée après 240 ans . . . . . 177

5.23 Simulation G.2.2 d’un grès constitué notamment d’une solution solide d’illite en plaques, pendant 270 ans, comparée à la simulation de Michau [1997] avec Kindis, terminée après 268 ans . . . . . 179

5.24 Simulation G.2.3 d’un grès constitué notamment de deux types d’illites en fibres et en plaques, pendant 315 ans, comparée à la simulation de Michau [1997] avec Kindis, terminée après 311 ans . . . . . 180

5.25 Simulation G.2 pendant 2 700 ans : évolution de la composition rocheuse simulée avec Archimède SolSol, comparée aux résultats des simulations de Michau [1997] avec Kindis pour des solutions solides d’illite en fibres, en plaques et pour ces deux dernières en compétition . . . . . 181



- 
- 5.26 Simulation G.2 pendant 2 700 ans (avec Archimède SolSol) : évolution de la composition aqueuse, des degrés de saturation des minéraux à composition fixe et de la solution solide, et du nombre de pas de temps par dizaine d'années simulée 182
- 5.27 Simulation G.2 initialement et après 2 700 ans : composition de la solution solide d'illite simulée avec Archimède SolSol, comparée aux résultats des simulations thermodynamiques et cinétiques de Michau [1997] avec Kindis pour des solutions solides d'illite en fibres, en plaques et pour ces deux dernières en compétition . . 183

# Liste des tableaux

1.1	Composantes des vecteurs $E_k$ de type (1.1) pour l'ensemble $A$ des espèces aqueuses défini par (1.2). . . . .	8
2.1	Situations possibles de sous-saturation/saturation/sursaturation d'un fluide vis-à-vis d'une solution solide $M_s$ en fonction du degré de saturation totale $\Omega_{T_s}$ et du degré de saturation stœchiométrique $\Omega_{S_s(x_i)}$ ( $x =$ situation impossible) . . . .	52
3.1	Dépendances des variables par rapport aux inconnues du système et aux fractions molaires des pôles des solutions solides, dans Archimède SolSol. . . . .	93
4.1	pH et concentrations (mol/kg(H <sub>2</sub> O)) des éléments dans la solution aqueuse initiale (delta de Mahakam, 60 ° C). . . . .	100
4.2	Paramètres des minéraux à composition fixe dans la roche initiale. . . . .	100
4.3	pH et concentrations (mol/kg(H <sub>2</sub> O)) des éléments dans la solution aqueuse équilibrée avec la sidérite et la magnésite . . . . .	101
4.4	Paramètres de la solution solide initiale . . . . .	102
4.5	Caractéristiques de la roche initiale (deux solutions solides : (Fe,Mg)CO <sub>3</sub> et Ca(Fe,Mg)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) . . . . .	110
4.6	Paramètres initiaux des pôles des deux carbonates. . . . .	110
5.11	Espèces de base associées aux éléments chimiques dans la base de données d'Archimède . . . . .	159
5.12	pH et concentrations des éléments (mmol/kg(H <sub>2</sub> O)) dans la solution aqueuse initiale de la simulation G.1 . . . . .	163
5.13	Caractéristiques de la roche initiale de la simulation G.1 — (1) = paramètres dépendant de la texture choisie — (2) = variables définies en fonction des paramètres spécifiques aux pôles de la solution solide ( <i>cf</i> tableau 5.14 page 165) . . . . .	164
5.14	Paramètres spécifiques aux pôles de la solution solide d'illite . . . . .	165
5.15	pH et concentrations des éléments (mmol/kg(H <sub>2</sub> O)) dans la solution aqueuse initiale de la simulation G.2 . . . . .	175
5.16	Caractéristiques de la roche initiale de la simulation G.2 — (1) = paramètres dépendant de la texture choisie — (2) = variables définies en fonction des paramètres spécifiques aux pôles de la solution solide ( <i>cf</i> tableau 5.14 page 165) . . . . .	176



# Glossaire

## *Symboles latins*

$a_{55}$	valeur approchée de la molalité de l'eau ( $a_{55} = 55,508 \text{ mol/kg(H}_2\text{O)}$ )
$a_i$	activité de l'espèce $E_i$ dans la solution (sans dimension)
$A_i$	activité d'un pôle $P_i$ de la solution solide
$c_l$	concentration totale de l'élément $l$ (mol/kg(H <sub>2</sub> O))
$c_m^r$	coefficient de réactivité du minéral $M_m$ (sans dimension)
$d_m$	densité (ou nombre de grains) du minéral $M_m$ dans la solution ( <i>cf</i> modèle de texture) ( $\text{kg}^{-1}$ (solution) ou $\text{l}^{-1}$ (solution))
$D_m$	nombre de grains constituant le minéral $M_m$ dans le réservoir ( $\text{m}^{-3}$ (réservoir)) ( <i>cf</i> modèle de texture)
$E_g$	constituant gazeux dans un mélange
$E_i$	espèce chimique ( $i = 1$ correspond à $\text{H}_2\text{O}$ , $i = 2$ à $\text{H}^+$ )
$E_l$	élément ( $l = 1$ correspond à l'oxygène, $l = 2$ à l'hydrogène)
$f_g$	fugacité d'un constituant gazeux $E_g$
$G$	enthalpie libre
$i_{anion}$	indice de l'espèce aqueuse inactive choisie pour imposer l'électroneutralité de la solution dans le calcul de la spéciation initiale (le bilan de masse de l'élément associé à l'espèce $E_{i_{anion}}$ n'est pas vérifié)
$I$	force ionique
$k_{dm}$	coefficient de la vitesse de dissolution du minéral $M_m$ ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ )
$k_{dm}^I$	coefficient de la vitesse de dissolution du minéral $M_m$ extrapolé en $\text{pH}=0$ ( $I = A$ dans le domaine acide, $N$ dans le domaine neutre, $B$ dans le domaine basique) ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ )
$k_{ds}$	coefficient de la vitesse de dissolution de la solution solide $M_s$ ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ )
$k_{ds}^I$	coefficient de la vitesse de dissolution de la solution solide $M_s$ extrapolé en $\text{pH}=0$ ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ )
$k_{pm}$	constante cinétique de précipitation intrinsèque au minéral $M_m$ ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ )
$k_{ps}$	constante cinétique de précipitation intrinsèque à la solution solide $M_s$ ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ )
$K_j$	constante d'équilibre de la réaction de spéciation de l'espèce $E_j$ (sans dimension)
$K_m$	constante d'équilibre de la réaction hétérogène entre le fluide et le minéral $M_m$
$m_i$	molalité de l'espèce $E_i$ (mol/kg(H <sub>2</sub> O))
$M_m$	minéral à composition fixe
$M_s$	solution solide
$M_m$	masse du minéral $M_m$ (g)
$M_i$	masse molaire de l'espèce aqueuse $E_i$ (kg/mol)
$M_l$	masse molaire de l'élément $E_l$ (kg/mol)

*A suivre...*

**Symboles latins** (*suite*)

$M_m$	masse molaire du minéral $M_m$ (kg/mol)
$n_i$	quantité de matière de l'espèce $E_i$ (mol)
$n_s$	quantité de matière de la solution solide $M_s$ (mol)
$n_s$	quantité de matière de la solution solide $M_s$ rapportée au volume de solution (mol/l(solution))
$n_m^I$	pente du coefficient cinétique $k_{dm}$ du minéral $M_m$ en fonction du pH ( $I = A, N, B$ en milieu acide, neutre et basique respectivement)
$N_b$	nombre d'espèces aqueuses de base ( $N_b = N_e$ ici)
$N_d$	nombre d'espèces aqueuses subordonnées
$N_e$	nombre total d'éléments chimiques
$N_f$	nombre total d'espèces aqueuses dans la solution ( $N_f \geq N_e$ )
$N_g$	nombre de gaz dans le système ( $N_g \in \{0, 1\}$ dans Archimède)
$N_m$	nombre total de minéraux dans le système
$N_n$	nombre de pas de temps pour la discrétisation du temps
$N_{ps}$	nombre total de pôles dans la solution solide
$N_s$	nombre total de solutions solides dans le système
$p_g$	pression partielle du gaz (bar)
$P$	pression
$P_i$	pôle d'une solution solide
$Q_m$	produit d'activité ionique du minéral $M_m$ (sans dimension)
$R$	constante des gaz parfaits ( $R=8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
$R_l$	taux de production de l'élément $E_l$ (mol/kg(solution)/an ou mol/l(solution)/an)
$r_m$	rayon du grain de forme sphérique (m) ( <i>cf</i> modèle de texture)
$s_m$	surface géométrique du minéral $M_m$ ( $\text{m}^2/\text{kg}(\text{solution})$ ou $\text{m}^2/\text{l}(\text{solution})$ )
$s_m^r$	surface réactive du minéral $M_m$ ( $\text{m}^2/\text{kg}(\text{solution})$ ou $\text{m}^2/\text{l}(\text{solution})$ )
$S_{\text{grain}}$	surface du grain de forme sphérique ( $\text{m}^2$ ) ( <i>cf</i> modèle de texture)
$\mathcal{S}\mathcal{I}_m$	indice de saturation du minéral à composition fixe $M_m$ (logarithme décimal du degré de saturation)
$\mathcal{S}\mathcal{I}_s$	indice de saturation de la solution solide $M_s$ (logarithme décimal du degré de saturation stœchiométrique)
$t^n$	temps discret de la simulation [ $t^0, t^{fin}$ ]
$T$	température ( $^{\circ}\text{C}$ )
$u$	vitesse de Darcy (m/an)
$U$	énergie interne
$\vartheta_{dm}$	vitesse de dissolution du minéral $M_m$ (mol/kg(solution)/an ou mol/l(solution)/an)
$\vartheta_g$	variation de la concentration de gaz nécessaire pour maintenir l'équilibre entre le gaz et le fluide, à pression partielle constante (mol/kg(solution)/an ou mol/l(solution)/an)
$\vartheta_m$	vitesse de réaction du minéral $M_m$ (mol/kg(solution)/an ou mol/l(solution)/an)
$\vartheta_{pm}$	vitesse de précipitation du minéral $M_m$ (mol/kg(solution)/an ou mol/l(solution)/an)
$\vartheta_s$	vitesse de réaction de la solution solide $M_s$ (mol/kg(solution)/an ou mol/l(solution)/an)
$V_m$	volume molaire du minéral $M_m$ ( $\text{m}^3/\text{mol}$ )
$V_s$	volume molaire de la solution solide $M_s$ ( $\text{m}^3/\text{mol}$ )
$V_{\text{fluid}}$	volume du fluide ( $\text{m}^3$ )
$V_{\text{grain}}$	volume du grain de forme sphérique ( $\text{m}^3$ ) ( <i>cf</i> modèle de texture)

*A suivre...*

**Symboles latins (suite)**

$V_m$	volume du minéral $M_m$ ( $m^3$ )
$V_{tot}$	volume total du réservoir (fluide et roche) ( $m^3$ )
$w_{H_2O}$	fraction massique d'eau dans le fluide
$X_l$	fraction molaire d'un pôle $P_l$ d'une solution solide
$\widetilde{X}_l$	fraction molaire du pôle $P_l$ de la solution solide la moins soluble dans la solution aqueuse, assimilée à celle qui est susceptible de précipiter
$\overline{X}_l$	fraction molaire du pôle $P_l$ de la solution solide qui se dissout
$\widehat{X}_l$	fraction molaire du pôle $P_l$ de la solution solide homogénéisée
$\Delta x$	longueur du réservoir (m)
$z_k$	charge de l'espèce aqueuse $E_k$

**Symboles grecs**

$\alpha_{li}$	nombre de moles de l'élément $E_l$ contenues dans une mole de l'espèce aqueuse $E_i$
$\alpha_m$	exposant du degré de saturation dans la loi cinétique de précipitation du minéral $M_m$ (coefficient empirique) (sans dimension)
$\beta_{lg}$	nombre de moles de l'élément $E_l$ contenues dans une mole de gaz $g$
$\beta_{lm}$	nombre de moles de l'élément $E_l$ contenues dans une mole de minéral $M_m$
$\beta_m$	exposant de l'écart à l'équilibre dans la loi cinétique de précipitation du minéral $M_m$ (coefficient empirique) (sans dimension)
$\delta_{ij}$	symbole de Kronecker (égal à 1 si $i = j$ , à 0 sinon)
$\phi(I)$	coefficient osmotique
$\phi_m$	fraction volumique du minéral $M_m$ dans le réservoir (roche et fluide)
$\phi_s$	fraction volumique de la solution solide $M_s$ dans le réservoir (roche et fluide)
$\Phi$	porosité
$\gamma_i$	coefficient d'activité de l'espèce $E_i$
$\gamma_g$	coefficient de fugacité du gaz $g$
$\Gamma_m$	seuil de sursaturation du minéral $M_m$ ( $\Gamma_m > 1$ ) (sans dimension)
$\Gamma_s$	seuil de sursaturation de la solution solide $M_s$ ( $\Gamma_s > 1$ ) (sans dimension)
$\kappa_{dm}^I$	constante cinétique de dissolution intrinsèque au minéral $M_m$ propre au milieu considéré ( $I = A$ dans le domaine acide, $N$ dans le domaine neutre, $B$ dans le domaine basique) ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ )
$\kappa_{ds}^I$	constante cinétique de dissolution intrinsèque à la solution solide $M_s$ propre au milieu considéré ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ )
$\lambda_l$	coefficient d'activité du pôle $P_l$ dans la solution solide
$\nu_{jk}$	coefficient stœchiométrique associé à l'espèce aqueuse de base $E_k$ dans la réaction de spéciation de l'espèce subordinée $E_j$
$\rho_{fluid}$	masse volumique de la solution aqueuse ( $\text{g/cm}^3$ )
$\rho_m$	masse volumique du minéral $M_m$ ( $\text{g/cm}^3$ )
$\nu_{gk}$	coefficient stœchiométrique associé à l'espèce aqueuse de base $E_k$ dans la réaction de dissociation du gaz $g$ dans la solution aqueuse
$\nu_{mk}$	coefficient stœchiométrique associé à l'espèce aqueuse de base $E_k$ dans la réaction de dissociation du minéral $M_m$ dans la solution aqueuse
$\nu_{ik}$	coefficient stœchiométrique associé à l'espèce aqueuse de base $E_k$ dans l'équation de réaction du pôle $P_l$
$\Omega_m$	degré de saturation du minéral à composition fixe $M_m$ (sans dimension)

*A suivre...*

**Symboles grecs (suite)**

- $\Omega_i$  degré de saturation du pôle  $P_i$  d'une solution solide (sans dimension)  
 $\Omega_{S_s(X_i)}$  degré de saturation stœchiométrique de la solution solide  $M_s$  (sans dimension)  
 $\Omega_{T_s}$  degré de saturation totale de la solution solide  $M_s$  (sans dimension)

**Indices ou exposants**

- $g$  fait référence à un constituant gazeux  
 $i$  fait référence à une espèce aqueuse quelconque  $E_i$   
 $\iota$  fait référence à un pôle  $P_\iota$  de la solution solide  
 $I$  fait référence à un domaine de pH (A acide, N neutre, B basique)  
 $j$  fait référence à une espèce aqueuse subordonnée  $E_j$   
 $k$  fait référence à une espèce aqueuse de base  $E_k$   
 $l$  fait référence à un élément  $E_l$   
 $m$  fait référence à un minéral  $M_m$   
 $n$  fait référence à un temps  $t^n$   
 $s$  fait référence à une solution solide  $M_s$

# Bibliographie

- [1982] AAGAARD P. et HELGESON H. C. – *Thermodynamic and kinetic constraints on reaction among minerals and aqueous solutions : I. Theoretical considerations*. Am. Journ. Sci., vol.282, p.237–285.
- [1993] ANDERSON G. M. et CRERAR D. A. – *Thermodynamics in geochemistry. The equilibrium model*. Oxford University Press, 588 p.
- [1994] BETHKE C. M. – *The Geochemist's Workbench<sup>TM</sup>, version 2.0, A Users Guide to Rxn, Act2, Tact, React, and Gtplot*. Hydrogeology Program, University of Illinois.
- [1996] BETHKE C. M. – *Geochemical reaction modeling*. Oxford University Press, New York, 397 p..
- [1996] BILDSTEIN O. et BROSSE E. – *Simulation de la diagenèse minérale. Modélisation numérique couplée «réaction-transport» dans les réservoirs gréseux : Le modèle géochimique NEWKIN*. Rapport de l'Institut Français du Pétrole n°42648, 82 p.
- [1996] BLANC P. – *Organisation de l'empilement des minéraux interstratifiés illite/smectite : modélisation thermodynamique et application au domaine expérimental*. Thèse, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 205 p.
- [1998] BILDSTEIN O. – *Modélisation géochimique des interactions eau-gaz-roche. Application à la diagenèse minérale dans les réservoirs géologiques*. Thèse, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 227 p.
- [1985] BOURCIER W. L. – *Improvements in the solid solution modeling capabilities of the EQ3/6 geochemical code*. Lawrence Livermore National Laboratory, UCID-20587, DE86 004494.
- [1998] CASSOU C. – *Simulation de la diagenèse minérale. Modélisation numérique : ARCHIMEDE*. Rapport de l'Institut Français du Pétrole n°44448, 80 p.
- [2000] CASSOU C. – *Modélisation numérique des interactions eau-roche : optimisation du code de calcul DIAPHORE et application à la diagenèse minérale des réservoirs*. Thèse, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Bordeaux, 171 p.
- [1991] CHATTERJEE N. D. – *Applied mineralogical thermodynamics : selected topics*. Springer-Verlag, 321 p.
- [1993] CHOUËIRI W. – *Projet Demeter. Etude bibliographique sur les méthodes de résolution des systèmes linéaires à coefficients réels*. Rapport de l'Institut Français du Pétrole n°40290, 208 p.
- [1990] CIARLET P. G. – *Introduction à l'analyse numérique matricielle et à l'optimisation*. Masson, Paris, 6<sup>ème</sup> tirage, 279 p.
- [1992] CLEMENT A. – *KINDIS. Un logiciel de simulation thermodynamique et cinétique des interactions solution-minéraux à température donnée (0–300 ° C)*. Notes techniques de l'Institut de Géologie, Strasbourg, 76 p.



- [1975] CRERAR D. A. — *A method for computing multicomponent chemical equilibria based on equilibrium constants*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.39, p.1375–1984.
- [1983] DENIS J. et MICHARD G. — *Dissolution d'une solution solide : étude théorique et expérimentale*. *Bull. Minéral.*, n°106, p.309–319.
- [1960] FORSYTHE G. E. et WASOW W. R. — *Finite difference methods for partial differential equations*. J. Wiley, New York.
- [1975] FRITZ B. — *Etude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentales*. Sciences géologiques, Strasbourg, mémoire n°41, 153 p.
- [1981] FRITZ B. — *Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques*. Sciences géologiques, Strasbourg, mémoire n°65, 197 p.
- [1985] FRITZ B. — *Multicomponent solid solutions for clay minerals and computer modeling of weathering processes*. in «The Chemistry of Weathering», NATO ASI Series, serie C, vol.149, p.19–34.
- [1967] GARRELS R. M. et CHRIST C. L. — *Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses* (traduction de «*Solutions, minerals and equilibria*», publié en 1965). Monographies de chimie minérale, Gauthier-Villars, 335 p.
- [1978] GARRELS R. M. et WOLLAST R. — *Discussion of equilibrium criteria for two-component solids reacting with composition in an aqueous phase. Example : the magnesian calcites*. *Am. Journal Sci.*, vol.278, p.1469–1474.
- [1961] GIBBS J. W. — *On the equilibrium of heterogeneous substances*. *Conn. Acad. Trans.*, 1876-1878, v.III, p.343–524 (in *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs* : N.Y., Dover Pub., Inc., p.79–82).
- [2002] GUY B. — *Utilisation de représentations graphiques pour discuter la saturation des solutions solides et leur cinétique de dissolution-précipitation*. Communication en séminaire, Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne et groupe Diaphore, janvier 2002.
- [1997] GUY B. et PLA J.-M. — *Structure des diagrammes de phases pour des systèmes à n constituants et n + k phases : le concept d'affigraphie*. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 324, IIa, 737-743.
- [1990] GLYNN P. D., REARDON E. J., PLUMMER L. N. et BUSENBERG E. — *Reaction paths and equilibrium end-points in solid-solution aqueous-solution systems*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.54, p.267–282.
- [1968] HELGESON H. C. — *Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions, I. Thermodynamic relations*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.32, p.853–877.
- [1969] HELGESON H. C. — *Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperature and pressures*. *Am. Journal Sci.*, vol.267, p.724–804.
- [1970] HELGESON H. C. — *A chemical and thermodynamic model of ore deposition in hydrothermal systems*. *Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap.* 3, p.155–186.
- [1970] HELGESON H. C., BROWN T. H., NIGRINI A. et JONES T. A. — *Calculation of mass transfer in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, n°34, p.569–592.
- [1969] HELGESON H. C., GARRELS R. M. et MACKENZIE F. T. — *Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions, II. Applications*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.33, p.455–481.

- [1981] LASAGA A. C. — *Transition state theory*, in «Kinetic of geochemical processes», A. Lasaga & R. Kirkpatrick eds, Reviews in Mineralogy, p.135–169.
- [1984] LASAGA A. C. — *Chemical kinetics of water-rock interactions*. Journal of Geophysical Research, vol.89, B6, p.4009–4025.
- [1995] LASAGA A. C. — *Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates*, in «Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals», chapter 2, A. F. White & S. L. Brantley eds, Reviews in Mineralogy, vol.31, p.23–81.
- [1986] LASCAUX P. et THEODOR R. — *Analyse numérique matricielle appliquée à l'art de l'ingénieur*. tome 1, Masson, Paris.
- [1987] LASCAUX P. et THEODOR R. — *Analyse numérique matricielle appliquée à l'art de l'ingénieur*. tome 2, Masson, Paris.
- [1995] LE GALLO Y. — *Rapport d'avancement du couplage SARIP-KINDIS : DIAPHORE*. Rapport de l'Institut Français du Pétrole n°41971, 61 p..
- [1998] LE GALLO Y., BILDSTEIN O. et BROSSE E. — *Coupled reaction-flow modeling of diagenetic changes in reservoir permeability, porosity and mineral compositions*. Journal of Hydrology, n°209, p.366–388.
- [1989] LE THIEZ P. — *Prise en compte des phénomènes de diffusion et de dispersion dans un modèle d'écoulements en milieu poreux*. Rapport de l'Institut Français du Pétrole n°37227.
- [1992] LE THIEZ P. — *Physical and thermodynamical aspects in numerical model SARIP*. Technical Report 40263, Institut Français du Pétrole.
- [1961] LEWIS G. N. et RANDALL M. — *Thermodynamics*. 2nd ed., revised by K. S. Pitzer and L. Brewer, McGraw-Hill, New York.
- [1996] LICHTNER P. C. — *Continuum-formulation of multicomponent-multiphase reactive transport*. Reviews in Mineralogy, vol.34, "Reactive transport in porous media" (chapter 1), P. C. Lichtner, C. I. Steefel & E. H. Oelkers editors, Mineral. Soc. Am., p.1–81.
- [1961] LIETZKE M. H. et STOUGHTON R. W. — *The calculation of activity coefficients from osmotic coefficients data*. Jour. Chem. Phys., n°65, p.508–509.
- [1991] MADE B. — *Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques dans les interactions eau-roche*. Thèse, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 307 p.
- [1994] MADE B. — *Empirical relations to estimate kinetic constants of silicates dissolution from crystallographic and energetic parameters*. Mineralogical Magazine, V. M. Goldschmidt Conference, 58A, p.547–548.
- [1994] MADE B., CLEMENT A. et FRITZ B. — *Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions diagénétiques dans les bassins sédimentaires. Présentation du modèle géochimique KINDISP*. Revue de l'Institut Français du Pétrole, vol.49, n°6, p.569–602.
- [1986] MICHARD G. — *Dissolution d'une solution solide : compléments et corrections*. Bull. Minéral., n°109, p.239–251.
- [1989] MICHARD G. — *Equilibres chimiques dans les eaux naturelles*. Editions Publisud, 358 p.
- [1978] MICHARD G. et OUZOUNIAN G. — *Dissolution d'une solution solide. Etude préliminaire*. C.-R. Académie des Sciences de Paris, t.287, Série C-30, p.397–400.
- [1997] MICHAU N. — *Modélisation cinétique de la formation des argiles en fonction de leur composition et de leur morphologie. Application à la diagenèse des grès de la Mer du Nord*. Thèse, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 184 p.

- [1996] OELKERS E. H. — *Physical and chemical properties of rocks and fluids for chemical mass transport calculations*. Reviews in Mineralogy, vol.34, «Reactive transport in porous media» (chapter 3), P. C. Lichtner, C. I. Steefel & E. H. Oelkers editors, Mineralogical Society of America, p.131–191.
- [2001] OELKERS E. H. — *General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.65, n°21, p.3703–3719.
- [1995] PARKHURST D. L. — *User's guide to PHREEQC, a computer model for speciation, reaction-path, advective transport and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 95-4227, 143 p.
- [1980] PARKHURST D. L., THORSTENSON D. C. et PLUMMER L. N. — *PHREEQE — a computer program for geochemical calculations*. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 80-96.
- [1982] PERKINS E. H. et BROWN T. H. — *Program PATH, calculation of isothermal and isobaric mass transfer*. University of British Columbia, unpublished manuscript.
- [1994] PERROT P. — *Dictionnaire de thermodynamique*. InterEditions, 293 p.
- [2000] PINA C. M., ENDERS M. et PUTNIS A. — *The composition of solid solutions crystallising from aqueous solutions : the influence of supersaturation and growth mechanisms*. Chemical Geology 168, p.195–210.
- [1992] PLUMMER L. N., BUSENBERG E., GLYNN P. D. et BLUM A. E. — *Dissolution of aragonite-strontianite solid solutions in nonstoichiometric  $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2\text{-Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  solutions*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.56, p.3045–3072.
- [1999] PRESS W. H., TEUKOLSKY S. A., VETTERLING W. T. et FLANNERY B. P. — *Numerical recipes in FORTRAN 77 : the art of scientific computing* (Vol. 1 of Fortran numerical recipes). Cambridge University Press, 2<sup>nd</sup> ed., 933 p.
- [1996] SAAF F. — *A study of reactive transport phenomena in porous media*. Thesis, Houston, Texas, 185 p.
- [1985] SCHOTT J. et BERNER R. A. — *Dissolution mechanisms of pyroxenes and olivines during weathering*. J. I. Drever ed., The Chemistry of Weathering, p.35–53, NATO Adv. Sci. Inst., series C.
- [1989] SCHOTT J., BRANTLEY S., CRERAR D., GUY C., BORCSIK M. et WILLAIME C. — *Dissolution kinetics of strained calcite*. Geochim. Cosmochim. Acta, vol.53, p.373–382
- [1994] STEEFEL C. I. et LASAGA A. C. — *A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems*. Am. J. Sci, vol.294, p.529–592.
- [1996] STEEFEL C. I. et McQUARRIE K. T. B. — *Approaches to modeling of reactive transport in porous media*. Reviews in Mineralogy, vol.34, "Reactive transport in porous media" (chapter 2), P. C. Lichtner, C. I. Steefel & E. H. Oelkers editors, p.83–129.
- [1990] STEEFEL C. I. et VAN CAPPELLEN P. — *A new kinetic approach to modeling water-rock interaction : the role of nucleation, precursors, and Ostwald ripening*. Geochim. Cosmochim. Acta, vol.54, p.2657–2677.
- [1986] STRANG G. — *Introduction to applied mathematics*. Wellesley-Cambridge Press, Wellesley, MA., 758 p.
- [1990] STUMM W. — *Aquatic chemical kinetics. Reaction rates of processes in natural waters*. John Wiley & Sons, USA, 545 p.

- [1981] TARDY Y. et FRITZ B. — *An ideal solid solution model for calculating solubility of clay minerals*. Clay minerals, vol.16, p.361–373.
- [1967] THOMPSON J. B. — *Thermodynamic properties of simple solutions*. in «Researches in geochemistry», vol.2, ed. P. H. Abelson, p.340–361.
- [1977] THORSTENSON D. C. et PLUMMER L.N. — *Equilibrium criteria for two component solids reacting with fixed composition in aqueous phase. Example : the magnesian calcites*. Am. J. Sci., n°277, p.1203–1223.
- [1993] VAN DER LEE J. — *CHESSE, another speciation and complexation computer code*. Technical Report LHM/RD/93/39, Centre d'Informatique Géologique de l'Ecole des Mines de Paris.
- [1998] VAN DER LEE J. — *Thermodynamic and mathematical concepts of CHESSE*. Technical Report LHM/RD/98/39, Centre d'Informatique Géologique de l'Ecole des Mines de Paris, 99 p..
- [1976] WESTALL J. C., ZACHARY J. L. et MOREL F. M. M. — *MINEQL, a computer equilibria program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems*. Technical Note 18, Dept. Civil Eng. M.I.T., Cambridge, MA., 91 p.
- [1999] WHITE W. M. — *Geochemistry*. <http://www.geo.cornell.edu/geology/classes/Chapters>, 713 p.
- [1979] WOLERY T. J. — *Calculation of chemical equilibrium between aqueous solution and minerals : the EQ3/6 software package*. Lawrence Livermore Laboratory, UCRL-52658, 41 p.
- [1992] WOLERY T. J. — *EQ3/EQ6, a software package for geochemical modeling of aqueous systems, package overview and installation guide (version 7.0)*. Lawrence Livermore Laboratory, UCRL-MA-110662 (1).

# Index

## – A –

activité d'une espèce aqueuse ..... 10  
 activité de l'eau ..... 10  
 advection ..... 28

## – B –

bilan de masse des éléments ..... 11

## – C –

coefficient d'activité d'un pôle dans une solution solide ..... 44  
 coefficient d'activité d'une espèce aqueuse en solution ..... 10  
 coefficient de fugacité ..... 128  
 coefficient de réactivité ..... 24  
 coefficient osmotique ..... 11  
 concentration d'un élément en solution . 27  
 conditions aux limites ..... 31, 90  
 conditions initiales ..... 31, 90  
 conservation de la masse d'un élément (loi de) ..... 27, 89  
 conservation de la masse d'un minéral (loi de) ..... 16, 17  
 conservation de la masse d'une solution solide (loi de) ..... 84, 85  
 conservation de la masse du réservoir (loi de) . . . . . 26, 88  
 coprécipitation d'une solution solide ..... 49

## – D –

Debye-Hückel étendue (loi de) ..... 10  
 degré de saturation ..... 18  
 degré de saturation relatif ..... 148  
 degré de saturation stoechiométrique ... 48  
 degré de saturation totale ..... 49, 56  
 différences finies (méthode des) ..... 32, 33  
 diffusion ..... 28  
 discrétisation ..... 31  
 discrétisation spatiale ..... 32  
 discrétisation temporelle ..... 33

dispersion ..... 28  
 dissolution ..... 20

## – E –

électroneutralité ..... 12  
 équilibre entre le fluide et un gaz ..... 127  
 équilibre entre le fluide et un minéral ... 17  
 espèce de base ..... 8  
 espèce subordonnée ..... 8

## – F –

force ionique ..... 10  
 fraction massique d'un élément ..... 27  
 fraction massique de l'eau ..... 27  
 fugacité ..... 127

## – I –

indice de saturation ..... 48

## – J –

jacobienne (matrice) ..... 37

## – L –

loi cinétique de dissolution d'un minéral à composition fixe ..... 20  
 loi cinétique de dissolution d'une solution solide ..... 62  
 loi cinétique de précipitation d'un minéral à composition fixe ..... 18  
 loi cinétique de précipitation d'une solution solide ..... 61  
 loi d'action de masse d'un pôle d'une solution solide ..... 43  
 loi d'action de masse d'une réaction de spéciation ..... 9  
 loi d'action de masse de la réaction d'un gaz en solution ..... 127  
 loi d'action de masse de la réaction d'un minéral en solution ..... 17

## – M –

Margules (équations de) ..... 43

modèle des sphères flottantes ..... 23  
 molalité de l'eau ..... 12

– **N** –

Newton (méthode de) ..... 35  
 Newton-Raphson (méthode de) ..... 35, 36

– **P** –

pH ..... 12  
 pôle d'une solution solide ..... 3, 41  
 porosité ..... 16  
 précipitation ..... 18  
 produit d'activité ionique ..... 17  
 produit de solubilité apparent ..... 47

– **R** –

réaction de spéciation ..... 9  
 résidu ..... 37

– **S** –

saturation stœchiométrique ..... 45  
 saturation totale ..... 48  
 schéma explicite ..... 33  
 schéma implicite ..... 33  
 seuil de sursaturation stœchiométrique .. 58  
 seuil de sursaturation critique ..... 18  
 seuil de sursaturation totale ..... 58  
 solution solide ..... 3, 41  
 solution solide réelle ..... 43  
 spéciation ..... 7  
 surface réactive ..... 23, 25

– **T** –

taux de production d'un élément .... 29, 89

– **V** –

vitesse de dissolution d'un minéral à composition fixe ..... 20  
 vitesse de dissolution d'une solution solide .  
 . ..... 62  
 vitesse de précipitation d'un minéral à composition fixe ..... 18  
 vitesse de précipitation d'une solution solide  
 . . ..... 61  
 vitesse de réaction de la solution solide .. 85  
 vitesse de réaction du minéral ..... 17  
 volume élémentaire de référence (V.E.R.) 30  
 volume molaire d'une solution solide idéale .  
 . ..... 84







## Résumé

Cette thèse présente un modèle thermodynamique et cinétique des interactions entre un fluide et des solutions solides idéales à plusieurs pôles. La réaction entre une solution solide et la solution aqueuse résulte de la compétition entre la dissolution stoechiométrique de la solution solide initiale et la coprécipitation de la solution solide la moins soluble dans le fluide à l'instant considéré.

Ce modèle a été intégré au logiciel de transport réactif en milieu poreux ARCHIMEDE, puis appliqué à divers exemples. Dans le cas de solutions solides binaires, une méthode graphique a permis de déterminer les compositions des solutions solides qui précipitent, à l'aide des potentiels chimiques des pôles.

Le logiciel ainsi obtenu pourrait être utilisé pour modéliser notamment la diagenèse des réservoirs pétroliers argileux ou carbonatés, ou la dispersion de polluants dans le sol.

---

## Abstract

This thesis presents a thermodynamic and kinetic model of interactions between a fluid and ideal solid solutions represented by several end-members. The reaction between a solid solution and the aqueous solution results from the competition between the stoichiometric dissolution of the initial solid solution and the coprecipitation of the least soluble solid solution in the fluid at considered time.

This model was implemented in ARCHIMEDE, a computer code of reactive transport in porous media, then applied to various examples. In the case of binary solid solutions, a graphical method allowed to determine the compositions of the precipitating solid solutions, with the aid of the end-member chemical potentials.

The obtained program could be used to notably model the diagenesis of clayey or carbonated oil reservoirs, or the ground pollutant dispersion.