



HAL
open science

Experimentation versus simulation du transport réactif en milieu poreux, capture de profils de concentration et évolution texturale des solides.

Guillaume Battaia

► **To cite this version:**

Guillaume Battaia. Experimentation versus simulation du transport réactif en milieu poreux, capture de profils de concentration et évolution texturale des solides.. Sciences de la Terre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2009. Français. NNT : . tel-00466764

HAL Id: tel-00466764

<https://theses.hal.science/tel-00466764>

Submitted on 24 Mar 2010

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.

N° d'ordre : 547 ST

THESE

présentée par

Guillaume BATTIA

Pour obtenir le grade de Docteur
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne
et de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne

Spécialité : Sciences de la Terre

EXPÉRIMENTATION VERSUS SIMULATION DU TRANSPORT RÉACTIF EN MILIEU POREUX, CAPTURE DES PROFILS DE CONCENTRATION ET ÉVOLUTION TEXTURALE DES SOLIDES

Soutenue à Saint-Etienne, le 26 novembre 2009.

Membres du jury

Président :	Bertrand FRITZ	Directeur de recherche, LHYGES Strasbourg
Rapporteurs :	Dominique BERNARD	Directeur de recherche, ICMCB Bordeaux
	Pascale BENEZETH	Chargé de recherche, LMTG Toulouse
Examineur :	Catherine NOIRIEL	Maître de conférences, Université de Lille
Directeurs de thèse :	Daniel GARCIA	Maître de recherche, ENSM Saint-Etienne
	Jacques MOUTTE	Chargé de recherche, ENSM Saint-Etienne
Invités :	Etienne BROSSE	Ingénieur de recherche, IFP Rueil-Malmaison
	Bernard GUY	Maître de recherche, ENSM Saint-Etienne

Spécialités doctorales :

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
 MECANIQUE ET INGENIERIE
 GENIE DES PROCEDES
 SCIENCES DE LA TERRE
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES
 INFORMATIQUE
 IMAGE, VISION, SIGNAL
 GENIE INDUSTRIEL
 MICROELECTRONIQUE

Responsables :

J. DRIVER Directeur de recherche - Centre SMS
 A. VAUTRIN Professeur - Centre SMS
 G. THOMAS Professeur - Centre SPIN
 B. GUY Maître de recherche - Centre SPIN
 J. BOURGOIS Professeur - Centre SITE
 E. TOUBOUL Ingénieur - Centre DF
 O. BOISSIER Professeur - Centre G2I
 J-C. PINOLI Professeur - Centre CIS
 P. BURLAT Professeur - Centre G2I
 Ph. COLLOT Professeur - Centre CMP

Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Génie Industriel	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	DF
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSE	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	MR	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFORREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 0	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	DF
THOMAS	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 0	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 0	Professeur classe exceptionnelle
PR 1	Professeur 1ère catégorie
PR 2	Professeur 2ème catégorie
MA(MDC)	Maître assistant
DR (DR.1)	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR(DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
IGM	Ingénieur général des mines

Centres :

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE	Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I	Génie Industriel et Informatique
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

Table des matières

Introduction	6
1 Prologue	11
2 Modélisation de phénomènes géochimiques	17
2.1 Calcul de la spéciation d'une phase aqueuse	18
2.2 Evolution d'un système composé d'une phase aqueuse et de phases solides . . .	21
2.2.1 La cinétique chimique	21
2.2.2 Détermination expérimentale des cinétiques de dissolution	22
2.2.3 Mécanismes réactionnels	24
2.2.4 Prise en compte de l'écart à l'équilibre	27
2.2.5 Rôle de l'interface lors d'une interaction eau-minéral	29
2.2.6 Surface réactive	36
2.2.7 Bilan	40
3 Transport réactif	43
3.1 Le milieu poreux	43
3.1.1 Généralité sur les aquifères	43
3.1.2 Propriétés du milieu poreux	44
3.1.3 Echelles de modélisation	44
3.1.4 Grandeurs caractéristiques pour la modélisation du milieu poreux . . .	45
3.2 Ecoulement	46
3.2.1 Equation de Stokes	46
3.2.2 Equation de Darcy	46
3.2.3 Perméabilité	47
3.3 Transport	49
3.3.1 Equation de conservation	49
3.3.2 Dispersion	49
3.4 Bilan : couplage réaction transport	51

3.5	Cas types unidimensionnels	52
3.5.1	Propagation d'une charge d'élément traceur idéal	52
3.5.2	Dissolution 1D - chemin mono-réactionnel	54
4	Dispositif expérimental	57
4.1	Objectifs - Cahier des charges	58
4.2	Produits utilisés	59
4.2.1	Solutions d'injection	59
4.2.2	Solutions auxiliaires	60
4.2.3	Assemblages minéraux	60
4.3	Montage expérimental	62
4.3.1	Aperçu d'ensemble	62
4.3.2	Réacteur	64
4.3.3	Circuit d'injection - équilibrage de $p(\text{CO}_2)$	64
4.3.4	Circuit de prélèvement	64
4.3.5	Paramètres physiques - mesures <i>in situ</i>	65
4.4	Protocoles	65
4.4.1	Préparation des solides	65
4.4.2	Amorce et fin d'expérience	66
4.4.3	Prélèvements	66
4.4.4	Analyses	67
5	Resultats hydrodynamiques	71
5.1	Rappel des caractéristiques du percolateur et des conditions d'utilisation	71
5.2	Mode d'écoulement	72
5.3	Perméabilité	73
5.4	Diffusion versus dispersion mécanique	73
5.5	Quantification de la dispersion	74
6	Expériences de dissolution de carbonates	79
6.1	Expérience de dissolution de la calcite	81
6.1.1	Expériences de dissolution 1D	81
6.1.2	Expériences de dissolution "courtes" avec épuisement du réactif solide	90
6.1.3	Expérience de dissolution 1D avec récupération du solide réactif partiellement attaqué	94
6.2	Expériences de dissolution de la dolomite	98
6.2.1	Expérience 7	100

6.2.2	Expériences 12 et 16	104
6.3	Observations MEB	113
6.3.1	Calcite CdP - Expérience 11	113
6.3.2	Dolomite - Expériences 12 et 16	117
6.4	Conclusions	124
7	Etudes des profils stationnaires et transitoires - Confrontation modèles expériences	125
7.1	Cadre d'étude - hypothèses	125
7.2	Profils de la fonction \mathfrak{R} associés à différents mécanismes réactionnels	126
7.2.1	Profil initial : $m = \text{constante}$	127
7.2.2	Profil stationnaire : $\bar{c} = \bar{m}$	129
7.3	Surfaces de réponse expérimentale	141
7.3.1	Construction et exploitation des surfaces de réponses expérimentales	141
7.3.2	Paramètres clés pour l'interprétation des profils stationnaires	146
7.4	Conclusions	155
8	Expériences de dissolution du diopside	159
8.1	Expérience 8 - dimensionnement	161
8.2	Mesures de surface BET - Expérience 10	162
8.3	Expérience 17	163
8.3.1	Etape transitoire - quantification de la couche altérée	164
8.3.2	Exploration des vitesses de dissolution par obtention des profils 1D et tentatives de dopage du fluide d'injection en Ca, Mg, Si et Mn	167
8.4	Observations MEB	175
8.5	Discussion	185
8.5.1	Aspects physiques de la dissolution du diopside	185
8.5.2	Aspects instrumentaux	188
8.6	Conclusions	190
	Conclusion	193
	Annexes	198
A	Eléments sur la modélisation du transport réactif	199
A.1	Exemple de système chimique, jeux d'espèces primaires, prise en compte de l'état redox	199
A.2	Modèle d'activité de Debye-Hückel étendu (\dot{b}) et modèle d'activité de l'eau	200
A.3	Limites de validité du modèle de sphères tronquées pour les assemblages réguliers	201

A.4	Validité de l'approximation symétrique de la quantité $\frac{\partial c}{\partial t}(x_1, t)$ pour c solution du problème d'advection-diffusion	202
B	Données expérimentales	205
B.1	Compositions solides	205
B.2	Spéciations <i>Archimède</i>	205
B.2.1	Fluides d'injection	205
B.2.2	Fluides équilibrés	208
B.3	Caractérisation DRX de la dolomite	213
B.4	Dispositif expérimental - Analyse des fuites de CO ₂	213
B.4.1	Calcul des coefficients de transfert du CO ₂ dans le PVDF	213
B.4.2	Zoom sur le système de filtration	214
B.5	Illustration des étapes du protocole de prélèvement	216
C	Resultats expérimentaux	218
C.1	Expérience 6 - Dissolution de la dolomite sur 1 tube	218
C.2	Données passeur (début et fin d'expérience) sur la dissolution 1D de la dolomite	219
C.3	Observations MEB du Lavoux	221
C.4	Caractérisation XPS du diopside	222
D	Outils pour la simulation de l'établissement et la propagation de fronts de réaction	224
D.1	Schéma aux différences finies explicite décentré amont	224
D.2	Ajustement des fonctions $\Omega(c)$ et $a_{H^+}(c)$ pour les conditions expérimentales de dissolution des carbonates	225
	Bibliographie	227

Introduction

La compréhension des phénomènes chimiques, mécaniques, thermiques induits dans le sous-sol par une pratique visant à mettre en œuvre le stockage géologique du CO₂ est un point crucial pour juger de la faisabilité, de l'efficacité de l'opération et des risques qui lui sont liés.

Cela implique la maîtrise de notions aux carrefours de plusieurs disciplines scientifiques telles que la géologie, la géochimie, la thermodynamique, la mécanique, l'hydrogéologie... Plus particulièrement, l'étude des systèmes composés de l'assemblage eau+roche+CO₂, constitue un des champs d'investigation prioritaire. De nombreuses études sont, et ont été, conduites sur ces sujets.

Une fois recueillies, ces données doivent être intégrées dans le but de prédire l'effet produit par le CO₂ injecté, sur la structure géologique concernée, et ce, sur plusieurs centaines voire plusieurs milliers d'années.

Ces prédictions revêtent une importance capitale pour juger des quantités de CO₂ qui peuvent être injectées, du rythme de l'injection, ainsi que pour prévenir des risques éventuels de fuite, de fissuration du réservoir ou de contamination d'aquifères sus-jacents.

L'étude d'analogues naturels (réservoir naturels de CO₂) est très instructive dans cette perspective, et peut mettre en lumière l'importance de certains aspects, qu'une approche uniquement guidée par l'intégration de données obtenues en laboratoire pourrait, à tort, négliger. Mais, ces études ne suffisent pas, à elles seules, à établir une prédiction spécifique pour le site géologique sélectionné aux fins d'un stockage.

La prédiction fournie par la simulation constitue donc un outil indispensable pour les opérations de stockage géologique de CO₂.

On distingue généralement deux points dans la conception et la réalisation d'une simulation.

Premièrement, il est nécessaire de définir les conditions aux bornes du domaine spatio-temporel dans lequel s'effectue la simulation. En particulier, "au temps 0", le simulateur requiert une condition dite initiale qui doit être informée sur tous les paramètres et variables intervenant dans la simulation.

Nous pouvons d'ores et déjà noter la difficulté associée à l'obtention d'une telle information pour la simulation d'un réservoir géologique. Les données sont recueillies par des forages réalisés en nombre limité et par des études sismiques et géologiques de terrain donnant des informations, là encore limitées, sur la structure et la disposition des zones rocheuses du site.

La reconstruction virtuelle du sous-sol donnant la condition initiale est réalisée à l'aide de méthodes d'inter- et d'extrapolation de type krigeage, ainsi qu'à l'aide de considérations géostatistiques permettant d'illustrer une configuration possible des données initiales.

Deuxièmement, il est nécessaire d'établir un modèle (équations aux dérivées partielles) décrivant l'évolution des variables du système de manière couplée. Un choix doit être fait pour isoler les phénomènes que l'on désire étudier à l'échelle d'intérêt, et qui ont de l'importance dans le cadre fixé. Typiquement, les questions relatives au transport multiphasique en milieu poreux, à la géochimie, la mécanique des réservoirs, la thermique... font partie des phénomènes pris en compte pour la modélisation dans le contexte où elle est pratiquée pour le stockage géologique du CO₂.

Les lois physiques impliquées dans ces différents phénomènes reposent sur des principes fondamentaux bien établis pour certaines (par exemple : lois de conservation) ou bien, sur des lois plus incertaines, parfois établies empiriquement (par exemple : évolution de la perméabilité lors d'une dissolution). La validité et la généralité de ces dernières fait l'objet de remises en question dans la mesure où les variables utilisées peuvent s'avérer insuffisantes pour décrire la complexité du phénomène décrit (dans l'exemple précédent, on peut se demander si, pour une échelle donnée, la seule variable de perméabilité suffit à décrire la complexité induite par la création de chemins préférentiels).

Bon nombre des lois utilisées nécessitent un ou plusieurs paramètres dont les valeurs sont déduites d'expériences, d'observations, et éventuellement de modèles spécifiques.

Par exemple, la loi de dissolution d'une phase minérale est généralement paramétrée par les rapports d'activités entre les différentes phases à l'équilibre ($\log K$), par les vitesses "plateau" loin de l'équilibre ($\log k$ à $Q/K = 0$) et par un modèle permettant pour ces valeurs d'obtenir la vitesse de dissolution alors que le système rejoint l'équilibre (TST par exemple). Ces trois paramètres (ou modèles-paramètres) sont énumérés par ordre croissant de "fiabilité". De plus, il doivent être informés pour chaque minéral, et possèdent une dépendance en température et en pression. D'autres paramètres peuvent également intervenir (dépendance en pH pour les carbonates). Enfin cette loi est généralement informée pour une surface réactive donnée dont la quantification en termes de valeur initiale de loi d'évolution constitue le sujet de nombreuses controverses.

Après ce panorama, il paraît clair que la validité des prédictions se limitant à ces seules données ne peut être définie que relativement à certaines incertitudes, qui doivent être quantifiées, au minimum dans la perspective d'une étude de risque.

Dans le cas de modèles présentant autant d'incertitudes, encadrées ou non, un troisième point qui devrait systématiquement être incorporé dans l'élaboration d'une simulation est la prise en compte des observations et mesures de laboratoire ou de terrain dans le but de procéder à un ajustement des paramètres voire une révision des modèles utilisés. De par la quantité des variables et paramètres impliqués dans ces modèles, une réelle méthodologie est nécessaire dans la pratique de cette rétroaction pour savoir quelles observations (et éventuellement quelles expériences) sont en mesure de remettre en question quels paramètres ou quels modèles.

Dans ce sens, les travaux présentés ici ont pour objectif de valider ou d'invalidier les lois utilisées pour décrire la vitesse de dissolution de certain minéraux (carbonates, silicates). Ces travaux s'articulent autour de la réalisation et de l'exploitation d'un dispositif expérimental ayant pour vocation d'être discriminant par rapport à un modèle de dissolution complet, c'est-à-dire incluant une description texturale (modèle de surface réactive) aussi bien que cinétique, et non aboutir à un seul ajustement de paramètres. Ainsi, ce dispositif a été conçu pour prendre en compte la dimension temporelle (ce qui est habituel) et d'une dimension d'espace

(et ceci est nouveau), tout en s'appliquant à des systèmes comparables à ceux "idéalisés" par un simulateur numérique, requérant certaines hypothèses telles que l'homogénéité du milieu poreux à une certaine échelle.

Néanmoins l'objectif n'étant pas l'étude des phénomènes de transport, la géométrie (1D) de l'écoulement et les paramètres hydrodynamiques ont été souhaités les plus simples et les plus neutres possibles, et constants, dans la mesure où cela est réalisable, ceci afin de ne pas introduire d'incertitude de nature autre que le phénomène géochimique étudié et d'éviter un couplage supplémentaire entre réactions et hydrodynamique.

D'autre part, le dispositif 1D permet d'étudier le phénomène de dissolution dans une configuration où le système s'affranchit au maximum des incertitudes liées à l'état initial. Cette possibilité, rendue nécessaire au fur et à mesure de l'avancement des travaux et de leur interprétation, est satisfaite par l'étude du processus alors qu'il s'organise pour conduire à une configuration stationnaire dans un repère d'espace mobile : $x_0(t)$.

Le présent ouvrage s'organise de la façon suivante. Dans le premier chapitre intitulée Prologue, un bref aperçu des raisons, des moyens et des techniques pour la réalisation des opérations de captage et stockage géologique du CO₂ est présenté.

Ensuite, les chapitres 2 et 3 décrivent successivement les concepts pour la modélisation de phénomènes géochimiques puis du transport réactif en milieu poreux. L'accent est mis sur les incertitudes que ces pratiques affichent, notamment les questions relatives à la notion de surface réactive et son couplage avec les phénomènes de dissolution/précipitation.

Le chapitre 4 présente en détail le dispositif expérimental, ses contraintes et son protocole d'utilisation.

Les résultats sur l'hydrodynamique sont présentés dans le chapitre 5. Dans cette partie l'objectif est de confirmer la relative neutralité des paramètres de transport.

Les résultats sur la dissolution de carbonates (calcite, dolomite) sont traités dans la partie 6. Une part importante rend compte des difficultés rencontrées lors de ces expériences. Ces résultats ont eu pour but de certifier ou contre-certifier les résultats obtenus jusqu'à ce qu'un design opérationnel du dispositif soit obtenu.

Dans la partie 7 est présentée une étude générique des formes de front de dissolution unidimensionnel visant ainsi à mettre en lumière les paramètres clefs que le dispositif est en mesure de fournir, et qui peuvent s'avérer discriminants par rapport à un modèle donné de loi cinétique avec variation de la surface réactive.

Enfin, dans la dernière partie, sont présentés les résultats sur la dissolution du diopside, minéral potentiellement pourvoyeur de cations basiques dans la perspective d'une étude de la carbonatation. Pour les ordres de grandeur des cinétiques impliquées dans ce type d'attaque, la caractéristique 1D du dispositif a seulement permis de vérifier la linéarité des profils obtenus. La discussion qui découle de ces résultats porte sur la non-stœchiométrie de la dissolution lors d'une étape transitoire dont la durée est substantielle.

Contexte R&D et financement de la thèse

Le présent travail s'inscrit dans un effort partagé de longue date de l'ENSMS-E, de l'IFP et du Centre de Géochimie de la Surface (aujourd'hui Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie

de Strasbourg) pour développer la modélisation des réactions eau-minéraux et leur impact sur les phénomènes de surface et la diagenèse des réservoirs d'hydrocarbures. L'activité s'est surtout focalisée sur le développement de codes couplés chimie-transport, et sur une description de plus en plus en plus réaliste de la réactivité des minéraux. Avec l'émergence des problématiques scientifiques liées au stockage souterrain du CO₂, il est vite apparu que les codes couplés chimie-transport allaient nécessairement jouer un rôle de premier plan dans les études de comportement des sites de stockage et qu'il était nécessaire d'effectuer une évaluation des performances des codes disponibles, et d'acquérir les données de laboratoire manquantes pour les mettre en œuvre dans le contexte particulier du CO₂.

Le programme PICOR (2002-2004), initié par E. Brosse (IFP) et financé par le Fonds de Soutien aux Hydrocarbures (FSH, rebaptisé RTPG) s'était donné pour ambition d'effectuer une revue des méthodologies de modélisation (de toute nature) applicables à un projet de stockage souterrain. Concernant la réactivité chimique des roches réservoir et sa modélisation, il visait à tester sur des cas simples de percolation réactive l'adéquation entre modélisation et expérience, et à compléter les mesures sur les cinétiques des réactions minérales sous forte pression de CO₂.

Le programme PICOREF (2005), également financé par le RTPG, visait à une évaluation de diverses cibles en France et à l'élaboration d'un dossier de site, ainsi qu'à la consolidation de l'expertise accumulée dans PICOR. Le réacteur de percolation 1D a été conçu et dimensionné dans ce cadre, avec comme ambition principale, de résorber le fossé qui était apparu entre simulations de transport réactif et expériences de percolation. Ce concept a, ensuite, été développé, avec l'objectif plus concret de réaliser des expériences 1D de dissolution, puis de minéralisation dans le cadre du programme Geocarbone Carbonatation, financé par l'ANR (2006-2008), au sein d'un groupe de projet diversifié (Bénézech *et al.* [9]). Ce programme ambitionnait notamment de traiter les changements d'échelle nécessaires pour passer des données cinétiques de laboratoire à la modélisation macroscopique du transport réactif (Flukiger & Bernard [36]), de compléter les données cinétiques sur l'ensemble des carbonates et d'autre part de déchiffrer les mécanismes de minéralisation sous l'influence d'un environnement biologique.

Chapitre 1

Prologue

CO₂, effet de serre et réchauffement climatique

L'existence d'un phénomène d'effet de serre atmosphérique fut postulé pour la première fois par Joseph Fourier en 1824 [124]. Il concluait à ce sujet que :

“la température du sol est augmentée par l'interposition de l'atmosphère, parce que la chaleur solaire trouve moins d'obstacles pour pénétrer l'air, étant à l'état de lumière, qu'elle n'en trouve pour repasser dans l'air lorsqu'elle est convertie en chaleur obscure”.

Les études menées depuis ont permis d'identifier les molécules responsables de l'effet de serre et de quantifier leur spectre d'absorption dans la gamme des longueurs d'onde ré-émises par le rayonnement terrestre. Au regard des quantités naturellement présentes dans l'atmosphère, l'effet de serre est principalement imputable à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone (CO₂), ainsi qu'au méthane (CH₄) au protoxyde d'azote (NO₂) et à l'ozone (O₃) dans une moindre mesure. Or si le temps de résidence de l'eau dans l'atmosphère est relativement court, celui du dioxyde de carbone est beaucoup plus long. C'est pourquoi des rejets anthropiques massifs de CO₂ sur des durées relativement brèves sont de nature à perturber notablement le cycle du carbone.

Parallèlement l'étude de carottes de glace des accumulations polaires permet de reconstruire l'évolution de la composition de l'atmosphère sur des périodes allant de quelques dizaines d'années à quelques centaines de milliers d'années. De la variation du rapport isotopique de l'oxygène est déduite l'évolution de la température moyenne du globe sur ces périodes. Ces forages (Vostok, Dôme C en Antarctique, Summit au Groenland) font état d'une très forte corrélation entre les variations des concentrations en CO₂, CH₄ et celles de la température (Deconinck [123]).

Sur les centaines de milliers d'années observées, les fluctuations de la teneur en CO₂ atmosphérique et en CH₄ se sont échelonnées respectivement entre 190 ppmv - 280 ppmv et 350 ppbv - 750 ppbv. Au cours du dernier millénaire jusqu'en 1800 ces concentrations ont été stables autour de la valeur haute et ont montré des variations respectives de 10 ppmv et 70 ppbv. Les concentrations actuelles sont de 360 ppmv pour le CO₂ et 1700 ppbv pour le CH₄.

Les relevés de températures moyennes sur le siècle passé publiés par le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC [125]) font apparaître une augmenta-

tion croissante des températures fortement marquée sur les dernières décennies. De plus, il apparaît que l'augmentation est plus importante pour les températures hivernales qu'estivales et nocturnes que diurnes. Ceci tend à attester l'hypothèse selon laquelle l'effet de serre, donc le frein à la dissipation de l'énergie terrestre, est responsable du réchauffement climatique.

Si la teneur en CO₂ dans l'atmosphère continue à augmenter sur le siècle à venir, ce qui est susceptible d'être le cas si aucune mesure de régulation n'est prise, celle-ci pourrait atteindre en 2100 la valeur de 750 ppmv. Elle générerait une augmentation de la température moyenne du globe comprise entre 2°C et 6°C. Cette estimation comporte plusieurs incertitudes notamment dues aux rétroactions positives ou négatives que peut engendrer une telle augmentation de température sur le climat. Une autre inconnue est le temps de réponse de la température aux variations du CO₂ atmosphérique, c'est-à-dire la vitesse du changement climatique, qui est une donnée essentielle en terme d'impact sur la biosphère.

Les conséquences d'un réchauffement climatique de cette ampleur sont nombreuses et ne sont pas nécessairement toutes identifiées. Entre autres conséquences environnementales directes, citons :

- la montée des eaux océaniques,
- le recul des couvertures glaciaire et neigeuse,
- une augmentation probable des phénomènes climatiques extrêmes tels que tempêtes et sécheresses,
- la possible modification des phénomènes climatiques globaux tels que le Gulf Stream ou El Niño rendant toute prévision incertaine.

Il en résulte un impact majeur sur la biosphère qui pourrait se traduire par l'extinction de nombreuses espèces. Les études paléoclimatologiques montrent notamment le lien entre changements climatiques brusques et extinctions massives d'espèces ou modifications de l'écosystème.

Prise de conscience de la communauté internationale, protocole de Kyoto et suite

Au fur et à mesure de la compréhension des phénomènes, les communautés internationales scientifiques puis politiques se sont mobilisées pour faire face aux événements alors naissants. Notons les dates :

1957 : année géophysique internationale, point de départ de plusieurs études sur le climat

1979 : lancement du programme mondial de recherche sur le climat

1988 : création du GIEC

1992 : Sommet de Rio

Cette dernière date, bien que ne débouchant pas sur des mesures concrètes, marque la prise de conscience internationale de la nécessité de stabiliser les émissions de gaz à effet de serre.

Subséquent au Sommet de Rio, en **1997** à Kyoto sont établis des engagements chiffrés en terme de réduction de gaz à effet de serre (GES). Les GES ciblés par le protocole de Kyoto sont : le CO₂, le CH₄, le NO₂, l'hexafluorure de soufre (SF₆), les hydrofluorocarbures (HFC) et perfluorocarbures (PFC). Les quantités émises de chacun de ces GES sont rapportées sur une même échelle par une évaluation de leur pouvoir de réchauffement global comparativement au CO₂.

Les objectifs de réductions établis par le protocole de Kyoto sont fixés pour chaque pays par rapport à leurs émissions de 1990, et doivent être réalisés sur la période 2008-2012. Ceux-ci s'appliquent aux pays industrialisés (répertoriés dans l'annexe 1), étant convenu que les pays en développement ont dans un premier temps besoin d'accroître leur émissions pour la modernisation de leurs industries et l'accroissement de leur niveau de vie. Ces objectifs étaient de -8% pour l'Europe (0% pour la France en raison de son taux d'émission relativement faible), -7% pour les Etats-Unis, qui n'ont finalement pas ratifié le protocole, -6% pour le Japon, etc.

Afin de réduire les coûts liés aux efforts aux réductions, trois mécanismes de "flexibilité" ont été mis en place dans le cadre du protocole.

- Le marché des permis d'émissions négociables permet aux entreprises sujettes à la réglementation, soit d'acheter des droits d'émission afin de se mettre en conformité si elles ont dépassé leur quota d'émissions, soit de vendre une partie de leur quota afin de financer les efforts consentis pour générer une baisse de leurs émissions. Les entreprises n'étant pas en conformité avec leur quota se voient infliger des sanctions financières. Ce système permet d'établir un plafond d'émissions égal à la somme des permis disponibles sur le marché.
- La mise en œuvre conjointe (MOC) permet aux pays développés (annexe 1) d'acquérir des crédits d'émissions en contrepartie d'investissements réalisés dans des projets de réduction d'émissions de GES dans d'autres pays développés.
- Le mécanisme de développement propre (MDP) est similaire au MOC, mais les projets émanent ou sont réalisés dans des pays en développement (hors annexe 1).

Au seuil de sa mise en application effective, le bilan du protocole de Kyoto est contrasté. D'une part parce que les Etats-Unis, premier émetteur de GES, ne l'ont pas ratifié. D'autre part parce qu'aucune limitation n'est prévue pour la Chine et l'Inde alors que ces pays pourraient représenter à eux seuls, d'ici à 2030, plus de la moitié des émissions mondiales de CO₂ (scénario AIE : Agence Internationale de l'Energie [120]). Mais aussi parce que des pays ayant ratifié le protocole, comme le Canada, s'estiment aujourd'hui dans l'incapacité de respecter leur engagement. Enfin de nombreuses critiques ont été formulées concernant le mode d'attribution des quotas qui fut probablement à l'origine de l'effondrement du prix d'échange des permis, ou encore sur la vérification de la mise en œuvre des projets subventionnés notamment dans le cas des MDP (Ciattoni et Veyret [122], Jacques et Le Treut [127]).

Le protocole arrivant à terme en 2012, les réflexions sont menées pour établir sa succession en remédiant à ses faiblesses. Les stratégies à venir semblent s'articuler plus autour de la promotion de l'innovation respectueuse de l'environnement, que sur la réduction à court terme des émissions. Il n'en demeure pas moins l'urgence de réagir et la nécessité de réaliser des économies d'énergie (Rojey [128]).

Le protocole de Kyoto constitue néanmoins une première tentative de contrôle et réduction des émissions de GES au niveau international. Ceci constitue donc une avancée pour l'objectif de réduction de moitié des émissions de GES au niveau mondial, prévue pour 2050.

Etat de la demande mondiale énergétique, stratégies de réduction des émissions de GES

Au niveau mondial, la demande actuelle en énergie est en augmentation et ce plus particulièrement pour les pays en développement. Les énergies fossiles représentent 80% de la demande en énergie primaire et les prévisions de l'AIE ([120]) prévoient que cette part devrait rester stable pour les années à venir. Toute stratégie de réduction des émissions de GES doit prendre en compte ces paramètres du marché afin de ne pas risquer de déclencher une crise énergétique.

Il est à noter que si le pétrole, dans un futur proche est amené à n'être utilisé que pour les usages où il est difficilement remplaçable (transport, pétrochimie) une part croissante de l'électricité est produite à partir de charbon fortement émetteur de CO₂. C'est le cas en Chine où la croissance énergétique est très importante.

Les stratégies de réduction d'émissions de GES peuvent être regroupées en trois catégories (Rojey [128]).

1. La réduction de la consommation. Cette approche possède un large champ d'application dans la conception et la rénovation d'habitations. Dans le domaine du transport, des engagements ont été pris de la part des constructeurs automobiles pour réduire les rejets de CO₂ des véhicules à 140 g/km en 2008 puis 120 g/km en 2012. Enfin la baisse de la consommation passe également par des campagnes de sensibilisation, et des mesures incitatives, visant à promouvoir les économies d'énergies au sein des foyers et dans les entreprises, et favorisant les transports "verts" (transports en commun, transports propres, limitation de la circulation des voitures, etc)
2. Le développement d'énergies propres. Parmi les énergies n'émettant pas ou très peu de CO₂ et possédant une marge de développement, on peut citer : l'éolien, le solaire, le nucléaire, les biocarburants dont le bilan carbone est nul s'il ne fait pas l'objet de grandes campagnes de déforestations pour dégager des surfaces cultivables. Grâce aux technologies de captage et stockage géologique du CO₂, il est possible de concevoir des centrales thermiques fonctionnant à l'énergie fossile et n'émettant pas de CO₂.
3. Le renforcement des puits naturels de carbone. Cela consiste à évaluer les capacités des réservoirs de carbone notamment les forêts et à optimiser leur absorption de CO₂ atmosphérique (plantation d'arbres, limitation des déforestations).

Les technologies de captage et stockage géologique du CO₂

Dans le but de réduire les émissions de GES ainsi que pour produire de l'électricité à partir d'une source fossile sans émettre de CO₂, les technologies de captage et stockage géologique du CO₂ présentent une piste intéressante (IFP [126], BRGM [121], Thybaud [129]). En effet, ce procédé peut être adapté sur une centrale thermique produisant de l'électricité à partir de charbon ou autre énergie fossile. Il est également envisagé pour les industries fortement émettrices de GES telles que les aciéries ou les cimenteries. Enfin cette technologie peut être mise en application pour la production d'hydrogène ou de carburant de synthèse à partir d'énergie fossile et ce sans dégagement de CO₂.

Néanmoins, le captage et stockage du CO₂ représentent un coût supplémentaire pour la

production d'énergie, qui peut se transcrire par une baisse effective du rendement de l'installation. Pour être financièrement intéressante, la somme des coûts d'une telle opération : captage, transport et stockage par tonne de CO₂ doit être inférieure à la cotation boursière de la tonne de CO₂ émise.

L'opération de captage du CO₂ est de loin la plus coûteuse. Des efforts de recherche sont affectés à la réduction de ces coûts. A l'heure actuelle on distingue trois technologies de captage.

Le captage post-combustion procède au moyen d'un solvant qui est régénéré dans un second temps. Le captage par amines est une technologie utilisée pour le traitement du gaz naturel. Cette option possède l'avantage de pouvoir être mise en place sur les installations émettrices de CO₂ déjà existantes. Cependant la faible concentration des fumées en CO₂ déprécie fortement le rendement de ce mode de captage.

Le captage par oxycombustion est similaire mais, l'air présent lors de la combustion est remplacé par de l'oxygène. Ceci a pour but d'obtenir des concentrations importantes de CO₂ dans les fumées et donc un meilleur rendement du captage.

Le captage précombustion consiste à capter le CO₂ avant la combustion. Pour cela le combustible est converti en gaz de synthèse, mélange de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène soit par vaporeformage de gaz naturel en présence d'eau soit par oxydation partielle du charbon en présence d'oxygène. Le CO réagit ensuite avec l'eau pour former du CO₂ lequel est capté, et de l'hydrogène utilisé pour produire de l'énergie.

Le transport du CO₂ peut être réalisé par bateau en cuve basse température ou par gazoduc à l'état supercritique. Ces deux technologies sont bien maîtrisées. Etant données les quantités importantes devant être transportées, l'option gazoduc est la plus favorable.

Enfin l'opération de stockage ou séquestration doit être réalisée de sorte à isoler le CO₂ de l'atmosphère sur une durée de plusieurs siècles, et éviter toute remontée brutale du CO₂. La durée du confinement qui est visée doit être compatible avec le maintien durable de la concentration en gaz à effet de serre dans l'atmosphère au dessous d'un seuil choisi, en tenant compte de l'évolution de l'activité humaine et des cycles naturels du carbone. Par précaution, les méthodes de stockage envisagées se basent sur une "longévité" pouvant atteindre des milliers d'années.

Pour cela la structure géologique retenue doit présenter une porosité suffisamment élevée afin d'offrir une capacité de stockage conséquente. Celle-ci doit se situer à une profondeur au moins 800 m pour que les conditions de pression et température permettent au CO₂ d'être sous forme supercritique et donc présenter un volume réduit. La présence d'une ou plusieurs couches dites de "couverture" au-dessus de la structure de stockage doit permettre d'empêcher toute remontée du CO₂. L'intégrité de ces couches avant, pendant et après les opérations d'injection, doit faire l'objet d'études spécifiques. La migration "horizontale" du CO₂ doit quant à elle être contrôlée et prévisible. Enfin la sélection du site nécessite une étude approfondie afin notamment de garantir la stabilité sismique, ou encore l'absence de fissure ou forage antérieur susceptible d'offrir une voie privilégiée de remontée du CO₂.

Trois types de contextes géologiques sont, à ce jour, envisagés pour effectuer la séquestration du CO₂.

Les réservoirs pétroliers et gaziers en fin d'exploitation constituent des formations jugées stables et hermétiques, puisqu'elles ont pu héberger des hydrocarbures pendant plusieurs

millions d'années. L'injection de CO₂ dans ces structures a d'ailleurs déjà été pratiquée afin d'améliorer la productivité des champs de pétrole. C'est la technique "EOR" : Enhanced Oil Recovery. Cette option de stockage jouit d'une technologie expérimentée, d'équipements présents sur site, d'une géologie bien connue, et éventuellement présente un intérêt économique. Les capacités de stockage de telles structures sont évaluées entre 920 et 930 Gt de CO₂. Le principal inconvénient réside dans le fait que les sites potentiels de stockage sont mal répartis et la plupart du temps éloignés des sites d'émission. Actuellement, à Weyburn (Canada) la compagnie Encana procède à l'injection de CO₂ dans un site pétrolier à des fins de stockage. En mer du Nord, Gaz de France expérimente l'injection de CO₂ dans un gisement de gaz épuisé (gisement K12-B).

Les veines de charbon inexploitées du fait de la capacité du charbon à adsorber préférentiellement le CO₂ au méthane, peuvent constituer un réservoir potentiel. C'est la technologie de récupération "ECBM" : Enhanced Coal Bed Methane. Cette technologie présente donc un intérêt économique, mais n'offre qu'une capacité de stockage limitée comprise entre 5 et 150 Gt de CO₂. Les projets CoalSeq aux Etats-Unis, ECBM au Canada, Reco-pol/MoveCBM en Europe étudient la faisabilité et les capacités de ce procédé.

Les aquifères salins profonds sont des roches poreuses, hébergeant une eau impropre à la consommation, et que l'on retrouve bien réparties sur de vastes surface du globe. Ces structures n'ayant fait l'objet que d'une exploration limitée, elles demeurent encore mal connues géologiquement. Leur utilisation à des finalités de stockage de CO₂ doit donc faire l'objet de programmes de recherche notamment sur le devenir du CO₂ ou sur la roche de couverture. Les capacités d'un tel mode de stockage sont actuellement évaluées entre 400 et 10 000 Gt de CO₂. Dans le site de Sleipner en Mer du Nord le pétrolier norvégien Statoil réalise depuis 1996 une opération pionnière d'injection de CO₂ en aquifère salin.

La fiabilité du stockage fait l'objet d'études soutenues. Les opérations de monitoring, c'est-à-dire de surveillance du site après injection de CO₂ sont cruciales pour juger de l'effectivité du piégeage. Celles-ci ont recours aux techniques classiques de sismique et géochimie, ainsi que, dans une large mesure, à la simulation à l'aide de modèles diversement couplés de géologie, géochimie, hydrodynamique, thermique et geomécanique. Parallèlement, l'étude des gisements naturels de CO₂ constitue une source d'informations primordiales, tant pour anticiper le comportement du réservoir de CO₂ généré que pour affiner les modèles utilisés.

Une fois industrialisées, les technologies de captage-stockage pourraient permettre de réduire de 6 à 7 Gt/an l'émission de CO₂, dont plus de la moitié serait imputable à la production d'électricité. Il est néanmoins important de souligner que ces technologies ne peuvent être jugées efficaces que si des efforts suffisants de monitoring sont mis en œuvre.

Les principaux axes de recherches portent actuellement sur :

- la réduction du coût de l'opération de captage,
- le perfectionnement des techniques de monitoring,
- la connaissance, sur le long terme, du devenir du CO₂ tant sur sa minéralisation que concernant son impact sur les organismes biologiques du sous-sol,
- la sélection de sites candidats à l'injection de CO₂.

Parallèlement la recherche sur les puits naturels de CO₂ demeure un point d'investigation important.

Chapitre 2

Modélisation de phénomènes géochimiques

L'un des aspects de la modélisation de processus géochimiques consiste à étudier l'évolution d'un assemblage de phases fluides ou solides interagissant entre elles par le biais de leurs interfaces.

Dans le cas d'une phase aqueuse, la modélisation vise à caractériser celle-ci au moyen de valeurs telles que le pH , le nombre de moles n_i de certaines espèces chimiques i en solution ou leur molalité m_i etc, connaissant, par exemple, la quantité n_k ou la molalité m_k de tels éléments k , ou l'activité $a_{i'}$ de telles espèces i' , ou encore en effectuant certaines hypothèses comme l'électroneutralité. Certains paramètres, comme la température, entrent toujours en considération. Selon les cas, le système peut être décrit au travers de la dimension de temps et d'une ou plusieurs dimensions d'espace.

Dans le cas de phases multiples, la description du système nécessite, en plus de la description de chaque phase, la description des interfaces, typiquement les surfaces réactives, et des échanges ou réactions entre phases.

L'approche adoptée ici consiste, d'abord, à décrire chaque phase indépendamment, sans faire intervenir les dimensions de temps ni d'espace. Par la suite, interviennent les réactions entre phases qui sont décrites en fonction du temps.

Cette approche impose une restriction puisque les réactions à l'intérieur d'une même phase sont considérées comme instantanées. Il peut être utile de lever cette restriction pour décrire des réactions particulièrement lentes dans une phase, ou à l'inverse, au regard d'une certaine plage de temps, de considérer certaines réactions entre phases comme instantanées. Ceci ne comporte pas de difficulté particulière. Cependant, par souci de clarté, nous nous limiterons à ces hypothèses, justifiées pour certains systèmes {eau+minéraux}.

Enfin, dans un troisième temps, à l'aide de variables de flux, la juxtaposition de plusieurs "cellules" permet de décrire un système à une ou plusieurs dimensions d'espace en utilisant les équations de transports appropriées.

Nous aborderons donc successivement ces trois problèmes correspondant aux trois étapes pour la mise en œuvre d'un modèle couplé géochimie transport :

- équilibre de la phase aqueuse (*cf.* 2.1),

- interaction phase aqueuse - minéraux, cinétique des réactions de précipitation/dissolution (*cf.* 2.2),
- transport (*cf.* 3).

2.1 Calcul de la spéciation d'une phase aqueuse

Considérons une phase aqueuse contenant N_e éléments (noté E_l) dont H et O. Ces éléments génèrent N_{esp} espèces chimiques (noté A_l) dont H_2O . L'objectif d'un calcul de spéciation est de calculer les molalités m_i de chacune des espèces ($i \in \{A_l\}_{l=1\dots N_{esp}}$).

Pour cela, la pratique courante (Morel [78], Lichtner [70], Bethke [8]) consiste à distinguer $N_p = N_e$ espèces principales (notées A_l^p , également dénommées espèces primaires), chacune généralement associée de façon implicite à un élément, et $N_s = N_{esp} - N_e$ espèces subordonnées (notées A_l^s , également dénommées espèces secondaires). Notons toutefois que ce découpage n'est, en pratique, pas aussi systématique et que des nuances (par exemple pour la prise en compte de l'état redox...) peuvent y être apportées.

Pour être valable, le choix des espèces principales doit constituer une base de l'espace vectoriel formé par les N_e éléments, chaque espèce A_l étant écrite comme une combinaison d'éléments E_k :

$$A_l = \sum_{k=1}^{N_e} \alpha_{E_k, A_l} \cdot E_k \quad l = 1 \dots N_{esp} \quad (2.1)$$

Exemple : pour H_2O : $\alpha_{H, H_2O} = 2$ et $\alpha_{O, H_2O} = 1$ (*cf.* annexe A.1 pour une représentation graphique et le traitement du cas avec réactions redox).

La molalité des espèces subordonnées est déterminée par un équilibre chimique avec les espèces principales :

$$j \xrightleftharpoons{K_j} \sum_{i \in \{A_l^p\}_{l=1}^{N_p}} \nu_{i,j} \cdot i \quad j \in \{A_l^s\}_{l=1\dots N_s} \quad (2.2)$$

où $\nu_{i,j}$ sont les coefficients stoechiométriques de l'équilibre considéré (éventuellement négatifs). La loi d'action de masse donne donc :

$$a_j = \gamma_j m_j = K_j \prod_{i \in \{A_l^p\}_{l=1}^{N_p}} (a_i)^{\nu_{i,j}} = K_j \prod_{i \in \{A_l^p\}_{l=1}^{N_p}} (\gamma_i m_i)^{\nu_{i,j}} \quad j \in \{A_l^s\}_{l=1\dots N_s} \quad (2.3)$$

où a_i (*resp.* a_j) désigne l'activité de l'espèce A_i (*resp.* A_j), et γ_i (*resp.* γ_j) le coefficient d'activité de l'espèce A_i (*resp.* A_j) (*cf.* annexe A.2). En logarithme la relation donne l'équation de potentiel suivante :

$$\log m_j = \log K_j - \log \gamma_j + \sum_{i \in \{A_l^p\}_{l=1}^{N_p}} \nu_{i,j} (\log \gamma_i + \log m_i) \quad j \in \{A_l^s\}_{l=1\dots N_s} \quad (2.4)$$

La détermination de la molalité des espèces principales nécessite l'écriture de N_e équations issues de données ou d'hypothèses sur la solution aqueuse. Dans ces équations, les $m_{i,j \in \{A_l^s\}_{l=1\dots N_s}}$ peuvent être remplacés par leur expression issue de l'équation (2.3) afin de se ramener à un système de N_e équations. Alternativement, il est possible de conserver les équations (2.4) pour former un système à N_{esp} équations.

L'équation la plus élémentaire concerne la molalité de l'eau :

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.5)$$

où $M_{\text{H}_2\text{O}}$ est la masse molaire de l'espèce H_2O . Cette équation étant triviale il est généralement possible d'écrire le système d'équations en excluant l'espèce H_2O qui joue le rôle spécifique de solvant.

Une deuxième équation est donnée par l'hypothèse d'électroneutralité de la solution aqueuse et fait intervenir la charge z_i des espèces chimiques :

$$\sum_{i \in \{A_l\}_{l=1}^{N_{\text{esp}}}} z_i m_i = 0 \quad (2.6)$$

Il reste à écrire $(N_e - 2)$ équations. Si le $p\text{H}$ est connu, sa relation avec a_{H^+} fournit une équation de type potentiel :

$$\log a_{\text{H}^+} = \log \gamma_{\text{H}^+} + \log m_{\text{H}^+} = -p\text{H} \quad (2.7)$$

En système "fermé" les $(N_e - 3)$ équations restantes sont écrites à partir des données sur la molalité de $(N_e - 3)$ éléments, sachant que la molalité de H et O ne peut pas être connue *a priori* :

$$\sum_{i \in \{A_l\}_{l=1}^{N_{\text{esp}}}} \alpha_{k,i} m_i = m_k \quad k \in \{E_l\}_{l=1 \dots N_e} \setminus \{\text{H}, \text{O}, \text{X}\}, \quad (2.8)$$

où X est un élément dont la molalité n'est pas renseignée. Généralement celui-ci est générateur d'un ion dont l'ajustement de quantité permet de satisfaire la balance des charges (2.6).

En système "ouvert", la molalité de certains éléments n'est pas connue. Les équations manquantes sont substituées par autant d'hypothèses d'équilibre entre la solution et une phase fluide ou solide extérieure au système. Les équilibres sont, bien entendu, choisis judicieusement en fonction des éléments dont la concentration est indéterminée.

Si on considère $\{A^{\Phi_l}\}_{l=1 \dots N_{\text{eq}}}$, N_{eq} espèces chimiques situées dans des phases hors de la phase aqueuse, en équilibre avec celle-ci. Cela se traduit formellement par :

$$\sum_{i \in \{A_l\}_{l=1}^{N_{\text{esp}}}} \nu_{i,k} i \stackrel{K_k}{\rightleftharpoons} k \quad k \in \{A^{\Phi_l}\}_{l=1 \dots N_{\text{eq}}} \quad (2.9)$$

La loi d'action de masse permet d'écrire N_{eq} équations :

$$\prod_{i \in \{A_l\}_{l=1}^{N_{\text{esp}}}} (\gamma_i m_i)^{\nu_{i,k}} = K_k a_k \quad k \in \{A^{\Phi_l}\}_{l=1 \dots N_{\text{eq}}} \quad (2.10)$$

En un sens, l'équation (2.7) sur le $p\text{H}$ appartient à ce type d'équations fixant un produit d'activités. En effet, la détermination du $p\text{H}$ nécessite un instrument de mesure en contact avec la solution, au travers duquel est réalisé un équilibre chimique. Une sonde classique de $p\text{H}$ introduit systématiquement un flux de potassium avec la solution, qui rend incertaine la détermination de la molalité de cet élément. En toute rigueur il s'agit dès lors d'un système "ouvert".

Nous avons donc les équations (2.5), (2.6) et (2.10) dont éventuellement l'équation sur le pH , auxquelles il faut ajouter $N_e - N_{eq} - 2$ équations :

$$\sum_{i \in \{A_l\}_{l=1}^{N_{esp}}} \alpha_{k,i} \cdot m_i = m_k \quad k \in \{E_l\}_{l=1 \dots N_e} \setminus \{H, O, X_1, \dots, X_{N_{eq}}\}, \quad (2.11)$$

où $X_1, \dots, X_{N_{eq}}$ sont les éléments dont la molalité n'est pas renseignée.

Remarque 1 : Non-linéarité du système.

Le système ainsi décrit, en système “ouvert” ou “fermé”, présente de fortes non-linéarités. Celles-ci sont dues en premier lieu au fait que les équations de bilan de matière sont linéaires par rapport aux molalités et les équations sur les équilibres, ou équations de potentiel sont linéaires par rapport aux logarithmes de molalités. A cette première cause de non-linéarité vient s'ajouter l'expression non linéaire des coefficients d'activité.

Notons toutefois que la formulation du coefficient d'activité en fonction de la seule variable de force ionique I , rend aisée la dérivation du système, ce qui permet l'utilisation d'une méthode de Newton-Raphson avec jacobienne explicite pour la résolution.

Il est enfin important d'insister sur le soin qui doit être porté au choix des équilibres postulés dans le cas des systèmes “ouverts”, et aux variables qu'ils sont censés imposer. En effet, des choix peu judicieux peuvent conduire à la non-unicité de la solution. Trois exemples sont traités par Bethke [8].

Remarque 2 : Conditionnement du système.

On peut se poser la question de savoir dans quelle mesure il est possible de considérer un système “totalement fermé”, c'est-à-dire dans lequel est renseignée la molalité de chaque élément excepté H et O, et où la mesure de pH fait défaut. Le système pourvu des équations (2.5), (2.6) et :

$$\sum_{i \in \{A_l\}_{l=1}^{N_{esp}}} \alpha_{k,i} \cdot m_i = m_k \quad k \in \{E_l\}_{l=1 \dots N_e} \setminus \{H, O\}, \quad (2.12)$$

est soluble mathématiquement. Cependant une telle opération peut être très imprécise. Cela provient du fait que le calcul de spéciation fait intervenir des ordres de grandeur très différents.

Considérons l'exemple d'un système composé des éléments $\{H, O, Na, Cl\}$, et des espèces principales $\{H_2O, H^+, Na^+, Cl^-\}$ et subordinées $\{OH^-, NaCl^0, HCl^0\}$ à température et pression ambiante. Supposons que $m_{Na} = m_{Cl} = 10^{-1} \pm 0.05\%$ mol/l(H_2O), il en résulte que la grandeur $m_{Na} - m_{Cl}$ est comprise entre -10^{-4} mol/l(H_2O) et 10^{-4} mol/l(H_2O). En première approximation, le pH oscille, suivant l'incertitude de mesure, entre 4 et 10, soit une erreur relative de près de 100% sur la détermination de m_{H^+} , alors que l'incertitude sur les données pouvait paraître tout à fait acceptable.

D'une manière plus générale, le soin porté à établir les équations du problème, entre autres le choix entre produit d'activités fixé ou somme de molalités fixée, doit permettre d'établir un système d'équations, le mieux conditionné qui soit.

Notons toutefois que, s'il est vrai que le système décrit plus haut fait apparaître de fortes imprécisions, il est également vrai que le système physique est mal contraint ou mal tamponné en terme de pH . Le caractère imprécis du problème numérique est, dans ce cas, le reflet propre du problème physique, bien que l'incertitude sur le pH soit, en général, de plusieurs ordres de

grandeur inférieure à celle mentionnée ici. Le problème peut être résolu, au moins en partie, en incluant dans le système les éléments et espèces tamponnant le pH (par exemple le CO_2 dissous).

2.2 Evolution d'un système composé d'une phase aqueuse et de phases solides

Pour décrire l'évolution temporelle d'un système composé d'une phase aqueuse, dont le calcul de spéciation a été réalisé, et de N_{min} minéraux, on adopte une description cinétique. C'est à dire que chaque minéral interagit avec le milieu aqueux à une vitesse donnée par une loi cinétique fonction de la nature du minéral et de la composition du fluide. Cette interaction se produisant au travers d'une interface eau-minéral, elle est proportionnelle à la taille de celle-ci. La complète description de l'évolution du système nécessite donc un modèle d'évolution de l'interface, fonction du processus de dissolution/précipitation/nucléation/coprécipitation/etc.

2.2.1 La cinétique chimique

La notion de cinétique chimique est associée à un mécanisme réactionnel. Il s'agit, dans ce contexte, de définir le processus par lequel le système réagit à une situation de déséquilibre. En effet, un mécanisme réactionnel consiste en une succession de réactions chimiques élémentaires qui à partir de réactifs donnés conduisent à l'obtention des produits de réaction (Lasaga [67], Stumm and Morgan [108]). Cette notion peut être étendue à des processus physiques "élémentaires" c'est à dire pouvant être quantifiés par le biais d'une constante de temps, comme par exemple les processus de diffusion. De la connaissance de la vitesse de chacune des étapes du mécanisme peut être déduite une vitesse globale de formation des produits.

Cependant, les étapes intermédiaires d'un processus réactionnel sont parfois nombreuses et complexes. Le calcul de la vitesse globale devient alors périlleux d'autant que les informations sur les cinétiques des réactions élémentaires peuvent faire défaut. Deux hypothèses permettent néanmoins de remédier à ce problème.

- L'une des étapes du mécanisme est beaucoup plus lente que les autres. Si cette étape intervient dans une chaîne réactionnelle, elle devient alors l'étape limitante, et la vitesse du mécanisme est imposée par celle-ci.
- le mécanisme réactionnel a atteint un état stationnaire, c'est-à-dire que la quantité des composants intermédiaires du processus n'évolue plus. Dans ce cas, la vitesse de chaque étape successive est la même et est égale à la vitesse globale.

En géochimie (Morse [79], Lasaga [67]) comme en génie des procédés (Levenspiel [68]), il est courant de décomposer les processus impliquant eau et minéraux selon les étapes suivantes :

1. la diffusion des réactifs de la solution vers la surface du minéral
2. l'adsorption des réactifs sur la surface du minéral
3. la réaction chimique de surface impliquant elle-même souvent plusieurs réactions chimiques élémentaires successives
4. la désorption des produits de réaction de la surface du minéral

5. la diffusion des produits de la surface du minéral vers la solution.

Les étapes 2. et 4. sont généralement rapides et peuvent donc être omises pour le calcul de la vitesse globale du processus. Lorsque l'étape 3. est limitante, le processus est dit contrôlé par la réaction de surface. Lorsque l'étape 1. ou 5. est limitante, le processus est dit contrôlé par les effets de transport ou de diffusion.

2.2.2 Détermination expérimentale des cinétiques de dissolution

Les expériences effectuées dans le but de déterminer une cinétique de dissolution sont en règle générale conduites dans des conditions où la phase aqueuse est loin de l'équilibre ($Q/K = 0$). Ces expériences ont pour objectif de déterminer la valeur "plateau" de la cinétique de dissolution à partir de laquelle un modèle de dépendance en $\Omega = Q/K$ sera ajusté. Peu d'expériences sont réalisées pour obtenir des vitesses de dissolution pour $0 < \Omega < 1$ (Teng [111]).

Sont présentés ici les principaux dispositifs expérimentaux permettant d'obtenir cette cinétique "plateau" : disque tournant, réacteur agité fermé, réacteur agité continu et réacteur piston. Ces dispositifs sont schématisés dans la figure (2.1), à l'exception du disque tournant qui est équivalent à un réacteur agité (fermé ou continu) à la différence près que, dans ce dispositif, c'est le minéral qui est mis en mouvement et non le fluide de réaction.

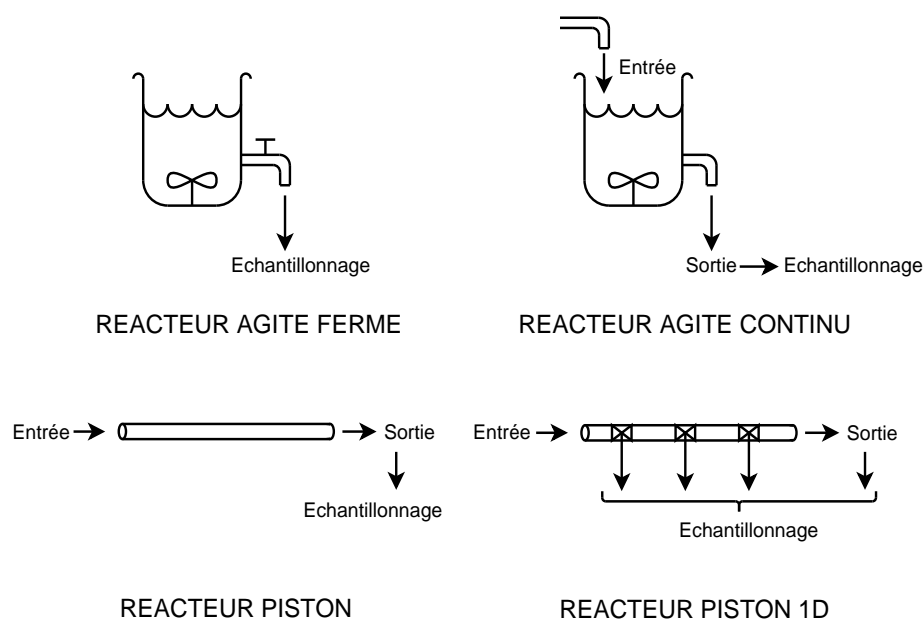


FIGURE 2.1 – Illustration schématique des différents types de réacteurs utilisés pour la détermination de cinétiques de dissolution.

Disque tournant

Le disque tournant est un dispositif très largement utilisé pour obtenir les cinétiques de dissolution de minéraux.

Le minéral est placé sur un système rotatif lui-même immergé dans une solution aqueuse de composition connue. Le suivi de l'évolution de la composition de la solution lors du processus de dissolution permet de déduire la quantité de minéral dissous au bout d'un certain temps.

En faisant varier la vitesse de rotation du disque, on fait également varier les importances relatives des phénomènes de diffusion et de réaction de surface. Ceci permet de déduire une constante cinétique de dissolution asymptotique à vitesse de rotation infinie, et donc représentative d'un processus uniquement contrôlé par la réaction de surface.

Le principal atout de cette méthode réside dans le fait que la surface du minéral en contact avec la solution aqueuse est connue précisément, du moins, à l'instant initial. Ceci permet de calculer une vitesse de dissolution normalisée à une surface de contact ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$), qui est l'unité classiquement admise pour les constantes cinétiques de dissolution/précipitation.

Néanmoins ce calcul cesse d'être valable lorsque la surface varie de façon trop importante du fait de la dissolution (Lund [75], Herman [50], Gautelier [41]). Ces aspects seront discutés dans la partie 2.2.6.

Réacteur agité fermé

La détermination d'une cinétique de dissolution à l'aide d'un réacteur agité fermé s'effectue en introduisant, sous forme de grains calibrés ou de poudre, le minéral dans une solution aqueuse agitée de composition connue. En prélevant des échantillons de fluide de façon espacée au cours du temps on reconstruit l'évolution de la composition du fluide dans le temps, ce qui permet d'obtenir la vitesse de dissolution du minéral.

L'agitation de la solution a deux fonctions : d'une part, garantir une concentration homogène en tout point du réacteur, d'autre part, rendre aussi faible que possible une éventuelle limitation du processus par diffusion. De manière analogue au disque tournant, en faisant varier la vitesse d'agitation, on fait varier l'influence des deux étapes potentiellement limitantes : diffusion et réaction de surface. Cette procédure n'a cependant d'effet que si la taille des grains utilisés est suffisamment importante ($d > 5 \mu\text{m}$) pour que l'agitation n'entraîne pas les grains avec le flot, mais induise un déplacement relatif entre le fluide et le solide.

L'utilisation de grains calibrés a pour but de contrôler au mieux la surface du minéral en contact avec la solution. En faisant varier les tailles de grains utilisées, on vérifie (ou non) la proportionnalité de la vitesse de dissolution globale avec le terme de surface. Comme précédemment, et comme pour tous les dispositifs présentés ci-après, la surface n'est bien contrôlée qu'initialement. La surface finale demeure accessible *via* la mesure de la surface BET.

En prélevant du fluide pour échantillonnage, on appauvrit le système en liquide. Pour pallier à cela, une technique consiste à ré-alimenter le réacteur en liquide d'une quantité équivalente à l'échantillon (Posey-Dowty [94]). On parle alors de réacteur agité semi-statique. L'interprétation des résultats nécessite un terme correctif pour prendre en compte le fluide ré-

introduit. En toute rigueur, ce type de dispositif rentre dans la catégorie des réacteurs agités continus.

Réacteur agité continu

Dans un réacteur agité en mode continu, un flux entrant est maintenu égal au flux sortant. La détermination d'une vitesse de dissolution s'effectue par la mesure d'une variation de concentration entre l'entrée et la sortie du réacteur. Son utilisation (propriétés des phases minérale et aqueuse) est analogue aux réacteurs agités fermés. C'est de ce type de réacteur que s'inspire le simulateur de géochimie *Archimède*.

Ce réacteur est aussi équivalent (à l'agitation près) à un réacteur de type lit fixe (un flux aqueux réagissant avec une phase minérale immobile) dans lequel la dispersion axiale serait importante par rapport à l'advection (Posey-Dowty [94]).

Dans ce cas, le critère Dv/L où D est le terme de dispersion/diffusion¹, v la vitesse du fluide, et L la longueur du dispositif, permet de faire la distinction pour un réacteur à lit fixe entre un réacteur piston quasi-idéal, non idéal, ou un réacteur agité en mode continu (Levenspiel [68]).

Réacteur piston

Lorsque, pour un réacteur à lit fixe, l'advection est prépondérante par rapport aux effets cumulés de diffusion/dispersion axiale, on est en présence d'un réacteur type piston. Celui-ci est qualifié d'idéal lorsque le fluide est uniforme sur chaque section de réacteur et que chaque volume élémentaire de fluide sur une même section avance à une même vitesse vers la sortie du réacteur.

Pour ce type de réacteur, en l'absence d'agitation, il est plus délicat de faire varier les parts relatives, dans le processus réactionnel, de la diffusion et de la réaction de surface. Cela est néanmoins possible en faisant varier le débit du fluide dans la mesure où le réacteur le permet, ou, en faisant varier la température. En effet, les constantes liées à la réaction de surface sont généralement accrues de façon beaucoup plus importante que les constantes liées à la diffusion lors d'une augmentation de température (Murphy [80], Sjöberg [103]).

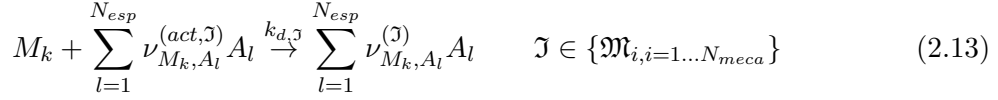
Dans un réacteur à lit fixe standard, seul le fluide en sortie de réacteur peut être échantillonné. Lorsqu'il est possible d'échantillonner le fluide en différentes abscisses, on parle de réacteur 1D. C'est de ce design que s'inspire le réacteur décrit dans le chapitre 4.

2.2.3 Mécanismes réactionnels

Lors de la dissolution ou de la précipitation d'un minéral, plusieurs mécanismes réactionnels impliquant divers réactifs et divers activateurs peuvent se produire simultanément. Il convient donc, dans une perspective de modélisation, de sommer l'ensemble des mécanismes agissant en parallèle pour obtenir la vitesse apparente de dissolution ou de précipitation.

1. Il s'agit de la diffusion sur la globalité du réacteur et non de la diffusion de la surface du minéral vers le corps de la solution vue comme processus limitant de la dissolution

Prenons le cas de la dissolution, les précipitations pourront être traitées avec un formalisme équivalent. Soit un minéral M_k dont la dissolution est décrite par les mécanismes \mathfrak{M}_i , $i = 1, \dots, N_{meca}$ (Morel [78], Lichtner [70], Bethke [8]) :



où $\nu_{M_k, A_l}^{(act, \mathfrak{J})}$ et $\nu_{M_k, A_l}^{(\mathfrak{J})}$ sont respectivement les coefficients stœchiométriques des activateurs et des produits de dissolution impliqués dans le mécanisme \mathfrak{J} . En omettant l'espèce H_2O dont l'activité est très voisine de 1, le mécanisme d'hydratation s'écrit :



Si ces mécanismes correspondent à des réactions élémentaires ou si la réaction chimique ainsi écrite constitue l'étape limitante d'un processus plus large incluant par exemple les effets de diffusion, alors la théorie de l'état transitoire (Aagaard [1], Lasaga [67]) permet d'écrire la vitesse de dissolution R_{M_k} du minéral M_k :

$$R_{M_k} = \sum_{\mathfrak{J} \in \{\mathfrak{M}_i, i=1 \dots N_{meca}\}} \left(k_{d, \mathfrak{J}} \cdot \prod_{l=1}^{N_{esp}} (a_{A_l})^{\nu_{M_k, A_l}^{(act, \mathfrak{J})}} \right) \quad (2.15)$$

où la vitesse de dissolution R_{M_k} est définie pour 1 kg d'eau par la variation de la molalité des éléments issus de la dissolution du minéral M_k lorsque seule cette interaction eau-minéral est considérée :

$$R_{M_k} = \frac{1}{\alpha_{E_l, M_k}} \frac{\partial m_{E_l}}{\partial t} \quad l = 1, \dots, N_e / \alpha_{E_l, M_k} \neq 0 \quad (2.16)$$

où α_{E_l, M_k} sont les coefficients de la décomposition du minéral M_k dans la base formée par les N_e éléments :

$$M_k = \sum_{l=1}^{N_e} \alpha_{E_l, M_k} E_l \quad (2.17)$$

Cette vitesse de dissolution peut aussi être définie, *via* une constante appropriée, par une variation de la masse ou du volume du minéral (*cf.* 2.2.7).

Dans les domaines où un mécanisme est prépondérant d'au moins un ordre de grandeur par rapport aux autres, il est possible d'approcher la vitesse apparente du processus de dissolution par la vitesse du mécanisme en question. Aussi une pratique consiste-t-elle à assimiler la vitesse apparente du processus à la vitesse du mécanisme prépondérant.

$$R_{M_k} = \max_{\mathfrak{J} \in \{\mathfrak{M}_i, i=1 \dots N_{meca}\}} \left\{ k_{d, \mathfrak{J}} \cdot \prod_{l=1}^{N_{esp}} (a_{A_l})^{\nu_{M_k, A_l}^{(act, \mathfrak{J})}} \right\} \quad (2.18)$$

Notons qu'en toute rigueur cette pratique est inexacte dans les configurations où deux mécanismes ou plus sont d'ampleur équivalente.

Classiquement, pour la dissolution des minéraux, on distingue trois mécanismes : un mécanisme en milieu acide activé par H^+ , un mécanisme en milieu neutre (mécanisme d'hydratation), et

un mécanisme en milieu basique activé par OH^- (Palandri [89]).

Exemple : Cas de la calcite.

La dissolution de la calcite (Morse [79], Alkattan [2]) peut se produire *via* les mécanismes suivants :

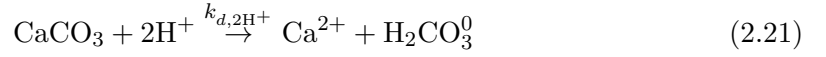
– hydrolyse :



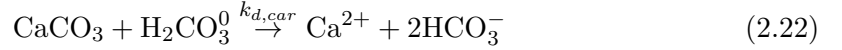
– protonation par un ion hydrogène :



– protonation par deux ions hydrogène :



– carbonatation :



Il en résulte que la vitesse de dissolution loin de l'équilibre s'exprime par :

$$R_{cal} = k_{d,hyd} + k_{d,H^+}a_{H^+} + k_{d,2H^+}a_{H^+}^2 + k_{d,car}a_{\text{H}_2\text{CO}_3^0} \quad (2.23)$$

Une première approximation au regard des importances respectives des constantes $k_{d,hyd}$, k_{d,H^+} , $k_{d,2H^+}$ et $k_{d,car}$ permet d'écrire la vitesse de dissolution de la calcite en domaine neutre et acide par :

$$R_{cal} = k_{d,hyd} + k_{d,H^+}a_{H^+} \quad (2.24)$$

$k_{d,hyd}$ et k_{d,H^+} étant parfois désignés respectivement par $k_{d,n}$ et $k_{d,a}$ en raison du domaine de prépondérance du mécanisme auquel elles font référence, respectivement les domaines neutre et acide. Les formulations 2.23 et 2.24 sont les équivalents de l'expression générale 2.16 au regard des mécanismes considérés dans chaque cas.

Allons un peu plus loin. Si l'on prend en compte le processus inverse de précipitation qui intervient par le mécanisme suivant :



alors l'expression de la vitesse de dissolution lorsque l'on se rapproche de l'équilibre devient :

$$R_{cal} = k_{d,n} + k_{d,a}a_{H^+} - k_p a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (2.26)$$

Cette formulation introduit la prise en compte de l'écart à l'équilibre et sera reprise et discutée en exemple dans la partie 2.2.4.

2.2.4 Prise en compte de l'écart à l'équilibre

L'impact du rapprochement de l'équilibre sur l'interaction eau-minéral est pris en compte en introduisant la cinétique de la réaction inverse considérée.

Considérons dans un premier temps le mécanisme d'hydrolyse du minéral M_k , les produits de la réaction étant exprimés parmi le jeu d'espèces principales $\{A_l^p\}_{l=1\dots N_p}$, sans perte de généralité :



Ceci est valable du fait que la phase aqueuse est considérée équilibrée à tout instant. La vitesse de dissolution associée à ce mécanisme est donnée par :

$$R_{M_k}^{(hyd)} = k_{hyd} \quad (2.28)$$

Le mécanisme inverse de précipitation peut s'écrire :

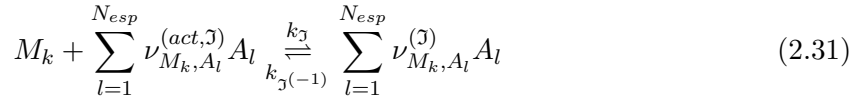


Sa vitesse associée de précipitation est donnée par :

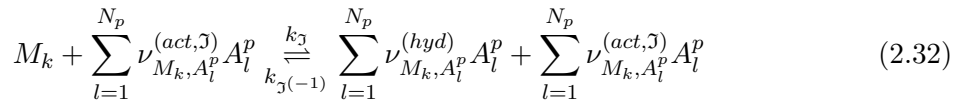
$$R_{M_k}^{(hyd^{(-1)})} = k_{hyd^{(-1)}} \prod_{l=1}^{N_p} (a_{A_l^p})^{\nu_{M_k, A_l^p}^{(hyd)}} = k_{hyd^{(-1)}} \cdot Q \quad (2.30)$$

où Q est le produit d'activité ionique défini comme tel.

Considérons à présent un mécanisme de dissolution $\mathfrak{J} \in \{\mathfrak{M}_i\}_{i=1\dots N_{meca}}$ quelconque et son mécanisme inverse $\mathfrak{J}^{(-1)}$:



A nouveau, quitte à ajuster les constantes $k_{\mathfrak{J}}$ et $k_{\mathfrak{J}^{(-1)}}$ et les coefficients stœchiométriques $\nu_{M_k, A_l}^{(act, \mathfrak{J})}$, il est possible d'écrire ce mécanisme comme dépendant uniquement d'activateurs choisis parmi les espèces principales. Ce mécanisme peut donc s'écrire :



En sommant sur l'ensemble des mécanismes, on obtient la vitesse apparente de dissolution exprimée par :

$$R_{M_k} = \sum_{\mathfrak{J} \in \{\mathfrak{M}_i\}_{i=1}^{N_{meca}}} \left(k_{\mathfrak{J}} \cdot \prod_{l=1}^{N_p} (a_{A_l^p})^{\nu_{M_k, A_l^p}^{(act, \mathfrak{J})}} - k_{\mathfrak{J}^{(-1)}} \cdot Q \cdot \prod_{l=1}^{N_p} (a_{A_l^p})^{\nu_{M_k, A_l^p}^{(act, \mathfrak{J})}} \right) \quad (2.33)$$

Or pour chacun des mécanismes considérés le rapport $k_{\mathfrak{J}}/k_{\mathfrak{J}(-1)}$ définit la constante de dissolution K du minéral. En notant $\Omega = Q/K$ on obtient :

$$R_{M_k} = \sum_{\mathfrak{J} \in \{\mathfrak{M}_i\}_{i=1}^{N_{meca}}} k_{\mathfrak{J}} \cdot \left(\prod_{l=1}^{N_p} (a_{A_l^p})^{\nu_{M_k, A_l^p}^{(act, \mathfrak{J})}} \right) (1 - \Omega) \quad (2.34)$$

En résumé, avec les hypothèses suivantes :

1. à chaque mécanisme \mathfrak{J} est associé un mécanisme inverse $\mathfrak{J}^{(-1)}$,
2. ces mécanismes peuvent être assimilés à des réactions élémentaires ou constituent une étape élémentaire limitante,
3. $K = \frac{k_{\mathfrak{J}}}{k_{\mathfrak{J}(-1)}}$ pour tout $\mathfrak{J} \in \{\mathfrak{M}_i\}_{i=1 \dots N_{meca}}$,

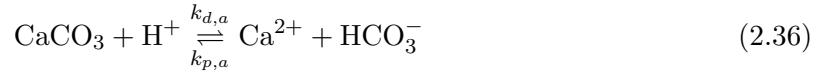
la dépendance de la vitesse du processus vis-à-vis de l'écart à l'équilibre s'exprime par un facteur $(1 - \Omega)$ dans le cas d'une dissolution et $(\Omega - 1)$ dans le cas d'une précipitation.

(Contre-)Exemple : Cas de la calcite.

Comme nous l'avons vu précédemment, en domaine neutre, la calcite réagit avec l'eau au travers du mécanisme d'hydratation (2.19) et du mécanisme de précipitation (2.25). La vitesse de dissolution de la calcite s'écrit donc :

$$R_{cal} = k_{d,n} - k_{p,n} a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}} = k_{d,n} (1 - \Omega) \quad (2.35)$$

Si l'on considère que la réaction de protonation peut se produire dans les deux sens



alors la vitesse de dissolution peut s'écrire en domaine neutre et acide :

$$R_{cal} = (k_{d,n} + k_{d,a} a_{H^+}) \cdot (1 - \Omega) \quad (2.37)$$

et être approximée lorsque l'on n'est pas trop proche du pH de transition du domaine neutre au domaine acide par :

$$R_{cal} = \max\{k_{d,n}, k_{d,a} a_{H^+}\} \cdot (1 - \Omega) \quad (2.38)$$

Toutefois si l'on remet en cause la seconde partie de l'égalité (*cf.* hypothèse 3.) :

$$K = \frac{k_{d,n}}{k_{p,n}} = \frac{k_{d,a}}{k_{p,a}} \quad (2.39)$$

soit parce que l'on juge que la réaction décrite par la cinétique $k_{p,a}$ n'est pas physiquement réaliste soit parce que le mécanisme de protonation (2) n'atteint pas l'équilibre mais est automatiquement compensé par les mécanismes en milieu neutre (n) dès lors que la teneur en H^+ passe en dessous d'un certain seuil, alors on obtient l'expression de la vitesse de dissolution :

$$R_{cal} = k_{d,a} a_{H^+} + k_{d,n} \cdot (1 - \Omega) \quad (2.40)$$

qui est l'analogie de l'expression (2.26). Dans ce cas, la dépendance vis-à-vis de l'écart à l'équilibre n'est pas identique pour tous les mécanismes.

Notons enfin que si les réactions de dissolution/précipitation sont décrites, en domaine neutre, par :



alors la vitesse de dissolution est donnée par :

$$R_{cal} = k_d - k_p(a_{\text{Ca}^{2+}})^\beta (a_{\text{CO}_3^{2-}})^\beta \quad (2.42)$$

soit en gardant les notation $Q = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}$ et $\frac{k_d}{k_p} = (a_{\text{Ca}^{2+}}^{eq})^\beta (a_{\text{CO}_3^{2-}}^{eq})^\beta = K^\beta$:

$$R_{cal} = k_d(1 - \Omega^\beta) \quad (2.43)$$

2.2.5 Rôle de l'interface lors d'une interaction eau-minéral

Avant d'étudier les divers moyens utilisés pour quantifier la taille de l'interface eau-minéral, il est utile de se pencher sur le rôle de l'interface. En effet, lors d'une interaction eau-minéral, divers sites sont susceptibles de participer plus ou moins efficacement à un processus de dissolution ou précipitation. D'une réaction opérée sur un site résulte une modification de la morphologie de l'interface. La figure (2.2) illustre, de manière simplifiée, la vision que l'on peut avoir d'un site réactionnel.

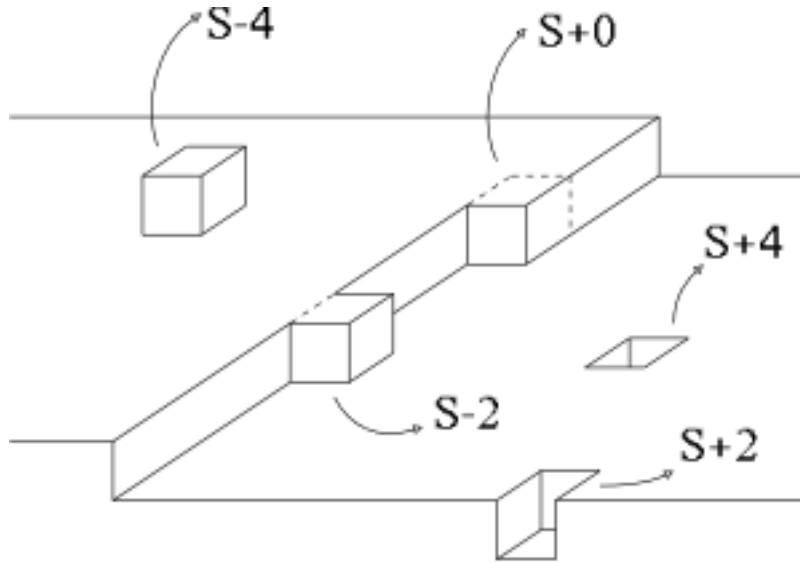


FIGURE 2.2 – Divers types de sites réactionnels à l'interface eau minéral, les valeurs indiquées correspondent à la production ou à la disparition de surface normalisée à l'aire d'une face de la "brique élémentaire" cubique, lors d'une dissolution.

Dans le cas d'une dissolution, les sites S-4 ("adatom") et S-2 sont très réactifs puisque faiblement liés à l'interface. Cependant, la morphologie particulière qu'ils exhibent à la surface du minéral n'est pas régénérée par la réaction. Les réactions sur ce type de site constituent donc un phénomène transitoire.

A l'inverse, le site S+0, également appelé “coin”, présente une morphologie qui est régénérée lors d'un processus de dissolution ou de précipitation. Ce sont typiquement les sites réactifs dominants lorsqu'on observe un régime stationnaire.

Enfin, pour une dissolution toujours, les sites S+2 et surtout S+4 sont fortement liés au reste de la structure et ne devraient donc “en principe” pas constituer des sites réactionnels importants sur le plan quantitatif. Notons toutefois que, en cas de réaction, ces deux derniers sites font apparaître une morphologie modifiée et donc de nouveaux sites réactionnels.

Ce modèle simplifié montre que la disposition des sites réactionnels, leur importance sur la surface du minéral, et leur évolution au cours du processus, ont un impact sur les vitesses de dissolution/précipitation observées macroscopiquement, sans qu'il soit encore ici question de discuter d'une variation significative de la surface totale du minéral.

Sans chercher à exposer une liste exhaustive des morphologies observées en dissolution et en précipitation, trois morphologies observées lors d'un échange de matière entre eau et minéral sont présentées ici. Tout d'abord est décrite la morphologie de dissolution en “etch pit” (Cabrera [15], Lasaga [63]). Cette morphologie constitue un élément de base pour plusieurs modèles de dissolution, dont le modèle “stepwave”.

- Ensuite sont présentés deux modèles de dissolution et/ou précipitation observés expérimentalement :
- le modèle BCF de croissance en spirale (Burton, Cabrera, Franck [12]) et son analogue en dissolution (Cabrera [14]),
 - le modèle de dissolution “stepwave” (Lasaga [64]).

Morphologie de dissolution “etch pit”

La morphologie de dissolution “etch pit” utilise comme substrat les défauts linéaires ou dislocations du réseau cristallin. Ces défauts, dont le nombre varie entre 10^4 et 10^{10} par cm^2 , sont la source dans leur voisinage d'un surplus énergétique lié à la distortion du réseau cristallin. Ils constituent donc une zone privilégiée pour l'action de réactifs susceptibles de dissoudre le minéral. En effet, l'énergie nécessaire à la dissolution d'une zone présentant déjà des contraintes internes est *a priori* moins importante que pour un site quelconque.

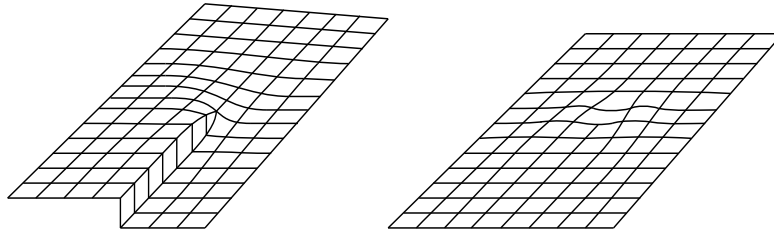


FIGURE 2.3 – Représentation schématique des dislocation vis (à gauche) et coin (à droite).

L'excès d'énergie autour d'une dislocation s'exprime en fonction de la distance r à celle-ci par (Lasaga & Blum [63]) :

$$u(r) = \frac{\mu b^2}{8\pi^2 K r^2} f(r) \quad (2.44)$$

où μ est le module de cisaillement, b est le vecteur de Burger de la dislocation et K est donné par

$$\frac{1}{K} = \frac{\sin^2\psi}{1-\nu} + \cos^2\psi \quad (2.45)$$

ψ représentant l'angle entre la ligne de dislocation et le vecteur de Burger ($K = 1$ pour une dislocation type vis, $K = 1-\nu$ pour une dislocation type coin), ν étant le coefficient de Poisson. Enfin $f(r)$ est une fonction qui tend vers 0 en 0 comme r^2 et qui tend vers 1 en $+\infty$.

Etablie de manière empirique, la fonction :

$$u^h(r) = \frac{\mu b^2}{8\pi^2 K (r_h^2 + r^2)} \quad (2.46)$$

est parfois employée pour représenter cet excès d'énergie (Lasaga & Lüttge [64]). Le paramètre r_h est en rapport avec la taille du cœur de la dislocation, c'est-à-dire la région où l'approximation élastique n'est plus valable

La variation d'enthalpie libre lors d'un élargissement dr d'une cavité cylindrique de rayon r et de profondeur h centrée sur une dislocation est donnée par :

$$dG = 2\pi h \left(\frac{r\Delta G_{sol}}{\bar{V}} + \sigma - ru(r) \right) dr \quad (2.47)$$

où ΔG_{sol} est l'enthalpie libre molaire de la réaction de dissolution du minéral, \bar{V} le volume molaire du minéral, et σ la tension de surface (induite par l'agrandissement de la surface exposée au fluide).

En utilisant la fonction u^h décrite plus haut et en intégrant (2.47) entre 0 et r on obtient l'enthalpie libre ΔG_{pit} liée à la formation d'un "etch pit" de rayon r :

$$\Delta G_{pit} = \pi \frac{\Delta G_{sol}}{\bar{V}} h r^2 + 2\pi \sigma h r - \frac{\mu b^2}{8\pi K} h \ln \left(1 + \left(\frac{r}{r_h} \right)^2 \right) \quad (2.48)$$

Les mécanismes de dissolution conduisant à la formation d'etch pits ont fait l'objet de nombreuses études et observations utilisant les techniques de microscopie électronique. Cependant, il apparaît que, dans de nombreux cas, ce type de dissolution, considéré isolément, ne participe pas de manière quantitative à la dissolution globale du minéral (Teng [111]). En revanche, la formation d'etch pit conduit à une augmentation importante de la surface totale du minéral, et ce sans que la vitesse globale de dissolution soit exacerbée pour autant. Cette observation fut le point de départ de questions quant à la surface qu'il est légitime de considérer comme participant de manière effective à la dissolution (Gautier [43], Lüttge [72]). Ces questions seront abordées dans la partie 2.2.6.

Modèle Burton-Cabrera-Frank (BCF)

Le modèle BCF [12] a été développé pour décrire la croissance des minéraux, là encore à partir de défauts cristallins de type dislocation vis. La géométrie de ce mode de croissance prédit une organisation en spirale du minéral précipité, illustrée par la figure (2.4).

La vitesse de croissance, donnée par unité de surface sur laquelle se déploie la morphologie en spirale, c'est-à-dire sans tenir compte de la surface générée par la hauteur des marches, est

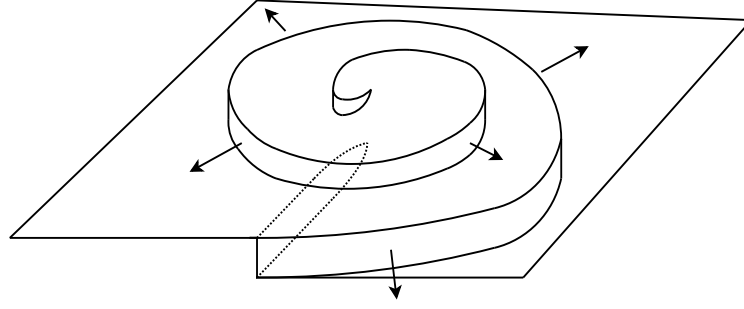


FIGURE 2.4 – Croissance en spirale prédite par le modèle BCF.

obtenue par la quantité de matière créée lors de l'avancée de chaque marche de hauteur h à la vitesse v_{step} rapportée à l'espacement entre deux marches (longueur de la marche) L :

$$R^{(BCF)} = \frac{v_{step}h}{L} \quad (2.49)$$

L'idée du modèle consiste à dire que les espèces chimiques sujettes à la précipitation se lient, dans un premier temps, à la surface du minéral. Puis celles-ci se déplacent par diffusion surfacique. Enfin elles retournent dans la solution, ou bien, arrivées au voisinage d'une marche, elles sont incorporées à la structure par précipitation. Les concentrations à la surface du minéral, c_s , et dans la solution, c_b , sont reliées entre elles par des constantes cinétiques d'"attachement" k_{bs} et de "détachement" k_{sb} (Lasaga [67], Nielsen [81]).

Ces hypothèses permettent d'écrire une équation différentielle par rapport à la variable y représentant la distance à la marche dans une direction normale à celle-ci :

$$D_s \frac{d^2 c_s(y)}{dy^2} + k_{bs}c_b - k_{sb}c_s(y) = 0 \quad (2.50)$$

où D_s est le coefficient de diffusion surfacique. Les conditions aux limites sont les suivantes :

- loin de la marche, on suppose l'équilibre du processus d'"attachement" - "détachement" :

$$k_{sb}c_s = k_{bs}c_b \quad (2.51)$$

- près de la marche, on suppose que la solution est localement à l'équilibre avec le minéral et donc :

$$k_{sb}c_s = k_{bs}c_b^{eq} \quad (2.52)$$

Afin d'estimer la vitesse d'avancée de la marche v_{step} , il est nécessaire d'évaluer le flux J_{step} au voisinage de la marche par une loi de Fick :

$$J_{step} = -D_s \frac{dc_s}{dy} \quad (2.53)$$

Ainsi, v_{step} s'obtient en tenant compte du flux amont et aval par :

$$v_{step} = 2|J_{step}| \frac{\bar{V}}{h} \quad (2.54)$$

En posant $x_s = \sqrt{D_s/k_{sb}}$ (x_s représente la distance moyenne parcourue sur la surface), la résolution de l'équation différentielle donne pour $L \gg 2x_s$:

$$v_{step} = 2D_s \frac{\bar{V}}{h} \frac{k_{bs}}{k_{sb}} \frac{c_b - c_b^{eq}}{x_s} \quad (2.55)$$

Par ailleurs, il est fréquent de décrire la vitesse d'avancée d'une marche courbe par (Lasaga [67]) :

$$v_{step} = v_\infty \left(1 - \frac{r_c}{\rho}\right) \quad (2.56)$$

où v_∞ est égal à la vitesse d'avancement d'une marche non courbée, ρ est le rayon de courbure, et r_c est le rayon critique de nucléation bidimensionnel, inversement proportionnel à $-\Delta G_r$ l'enthalpie libre de formation du minéral.

En considérant que la croissance du minéral en régime stationnaire peut être perçue comme une rotation à vitesse angulaire constante de la spirale formée, l'expression (2.56) permet d'écrire une équation différentielle sur les paramètres r et θ et d'en déduire la forme de la courbe obtenue. Ainsi on déduit que l'espacement entre les marches est proportionnel à r_c ($L \approx 19r_c$).

Au final, toujours pour $L \gg 2x_s$, la vitesse de croissance est donnée par :

$$R^{(BCF)} = 2D_s \frac{\bar{V}}{19r_c} \frac{k_{bs}}{k_{sb}} \frac{c_b - c_b^{eq}}{x_s} \quad (2.57)$$

Or, près de l'équilibre, c'est-à-dire pour $|\Delta G_r|$ petit et donc r_c élevé, en faisant l'approximation $\ln x \sim x - 1$ pour x suffisamment proche de 1 appliquée à $-\Delta G_r = RT \ln(c_b/c_b^{eq}) \sim RT(c_b - c_b^{eq})/c_b^{eq}$, on déduit que la vitesse de croissance dépend quadratiquement de l'écart à l'équilibre :

$$R^{(BCF)} \propto (c_b - c_b^{eq})^2 \quad (2.58)$$

Ce résultat est, dans une certaine mesure, en accord avec les données expérimentales et le fait fréquemment observé que la vitesse des processus de croissance ou de dissolution s'effondre alors que le système approche de l'équilibre. Par ailleurs la géométrie de croissance en forme de spirale a été observée à plusieurs reprises. Enfin signalons qu'un modèle analogue a été développé pour la dissolution (Cabrera [14]).

Toutefois il apparaît que, loin de l'équilibre, ce modèle n'est plus pertinent pour décrire une vitesse globale en raison de la prépondérance d'autres mécanismes.

Modèle de dissolution "stepwave"

Le principe du modèle stepwave repose sur une description de la dissolution sur la surface externe du minéral, c'est-à-dire par exemple ne tenant pas compte de la surface générée par les etch pits. Cette dissolution s'effectue par propagation d'"ondes" circulaires émanant d'etch pits. Ces ondes sont la manifestation du retrait de marches où s'effectue la dissolution comme illustré par la figure (2.5).

Comme cela a été vu dans l'équation (2.56) la propagation d'une marche est d'autant plus lente qu'elle est courbée, en raison de l'énergie nécessaire à la création de surface induite. Ainsi

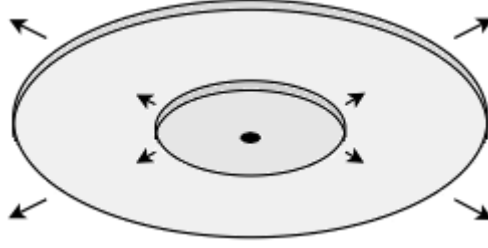


FIGURE 2.5 – illustration du modèle de dissolution stepwave généré à partir d’etch pit.

le modèle stepwave prédit que le retrait des marches lié à la dissolution est d’autant plus rapide que la couche attaquée affleure la surface externe du minéral.

Dans un premier temps l’attaque creuse l’etch pit, dont le diamètre du cœur, partie très réactive en raison de la déformation du réseau, est de quelques nanomètres. Puis, considérant que le minéral consiste en un empilement de couches perforées transversalement par l’etch pit, les trous formés dans chaque couche s’élargissent au fur et à mesure que le trou de la couche supérieure a atteint une taille plus grande. La géométrie de l’etch pit évolue progressivement vers une forme conique. Cette géométrie est conservée tant que les rayons de courbure sont trop faibles pour autoriser un agrandissement rapide de chaque trou. Enfin, les trous externes atteignant une certaine taille s’agrandissent de plus en plus vite. Quand le processus a atteint un régime stationnaire, la géométrie de l’emplacement d’où émanent les ondes de dissolution ressemble à une arène dont les marches les plus hautes seraient de plus en plus espacées. Le fond de l’arène serait quant à lui remplacé par un puits très profond, très étroit, et dont le diamètre diminuerait faiblement en s’enfonçant. Il est également possible de voir une analogie de forme avec l’ouverture d’une trompette.

Le modèle utilisé pour décrire la vitesse de propagation des marches est similaire au modèle d’attachement - diffusion - détachement (ou réaction sur un site) utilisé dans le modèle BCF.

La vitesse globale de dissolution proposée prend la forme :

$$R^{(sw)} = R_0 \left(1 - e^{\Delta G/kT} \right) \tanh \left(\frac{B}{f(\Delta G)} \right) f(\Delta G) \quad (2.59)$$

où R_0 et B sont des constantes, k la constante de Boltzmann et $f(\Delta G)$ est donnée par :

$$f(\Delta G) = 1 - \frac{1 - e^{\frac{\Delta G_{crit}}{kT}}}{1 - e^{\frac{\Delta G}{kT}}} \quad (2.60)$$

où ΔG_{crit} désigne l’enthalpie libre critique en-dessous de laquelle, en valeur absolue, les trous ne peuvent s’agrandir en raison des énergies de surface ($r < r_{crit}$). Une relation directe relie ΔG_{crit} et r_{crit} qui peut être obtenue en égalant à 0 l’équation (2.47).

Loin de l’équilibre on a :

$$\lim_{\Delta G \rightarrow -\infty} f(\Delta G) = e^{\frac{\Delta G_{crit}}{kT}} \quad (2.61)$$

Ainsi la vitesse de dissolution a un comportement linéaire par rapport à l’écart à l’équilibre représenté par la fonction $1 - e^{\frac{\Delta G}{kT}} = 1 - \Omega$ (en ramenant ΔG à une expression molaire) :

$$R_{|\Delta G| \rightarrow \infty}^{(sw)} \propto 1 - e^{\frac{\Delta G}{kT}} \quad (2.62)$$

Le coefficient de proportionnalité étant donné par :

$$R'_0 = R_0 \tanh\left(\frac{B}{e^{\frac{\Delta G_{crit}}{kT}}}\right) e^{\frac{\Delta G_{crit}}{kT}} \quad (2.63)$$

Ce comportement linéaire est celui prédit par application d'une loi de type "théorie de l'état transitoire" (approche décrite dans les parties 2.2.3 et 2.2.4).

En revanche lorsque $\Delta G \rightarrow \Delta G_{crit}$, ($\Delta G < \Delta G_{crit} < 0$), en négligeant les termes d'ordre supérieur à 1 en $e^{\Delta G_{crit}/kT}$, on a :

$$f(\Delta G) \sim e^{\frac{\Delta G_{crit}}{kT}} \left(1 - e^{\frac{\Delta G - \Delta G_{crit}}{kT}}\right) \rightarrow 0^+ \quad (2.64)$$

de sorte que $\tanh(B/f(\Delta G)) \approx 1$. Ainsi près de l'équilibre ou plus exactement en se rapprochant de l'enthalpie libre critique d'élargissement des trous, le comportement de la vitesse de dissolution est donné par :

$$R_{\Delta G \rightarrow \Delta G_{crit}}^{(sw)} \propto \left(1 - e^{\frac{\Delta G}{kT}}\right) \left(1 - e^{\frac{\Delta G - \Delta G_{crit}}{kT}}\right) \quad (2.65)$$

En se ramenant à une expression molaire de ΔG ce comportement s'écrit :

$$R_{\Delta G \rightarrow \Delta G_{crit}}^{(sw)} \propto (1 - \Omega)^2 + \Omega(1 - \Omega) \left(1 - e^{\frac{\Delta G_{crit}}{kT}}\right) \quad (2.66a)$$

$$\underset{\Omega \sim 1}{\sim} (1 - \Omega)^2 + (1 - \Omega) \left(1 - e^{\frac{\Delta G_{crit}}{kT}}\right) \quad (2.66b)$$

Dans ce domaine, le modèle prédit donc une dépendance quadratique de la vitesse de dissolution par rapport à l'écart à l'équilibre à laquelle vient s'ajouter un terme linéaire peu important puisque son coefficient multiplicatif est $1 - e^{\Delta G_{crit}/kT}$, mais qui a pour effet d'annuler la vitesse de dissolution en ΔG_{crit} .

Notons enfin que pour $\Delta G > \Delta G_{crit}$, le modèle n'est plus valable puisqu'il prédit une vitesse de dissolution à nouveau positive : l'approximation (2.64) reste valable mais la limite est 0^- , et $\tanh x \sim -1$ lorsque x s'approche de $-\infty$.

Ces trois exemples montrent l'importance qu'il y a à dénombrer la quantité de sites réactionnels sur une surface, ou encore la fréquence de ces sites (marches dans le cas des modèles BCF et stepwave), et - c'est là le point important - leur dépendance vis-à-vis de l'écart à l'équilibre. En effet si, à première vue, toute la surface du minéral peut paraître potentiellement réactive, en réalité, chaque modification de morphologie nécessite une énergie supplémentaire, fonction du site réactionnel, qu'un système proche de l'équilibre n'est pas nécessairement en mesure de fournir.

En résumé nous avons vu ici que :

- certains sites sont particulièrement réactifs : c'est le cas des dislocations.
- En revanche, une surface parfaitement plane sans défaut est peu réactive puisque toute modification entraîne une augmentation de la taille de celle-ci, et donc nécessite le franchissement d'une barrière énergétique liée aux effets de tension de surface.

- Lorsque le système se rapproche de l'équilibre, seuls certains sites sont réactifs, or leur espacement prédit par certains modèles se trouve être inversement proportionnel à l'écart à l'équilibre, ce qui génère un comportement quadratique de la vitesse du processus dans ce domaine.
- La prise en compte des effets de tension de surface amène à introduire une enthalpie critique en dessous de laquelle, en valeur absolue, il ne peut y avoir de dissolution ou de précipitation en régime stationnaire.

2.2.6 Surface réactive

L'approche décrite dans les parties précédentes (2.1, 2.2.3 et 2.2.4) nous a permis d'écrire une vitesse liée à l'évolution d'un processus entre eau et minéral, normalisé à la taille de l'interface. Pour cela nous avons notamment fait l'hypothèse que le transfert des espèces chimiques entre la solution aqueuse et l'interface, qui est le siège véritable du processus chimique, était instantané. C'est-à-dire que les constantes de temps liées aux effets de diffusion, d'adsorption et de désorption pouvaient être négligées.

L'objectif à présent est de quantifier la taille de l'interface réactionnelle eau-minéral. Cette tâche est délicate puisque, comme nous l'avons vu dans la partie précédente, chaque mécanisme n'intervient pas nécessairement sur la même portion d'interface. De plus chaque mécanisme entraîne une modification de l'interface qui lui est propre.

Dans une optique de prédiction de vitesse globale de dissolution ou précipitation, on considère qu'à tout instant, il n'existe qu'une seule taille de l'interface au travers de laquelle interagit tout mécanisme réactionnel. Cette quantité est appelée surface réactive S_{reac} , et est égale à la surface extérieure du minéral S que multiplie un coefficient α_{reac} pour tenir compte du fait que seule une portion de la surface est réactive ou que toute la surface n'est pas identiquement réactive.

$$S_{reac} = S * \alpha_{reac} \quad (2.67)$$

Cependant il existe plusieurs échelles pour quantifier S .

- S_{BET} : la méthode de mesure BET de surface, par exemple par adsorption de krypton², permet de prendre en compte des détails morphologiques de l'ordre du nanomètre. Le diamètre des molécule de krypton est approximativement de 0.35 nm.
- S_{geom} : la surface géométrique est définie à partir des dimensions caractéristiques de la fraction minérale. Ainsi la mesure s'effectue à une échelle comparable à la taille du minéral. Par exemple pour une fraction minérale composée de grains assimilables à des sphères, la surface géométrique est donnée par :

$$S_{geom} = \alpha_{rug} \pi d_{sph}^2 \quad (2.68)$$

où d_{sph} est le diamètres des sphères, et α_{rug} un éventuel paramètre tenant compte de la rugosité de sphères non idéales. La surface géométrique est accessible à une estimation chiffrée, *via*, par exemple, des observations au microscope (optique ou électronique).

2. La méthode de mesure BET se pratique également avec d'autres gaz (N₂, Ar...). Le choix du gaz dépend du type de mesure que l'on souhaite effectuer. Kr, possédant une très faible pression de vapeur saturante à 77 K, convient pour les mesures de faibles surfaces spécifiques, inférieures à 1 g.m⁻² (Rouquerol [96]).

La décomposition du terme α_{reac} proposée par Aagaard [1] et Helgeson [46] consiste à considérer que la surface effective S_{reac} s'écrit en fonction de la surface totale $S = S_{BET}$ par :

$$S_{reac} = \eta\zeta S \quad (2.69)$$

où η et ζ correspondent à densité surfacique de sites actifs et à la surface moyenne d'un site actif sur la surface du minéral respectivement. Cependant η et ζ peuvent varier. Par exemple, le mécanisme de formation d'etch pits, fréquemment observé, est fortement générateur de surface BET. Pourtant, la dissolution n'est pas systématiquement exacerbée, les parois des etch pits restant, dans de nombreux cas, peu réactives (Gautier [43]).

Ce type d'observations amène à préférer la notion de surface géométrique pour définir S_{reac} (Walter [115]). Ce faisant, la mesure de la surface BET reste un indicateur intéressant, notamment pour rendre compte d'une évolution morphologique au travers du rapport S_{BET}/S_{geom} (Jeschke [53]).

Il a également été suggéré (Schott [101]) que la vitesse de dissolution était, non pas proportionnelle à la surface de contact eau-minéral, mais plutôt à la quantité de défauts à la surface du minéral. Toutefois, si l'on fait l'hypothèse que la dissolution se produit selon un mécanisme de type stepwave, alors une fois que ce mécanisme s'effectue en régime stationnaire, du fait que lorsque deux marches émanant de deux etch pits distincts se rencontrent, celles-ci s'annulent, la vitesse de dissolution globale demeure proportionnelle à la surface du minéral, c'est-à-dire la surface sur laquelle se propagent les marches. Cette considération amène à penser (Lüttge [72]) que la quantité de défauts à la surface du minéral n'a qu'un effet transitoire.

La question a également été soulevée de savoir si la surface mesurée avant expérience pouvait être représentative de la surface réactive. En effet, les techniques utilisées pour obtenir un état de surface bien contraint sont susceptibles d'influencer assez lourdement la vitesse de dissolution mesurée (Eggleston [32]), du moins lors d'une étape transitoire, qui, pour certains minéraux, peut s'avérer assez longue. En particulier, le broyage engendre des contraintes locales et peut faire apparaître un plan cristallin selon lequel la vitesse de dissolution est plus importante que pour d'autres (Lüttge [74]).

Il a été suggéré lors d'expériences de dissolution de normaliser la vitesse de dissolution non pas à la surface initiale, mais à la surface finale, c'est-à-dire lorsque le minéral a atteint un régime stationnaire de dissolution et que la morphologie de l'interface n'évolue plus (MacInnis [76]). Cette approche est néanmoins limitée dès lors que l'on souhaite étudier la vitesse du minéral jusqu'à la dissolution totale de celui-ci.

Des clarifications ont été apportées par Lüttge [72] à ces questions de surface réactive. A composition fixée, les variations observées de la vitesse de dissolution d'un minéral sont le reflet de la variation de la surface réactive. Cette notion est toutefois délicate à utiliser lorsque l'on souhaite étudier la vitesse de dissolution d'un minéral dans un liquide de composition variable (depuis une composition donnée jusqu'à l'équilibre ou un équilibre apparent).

Enfin des modèles de surface réactive ont été développés pour décrire plus spécifiquement la dissolution d'assemblages minéraux (Noiriel [82]).

Dans la suite, trois modèles d'évolution de la surface réactive sont présentés. Ceux-ci décrivent la modification de la phase minérale lors d'un processus particulier. Dans ces modèles, la phase minérale est de type granulaire, en cohérence avec l'ensemble des modèles géochimiques

considérés dans la présente étude. De nombreux travaux ont été réalisés afin de décrire l'évolution de la surface réactive d'un milieu poreux modélisé par un réseau de capillaires. Leurs résultats ne sont pas répertoriés ici.

Dans ces trois modèles, le paramètre α_{reac} est considéré constant, ce qui est l'objet de discussions. Ces modèles d'évolution de surface réactive se transcrivent donc directement en modèles d'évolution de surface.

Sphères flottantes en nombre constant

Le modèle de sphères flottantes en nombre constant permet de décrire l'évolution d'une phase minérale granulaire en dissolution ou en précipitation pour de faibles quantités.

Soit une phase minérale de masse m_{min} et de masse volumique ρ , composée de grains assimilables à des sphères rugueuses de diamètre médian d_0 , de rugosité $\alpha_{rug,0}$, et dont la fraction granulométrique est suffisamment resserrée. Les grains sont de plus supposés non micro-poreux et ne présentent pas de cavité interne. Alors, en supposant que la rugosité n'influe pas sur le calcul du volume des grains, la surface initiale d'une telle fraction est donnée par :

$$S_0 = \alpha_{rug,0} \frac{6m_{min}}{\rho d_0} \quad (2.70)$$

L'hypothèse du modèle des sphères flottantes en nombre constant consiste à dire qu'une variation de la fraction volumique du minéral (éventuellement normalisée à un volume élémentaire si m_{min} l'est aussi) se reporte sur une variation du diamètre des grains. A tout moment, Φ_m et d sont reliés par :

$$\frac{d}{d_0} = \left(\frac{\Phi_m}{\Phi_{m,0}} \right)^{1/3} \quad (2.71)$$

où $\Phi_{m,0} = m_{min}/\rho$ est la fraction volumique initiale. Ainsi, en tenant compte d'une éventuelle modification de la rugosité, la surface des grains est donnée, en fonction de la fraction minérale, par :

$$\frac{S}{S_0} = \frac{\alpha_{rug}}{\alpha_{rug,0}} \left(\frac{\Phi_m}{\Phi_{m,0}} \right)^{2/3} \quad (2.72)$$

Sphères flottantes à rayon constant

Le modèle de sphères flottantes à rayon constant permet de décrire principalement l'apparition de nuclei ayant tous la même taille donnée par un diamètre critique de nucléation d_{crit} .

Soit une phase minérale de masse $m_{min} = \rho \Phi_m$ apparaissant sous forme de nuclei supposés sphériques de diamètre d_{crit} . Le nombre de nuclei N_{nucl} (ou la densité si ce nombre est rapporté à un volume élémentaire) est relié à la fraction minérale apparaissante par :

$$N_{nucl} = \frac{6\Phi_m}{\pi d_{crit}^3} \quad (2.73)$$

Ces nuclei offrent comme surface potentiellement disponible pour leur croissance :

$$S = \frac{6\Phi_m}{d_{crit}} \quad (2.74)$$

Sphères tronquées

Le modèle des sphères tronquées permet de décrire la précipitation homogène d'une phase minérale granulaire, ou des précipitations et dissolutions peu importantes d'une phase minérale granulaire compactée. Ce modèle comporte plusieurs restrictions, sur le facteur de compaction limite (*cf.* annexe A.3) d'une part. D'autre part, sous la forme dans laquelle il est présenté ici, il ne peut décrire qu'une phase mono-minérale : tous les grains croissent et décroissent en même temps.

Soit une phase minérale de masse $m_{min} = \rho\Phi_{m,0}$ (éventuellement normalisée à un volume élémentaire) composée de N sphères tronquées de diamètre d_0 distantes de a ($a < d_0$). $\lambda_0 = a/d_0$ exprime le rapport de compaction initial. Ces sphères sont en contact avec n autres sphères ($n = 6$ pour un assemblage cubique, $n = 8$ pour un assemblage cubique centré et $n = 12$ pour un assemblage cubique faces centrées). Alors,

$$\Phi_{m,0} = N(V_{sphere} - nV_{calotte}) \quad (2.75a)$$

$$= N\frac{\pi}{12} \left(2d_0^3 - n(d_0 - a)^2 \left(d_0 + \frac{a}{2} \right) \right) \quad (2.75b)$$

$$S_0 = \alpha_{rug,0} N(S_{sphere} - nS_{calotte}) \quad (2.75c)$$

$$= N\alpha_{rug} \frac{\pi}{2} (2d_0^2 - nd_0(d_0 - a)) \quad (2.75d)$$

d'où l'on déduit l'expression de la surface en fonction de Φ_m :

$$S_0 = \alpha_{rug,0} \frac{6\Phi_{m,0}(2 - n(1 - \lambda_0))}{d_0 \left[2 - n(1 - \lambda_0)^2 \left(1 + \frac{\lambda_0}{2} \right) \right]} \quad (2.76)$$

En posant :

$$\frac{\Phi_m}{\Phi_{m,0}} = \frac{2d^3 - n(d - a)^2 \left(d + \frac{a}{2} \right)}{2d_0^3 - n(d_0 - a)^2 \left(d_0 + \frac{a}{2} \right)} \quad (2.77)$$

Il est possible d'obtenir d en fonction de Φ_m , $\Phi_{m,0}$, d_0 et a .

$$d = f_{ST}(\Phi_m, \Phi_{m,0}, d_0, a) \quad (2.78)$$

et ainsi obtenir la valeur du rapport S/S_0 en fonction de Φ_m , $\Phi_{m,0}$, d_0 , a , d et $\lambda = a/d$:

$$\frac{S}{S_0} = \frac{\Phi_m \alpha_{rug}}{\Phi_{m,0} \alpha_{rug,0}} \cdot \frac{d_0}{d} \cdot \frac{2 - n(1 - \lambda)}{2 - n(1 - \lambda_0)} \cdot \frac{2 - n(1 - \lambda_0)^2 \left(1 + \frac{\lambda_0}{2} \right)}{2 - n(1 - \lambda)^2 \left(1 + \frac{\lambda}{2} \right)} \quad (2.79)$$

Remarque

Ce modèle est principalement utilisé pour coupler les phénomènes géochimiques à des effets mécaniques. Tel qu'il est présenté ici, le modèle de sphères tronquées considère un coefficient de compaction isotrope. Afin de modéliser l'effet d'une pression unidirectionnelle, il est préférable de considérer un axe principal de compaction. La modélisation de systèmes granulaires compactés est traitée de façon plus complète par des études spécifiques (Renard [95]).

2.2.7 Bilan

Rappelons que le calcul de spéciation consiste à résoudre le système :

$$\left\{ \begin{array}{l} m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \\ \sum_{i \in \{A_l\}_{l=1}^{N_{esp}}} z_i m_i = 0 \\ \prod_{i \in \{A_l\}_{l=1}^{N_{esp}}} (a_i)^{\nu_{i,k}} = K_k a_k \quad k \in \{A^{\Phi_l}\}_{l=1 \dots N_{eq}} \\ \sum_{i \in \{A_l\}_{l=1}^{N_{esp}}} \alpha_{e,i} m_i = m_e \quad e \in \{E_l\}_{l=1 \dots N_e} \setminus \{\text{H}, \text{O}, \text{X}_1, \dots, \text{X}_{N_{eq}}\} \\ a_j = K_j \prod_{i \in \{A_l^p\}_{l=1}^{N_p}} (a_i)^{\nu_{i,j}} \quad j \in \{A_l^s\}_{l=1 \dots N_s} \end{array} \right. \quad (2.80)$$

Soit un volume élémentaire initialement composé d'une phase aqueuse spéciée de fraction $\Phi_{aq,0}$ (ou Φ_0) et de N_{min} phases minérales de fraction $\Phi_{m,0}$, $m \in \{M_k\}_{k=1, \dots, N_{min}}$, et de volume molaire \bar{V}_m . Chacune des phases minérales est en contact avec la phase aqueuse, et réagit avec elle, *via* une interface $S_{reac}^{(m)}$ dont la variation lors de dissolution ou précipitation est donnée par un modèle de texture fonction de $S_{reac,0}^{(m)}$, Φ_m et $\Phi_{m,0}$ (*cf.* 2.2.6).

L'évolution de la quantité de chacune des phases et de la composition de la phase minérale est donnée par un jeu d'équations différentielles :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\Phi_m}{dt} = -\bar{V}_m S_{reac}^{(m)} \sum_{\mathfrak{J} \in \{\mathfrak{M}_i\}_{i=1}^{N_{meca}}} k_{d,\mathfrak{J}} \cdot \left[\prod_{i \in \{A_l^p\}_{l=1}^{N_p}} (a_i)^{\nu_{m,i}^{(act,\mathfrak{J})}} \right] (1 - \Omega^{\beta_{\mathfrak{J}}})^{\alpha_{\mathfrak{J}}} \quad m \in \{M_k\}_{k=1}^{N_{min}} \\ \frac{dm_e}{dt} = \sum_{m \in \{M_k\}_{k=1}^{N_{min}}} \frac{\alpha_{e,m}}{\Phi_{aq}} \left[S_{reac}^{(m)} \sum_{\mathfrak{J} \in \{\mathfrak{M}_i\}_{i=1}^{N_{meca}}} k_{d,\mathfrak{J}} \cdot \left[\prod_{i \in \{A_l^p\}_{l=1}^{N_p}} (a_i)^{\nu_{m,i}^{(act,\mathfrak{J})}} \right] (1 - \Omega^{\beta_{\mathfrak{J}}})^{\alpha_{\mathfrak{J}}} \right] \quad e \in \{E_k\}_{k=1}^{N_e} \\ \sum_{i \in \{A_l\}_{l=1}^{N_{esp}}} \alpha_{e,i} m_i = m_e \quad e \in \{E_l\}_{l=1 \dots N_e} \\ a_j = K_j \prod_{i \in \{A_l^p\}_{l=1}^{N_p}} (a_i)^{\nu_{i,j}} \quad j \in \{A_l^s\}_{l=1 \dots N_s} \\ \Phi_{aq} = 1 - \sum_{m \in \{M_k\}_{k=1}^{N_{min}}} \Phi_m \end{array} \right. \quad (2.81)$$

Les conditions initiales sont données par les valeurs de $\Phi_{m,0}$ et de $m_{e,0}$ issues du calcul de spéciation.

Remarque 1.

Cette expression présuppose qu'un modèle de texture est fixé pour chaque minéral indépendamment des mécanismes activés et notamment du fait que le minéral soit en dissolution ou en précipitation.

Remarque 2.

En toute rigueur l'équation portant sur Φ_{aq} devrait être remplacée par un bilan volumique sur chaque réaction eau-minéral. L'expression de ce bilan dépend du choix effectué sur la prise en compte de l'excédent ou du déficit volumique généré (Corvisier [23]).

Remarque 3.

Les paramètres $\alpha_{\mathcal{J}}$ et $\beta_{\mathcal{J}}$ ont été introduits pour prendre en considération certains points discutés dans l'établissement des lois de dissolution/précipitation.

$1/\beta_{\mathcal{J}}$ fait référence au paramètre de Temkin (Boudart [10]). Dans le cadre d'application de la "TST" ce paramètre doit en toute rigueur intégrer le nombre de liaisons qu'il est nécessaire de briser pour détacher une particule du minéral (Lasaga [66], Lüttge [73], voir également exemple : calcite 2.2.4).

$\alpha_{\mathcal{J}}$ tient compte des aspects morphologiques du mécanisme et du fait que, près de l'équilibre, seuls certains sites statiques (etch pits) ou dynamiques (marches de dissolution) sont réactifs. La diminution de la fréquence des sites réactifs dynamiques alors que le système se rapproche de l'équilibre peut se traduire par un ajustement de l'ordre apparent de la cinétique (*cf.* 2.2.5).

L'indiciage par \mathcal{J} implique que les mécanismes générant une vitesse linéaire loin de l'équilibre, et d'ordre supérieur près de l'équilibre, sont distincts. C'est là une approche différente de celle adoptée dans l'élaboration du modèle stepwave car ce dernier propose un modèle qui décrit le comportement à la fois loin et près de l'équilibre.

En toute rigueur, il conviendrait d'intégrer cet aspect dans le terme $S_{reac}^{(m)}$. Comme c'est effectivement la fréquence des sites réactionnels dynamiques qui vient à diminuer lorsque l'on s'approche de l'équilibre, il serait légitime que ce soit la formulation du paramètre $\alpha_{reac}^{(m)}$ qui en tienne compte. En effet, $\alpha_{reac}^{(m)}$ rend compte du fait que seule une portion de la surface est réactive. Celui-ci posséderait alors sa propre dépendance par rapport à l'écart à l'équilibre.

A supposer que cette dépendance soit factorisable, et puisse être intégrée à un mécanisme particulier (par exemple le mécanisme prépondérant dans le domaine où est atteint l'équilibre), alors l'écriture adoptée dans (2.81) demeure un moyen valable de prendre en compte cet aspect.

Chapitre 3

Transport réactif

Le déplacement d'une phase fluide sous l'influence d'un gradient de pression dans un milieu poreux est régi par un certain nombre d'équations, plus ou moins complexes, dont il existe des formes approchées. L'objet du chapitre suivant est de présenter les équations utiles dans le cadre de la modélisation du transport réactif pour la géochimie, et le domaine de validité des approximations qui sont faites.

Le chapitre débute par un descriptif assez général de la notion de milieu poreux notamment au travers de l'exemple des aquifères. Cette description conduit à effectuer des choix en vue de la modélisation. Puis, sont abordées les équations relatives à l'écoulement, c'est-à-dire portant sur le fluide, et les équations de transport portant sur les espèces ou éléments chimiques. La prise en compte des hétérogénéités, notion d'importance dans ce domaine, n'est qu'esquissée.

Enfin, après un bilan succinct sur le couplage chimie transport, deux cas type du transport et du transport réactif unidimensionnels sont détaillés.

3.1 Le milieu poreux

3.1.1 Généralité sur les aquifères

Un aquifère est une formation géologique contenant de l'eau et permettant, en conditions standards, la circulation de celle-ci en quantité significative.

Les espaces vides de l'aquifère, non occupés par la matière solide contiennent une ou plusieurs phases fluides (eau, huile, gaz...). Seuls les interstices connectés agissent comme vecteur du flux d'eau. Les interstices originels désignent la porosité apparue lors de la formation de l'aquifère. Les interstices secondaires sont apparus plus tard en raison, par exemple, de phénomènes de fissuration ou de la circulation de l'eau.

La plupart des aquifères sont constitués de sable et graviers non-consolidés ou partiellement consolidés dont les éléments peuvent avoir des caractéristiques pétrographiques et minéralogiques variées (argiles, carbonates, roches métamorphiques, plutoniques, volcaniques...). Les propriétés de porosité et perméabilité varient très fortement selon la nature de l'aquifère.

On distingue les aquifères confinés et non-confinés. Les premiers sont localisés entre deux strates imperméables ou de faible perméabilité alors que les seconds s'étendent depuis le sol jus-

qu'à une strate imperméable ou faiblement perméable. Dans le cas des aquifères non-confinés, on distingue deux zones : une zone de saturation dans laquelle les pores de l'aquifère sont intégralement remplis d'eau, et au-dessus de celle-ci, une zone d'aération où la saturation est partielle. Ces deux zones sont séparées par la surface phréatique.

Dans le cas des aquifères confinés, la pression p du fluide mesurée à une hauteur z permet de calculer la charge hydraulique h :

$$h = z + \frac{p}{\rho g} \quad (3.1)$$

où ρ est la densité du fluide et g l'accélération gravitationnelle.

Enfin on définit la capacité de stockage d'un aquifère par la quantité de fluide emmagasinée ou libérée par celui-ci correspondant à l'augmentation ou la diminution d'une unité de la charge hydraulique. Dans le cas d'aquifères non-confinés la surface phréatique est prise comme référence. Néanmoins les capacités de stockage sont très différentes dans les deux cas.

L'étude des aquifères constitue l'un des sujets pour lequel la modélisation du transport en milieu poreux a été développée.

3.1.2 Propriétés du milieu poreux

Les caractéristiques élémentaires majeures définissant un milieu poreux sont les suivantes (Bear [6]) :

- une portion de l'espace occupée par de la matière sous forme multiphasique. La ou les phases solides définissent la matrice solide. Les espaces vides définissent la porosité et sont occupés par une ou plusieurs phases fluides.
- La phase solide est présente sur tout le domaine définissant le milieu poreux, ainsi que dans chaque "volume élémentaire représentatif" (VER *cf.* 3.1.3). Le milieu poreux présente une surface spécifique relativement grande. Celle-ci régit le comportement dynamique du fluide.
- Une portion des pores est connectée et définit l'espace poreux effectif. Celui-ci permet la circulation du fluide. Une partie des pores peut être non connectée. Enfin parmi les pores connectés, certains peuvent être considérés comme non effectifs si, de par leur géométrie, ils ne participent pas (ou très peu) au flux. C'est le cas des impasses.

3.1.3 Echelles de modélisation

Selon les résultats recherchés et le champ d'application visé, la modélisation d'un milieu poreux peut-être réalisée à différentes échelles.

La modélisation à l'échelle du pore (Steeffel, DePaolo and Lichtner [104], Flukiger [36]) vise à rendre compte d'un comportement "microscopique" du milieu poreux. Cette approche consiste à décrire exactement la géométrie et la nature du milieu poreux. Par la résolution des équations de Navier-Stokes (éventuellement simplifiées) sur le domaine poreux, les trajectoires de volumes infinitésimaux appartenant à une phase fluide peuvent être calculées numériquement de manière déterministe. Cette démarche est très prolifique car elle donne accès au champ de vitesse sur tout le domaine, mais également très coûteuse car, non seulement elle requiert la description intégrale de la géométrie du milieu poreux qui peut être très complexe, mais aussi,

la finesse du maillage doit être prévue en conséquence. Ainsi la modélisation à l'échelle du pore se limite à des systèmes dont la taille est de l'ordre du centimètre.

En assimilant le milieu poreux à un réseau composé de nœuds inter-connectés, il est possible de réduire le nombre de paramètres utiles à la description de celui-ci. C'est l'approche utilisée par les modèles de percolation (Sahimi [98]). Ces modèles ont permis la compréhension de nombreux phénomènes relatifs, entre autres, au mouvement du fluide alors que le système s'approche du seuil de percolation. Néanmoins, le nombre de paramètres reste encore important, chaque nœud représentant un pore, et ne rend possible la modélisation que de systèmes dont la taille est de l'ordre du mètre.

Afin de modéliser un milieu poreux à l'échelle de la centaine de mètres ou du kilomètre, il est nécessaire de restreindre encore le nombre de paramètres décrivant celui-ci. Dans cette optique, seuls les paramètres mesurables macroscopiquement rentrent en ligne de compte.

Pour cela, l'approche communément employée (Bear [6], Dullien [31], Sun [109], Lichtner [70]) consiste à définir un volume élémentaire représentatif (VER) V au travers duquel chaque variable u du milieu (porosité, concentration...) est définie par :

$$\langle u \rangle (x) = \frac{\int_V u(x) dx}{\int_V dx} \quad (3.2)$$

Le VER est considéré de taille convenable lorsque les variations de la quantité définie par (3.2) induites par des variations du VER de l'ordre de la taille caractéristique du milieu poreux (typiquement la taille des grains) deviennent négligeables. En clair, il est nécessaire de définir un VER suffisamment grand pour qu'il soit représentatif d'une grandeur moyennée caractéristique du milieu poreux, mais pas trop pour ne pas gommer une tendance globale du fluide. Ainsi défini, le VER peut être vu comme la quantité infinitésimale sur laquelle seront basés les modèles d'écoulement et de transport de la phase fluide au travers du milieu poreux.

Une approche assez similaire, mais plus rigoureuse sur le plan mathématique, consiste à étudier un ensemble de variables u^ε où le paramètre ε représente une grandeur caractéristique du milieu poreux, typiquement la taille des pores ou la taille des grains. En faisant tendre vers 0 le paramètre ε , la limite u obtenue renvoie à la valeur macroscopique de la quantité considérée. La technique dite d'homogénéisation consiste à trouver les relations que doit satisfaire u à partir des relations sur u^ε . Les principales difficultés résident dans la définition des limites (Allaire [3]).

3.1.4 Grandeurs caractéristiques pour la modélisation du milieu poreux

Parmi les principales grandeurs macroscopiques utilisés pour la modélisation des écoulements et du transport en milieu poreux, certaines sont relatives à la nature même du fluide :

- ρ représente la densité du fluide. Pour un fluide incompressible ρ ne dépend pas de la pression.
- c_i (ou m_i) représentent les concentrations de chaque espèce ou élément i et permettent de déduire les activités a_i
- μ représente la viscosité dynamique du fluide ($\nu = \mu/\rho$ est la viscosité cinématique). Dans le cas d'un fluide newtonien, μ relie le tenseur des contraintes visqueuses $\bar{\tau}$ au tenseur des déformations, exprimé en fonction du gradient du champ de vitesse local associé à

une phase fluide ∇v_{loc} , par :

$$\bar{\tau} = \mu (\nabla v_{\text{loc}} + \nabla v_{\text{loc}}^T) \quad (3.3)$$

D'autres grandeurs sont relatives à la matrice rocheuse ou reflètent le comportement du fluide dans la matrice :

- Φ_i représente la fraction volumique associée à la phase i (Φ désigne la porosité)
- S_{spec} est la surface spécifique de la matrice poreuse. Il est également possible de considérer $S_{\text{spec}}^{(i)}$ la surface spécifique de la phase i
- τ , facteur de tortuosité, caractérise le fait que le milieu poreux allonge les distances effectivement parcourues par une particule par rapport aux distances macroscopiques.
- v_{loc} désigne le champ de vitesse local du fluide et v_{macro} le champ de vitesse macroscopique également appelée "vitesse de pore". La vitesse de Darcy q est reliée à v_{macro} par :

$$q = v_{\text{macro}} \Phi \quad (3.4)$$

- k désigne le tenseur de perméabilité.

D'autres grandeurs comme la compressibilité du milieu sont extrêmement importantes en modélisation de géo-reservoir. Dans le cadre de la présente étude cette variable ne rentre pas en ligne de compte.

3.2 Ecoulement

L'écoulement traite du comportement du fluide comme une quantité homogène. Les équations qui y sont rattachées portent sur la vitesse v d'un volume infinitesimal de fluide.

3.2.1 Equation de Stokes

Dans le cas de fluides newtoniens incompressibles, les équations d'écoulement, c'est-à-dire portant sur la vitesse v donnent :

- pour la conservation de la masse :

$$\nabla \cdot v_{\text{loc}} = 0 \quad (3.5)$$

- pour la conservation de la quantité de mouvement (équation de Stokes) :

$$\frac{\partial v_{\text{loc}}}{\partial t} + (v_{\text{loc}} \cdot \nabla) v_{\text{loc}} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \Delta v_{\text{loc}} + f \quad (3.6)$$

où p désigne la pression, et f les forces massiques extérieures.

3.2.2 Equation de Darcy

L'équation de Darcy, établie expérimentalement (Darcy [25]), permet une simplification de l'équation de Stokes. Celle-ci est établie en considérant que les effets d'inertie sont faibles par rapport aux effets visqueux, ce qui est souvent vérifié dans les milieux poreux pour de faibles vitesses.

En régime stationnaire ($\frac{\partial v_{\text{loc}}}{\partial t} = 0$), si l'on néglige le terme d'inertie ($(v_{\text{loc}} \cdot \nabla)v_{\text{loc}} = 0$), en considérant une force massique extérieure égale à l'accélération gravitationnelle ($f = g$), l'équation de Stokes (3.6) devient :

$$\Delta v_{\text{loc}} = \frac{1}{\mu}(\nabla p - \rho g) \quad (3.7)$$

La résolution de cette équation *via* une procédure d'homogénéisation (Allaire [3]) permet le passage de l'échelle locale (v_{loc}) à l'échelle macroscopique (v_{macro}) et donne la loi de Darcy :

$$q = v_{\text{macro}} \cdot \Phi = -\frac{k}{\mu}(\nabla p - \rho g) \quad (3.8)$$

Celle-ci fait intervenir le tenseur de perméabilité k , qui dans le cas sphérique isotrope peut être réduit à sa forme scalaire. Dans la suite, v désignera v_{macro}

Cette équation est établie sous réserve que les effets d'inertie soient négligeables par rapport aux effets visqueux. Le critère discriminant pour l'utilisation de la loi de Darcy est fonction du type d'écoulement. La limite en dessus de laquelle la loi de Darcy n'est plus valable est donc établie en fonction du nombre de Reynolds (Bear [6]) :

$$Re = \frac{\bar{v}\bar{d}}{\nu} \quad (3.9)$$

où \bar{v} est la norme du vecteur vitesse et \bar{d} est une longueur caractéristique du milieu poreux. Dans le cas des milieux granulaires, \bar{d} peut être pris égal au diamètre des grains de surface moyenne.

La limite supérieure d'applicabilité de la loi de Darcy est donnée pour un nombre de Reynolds compris entre 1 et 10. Notons toutefois que l'importance des effets visqueux est liée à l'organisation du milieu poreux, et, en particulier, à la surface spécifique. Cette limite est donc établie sur un intervalle pour des milieux poreux "standard", de type granulaire par exemple.

Au-delà de cette limite, la prise en compte des effets d'inertie s'effectue *via* l'introduction d'un terme en \bar{v}^2 dans l'équation liant v à ∇p . Cette opération conduit à une formulation du type de l'équation d'Ergun [34] ou de l'équation de Forchheimer [37].

Certaines mentions sont faites concernant une limite inférieure (faible perméabilité) de validité de la loi de Darcy (Scheidegger [99]).

3.2.3 Perméabilité

L'information sur la perméabilité, ou toute autre grandeur corrélée comme la conductivité hydraulique ou le facteur de friction, est cruciale pour la modélisation d'un écoulement en milieu poreux.

De nombreuses études ont été conduites afin de caractériser les perméabilités des différents types de formations rocheuses. Ces études révèlent, entre autres, que les échelles de perméabilité varient sur une grande plage de valeurs. Par ailleurs, les études réalisées en laboratoire conduisent fréquemment à des perméabilités inférieures, parfois de plusieurs ordres de grandeurs, à celle mesurées sur terrain. Ces écarts sont généralement attribués aux hétérogénéités à moyenne ou grande échelle difficilement reproductibles en laboratoire. L'anisotropie de la perméabilité,

souvent observée sur le terrain, est également un paramètre délicat à maîtriser dans le cadre d'expériences de laboratoire.

L'une des équations les plus utilisées pour prédire une relation perméabilité-porosité est l'équation de Kozeny-Carman. Celle-ci assimile le milieu poreux à un réseau de capillaires. La vitesse moyenne dans une conduite cylindrique de diamètre $2a$ est donnée par la solution de l'équation de Hagen-Poiseuille :

$$v_{moy} = -\frac{a^2 \nabla p}{8\mu} \quad (3.10)$$

Le diamètre des capillaires peut être exprimé en fonction de leur surface S et de la porosité. En introduisant un paramètre de forme des capillaires c_K et le facteur de tortuosité τ , la combinaison de (3.10) avec l'équation de Darcy (3.8) donne l'équation de Kozeny-Carman :

$$k = \frac{c_K \phi^3}{\tau S_{spec}^2 (1 - \Phi)^2} \quad (3.11)$$

qui inclut l'hypothèse de Carman : $S = S_{spec}(1 - \Phi)$.

L'équation de Kozeny-Carman doit cependant être utilisée avec précaution dans la mesure où de nombreuses hypothèses ne sont pas systématiquement vérifiées pour tout type de milieu poreux.

Un autre exemple de relation perméabilité-porosité est l'équation de Fair-Hatch (Bear [6]). Cette relation semi-empirique s'applique aux milieux granulaires. k est donné par :

$$k = \frac{1}{m} \left[\frac{(1-n)^2}{n^3} \left(\frac{\alpha}{100} \sum_i \frac{P_i}{d_i} \right)^2 \right]^{-1} \quad (3.12)$$

où m est un facteur d'arrangement des grains (expérimentalement $m = 5$), α est un facteur de forme ($\alpha = 6.0$ pour des sphères, $\alpha = 7.7$ pour des grains anguleux), P_i et d_i renvoient à la fraction récupérée entre deux tamis adjacents : P_i le pourcentage que représente la fraction, et d_i la moyenne géométrique des tailles de grains correspondant aux deux tamis.

Dans le cas de grès, Doyen [28] suggère une relation porosité-perméabilité du type :

$$\frac{k}{k_0} = \left(\frac{\Phi}{\Phi_0} \right)^n \quad (3.13)$$

en prenant $n = 3.8$ comme meilleur ajustement des données.

De manière générale, les relations perméabilité-porosité, bien qu'indispensables à la modélisation de l'écoulement, demeurent délicates à prévoir pour des variations importantes de la porosité. De plus, les trois relations énumérées ci-dessus sont ajustées à des milieux poreux dans lesquels apparaît une corrélation entre porosité et perméabilité. Lors d'un processus de dissolution ou de précipitation, la relation qui s'établit entre la variation de porosité et la variation induite de perméabilité peut revêtir une forme particulière, différente de celles-ci.

En particulier la création de chemin préférentiel subséquente à une dissolution peut générer, dans une structure tridimensionnelle, des variations de porosité, et *a fortiori* de perméabilité, à la fois très importantes et très localisées. L'échelle de modélisation intervient dans la prise en compte de ces phénomènes (Steefel, DePaolo, Lichtner [104], Frippiat and Holeyman [38]).

3.3 Transport

Les équations de transport portent sur les éléments ou espèces chimiques présents dans le fluide. Les inconnues sont les c_i (concentration dans le fluide de l'espèce i) relatives à un volume infinitésimal de fluide.

3.3.1 Equation de conservation

Pour tout élément (ou espèce chimique) i la conservation de la masse lors d'un processus d'advection dans un milieu poreux s'écrit comme la conservation de la quantité Φc_i . En prenant en compte les effets de diffusion/dispersion ainsi que les réactions chimiques avec la matrice ou interne à la phase aqueuse l'équation s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Phi c_i) + \nabla \cdot (v \Phi c_i) = \nabla \cdot (\Phi D_i \nabla c_i) + \Phi \mathfrak{R}_i \quad (3.14)$$

où \mathfrak{R}_i est le terme d'apport lié aux réactions chimiques traité dans la partie 2.2. D_i tient compte des effets de dispersion mécanique $D_{\text{disp},i}$ fonction de v et des effets de diffusion $D_{\text{diff},i}$:

$$D_i = D_{\text{diff},i} + D_{\text{disp},i} \quad (3.15)$$

3.3.2 Dispersion

La dispersion mécanique dans un milieu poreux provient des hétérogénéités du champ de vitesse à l'échelle du pore, ainsi que du fait qu'entre deux points le fluide est susceptible d'emprunter différents chemins de différentes longueurs.

Le coefficient de dispersion mécanique D_{disp} peut être décomposé en une partie longitudinale D_L parallèle au vecteur vitesse, et une partie transversale D_T .

L'étude des influences respectives de la dispersion mécanique et de la diffusion s'effectue au travers du nombre de Péclet défini par :

$$Pe = \frac{\bar{v} \bar{d}}{D_{\text{diff}}} \quad (3.16)$$

où \bar{d} , comme dans la définition du nombre du Reynolds (3.9), est une dimension caractéristique du milieu poreux.

Selon Bear [6], cinq zones peuvent être distinguées à nombre de Péclet croissant.

- Zone I : à faible nombre de Péclet les effets de la diffusion sont prédominants. La vitesse influe très peu sur le coefficient $D = D_{\text{diff}} + D_{\text{disp}}$.
- Zone II : dans cette zone, correspondant à un nombre de Péclet approximativement compris entre 0.4 et 5, les effets de diffusion et de dispersion mécanique sont d'ampleurs comparables.
- Zone III : Dans cette zone, sont prépondérants la dispersion mécanique dans le sens longitudinal et la diffusion dans le sens transversal. Les résultats expérimentaux donnent :

$$\frac{D_L}{D_{\text{diff}}} = \alpha (Pe)^m \quad \alpha \approx 0.5 \quad 1 < m < 1.2 \quad (3.17)$$

- Zone IV : la dispersion mécanique est prépondérante dans la mesure où l'on reste dans le domaine de validité de la loi de Darcy. Expérimentalement :

$$\frac{D_L}{D_{\text{diff}}} = \beta Pe \quad \beta \approx 1.8 \quad (3.18)$$

- Zone V : La dispersion mécanique est prépondérante, mais les effets d'inertie et de turbulence ne peuvent plus être négligés.

Dans les travaux de Klotz [60] portant à la fois sur des expériences de terrain et de laboratoire, les coefficients de dispersion mécanique sont exprimés en fonction de v par :

$$\begin{cases} D_L = \alpha_L \bar{v}^m \\ D_T = \alpha_T \bar{v}^m \end{cases} \quad (3.19)$$

La valeur de m est comprise entre 1.07 et 1.1 dans le cas longitudinal et transversal. Par contre, le coefficient α_T obtenu est 6 à 20 fois plus petit que le coefficient α_L .

Le modèle de Saffman [97] est l'une des premières tentatives pour prédire la dispersion d'un milieu poreux homogène. Dans ce modèle, le milieu poreux est vu comme un réseau de capillaires aléatoirement orientés de longueur l et de diamètre $2a$.

Dans chaque capillaire le vecteur vitesse adopte un profil parabolique solution de l'équation de Hagen-Poiseuille. A chaque jonction de capillaire le fluide est uniformément mélangé. Enfin la vitesse est proportionnelle à la projection du gradient de pression sur l'axe du capillaire ce qui donne, une vitesse moyenne dans les capillaires v_{cap} orientée selon cet axe, dont la norme est :

$$\bar{v}_{cap} = 3\bar{v} \cos \theta \quad (3.20)$$

Les expressions du coefficient de dispersion longitudinal et transversal issues de ce modèle sont :

$$D_L = \frac{D_{\text{diff}}}{3} + \frac{3a^2\bar{v}^2}{80D_{\text{diff}}} + \frac{l^2\bar{v}^2}{4} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{M \coth M - 1}{(D_{\text{diff}} + D_{cap})M^2} (3 \cos^2 \theta - 1)^2 \sin \theta d\theta \quad (3.21a)$$

$$D_T = \frac{D_{\text{diff}}}{3} + \frac{a^2\bar{v}^2}{80D_{\text{diff}}} + \frac{9l^2\bar{v}^2}{8} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{M \coth M - 1}{(D_{\text{diff}} + D_{cap})M^2} \cos^2 \theta \sin^3 \theta d\theta \quad (3.21b)$$

où M est donné par :

$$M = \frac{\bar{v}_{cap} \cdot l}{2(D_{\text{diff}} + D_{cap})} \quad (3.22)$$

et D_{cap} est la dispersion de Taylor dans le capillaire calculée analytiquement :

$$D_{cap} = \frac{a^2\bar{v}_{cap}^2}{48D_{\text{diff}}} \quad (3.23)$$

l'équation (3.21a) peut être approchée par les formules suivantes :

$$Pe \ll 1 \quad \frac{D_L}{D_{\text{diff}}} \approx \frac{Pe}{15} \quad (3.24a)$$

$$1 \ll Pe \ll \frac{8l^2}{a^2} \quad \frac{D_L}{D_{\text{diff}}} \approx \frac{Pe}{6} \left[\ln \left(\frac{3}{2} Pe \right) - \frac{17}{12} - \frac{a^2}{8l^2} Pe \right] \quad (3.24b)$$

En prenant $l = \bar{d}$ la taille moyenne des grains et $a = l/5$, l'expression (3.21a) donne des valeurs du coefficient de dispersion longitudinal en bon accord avec les données expérimentales. Cependant, pour ces mêmes valeurs, le coefficient de dispersion transversal ne reflète pas les résultats expérimentaux.

Dans le cas de milieux poreux hétérogènes, la modélisation adopte une approche différente, basée sur les fluctuations du champ de vitesse et de perméabilité. Le coefficient de dispersion alors prédit est, en principe, plus important que pour un milieu homogène (Fripiat and Holeyman [38]).

3.4 Bilan : couplage réaction transport

Les équations permettant de décrire l'hydrodynamique du transport réactif d'un fluide incompressible, newtonien, monophasique dans un milieu poreux fixe ($\frac{d\Phi_i}{dt} = \frac{\partial\Phi_i}{\partial t}$ pour toute phase solide i), sont, dans le cadre d'application de la loi de Darcy :

$$\begin{cases} \nabla \cdot v = 0 \\ v = \frac{k(\Phi)}{\Phi\mu} \nabla p \\ \frac{\partial}{\partial t}(\Phi c_i) + \nabla \cdot (v\Phi c_i) = \nabla \cdot (\Phi D_i(v)\nabla c_i) + \Phi \mathfrak{R}_i \end{cases} \quad (3.25)$$

où la combinaison des deux premières équations donne l'équation de diffusivité simple dans ce cas :

$$\nabla \cdot \left(\frac{k(\Phi)}{\Phi\mu} \nabla p \right) = 0 \quad (3.26)$$

Le terme \mathfrak{R}_i est issu du modèle géochimique incluant le modèle d'interface réactionnelle. Pour i élément, il s'écrit (*cf.* partie 2.2) :

$$\mathfrak{R}_i = \frac{1}{\Phi} \sum_m \alpha_{i,m} S_{reac}^{(m)} \cdot R_m \quad (3.27)$$

où la somme est effectuée sur tous les minéraux m . R_m est fonction des variables chimiques du système ($a_i, m_i \dots$) et $S_{reac}^{(m)}$ est fonction de Φ_m , et en toute rigueur de l'histoire du système.

Le terme $1/\Phi$ est introduit de manière artificielle dans l'expression de \mathfrak{R}_i puisqu'il se simplifie dans l'équation (3.25). Cette opération est effectuée dans le but d'alléger les équations de bilan sur la composition du fluide (*cf.* 3.5.2) dans le cas où, comme nous le considérerons par la suite, Φ est constante. Dans le cas plus général où Φ varie, bien que valable, cette formulation n'a plus de raison d'être.

Dans l'expression (3.25), la géochimie intervient par le biais d'un terme source dans l'opérateur de transport. Il est également possible d'écrire le transport comme terme source d'un opérateur de géochimie, ou encore, de manière symétrique, d'inclure, un terme source dans chacun des opérateurs.

La résolution du système d'équations peut se faire de manière globale, ou séquentielle en résolvant successivement les opérateurs liés au transport et à la géochimie. Suivant la forme adoptée pour écrire les opérateurs, différentes classes de schémas peuvent être générés. Ceux-ci

sont exposés dans les ouvrages spécifiquement dédiés à ces études (Carrayrou [16], Steefel & MacQuarrie [105]).

3.5 Cas types unidimensionnels

Dans cette partie sont abordés deux problèmes classiques. Le premier modélise la propagation d'un élément traceur dans un milieu poreux unidimensionnel. Aucune considération quant aux réactions chimiques n'est nécessaire dans ce cas. Dans la seconde partie est envisagé le cas de la dissolution d'un minéral. Initialement, ce minéral est uniformément réparti. La quantité qu'il représente est suffisamment faible pour que l'ensemble des paramètres hydrodynamiques puissent être considérés comme invariants au cours de la dissolution.

3.5.1 Propagation d'une charge d'élément traceur idéal

Dans le cas de la propagation d'un traceur idéal i , aucun échange chimique n'a lieu entre i et la phase aqueuse ou phase minérale, ce qui permet de faire l'hypothèse $\frac{\partial \Phi}{\partial t} = 0$. Si par ailleurs, le gradient de pression est constant, dans le cadre d'application de la loi de Darcy, v est constant et D_i est constant. L'équation de transport unidimensionnelle dite équation d'advection-diffusion s'écrit :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (3.28)$$

La propagation d'un front de concentration (créneau entrant) consiste à poser les conditions aux limites suivantes :

$$c_i(x, 0) = 0 \quad x > 0 \quad (3.29a)$$

$$c_i(0, t) = c_0 \quad t \geq 0 \quad (3.29b)$$

A partir du moment où l'on considère un terme de dispersion, il n'est pas physiquement possible d'annuler celui-ci au niveau de l'injecteur ($x = 0$). En toute rigueur, pour éviter une création artificielle de masse, la condition limite (3.29b) doit être remplacée par (Schwartz [102]) :

$$v \cdot c_i(0, t) - D_i \frac{\partial c_i}{\partial x}(0, t) = v \cdot c_0 \quad t \geq 0 \quad (3.30)$$

La solution analytique de ce problème est donnée par :

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - vt}{2\sqrt{D_i t}} \right) - \exp \left(\frac{vx}{D_i} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x + vt}{2\sqrt{D_i t}} \right) \right] \quad (3.31)$$

Lorsque le terme $\frac{vx}{D_i}$ est suffisamment grand par rapport à 1 ($\frac{vx}{D_i} > 100$ par exemple), l'approximation suivante est valable :

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x - vt}{2\sqrt{D_i t}} \right) \quad (3.32)$$

La quantité $\frac{\partial c}{\partial x}$ à $t = t_1$ fixé est alors parfaitement symétrique par rapport $x_1 = v \cdot t_1$. Bien entendu, la quantité que l'on mesure, en général, n'est pas $\frac{\partial c}{\partial x}$ à $t = t_1$ fixé, mais plutôt $\frac{\partial c}{\partial t}$ à

$x = x_1$ fixé, qui n'est *a priori* pas symétrique par rapport à $t_1 = x_1/v$. Cependant, pour x_1 suffisamment grand, si les effets de dispersion sont relativement peu importants, on montre que la quantité $\frac{\partial c}{\partial t}(x_1, t)$ est quasi-symétrique par rapport à t_1 (cf. annexe A.4).

Pourtant, cette observation n'est pas systématiquement validée pour des valeurs de v , x_1 et D_i qui justifieraient en principe cette approximation.

En effet les réacteurs non-idéaux font souvent apparaître une traîne lors du suivi d'une concentration en élément traceur. Cette traîne est généralement expliquée en génie des procédés par l'existence de zones où le fluide circule peu (Levenspiel [68], Villiermaux [114]). Du point de vue de la modélisation, ces zones peuvent être vues comme des zones de stagnation du fluide (Fripiat *et al.* [38]). La concentration en élément traceur dans ces zones n'évolue que par le biais d'un coefficient de diffusion. L'importance de ces zones détermine l'ampleur de la traîne observée.

Considérons c_m et c_{im} les concentrations en élément traceur respectivement dans la fraction fluide mobile θ_m et dans la fraction immobile $\theta_{im} = 1 - \theta_m$. Ces considérations permettent de définir une porosité effective $\Phi_{\text{eff}} = \theta_m \Phi$. L'équation de conservation de la quantité $\Phi_{\text{eff}} c_m$ s'écrit de manière classique en ajoutant un terme source pour tenir compte du transfert de matière entre les fractions mobile et immobile.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\Phi_{\text{eff}} c_m) + \nabla \cdot (v_m \Phi_{\text{eff}} c_m) = \nabla \cdot (\Phi_{\text{eff}} D_m \nabla c_m) - \frac{\partial}{\partial t} (\nu \Phi_{\text{eff}} c_{im}) \quad (3.33)$$

où $\nu = \theta_{im}/\theta_m$. v_m et D_m représentent respectivement la vitesse et le coefficient de dispersion du fluide mobile.

Dans le cas 1D, si l'on considère Φ_{eff} constante, ν constant, v_m et D_m constantes, l'équation devient :

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} + v_m \frac{\partial c_m}{\partial x} = D_m \frac{\partial^2 c_m}{\partial x^2} - \nu \frac{\partial c_{im}}{\partial t} \quad (3.34)$$

L'apparition d'une inconnue nécessite l'écriture d'une équation supplémentaire décrivant le transfert de matière entre les zones mobile et immobile. L'une des façons envisagées pour décrire un tel transfert est l'hypothèse d'un transfert linéaire (Coats and Smith [21]) de type :

$$\frac{\partial c_{im}}{\partial t} = \omega (c_m - c_{im}) \quad (3.35)$$

Sous cette hypothèse, le comportement de la quantité c_m peut être décrit en fonction du nombre de Damköhler donné par :

$$Da = \frac{\omega \nu L}{v_m} = \frac{\tau_v}{\tau_\omega} \quad (3.36)$$

où $\tau_v = \frac{L}{\theta_m v_m}$ est le temps caractéristique associé aux effets de convections, et $\tau_\omega = \frac{\theta_{im}}{\omega}$ est le temps caractéristique du transfert.

Lorsque $\tau_v \ll \tau_\omega$, le transfert est lent, le phénomène de transport a lieu dans Φ_{eff} sans grande influence de la fraction immobile.

Quand $\tau_v \gg \tau_\omega$, les concentrations dans les fractions mobile et immobile ont le temps d'atteindre un équilibre local. Le transport peut alors être décrit à l'aide d'un facteur de retard dont l'importance est fonction de θ_{im} .

Les principaux effets de la prise en compte de la zone de fluide immobile dans la propagation d'une charge d'élément traceur sont le facteur retard (ou anticipation selon la référence choisie entre Φ et Φ_{eff}), l'asymétrie du profil de concentration et la présence d'une traîne (Carrera *et al.* [17]).

Notons enfin que plusieurs phénomènes sont décrits par ce modèle. C'est le cas par exemple de l'adsorption où la fraction immobile est la surface adsorbante. L'hystérésis adsorption-désorption nécessite toutefois un traitement particulier de la fonction transfert.

3.5.2 Dissolution 1D - chemin mono-réactionnel

Considérons un milieu poreux 1D composé de deux minéraux. L'un est majoritaire et inerte. L'autre est réactif et de fraction volumique négligeable. Ainsi la porosité Φ du milieu poreux demeure constante.

Initialement, la masse de réactif est uniformément répartie sur le domaine 1D considéré (par exemple $[0, L]$). On note m_0 la masse initiale par unité de longueur et $m = m(x, t)$ la masse de minéral en fonction des variables d'espace et de temps. Par extension m désigne également le minéral réactif.

La composition du fluide est donnée par la variable \underline{c} qui désigne le vecteur des concentrations élémentaires. Les éléments inclus dans \underline{c} sont, outre H et O, les éléments contenus dans le minéral réactif, et divers éléments (sels dissous par exemple).

Initialement le fluide contenu dans le milieu poreux est soit à l'équilibre avec m , soit très peu réactif du fait de sa composition (absence d'activateur par exemple). Le fluide injecté par la borne $x = 0$ est hors équilibre et réactif.

On souhaite observer la progression du processus de dissolution au travers de la concentration d'un élément issu de la dissolution du minéral ($[\text{Ca}]$ pour la calcite) notée c . La dissolution est supposée stœchiométrique.

Enfin, on fait l'hypothèse que seule la dissolution de m intervient dans le changement de la composition du fluide. Aussi, en conformité avec les hypothèses précédemment énumérées, peut-on écrire le terme de transfert \mathfrak{R} en fonction de c et $S_{\text{reac}}^{(m)}$.

En principe, comme cela a été vu (*cf.* équations (2.81)), \mathfrak{R} dépend de $S_{\text{reac}}^{(m)}$ et R_m où

$$R_m = \sum_{\mathfrak{J}} k_{d,\mathfrak{J}} \underbrace{\left(\prod_{i \in \{A_i^p\}} (a_i)^{\nu_{m,i}^{(\text{act},\mathfrak{J})}} \right)}_{= \text{act}_{\mathfrak{J}}(\underline{c})} \cdot (1 - \Omega^{\beta_{\mathfrak{J}}})^{\alpha_{\mathfrak{J}}} \quad (3.37)$$

Ecrire \mathfrak{R} en fonction de c impose d'écrire le terme d'activation en fonction de la seule variable c . Typiquement H^+ est généralement considéré comme le principal activateur. Il est alors nécessaire d'écrire le pH comme une fonction de c . De même, Ω dépend de \underline{c} . Il est donc nécessaire d'écrire la fonction $\Omega(c)$.

Ces fonctions sont déterminées de manière empirique. Pour les cas étudiés, la fonction $\Omega(c) = c^{\omega}$, où ω est déterminé empiriquement, fournit une bonne approximation du paramètre Ω .

$S_{reac}^{(m)}$ peut être défini à partir de la quantité de minéral m par :

$$S_{reac}^{(m)} = \alpha_{reac} S_0 \left(\frac{m}{m_0} \right)^{s_t} \quad (3.38)$$

avec $s_t = 2/3$ dans le cas du modèle des sphères flottantes en nombre constant.

Ainsi, il est possible d'étudier les variations du système géochimique en fonction des variables c et m dans l'hypothèse où ce système se déplace le long d'un chemin réactionnel déterminé en fonction de la composition du fluide injecté.

Ces variations sont induites par la fonction de transfert $\mathfrak{R}(c, m)$. Différentes formes de la fonction $\mathfrak{R}(c, m)$ seront étudiées dans la partie 7.

En négligeant les effets de dispersion, le système d'équations que vérifie c et m pour $x \in [0, L]$ et $t \in [0, T]$ s'écrit :

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} = \mathfrak{R}(c, m) \\ \frac{\partial m}{\partial t} = -\alpha \mathfrak{R}(c, m) \end{cases} \quad (3.39)$$

Dans le cas de grandeurs non adimensionnées α est donné par :

$$\alpha = \frac{M_m \Phi}{\alpha_{i,m}} \quad (3.40)$$

où M_m est la masse molaire du minéral.

Si \bar{c} et \bar{m} représentent les quantités c et m adimensionnées respectivement par c_{eq} et m_0 , le système demeure inchangé en remplaçant \mathfrak{R} et α respectivement par :

$$\hat{\mathfrak{R}}(\bar{c}, \bar{m}) = \frac{1}{c_{eq}} \mathfrak{R}(c_{eq} \bar{c}, m_0 \bar{m}) \quad (3.41)$$

$$\hat{\alpha} = \frac{c_{eq}}{m_0} \alpha \quad (3.42)$$

$\hat{\alpha}$ représente alors un rapport des quantités en présence dans la phase fluide et dans la phase solide.

Profil initial

Si l'on s'intéresse à la concentration de la première particule de fluide que l'on suit dans son déplacement, en tout point, la masse de minéral rencontrée est égale à m_0 . En conservant la notation c pour $c(vt, t)$, $t \in [0, L/v]$ la première équation du système (3.39) s'écrit en dérivée particulaire :

$$\frac{dc}{dt} = \mathfrak{R}(c, m_0) \quad (3.43)$$

En intégrant cette équation par rapport à t on obtient la concentration dans la première particule de fluide injectée dans le système en fonction de t et donc en fonction x . Dans la suite, on appelle cette fonction "le profil initial".

Etat stationnaire en repère mobile

Si l'on ré-écrit le système (3.39) dans un repère mobile animé d'une vitesse v_F on obtient :

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} + (v - v_F) \frac{\partial c}{\partial x} = \mathfrak{R}(c, m) \\ \frac{\partial m}{\partial t} - v_F \frac{\partial m}{\partial x} = -\alpha \mathfrak{R}(c, m) \end{cases} \quad (3.44)$$

Sous l'hypothèse qu'un régime stationnaire est obtenu dans ce repère mobile, alors $\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial m}{\partial t} = 0$ donc :

$$\frac{\partial m}{\partial x} = \alpha \frac{v - v_F}{v_F} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.45)$$

Soit t_1 défini par $m(0, t) = 0 \quad \forall t > t_1$ (et $c(0, t) = 0$). Alors, l'équation (3.45) implique :

$$m(x, t) = \alpha \frac{v - v_F}{v_F} c(x, t) \quad \forall x \quad \forall t > t_1 \quad (3.46)$$

En notant $c_{out}(t) = c(L, t)$ et $m_{out}(t) = m(L, t)$, la vitesse du repère contenant l'état stationnaire est donnée par :

$$v_F = \frac{\alpha v}{\alpha + \frac{m_{out}(t)}{c_{out}(t)}} \quad (3.47)$$

L'expression (3.46) devient

$$\frac{m(x, t)}{m_{out}(t)} = \frac{c(x, t)}{c_{out}(t)} \quad (3.48)$$

Dans le cas où $c_{out}(t)$ et $m_{out}(t)$ sont stationnaires et sont choisies comme valeurs d'adimensionnement alors

$$v_F = \frac{\alpha v}{\alpha + 1} \quad (3.49)$$

Pour $\alpha = 1$, fluide et minéral atteignent respectivement c_{eq} et 0 à la même vitesse, donc $v_F = v/2$.

Dans le cas plus réaliste où $\hat{\alpha}$ est petit, la variation, en dérivée particulière, de la quantité \bar{c} est plus importante que celle de \bar{m} . Dans ce cas $v_F \approx \alpha v$.

Les formes possibles de la fonction $\mathfrak{R}(c, m)$ ne résultant pas nécessairement d'un régime limité par la réaction de surface, ainsi qu'une définition plus précise de v_F , seront exposées dans la partie 7.

Chapitre 4

Dispositif expérimental

La modélisation couplée géochimie-transport est un outil indispensable pour prédire les variations de porosité et de compositions minérale et aqueuse lors d'un processus incluant le déplacement de la phase fluide. Cette modélisation requiert, comme nous l'avons vu, un certain nombre de paramètres hydrodynamiques (perméabilité k , coefficient de dispersion $D_i \dots$) et géochimiques (constantes thermodynamiques K_i , constantes cinétiques k_i , surface réactive $S_{\text{reac}}^{(m)}$). Ces paramètres doivent être informés par leur valeur initiale, ainsi que par une loi décrivant leur évolution au cours du processus.

Le domaine de validité des lois employées, la fiabilité et la généralité des paramètres, sont les caractéristiques qui permettent de juger de la pertinence des choix de modélisation.

Concernant les aspects hydrodynamiques, les lois décrivant la mobilité de la phase fluide semblent bien maîtrisées, même si des interrogations demeurent, notamment sur l'évolution de la perméabilité, les coefficients de dispersion ou encore la prise en compte des hétérogénéités du milieu.

Sur les aspects géochimiques, si les constantes thermodynamiques sont en général connues avec une précision suffisante, les constantes cinétiques, établies loin de l'équilibre, sont encore, pour une partie, débattues aujourd'hui. Des incertitudes plus grandes existent sur la manière dont les vitesses dépendent de l'écart à l'équilibre, ainsi que sur la notion de surface réactive.

Or les expériences de transport réactif de type flow-through ou plug-flow 0D (*cf.* 2.2.2), présentent un design qui ne permet pas de remettre en cause les modèles utilisés, qu'il s'agisse de la dépendance de la vitesse de réaction par rapport à l'écart à l'équilibre ou de l'évolution de la surface réactive. En effet, les tentatives pour confronter ces expériences à la modélisation du phénomène (Johnson [55], Strömberg and Banwart [107], [106], Kaszuba [56], [57], Hoch [51], Bateman [5], Noiriél [83]) se réduisent finalement à un ajustement de paramètres et ne sont pas suffisamment discriminantes pour remettre en cause les modèles.

Le dispositif présenté ici a été conçu dans l'optique de pouvoir remettre en cause les modèles utilisés dans la simulation de phénomènes géochimiques couplés avec le transport. Pour cela son design, plug-flow 1D, a été pensé pour cadrer avec les hypothèses faites par le simulateur dans un cas 1D, et, à la fois, pour fournir une information en temps et en espace qui puisse, à partir des profils observés, valider ou invalider les modèles utilisés.

Ce design vise également à permettre d'étudier la dissolution une fois atteint un régime

stationnaire. De la sorte, il s'affranchit au maximum des incertitudes sur l'état initial liées à la préparation des solides.

4.1 Objectifs - Cahier des charges

L'objectif principal dans la conception du dispositif expérimental présenté ici est son aptitude à restituer les résultats fournis par un simulateur couplé géochimie-transport pour des échelles observables en laboratoire dans le cas unidimensionnel. Un soin particulier est accordé pour que les hypothèses intrinsèques du simulateur soient vérifiées dans l'expérience. Enfin, étant donné le cadre de l'étude, le dispositif doit pouvoir véhiculer des quantités importantes de CO_2 dissous.

Les points suivants constituent le cahier des charges associé à l'élaboration du percolateur CO_2 .

Aspects hydrodynamiques. Les paramètres hydrodynamiques ne constituant pas l'objectif de l'étude, ceux-ci doivent être connus pour leur valeur initiale, et leur variation doit être minimisée en cours d'expérience. Leur influence sur les phénomènes physico-chimiques visés par l'expérience doit, dans la mesure du possible, être minimisée.

Etude géochimique. L'expérience doit permettre l'utilisation des outils de caractérisation géochimique pour les liquides (ICP, chromatographie ionique) échantillonnés en cours d'expérience et les solides (MEB, BET, porosimétrie, granulométrie...) récupérés en fin d'expérience. Le dispositif doit aussi présenter la possibilité de contrôler certains paramètres physico-chimiques (température, pressions, pH) lors du déroulement de l'expérience.

Validité des hypothèses du simulateur. Le réacteur doit valider les hypothèses du simulateur. En particulier, le milieu poreux doit être homogène dans un volume élémentaire constituant une maille de calcul pour le simulateur. Le volume de cette maille est variable en fonction du pas de discrétisation. Néanmoins, le cas étant 1D, la base de ce volume (prismatique) est égale à la section transversale du réacteur. Le volume pour lequel l'homogénéité doit être satisfaite est choisi égal à la section multipliée par une longueur du même ordre de grandeur que la section.

Validation des résultats de simulateur 1D. Pour valider les résultats du simulateur, le réacteur doit offrir la possibilité d'un échantillonnage en plusieurs abscisses. Par ailleurs, l'approximation 1D doit être justifiée. Sur le plan hydrodynamique, la vitesse de Darcy doit être égale en tout point du réacteur et dirigée parallèlement à l'axe de celui-ci. Toute fluctuation doit être minimisée, de sorte à minimiser toute zone macroscopique de stagnation, de re-circulation ou encore toute amplification de la dispersion due à un champ de vitesse hétérogène. Sur le plan géochimique, les processus doivent être d'égale ampleur pour des points de même abscisse et progresser à vitesse constante dans la mesure où la vitesse du fluide reste constante.

Cas de l'étude. Le réacteur doit permettre la circulation d'un fluide équilibré avec une pression de CO_2 donnée. La circulation du fluide doit alors être effectuée en légère surpression par rapport à celle-ci afin d'éviter l'apparition d'une phase gazeuse compliquant le transport et sa modélisation. En outre, toute phase gazeuse même autre que CO_2 est indésirable. La température est fixée pour chaque expérience. Le dispositif doit pouvoir opérer à une température donnée.

Gaz	CO ₂	
	N ₂	
Liquides	Eau ultra pure (H ₂ O)	conductivité 18.2 MΩ
	HNO ₃	concentré à 69%
	HCl	concentré à 37 %
Solides (sels)	KCl	pur à 99.5%
	NaCl	pur à 99.5%
Solides (minéraux)	Quartz de Fontainebleau	
	Calcite du Case de Pene (CdP)	composition <i>cf.</i> Annexe B.1
	Calcite de Lavoux	composition <i>cf.</i> Annexe B.1
	Dolomite	composition <i>cf.</i> Annexe B.1
	Diopside	composition <i>cf.</i> Annexe B.1

TABLE 4.1 – Produits élémentaires.

Enfin les précautions nécessaires doivent être prises pour que les réactions étudiées aient bien lieu dans le réacteur. En effet, les conduites d'injection, d'exutoire et d'échantillonnage du fluide ne doivent pas constituer des sites de précipitation ou de déplacement de la phase minérale.

4.2 Produits utilisés

Le tableau (4.1) résume les matériaux élémentaires à partir desquels ont été réalisés les solutions et assemblages minéraux utilisés pour les expériences.

A partir des produits élémentaires ont été élaborés les solutions et assemblages minéraux utilisés dans les expériences.

4.2.1 Solutions d'injection

Les solutions d'injection désignent les solutions injectées dans le réacteur pendant le déroulement des expériences. Elles sont élaborées à partir d'eau ultra-pure, d'un ou plusieurs éléments traceurs issus de sels (KCl et/ou NaCl), et d'un acide qui constitue le réactif liquide. Selon les cas, l'acide est soit du CO₂ dissous, soit un acide fort dilué (HNO₃ ou HCl).

Les concentrations en élément traceur K ou Na sont comprises entre $5 \cdot 10^{-2}$ et 10^{-3} mol/kg(H₂O).

Dans le cas d'une acidification par CO₂ dissous, la pression de CO₂ imposée est selon la température de 5 bar ou 8 bar conférant à la solution un $pH \approx 3.5$ (*cf.* Annexe B.2). Dans le cas d'une acidification par acide fort les pH d'injection sont compris entre 1.5 et 3.

L'eau pure constitue également une solution d'injection pour le début et la fin des expériences.

4.2.2 Solutions auxiliaires

Les solutions auxiliaires sont utilisées pour le rinçage des conduites d'échantillonnage en cours d'expérience, et la dilution des échantillons prélevés. Elles sont élaborées à partir d'eau ultra pure, et, dans le cas où une précipitation est à craindre en raison de la dépressurisation lors des prélèvements, d'un acide fort dilué (HNO_3).

La concentration en acide fort est comprise entre 10^{-1} et $2.5 \cdot 10^{-2}$ mol/kg(H_2O).

Des tests peu satisfaisants ont été effectués dans les premières expériences pour inclure un autre élément traceur dans les solutions auxiliaires (Zn, Cu).

Lorsque aucune précipitation n'est à craindre (typiquement pour les expériences réalisées avec un fluide d'injection acidifié autrement que par CO_2 dissous), l'eau ultra pure seule est utilisée comme solution auxiliaire.

Enfin, une solution auxiliaire élaborée à partir d'eau ultra pure et de KCl ($[\text{K}] = 10^{-2}$ mol/kg(H_2O)) est utilisée pour le rinçage de la cellule de mesure du pH.

4.2.3 Assemblages minéraux

Le milieu poreux siège des réactions est composé d'un assemblage de grains calibrés comprenant du quartz de Fontainebleau et un réactif solide.

Matrice inerte

Les grains de quartz sont considérés inertes vis-à-vis des solutions injectées pour les gammes de pression-température pratiquées.

Ils représentent plus de 90% de la fraction massique du milieu poreux (entre 92% et 98.5%). Ainsi les propriétés hydrodynamiques du milieu poreux sont principalement déterminées par cette fraction, et donc fixes sur la durée de l'expérience si la fraction est effectivement inerte.

Cette matrice inerte offre aussi l'intérêt de permettre un contrôle sur les masses relatives de minéral réactif et de solutions aqueuses mis en contact par unité de longueur dans le dispositif. En "diluant" le minéral réactif dans la matrice inerte, on peut ainsi étaler les profils de dissolution attendus, la quantité de liquide restant fixe à ε près.

La classe granulométrique utilisée pour le quartz, obtenue par tamisage, est comprise entre $160\mu\text{m}$ et $250\mu\text{m}$ ce qui lui confère une bonne uniformité (coefficient d'uniformité d_{60}/d_{10} inférieur à 2, où d_p est le diamètre supérieur du premier p -quantile en masse).

Réactif

Le réactif solide est, selon les expériences, de la calcite (CdP ou Lavoux), de la dolomite ou du diopside.

Les classes granulométriques utilisées pour les réactifs sont, soit comprises entre $125\mu\text{m}$ - $250\mu\text{m}$ afin de préserver l'homogénéité du milieu poreux, soit comprises entre $63\mu\text{m}$ - $125\mu\text{m}$ dans le but de récupérer spécifiquement cette fraction par tamisage et conduire des analyses sur celle-ci.

Le réactif solide représente 1.5% à 8% de la fraction massique, de sorte qu'il affecte peu le coefficient d'uniformité du milieu poreux. La proportion standard est de 4%.

Les réactions entre phase aqueuse et phase minérale ont une influence mineure sur les propriétés hydrodynamiques du milieu poreux, en raison des proportions considérées. Ceci est d'autant vrai que les segments contenant un assemblage minéral à forte proportion de réactif sont localisés à l'aval du réacteur, c'est-à-dire dans des zones où le degré d'avancement de la réaction (de dissolution) reste faible jusqu'en fin d'expérience.

Porosité

La porosité est évaluée, en connaissant les masses m_m et les masses volumique ρ_m de chaque minéral, par la formule :

$$\Phi^{(th)} = 1 - \frac{\sum_m m_m / \rho_m}{V_{ref}} \quad (4.1)$$

où V_{ref} est pris égal au volume effectif du réacteur ou d'une portion unitaire du réacteur (tube *cf.* 4.3.2).

Les mesures ont été effectuées sur un tube segment de réacteur (*cf.* 4.3.2) de section $B = 1.1122 \text{ cm}^2$ et de hauteur $h = 50 \text{ cm}$, en utilisant un remplissage exclusivement par grains de quartz.

Une masse de 86.8 g de quartz permet de remplir le tube en laissant 1 cm en tête de celui-ci (par commodité de remplissage) $\pm 0.5 \text{ cm}$ (selon la manière dont le sable a été vibré pour être tassé). En prenant $\rho_{quartz} = 2.65$ on obtient :

$$\Phi = 0.399 \pm 0.006 \quad (4.2)$$

Sauf changement notable de la masse volumique du minéral réactif (cas du diopside) la masse totale de minéral est prise égale à 86.8 g pour le remplissage d'un tube. Ceci peut engendrer de légères variations sur la hauteur réelle de la colonne de sable selon qu'une quantité plus ou moins importante de minéral réactif est insérée. Lorsque une fraction granulométrique différente de celle du quartz est utilisée, ces variations peuvent être également accrues et accompagnées de variations de la porosité.

Le volume laissé en tête de tube est comblé pour les expériences par une ou plusieurs pièces inertes permettant de limiter les volumes où le fluide n'est pas en contact avec le réactif.

Φ sera considérée égale à 0.4 avec une incertitude de ± 0.02 fixée arbitrairement.

4.3 Montage expérimental

4.3.1 Aperçu d'ensemble

La photo (4.1) et le schéma (4.2) donnent un aperçu d'ensemble du dispositif expérimental dans le cas d'injection d'un fluide équilibré avec une pression donnée de CO₂. Ils font apparaître :

- le réacteur type lit fixe constitué des tubes verticaux en nombre variable disposés en série.
- le circuit d'injection comprenant le circuit CO₂ d'équilibrage du fluide d'injection (bleu) et le circuit standard liquide (noir).
- le circuit de prélèvement comprenant le circuit auxiliaire (rouge) le bloc multi-vannes (A,...,G), la sortie commune (pointillés rouge et noir) et le piston d'échantillonnage.
- les éléments de régulation de pression (R) température (enceinte chauffante), ainsi que les instruments de mesure *in situ*, pression (P) et pH.

Ces éléments sont détaillés dans les sections qui suivent.

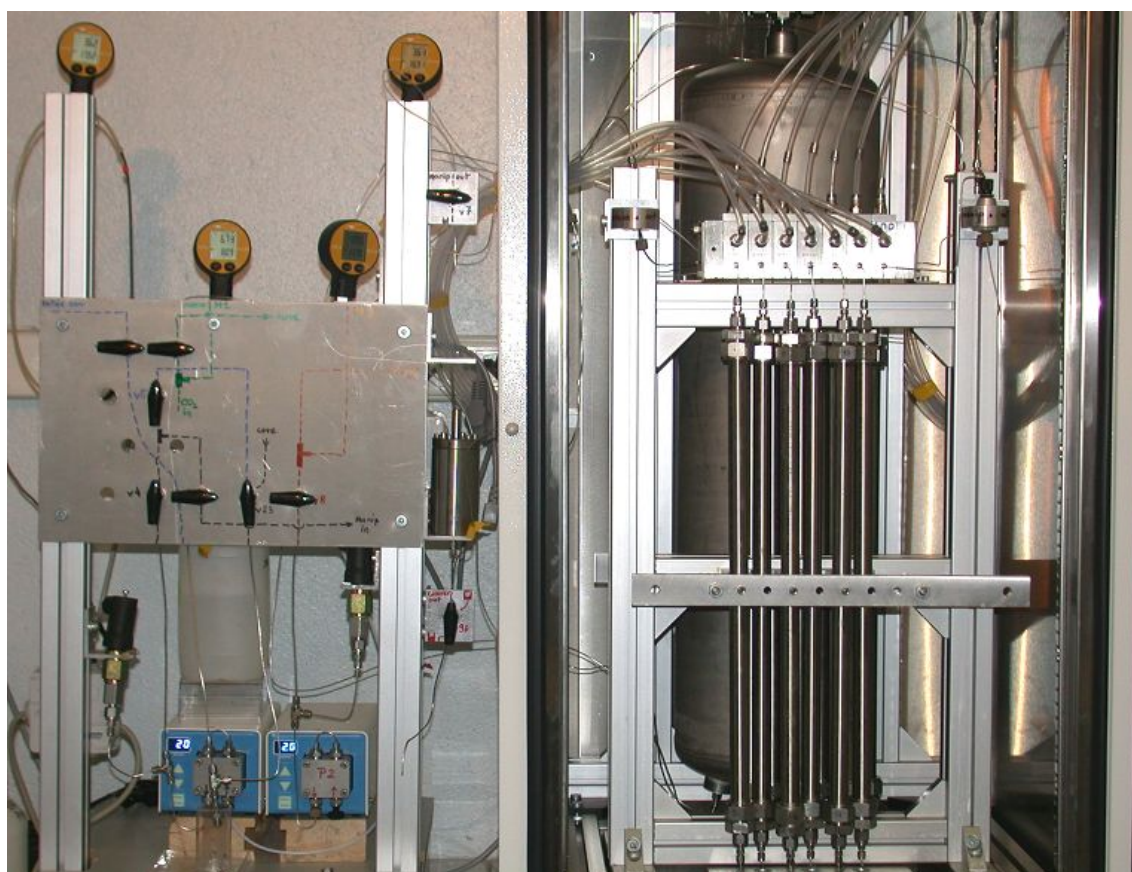


FIGURE 4.1 – percolateur CO₂.

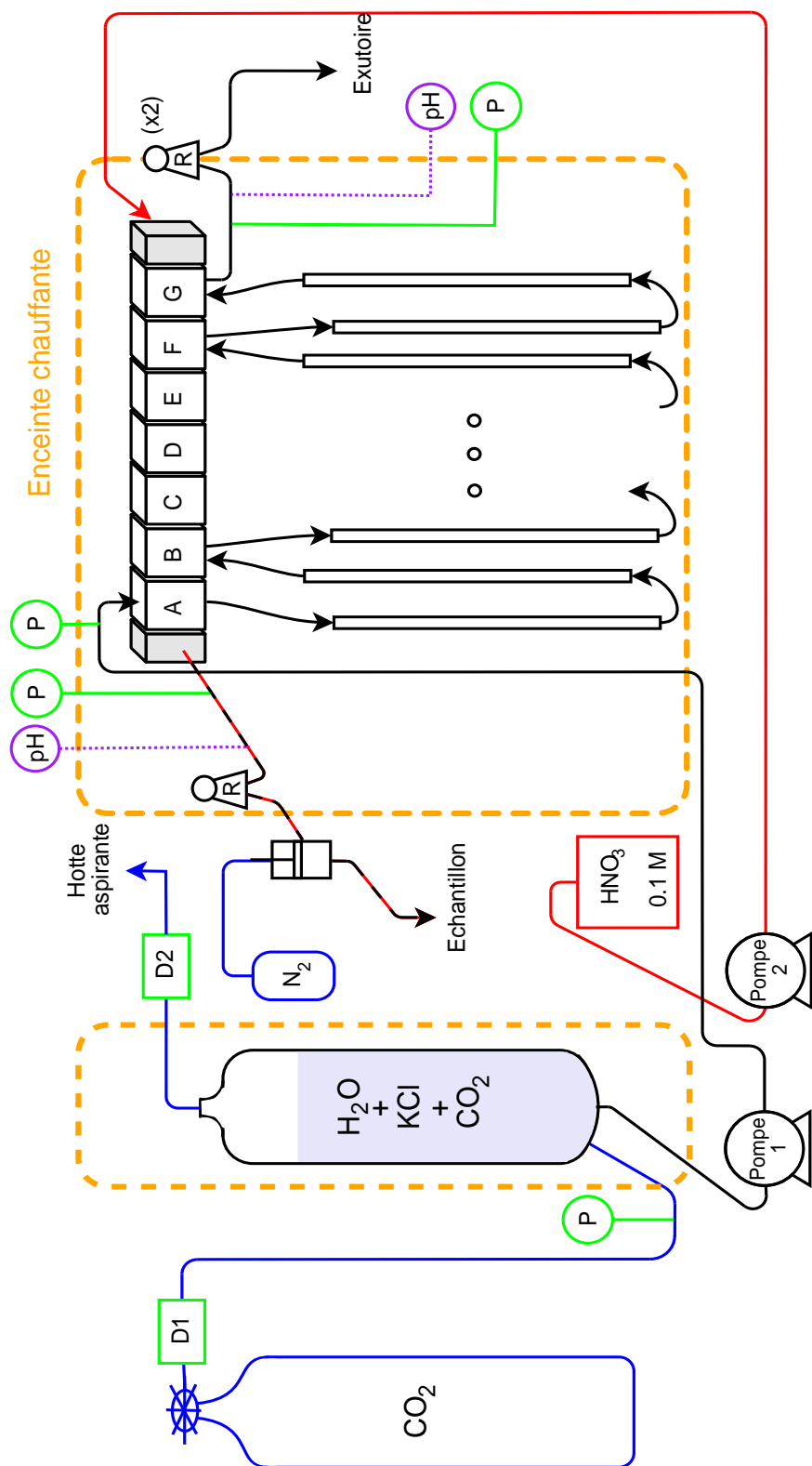


FIGURE 4.2 – Schéma de fonctionnement du pércolateur CO₂.

4.3.2 Réacteur

Le réacteur est de type lit fixe. Il est segmenté en tronçons de 50 cm de long. Douze segments sont disponibles, conférant au réacteur une longueur maximale de 6 m.

Les segments sont constitués de tubes en acier inox 316L. Une gaine est ajustée à l'intérieur de chaque tube afin de les préserver des rayures et de la corrosion et permettre de démouler des échantillons éventuellement consolidés par précipitation. Les gaines ont, dans un premier temps, été conçues en PVDF, puis remplacées par des gaines en titane afin d'éviter les fuites de CO₂. Les gaines PVDF et titane confèrent aux segments du réacteur des diamètres intérieurs de 11.9 mm et 14 mm, respectivement.

De part et d'autre des segments sont disposés des filtres maintenus par un dispositif porte-filtre en PTFE. Plusieurs types de filtres ont été utilisés : membranes 7 μm , membranes PTFE 10 μm et filtres tamis métalliques. Les dispositifs porte-filtres assurent l'étanchéité entre l'intérieur et l'extérieur des gaines tout en excluant la possibilité de circulation du fluide dans l'espace entre gaine et tube acier.

Le raccordement des segments se fait par capillaires 1/16 in et éventuellement *via* l'une des sept connexions au circuit commun du bloc multi-vannes.

Les tubes sont disposés à la verticale afin de minimiser les mouvements du sable et, dans le cas où le réactif serait complètement dissous, de permettre au sable de se tasser. Cette disposition permet de s'affranchir de possibles effets de chenalisation type wormholing. La série de tubes forme un ensemble relativement compact (*cf.* photo 4.1).

4.3.3 Circuit d'injection - équilibrage de $p(\text{CO}_2)$

L'injection du fluide est réalisée *via* une pompe HPLC. Le circuit standard du fluide passe au travers de chacun des tubes jusqu'à l'exutoire.

Dans le cas d'injection d'une solution en équilibre avec une pression de CO₂ donnée, celle-ci est stockée dans une cuve d'où elle est soutirée pour l'injection dans le réacteur. La pression de CO₂ est maintenue dans le ciel de la cuve lors du soutirage *via* un flux de gaz pur régulé par un déverseur amont et un déverseur aval. La solution aqueuse soutirée n'est remplacée que par du gaz dans la cuve.

Cette configuration possède l'avantage de produire dès le début de l'expérience la totalité du fluide utilisé pour l'injection. Dans les dispositifs où le fluide d'injection est produit en cours d'expérience par équilibrage avec CO₂ dans un récipient à l'amont du réacteur, il est courant d'obtenir une stratification du CO₂ dissous, et donc un fluide injecté non homogène et de composition incertaine. Cette mesure, associée à la convection du CO₂ avant expérience (*cf.* 4.4.2), a pour objectif de réduire ce risque.

4.3.4 Circuit de prélèvement

Un bloc multi-vannes à commande pneumatique permet l'échantillonnage du fluide ayant circulé à travers un certain nombre de segments. Le nombre de segments traversés est fixé par la position des raccordements aux entrées-sorties du bloc multi-vannes. Il correspond à une abscisse fictive du réacteur plug-flow et confère la possibilité d'un échantillonnage du fluide

1D. Le dispositif offre sept positions de raccordement (vannes A à G).

Lorsqu'aucune vanne n'est activée, le circuit commun est isolé du réacteur et peut être utilisé pour véhiculer un fluide d'éluion injecté par la pompe 2. Cette configuration permet de nettoyer le circuit entre deux prélèvements, mais également de pré-charger le piston où est prélevé le fluide avant que celui-ci ne soit dépressurisé. Ainsi, pour les expériences impliquant la dissolution de carbonate, le pré-chargement du piston par de l'acide permet d'éviter tout risque de précipitation des échantillons.

Lors d'un prélèvement, le fluide à l'amont de la vanne ouverte continue de circuler. En revanche, le fluide à l'aval dans le réacteur est immobilisé pendant la durée du prélèvement. La durée de cette immobilisation (14 min pour le dernier tronçon sur une série entière de prélèvements à débit 2.5 ml/min) doit être mise en parallèle avec les durées caractéristiques de l'expérience que sont la durée totale (5-7 jours) et le temps de résidence (typiquement 100 min, variable selon la configuration du réacteur) pour juger de la perturbation générée .

4.3.5 Paramètres physiques - mesures *in situ*

La température est régulée par une enceinte chauffante. Y sont inclus le réacteur et la cuve contenant le fluide d'injection. Le fluide issu de la cuve est refroidi lors de son passage dans la pompe d'injection ce qui permet d'éviter la formation de bulles susceptibles de désamorcer la pompe.

La pression à l'intérieur du réacteur est maintenue à l'aide de régulateurs de contre-pression (R) disposés à l'aval sur le circuit standard et sur le circuit commun. Le dispositif fonctionne donc à débit imposé à l'entrée (pompe) et pression imposée en sortie.

La dépressurisation du fluide est une étape délicate. En effet, en cas de dégazage de CO₂, le pH monte brutalement et le changement de spéciation occasionné peut amener le fluide à un état de sur-saturation, notamment dans le cas d'expériences sur la dissolution des carbonates. C'est pourquoi deux régulateurs de contre-pression ont été montés en série à l'aval sur le circuit standard à l'intérieur et à l'extérieur de l'enceinte chauffante, afin que le second, dans lequel est effectivement réalisée la dépressurisation, puisse être changé en cas de bouchage de l'exutoire en cours d'expérience, et ce sans dépressuriser le réacteur.

Quatre manomètres permettent de contrôler les pressions dans la cuve, à l'amont et à l'aval du circuit standard, et dans le circuit commun.

Enfin une cellule de mesure de pH peut être disposée au niveau de l'exutoire pour contrôler le pH de sortie, ou dans le circuit commun pour effectuer des mesures de pH aux abscisses pointées par les vannes.

4.4 Protocoles

4.4.1 Préparation des solides

Les fractions granulométriques sont obtenues par concassage, broyage rapide à l'agate puis tamisage et lavage.

Préalablement aux expériences, le quartz de Fontainebleau est nettoyé à l'aide d'une solution

d'acide nitrique de $pH=1$. Cette opération a pour but de rendre cette fraction la plus inerte possible lors de l'expérience.

Les réactifs subissent une abrasion douce en milieu aqueux, afin d'éliminer autant que possible les arrêtes vives générées par le concassage. Ceci est effectué dans le but de contrôler au mieux la surface réactive, d'augmenter la sphéricité des grains et de limiter une fragmentation non désirée lors du chargement. Cette abrasion est surtout efficace pour les carbonates.

Ensuite, les grains sont reclassés et nettoyés aux ultrasons.

4.4.2 Amorce et fin d'expérience

L'équilibrage initial de la solution aqueuse avec le CO_2 se fait par circulation de CO_2 à froid dans la cuve, puis, lors de la mise en température, le gaz en excès est exsolvé, assurant ainsi une saturation uniforme.

Préalablement à l'injection du fluide réactif, le réacteur est mis en eau par injection d'eau ultra pure. La pression à l'aval est augmentée progressivement jusqu'à la pression de fonctionnement afin d'évacuer le gaz du réacteur. L'activation des vannes du bloc multi-vannes permet également l'évacuation du gaz accumulé en position haute entre les segments du réacteur.

Idéalement, il conviendrait d'effectuer le vide dans le réacteur avant l'injection du fluide pour s'assurer de l'absence de gaz résiduel. Malheureusement, cette opération ne peut être réalisée de fait de la longueur du réacteur, des nombreux raccords $1/16^e$, et du fait que l'étanchéité du réacteur a été conçue pour résister à une sur-pression, et n'offre pas de réelle garantie en cas de dépression.

En fin d'expérience, le système repasse en mode injection d'eau ultra pure afin de nettoyer le dispositif et les solides des sels présents dans le fluide de réaction.

4.4.3 Prélèvements

Deux types d'échantillonnage peuvent être réalisés : l'échantillonnage en temps ou en espace.

L'échantillonnage classique en temps est effectué à l'exutoire. Il est principalement pratiqué pour l'amorce et la fin d'expérience afin d'évaluer le temps de résidence et la dispersion du dispositif par analyse des concentrations en éléments traceurs. Ce mode d'échantillonnage est également pratiqué sur les expériences courtes (un seul segment) à vocation de dimensionnement.

L'échantillonnage 1D est réalisé par l'intermédiaire du bloc multi-vannes à commande pneumatique. L'échantillonnage à chaque vanne nécessite plusieurs étapes (illustrées schématiquement dans l'annexe B.5) :

1. pré-chargement du piston par la solution auxiliaire,
2. ouverture de la vanne qui provoque l'injection du fluide d'expérience dans le piston,
3. fermeture de la vanne puis balayage du circuit commun par la solution auxiliaire,
4. déchargement du fluide contenu dans le piston
5. nettoyage du circuit commun par le fluide auxiliaire en une ou plusieurs fois (généralement deux) éventuellement rajouté à l'échantillon pour atteindre la dilution souhaitée.

L'échantillonnage est effectué successivement pour chaque vanne dans le sens des abscisses décroissantes afin de ne pas perturber le flux dans les portions où le fluide n'a pas encore été échantillonné. Une série de prélèvements (échantillonnage de toutes les vannes) dure de l'ordre de 1 h à 2 h selon la durée d'ouverture de la vanne (fonction elle-même de la vitesse du fluide et de la quantité prélevée souhaitée).

Ce mode d'échantillonnage ne représente pas, au sens strict, une photographie de la chimie du fluide au temps t . Cette approximation, néanmoins, est raisonnable si la durée de prélèvement de la série est peu importante en comparaison de la durée de l'expérience, ou plus exactement de la vitesse d'avancement du phénomène (géochimique) que l'on souhaite observer.

4.4.4 Analyses

Liquides

Deux méthodes d'analyse des échantillons liquides ont été utilisées : l'ICP-AES et la chromatographie ionique.

La méthode d'analyse ICP-AES présente les avantages et inconvénients suivants :

- possibilité d'analyse d'un grand nombre d'échantillons en un temps relativement court,
- accès aux concentrations d'un nombre important d'éléments avec une assez bonne précision jusqu'à des basses concentrations (~ 10 ppb, variable selon les éléments et les raies d'émission),
- dérive au cours d'une même séance d'analyse, en principe rectifiable par analyse périodique d'un échantillon de contrôle tous les cinq ou dix échantillons,
- limitation aux cations.

La chromatographie ionique présente les avantages et inconvénients suivants :

- précision et fiabilité des analyses sur de larges gammes de concentrations,
- méthode relativement lente et nécessitant la re-configuration de l'instrument pour l'analyse de différents constituants (anions, cations, silice...).

Pour ces raisons, la majorité des échantillons ont été analysés en ICP-AES pour les éléments K, Na, Ca, Mg, Mn, Sr, Fe, Si. La chromatographie ionique a été utilisée à des fins de contrôle et réajustement des analyses ICP-AES pour les éléments K, Na, Ca, Mg et Si dans les expériences impliquant la dissolution du diopside.

Des analyses chromatographiques d'anions ont été conduites ponctuellement afin de détecter une éventuelle présence de polluant : borate, fluorate, carboxylate [...]. Aucun résultat significatif n'a été observé. Pour les expériences sur les carbonates, la mesure des carbonates dissous (hors ligne) est sans intérêt du fait du dégazage préalable des solutions lors de la dépressurisation.

Remarque :

L'alcalinité est fréquemment utilisée pour caractériser les systèmes aqueux carbonatés (Stumm [108]). Toutefois, en vue de l'exploitation des données fournies par le présent dispositif, cette méthode d'analyse n'a volontairement pas été mise en œuvre.

En effet, lors de la dissolution d'un carbonate par un acide fort, l'alcalinité donne accès à une grandeur plus fine que celle issue du dosage des différents éléments. Par exemple, pour une dolomie ou un calcaire magnésien dissous par de l'acide chlorhydrique, l'alcalinité équivaut, au premier ordre, à la mesure de $2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] - [\text{Cl}^-]$. Mais, lorsque la roche carbonatée est dissoute par de l'acide carbonique, cette mesure donne simplement accès à la grandeur $2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}]$ (les autres éléments inclus sous forme de sels se compensant mutuellement), et ne présente alors d'autre intérêt que celui de vérifier les concentrations obtenues par le dosage des éléments. Or une vérification est déjà effectuée par la confrontation des analyses issues de l'ICP-AES et de la chromatographie ionique.

D'autre part, pour les échantillons prélevés par le bloc multi-vannes, la nécessité d'acidifier le fluide par la solution auxiliaire lors de son prélèvement rend inaccessible la mesure de l'alcalinité dans les conditions de percolation. Enfin, concernant les échantillons prélevés à l'aval du dispositif, l'éventualité d'une précipitation lors de la dépressurisation du fluide constitue un biais susceptible d'affecter autant le dosage des éléments que la mesure d'alcalinité.

Solides

Des analyses chimiques ont été conduites sur les solides initiaux et récupérés en fin d'expérience.

Dans les expériences impliquant une fraction granulométrique $125 \mu\text{m} - 250 \mu\text{m}$ du minéral réactif, celle-ci n'a pu être séparée efficacement de la fraction quartz. Les analyses entreprises ont porté sur des échantillons représentatifs de sable obtenus après quartages successifs jusqu'à obtention de la quantité souhaitée. Ces analyses servent surtout à estimer la proportion de réactif résiduel après expérience.

Deux analyses ont été menées sur ces échantillons :

- analyse en fluorescence X sur le mélange quartz+réactif
- analyse par ICP-AES après attaque acide sélective visant à dissoudre le réactif présent dans l'échantillon.

Quelques observations au microscope électronique à balayage ont néanmoins été conduites sur des fractions obtenues après tamisage à $125 \mu\text{m}$. Cependant ces fractions ne peuvent être considérées comme représentatives du minéral réactif.

Dans les expériences impliquant une fraction granulométrique $63 \mu\text{m} - 125 \mu\text{m}$ du minéral réactif, celle-ci a pu être séparée quasi intégralement de la fraction quartz par tamisage à $125 \mu\text{m}$. En plus des analyses précédemment citées, des analyses quantitatives et qualitatives portant spécifiquement sur la fraction réactive ont pu être réalisées.

Ces analyses sont les suivantes :

- pesées de la masse de réactif restant par segment
- mesure de surface BET par adsorption au krypton
- mesure de porosimétrie par intrusion au mercure

- mesure de la distribution de taille de particules par méthode counter-coulter, cette méthode est préférée à la granulométrie laser en raison de la limite instrumentale de cette dernière pour les gammes granulométriques considérées.
- analyse de composition de surface par spectrométrie photoélectronique de rayons X
- observations au microscope électronique à balayage

Chapitre 5

Resultats hydrodynamiques

Le comportement hydrodynamique du dispositif de percolation 1D a été étudié au travers des grandeurs discutées dans la partie 3 :

- vitesse d’avancée du fluide,
- nombre de Reynolds,
- perméabilité,
- nombre de Péclet,
- coefficient de dispersion.

5.1 Rappel des caractéristiques du percolateur et des conditions d’utilisation

les principales caractéristiques sur les dimensions du réacteur sont résumées dans le tableau 5.1. Le tableau 5.2 rappelle les conditions d’utilisation.

Pour la gamme de températures utilisées, la viscosité de l’eau peut varier assez sensiblement, ce qui peut avoir un impact sur la validité de la loi de Darcy. Pour l’eau pure, les valeurs de la viscosité cinématique à 25°C, 40°C, 50°C et 60°C sont consignées dans le tableau 5.3.

Diamètre intérieur des tubes (gainés)	11.9 mm (PVDF) 14 mm (titane)
Longueurs des tubes	500 mm 250 mm (prototype) 125 mm (prototype)
Nombre de tubes maximum en série	12 (longueur totale 6 m)
Taille de pore des filtres	7 μm (membrane) 10 μm (téflon) 40 μm (tamis nylon)
Diamètre intérieur des raccords entre tubes	0.6 mm
Longueur maximale des raccords entre tubes	100 mm

TABLE 5.1 – Dimensions caractéristiques du réacteur

Plage de température	25°C - 80°C
Pression aval maximum	10 bar
Débit d'injection	0.3 ml/min - 2.5 ml/min
Granulométrie de la charge solide principale (quartz) dans le milieu poreux	160 - 250 μm
Fluide de percolation	eau (impact des espèces dissoutes faible sur les propriétés hydrodynamiques)

TABLE 5.2 – Conditions d'utilisation du percolateur CO₂

$\nu_{eau}^{25^\circ C}$	$0.894 * 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\nu_{eau}^{40^\circ C}$	$0.658 * 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\nu_{eau}^{50^\circ C}$	$0.554 * 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\nu_{eau}^{60^\circ C}$	$0.475 * 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\nu_{eau}^{80^\circ C}$	$0.365 * 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$

TABLE 5.3 – Viscosité cinématique de l'eau pure

5.2 Mode d'écoulement

La fraction granulométrique utilisée génère une porosité $\Phi \sim 0.4$ (*cf.* 4.2.3). De la gamme de débit appliquée en entrée résulte une vitesse linéaire d'avancée du fluide dans les tubes :

– pour les gaines 11.9 mm :

$$v \sim 0.11 \text{ mm.s}^{-1} - 0.95 \text{ mm.s}^{-1} \quad (5.1)$$

– pour les gaines 14 mm :

$$v \sim 0.09 \text{ mm.s}^{-1} - 0.80 \text{ mm.s}^{-1} \quad (5.2)$$

L'écoulement est caractérisé par le nombre de Reynolds, rapport entre les forces d'inertie et forces visqueuses. Pour une utilisation du dispositif en condition extrême (débit maximal, température maximale), la limite supérieure du nombre de Reynolds est donnée par :

$$Re^{\max} = \frac{v^{\max} \cdot \bar{d}}{\nu_{eau}^{80^\circ C}} \sim 0.51 \quad (5.3)$$

où \bar{d} est le rayon moyen des grains (la fraction granulométrique étant resserrée le diamètre des grains de surface moyenne est peu différent du diamètre des grains de diamètre moyen).

L'écoulement est donc parfaitement laminaire quelles que soient les conditions d'utilisation, et entre dans le cadre de validité de la loi de Darcy.

Notons cependant que pour ces conditions de fonctionnement Re^{\max} est proche du nombre de Reynolds correspondant à la limite de validité de la loi de Darcy (entre 1 et 10 *cf.* 3.2.2). La plupart des expériences ont été conduites soit à des débits plus faibles soit à des températures plus basses, et donc à nombre de Reynolds plus faible.

Notons enfin que les conditions extrêmes décrites plus haut ne correspondent pas à des limitations techniques, mais simplement aux conditions limites choisies pour les expériences.

5.3 Perméabilité

La perméabilité est évaluée par l'application de la loi de Darcy. Cependant, l'utilisation des filtres $7\ \mu\text{m}$, et $10\ \mu\text{m}$ constitue une perte de charge telle qu'elle ne permet pas d'accéder à la perméabilité de la colonne de sable. Les seuls résultats exploitables ont été obtenus avec les filtres tamis $40\ \mu\text{m}$.

En reportant la variation de pression mesurée sur un tube chargé de quartz pour différents débits d'entrée imposés, le graphique obtenu forme une droite dont la pente donne le rapport k/μ .

Ces mesures ont été réalisées à température ambiante $T = 18^\circ\text{C}$ ($\mu_{\text{eau}}^{18^\circ\text{C}} = 0.00105\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). Les débits imposés varient entre 0 et 3 ml/min par intervalles de 0.5 ml/min soit des vitesses de Darcy q variant entre 0 et $4.50 \cdot 10^{-4}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ par intervalles de $0.75 \cdot 10^{-4}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (gaines diamètre 11.9 mm).

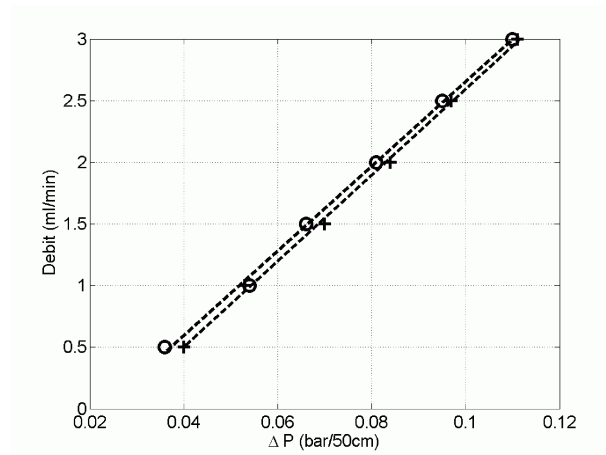


FIGURE 5.1 – Variation de pression en fonction du débit imposé en entrée pour deux jeux de mesures, les droites en pointillés représentent la droite des moindres carrés de chaque jeu de mesures

La figure (5.1) représente la variation du débit en entrée en fonction de la variation de la différence de pression entre l'entrée et la sortie d'un tube (50 cm) rempli de quartz, pour deux jeux de mesures. La perte de charge due aux filtres et aux raccords $1/16^e$ in. en entrée et sortie de tube est négligeable. Les droites en pointillé représentent l'ajustement linéaire au sens des moindres carrés. L'alignement des points est de bonne qualité et reproductible.

Via la conversion en unités adéquates, la pente de la droite donne une perméabilité $k = 28 \pm 1$ Darcy. Ce résultat est conforme aux données de la littérature (Bear [6]) pour du sable bien classé et non consolidé.

5.4 Diffusion versus dispersion mécanique

Le rapport entre effets d'advection et effets de diffusion est décrit par le nombre de Péclet.

$$Pe = \frac{v\bar{d}}{D_{\text{diff}}} \quad (5.4)$$

Pour la gamme de pression-température étudiée selon les espèces considérées, les coefficients de diffusion sont compris entre $1 * 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ et $5 * 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ à l'exception de H^+ et OH^- qui, de par leur statut vis-à-vis du solvant (H_2O), diffusent beaucoup plus vite (environ un ordre de grandeur, Oelkers and Helgeson [87]).

Cependant, dans une solution contenant plusieurs ions en quantité équivalente le phénomène de diffusion est tempéré par la nécessité de l'électroneutralité.

En prenant $D_{\text{diff}} = 2.9 * 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ qui est le coefficient de diffusion de K^+ à 50°C à la pression d'équilibre liquide-vapeur, qui est supposé limitant par rapport à $D_{\text{diff},\text{Cl}^-} = 3.4 * 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, on obtient en fonction de la vitesse du fluide :

$$10 < Pe < 64 \quad (5.5)$$

Pour cet intervalle de valeurs, la dispersion mécanique domine la diffusion moléculaire. Le régime se situe dans les zones III et IV décrites par Bear [6].

5.5 Quantification de la dispersion

Le suivi de l'évolution de la concentration d'un traceur (K^+ ou Na^+ selon les cas) permet de quantifier les effets de dispersions hydrodynamiques dans le réacteur. Si l'on assimile le réacteur à une colonne de sable dont le comportement est strictement unidimensionnel, et que l'on fait l'hypothèse que l'élément traceur est chimiquement inerte, alors l'évolution de sa concentration $c(x, t)$ est donnée par (cf. 3.5.1) :

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \left[\text{erfc} \left(\frac{x - vt}{2\sqrt{Dt}} \right) - \exp \left(\frac{vx}{D} \right) \text{erfc} \left(\frac{x + vt}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (5.6)$$

Ceci est vrai dans la mesure où l'on considère négligeable les zones de quasi-stagnation du fluide ou assimilées (cf. 3.5.1).

Par une procédure de minimisation de l'écart entre les résultats expérimentaux et le profil théorique donné par 5.6, on obtient une évaluation du paramètre de dispersion D .

Dans cette procédure, c_0 , $x = L$ (la longueur du dispositif), v et t sont connus avec plus ou moins de précision. Les principales incertitudes proviennent de la prise en compte des raccords, des conduites d'injection et d'exutoire et de tout volume ne contenant pas de sable. Elles peuvent être incorporées dans v en considérant que ces volumes génèrent une porosité globale sur l'installation, en principe plus grande que la porosité dans chaque tube. Alternativement, ces volumes peuvent compter comme un ajustement de la longueur de réacteur L chaque volume étant rapporté à la section poreuse du réacteur : $B * \Phi$.

Si la prise en compte de volumes ne contenant pas de sable (raccords...) conduit à considérer une longueur de réacteur plus grande que la longueur réelle, ou une porosité globale supérieure à la porosité dans chaque tube, en revanche, l'hypothèse que le réacteur présente des hétérogénéités de vitesse ou des zones de circulation faible ou quasi-nulle du fluide conduit, comme cela a été vu, à une asymétrie du profil en élément traceur, à l'apparition d'une traîne et à la mesure d'un temps de résidence inférieur au temps de résidence prédit. En effet la circulation n'a lieu effectivement que dans une portion du réacteur. Ce phénomène peut être considéré comme une diminution de la longueur du réacteur.

La procédure d'optimisation adoptée porte à la fois sur D et sur l'un des paramètres L ou v (et donc Φ dans ce cas). Bien entendu, une fois la procédure effectuée, une attention sera portée sur le paramètre ajusté pour s'assurer que la valeur obtenue varie peu par rapport à sa valeur estimée *a priori*.

L'évaluation à pu être conduite pour chaque expérience lors du changement de solution d'injection en début et en fin d'expérience, lorsque la fréquence d'échantillonnage était suffisamment rapide, c'est-à-dire n'introduisant pas une dispersion supplémentaire plus importante que la dispersion du dispositif.

Les résultats de cinq expériences numérotées 2, 3, 4, 7 et 16 sont présentés ici. Les longueurs des segments cumulés du réacteur étaient de 6 m pour les expériences 2, 3 et 4, 5.25 m pour l'expérience 7 et 4 m pour l'expérience 16.

Le suivi de la concentration en élément traceur K pour les expériences 2, 3, 4 et 7, K et Na pour l'expérience 16 en début d'expérience est représenté sur les graphiques (5.2) reportant la concentration adimensionnelle c/c_0 en fonction du temps adimensionnel t/τ , τ étant le temps de résidence mesuré du fluide.

Le paramètre adimensionnel $\frac{D}{vL}$ permet de justifier la validité de l'approximation *plug-flow* du réacteur (Levenspiel [68]). Lorsque ce paramètre est inférieur à 0.01 la déviation du dispositif par rapport au *plug-flow* idéal est dite peu importante.

En début d'expérience le paramètre $\frac{D}{vL}$ est compris entre $0.5 * 10^{-3}$ et $0.6 * 10^{-3}$ pour les expériences 2 et 16 et est inférieur pour les autres :

$$0.1 * 10^{-3} < \left(\frac{D}{vL} \right)_{\text{debut}} < 0.6 * 10^{-3} \quad (5.7)$$

Les cercles (résultats expérimentaux) montrent une légère asymétrie ainsi qu'une légère traîne (partiellement visible sur ces graphiques).

En fin d'expérience, le suivi de la concentration en élément traceur permet à nouveau l'évaluation d'un coefficient de dispersion.

Les graphiques (5.3) représentent le retour à zéro de la concentration en élément traceur injecté tout au long de l'expérience. La figure (5.4) représente trois graphiques supplémentaires :

- pour l'expérience 4, l'injection d'une solution de NaCl avant le retour en eau ultra pure à été effectuée; deux graphiques présentent la montée de concentration en Na (front entrant) et son retour à zero (front sortant).
- pour l'expérience 7, après l'injection d'eau ultra pure et l'arrêt de l'expérience, une nouvelle solution contenant l'élément traceur K a été injectée.

En fin d'expérience, la déviation par rapport au *plug-flow* idéal demeure peu importante, en effet :

$$1 * 10^{-3} < \left(\frac{D}{vL} \right)_{\text{fin}} < 3 * 10^{-3} \quad (5.8)$$

Cependant, le paramètre $\frac{D}{vL}$ en fin d'expérience, ou simplement la dispersion estimée puisque v et L restent constantes, sont nettement plus importants qu'en début d'expérience (presque un ordre de grandeur). Plusieurs explications peuvent être avancées.

Avant d'énumérer celles-ci notons que, là encore, une légère asymétrie des profils expérimentaux est observée ainsi qu'une traîne (partiellement visible sur ces graphiques). Comme nous l'avons

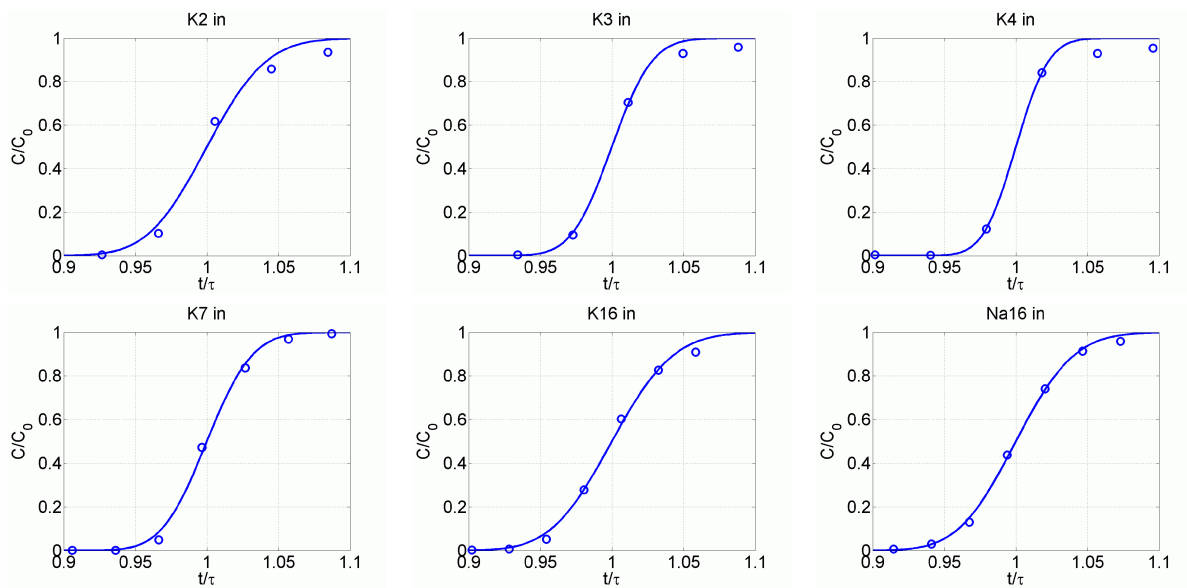


FIGURE 5.2 – Evolution de la concentration en élément traceur en début d’expérience pour les expériences 2, 3, 4, 7 (traceur : K) et 16 (traceurs K et Na), les cercles représentent les valeurs mesurées, la ligne continue la fonction ajustée de type (5.6)

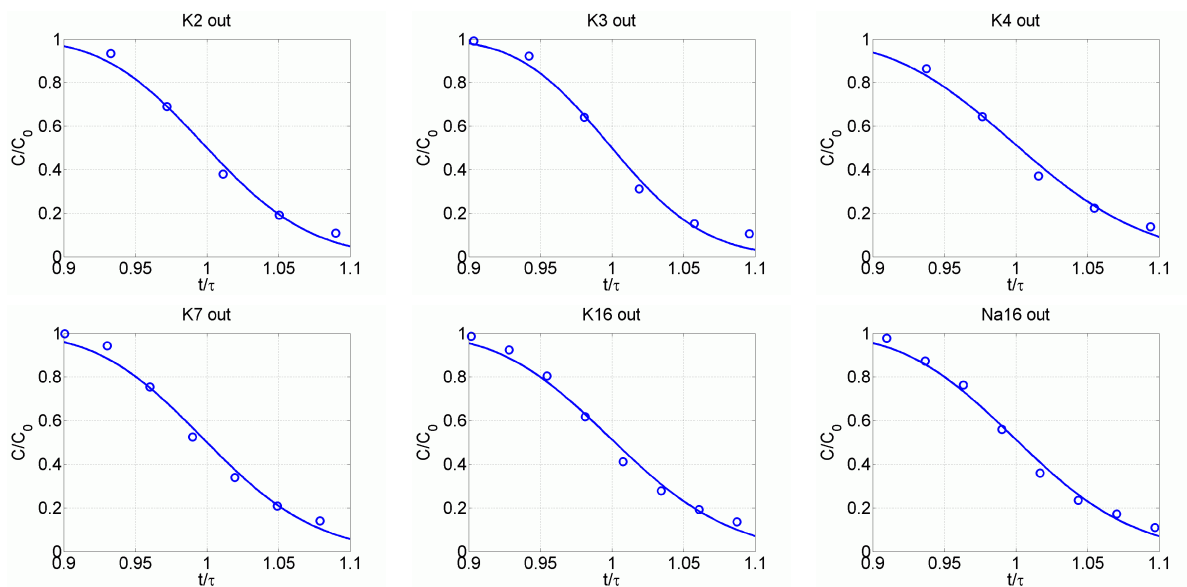


FIGURE 5.3 – Evolution de la concentration en élément traceur en fin d’expérience pour les expériences 2, 3, 4, 7 et 16, les cercles représentent les valeurs mesurées, la ligne continue la fonction ajustée de type (5.6)

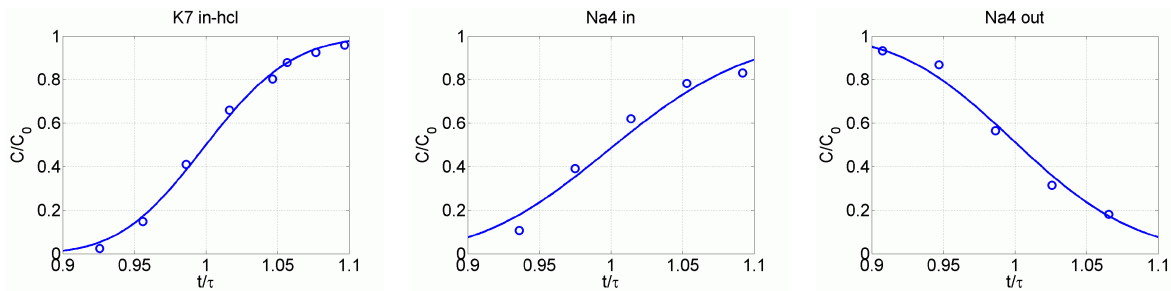


FIGURE 5.4 – Evolution de la concentration en élément traceur en fin d'expérience, le premier graphique représente un front entrant en K après arrêt puis redémarrage de l'expérience 7 avec une nouvelle solution d'injection, les deux suivants deux fronts entrant et sortant en Na en fin d'expérience 4

vu, ce phénomène peut être décrit par la présence de zones de mauvaise circulation du fluide (Levenspiel [68], Villiermaux [114]). En principe, ces zones se manifestent par un temps de résidence plus court que prévu, ou par un volume effectif du réacteur plus faible si par ailleurs celui-ci a été bien estimé.

Or, pour les expériences 2, 3 et 4, un soin particulier a été porté à réduire tous les volumes sans sable (raccords), qui n'a pas, pour des raisons techniques, été réitéré dans les expériences 7 et 16. La procédure d'ajustement, définie plus haut, a en effet permis de calculer une longueur de réacteur légèrement plus courte que la longueur des segments mis bout à bout. En revanche, dans les expériences 7 et 16, la longueur obtenue est plus grande que prévu, ce qui peut se traduire par une porosité globale plus élevée que la porosité dans chaque tube.

Concernant l'augmentation de la dispersion après l'expérience, les explications envisagées sont les suivantes.

1. Tassement du sable. Divers mécanismes tels que la dissolution du minéral réactif, le tassement du sable dû aux vibrations de l'enceinte chauffante ou à d'éventuelles variations brutales de la pression lors des basculements entre circuit standard et circuit commun elles-mêmes provoquées par un bouchage partiel de l'un ou l'autre des circuits, génèrent l'apparition de volume sans sable en tête de tube. Ces volumes peuvent être vus comme des *mini-batch* qui augmentent la dispersion effective de l'installation.

Cette explication semble peu satisfaisante puisque les volumes générés devraient selon toute vraisemblance être de taille limitée, et comme cela a été dit, les expériences 7 et 16 présentaient initialement des volumes sans sable notables sans qu'une influence ait pu être mise en évidence sur le coefficient de dispersion en début d'expérience.

2. Hystérésis adsorption-désorption. Comme nous l'avons vu, la surface d'adsorption peut être considérée comme un réservoir sans flux d'élément traceur. L'hystérésis des vitesses d'adsorption et de désorption traduit le fait que ce réservoir est plus rapide à remplir qu'à vider. Cette hypothèse permet donc d'expliquer une traîne plus importante en sortie qu'en entrée et traduit l'obtention par ajustement d'un coefficient D plus grand en sortie

sans que celui-ci ne corresponde à de la dispersion au sens physique.

Dans ce cas, seuls les fronts descendants devraient afficher un coefficient de dispersion supérieur. Or la ré-injection de Na dans l'expérience 4 et surtout la ré-injection de K dans l'expérience 7 après injection d'eau ultra-pure permettent d'infirmier cette hypothèse.

3. Bouchage des filtres. Le bouchage (partiel) des filtres peut être vu comme un fort rétrécissement local du diamètre de la conduite permettant l'écoulement du fluide. Ce rétrécissement génère une hétérogénéité du champ de vitesse qui est la source même du phénomène de dispersion, *cf.* figure (5.5). Si le rétrécissement est suffisamment important il peut également générer localement des phénomènes de turbulences. Les filtres $7 \mu\text{m}$ utilisés dans les expériences 2, 3, 4 et 7, peuvent être amenés à se boucher assez facilement.

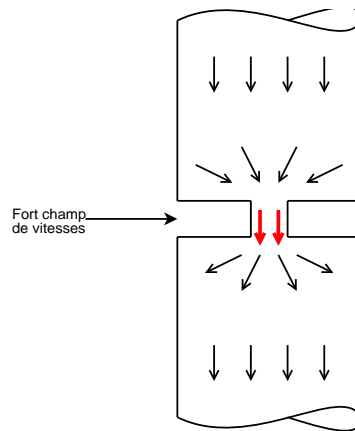


FIGURE 5.5 – illustration des hétérogénéités du champ de vitesse causées par le rétrécissement d'une conduite

Cependant, l'expérience 16, qui présente des profils d'entrée et sortie similaires aux autres expériences, a été conduite avec des filtres tamis $40 \mu\text{m}$ qui ont peu de risque de se boucher. Néanmoins, des bouchages de moindre importance ont été relevés dans cette expérience, ce qui ne permet pas totalement d'exclure cette hypothèse.

4. Augmentation de la dispersion due au processus géochimique. Enfin l'hypothèse restante consiste à supposer que le processus géochimique est lui même générateur de dispersion effective. En effet, comme nous le verrons dans la partie 6, la dissolution partielle du minéral réactif génère une grande surface disponible pour l'adsorption. De plus, au voisinage du front de dissolution peuvent apparaître localement des hétérogénéités de la porosité en raison de l'émiettement du minéral réactif. Enfin, la dissolution partielle du minéral réactif génère des cavités à l'échelle du grain où le fluide circule peu ou pas. De ces trois phénomènes, seul le second est réellement générateur de dispersion au sens physique. Les deux autres expliquent l'obtention d'une traîne plus importante en fin d'expérience qu'en début, et de ce fait la sur-évaluation du coefficient de dispersion obtenu par ajustement.

Chapitre 6

Expériences de dissolution de carbonates

Les carbonates sont des minéraux composés du groupement anionique CO_3^{2-} combiné avec un ou plusieurs cations divalents (Ca^{2+} , Mg^{2+} , ...) en conservant la proportion 1 anion divalent pour 1 cation divalent assurant la stabilité électrique de l'édifice cristallin.

Les carbonates sont des minéraux particulièrement réactifs en milieu acide. Leur dissolution conduit à la mise en solution des espèces cationiques qui ont pour effet d'augmenter la valeur du $p\text{H}$ dans la mesure des proportions considérées et rendre le milieu aqueux moins agressif vis-à-vis du carbonate. En parallèle, cette dissolution libère du CO_2 qui, selon les conditions de température et pression, peut accéder à l'état gazeux.

Deux carbonates ont été employés dans les expériences de dissolution décrites ici : la calcite de formule CaCO_3 et la dolomite de formule $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Ils comportent en traces les éléments Sr, Mn et Fe (*cf.* Annexe B.1). Ces deux carbonates diffèrent par la valeur de leur produit de solubilité ($\log K$) et surtout par leur vitesse de dissolution : la vitesse de dissolution de la calcite est supérieure à la vitesse de dissolution de la dolomite.

Deux calcites différant par leur texture ont été étudiées :

- CdP : calcaire Silurien faiblement métamorphique (Case de Penes, Pyrénées Orientales)
- Lav : calcaire de Lavoux (équivalent de l'oolithe blanche du Dogger, Bassin Parisien)

et une dolomite :

- Lagz ou dol : dolomie massive (région des Dolomites, Italie).

Sauf spécification contraire, toutes les expériences de dissolution décrites ici ont été réalisées avec un fluide d'injection acidifié par CO_2 dissous.

Les expériences pratiquées sur les carbonates sont résumées dans le tableau (6.1). Sont mentionnés les fluides et solides utilisés, les paramètres physiques, la configuration du dispositif, ainsi que les analyses pratiquées sur les solides récupérés en fin d'expérience (les croix entre parenthèses désignent des résultats non présentés ici).

n°	mineral (reactif)	T (°C)	acidification du fluide injecté	traceur	débit (ml/min)	n ^{bre} de tube	solution auxiliaire	% masse de reactif par tube	masse tot. de reactif	plug-flow	mesure du pH	gaines	attaq. acide	pesées	MEB	poro Hg	counter -	BET	XPS
2	CdP (FS)	50	pCO ₂ 8 bar	KCl 0.01M	2.5	12	HCl 0.1M + Cu 0.16.10 ⁻³ M	12*4.03%	42	1D		PVDF	X	(X)					
3	Lavoux (FS)	50	pCO ₂ 8 bar	KCl 0.01M	2.5	12	HCl 0.1M + Cu 0.16.10 ⁻³ M	12*4.03%	42	1D		PVDF	X	X					
4	CdP (FS)	40	pCO ₂ 5 bar	KCl 0.01M	2.5	12	HNO ₃ 0.1M	12*4.03%	42	1D		PVDF	X	(X)					
5	CdP (FS)	40	pCO ₂ 5 bar	KCl 0.01M	2.5	2	HNO ₃ 0.1M	2*4.03%	7	0D		PVDF							
6	Lagz (FS)	40	pCO ₂ 5 bar	KCl 0.01M	2.5	1	HNO ₃ 0.1M	4.03%	3.5	0D		PVDF							
7	Lagz (FS)	40	pCO ₂ 5 bar puis HCl 10 ⁻³ M	KCl 0.01M	2.5	1/2 + 10	HNO ₃ 0.1M	9*4.03% + 2*8.06%	43.75	1D		PVDF	X	X				X	
9	Lavoux (FS)	40	pCO ₂ 5 bar	KCl 0.01M	2.5	1	HNO ₃ 1M	4.03%	3.5	0D	sortie	PVDF							
11	CdP (VF)	40	pCO ₂ 5 bar	KCl 0.01M	2.5	6	HNO ₃ 0.025M	5*4.03% + 8.06%	24.5	1D	vannes	PVDF		X		X		X	
12	Lagz (VF)	40	pCO ₂ 5 bar	KCl 5.10 ⁻³ M	2.5	10	HNO ₃ 0.025M	7*2.03% + 4.03% + 2*8.11%	29.75	1D	sortie	PVDF		X		X	X	X	
16	Lagz (VF)	40	pCO ₂ 5 bar	KCl 4.10 ⁻³ M + NaCl 1.10 ⁻³ M	2.5	10	HNO ₃ 0.025M	3*2.03% + 3*4.03% + 2*8.11%	29.75	1D	vannes	titane		X					

FIGURE 6.1 – Tableau récapitulatif des expériences sur la dissolution des carbonates.

6.1 Expérience de dissolution de la calcite

6.1.1 Expériences de dissolution 1D

Trois expériences numérotées 2, 3 et 4 ont permis de mettre en évidence la capacité effective du dispositif expérimental à produire les phénomènes géochimiques visés, à savoir la propagation unidimensionnelle d'un front de dissolution.

Descriptif des expériences

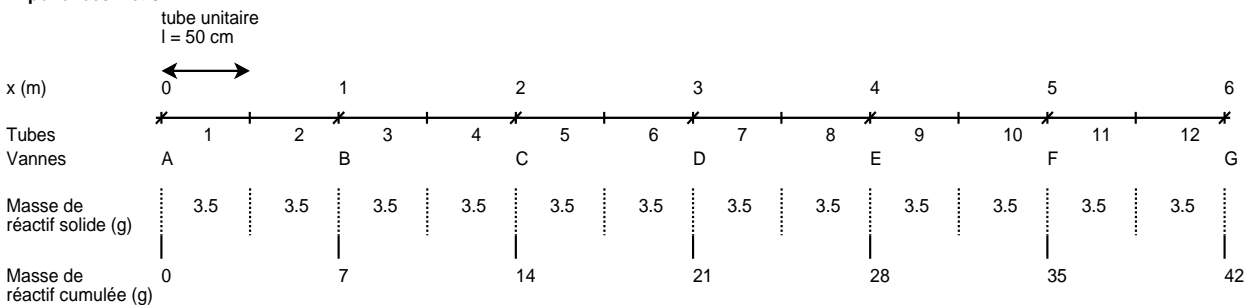
Ces expériences ont été conduites avec deux calcites : Lavoux (expérience 3) et CdP (expérience 2 et 4) différant par leur texture (*cf.* 6.3.1 pour de CdP et Annexe C.3 pour le Lavoux). En effet, le calcaire de Lavoux présente une structure micro-poreuse (assemblage de cristaux de deux tailles différentes) ce qui lui confère une surface BET élevée.

Deux jeux de température - pression de CO₂ ont été testés : 50°C - 8 bar (expérience 2 et 3) et 40°C - 5 bar (expérience 4). Ceux-ci ont été choisis afin que la concentration en calcium de telles solutions, une fois équilibrées avec la calcite, soit du même ordre. Les calculs d'équilibre réalisés avec le logiciel *Archimède* (Corvisier [23], Nourtier-Mazauric [84]) donnent (*cf.* Annexe B.2) :

- $[Ca]_{eq} = 13.37 \text{ mmol/kg(H}_2\text{O)}$ pour 50°C - 8 bar
- $[Ca]_{eq} = 13.19 \text{ mmol/kg(H}_2\text{O)}$ pour 40°C - 5 bar

La configuration du dispositif expérimental est similaire pour les trois expériences. Elle est résumée dans le graphique (6.2).

Expériences 2 et 3



Expérience 4

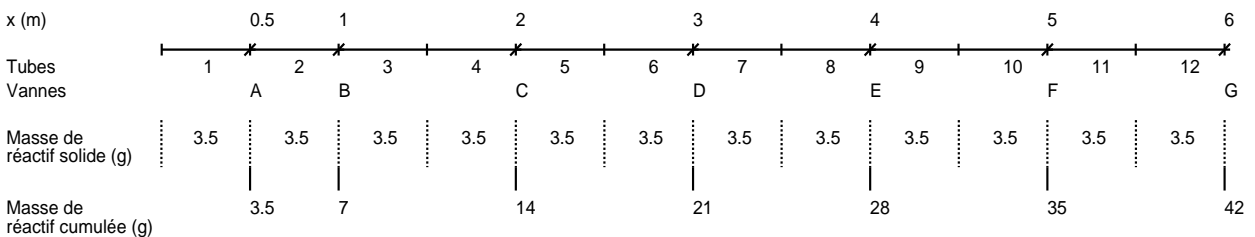


FIGURE 6.2 – configuration du percolateur pour les expériences 2, 3 et 4.

Les expériences ont été calibrées de sorte que la moitié du réactif solide soit épuisée en fin d'expérience. La quantité de fluide injectée est de l'ordre de 20 l et la durée de l'expérience de l'ordre de 5 jours. Le débit d'injection appliqué est égal à 2.5 ml/min.

Pour ces expériences les granulométries des grains de calcite et de quartz ont été choisies dans une gamme commune (respectivement $125 \mu\text{m} - 250 \mu\text{m}$ et $160 \mu\text{m} - 250 \mu\text{m}$) dans un souci d'homogénéité du milieu poreux. La fraction réactive n'a donc pas pu être séparée en fin d'expérience pour analyse spécifique. Les quantités de calcite restant en fin d'expérience ont été mesurées par analyses chimique globale du solide.

Le design de ces expériences n'inclut pas de sonde de mesure du pH .

Simulations préalables

Les simulations préalables, effectuées pour ces expériences, ont été réalisées avec le simulateur *COORES* (Le Gallo *et al.* [40]). Ces simulations sont présentées dans les figures (6.3).

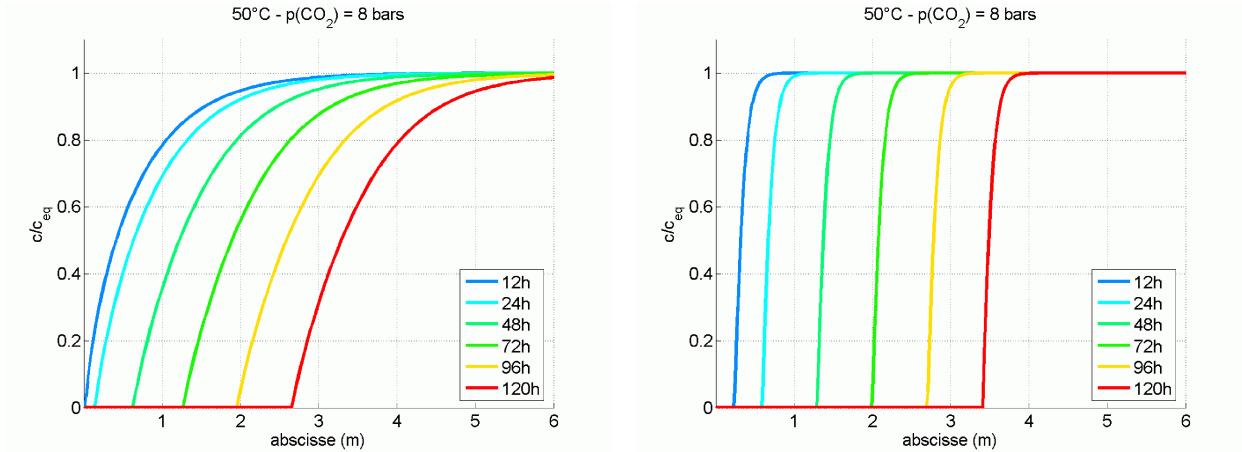


FIGURE 6.3 – Simulations de la dissolution de la calcite à 50°C $p(\text{CO}_2) = 8$ bar dans le réacteur 1D, effectuées avec le simulateur *COORES*. Surface réactive initiale égale à la surface géométrique de sphères dans le premier cas, à 10 fois cette surface dans le second.

Ces deux simulations diffèrent par la surface initiale considérée. Dans le premier graphique, il a été considéré des grains sphériques de diamètre égal au diamètre moyen des grains utilisés ($d = 187.5 \mu\text{m}$). Dans le second, pour tenir compte du fait que la texture du Lavoux est microporeuse et présente donc une surface de contact avec le fluide plus importante que le CdP, le paramètre de surface a été multiplié par 10.

Si l'on considère les surfaces BET, le coefficient multiplicatif à appliquer à la surface géométrique des sphères pour obtenir la surface BET du Lavoux est approximativement égal à 70. Or si l'on prend pour référence le travaux de White et Peterson [118] sur l'évaluation du rapport $S_{\text{BET}}/S_{\text{geom}}$, ceux-ci concluent, pour un large ensemble de minéraux, à un facteur de rugosité moyen égal à 7. Dans ce cas, le coefficient 10 utilisé relate la spécificité de la texture du lavoux par rapport à celle du CdP. Il a pour effet de rendre très raides les profils attendus.

Le modèle d'évolution de surface est un modèle de sphères flottantes. La cinétique employée est de type "TST" (Lasaga [67]), avec un ordre apparent de réaction égal à 1.

Les simulations de la dissolution de la calcite à 40°C $p(\text{CO}_2) = 5$ bar donnent des résultats similaires.

Evolution des profils de concentration 1D

Les graphiques (6.4) représentent l'évolution de la concentration en calcium rapportée à la concentration à l'équilibre c_{eq} en fonction de la variable d'espace x pour différentes séries de prélèvements. Les temps correspondant aux prélèvements sont donnés en heures dans la légende. Le temps nécessaire pour une série de sept prélèvements étant approximativement d'une heure, ces temps sont donnés à ± 0.5 h. Etant donné le design quasi-identique des trois expériences, les variables de temps et d'espace n'ont pas été adimensionnées sur ces graphiques.

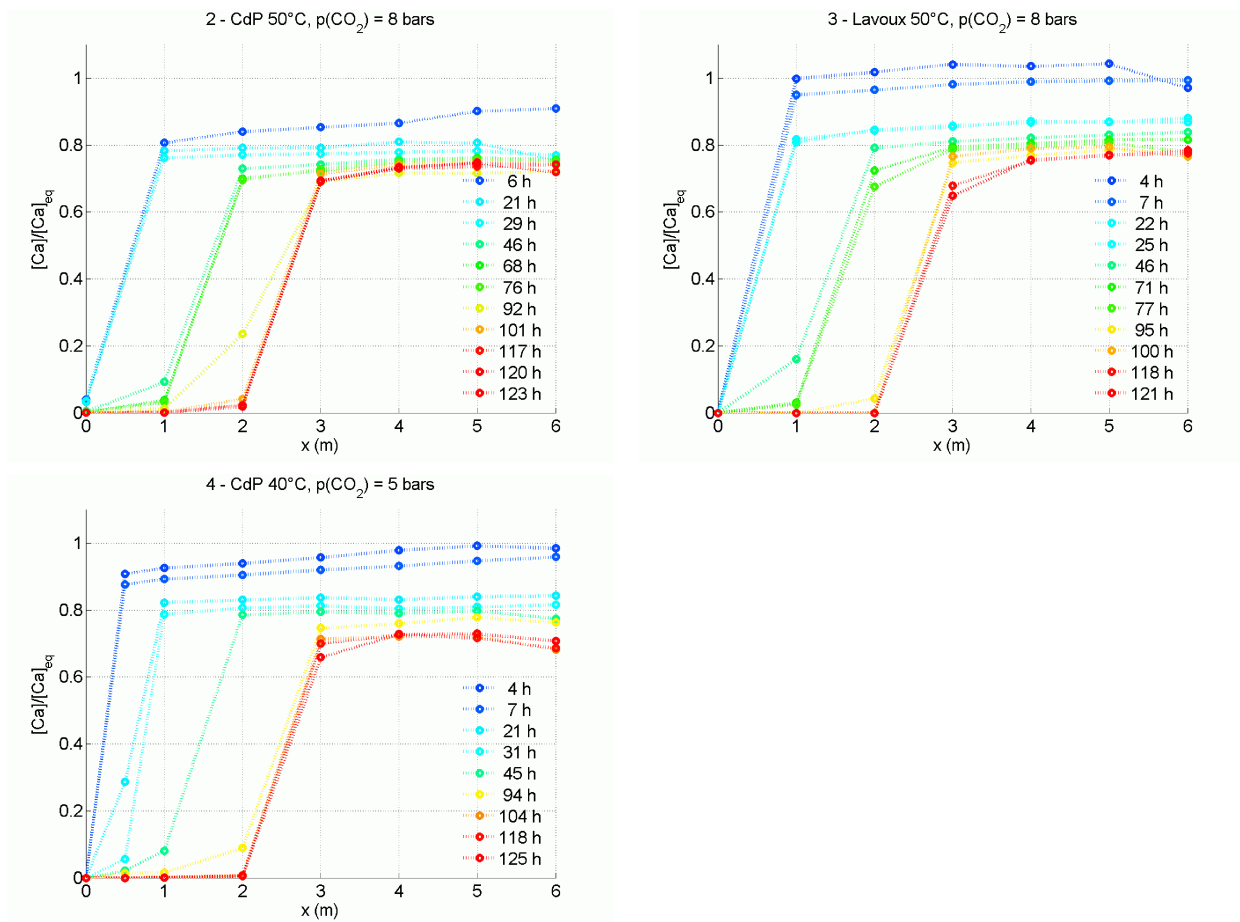


FIGURE 6.4 – Evolution de la concentration en calcium adimensionnée c/c_{eq} en fonction de la variable d'espace x pour différentes séries de prélèvements (temps en heures), expériences 2, 3 et 4.

Ces graphiques font apparaître un saut très raide de la concentration en calcium qui se propage vers l'aval du réacteur au cours de l'expérience. Comme prévu, le saut de concentration arrive au milieu du réacteur en fin d'expérience.

Dans les trois expériences, la concentration à l'équilibre n'est atteinte que lors des tout premiers profils ($t < 10$ h) pour les expériences 3 et 4, et atteinte à 90% dans l'expérience 2.

Ces premiers profils, que l'on peut qualifier de quasi-initiaux, sont caractérisés par une forte augmentation de la concentration en calcium localisée dans le premier tube à l'aval duquel la concentration augmente à peu près linéairement en fonction de x .

Ces profils évoluent très rapidement (baisse de $\sim 5\%$ de la concentration adimensionnée en ~ 3 h - expériences 3 et 4) de sorte que les profils suivants à $t > 20$ h, atteignent sur les vannes situées à l'aval (E, F, G respectivement 4 m, 5 m, 6 m) une valeur de la concentration en calcium avoisinant 80% de la concentration à l'équilibre pour les expériences conduites sur le CdP, et 87% puis 80% pour l'expérience sur le Lavoux.

A l'exception des deux profils sur le Lavoux, à $t = 22$ h et $t = 25$ h, qui présentent encore une légère inclinaison, tous les profils au delà de $t = 20$ h ont atteint un régime stationnaire dans la mesure où la concentration à l'aval du "front de réaction" est stable quelle que soit l'abscisse à laquelle est prélevé le fluide. Exception doit être faite également des points situés à proximité du front pour lesquels l'influence du rapprochement de celui-ci est perceptible ($t = 71$ h et $t = 77$ h à $x = 2$ m et $t = 118$ h et $t = 120$ h à $x = 3$ m dans l'expérience 3)

Cette valeur "plateau" est située autour de 75% - 80% de la valeur de la c_{eq} . Une diminution inférieure à 10% de c_{eq} est observée sur les 100 h de fin d'expérience si l'on exclut les profils terminaux de l'expérience 4. En effet l'expérience 4 a subi un arrêt de plusieurs heures. Les profils au-delà de 100 h doivent donc être considérés avec prudence.

Enfin notons que l'on observe en vanne G (6 m) une valeur de la concentration parfois plus basse que dans les vannes précédentes ce qui ne semble pas refléter une réalité du système étudié. Ces valeurs semblent être attribuables à un artefact de mesure. Dans le cas contraire, cette baisse doit s'interpréter comme une reprécipitation du minéral.

En effet, étant donné la conception du système d'échantillonnage, il est difficile d'accéder à la quantité effectivement prélevée dans un échantillon dilué. Il est également peu évident que cette quantité soit reproductible (opérateur, champ de pression non uniforme). Pour ces raisons, les valeurs des concentrations obtenues dans les échantillons prélevés par les vannes sont normalisées à la valeur de la concentration en élément traceur : K pour ces expériences.

Lors d'une série de prélèvements, la vanne G est la première activée. Un nettoyage insuffisant du système de prélèvement (piston, circuit commun) peut être à l'origine d'une pollution en potassium issu de la série de prélèvements précédente (vanne A en fin de série) et donc une sous-évaluation de la concentration réelle en calcium.

Evolution temporelle de la chimie du fluide en début et fin d'expérience

Les graphiques (6.5) montrent l'évolution temporelle de la chimie du fluide à l'exutoire pour les éléments Ca, Mg et Sr.

La variable de temps a été adimensionnée au temps de résidence du fluide dans le percolateur $\tau = 103 \text{ min} \pm 2 \text{ min}$. Le temps adimensionnel $t/\tau = 1$ marque donc l'arrivée à l'exutoire du traceur K qui accompagne le fluide acide.

Les concentrations ont été adimensionnées par la concentration à l'équilibre calculé pour Ca et à $c_{eq} * \mathcal{P}_{\text{mol}}^{(m,i)}$ pour Mg et Sr où, $\mathcal{P}_{\text{mol}}^{(m,i)}$ est la proportion molaire de l'élément i dans le minéral m rapporté à la quantité de Ca (*cf* tableau composition solide : Annexe B.1).

Les valeurs d'adimensionnement sont résumées dans le tableau (6.1).

mmol/l	2 - CdP 50°C 8 bar	3 - Lav 50°C 8 bar	4 - CdP 40°C 5 bar
Ca	13.37	13.37	13.19
Mg	0.104	0.147	0.103
Sr	0.00249	0.00266	0.00246

TABLE 6.1 – Valeurs d’adimensionnement pour les concentrations.

Chaque échantillon, représenté par un point sur les graphiques, correspond à une durée d’échantillonnage de 4 minutes.

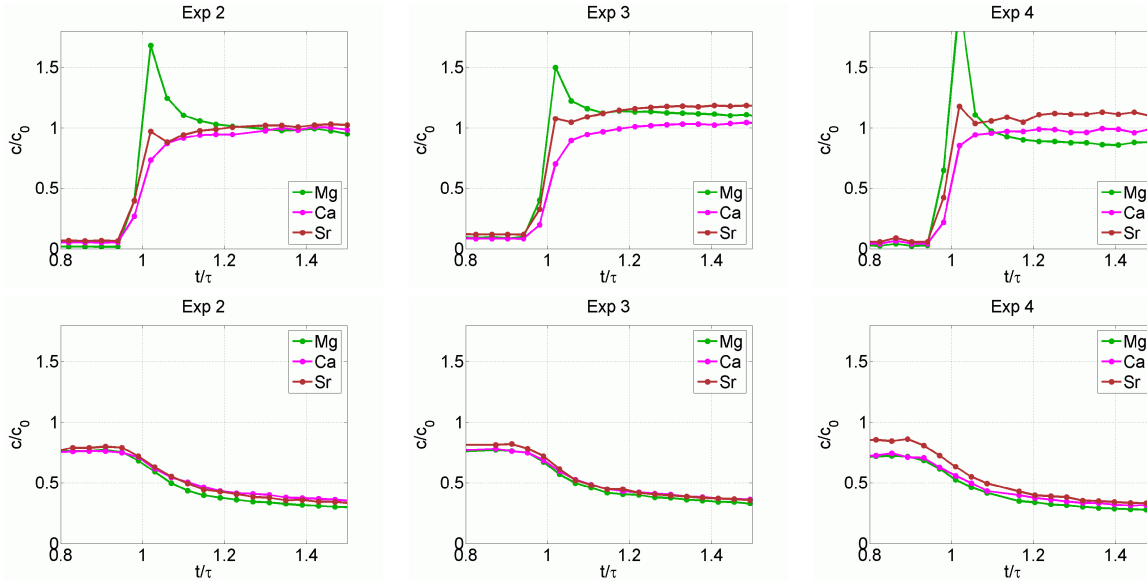


FIGURE 6.5 – Evolution des concentrations adimensionnées en Ca, Mg et Sr à l’exutoire en début et fin des expériences 2, 3 et 4.

En début d’expérience, la concentration en calcium s’établit assez rapidement autour de la concentration d’équilibre, et les concentrations en magnésium et strontium se stabilisent également à une valeur proche du rapport stœchiométrique du minéral.

On note toutefois, au temps correspondant à la percée de la solution acide, un pic bref en magnésium, d’amplitude variable selon l’expérience, et un pic de moindre amplitude en strontium. Ces phénomènes, de par leur brièveté, semblent être imputables à la désorption de ces éléments préalablement adsorbés sur la surface du milieu poreux pendant la période d’injection d’eau pure. Ceci expliquerait l’amplitude variable du pic observé.

En fin d’expérience la concentration en calcium n’est plus qu’à $\sim 75\%$ de c_{eq} , et ce en accord avec les résultats fournis par les profil 1D (enfouissement de la valeur plateau). Les concentrations en Mg et Sr correspondent à une dissolution stœchiométrique du minéral. L’écart constaté sur la valeur de Sr dans l’expérience 4 semble être de nature analytique.

Après le passage du créneau sortant (figures (6.5) du bas), on observe une traîne importante des concentrations. Cette traîne demeure au rapport stœchiométrique de composition du minéral pour les éléments présentés. Elle n’est en rien comparable aux effets de dispersion étudiés dans la partie 5. Le système se comporte comme si le fluide de percolation était encore

agressif vis-à-vis du carbonate, et ce bien que de l'eau ultra-pure soit injectée.

Analyse des solides

L'analyse des solides en fin d'expérience permet d'obtenir la position réelle du front de dissolution. Ces analyses ont consisté en une attaque acide sélective visant à dissoudre la phase carbonatée. Les solutions obtenues ont été analysées par ICP. Le graphique (6.6) présente l'estimation de la quantité de calcite dans chaque tube calculée à partir de la concentration en calcium. L'estimation à partir de la concentration en magnésium donne des profils similaires.

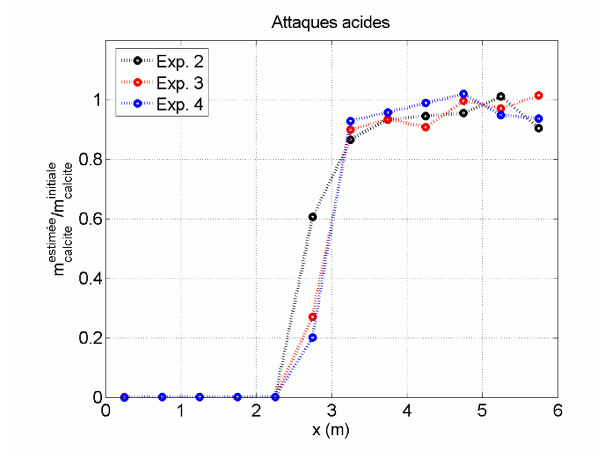


FIGURE 6.6 – Quantités de calcite restantes dans chaque tube du réacteur estimées par analyses ICP de solutions issues d'attaques acides.

Le graphique confirme la correspondance postulée entre le front de dissolution et le saut de concentration en calcium observé dans les profils 1D (graphiques 6.4). De plus, la fraction de réactif laissée en amont du front est nulle. Ceci atteste du fait que la section du réacteur est totalement balayée par la percolation.

En revanche, les imprécisions liées à ce mode d'analyse ne permettent pas d'estimer la quantité de réactif dissous à l'aval du front de dissolution.

Enfoncement de la valeur "plateau"

Le graphique (6.7) représente l'évolution au cours du temps de la concentration en calcium obtenue dans les vannes E, F et G confondues pour les expériences 2, 3 et 4. Les valeurs des profils terminaux ($t > 100$ h) pour l'expérience 4 ont été volontairement omises.

Pour chaque expérience et chaque temps de prélèvement les concentrations obtenues forment un groupe compact à l'exception, sur certaines séries, d'un point correspondant à la vanne G (*cf.* discussion sur l'artefact associé à la vanne G).

Ce graphique met en lumière l'enfoncement au cours du temps de la valeur plateau à l'aval du réacteur. Un tel enfoncement n'est pas prédictible par les modèles classiques de dissolution en utilisant une dépendance de la fonction d'écart à l'équilibre $1 - Q/K$, linéaire ou non, constante au cours du temps (*cf.* simulations figures (6.3)).

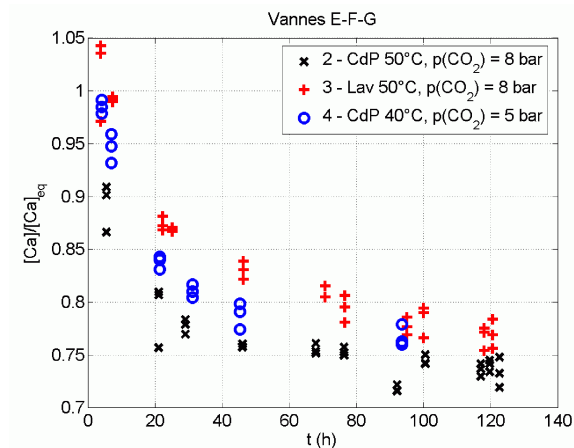


FIGURE 6.7 – Evolution en fonction du temps de la concentration en calcium adimensionnée obtenue dans les vannes confondues E, F et G (aval du réacteur) pour les expériences 2, 3 et 4.

Cet enfoncement se produit en deux temps : une forte baisse dans les premières heures, puis une baisse régulière plus modérée dans la suite de l'expérience (5% sur 100 h). Ces deux épisodes peuvent avoir des origines distinctes.

Deux familles d'hypothèses permettent d'expliquer un tel enfoncement non anticipé :

1. L'enfoncement est dû au mode de dissolution du minéral. La chimie du fluide est donc hors d'équilibre avec la calcite en sortie de réacteur dès lors que la valeur plateau commence à s'enfoncer. Selon cette hypothèse, le fait que le fluide sort du réacteur à une valeur proche de l'équilibre pendant les premières heures de l'expérience, relève d'un phénomène transitoire.

La valeur de la concentration en sortie alors que le système a atteint ou, tend vers un régime stationnaire, est plus faible que prévu. Une erreur est donc commise sur l'estimation de la vitesse de réaction de dissolution de la calcite dans le domaine proche de l'équilibre. Plusieurs études (Lasaga [65]) suggèrent d'ailleurs qu'une dépendance linéaire par rapport à l'écart à l'équilibre surestime la vitesse de dissolution près de l'équilibre, et ce pour différents minéraux.

Les travaux d'Eisenlohr [33] portant sur la dissolution de plusieurs calcites naturelles suggèrent un mécanisme d'auto-empoisonnement de la dissolution dû aux impuretés issues de la dissolution même de la calcite. Les vitesses et ordres de réaction ont été calculés en fonction de l'épaisseur de calcite enlevée par la dissolution. Au bout d'un certain temps, ces paramètres atteignent des valeurs stationnaires. L'ordre de la réaction près de l'équilibre est alors compris entre 5 et 12 selon les calcites considérées.

De tels ordres de réaction, atteints seulement une fois dissoute une certaine proportion de calcite, sont en mesure d'expliquer que l'équilibre ne soit atteint qu'en tout début d'expérience, et qu'une fois atteint un régime stationnaire, la valeur de la concentration de sortie soit inférieure à c_{eq} .

2. L'enfoncement est dû à la composition de la phase aqueuse. Celle-ci est à l'équilibre avec la calcite en sortie de réacteur, mais la composition du fluide injecté ou le chemin réactionnel suivi est mal contrôlé et varie dans les premières heures de l'expérience pour

atteindre un régime stationnaire ou légèrement dérivant au bout de quelques heures.

Cette hypothèse explique la baisse de la concentration calcium en sortie, par exemple si la concentration en CO_2 dissous dans le fluide injecté chute dans les premiers temps de l'expérience ou si des fuites de CO_2 apparaissent dans le réacteur (par exemple du fait de bouchages).

En supposant que le fluide en sortie de réacteur est en équilibre avec la calcite, il est possible connaissant la valeur de la concentration en Ca de calculer la quantité de carbone dissous dans le fluide d'injection pour obtenir une telle valeur. Les principales caractéristiques de la composition du fluide pour le scénario initialement prévu et le scénario fictif tenant compte de fuites de CO_2 sont synthétisées dans les tableaux (6.2) et (6.3). La terminaison *in* est relative au fluide d'injection et *eq* au fluide équilibré avec la calcite (*cf.* Annexe B.2). Dans ces calculs, pressions partielles et fugacités ont été identifiées.

$T = 40^\circ\text{C}$	Scénario prévu	Scénario fictif
$m_{\text{C},in}$	0.117	0.0600
$m_{\text{C},eq}$	0.130	0.0699
$m_{\text{Ca},eq}$	0.0132	0.00991
pH_{in}	3.60	3.75
pH_{eq}	5.57	5.77
$m_{\text{H}_2\text{CO}_3^0,in}$	0.117	0.0598
$m_{\text{H}_2\text{CO}_3^0,eq}$	0.104	0.0501
$fug(\text{CO}_2)_{in}$	5	2.7
$fug(\text{CO}_2)_{out}$	4.44	2.14

TABLE 6.2 – Scénario prévu versus scénario fictif (molalités en mol/l).

$T = 50^\circ\text{C}$	Scénario prévu	Scénario fictif
$m_{\text{C},in}$	0.154	0.0783
$m_{\text{C},eq}$	0.168	0.0884
$m_{\text{Ca},eq}$	0.0134	0.0100
pH_{in}	3.54	3.70
pH_{eq}	5.42	5.63
$m_{\text{H}_2\text{CO}_3^0,in}$	0.154	0.0781
$m_{\text{H}_2\text{CO}_3^0,eq}$	0.141	0.0683
$fug(\text{CO}_2)_{in}$	8	4.06
$fug(\text{CO}_2)_{out}$	7.32	3.55

TABLE 6.3 – Scénario prévu versus scénario fictif (molalités en mol/l).

La considération d'un scénario fictif incluant des fuites de CO_2 implique comme on peut le voir une erreur importante commise sur la pression de CO_2 d'équilibre avec le fluide. Notons enfin que le phénomène observé est reproductible, tant pour ce qui est de la valeur de la concentration en Ca en sortie que pour la durée nécessaire pour atteindre cette valeur. Ceci implique que, si des fuites sont en cause, elles proviennent d'un problème de conception du dispositif expérimental.

Alternativement, le chemin réactionnel peut être modifié du fait d'impuretés dans le quartz de Fontainebleau qui constitue la matrice supposée inerte du milieu poreux. A supposer que ces impuretés soient moins réactives que la calcite, initialement, la calcite est donc dissoute dans des proportions proches de celle prévues. Puis se met en place un régime stationnaire dans lequel un front de dissolution des impuretés et un front de dissolution de la calcite avancent avec leur vitesse propre. Les impuretés étant moins réactives, le front de dissolution des impuretés se situe à l'aval du front de dissolution de la calcite et avance moins vite que celui-ci.

Ainsi, le fluide rentrant en contact avec le front de dissolution de la calcite a perdu une part de sa réactivité, ce qui explique l'enfoncement observé de la valeur plateau. Ce type d'explication est similaire à celle faisant l'hypothèse d'une baisse de la concentration en CO_2 dissous dans les premières heures de l'expérience.

Diagnostic

L'étude des matériaux utilisés pour la réalisation du dispositif expérimental révèle que le poly(vinylidène fluoride) (PVDF) utilisé pour les gaines est perméable au CO_2 (Flaconnèche [35]).

Cette perméabilité se traduit par la diffusion du CO_2 au travers du polymère. Deux grandeurs caractérisent ce phénomène (Klopffer [59]) :

- la solubilité S désigne la quantité de gaz qu'un élément de polymère, de volume donné, peut contenir. En faisant l'hypothèse que cette solubilité suit une loi de Henry, elle est proportionnelle à la pression du gaz appliquée (ou est donnée par unité de pression).
- le coefficient de diffusion D du gaz dans le polymère informe sur la vitesse à laquelle le gaz pénètre et se déplace dans le polymère.

Ces grandeurs sont obtenues par l'étude de la quantité de gaz récupérée d'un côté d'une membrane de polymère d'épaisseur donnée, l'autre côté étant à pression de gaz imposée. Au bout d'un certain temps, la diffusion atteint un régime stationnaire, et la quantité de gaz récupéré suit une relation affine par rapport au temps. La droite que suit asymptotiquement cette quantité coupe l'axe des abscisses en un point Θ qui représente un temps de retard à l'arrivée du gaz de l'autre côté de la membrane. Pour une membrane droite et un flux de gaz perpendiculaire à celle-ci, le temps de retard est proportionnel au carré de l'épaisseur et inversement proportionnel à D .

L'extrapolation des données sur le PVDF (Flaconnèche [35]) à $T = 40^\circ\text{C}$ permet d'estimer, pour une pression de CO_2 de 5 bar, en faisant l'hypothèse simplificatrice que les gaines sont des membranes droites de 2.2 mm d'épaisseur, que Θ est de l'ordre du jour (3 jours par un calcul simplifié *cf.* Annexe B.4.1).

Il apparaît donc que la fuite du CO_2 par les gaines PVDF est en mesure d'expliquer la baisse de $[\text{Ca}]$ en sortie de réacteur. Par ailleurs, L'interaction du CO_2 avec le polymère se traduit par un coefficient de diffusion variable (linéaire ou exponentiel) en fonction de la concentration du gaz dans le milieu (Klopffer [59]). Ceci peut expliquer que les fuites soient quasi nulles au début de l'expérience puis se déclenchent et s'aggravent au cours du temps expliquant une chute systématique de $[\text{Ca}]_{\text{sortie}}$ au cours de l'expérience.

Enfin, l'interaction du milieu que constitue la gaine PVDF avec l'espace compris entre la gaine et le tube métallique où l'eau ne circule pas et qui constitue un réservoir potentiel de CO_2 (cf. zoom sur le système de filtration, Annexe B.4.2) explique que les fuites ne faiblissent pas tout au long de l'expérience, car ces volumes ne sont jamais saturés en CO_2 . Au contraire, il apparaît même que, du fait de la baisse de $[\text{Ca}]$ dans la seconde partie de l'expérience ($t > 20$ h), ces fuites s'aggravent.

Remarque :

L'hypothèse du scénario fictif, consistant en un bypass d'une fraction de CO_2 , permet d'expliquer ainsi la traîne observée en éléments issus de la dissolution de la calcite lors de l'injection d'eau ultra-pure en fin d'expérience (graphiques 6.5). En effet, lors du retour en eau ultra-pure, l'alimentation en CO_2 étant coupée, le CO_2 contenu dans les éléments polymères est chassé par diffusion puis redissout dans l'eau injectée rendant celle-ci réactive vis-à-vis de la calcite.

Deux expériences réalisées sur la dolomite permettront de valider ce diagnostic. La première consiste à injecter une solution acidifiée par HCl sur de la dolomite ayant préalablement réagi avec du CO_2 . Les valeurs des concentrations en éléments issus de la dissolution sont alors en mesure de dire si la réactivité du minéral a été inhibée près de l'équilibre (d'une manière analogue à celle décrite par les travaux d'Eisenlohr [33]), ou si une erreur est commise sur la teneur en CO_2 dissous du fluide de réaction.

La seconde expérience consiste à remplacer les gaines en PVDF par des gaines en titane. Ce design expérimental sera alors le design définitif du dispositif pour les expérience incluant le CO_2 . Néanmoins, celui-ci n'ayant été obtenu que tardivement, il a été nécessaire, pour la rédaction de ce mémoire, de tirer parti de plusieurs d'expérience effectuées avec les gaines PVDF.

Notons enfin que plusieurs dispositions (nettoyages successifs à l'acide) ont été prises pour rendre le quartz de Fontainebleau aussi chimiquement inerte que possible.

6.1.2 Expériences de dissolution “courtes” avec épuisement du réactif solide

Des expériences, numérotées 5 et 9, ont été conduites sur une portion courte du réacteur, respectivement 1 m et 0.5 m.

L'objectif de ces expériences est d'obtenir une information plus précise sur la forme du front de dissolution. En effet, comme le montrent les graphiques 1D (6.4), la vitesse de dissolution rapide de la calcite est à l'origine de fronts raides dont la forme précise ne peut être capturée par le dispositif 1D.

A l'exutoire, le suivi en continu de l'évolution de la concentration en calcium alors que le réactif solide vient à s'épuiser donne une information temporelle complète. Sous l'hypothèse que la forme du front varie peu dans le temps où l'on observe cet épuisement, cette information temporelle peut être convertie en information spatiale. Celle-ci reportée sur les graphiques 1D (6.4), donne une information plus complète sur la forme des profils.

Ces expériences ont été réalisées à 40°C et pour un fluide d'injection équilibré avec une pression de CO_2 de 5 bar. L'expérience 5 (1 m) a été réalisée avec le CdP, l'expérience 9 (0.5

m) avec le Lavoux.

Le débit d'injection est de 2.5 ml/min. La durée des expériences correspond au temps d'épuisement du réactif solide.

Expérience 5 - conversion des données temporelles en données spatiales

Les graphiques (6.8) représentent le suivi à l'exutoire de la concentration en Ca adimensionnée à $c_{eq}^{obs} = 10$ mmol/l, et ces mêmes quantités sont reportées sur le graphique des profils en x .

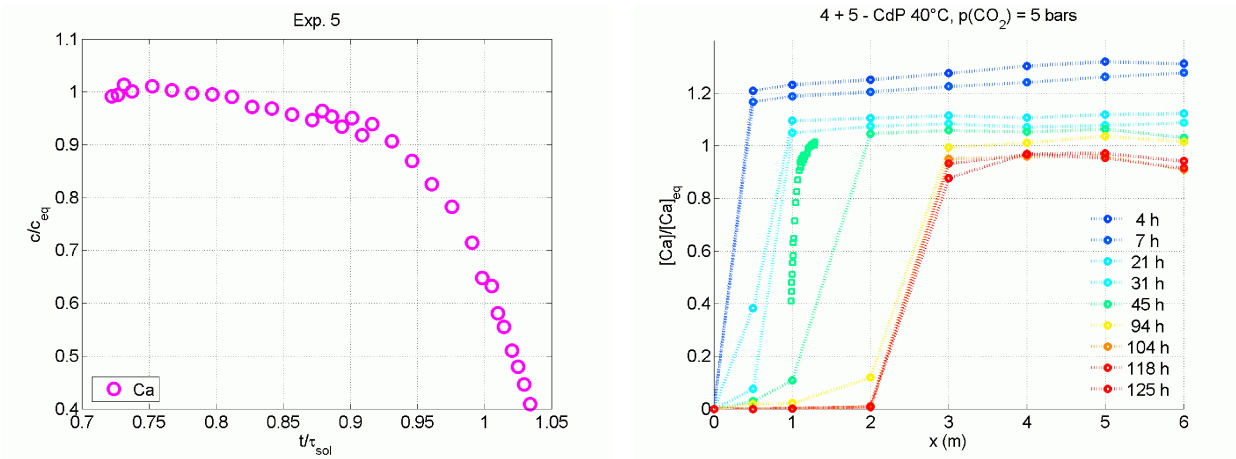


FIGURE 6.8 – suivi de l'évolution de la concentration en Ca adimensionnée à $c_{eq}^{obs} = 9.91$ mmol/l à l'exutoire en fonction du temps adimensionné au temps de résidence du solide en régime stationnaire; report de ces quantités sur le graphique de profils en x

Le premier graphique est tracé en fonction de la variable t adimensionnée au temps de survie du solide τ_{sol} dans le réacteur en régime stationnaire. Le calcul de cette quantité fait intervenir le volume de liquide à la concentration c_{eq} équivalent à la masse m de minéral contenue dans le réacteur. Cette quantité V_{aq}^{eq} est donnée par :

$$V_{aq}^{eq} = \frac{\alpha_{i,m} m}{c_{eq} M} \quad (6.1)$$

$\alpha_{i,m}$ étant le nombre de moles de l'élément i (Ca) dans une mole de minéral et M la masse molaire du minéral. Cette quantité permet de calculer une longueur équivalente effective l_{eq}^{eff} :

$$l_{eq}^{eff} = \frac{V_{aq}^{eq}}{B\Phi} \quad (6.2)$$

B étant la section du réacteur, Φ la porosité (le produit $B\Phi$ désigne la section effective de circulation du fluide). l_{eq}^{eff} représente la longueur qu'occupe le fluide lorsque la quantité m de minéral est mise en solution à l'équilibre. Ainsi, le temps de survie du solide en régime stationnaire dans le percolateur est donné par :

$$\tau_{sol} \cdot l_{react} = \tau_{liq} \cdot l_{eq}^{eff} \quad (6.3)$$

τ_{liq} étant le temps de résidence du fluide, l_{react} la longueur du réacteur. Ce temps de résidence du solide est effectif à supposer que la concentration de sortie soit effectivement c_{eq} et si le temps d'établissement du régime stationnaire est relativement bref.

La vitesse de propagation du front de dissolution en régime stationnaire est donnée par :

$$v_F = \frac{L}{\tau_{sol}} \quad (6.4)$$

L désignant la longueur du dispositif. La conversion de l'information temporelle en information spatiale s'écrit :

$$x = L - (t - t_{ref}).v_F \quad (6.5)$$

Dans ce cas $L = 1$ m et t_{ref} est choisi en fonction du profil en x sur lequel est projeté l'information temporelle ici, $t_{ref} = 45$ h.

Cette conversion n'est valable que si la forme du profil en x varie peu pendant la durée sur laquelle est prélevée l'information temporelle, ainsi que pendant la durée séparant t_{ref} de chacun des temps d'échantillonnage. Il est en effet raisonnable de choisir t_{ref} à l'intérieur de la gamme d'échantillonnage. Toutefois, si un régime stationnaire en repère mobile est atteint à partir de t_{stat} , et si l'échantillonnage est réalisé au-delà de t_{stat} , t_{ref} peut être choisi quelconque supérieur à t_{stat} .

Ce dernier graphique permet d'obtenir une information plus précise sur la forme exacte du profil. Il atteste également là encore de la reproductibilité des expériences.

Expérience 9 - calcul de la quantité de minéral dissous, suivi du pH

Le graphique (6.9) représente l'évolution, en sortie de réacteur, des concentrations en Ca, Mg et Sr en fonction de t/τ_{sol} ($\tau_{sol} = 22$ h 20 min). Ces concentrations ont été adimensionnées par rapport à $c_0 = c_{eq}^{obs} * \mathcal{P}_{mol}^{(m,i)}$. Les symboles + représentent les temps auxquels ont été relevées les valeurs du pH.

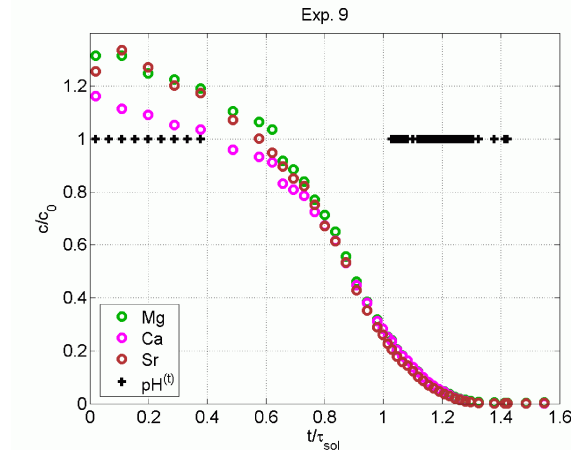


FIGURE 6.9 – Evolution des concentrations adimensionnées en Ca, Mg et Sr par rapport à c_0 ($c_0 = c_{eq}^{obs}$ pour Ca) en sortie de réacteur en fonction du temps adimensionné à τ_{sol} ; les symboles + représentent les temps auxquels ont été relevées les valeurs du pH.

L'expérience a été conduite sur la durée nécessaire à la dissolution intégrale de la quantité de calcite initialement présente (3.5 g). Sur ce graphique les concentrations adimensionnées en Ca, Mg et Sr suivent un profil commun sur la fin de l'expérience ($t/\tau > 0.8$). Ce profil est caractéristique de l'épuisement du réactif solide.

Sur le début de l'expérience ($t/\tau < 0.8$), Mg et Sr suivent des profils similaires alors que le profil de Ca est légèrement inférieur. La décroissance de ces profils renvoie au phénomène d'enfoncement de la valeur plateau décrit dans les expériences précédentes.

En intégrant numériquement les différentes courbes il est possible, connaissant le débit d'eau, de déduire une estimation de la quantité de calcite dissoute différente en fonction de l'élément considéré. Ces intégrations donnent :

Ca : 3.12 g
Mg : 3.52 g
Sr : 3.42 g

Ces valeurs permettent donc, dans ce cas, de soupçonner une surestimation de la concentration en calcium dans les valeurs hautes. Cet écart provient d'une erreur d'analyse bien que celles-ci aient été effectuées de façon croisée entre chromatographie et ICP.

Le graphique (6.10) montre (cercles bleus) les valeurs du pH en fonction de la concentration en calcium. La courbe verte représente la relation $pH = f(c/c_{eq}^{obs})$ théorique obtenue avec le logiciel *Archimède* d'une solution s'équilibrant avec la calcite et dont la composition est celle du fluide d'injection du scénario initialement prévu.

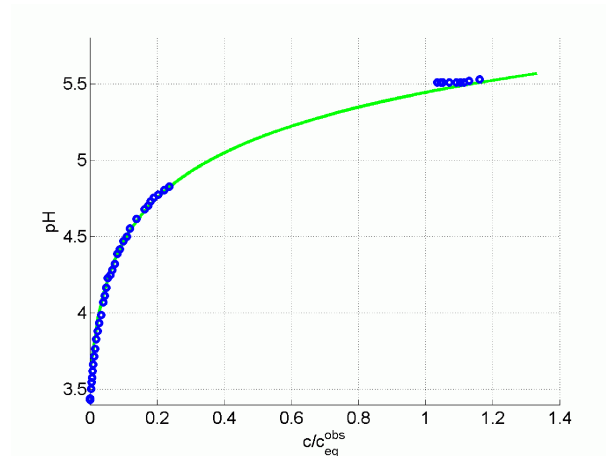


FIGURE 6.10 – Valeurs mesurées du pH en fonction de $[Ca]_{mes.}/[Ca]_{eq}^{obs}$ (cercles bleus) et relation $pH = f([Ca]/[Ca]_{eq}^{obs})$ théorique obtenue avec *Archimède* pour le scénario prévu.

L'ajustement est satisfaisant, et l'effet d'éventuelles pertes en CO_2 n'est pas perceptible d'après ce graphique.

La variation de $[Ca]$ dans les premières heures de l'expérience n'engendre qu'une très légère baisse du pH (points en haut à droite). De plus, ces points sont sur la courbe $pH = f(c/c_{eq}^{obs})$ prédite et non à la valeur d'équilibre du scénario fictif 5.77. Ceci apporte une modération sur ce

scénario. Il apparaît plus probable que scénario fictif et scénario prévu encadrent le processus effectivement réalisé dans le réacteur.

En fin d'expérience, la relation $pH = f(c/c_{eq}^{obs})$ observée expérimentalement est celle prédite, ce qui confirme ce jugement.

Notons toutefois que le pH en fin d'expérience, censé être égal au pH du fluide d'injection, se trouve être légèrement inférieur à celui-ci. Cette observation sera également faite sur d'autres expériences. L'explication la plus convaincante consiste à penser que ces valeurs sont en dehors de la zone stricte d'étalonnage du pH mètre. Il apparaît que l'utilisation du pH mètre demeure mal maîtrisée.

6.1.3 Expérience de dissolution 1D avec récupération du solide réactif partiellement attaqué

Descriptif

L'expérience 11 a été réalisée sur de la calcite CdP sur une longueur de réacteur de 3 m. La température a été fixée à 40°C, la pression de CO₂ à 5 bar et le débit d'injection inchangé à 2.5 ml/min. La longueur du réacteur étant divisée par deux par rapport aux expériences 1D précédemment effectuées, la durée de l'expérience a également été réduite de moitié.

La fraction granulométrique utilisée est 63 μm - 125 μm , permettant ainsi la séparation après expérience entre calcite et quartz, par tamisage.

Une cellule de mesure du pH a été disposée sur le circuit commun à la sortie du bloc de vannes, de sorte que les échantillons prélevés par les vannes puissent être informés sur la valeur du pH en température et avant dépressurisation.

La configuration du percolateur est donnée dans le schéma (6.11). Une charge plus importante de calcite a été incluse dans le dernier segment afin que la concentration de sortie approche la concentration à l'équilibre. Ce faisant, on fait l'hypothèse que le doublement de la charge est équivalent à un doublement de la longueur du réacteur dès lors que cela est effectué dans une zone peu réactive, à savoir l'aval du réacteur. Cette hypothèse sera validée expérimentalement par la linéarité des profils (*cf.* expériences de dissolution de la dolomite 6.2.1 et 6.2.2).

Analyse des fluides

Les graphiques (6.12) représentent en fonction de x la progression du front dans le temps, et l'enfoncement de la valeur plateau obtenue dans les vannes E, F et G (respectivement à 2, 2.5 et 3m de l'injecteur).

Les variables de temps et d'espace n'ont pas été adimensionnées, et la concentration en Ca a été adimensionnée par rapport à la concentration à l'équilibre prévue afin que les graphiques soient comparables aux graphiques 1D présentés précédemment ($c_{eq}^{th} = 13.2$ mmol/l).

Les échantillons prélevés ayant circulé dans la cellule de mesure de pH , celle-ci a généré une pollution en K rendant délicate la normalisation des profils. Les concentrations présentées ici ne sont pas normalisées à la concentration du traceur. Elles présentent donc une incertitude

Expériences 11

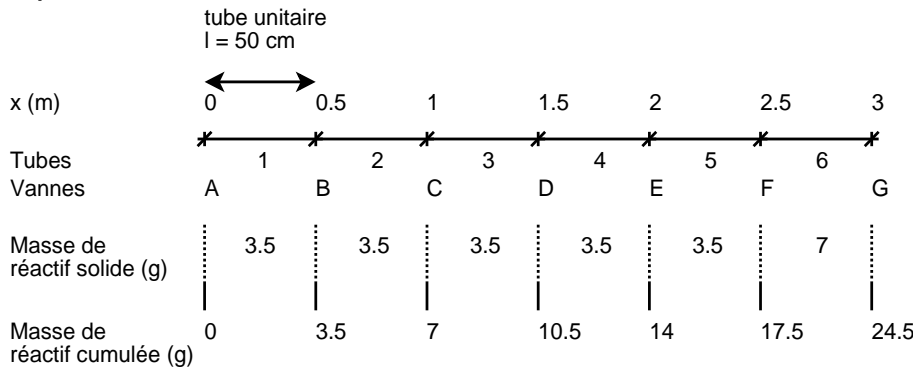


FIGURE 6.11 – configuration du percolateur pour l'expérience 11.

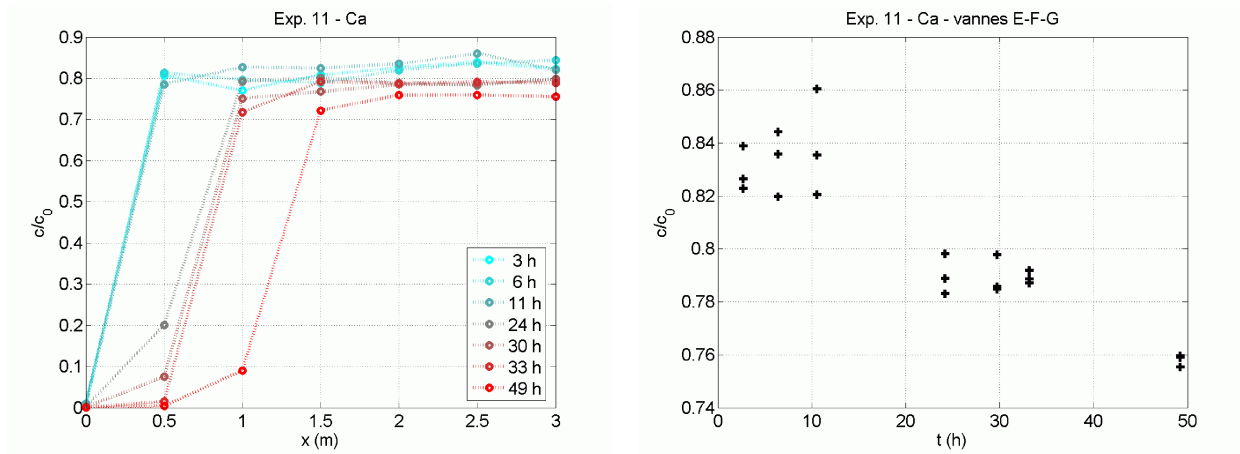


FIGURE 6.12 – Evolution de la concentration en calcium adimensionnée c/c_{eq}^{th} en fonction de la variable d'espace x pour différentes séries de prélèvements; concentration obtenue dans les vannes E, F et G confondues (aval du réacteur) en fonction du temps, expérience 11.

liée à l'estimation de la dilution des échantillons qui repose sur la mesure de la durée des prélèvements.

Les profils en x confirment la raideur du front de dissolution observée précédemment. L'enfoncement de la valeur plateau est perceptible sur cette expérience. Cependant son allure n'est pas identique aux précédentes.

Les graphiques (6.13) présentent les valeurs obtenues du pH en fonction de la concentration en calcium. La courbe verte suit la relation $pH = f([Ca])$ théorique calculée à l'aide du logiciel *Archimède*. Les lettres présentes sur le second graphique désignent les vannes auxquelles se réfèrent les échantillons analysés.

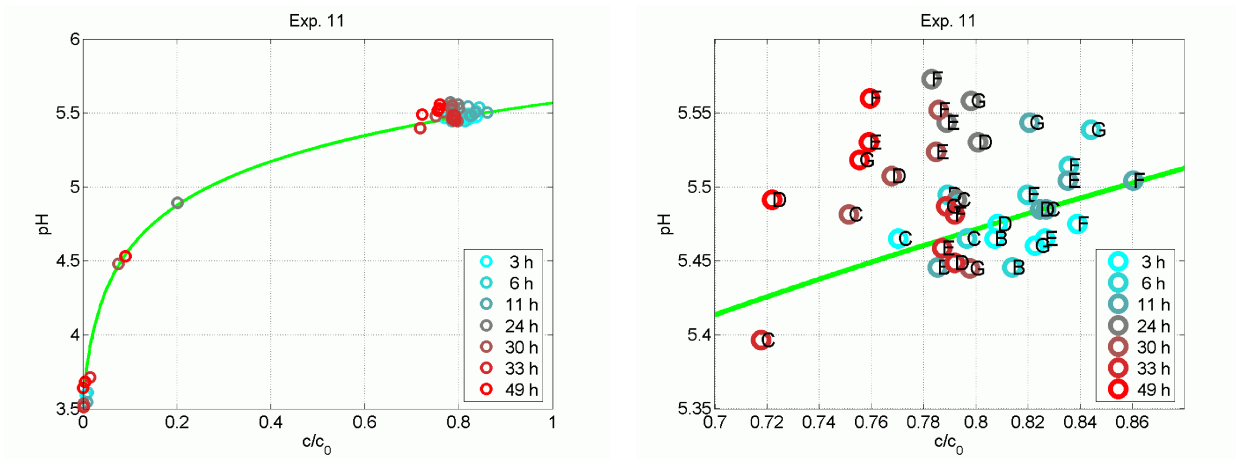


FIGURE 6.13 – Mesures du pH rapporté à la concentration en Ca, la ligne continue verte représente la relation $pH = f([Ca])$ calculée avec *Archimède* pour les variables du scénario prévu.

Les observations concordent avec la relation $pH = f([Ca])$ calculée. Cependant, tout comme observé dans l'expérience 9, les valeurs du pH mesurées au niveau de l'injecteur sont plus faibles que celles calculées.

A l'aval, les valeurs du pH pour les trois premiers profils ($t = 3$ h, $t = 6$ h et $t = 11$ h) sont situées près de la valeur théorique ou légèrement en deçà. En revanche, tous les profils suivants à l'exception du profil à $t = 33$ h ont des valeurs situées en moyenne à 0.1 unité pH au-dessus de la valeur théorique. Cette tendance est le reflet d'une diminution en CO_2 dissous dans le fluide de percolation et cadre avec les hypothèses faites sur les fuites de CO_2 .

Concernant le profil à $t = 33$ h, cette série de prélèvements a été effectuée de façon très rapprochée avec la série précédente. Or l'arrêt du fluide dans le réacteur pendant une série de prélèvements peut influencer sur la teneur en éléments issus de la dissolution pendant les instants qui suivent. En principe, il est nécessaire d'espacer les prélèvements d'une durée au moins égale au temps de résidence du fluide. Dans ce cas, cette contrainte est respectée.

En revanche, il est possible que l'arrêt du fluide provoque un arrêt partiel et momentané des fuites et que celles-ci ne se reforment qu'au bout d'un certain temps. Ceci peut expliquer que le profil obtenu à $t = 33$ h affiche des valeurs de $pH = f([Ca])$ plus proches des valeurs initiales, et de la relation prédite. Une étude plus approfondie de la forme sous laquelle se manifestent les fuites serait nécessaire pour conclure sur ce point.

Enfin, rappelons que les valeurs obtenues en vanne G doivent être considérées avec prudence du fait qu'elles concernent le premier échantillon analysé (notamment G à $t = 30$ h).

Analyse des solides

Quatre analyses ont été conduites sur la fraction solide récupérée par tamisage :

- pesée de la fraction
- mesure de surface BET
- mesure de porosimétrie par intrusion au mercure
- observation MEB

Les quantités de sable issues du tamisage sont indiquées en pourcentage de la masse initialement introduite dans le tableau (6.4).

Numéro du tube	1	2	3	4	5	6
Pourcentage récupéré	0%	0%	45%	89%	93%	92%

TABLE 6.4 – Pesée de la fraction de réactif récupérée.

Ce tableau, assez similaire au graphique issu des attaques acides (6.6) réalisé pour les précédentes expériences, confirme la raideur du front observée par analyse du fluide.

A l'aval du front, ces résultats suggèrent une dissolution partielle du réactif quasi-constante ce qui est cohérent avec la forme horizontale des profils. Toutefois, ces résultats quantitatifs sont à considérer avec prudence. En effet, le mode de récupération du solide réactif présente des imperfections. Une partie du réactif peut être perdue lors du démontage du dispositif (en particulier les particules fines pendant le rinçage du sable). Un tamisage incomplet peut conduire à sous-estimer la quantité de réactif récupérée. Néanmoins, des efforts ont été fait pour minimiser ces sources d'erreurs.

Le tableau (6.5) présente les résultats issus des mesures de surfaces BET par adsorption au krypton. Ces mesures font apparaître de faibles variations par rapport à la surface BET de la calcite initiale.

Numéro du tube	3	4	6	Calcite initiale
S_{BET} (m^2/g)	0.095 ± 0.009	0.093 ± 0.005	0.124 ± 0.010	0.115 ± 0.010
Variations par rapport à $S_{BET,ini}$	-17.4%	-19.1%	+7.83%	-

TABLE 6.5 – Mesures de surface BET par adsorption au krypton.

La valeur de la surface BET de la calcite initiale permet de calculer, connaissant le diamètre moyen des grains, un coefficient de rugosité égal à 4.88 qui est dans la gamme des rugosités proposées par White et Peterson [118] pour divers minéraux.

Cette valeur s'explique notamment par la présence, à la surface des grains, de micro-grains (taille de l'ordre de $1 \mu m$). Bien que des dispositions aient été prises afin d'éviter la présence de ces micro-grains (tamisages à l'eau répétés, nettoyages aux ultrasons), ceux-ci sont présents dans les échantillons destinés aux expériences en quantité suffisante pour capturer la majeure partie de l'information fournie par la mesure BET.

D'autre part, les incertitudes liées à la manière dont sont récupérés les solides en fin d'expérience ne permettent pas de faire de la mesure de surface BET une information pertinente sur la morphologie des solides partiellement attaqués. En conséquence, la mesure BET est un indicateur peu satisfaisant de l'évolution de la texture des solides lors de leur dissolution.

Le graphique (6.14) présente les résultats des analyses de porosimétrie mercure pratiquées sur la fraction minérale récupérée dans chaque tube. La courbe bleue désigne la calcite initiale.

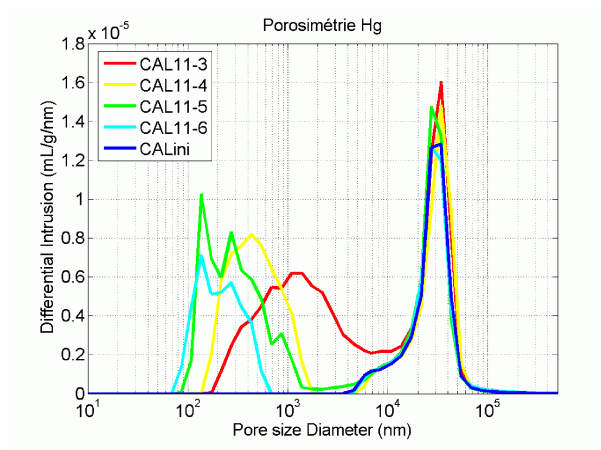


FIGURE 6.14 – Résultats de porosimétrie mercure pratiquée sur la calcite initiale et les échantillons récupérés des tubes 3, 4, 5 et 6.

Le pic situé à $30 \mu\text{m}$ est représentatif de la porosité intergranulaire initiale de la calcite seule. La position de ce pic varie très peu, suggérant que cette porosité reste stationnaire au cours de l'expérience : la fraction granulométrique des grains reste homogène stable en taille.

Dans la gamme des porosités dont les connexions sont de taille inférieure, la méthode d'analyse donne accès à la porosité intra-granulaire. La calcite initiale en est dépourvue.

Les quatre échantillons analysés exhibent une porosité intra-granulaire dont l'évolution est corrélée avec l'avancement du processus de dissolution. Le diamètre d'entrée de pores intra-granulaires de l'échantillon issu du tube situé à l'aval du réacteur (CAL11-6) est compris entre $0.07 \mu\text{m}$ et $0.7 \mu\text{m}$. Approchant du front de réaction (CAL11-5, puis 4, puis 3), ce diamètre est caractérisé par un mode qui s'élargit et augmente de taille, suggérant un élargissement du diamètre d'entrée de pore induit par l'avancement du processus de dissolution.

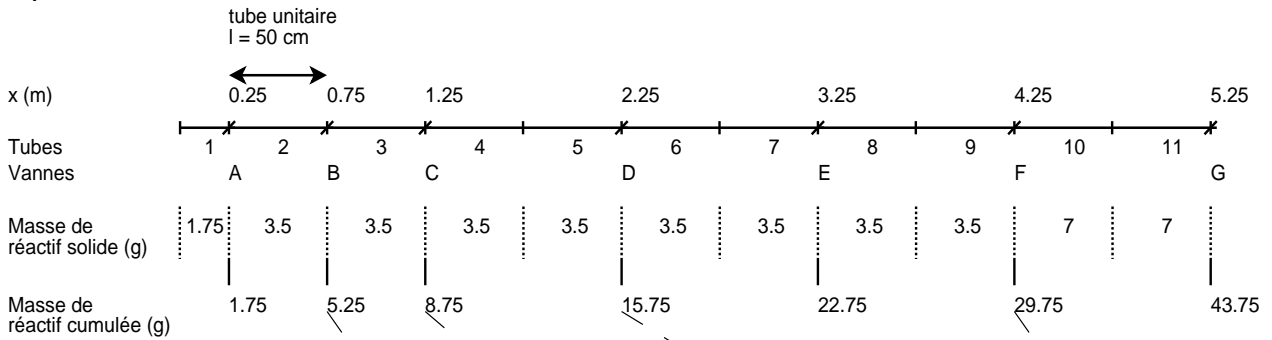
Dans l'échantillon issu du tube où se situe le front de dissolution (CAL11-3), les domaines délimitant porosités inter- et intra-granulaires se rejoignent. Ceci suggère le début d'un phénomène de fragmentation des grains de calcite.

6.2 Expériences de dissolution de la dolomite

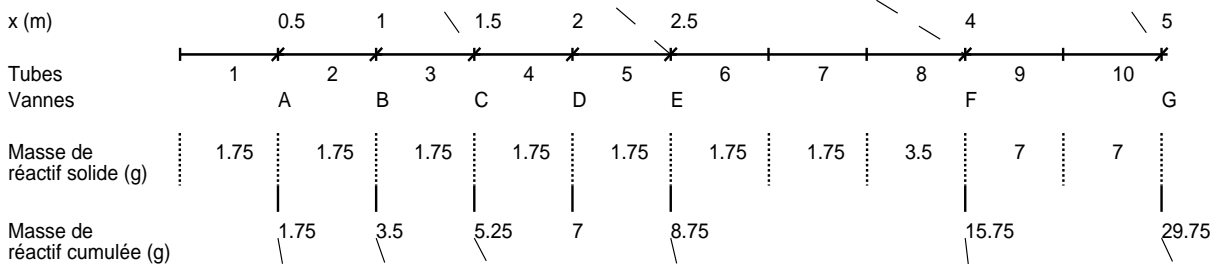
Trois expériences 1D numérotées 7, 12 et 16 ont été conduites sur la dissolution de la dolomite. La configuration du percolateur pour chacune de ces expériences est résumée dans le schéma (6.15).

Les lignes en pointillés représentent les lignes d'iso-masse cumulée de réactif minéral.

Expériences 7



Expérience 12



Expérience 16
(B/Bt=0.7225)

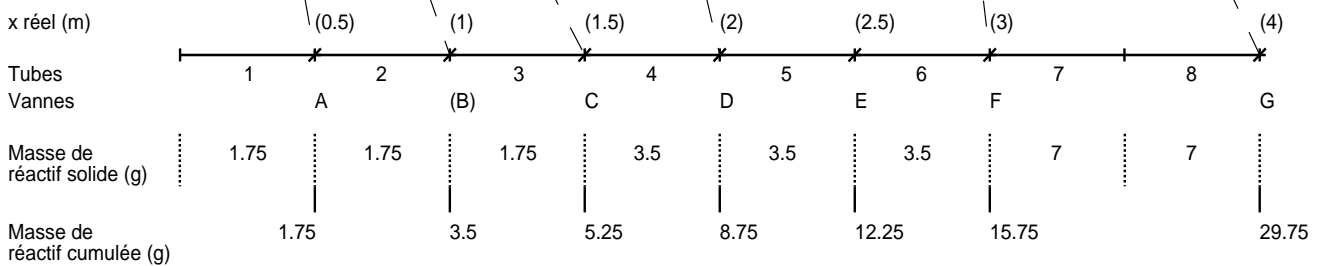


FIGURE 6.15 – configuration du percolateur pour les expériences 7, 12 et 16.

Pour l'expérience 7, la quantité de dolomite insérée dans chaque tube est constante en proportion volumique, à l'exception des deux tubes aval pour lesquels la quantité a été doublée. Dans cette zone, si l'expérience est arrêtée suffisamment tôt, le facteur de morphologie intervenant dans le calcul de la vitesse de réaction est censé varier peu, ce qui permet de faire l'hypothèse que les tubes présentant une charge double de dolomite sont équivalents à des tubes de longueur double à proportion de dolomite égale. Pour cette raison, les graphiques présentés par la suite, décrivant l'évolution spatiale de la dissolution, sont donnés par rapport à une masse de dolomite initiale $m_{min,ini}$ qui peut directement être convertie en une distance équivalente.

A l'amont, un tube prototype de longueur 25 cm a été disposé afin de fournir une information plus fine sur les profils initiaux. Sa charge en dolomite a été divisée par deux pour conserver une égale proportion.

Cette expérience a été pratiquée en deux temps. Tout d'abord, l'injection d'eau acidifiée par CO_2 a été pratiquée et ce jusqu'à l'obtention d'un régime stationnaire de dissolution en repère mobile. Puis le fluide d'injection a été remplacé par une solution acidifiée par HCl afin de tester l'hypothèse d'un éventuel effet d'inhibition irréversible de la surface de la dolomite causé par sa propre dissolution (*cf.* 6.1.1).

Dans les expériences 12 et 16 une charge deux fois moins élevée de dolomite a été incluse dans les tubes amont afin d'observer plus finement la propagation du front de réaction. Cette charge initiale de réactif est augmentée progressivement dans les tubes aval afin d'allonger virtuellement le réacteur et obtenir une concentration de sortie reflétant une valeur d'équilibre.

Dans l'expérience 16, les gaines PVDF ont été remplacées par des gaines en titane afin d'éviter les pertes de CO_2 . Ces gaines présentant une section plus large, et, le débit du fluide n'ayant pas été modifié, la vitesse linéaire d'avancée du fluide a été divisée par un facteur correspondant au rapport des sections ($B_{\text{Ti}}/B_{\text{PVDF}} = 1.384$). Ainsi, les distances parcourues dans ce design sont équivalentes aux distances dans l'ancien design multipliées par le facteur $B_{\text{Ti}}/B_{\text{PVDF}}$. C'est pourquoi dans le graphique (6.15) la longueur des tubes a été allongée par ce facteur. Les distances réelles ont été inscrites entre parenthèses.

Pour ces deux dernières expériences la fraction granulométrique du minéral réactif utilisée est $63 \mu\text{m} - 125 \mu\text{m}$. La dolomite partiellement attaquée a été récupérée par tamisage pour analyses spécifiques.

6.2.1 Expérience 7

Le tableau 6.6 résume les principales caractéristiques du fluide d'injection à 40°C équilibré avec une pression de CO_2 de 5 bar, et de ce fluide équilibré avec les dolomites ordonnées et désordonnées. D'après des considérations géologiques (provenance de la dolomite) et les diagrammes DRX (*cf.* Annexe B.3), la dolomite utilisée peut être considérée comme ordonnée.

Le graphique (6.16) présente l'évolution de $m_{\text{Ca}}(x, t)$ obtenue par simulation effectuée avec le logiciel *COORES* en considérant une cinétique type "TST" d'ordre 1, et en utilisant un modèle de sphères flottante pour décrire l'évolution texturale. La surface initiale des grains a été choisie égale à la surface géométrique de particules sphériques.

La concentration du fluide équilibré avec la dolomite ordonnée est utilisée pour obtenir les

$T = 40^\circ\text{C}$	fluide d'injection	Equilibre avec dolomite ordonnée	Equilibre avec dolomite désordonnée
m_C	0.117	0.127	0.135
$c_{eq} = \sqrt{m_{Ca} \cdot m_{Mg}}$	-	4.92e-03	9.19e-03
pH	3.60	5.44	5.72
$m_{\text{H}_2\text{CO}_3^0}$	0.117	0.107	0.0985
$fug(\text{CO}_2)$	5	4.57	4.21

TABLE 6.6 – Synthèse des principales caractéristiques du fluide à l'équilibre avec la dolomite (ordonnée et désordonnée) pour un fluide d'injection acidifié par CO_2 (molalités en mol/l).

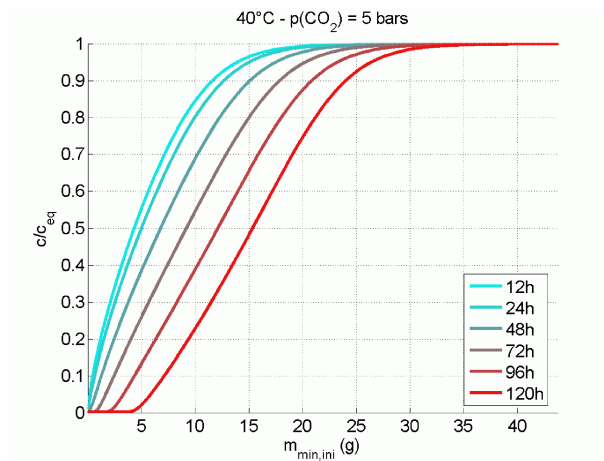


FIGURE 6.16 – Simulations de la dissolution de la dolomite ordonnée à 40°C $p(\text{CO}_2) = 5$ bar dans le réacteur 1D, effectuées avec le simulateur *COORES*. La surface réactive initiale est égale à la surface géométrique de particules sphériques. En abscisse, $m_{min,ini}$, la masse initiale de dolomite peut être convertie en distance équivalente.

concentrations auxquelles sont adimensionnées les graphiques. Pour Ca et Mg, ces concentrations sont calculées de sorte que le rapport $c_{0,Ca}/c_{0,Mg}$ soit égal au rapport des proportions molaires $\mathcal{P}_{mol}^{(dol,Ca)}/\mathcal{P}_{mol}^{(dol,Mg)}$ de la dolomite utilisée, et que $c_{0,Ca} \cdot c_{0,Mg} = c_{eq}^2$. Pour les autres éléments, le calcul de la concentration d'adimensionnement est identique au cas de la calcite.

La quantité c_{eq} est calculée par *Archimède* pour le fluide d'injection donné. La non-stœchiométrie du minéral, peu importante, n'est pas prise en compte dans les simulations pour le calcul du chemin réactionnel.

Les concentrations d'adimensionnement sont :

- $c_{0,Ca} = 5.02$ mmol/l
- $c_{0,Mg} = 4.84$ mmol/l.
- $c_{0,Sr} = 0.845 * 10^{-3}$ mmol/l.

Les graphiques (6.17) représentent les profils de concentration en Ca et Mg en fonction de la masse initiale de réactif, et leur évolution pour différentes séries de prélèvements.

Dans les premiers profils, on observe une augmentation brusque de [Ca] et [Mg] essentiel-

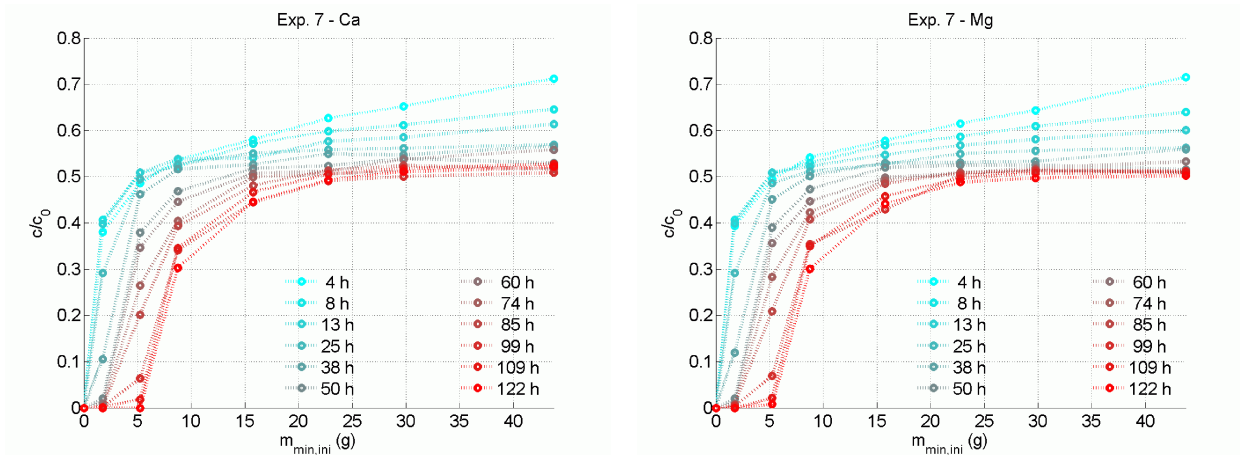


FIGURE 6.17 – Evolution des profils 1D en concentration en Ca et Mg en fonction de la masse initiale de dolomite, convertible en distance équivalente.

lement localisée dans la première cellule du réacteur, et à l’aval de celle-ci une augmentation linéaire en fonction de la masse initiale de dolomite. La pente de cette augmentation s’affaïsse progressivement jusqu’à devenir quasi nulle, environ à $t = 25$ h. Cette tendance est observable dans le graphique (6.18) qui montre l’évolution de $[Ca]$ et $[Mg]$ dans les vannes E F et G.

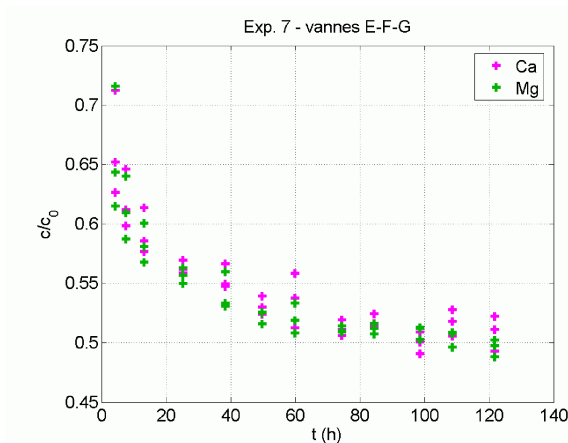


FIGURE 6.18 – Evolution en fonction du temps de $c_{Ca}/c_{0,Ca}$ et $c_{Mg}/c_{0,Mg}$ dans les vannes E, F et G (aval du réacteur).

Dans les profils suivants, on peut penser qu’un régime stationnaire en repère mobile est atteint. Il est caractérisé par une concentration de sortie du réacteur stable ou en légère baisse pendant la première moitié de l’expérience, et une vitesse d’avancée du front liée à la concentration de sortie.

De façon similaire au cas de la dissolution de la calcite, la concentration de sortie est inférieure à la concentration à l’équilibre. Dans ce cas, la concentration de sortie est égale à 50% de la concentration à l’équilibre en supposant que la dolomite utilisée est ordonnée.

La stoechiométrie entre Ca et Mg est conservée.

Dans un second temps, après avoir rincé le percolateur plusieurs fois par injection d’eau ultra

pure, le système a été utilisé dans la configuration obtenue en fin d'expérience en remplaçant le fluide d'injection par une solution acidifiée par HCl. Le but de cette opération est de mettre en évidence un éventuel phénomène d'auto-empoisonnement de la surface de la dolomite causé par sa propre dissolution.

La concentration en HCl du fluide d'injection est telle que la concentration en Ca et Mg à l'équilibre soit égale à c_{eq} calculée pour l'injection de la solution précédente. Cette condition implique un pH d'injection de 1.87. Les principales caractéristiques du fluide d'injection et équilibré alternativement avec la dolomite ordonnée et désordonnée sont résumées dans le tableau (6.7).

HCl $T = 40^\circ\text{C}$	fluide d'injection	Equilibre avec dolomite ordonnée	Equilibre avec dolomite désordonnée
$c_{eq} = \sqrt{m_{Ca} \cdot m_{Mg}}$ ($= m_C/2$)	-	4.94e-03	5.83e-03
pH	1.87	6.07	6.48

TABLE 6.7 – Synthèse des principales caractéristiques du fluide à l'équilibre avec la dolomite (ordonnée et désordonnée) pour un fluide d'injection acidifié par HCl (molalités en mol/l).

L'injection de HCl a été pratiquée pendant 25 h, ce qui a permis l'obtention de quatre profils 1D (graphiques 6.19).

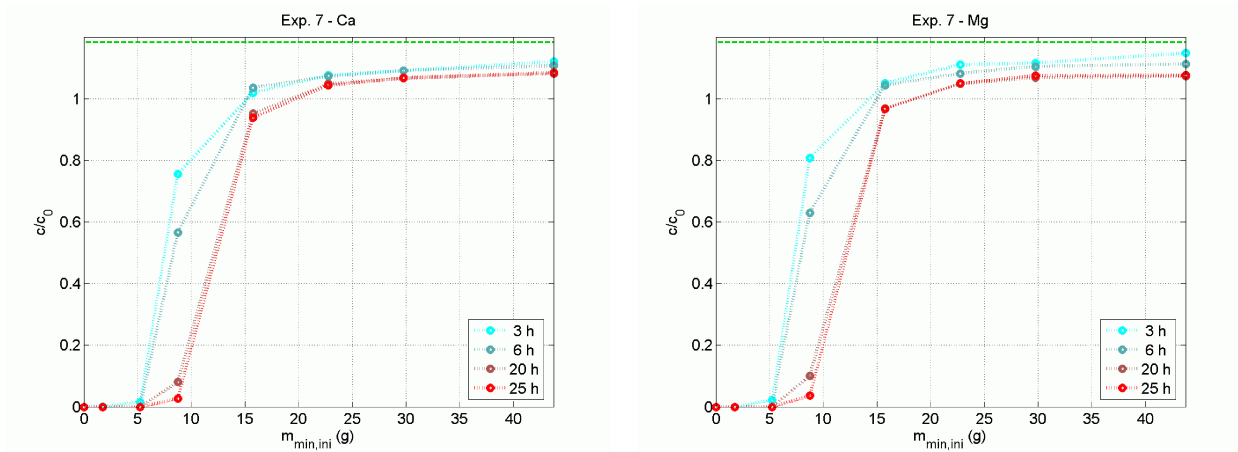


FIGURE 6.19 – Evolution des profils 1D en concentration en Ca et Mg en fonction de la masse initiale de dolomite lors de l'injection d'un fluide acidifié par HCl; la ligne en tirets verte représente la valeur d'équilibre avec la dolomite désordonnée

Le fluide d'injection étant plus réactif, les fronts obtenus sont plus raides que dans le cas d'injection de CO_2 aqueux.

La concentration de sortie est supérieure à la concentration attendue. Ce résultat exclut, quant à l'enfoncement des profils obtenus avec le CO_2 , tout scénario impliquant un phénomène d'inhibition de la surface du carbonate causé par sa propre dissolution, tel que décrit par Eisenlohr [33], ou du moins, une manifestation irréversible d'un tel phénomène.

Cependant cette conclusion n'est pas parfaitement solide. Le fait que la concentration en

sortie soit supérieure à la concentration à l'équilibre peut s'expliquer en faisant l'hypothèse que la dolomite est partiellement désordonnée. L'équilibre avec la dolomite désordonnée est représenté sur le graphique par la ligne en tirets verte.

Toutefois, la dolomite utilisée, d'après sa provenance, devrait présenter un caractère bien ordonné. Il est possible que des erreurs de préparation de la solution d'injection expliquent en bonne partie l'écart constaté. En effet, de par la nature de l'acide utilisé (acide fort) de faibles écarts sur la composition du fluide d'injection se traduisent par de fortes variations de la concentration du fluide à l'équilibre avec le minéral.

De plus, le fait d'exclure un phénomène d'auto-empoisonnement (ou auto-inhibition, Eisenlohr [33]) irréversible pour un fluide d'injection quelconque ne permet pas d'exclure un phénomène d'inhibition spécifiquement lié à l'attaque par CO_2 et éventuellement réversible.

Ces questions ne seront résolues qu'en modifiant le design du réacteur afin d'exclure toute possibilité de fuite du CO_2 . C'est l'objet des expériences 12 et 16 pour lesquelles la configuration a été choisie de façon à présenter des points de comparaison.

6.2.2 Expériences 12 et 16

La configuration du percolateur est décrite dans le schéma (6.15). Rappelons que les distances de l'expérience 16 ont été allongées pour retranscrire le fait que la vitesse linéaire d'avancée du fluide a été divisée par un facteur $B_{\text{Ti}}/B_{\text{PVDF}} = 1.384$. Les distances réelles sont inscrites entre parenthèses.

Les lignes en tirets représentent les points de comparaison qui peuvent être établis d'une expérience à l'autre. Ces points sont d'autant plus pertinents qu'ils sont situés à une distance sensiblement équivalente et donc que la ligne de comparaison est verticale.

Une nuance doit cependant être apportée à la comparaison entre les vannes E pour l'expérience 12 et D pour l'expérience 16 pour lesquelles, la répartition du réactif à l'amont de celles-ci, n'est pas identique dans les deux cas. Cette remarque est valable pour les points de comparaison situés à l'aval de ceux-ci.

Enfin la vanne B dans l'expérience 16 inscrite entre parenthèses n'a fonctionné correctement que pour l'obtention des deux premiers profils.

La chimie du fluide d'injection a été légèrement modifiée dans l'expérience 16 afin d'inclure l'élément traceur Na tout en diminuant la quantité de K de manière à conserver une égale quantité de Cl et de cations traceurs monovalents. Cet ajout n'influe pas sur les caractéristiques du fluide d'injection ni sur le chemin réactionnel conduisant à l'équilibre avec la dolomite (*cf.* B.2).

Les graphiques présentés pour l'expérience 16 ont été normalisés par la valeur de Na. Ce choix a été motivé par une plus grande stabilité de cet élément dans les analyses ICP. Il ne modifie les profils que ponctuellement sur des valeurs erratiques et n'affecte en rien l'allure générale des profils.

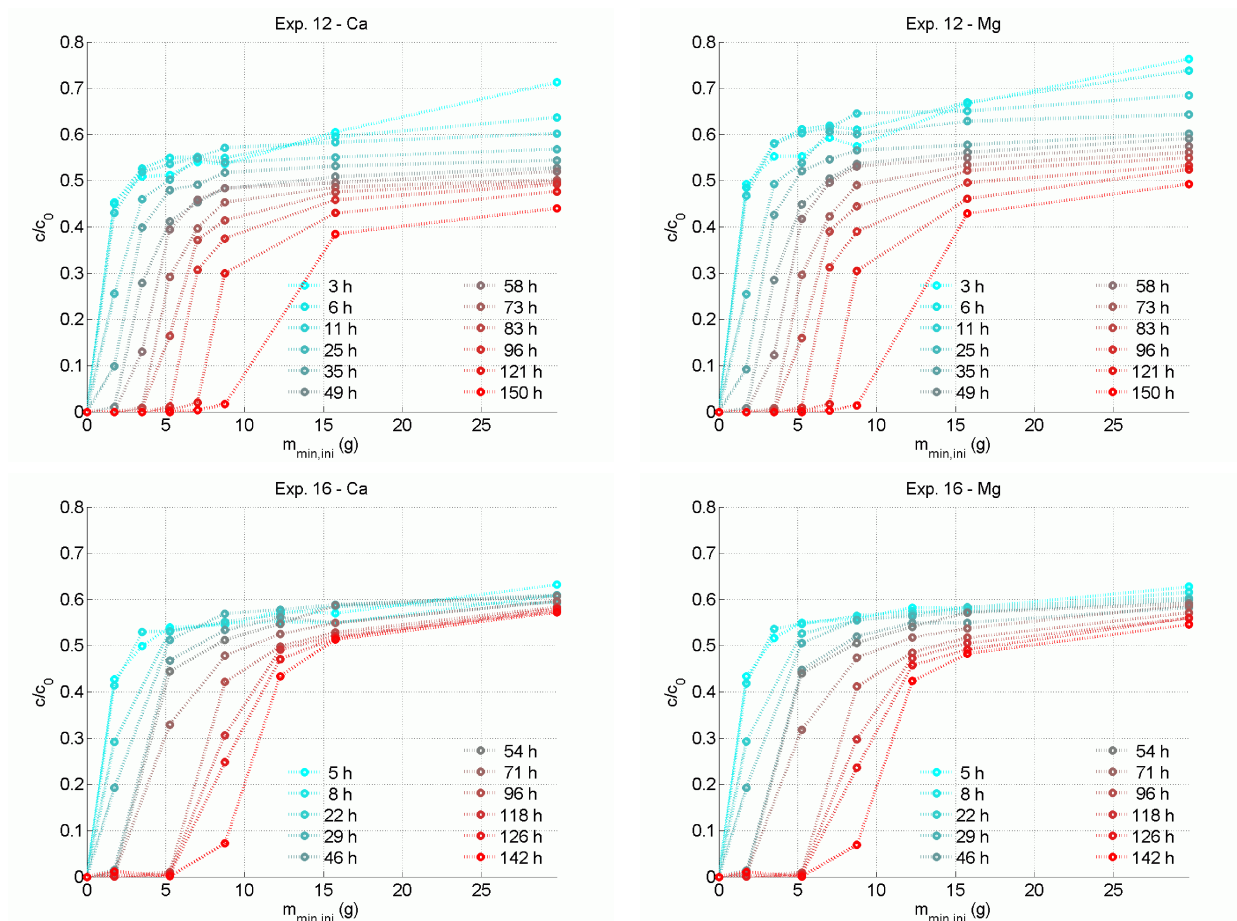


FIGURE 6.20 – Evolution des profils 1D en concentration en Ca et Mg en fonction de la masse cumulée initiale de dolomite pour les expériences 12 et 16

Profils 1D

Les graphiques (6.20) présentent l'évolution des profils 1D de [Ca] et [Mg] en fonction de la masse initiale de dolomite pour les expériences 12 et 16.

Un écart de stoechiométrie est observé pour l'expérience 12. L'analyse de Sr, en meilleur accord avec les valeurs de [Ca], permet de mettre en doute les fortes valeurs obtenues pour Mg. La source de cet écart est, selon toute vraisemblance, d'ordre analytique. Pour l'expérience 16 la stoechiométrie est préservée.

L'allure des profils initiaux ($t < 20$ h) dans les vannes amont ($m_{dol,ini} < 10$ g) est très similaire pour les deux expériences. Dans cette zone, le premier profil ne constitue pas nécessairement la valeur maximale de la concentration obtenue pour une vanne donnée (vanne A : $m_{dol,ini} = 1.75$ g à vanne E : $m_{dol,ini} = 8.75$ g). Ce résultat est en accord avec l'expérience 6 (*cf.* Annexe C.1) qui montre que pour les courtes distances un certain temps est nécessaire à l'obtention de la concentration maximale.

A l'aval, la concentration de sortie pour le premier profil $c/c_0 \sim 0.7$ n'est pas obtenue dans l'expérience 16. Cependant le premier profil de l'expérience 16 est acquis au bout de 5 h et non 3 h comme dans l'expérience 12. Si l'on compare la concentration de sortie du premier profil de l'expérience 16 au second profil de l'expérience 12 ($t = 6$ h) les valeurs obtenues sont proches.

Dans les profils suivants, la concentration de sortie obtenue dans l'expérience 12 chute continuellement alors qu'une valeur à peu près stable est obtenue dans l'expérience 16. Cette observation est similaire à la vanne F.

Cette observation semble confirmer que le design mis en place pour l'expérience 16 permet de réduire l'ampleur des fuites de CO₂ suspectées pour le design précédent.

Toutefois, la valeur de sortie de [Ca] et [Mg] reste nettement inférieure à la concentration d'équilibre.

Les graphiques (6.21) présentent en fonction du temps la concentration obtenue dans les vannes comparables à l'aval du réacteur à savoir : E, F et G pour l'expérience 12 ; D, F et G pour l'expérience 16.

En début d'expérience ($t < 20$ h), le resserrement du faisceau de valeurs semble plus rapide et plus compact dans l'expérience 16. Cependant cette impression est essentiellement due à la surévaluation de [Mg] dans l'expérience 12 et à l'obtention d'un profil très tôt ($t = 3$ h) non obtenu dans l'expérience 16.

En revanche au-delà de $t = 20$ h les valeurs de sortie (valeurs hautes) ne cessent de décroître dans l'expérience 12 alors qu'une valeur stable est obtenue pour l'expérience 16.

Notons enfin que le comportement du front est bien reproductible à en juger par les valeurs basses représentant les vannes E-12 et D-16, et notamment la valeur obtenue à $t = 120$ h ($c/c_0 \approx 0.3$)

Mesures du pH

Pour l'expérience 12, les mesures du pH ont été réalisées en sortie de réacteur afin de s'affranchir du problème de pollution en K survenu dans l'expérience 11. Cette disposition a

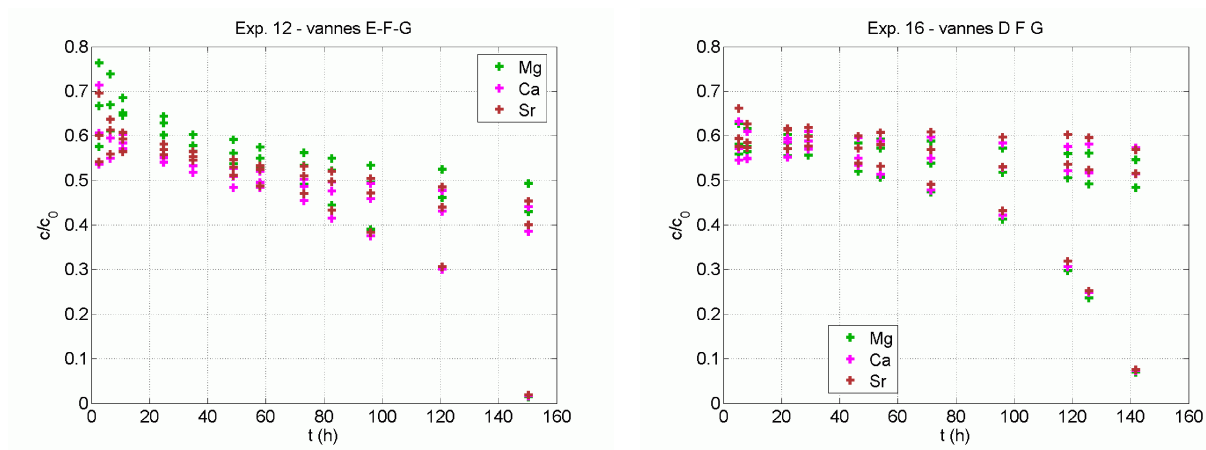


FIGURE 6.21 – Evolution de la concentration adimensionnée en Ca, Mg et Sr pour les vannes comparables : E, F et G pour l’expérience 12 ; D, F et G pour l’expérience 16.

l’inconvénient d’empêcher d’exploiter les potentialités 1D du réacteur.

Dans l’expérience 16, la normalisation des concentrations par $[Na]$ aurait pu justifier de rétablir la configuration du pH -mètre de l’expérience 11. Cependant, cette configuration engendre d’autres problèmes : création d’un volume mort pour le prélèvement des échantillons, nécessité d’un temps suffisamment important pour la stabilisation du pH -mètre, générant des incertitudes sur les quantités mesurées et des lourdeurs quant à la réalisation des séries de prélèvements. La cellule de mesure du pH présente également un risque de fuite de CO_2 , celle-ci étant constituée de matériau polymère et alimentée par des capillaires en polymère.

C’est pourquoi, pour l’expérience 16, la cellule de mesure du pH a été disposée en parallèle du circuit d’échantillonnage et non en série dans celui-ci. Cette configuration permet d’effectuer des séries de mesures du pH tout comme sont réalisées les séries de prélèvements. En revanche, la composition de la solution dont le pH est mesuré n’est en principe pas connue puisque la configuration du dispositif implique un choix entre prélèvement par piston ou mesure du pH . La composition du fluide mesurée à une vanne donnée doit donc être interpolée à partir des séries de prélèvements réalisés avant et après la mesure.

Les résultats sont présentés dans le graphique (6.22). Les lettres inscrites dans le graphique relatif à l’expérience 16 désignent la vanne à laquelle le pH a été mesuré. Ces lettres sont absentes du graphique relatif à l’expérience 12 puisque toutes les mesures ont été effectuées à l’exutoire (similaire vanne G).

La ligne continue verte représente la relation $pH = f([Ca]) = f([Mg])$ calculée par *Archimède*. La concentration utilisée en abscisse est $[Ca]$ pour l’expérience 12, les valeurs de $[Mg]$ étant douteuses. Pour l’expérience 16 où la stœchiométrie est préservée, l’abscisse choisie est la moyenne de $[Ca]$ et $[Mg]$.

Pour l’expérience 12, La valeur du pH mesurée en sortie diminue corrélativement à la baisse de $[Ca]$. Initialement situées loin de la courbe représentant la relation calculée, les valeurs $([Ca], pH)$ se rapprochent progressivement de celle-ci tout en restant au-dessus à l’exception de la mesure obtenue à $t = 48$ h.

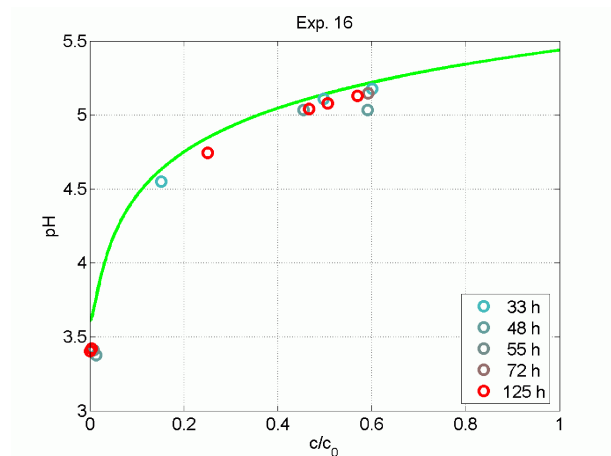
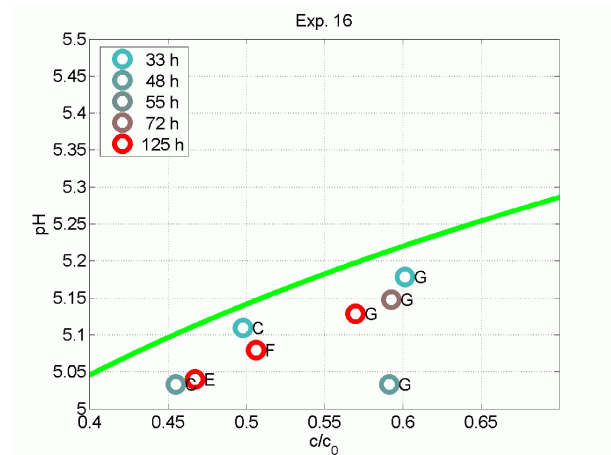
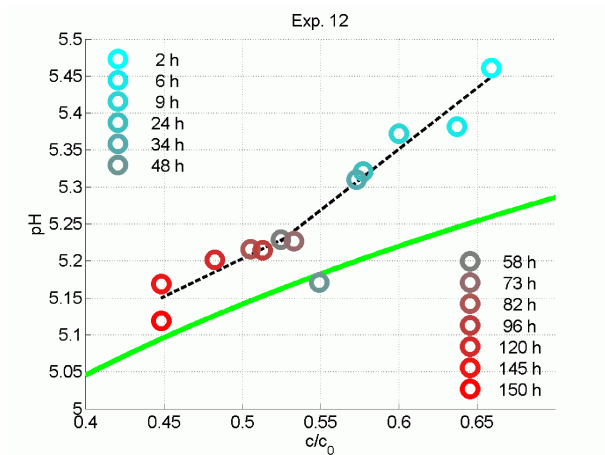


FIGURE 6.22 – Mesure du pH en fonction de c/c_0 ($[Ca]$ pour l'expérience 12, $([Ca]+[Mg])/2$ pour l'expérience 16). La ligne continue verte représente la relation théorique calculée par *Archimède*.

Si l'on exclut cette valeur, on distingue deux régimes successifs dont la tendance est approximativement linéaire. Ces deux régimes sont corrélés avec l'enfoncement de la valeur plateau qui procède en deux temps : un premier temps de chute importante puis un second temps où la baisse se poursuit de façon moins marquée. Ces tendances postulées sont représentées par les lignes en tirets noirs.

Pour l'expérience 16, toutes les mesures du pH sont situées en dessous de la courbe théorique. Ceci est cohérent avec le fait que la valeur du pH mesurée à l'injecteur est plus faible que prévu.

Cette fois-ci, les valeurs obtenues en vanne G (équivalent de l'exutoire) sont groupées autour de la valeur $c = 0.59$, $pH = 5.15$, à l'exception de la valeur à $t = 48$, h plus faible qui constitue vraisemblablement, là encore, une valeur erratique.

Masses des solides après expérience

Pour l'expérience 12 les analyses réalisées, portant sur la fraction de réactif récupérée après expérience, sont :

- pesée de la fraction récupérée
- mesure de surface BET
- mesure de la répartition en classes granulométriques par compteur de particules
- mesure de porosimétrie par intrusion au mercure
- observation MEB

Les mesures de granulométrie laser ne sont pas répertoriées ici, cette technique étant à la limite de validité pour les fractions considérées. Pour l'expérience 16, seules les pesées et les observation MEB ont été réalisées.

Les tableaux (6.8) et (6.9) résument les résultats sur les pesées pour les expériences 12 et 16 et mesure BET pour l'expérience 12.

Numéro du tube	4	5	6	7	8	9	10	Dolomite initiale
Pourcentage récupéré	1%	1%	36%	71%	81%	89%	91%	
S_{BET} (g/m ²)	-	-	0.18	0.68	0.15	-	0.16	0.17
Variations par rapport à $S_{BET,ini}$	-	-	+5.9%	+300%	-12%	-	-5.9%	-
Diamètre médian (compteur de particules) (μm)	-	-	67	73	83	-	94	100

TABLE 6.8 – Pesée de la fraction de réactif récupérée, surfaces BET et diamètre médian obtenu par compteur de particules - Expérience 12.

Numéro du tube	1	2	3	4	5	6	7	8
Pourcentage récupéré	0%	0.2%	0.4%	1.4%	40%	77%	75%	83%

TABLE 6.9 – Pesée de la fraction de réactif récupérée - Expérience 16.

De façon similaire au cas de la calcite, la mesure de la surface BET finale est compliquée à exploiter. Là encore $S_{BET,ini}$ est beaucoup plus élevée que la valeur attendue ce qui suggère

une contribution importante de très fines particules ($d \sim 1\mu\text{m}$) qui n'ont pu être enlevées aux ultra-sons et qui génère l'essentiel de l'adsorption mesurée. Cette valeur est à peu près stable sur l'ensemble des tubes analysés à l'exception du tube 7 situé directement à la suite du tube contenant le front de dissolution.

Cette mesure, comme nous l'avons vu, ne renseigne en rien sur les aspects morphologiques de la surface des grains. Ainsi S_{BET} mesurée pour le tube 7 signifierait une présence accrue de particules micrométriques. Ces particules peuvent constituer des produits de la dissolution à un stade où l'agressivité du liquide est intermédiaire (dans le tube 7 en fin d'expérience). Il est également possible, étant donné le diamètre de filtration entre tubes, que ces particules aient été transportées depuis le front de dissolution où elles ont été produites.

Les pesées de la fraction récupérée par tamisage donnent une information sur la position du front de dissolution en fin d'expérience. Cependant la méthode de récupération par tamisage peut présenter des imperfections et *a priori* donner une sous-évaluation de la quantité de dolomite restante.

Parallèlement, à ces résultats, il est possible de procéder à une évaluation dynamique du stock de réactif solide.

Les mesures effectuées sur la concentration en éléments issus de la dissolution du minéral dans les échantillons prélevés pour l'acquisition des profils 1D peuvent donner une estimation de la dolomite dissoute dans chaque segment (inter-vannes) du réacteur. Cette estimation présente aussi des imperfections puisque, d'une part, elle est réalisée à partir d'un échantillonnage, ce qui sous-entend des données incomplètes notamment près de $t = 0$ h où la forme des profils varie rapidement, d'autre part, elle s'appuie sur des analyses comprenant une incertitude propre.

La forme des fronts est obtenue en intégrant la différence de concentration entre chaque vanne de 0 à t , où t est égal aux temps auxquels sont réalisés les séries de prélèvements. Les intégrales calculées, multipliées par le débit et la masse molaire du minéral, donnent une estimation de la quantité de dolomite dissoute dans chaque inter-vanne pour chaque temps de prélèvement :

$$m_{diss,XY}(t) = M_m * Q * \int_0^t (c_Y(\tau) - c_X(\tau)) d\tau \quad (6.6)$$

où $m_{diss,XY}(t)$ est la masse de minéral dissoute entre les vannes X et Y, c_Y et c_X respectivement les concentrations obtenues aux vannes X et Y, M_m est la masse molaire et Q le débit du fluide.

Si les concentrations sont adimensionnées, la quantité doit bien sûr être multipliée par la valeur d'adimensionnement c_{eq} . Ce procédé offre l'avantage de permettre l'utilisation des éléments traces tels que Sr pour le calcul de $m_{diss,XY}(t)$.

La figure (6.23) présente le jeu de courbes en fonction du temps obtenu par l'intégration (6.6) pratiquée pour chaque segment en utilisant les données sur Ca et Sr (Mg étant écarté en raison du décalage observé, de nature analytique). Ces courbes ont été réalisées en extrapolant le premier profil effectivement acquis au rang du profil à $t = 0$.

Les résultats numériques estimant la quantité de minéral dissous au final dans chacune de ces portions sont répertoriés dans le tableau (6.10), et sont comparés à l'estimation déduite de l'opération de tamisage en fin d'expérience. Certaines données ont été inscrites entre parenthèses car elles sont déduites par soustraction d'une quantité très faible de minéral récupérée.

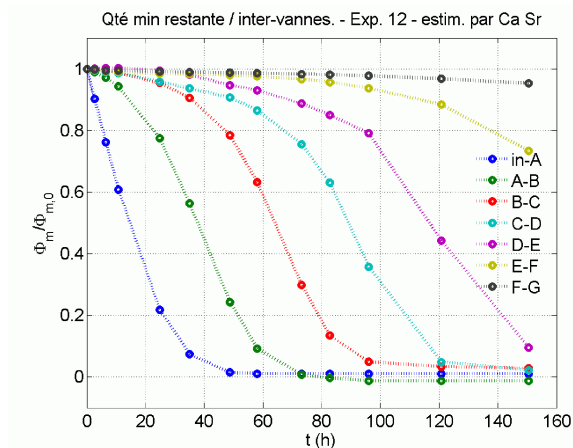


FIGURE 6.23 – Reconstruction de l'évolution de la quantité de minéral entre chaque vanne pour l'expérience 12.

Inter-vannes	in-A	A-B	B-C	C-D	D-E	E-F	F-G
Numéros des tubes	1	2	3	4	5	6-7-8	9-10
$q^{\text{té}}$ initiale (g)	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	7	14
Estimation $q^{\text{té}}$ dissoute (g)	1.73	1.77	1.69	1.71	1.58	1.85	0.65
Estimation par tamisage (g)	-	-	-	(1.73)	(1.73)	2.30	1.40

TABLE 6.10 – Comparaison des estimations de la quantité de minéral dissous - Expérience 12.

Ces résultats montrent les points suivants :

1. L'estimation fournie par intégration sur les quatre premiers tubes est de bonne qualité car, la quantité de minéral initialement présente, dissoute en totalité, est estimée à ± 0.06 g. Ce résultat est d'autant plus satisfaisant que l'estimation intègre tous les biais et erreurs de mesure potentiels sur l'ensemble des temps de prélèvements.
2. Sur le tube 5 on constate un écart substantiel entre les deux estimations. Il est à noter que l'estimation effectuée par intégration s'arrête au dernier temps de prélèvement alors que l'estimation par tamisage intègre la dissolution sur toute la durée effective de l'expérience qui comprend la période de traîne observée après le retour en eau pure (*cf.* Annexe C.2). Il est probable que la dissolution résiduelle entre l'acquisition du dernier profil et l'arrêt effectif de l'expérience puisse expliquer cet écart.
3. En revanche sur les tubes aval on observe un écart assez net entre les deux méthodes. En plus de la dissolution résiduelle évoquée plus haut qui, vraisemblablement, ne suffit pas à justifier cet écart, deux explications peuvent être proposées. D'une part le fait de considérer le profil à $t = 0$ comme identique au premier profil acquis, est susceptible de fournir une estimation fautive par la méthode d'intégration si le profil varie rapidement dans les premiers instants. Or, en effet, les expériences 7 et 12 montrent que les valeurs à l'aval du réacteur évoluent rapidement dans les premiers temps de l'expérience. Cependant cette erreur peut être encadrée. D'autre part, comme cela a été dit, le tamisage peut conduire à une sous-estimation de la quantité de minéral récupéré, et ce d'autant plus

que la quantité à récupérer est importante (*ex.* : Exp. 16 pourcentage récupéré supérieur dans le tube 7 par rapport au tube 6).

Caratérisation physique des solides

La figure (6.24) représente la répartition en classes granulométriques obtenue par compteur de particules. Pour chacun des échantillons analysés, la répartition est mono-modale. Les valeurs du diamètre médian en volume sont reportées dans le tableau (6.8).

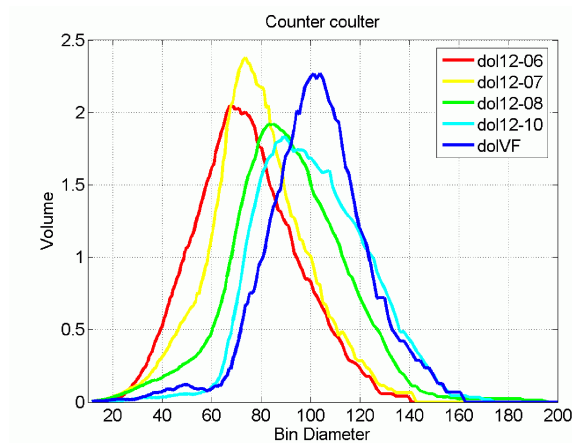


FIGURE 6.24 – répartition en classes granulométriques obtenue par compteur de particules pour la fraction de réactif récupérée des tubes 6, 7, 8 et 10.

Ces analyses font apparaître une variation nette du diamètre médian. Cependant cette seule donnée ne retranscrit pas la complexité du processus de dissolution. En effet, l'assimilation des grains à des sphères de diamètre égal au diamètre médian et dont le nombre serait constant conduit à une surestimation de la quantité de minéral dissous.

Enfin des analyses de porosimétrie par intrusion au mercure ont été réalisées sur ces mêmes échantillons issus des tubes 6, 7, 8 et 10, et comparées aux analyses des échantillons initiaux.

Les résultats obtenus sont présentés dans le graphique (6.25). Le pic représentatif de la porosité inter-granulaire (forte porosité) affiche une variation substantielle. On observe une baisse de l'abscisse du pic alors que l'échantillon analysé se rapproche du front, ce qui est compatible avec le décalage de la fraction granulométrique vers les faibles valeurs mis en évidence par le compteur de particules.

A propos de la porosité intra-granulaire, elle est clairement séparée de la porosité inter-granulaire pour le tube aval 10. De façon similaire au cas de la calcite, alors que l'échantillon se rapproche du front de réaction, cette porosité affiche une limite supérieure au diamètre d'entrée de pore qui s'élargit jusqu'à rejoindre les valeurs rattachées à la porosité inter-granulaire dans le tube 7 situé à proximité immédiate du front de réaction.

Dans le tube 6, où se trouve le front de réaction, le diamètre d'entrée de pore forme un continuum de valeurs rendant pour cette mesure indistincte la séparation entre porosités inter- et intra-granulaires.

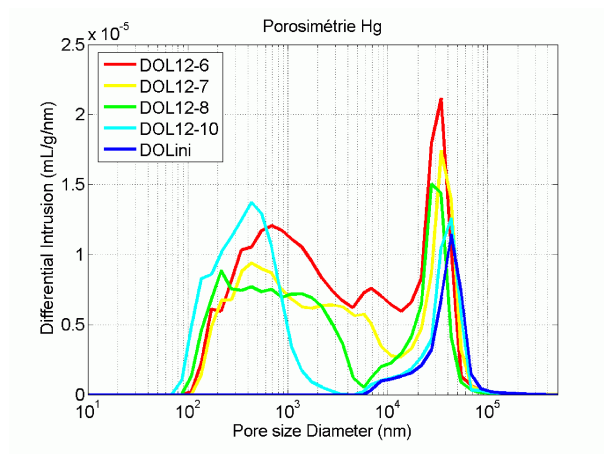


FIGURE 6.25 – Résultats de porosimétrie mercure pratiquée sur la dolomite initiale et les échantillons récupérés des tubes 6, 7, 8 et 10.

6.3 Observations MEB

6.3.1 Calcite CdP - Expérience 11

Grains initiaux

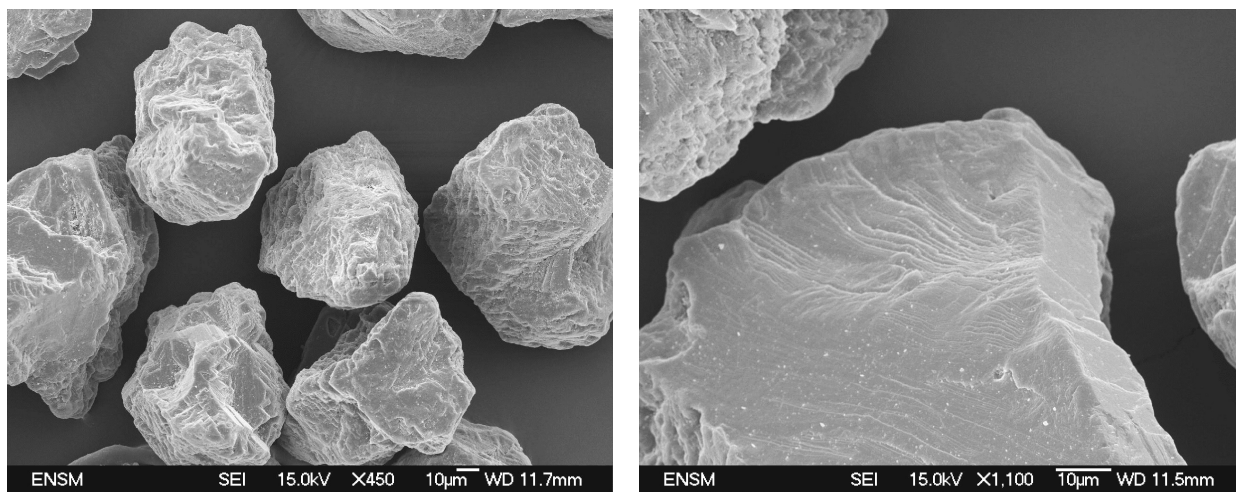


FIGURE 6.26 – Grains de CdP initiaux.

Les figures (6.26) montrent les grains de calcite initiaux ayant subi les opérations de préparation aux expériences (abrasion douce, nettoyage à l'eau et aux ultra-sons). Malgré ces opérations un nombre relativement important de grains de tailles micro-métriques subsistent à la surface des grains.

La figure d'ensemble permet d'apprécier l'homogénéité des tailles de grains ($\sim 100 \mu\text{m}$). La photo de détail illustre une morphologie en terrasses suivant des lignes courbes. L'espace entre ces terrasses "verticalement" et "horizontalement" est variable.

Grains à l'aval du réacteur - tube 6

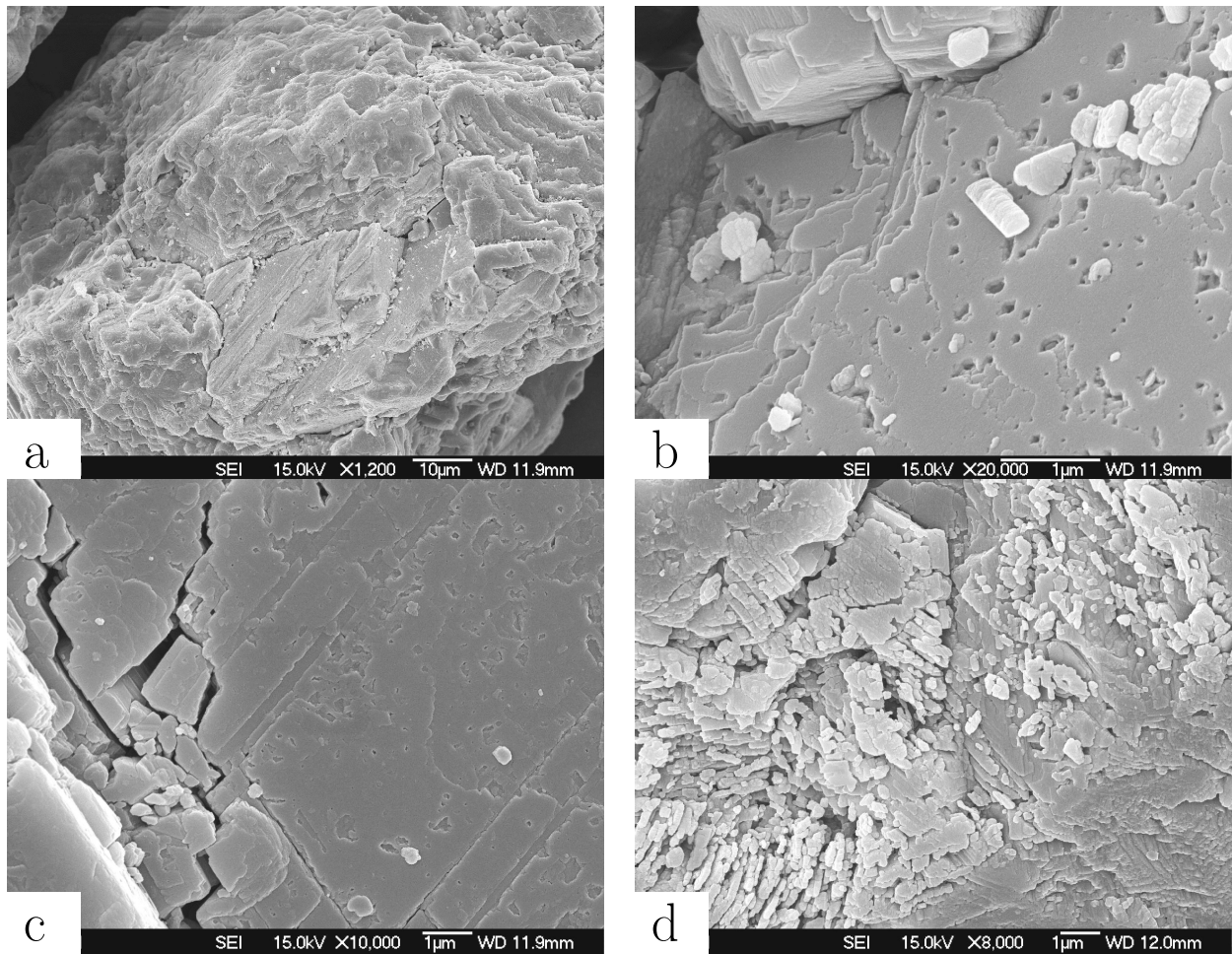


FIGURE 6.27 – Grains de CdP à l'aval du réacteur - tube 6.

Les figures (6.27) montrent des grains de CdP issus du tube 6 situés à l'aval du réacteur. Ces grains ont subi une dissolution faible générée par un fluide peu agressif.

Cette dissolution cible principalement certaines zones, en particulier les joints de sous-grains (a), les lignes de contraintes (c), qui sont plus réactives correspondant à des discontinuités du réseau cristallin qu'elles représentent.

La dissolution se manifeste aussi par un criblage peu profond en apparence, localisé sur les surfaces planes. Ce criblage résulte de la nucléation d'etch pits (b), (c). La quantité de matière dissoute que cette attaque génère est peu importante, mais contribue à un impact de nature morphologique.

Des dissolutions tridimensionnelles sont également observées ponctuellement. Ces attaques localisées semblent concerner des zones particulièrement réactives : arêtes vives, points de jonction de plus de deux sous-grains mis en évidence par les différentes orientations cristallines (d).

Grains en zone intermédiaire - tube 4

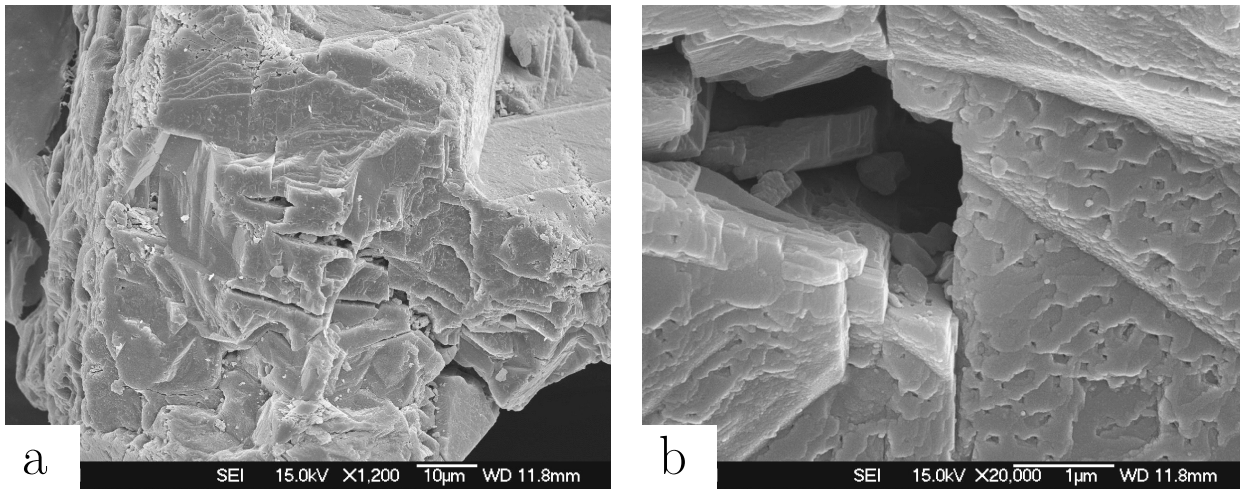


FIGURE 6.28 – Grains de CdP en zone intermédiaire - tube 4.

Les figures (6.28) montrent des grains de CdP situés dans une zone intermédiaire du réacteur entre le front de dissolution et l'aval du réacteur (tube 4).

Les morphologies observées dans cette partie ne sont pas fondamentalement différentes de celles observées à l'aval. On constate la propagation latérale et l'élargissement des joints de grains et le creusement le long de lignes de contrainte disposées en échelon (a).

L'intensification et la continuation du phénomène de criblage produit un facettage révélant la structure cristalline (b). L'attaque surfacique concerne ici plusieurs couches.

Grains au niveau du front - tube 3

Au niveau du front la texture devient radicalement différente. La morphologie observée est de type ruiniforme et se développe en profondeur dans le volume du grain (a). L'enveloppe extérieure des grains conserve néanmoins une taille comparable à la taille d'origine.

Cette dissolution fait apparaître la répétition de certains motifs (b). Les surfaces qui étaient creusées précédemment sur quelques couches le sont ici sur une profondeur importante. Ce creusement laisse en retrait une morphologie de la surface des grains en forme de dents orientées selon une même direction et de longueurs approximativement égales (c), (d). L'espacement de ces structures présente en moyenne une certaine régularité.

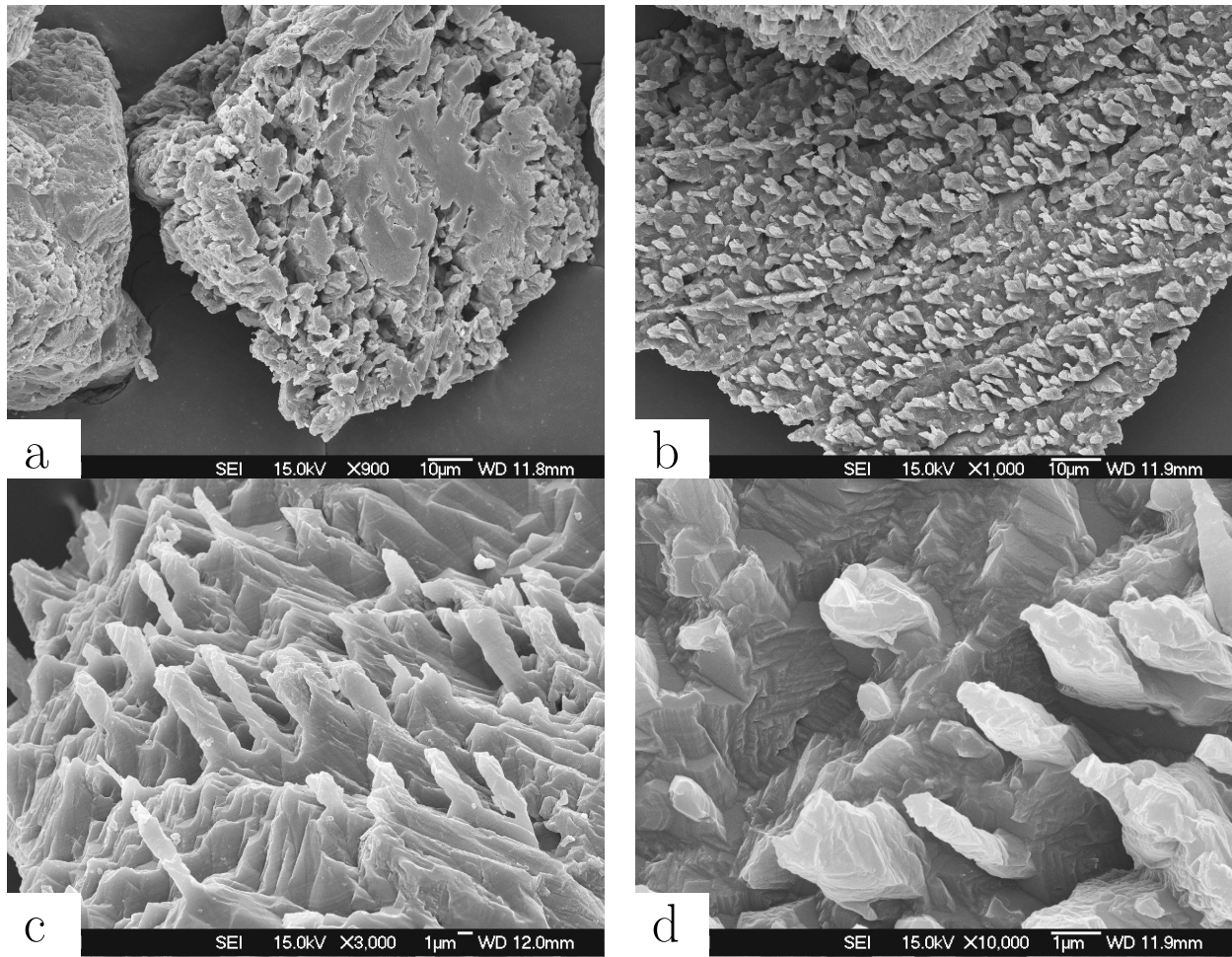


FIGURE 6.29 – Grains de CdP au niveau du front de dissolution - tube 3.

6.3.2 Dolomite - Expériences 12 et 16

grains initiaux

Les figures (6.30) montrent les grains de dolomite initiaux utilisés pour expérience. Les tailles de grains présentent une bonne homogénéité. Comme pour la calcite, la surface des grains laisse apparaître des grains micro-métriques susceptibles de contribuer lourdement à la surface BET mesurée.

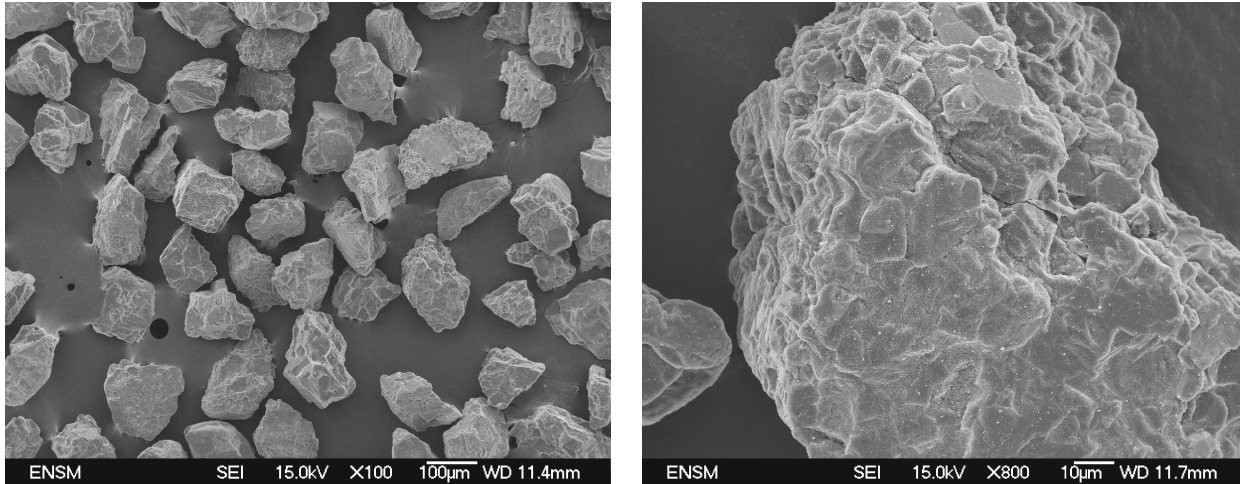


FIGURE 6.30 – Grains de dolomite initiaux.

Grains à l'aval du réacteur - tube 10

Les formes de dissolutions visibles sur les grains situés à l'aval du réacteur (tube 10, figure (6.31)) affectent les défauts de types joints de sous-grains (a), (b).

Parallèlement la dissolution sur les surfaces extérieures fait apparaître progressivement une morphologie en blocs tridimensionnels dévoilant la structure cristalline du minéral (c).

Grains en zones intermédiaires - tubes 8 et 7

Alors que l'on se rapproche du front (tube 8, figure (6.32)), les mécanismes de déjointage se poursuivent (a) ainsi que la dissolution sur les surfaces extérieures faisant apparaître une structure en blocs réguliers plus espacés (b). Selon toute vraisemblance, ces morphologies apparaissent sur des faces du minéral initial qui présentent une orientation particulière par rapport au réseau cristallin, et qui sont particulièrement réactives. La littérature fait par ailleurs état de vitesses de dissolution jusqu'à un ordre de grandeur plus faibles lorsque elles sont déduites de mesures par interférométrie réalisées sur des plans de clivage particuliers que les mesures globales effectuées sur des grains (Lüttge [74], Arvidson [4]).

La formation des blocs est une conséquence de ces différences de vitesse de dissolution en fonction de l'orientation, et a pour effet de faire disparaître les faces du minéral ayant des orientations autres que les plans présentant les vitesses de retrait minimales. Cette dissolu-

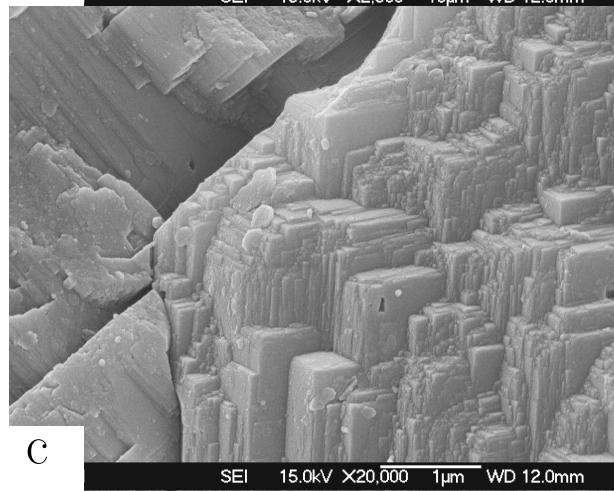
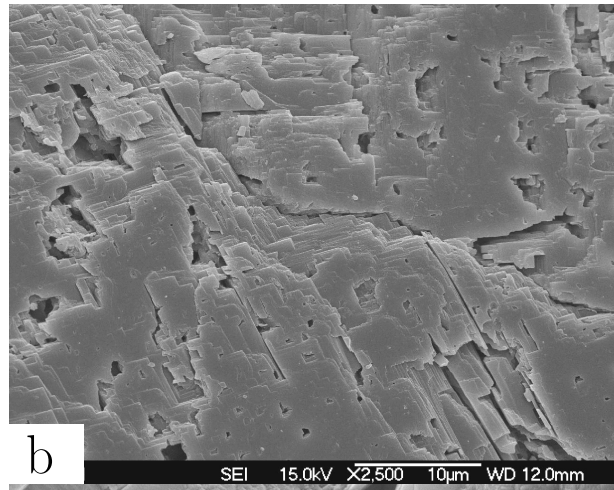
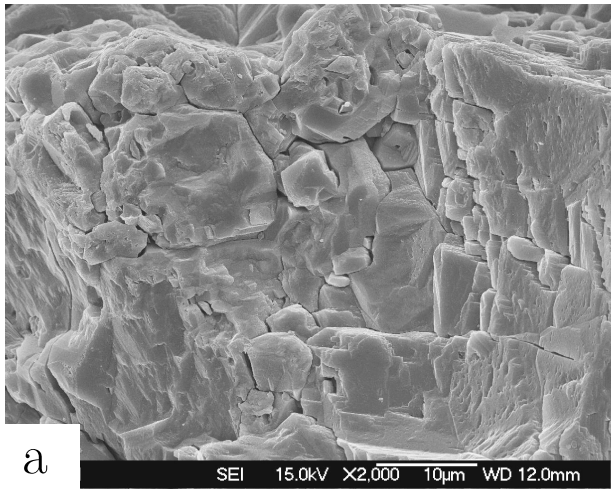


FIGURE 6.31 – Grains de dolomite à l’aval du réacteur.

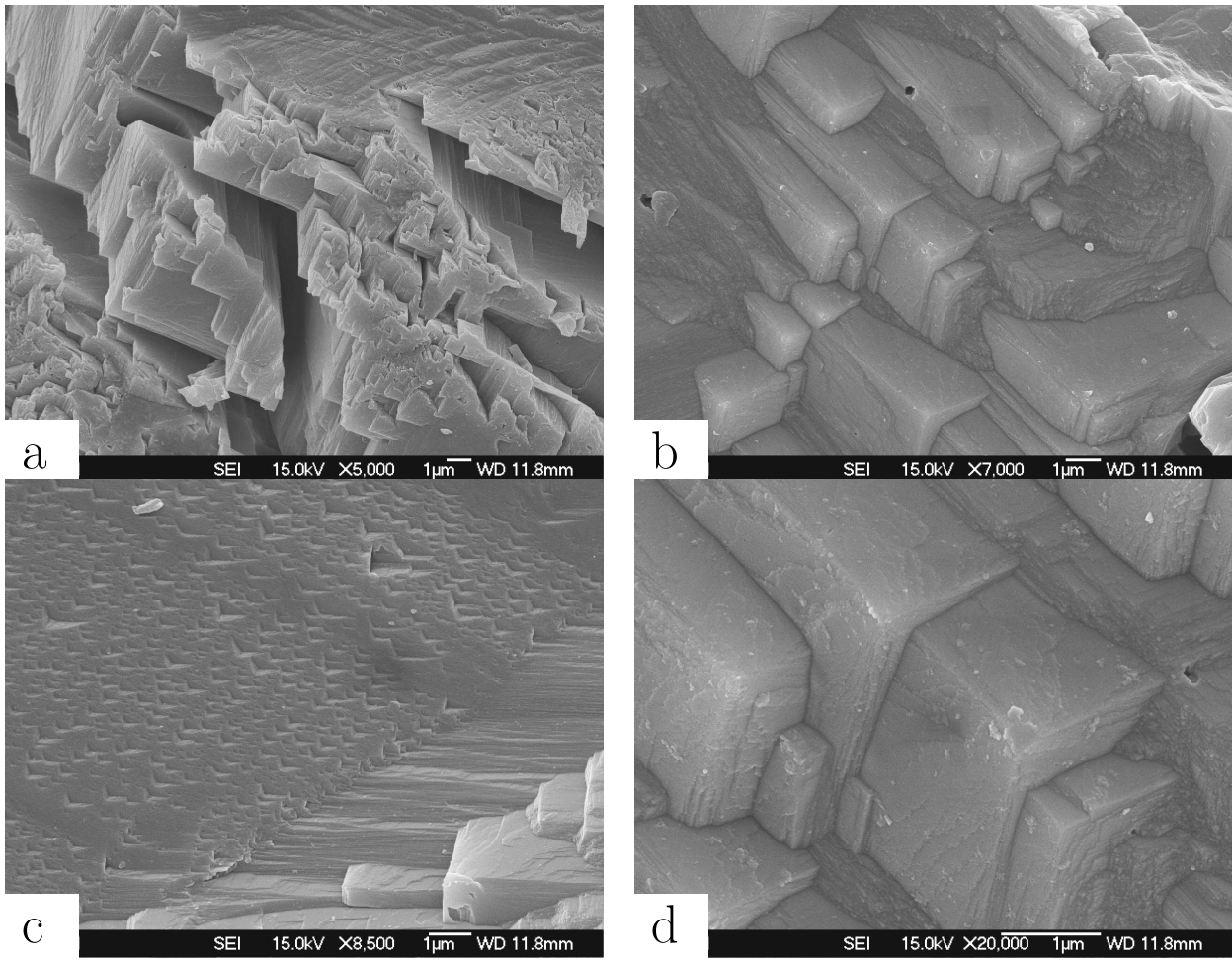


FIGURE 6.32 – Grains de dolomite en zone intermédiaire - tube 8.

tion reflète donc un phénomène transitoire avant l'obtention d'un grain dont toutes les faces présentent les vitesses de retrait les plus faibles.

Sur les faces de ces blocs, commencent à apparaître des marches orientées transversalement (d), et dont le recul constitue un mécanisme de dissolution apparenté à cette structure en blocs.

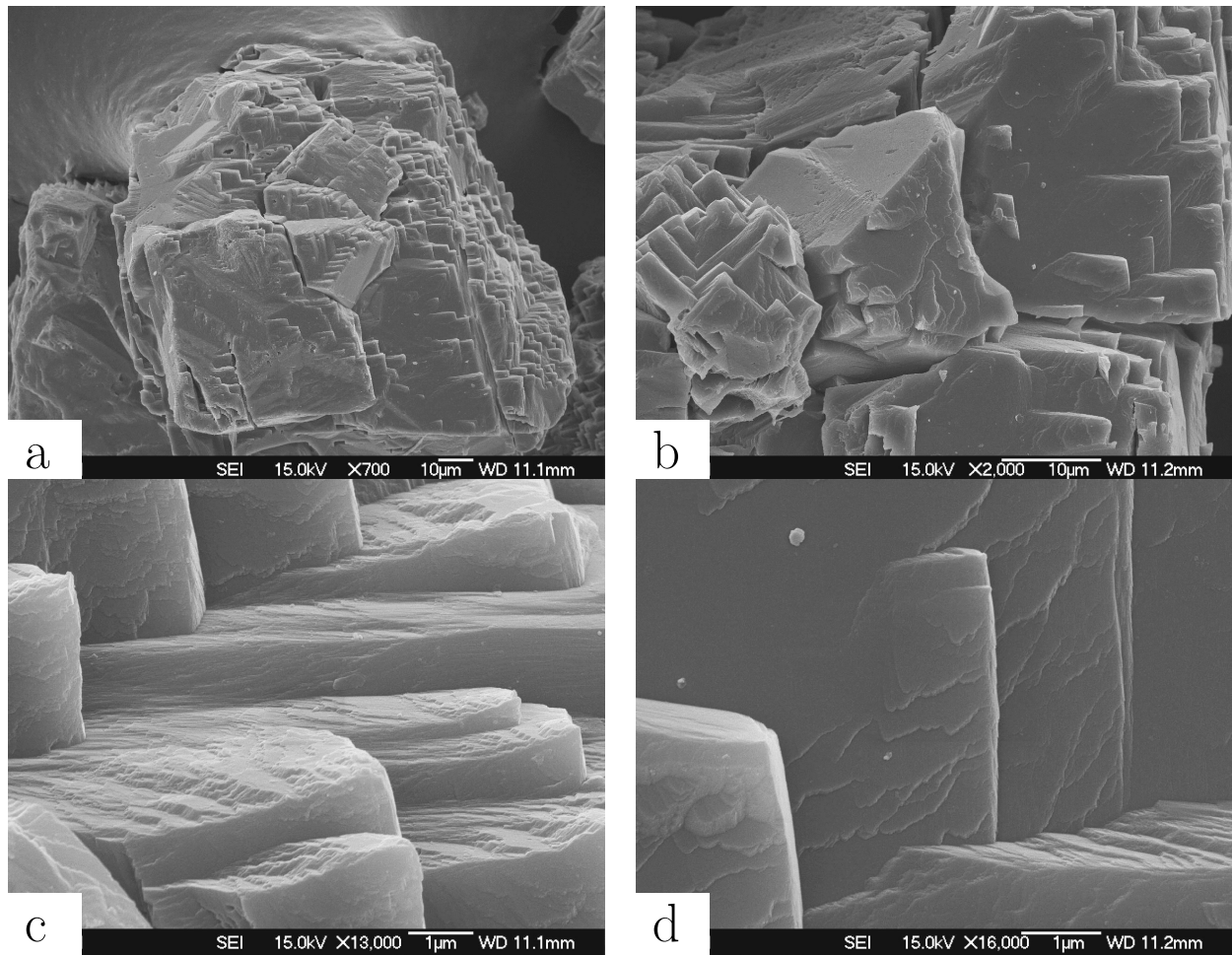


FIGURE 6.33 – Grains de dolomite en zone intermédiaire plus proche du front - tube 7.

Plus près du front (tube 7, figure(6.33)), la structure en blocs précédemment décrite est observée sur des portions importantes de la surface des grains (a) (voir aussi (c), (e) et (g) sur la figure (6.36) pour l'expérience 16).

Sur les faces des blocs, les marches sont à présent bien visibles et sont orientées plus ou moins concentriquement vers le sommet du bloc (b) (c) (d). Du fait de la dissolution, ces marches reculent en direction du sommet générant une morphologie de plus en plus pointue à cet endroit. On remarque d'ailleurs (c) que ces marches ne sont pas droites dans le sens de la hauteur mais obliques. L'axe diagonal des blocs semble être l'axe de plus forte résistance à la dissolution, ce qui pourrait expliquer les structures en pointes acérées observées par la suite.

Grains près du front de dissolution - tube 6

Près du front (figure(6.34)), les morphologies en blocs précédemment observées ont été pour la plupart substituées par des morphologies en pointes ou dents (a) générées par le mécanisme décrit plus haut. Ces morphologies sont fréquemment observées.

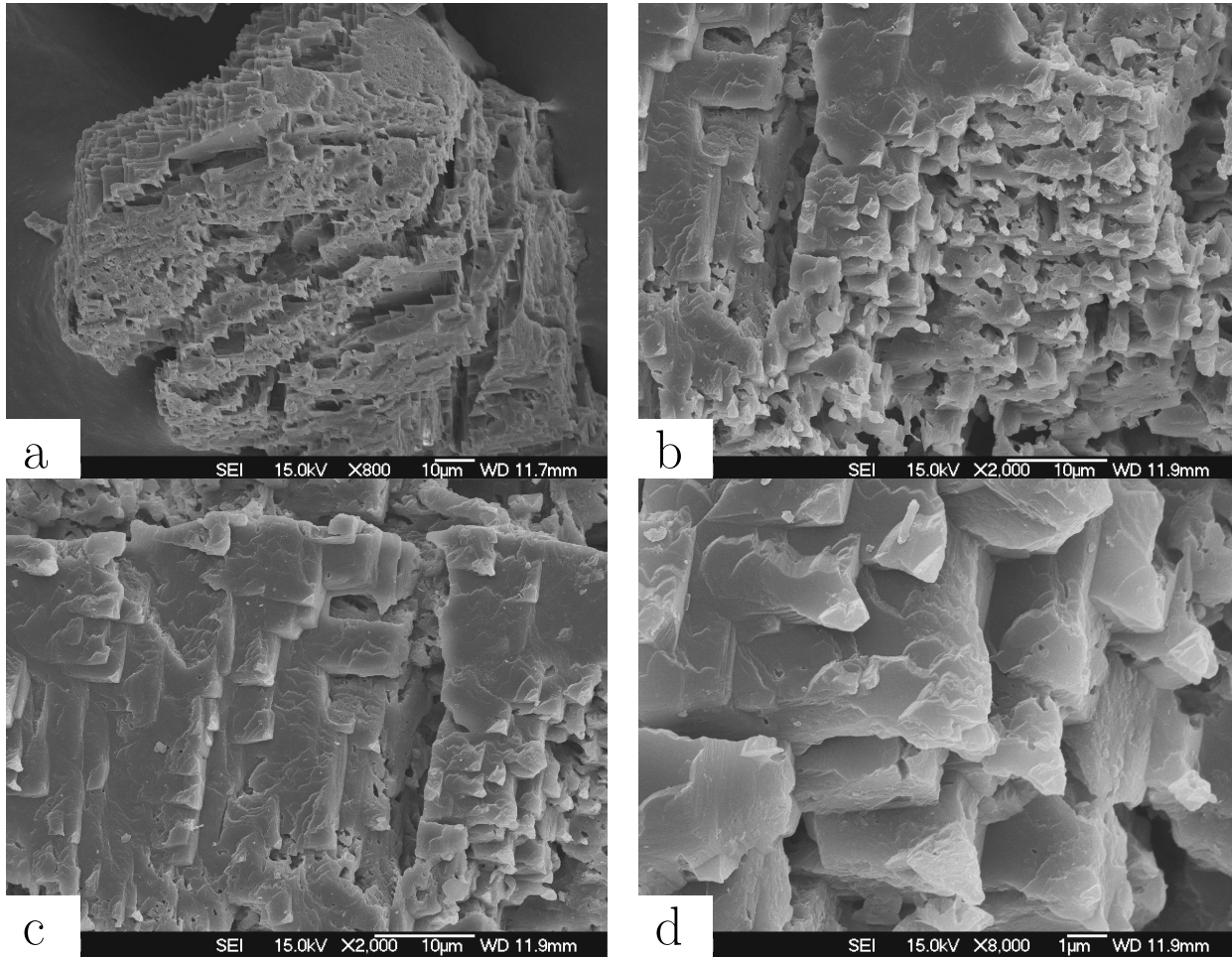


FIGURE 6.34 – Grains de dolomite près du front - tube 6.

L'observation du détail de ces dents (b), (c), (d) révèle, sur la face bien visible d'après l'orientation de la photo, qu'elles sont constituées de plusieurs marches dont seules celles situées à la base sont plus larges et non réduites à entourer la pointe qu'elles créent. De la vitesse de retrait des trois faces des blocs dépend l'orientation de la dent générée ou inversement.

Le schéma (6.35) propose une illustration du mécanisme générant la morphologie acérée. Sur ce schéma, la vitesse de retrait des marches dans les trois directions est comparable, ce qui conduit à la création d'une dent orientée selon la diagonale du trièdre.

Expérience 16

Les figures (6.36) illustrent, de haut en bas, les grains récupérés de l'expérience 16 en se rapprochant du front (tubes 8, 7, 6 et 5, deux photos par tubes).

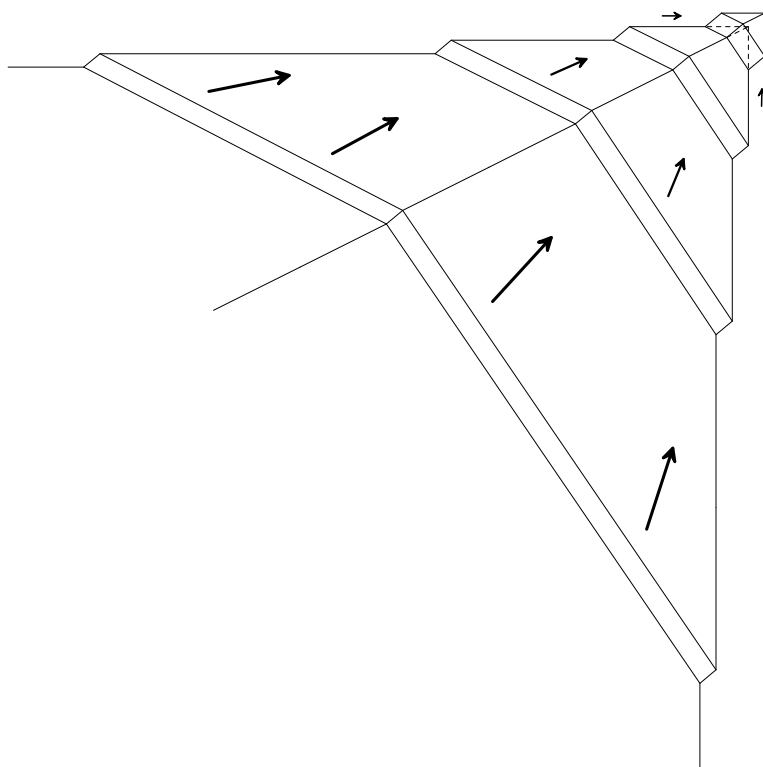


FIGURE 6.35 – Illustration du phénomène de dissolution observé sur les morphologies en bloc conduisant aux morphologies “acérées”.

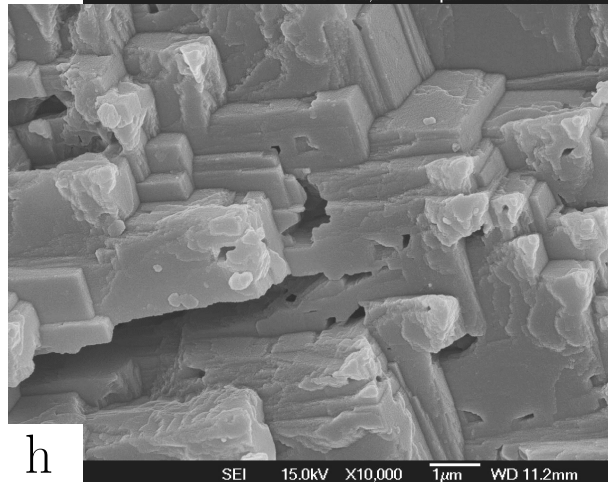
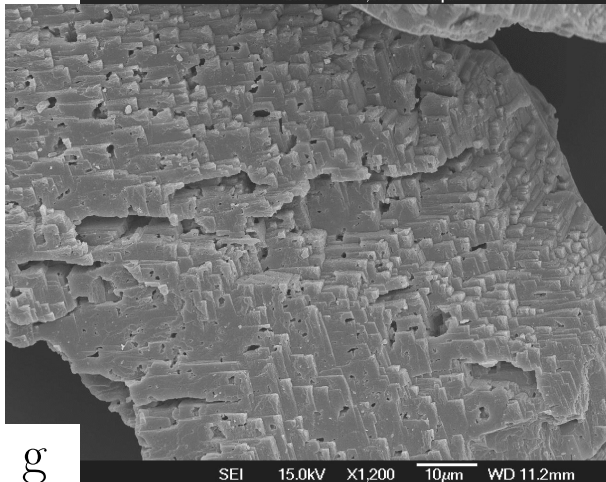
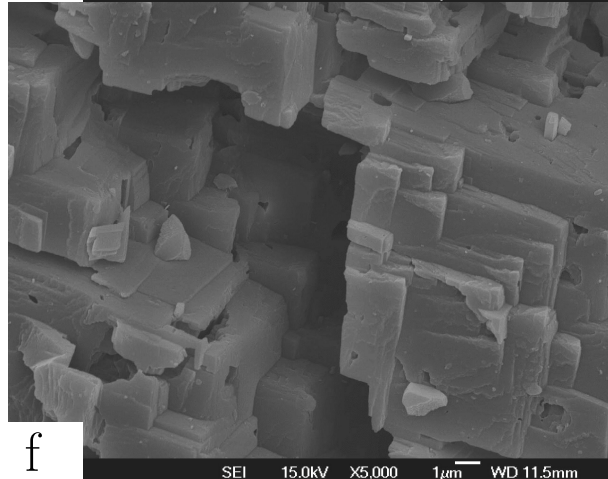
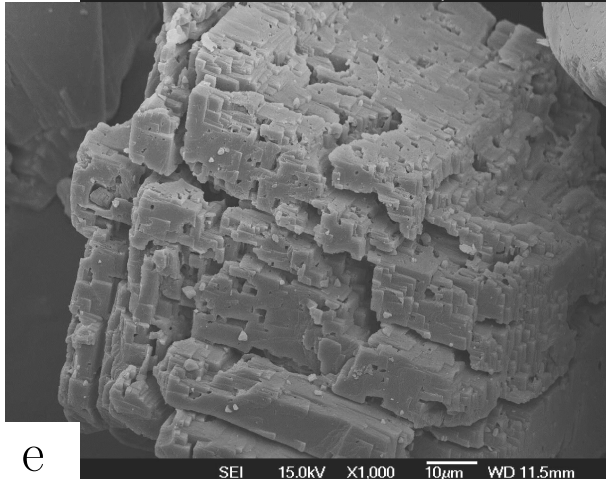
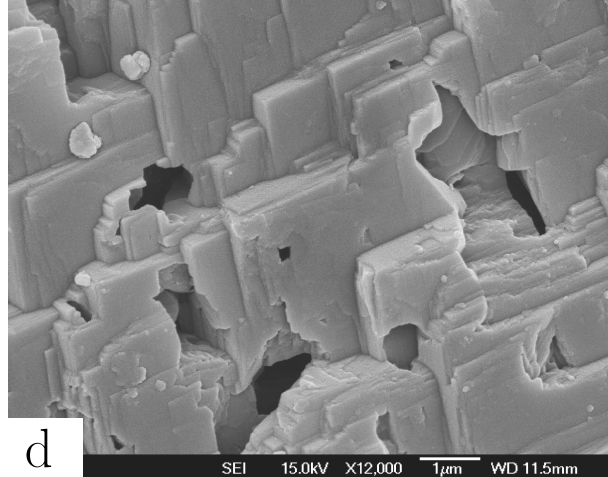
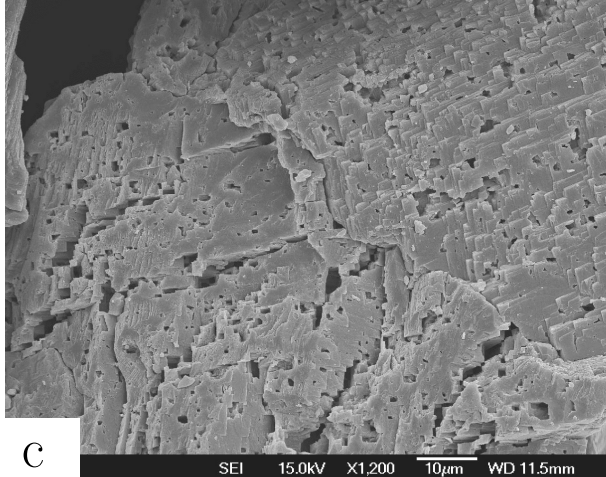
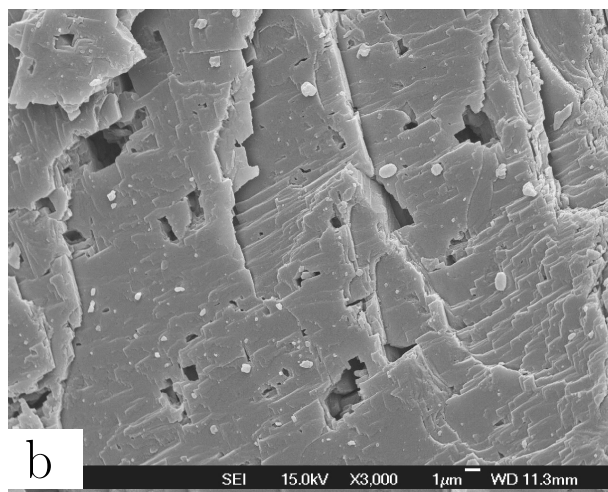
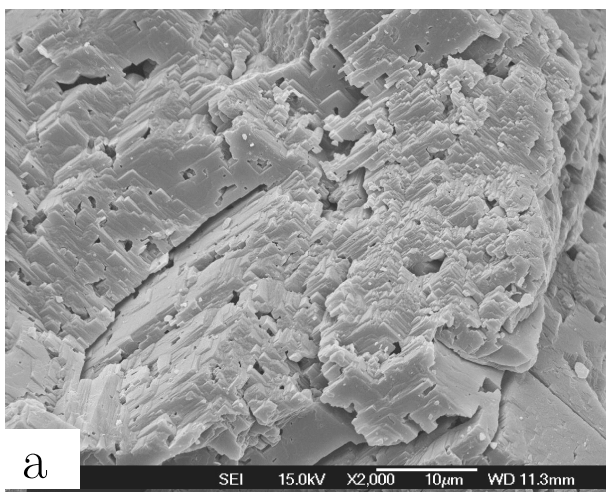


FIGURE 6.36 – Grains de dolomite - Exp. 16.; a, b : tube 8 ; c, d : tube 7 ; e, f : tube 6 ; g, h : tube 5.

Les morphologies observées sur ces solides récupérés de l'expérience 16 sont assez similaires à celles de l'expérience 12 : déjointage des sous-grains (a) et (b), génération d'une morphologie en bloc de la surface du grain (c), (d) également (e), et génération d'une morphologie en dents à partir de la structure en blocs par retrait des faces de ceux-ci (f) puis (g) et (h).

6.4 Conclusions

Les résultats présentés dans ce chapitre font apparaître les difficultés rencontrées dans la réalisation d'un dispositif de percolation réactive plug-flow 1D opérationnel pour l'étude de la dissolution de carbonate par l'action de l'acide carbonique. Il s'est avéré que la conception des systèmes assurant la filtration, le raccordement étanche des segments et le confinement du CO₂ dans le fluide de percolation ont constitué les éléments les plus délicats à mettre en œuvre à un niveau satisfaisant pour les conditions d'expérimentation.

In fine, le design proposé donne des résultats probants, ce qui est jugé par la stabilité des concentrations en sortie de réacteur. Des arguments confirmant ce jugement seront avancés dans la partie 7.

Une sonde de pH a été installée en parallèle du circuit de prélèvement permettant sa mesure dans les conditions de température et de pression de l'expérience, et ce pour chaque point de prélèvement du dispositif 1D.

L'utilisation de deux fractions granulométriques distinctes (quartz et réactif) a permis de procéder à des études spécifiques quantitatives et qualitatives sur les carbonates partiellement dissous. Les différentes analyses pratiquées ont permis de discerner les techniques pertinentes vis-à-vis des informations souhaitées et du mode de récupération des solides après expérience (porosimétrie mercure, analyse granulométrique par compteur de particules), des techniques plus difficilement exploitables (mesure BET).

Les observations MEB ont été une source abondante d'informations, et ce d'autant plus qu'elles ont permis l'observation des grains à différents stades de l'attaque sur une même expérience.

Ainsi a pu être mis en lumière l'importance de phénomènes transitoires tels que la dissolution des joints de sous-grains et de zones contraintes qui sont vraisemblablement responsables de la forte variation des profils en début d'expérience.

Une succession de morphologies conduisant à une morphologie acérée a pu être observée, posant la question de la stationnarité de la texture des grains en dissolution.

Enfin, près du front, des morphologies de grains ruiformes, avec souvent une certaine régularité de motifs, ont été observées. La surface de ces grains en contact avec la solution apparaît nettement supérieure à la surface initiale. La part de cette surface de contact représentant la surface réactive fait question.

Chapitre 7

Etudes des profils stationnaires et transitoires - Confrontation modèles expériences

7.1 Cadre d'étude - hypothèses

On souhaite étudier un système géochimique dans lequel se produit une seule réaction dont la vitesse est observable pour les échelles de temps et d'espace considérées.

Les constantes de temps affectées aux autres réactions se produisant dans le système sont soit négligeables (réactions entre espèces aqueuses) soit supérieures de plusieurs ordres de grandeurs (réaction avec un minéral jugé inerte) par rapport à la réaction d'intérêt.

Le formalisme géochimique permet en fonction d'une variable d'avancement de la réaction ξ de déterminer l'état du système. C'est à dire c_i , γ_i de chaque espèce i , c_e de chaque élément e , le pH de la solution, le degré de saturation Ω_m ...

En choisissant $\xi = \text{pH}$, la représentation de $\log c_i$ en fonction de ξ donne un diagramme associé à la réaction, apparenté aux diagrammes de Sillen.

Le graphique (7.1) donne un tel diagramme pour la dissolution de la calcite à 40°C sous $p(\text{CO}_2) = 5$ bar. Sont représentées les espèces chimiques prépondérantes en solution à l'exception de Cl^- , confondue avec K^+ , et H_2O . L'espèce H_2CO_3 désigne de façon équivalente $\text{CO}_{2,(aq)}$.

A $\text{pH} = 3.6$ la composition du fluide est la composition du fluide injecté ($\xi^{(adim)} = 0$) et à $\text{pH} = 5.6$ la composition du fluide est en équilibre avec la calcite ($\xi^{(adim)} = 1$).

La question abordée par l'étude cinétique est d'accéder à la relation entre ξ et la variable temps t : $\xi = f(t)$. L'on peut également se poser la question pour $\xi = f(x)$. Si x et t sont reliés par un relation connue, alors l'information peut être obtenue différemment. Plus généralement on peut chercher la relation $\xi = f(x, t)$.

Par la suite la variable d'avancement de la réaction choisie sera, sauf indication contraire, $\xi = [\text{Ca}]$. Comme on souhaite explorer le problème théorique de la forme des fronts avec cette seule variable (qui est la variable mesurable dans le cas des carbonates), on sera amené à

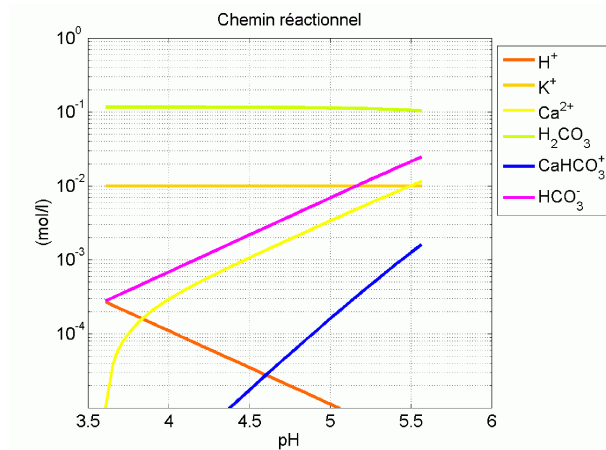


FIGURE 7.1 – Logarithme de la molalité des principales espèces en solution lors de la mise à l'équilibre avec la calcite d'une solution acidifiée par CO_2 à 40°C (cf. Spéciations B.2).

représenter les chemins réactionnels tels que décrits sur la figure (7.1) en fonction de la seule variable $[\text{Ca}]$ et à ajuster, lorsque nécessaire, les variations des autres variables (pH , Ω) à des fonctions analytiques paramétrées.

7.2 Profils de la fonction \mathfrak{R} associés à différents mécanismes réactionnels

Le dispositif expérimental de percolation réactive a été conçu dans l'objectif d'étudier la fonction $\xi = f(x, t)$ au travers d'une relation x, t correspondant au déplacement d'un front de réaction. Pour cela deux profils présentent un intérêt particulier :

- le profil initial : variation de composition de la première particule de fluide traversant le milieu réactionnel,
- le profil stationnaire en repère mobile.

Pour ces deux profils, diverses formes de la fonction $\mathfrak{R}(c, m)$ sont étudiées, où $\mathfrak{R}(c, m)$ correspond à la vitesse de réaction d'une particule de fluide dans le milieu (cf. 3.14). c désigne sa composition chimique le long du chemin réactionnel ($c = \xi$), et m la masse de matière minérale en contact avec celle-ci par unité de longueur (pour le cas 1D).

Dans la pratique de la modélisation des phénomènes géochimiques, \mathfrak{R} peut être factorisé en deux fonctions dont l'une rend compte de la réactivité du fluide, et l'autre de la taille de l'interface réactionnelle disponible pour la réaction. En accord avec les notations adoptées dans la partie 3.4, on a :

$$\Phi\mathfrak{R}(c, m) = R(c) \cdot S_{\text{reac}}(m) \quad (7.1)$$

Cette étude envisage aussi la possibilité d'un contrôle de la réaction par la diffusion des espèces produites dans une pellicule entourant les grains de minéral réactif.

7.2.1 Profil initial : $m = \text{constante}$

Le profil initial offre la particularité qu'en tout point, la quantité de minéral réactif est égale à la quantité initiale. Ainsi, en suivant la particule dans son déplacement, la détermination de c nécessite la seule connaissance de $R(c)$ et de la surface initiale S_0 :

$$\frac{d(\Phi c)}{dt} = \Phi \mathfrak{R}(c, m_0) = R(c).S_0 \quad (7.2)$$

Dans ce cadre, deux mécanismes peuvent constituer l'étape limitante de la réaction :

- la diffusion des produits de la réaction de la surface du minéral vers le corps de la solution,
- le processus chimique de réaction à la surface du minéral.

Le mécanisme de diffusion des réactifs du corps de la solution vers la surface se traite de manière analogue à la diffusion des produits. Dans le cadre des expériences effectuées ici, il est vraisemblable que si un phénomène de diffusion est limitant, c'est de celle des produits (Ca^{2+} , Mg^{2+} ...) dont il s'agit plutôt que de celle des réactifs, souvent H^+ dont le coefficient de diffusion effectif est supérieur aux autres espèces.

Sont présentés dans la suite les profils à $m = \text{constante}$ associés à une limitation exclusive par diffusion puis par réaction de surface.

Limitation par diffusion

Lorsque un phénomène de diffusion est limitant, l'approche courante consiste à considérer une enveloppe d'épaisseur l (éventuellement variable) autour de la surface réactionnelle, dans laquelle se produit la diffusion. Il s'agit là d'une approche homogénéisée, issue des méthodes de génie des procédés (Levenspiel [68], Houzelot [52]), dans laquelle chaque grain est entouré d'eau. Dans le cas du transport dans un milieu poreux, cette conception de la diffusion autour des grains est extrêmement simplifiée. Une approche plus complète consiste à décrire le système à l'échelle du pore (Flukiger [36]) afin d'obtenir et quantifier les paramètres produisant un effet sur la diffusion à plus large échelle.

Toutefois dans cette approche simplifiée, les données du modèle sont les suivantes. De part et d'autre de la zone de diffusion, les conditions aux limites relatives à la concentration en éléments issus de la réaction sont :

- au niveau de la surface réactionnelle : $c = c_{eq}$
- sur l'autre bord, c'est-à-dire à la distance l de la surface réactionnelle, $c = c_{ext}$ où c_{ext} est la concentration du corps de la solution.

En décrivant la diffusion par la loi de Fick et en supposant que celle-ci s'effectue selon un régime stationnaire (pas d'accumulation) alors la variation de la quantité Φc_{ext} que l'on notera simplement Φc est donnée par :

$$\frac{d(\Phi c)}{dt} = S_0 \cdot \alpha_{\text{diff}}(c_{eq} - c) \quad (7.3)$$

avec

$$\alpha_{\text{diff}} = \frac{r_0 + l}{r_0} \cdot \frac{D_{eff}}{l} \approx \frac{D_{eff}}{l} \quad l \ll r_0 \quad (7.4)$$

où r_0 représente le rayon des grains, et D_{eff} le coefficient de diffusion effectif dans l'enveloppe.

En supposant l constante, Φ constante, l'intégration de (7.3) donne la concentration de la particule de fluide que l'on suit dans son déplacement en fonction du temps :

$$c(t) = c_{eq} \left(1 - e^{-\frac{S_0}{\Phi} \alpha_{diff} t} \right) \quad (7.5)$$

Ici nous avons considéré implicitement $c(t) = c(vt, t)$ où v est la vitesse d'avancée du fluide. En posant $\tilde{c}(x) = c(x, \frac{x}{v})$ on obtient alors la variation spatiale de la concentration dans la particule de fluide :

$$\tilde{c}(x) = c_{eq} \left(1 - e^{-\frac{S_0}{\Phi} \alpha_{diff} \frac{x}{v}} \right) \quad (7.6)$$

Limitation par réaction de surface

Lorsque c'est la réaction à la surface du minéral qui représente l'étape limitante, la variation de la quantité Φc est donnée par une loi type TST prenant en compte plusieurs mécanismes incorporant l'action d'éventuels activateurs ou inhibiteurs (*cf.* équations (2.81) et (3.37)) :

$$\frac{d(\Phi c)}{dt} = S_0 \cdot \underbrace{\sum_{\mathfrak{J}} k_{d,\mathfrak{J}} \cdot act_{\mathfrak{J}} \cdot (1 - \Omega^{\beta_{\mathfrak{J}}})^{\alpha_{\mathfrak{J}}}}_{= R(c)} \quad (7.7)$$

où

$$act_{\mathfrak{J}} = \prod_{i \in \{A_i^p\}} (a_i)^{\nu_{m,i}^{(act,\mathfrak{J})}} \quad (7.8)$$

La résolution formelle de cette équation différentielle est donnée en écrivant :

$$F(c) = \frac{\Phi}{S_0} \int_0^c \frac{d\xi}{R(\xi)} = t \quad (7.9)$$

après inversion de F , la dépendance temporelle de la concentration de la première particule de fluide s'écrit :

$$c(t) = F^{-1}(t) \quad (7.10)$$

et la dépendance spatiale est donnée par :

$$\tilde{c}(x) = F^{-1} \left(\frac{x}{v} \right) \quad (7.11)$$

Considérons un seul mécanisme ne faisant pas intervenir d'activateur, et pour lequel $\alpha_{\mathfrak{J}} = 1$ et $\beta_{\mathfrak{J}} = 1$. Si l'on fait l'hypothèse que Ω peut être relié à c/c_{eq} , le long du chemin réactionnel considéré, par une relation du type :

$$\Omega = \left(\frac{c}{c_{eq}} \right)^{\omega} \quad (7.12)$$

(ce qui revient à ajuster le paramètre ω pour rendre compte des variations de Ω le long du chemin réactionnel, *cf.* Annexe D.2), l'équation (7.7) s'écrit alors

$$\frac{d(\Phi c)}{dt} = S_0 k_{d,\mathfrak{J}} \left(1 - \left(\frac{c}{c_{eq}} \right)^{\omega} \right) \quad (7.13)$$

Malheureusement, cette équation ne possède de solution analytique que pour certaines valeurs de ω ($\omega = 1$ et $\omega = 2$). Dans le cas général, la forme du profil initial ne peut être obtenue qu'au prix d'une intégration numérique.

La prise en compte d'activateurs tel que H^+ peut être résolue de manière analogue. Pour les systèmes étudiés ici un ajustement de type :

$$\frac{1}{a_{\text{H}^+}} = a. \left(\frac{c}{c_{eq}} \right)^\lambda + b \quad (7.14)$$

où a et b sont déterminés en fonction de $a_{\text{H}^+,in}$ et $a_{\text{H}^+,eq}$ et λ un paramètre empirique (voisin de 1), fournit une bonne approximation de l'activité de H^+ le long des chemins réactionnels considérés (*cf.* Annexe D.2).

Sous les hypothèses (7.12) et (7.14), la formulation complète de la variation de c dans le profil initial peut s'écrire en prenant en compte deux mécanismes en domaines neutre et acide respectivement renseignés des constantes et paramètres $k_{d,n}$, α_n , β_n et $k_{d,a}$, α_a , β_a :

$$\frac{d(\Phi c)}{dt} = S_0 \left[k_{d,n} \left(1 - \left(\frac{c}{c_{eq}} \right)^{\omega\beta_n} \right)^{\alpha_n} + k_{d,a} \left(a \left(\frac{c}{c_{eq}} \right)^\lambda + b \right)^{-\nu_{m,\text{H}^+}^{(act,a)}} \left(1 - \left(\frac{c}{c_{eq}} \right)^{\omega\beta_a} \right)^{\alpha_a} \right] \quad (7.15)$$

7.2.2 Profil stationnaire : $\bar{c} = \bar{m}$

Dans la partie 3.5.2 nous avons formulé les équations relatives à la dissolution d'une masse de réactif uniformément répartie sur un domaine d'espace 1D $[0, L]$ de porosité constante, par injection d'un fluide à la borne $x = 0$ sur une période $[0, T]$:

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} = \mathfrak{R}(c, m) \\ \frac{\partial m}{\partial t} = -\alpha \mathfrak{R}(c, m) \end{cases} \quad (7.16)$$

où α est donné par :

$$\alpha = \frac{M_m \Phi}{\alpha_{i,m}} \quad (7.17)$$

Initialement m est donné par :

$$m(x, 0) = m_0 \quad \forall x \in [0, L] \quad (7.18)$$

La condition initiale associée à c présente moins d'intérêt puisque le fluide présent entre 0 et L sera balayé au bout du temps de résidence du fluide L/v petit en comparaison de l'échelle de temps à laquelle sont observés les phénomènes d'établissement et de propagation du front. Cette condition initiale peut, par exemple, être prise égale au profil initial :

$$c(x, 0) = \tilde{c}(x) \quad x \in [0, L] \quad (7.19)$$

Nous avons démontré, de manière formelle, que s'il existe un état stationnaire dans un repère mobile, alors (du fait qu'il existe un temps t_1 pour lequel pour tout x inférieur à une

certaine abscisse x_1 , $m(x, t) = c(x, t) = 0 \forall t > t_1$) m et c sont reliés par la relation :

$$\frac{m(x, t)}{m(L, t)} = \frac{c(x, t)}{c(L, t)} \quad (7.20)$$

De plus la vitesse du repère s'exprime par :

$$v_F = \frac{\alpha v}{\alpha + \frac{m(L, t)}{c(L, t)}} \quad (7.21)$$

Cependant, la question de l'existence de cet état stationnaire n'a pas été abordée sur le plan théorique. Le traitement de ce point nécessite la considération des conditions initiales ainsi qu'une étude plus approfondie de la fonction $\mathfrak{R}(c, m)$. Il semble par ailleurs que, tel que le problème est posé, cet état stationnaire ne soit atteint qu'asymptotiquement et ce particulièrement au voisinage de $\{c = 0; m = 0\}$ et $\{c = c_{eq}; m = m_0\}$. La justification rigoureuse de ce résultat dépasse le cadre du présent travail dont l'objectif est l'étude expérimentale de l'état stationnaire. Une justification graphique sera proposée dans le cadre de l'étude des profils associés aux réactions d'ordre supérieur à 1 ($\alpha_J > 1$).

Si l'on considère qu'au bout d'un certain temps, la configuration du profil obtenu est proche de l'état stationnaire dans le repère mobile pour une plage de valeurs de c et m , alors la relation (7.20) est vérifiée pour ces valeurs.

Ainsi, la forme du profil stationnaire dans le repère mobile se déduit par la résolution d'une équation différentielle ordinaire :

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{v} \left(\alpha \frac{c(L, t)}{m(L, t)} + 1 \right) \mathfrak{R} \left(c, \frac{m(L, t)}{c(L, t)} c \right) \quad (7.22)$$

et l'équation sur m se déduit de (7.20).

Remarque : Cette équation différentielle peut être établie directement en écrivant la dérivée particulière dans l'équation de (7.16) portant sur c munie de l'hypothèse de stationnarité (7.20) :

$$\frac{dc}{dt} = \mathfrak{R} \left(c, \frac{m(L, t)}{c(L, t)} c \right) \quad (7.23)$$

Le terme $1/v$ dans (7.22) provient de la conversion variable de temps - variable d'espace. Le terme $(\alpha.c(L, t)/m(L, t) + 1)$ résulte du rapport d'échelle lié au passage du référentiel particulier au référentiel absolu.

L'équation (7.22) ne peut être résolue que sur l'intervalle ouvert $]0, c_{eq}[$ puisque aux bornes la fonction $\mathfrak{R}(c, (m(L, t)/c(L, t))c)$ s'annule. Ceci implique notamment que l'on ne peut prendre pour condition initiale en $x_0 = 0$ que $c(x_0) = \varepsilon$ avec $\varepsilon > 0$ (soit $m(x_0) = \varepsilon.m(L, t)/c(L, t)$). La signification du profil obtenu pour c proche de 0 (et c proche de c_{eq}) dépend de l'écart à la stationnarité dans cet intervalle, et peut ne pas avoir d'importance si celui-ci n'est jamais atteint pour telle gamme de valeurs.

Notons que les quantités $c(L, t)$ et $m(L, t)$ se réfèrent au repère fixe. En effet, pour poser rigoureusement le problème de l'établissement d'un front de dissolution en repère mobile, il convient, si cela est possible, d'élargir le problème à un domaine d'espace plus grand que

l'intervalle $[0, L]$ dans lequel se déplace un intervalle de taille L à la vitesse v_F . Poser $L = +\infty$ ne constitue pas une solution satisfaisante car la vitesse du fluide, certes grande par rapport à v_F , demeure néanmoins finie.

Les valeurs utilisées pour $c_{out} = c(L, t)$ et $m_{out} = m(L, t)$ doivent être évaluées au-delà du temps nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire pour ces valeurs : $t_{stat}(c_{out}) = t_{stat}(m_{out})$. Enfin, précisons que si ces valeurs sont stationnaires dans le repère mobile, elles ne le sont pas nécessairement dans le repère fixe.

En définissant les quantités adimensionnées :

$$\bar{c} = \frac{c}{c(L, t)}; \quad \bar{m} = \frac{m}{m(L, t)} \quad (7.24)$$

et

$$\bar{\mathfrak{R}}(\bar{c}, \bar{m}) = \mathfrak{R}(c(L, t)\bar{c}, m(L, t)\bar{m}) \quad (7.25)$$

l'équation (7.20) se réduit à :

$$\bar{c} = \bar{m} \quad (7.26)$$

L'équation différentielle (7.22) donnant la forme du profil s'écrit alors de façon identique pour \bar{c} et \bar{m} :

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial x} = \frac{1}{v} \left(\frac{\alpha}{m(L, t)} + \frac{1}{c(L, t)} \right) \bar{\mathfrak{R}}(\bar{c}, \bar{c}) \quad (7.27)$$

Dans la suite sont présentés les profils de \bar{c} associés à différentes formes de la fonction $\bar{\mathfrak{R}}$ incluant une limitation par diffusion ou réaction de surface exclusivement et diverses formes de la fonction surface réactive.

La fonction surface réactive de référence utilisée pour pratiquer cette investigation est issue du modèle de sphère flottante :

$$\frac{S}{S_0} = \left(\frac{m}{m_0} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (7.28)$$

Limitation par diffusion

Comme nous l'avons vu lors de l'étude du profil initial, lorsque le transfert de matière de la phase solide vers la phase fluide est limité par la diffusion des produits de réaction, la variation de la quantité Φc s'exprime par :

$$\frac{d(\Phi c)}{dt} = \frac{r_c + l}{r_c} \cdot \frac{D_{eff}}{l} \cdot S \cdot (c_{eq} - c) \quad (7.29)$$

où r_c représente le rayon des grains, et l l'épaisseur de la couche où a lieu la diffusion. Pour cela on suppose que la concentration à la surface du grain est égale à c_{eq} (diffusion limitante). De plus, on suppose que la diffusion décrite par la loi de Fick s'effectue selon un régime stationnaire (pas d'accumulation), et que l'établissement de cet état stationnaire est rapide en comparaison de la variation des termes intervenant dans cette équation à savoir c , S et r_c .

Il est vraisemblable que lorsque la taille des grains tend vers 0, cette hypothèse ne soit plus valable car les variations de c , S et r_c deviennent importantes.

Un traitement rigoureux nécessite d'établir les équations aux dérivées partielles que vérifie la fonction $c(r, x, t)$, où r représente la distance au centre d'un grain.

Néanmoins sous ces hypothèses deux modèles peuvent être construits.

Tout d'abord si l'on considère $l = \text{constante}$, on obtient l'analogie d'un modèle de consommation de particules sphériques de taille décroissante en régime de transfert externe (Levenspiel [68], Houzelot [52]).

En supposant les particules sphériques, on a la relation (7.28) et r_c est donné par :

$$r_c = r_0 \left(\frac{m}{m_0} \right)^{\frac{1}{3}} ; \quad r_0 = 3 \frac{m_0}{\rho S_0} \quad (7.30)$$

Alors (7.29) devient

$$\frac{d(\Phi c)}{dt} = S_0 \left(\frac{m}{m_0} \right)^{\frac{1}{3}} \left[\left(\frac{m}{m_0} \right)^{\frac{1}{3}} + \frac{l}{r_0} \right] \frac{D_{eff}}{l} (c_{eq} - c) \quad (7.31)$$

En incluant la relation (7.20) qui découle de l'hypothèse de stationnarité, et si de plus le rapport $m(L, t)/c(L, t)$ est égal au rapport m_0/c_{eq} , ce qui est le cas si l'on arrive à se rapprocher suffisamment de c_{eq} , on obtient une équation différentielle portant sur $\bar{c} = c/c_{eq}$:

$$\frac{d\bar{c}}{dt} = \frac{S_0 D_{eff}}{\Phi l} \left[\bar{c}^{2/3} + \frac{l}{r_0} \bar{c}^{1/3} \right] (1 - \bar{c}) \quad (7.32)$$

dans le référentiel lié à la particule que l'on peut transposer dans le référentiel absolu comme cela a été vu.

A présent, si l'on considère que $r_c + l = r_0 + l_\varepsilon = \text{constante}$, on obtient l'analogie d'un modèle de consommation de particules sphériques de taille constante, à cœur rétrécissant, en régime de diffusion au travers d'une couche dite de cendres¹ produite par la réaction (Levenspiel [68], Houzelot [52]). Le terme l_ε est inclus afin que la vitesse de réaction demeure finie pour $r_c = r_0$. Il peut s'interpréter comme une couche de diffusion externe dont l'épaisseur est ajustée pour que le coefficient de diffusion effectif D_{eff} soit le même que dans la couche de cendres.

Dans ce cas, en conservant les relations (7.30), l'équation (7.29) devient :

$$\frac{d(\Phi c)}{dt} = \underbrace{\frac{r_0 + l_\varepsilon}{r_0}}_{\approx 1} S_0 \frac{(m/m_0)^{1/3}}{1 + l_\varepsilon/r_0 - (m/m_0)^{1/3}} D_{eff} (c_{eq} - c) \quad (7.33)$$

ce qui donne sous les hypothèses de stationnarité :

$$\frac{d\bar{c}}{dt} = \frac{S_0 D_{eff}}{\Phi} \frac{\bar{c}^{1/3} (1 - \bar{c})}{1 + l_\varepsilon/r_0 - \bar{c}^{1/3}} \quad (7.34)$$

Les graphiques (7.2) montrent les profils de concentration 1D obtenus pour une limitation par diffusion respectivement en régime de transfert externe ($l = \text{constante}$) et en régime de transfert au travers d'une couche de cendres ($r_c + l = \text{constante}$). Dans les deux cas l'épaisseur de la couche de diffusion externe (resp. l et l_ε) a été choisie égale à 2% de r_0 .

1. fraction poreuse, inerte pour la réaction considérée

Dans le premier cas, régime de transfert externe, le coefficient de diffusion D_{eff} , en unités adimensionnées, a été arbitrairement choisi égal à 0.01, dans le but de cadrer avec les grandeurs d'observation ($0 < x < 10$, $t = 400$) pour les valeurs décidées des paramètres ($S_0 = 1$, $v = 1$, cf. étude de l'influence de l'ordre $\alpha_{\mathcal{J}}$ dans cette partie).

Pour le régime de transfert au travers de la couche de cendres le coefficient de diffusion effectif a été multiplié par 5, ($D_{eff} = 0.05$) afin que le profil soit observable dans la même plage de valeurs. Cette opération n'est nullement réaliste, au contraire il paraît plus concevable que le coefficient de diffusion dans une couche de cendres soit plus faible que le coefficient de diffusion dans une couche externe. Ces grandeurs ont été choisies de sorte que les formes de profils puissent être comparées.

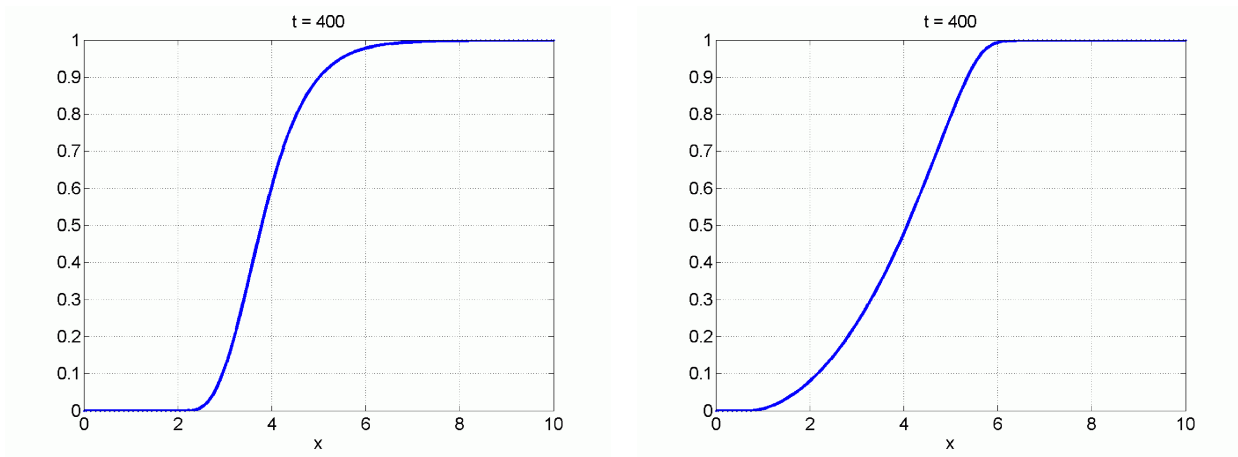


FIGURE 7.2 – Profils de concentration 1D obtenus pour une limitation par diffusion respectivement en régime de transfert externe ($l = 0.02 * r_0$, $D_{eff} = 0.01$) et en régime de transfert au travers d'une couche de cendres ($l_{\epsilon} = 0.02 * r_0$, $D_{eff} = 0.05$).

En tête de front, l'effet de la multiplication par 5 du coefficient de diffusion a pour effet d'accentuer la courbure du profil. En effet, dans cette partie du front, les deux modèles sont en tout point comparables à cette exception près.

En pied de front, la diffusion au travers d'une couche de cendres qui s'élargit au fur et à mesure que le cœur du grain rétrécit a pour effet de rendre l'élimination terminale des réactifs de plus en plus difficile. La forme du profil obtenue consiste en un pied très étalé, ce qui est d'autant plus remarquable que le coefficient de diffusion effectif a été multiplié par 5 par rapport au modèle de diffusion en régime externe. Pour ce dernier modèle ($l = \text{constante}$), un rayon de courbure de moindre importance du pied de front est observé.

Limitation par réaction de surface

De manière analogue à l'équation (7.7) relative au profil initial, on a en régime stationnaire :

$$\frac{d(\Phi c)}{dt} = S. \sum_{\mathcal{J}} k_{d,\mathcal{J}}.act_{\mathcal{J}}. \left(1 - \Omega^{\beta_{\mathcal{J}}}\right)^{\alpha_{\mathcal{J}}} \quad (7.35)$$

En restreignant le problème aux hypothèses suivantes :

1. un seul mécanisme \mathfrak{J}
2. pas d'activateur
3. $\alpha_{\mathfrak{J}} = 1$; $\beta_{\mathfrak{J}} = 1$
4. $\Omega = \bar{c}^\omega$
5. $S = S_0 \bar{m}^{2/3}$
6. état stationnaire en repère mobile : $\bar{m} = m/m_0 = c/c_{eq} = \bar{c}$
7. $\Phi = \text{constante}$

L'équation (7.35) devient

$$\frac{d\bar{c}}{dt} = \frac{S_0 k_{d,\mathfrak{J}}}{\Phi c_{eq}} \bar{c}^{2/3} (1 - \bar{c}^\omega) \quad (7.36)$$

Comme cela a été fait pour le profil initial, considérons à présent 2 mécanismes dont l'un est activé par H^+ . Sous l'hypothèse que l'activité de H^+ s'exprime sous la forme (7.14) et en conservant les hypothèses 3 à 7, alors la dérivée particulière de c est donnée par :

$$\frac{d\bar{c}}{dt} = \frac{S_0}{\Phi c_{eq}} \bar{c}^{2/3} \left[k_{d,n} + k_{d,a} \left(a\bar{c}^\lambda + b \right)^{-\nu_{m,\text{H}^+}^{(act,a)}} \right] (1 - \bar{c}^\omega) \quad (7.37)$$

Influence de l'ordre $\alpha_{\mathfrak{J}}$ pour le cas trivial $\omega = 1$

On s'intéresse à l'influence du paramètre $\alpha_{\mathfrak{J}}$ sur une cinétique dite triviale (pas d'activateur, $\omega = 1$) donnée par :

$$\hat{\mathfrak{R}}(\bar{c}, \bar{m}) = \frac{S_0 k}{c_{eq}} \bar{m}^{2/3} (1 - \bar{c})^{\alpha_{\mathfrak{J}}} \quad (7.38)$$

Les figures (7.3) représentent les résultats de la résolution du système (7.16) adimensionné à c_{eq} et m_0 ($\hat{\mathfrak{R}}(\bar{c}, \bar{m}) = \mathfrak{R}(c_{eq}\bar{c}, m_0\bar{m})/c_{eq}$ et $\hat{\alpha} = \alpha * c_{eq}/m_0$). Ces résultats sont obtenus par la résolution d'un schéma numérique de différences finies décentré amont (*cf.* Annexe D.1).

La valeur des paramètres suivants a été fixée à l'unité :

- $v = 1$
- $k = 1$
- $S_0 = 1$

Le paramètre $\hat{\alpha}$ a été fixé à 0.01 ce qui correspond à l'ordre de grandeur pour les expériences conduites :

$$\hat{\alpha} = \frac{\Phi c_{eq}}{\alpha_{i,m} m_0 / M_m} = \frac{n_{\text{moles liq.}}^{(eq)}}{n_{\text{moles solid.}}} = 0.01 \quad (7.39)$$

La plage d'étude $[0, L] \times [0, T]$ a été fixée, en conséquence, afin que les phénomènes d'établissement et de propagation du front puissent être observés, par $L = 10$ et $T = 600$. Trois ordres de la cinétiques sont été explorés $\alpha_{\mathfrak{J}} = 1$, $\alpha_{\mathfrak{J}} = 2$ et $\alpha_{\mathfrak{J}} = 4$.

On observe que pour $\alpha_{\mathfrak{J}} = 1$, le système évolue rapidement vers une configuration où $\bar{c} = \bar{m}$. Celle-ci est obtenue dès lors que $m(0, t) = 0$.

Le front se propage ensuite de façon stationnaire dans le repère mobile à la vitesse

$$v_F = \frac{\alpha v}{\alpha + 1} \approx \alpha v \quad (7.40)$$

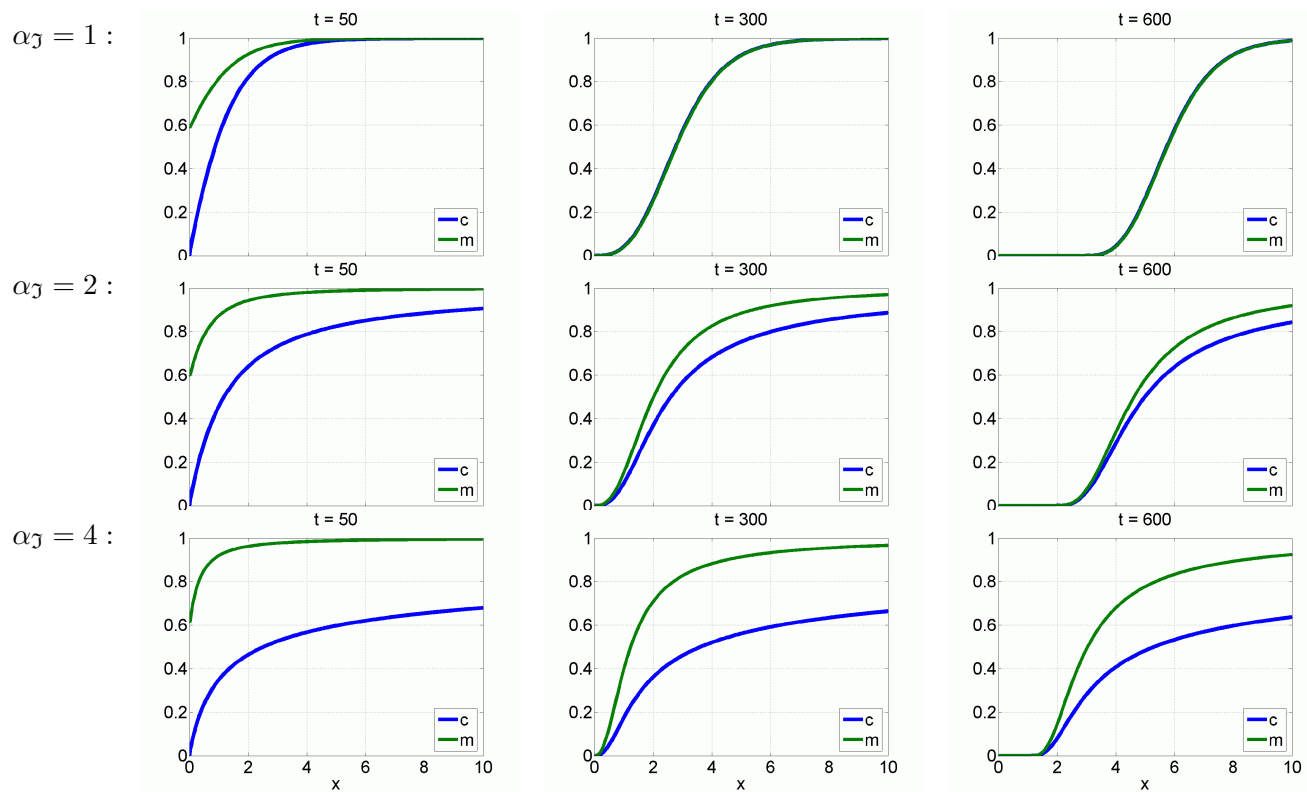


FIGURE 7.3 – Etablissement et propagation des fronts de réaction pour différents ordres α_J pour une cinétique “type triviale”.

puisque $m(L, t)/c(L, t) = m_0/c_{eq} = 1$.

Pour $\alpha_{\gamma} = 2$, \bar{c} n'atteint plus la valeur d'équilibre $c_{eq} = 1$ à la sortie de la zone d'étude. Le front de dissolution du minéral et le profil de concentration se propagent ensemble, mais l'état stationnaire n'est pas atteint puisque les valeurs de \bar{c} et \bar{m} sont différentes et que l'écart entre ces valeurs tend à se réduire alors que le processus avance.

Néanmoins on peut parler d'état quasi-stationnaire pour des variations ε_m et ε_c des quantités \bar{m} et \bar{c} associées à un laps de temps τ donné.

Cependant le rapport $m(L, t)/c(L, t)$, dans l'expression de la vitesse de propagation de cet état "quasi-stationnaire", ne peut à présent plus être pris égal à 1. Le choix de L dans ce rapport est arbitraire. Toutefois, L doit être choisi tel que $m(L, t)/c(L, t)$ est stationnaire dans le repère mobile pendant le laps de temps τ . De plus, si τ correspond à un intervalle $[t_s, t_s + \tau]$, L doit être inférieur à t_s/v qui correspond à la longueur parcourue par la première particule de fluide injectée.

La vitesse de propagation du front est donnée (pour un choix de L) par :

$$v_F = \frac{\alpha v}{\alpha + \frac{m(L, t)}{c(L, t)}} \approx \alpha \frac{c(L, t)}{m(L, t)} v \quad (7.41)$$

Pour $\alpha_{\gamma} = 4$, l'effet observé pour $\alpha_{\gamma} = 2$ est amplifié. La vitesse de déplacement du front en est d'autant freinée et obéit à la relation (7.41), pour autant que les hypothèses de "quasi-stationnarité" énumérées plus haut soient valides.

La figure (7.4) donne la valeur de la cinétique de réaction en configuration stationnaire $\hat{\mathfrak{R}}(\bar{c}, \bar{c})$ en fonction de \bar{c} .

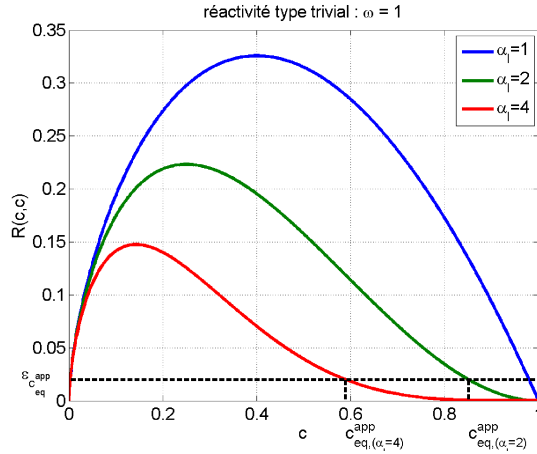


FIGURE 7.4 – Vitesse de réaction en unité adimensionnée (dimension homogène à un nombre de mole par unité de volume et par unité de temps) dans la configuration stationnaire en fonction de \bar{c} pour une cinétique "type triviale".

Pour $\bar{c} = 0$ et $\bar{c} = 1$ la vitesse de réaction du système est nulle, expliquant entre autres que l'état stationnaire n'est jamais complètement atteint au voisinage de ces valeurs. La façon dont la vitesse de réaction tend vers 0 dépend de la façon dont S tend vers 0 quand \bar{c} tend vers 0, et de la façon dont $R(\bar{c}) = (1 - \bar{c})^{\alpha_{\gamma}}$ tend vers 0 quand \bar{c} tend vers 1.

Or $S(\bar{m}) = \bar{m}^{2/3}$ tend rapidement vers 0 (tangente verticale) ce qui permet l'obtention rapide de l'état stationnaire au voisinage de $\bar{c} = 0$.

En revanche, si $(1 - \bar{c})^{\alpha_J}$ tend vers 0 de manière linéaire pour $\alpha_J = 1$ assurant l'obtention assez rapide de l'état stationnaire, pour $\alpha_J = 2$ et $\alpha_J = 4$ la vitesse de réaction s'effondre alors que l'on approche de la valeur d'équilibre $\bar{c} = 1$ (tangente horizontale).

Ainsi on peut définir une quantité c_{eq}^{app} d'équilibre apparent au-delà de laquelle la vitesse de réaction est inférieure à une valeur $\varepsilon_{c_{eq}^{app}}$ qui n'est plus observable pour les grandeurs de temps et d'espace d'intérêt.

Influence de l'ordre α_J pour des cinétiques à $\omega > 1$ activées par H^+

La cinétique (7.38) est trop simpliste pour décrire avec justesse les profils de dissolution que l'on peut attendre lors de la dissolution des carbonates dans les conditions où ont été pratiquées les expériences de percolation réactive 1D.

Afin d'obtenir une appréciation plus juste de ces profils, ou du moins des profils calculés par le simulateur, il convient de prendre en compte une description plus fine du degré de saturation en fonction de c , et du rôle des activateurs, H^+ en l'occurrence.

Pour les minéraux considérés : calcite et dolomite, les conditions expérimentales de température et pression, et les compositions du fluide d'injection pratiquées, les ajustements de Ω par une fonction type \bar{c}^ω et de $\frac{1}{a_{H^+}}$ par une fonction type $\left(\frac{1}{a_{H^+,eq}} - \frac{1}{a_{H^+,in}}\right) \bar{c}^\lambda + \frac{1}{a_{H^+,in}}$ avec $\lambda \approx 1$ donnent des résultats satisfaisants (cf. Annexe D.2).

Pour le fluide d'injection à 40°C, 5 bar de pression de CO_2 , la procédure d'ajustement par minimisation de l'écart au sens des moindres carrés donne :

- pour la calcite : $\omega = 2.672$, $\lambda = 1.022$
- pour la dolomite : $\omega = 5.386$, $\lambda = 1.024$

Ces ajustements permettent la résolution du système (7.16) en utilisant une cinétique dont la forme est proche de celle utilisée par un simulateur type *COORES*, donnée par :

$$\hat{\mathfrak{R}}(\bar{c}, \bar{m}) = \frac{S_0}{c_{eq}} \bar{m}^{2/3} \left[k_{d,n} + k_{d,a} \left(\frac{a_{H^+}}{a_{H^+,a}} \right)^{\nu_{m,H^+}^{(act,a)}} \right] (1 - \bar{c}^\omega)^{\alpha_J} \quad (7.42)$$

où a_{H^+} est donné par

$$\frac{1}{a_{H^+}} = \left(\frac{1}{a_{H^+,eq}} - \frac{1}{a_{H^+,in}} \right) \bar{c}^\lambda + \frac{1}{a_{H^+,in}} \quad (7.43)$$

et $a_{H^+,a}$ est l'activité de H^+ correspondant à une égale vitesse de réaction des deux mécanismes en milieu acide et en milieu neutre (changement de domaine : $a_{H^+,a} = 10^{-pH_a}$).

Les figures (7.5) montrent les résultats obtenus par la résolution du schéma numérique (cf. Annexe D.1) pour une cinétique inspirée du cas de la calcite, c'est-à-dire pour laquelle $\nu_{cal,H^+}^{(act,a)} = 1$ (Palandri [89]). Les valeurs de $k_{d,n}$ et $k_{d,a}$ ont été réduites à 0.2 afin d'obtenir des résultats observables pour les mêmes plages de valeurs L et T que celles utilisées précédemment. Les valeurs de v , S_0 et $\hat{\alpha}$ demeurent inchangées.

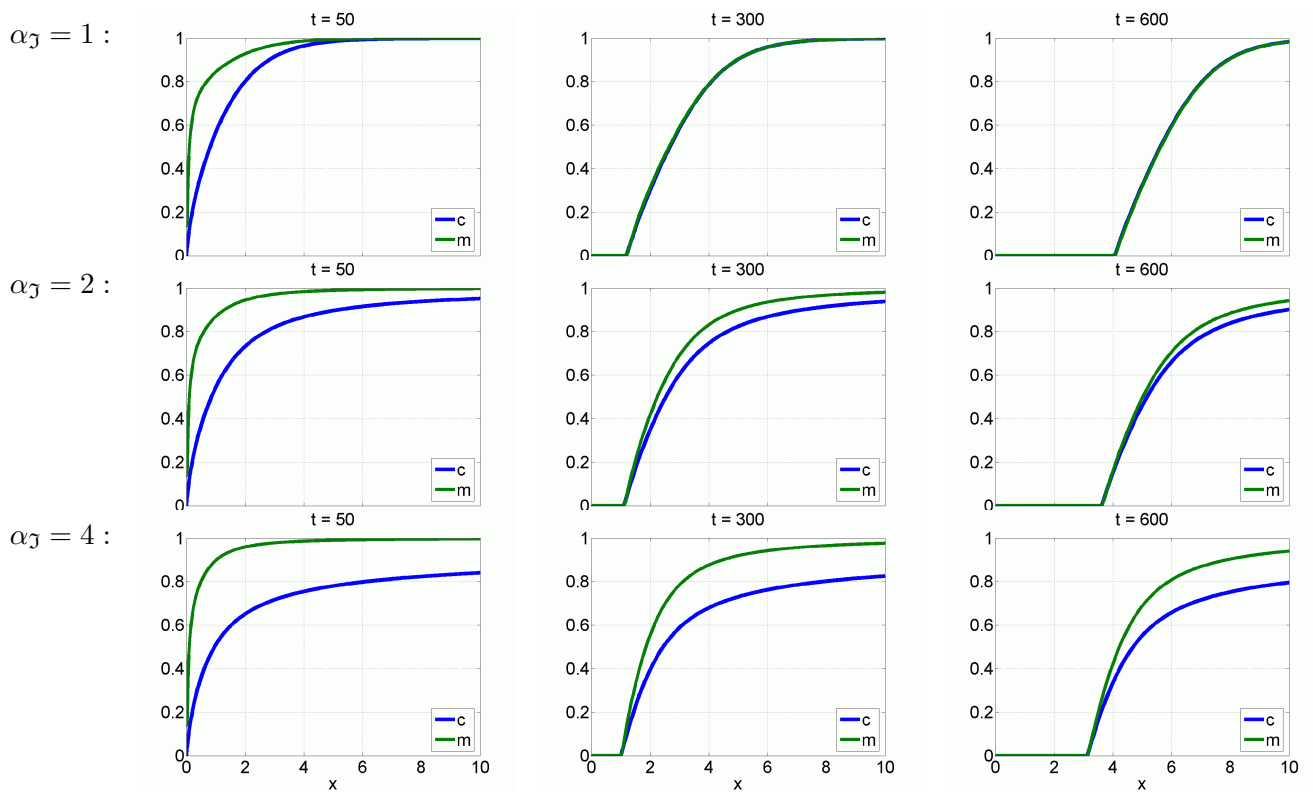


FIGURE 7.5 – Etablissement et propagation des fronts de réaction pour différents ordres α_J pour une cinétique “type calcite”.

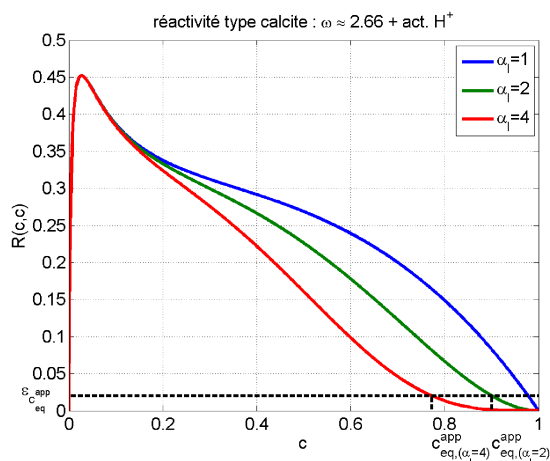


FIGURE 7.6 – Vitesse de réaction en unité adimensionnée dans la configuration stationnaire en fonction de \bar{c} pour une cinétique “type calcite” (avec activation par H^+ : $\nu_{cal.,H^+}^{(act,a)} = 1$).

Là encore la valeur d'équilibre $\bar{c} = 1$ est obtenue pour $\alpha_{\mathcal{J}} = 1$ alors que pour $\alpha_{\mathcal{J}} = 2$, et $\alpha_{\mathcal{J}} = 4$, le rapport \bar{c}/\bar{m} reste inférieur à 1 en sortie de la zone d'étude.

On note toutefois que l'effet est moins marqué que pour le cas trivial $\omega = 1$, sans activateur. En effet, au voisinage de $\bar{c} = 1$, la manière dont la vitesse de réaction tend vers 0 est dictée par la manière dont le terme $(1 - \bar{c}^\omega)^{\alpha_{\mathcal{J}}}$ tend vers 0. Or au premier ordre la décroissance de celui-ci est équivalente à celle de $\omega^{\alpha_{\mathcal{J}}} (1 - \bar{c})^{\alpha_{\mathcal{J}}}$. Comparativement au cas trivial, le terme $\omega^{\alpha_{\mathcal{J}}}$ vient donc contrebalancer la décroissance de la vitesse de réaction quand \bar{c} tend vers 1, de sorte que la concentration d'équilibre apparente c_{eq}^{app} est ici plus proche de 1.

Comme précédemment l'effet d'un rapport \bar{c}/\bar{m} inférieur à 1 en sortie est perceptible sur la vitesse de propagation du front.

La figure(7.6) montre la vitesse de réaction dans le cas stationnaire en fonction de \bar{c} . On constate que le système réagit principalement pour les faibles valeurs de \bar{c} . Ceci est principalement dû à l'introduction du terme activateur $(a_{H^+}/a_{H^+,a})^{\nu_{cal.,H^+}^{(act,a)}}$. Une telle forme de la vitesse de réaction a pour conséquence de rendre le pied des fronts (m et c) plus raide, occasionnant à l'échelle d'observation une rupture de pente au voisinage de $\bar{c} = 0$.

Comme précédemment, et comme cela a été vu, le terme $\alpha_{\mathcal{J}}$ influe sur la façon dont la vitesse de réaction décroît lorsque \bar{c} tend vers 1.

Les figures (7.7) montrent les résultats obtenus par la résolution du schéma numérique (*cf.* Annexe D.1) pour une cinétique inspirée du cas de la dolomite. La compilation de données de Palandri ([89]) donne $\nu_{dol.,H^+}^{(act,a)} = 1/2$.

L'explication de la valeur de ce coefficient n'est pas évidente et nécessiterait l'écriture d'une succession de mécanismes chimiques élémentaires à la surface du minéral pour la justifier. Plusieurs controverses anciennes ont surgi à ce sujet (Busenberg *et* Plummer [13], Chou *et al* [20]). Le formalisme de complexation de surface (Pokrovsky [93], Van Cappellen [112]) semble être la piste la plus fiable quant à la justification de ce coefficient.

Dans le cas de la dolomite, pour le fluide d'injection considéré (et les conditions de température et de pression considérées) le pH à l'équilibre est inférieur au pH_a de changement de mécanisme prépondérant. En conséquence, l'écriture de la cinétique peut se limiter à sa dépendance vis-à-vis du mécanisme en domaine acide :

$$\hat{\mathfrak{R}}(\bar{c}, \bar{m}) = \frac{S_0 k_{d,a}}{c_{eq}} \bar{m}^{2/3} \left(\frac{a_{H^+}}{a_{H^+,a}} \right)^{\nu_{m,H^+}^{(act,a)}} (1 - \bar{c}^\omega)^{\alpha_{\mathcal{J}}} \quad (7.44)$$

La valeur de $k_{d,a}$ a été réduite à 0.01 afin d'obtenir des résultats observables pour les mêmes plages de valeurs L et T . Les valeurs de v , S_0 et \hat{a} demeurent inchangées.

On observe, cette fois-ci, que, pour $\alpha_{\mathcal{J}} = 2$, l'équilibre est quasiment atteint en sortie de zone d'observation. En effet, le paramètre ω intervenant dans l'expression du degré de saturation Ω est plus important dans le cas de la dolomite que dans le cas de la calcite. Sa tendance à rehausser la vitesse de réaction du système lorsque \bar{c} est proche de 1, influe ici suffisamment pour que $c_{eq}^{app} \approx 1$.

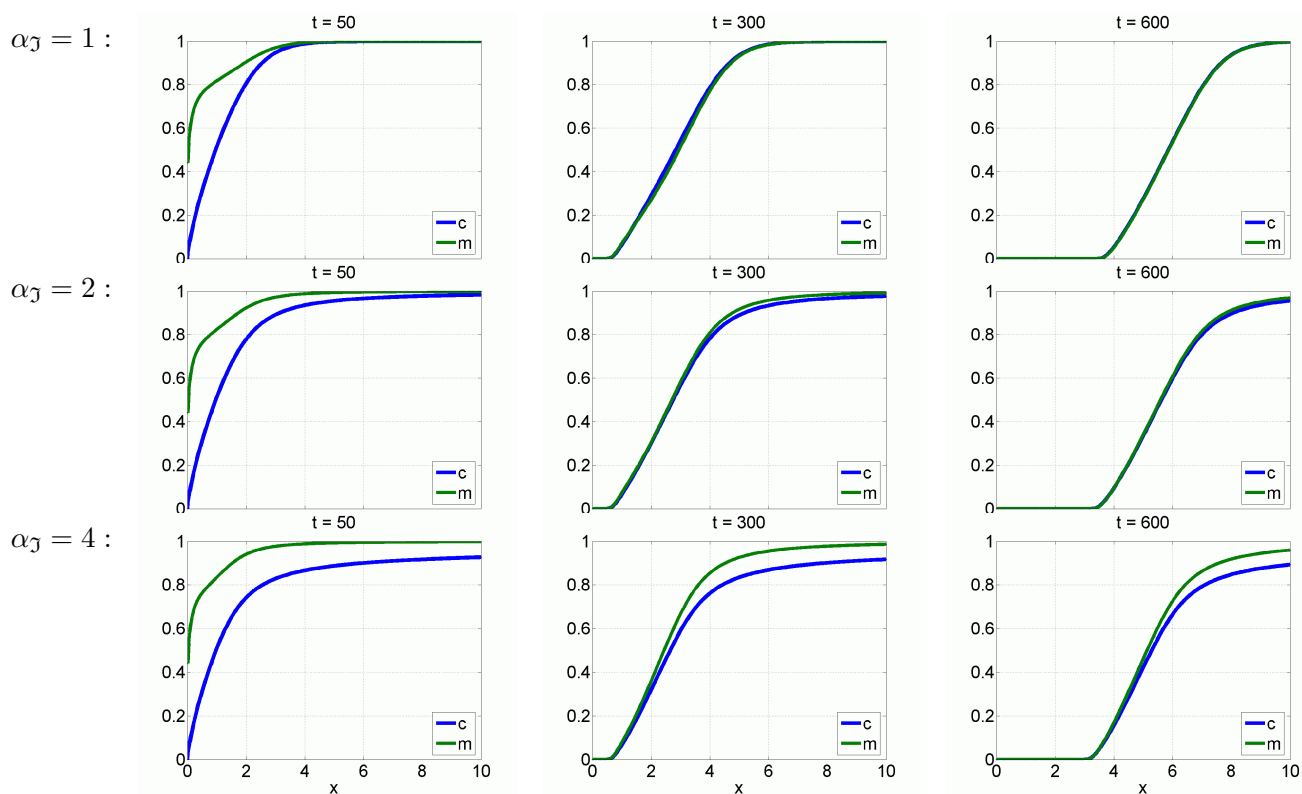


FIGURE 7.7 – Etablissement et propagation des fronts de réaction pour différents ordres α_J pour une cinétique “type dolomite”.

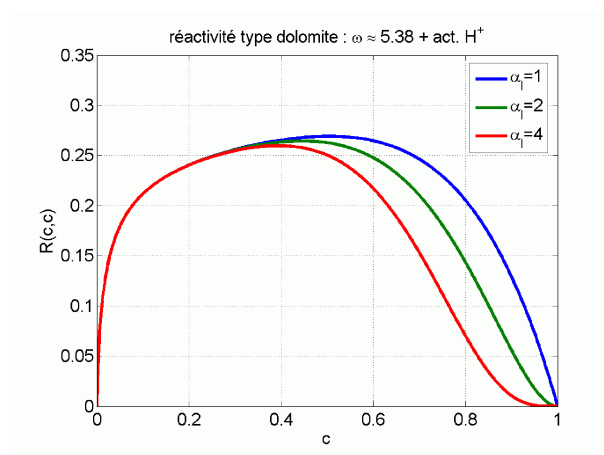


FIGURE 7.8 – Vitesse de réaction en unité adimensionnée dans la configuration stationnaire en fonction de \bar{c} pour une cinétique “type dolomite”.

La différence entre les vitesses de propagation des fronts est, en conséquence, moins perceptible ici.

La figure (7.8) montre la vitesse de réaction en régime stationnaire en fonction de \bar{c} . Celle-ci est mieux répartie sur l'ensemble des valeurs de \bar{c} ce qui explique que les fronts soient pentés plus régulièrement. L'influence de l'ordre de la cinétique est observé au voisinage de la valeur d'équilibre $\bar{c} = 1$.

Remarque :

Nous n'avons pas discuté ici de l'influence du paramètre $\beta_{\mathcal{J}}$ en exposant du degré de saturation Ω (cf. expression générale (7.35)). Son effet sur la forme des fronts est identique au paramètre ω que nous avons introduit pour écrire Ω en fonction \bar{c} . La grandeur $1/\beta_{\mathcal{J}}$ est généralement désignée comme étant le paramètre dit de Temkin (Boudart [10]) se référant au nombre stœchiométrique de moles impliquées dans la formation du complexe précurseur préalable à la dissolution du minéral.

Cependant cette notion établie dans le cadre de la TST fait débat lorsque celle-ci est appliquée à la dissolution des minéraux. En effet, la TST n'est valable que si elle est appliquée à des réactions élémentaires. La dissolution d'un minéral implique la rupture d'un certain nombre de liaisons, chacune de ces ruptures constituant les véritables réactions élémentaires (Lasaga [66]). Afin d'appliquer la TST le nombre de liaisons nécessaire à rompre pour dissoudre une quantité infinitésimale de minéral doit donc être incorporé dans le paramètre de Temkin $1/\beta_{\mathcal{J}}$. A cette seule condition la TST peut rendre compte de l'aspect tridimensionnel fondamental lié à la dissolution des minéraux (Lüttge [73]).

7.3 Surfaces de réponse expérimentale

Après avoir vu l'impact des divers paramètres impliqués dans les cinétiques sur la forme des profils unidimensionnels générés, la question se pose de savoir dans quelle mesure ces études peuvent s'appliquer aux profils expérimentaux acquis.

Dans un premier temps nous verrons comment les données expérimentales peuvent être traitées pour pouvoir être comparées aux profils types issus du traitement théorique. Puis, nous isolerons les paramètres expérimentaux clefs qui permettent d'obtenir des informations sur les paramètres de texture et les ordres de réaction.

7.3.1 Construction et exploitation des surfaces de réponses expérimentales

Nous abordons ici la manière dont ont été traitées les données expérimentales $c(x, t)$ et $m(x, t)$.

Cadre d'obtention des données expérimentales

De l'acquisition de profils de concentration 1D et de leur évolution dans le temps résulte l'estimation d'une surface $c(x, t)$ dont la valeur est connue sur une grille de points formant un réseau cartésien.

La figure (7.9) illustre une répartition possible des points de mesure dans l'espace (x, t) . Le graphique fait apparaître la vitesse de propagation du fluide très grande en comparaison des dimensions t et x de l'expérience. En effet le système est balayé par le fluide injecté en moyenne entre 60 à 80 fois par expérience. De plus le temps de résidence τ_{liq} est systématiquement plusieurs fois inférieur au temps séparant deux séries de prélèvements.

En revanche le graphique ne fait pas apparaître la non simultanéité des prélèvements. En toute rigueur, ceux-ci sont alignés selon une relation $x = at + b_{série}$ avec a légèrement négatif. L'ampleur effective de ce décalage est néanmoins suffisamment faible pour pouvoir être considéré comme négligeable.

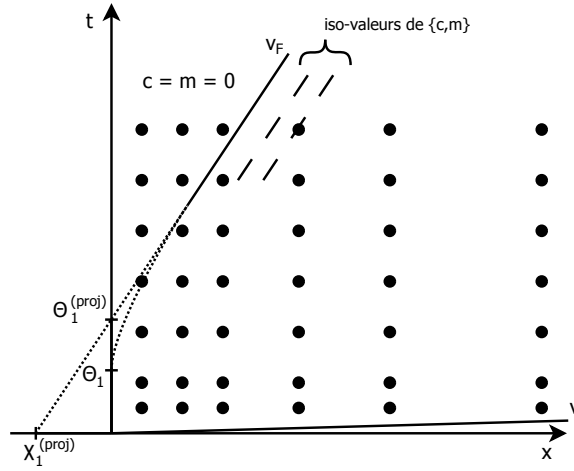


FIGURE 7.9 – Champ d'exploration de la surface de réponse c dans le plan (x, t) .

Nous avons vu qu'au bout d'un certain temps s'établissait un régime stationnaire en repère mobile. Notamment, en raison de l'épuisement du réactif, tous les points de mesure situés à gauche de la ligne notée v_F donneront une concentration nulle en éléments issus de la dissolution du minéral. Cette ligne peut être approchée par une droite sur un intervalle de temps Δt si pendant cet intervalle la concentration de sortie dans le repère mobile est stationnaire.

Dans l'hypothèse d'un régime stationnaire, les concentrations le long des droites parallèles à v_F sont constantes.

Les graphiques (7.10) représentent l'établissement de l'état stationnaire par le tracé de la quantité c en fonction de m . Initialement $m \approx m_0$ sur $[0, L]$, et la quantité c varie entre 0, sa valeur à l'injection, et $c(L, t)$ qui est égale à c_{eq} si celle-ci est atteinte. Puis au fur et à mesure de l'épuisement du réactif solide, le point de départ des courbes ($c = 0$) se déplace vers la gauche ($m \rightarrow 0$). *In fine*, une relation de proportionnalité est obtenue entre c et m caractérisant le régime stationnaire.

Le premier graphique est le résultat de simulations en utilisant une cinétique trivale (cf. 7.2.2), pour laquelle la surface initiale a été augmentée afin d'obtenir la configuration station-

naire plus rapidement ($S_0 = 3$).

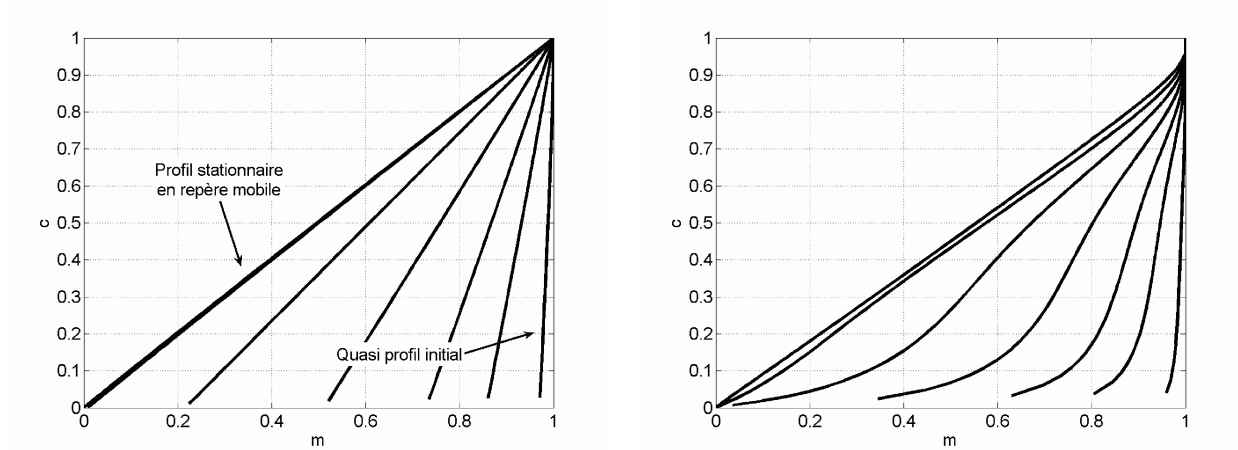


FIGURE 7.10 – relations $c(m)$ obtenues par simulation avec une cinétique triviale ($\omega = 1$, $\alpha_J = 1$, $\nu^{act} = 0$), et une cinétique “type dolomite” d’ordre 4 ($\omega = 5.36$, $\alpha_J = 4$, $\nu^{act} = 0.5$).

Dans le second graphique, une cinétique type dolomite a été employée avec un ordre de réaction $\alpha_J = 4$. On observe effectivement que la pente du profil stationnaire obtenu est légèrement inférieure à 1.

Surface expérimentale établie à partir des concentrations dans le fluide $c(x, t)$

La figure (7.11) représente une interpolation de la surface $c(x, t)$ obtenue à partir des résultats de l’expérience 16. Comme cela a été vu, les résultats de cette expérience sont les plus à même d’être exploités car les moyens nécessaires pour éviter toute fuite de CO_2 ont été mis en œuvre.

Comme on peut le voir, cette représentation est très imparfaite. En effet, le réseau utilisé pour procéder à l’interpolation des données représentées par les points cerclés de noir, ne prend pas en compte les axes de symétrie locaux de la surface théorique attendue (en particulier l’axe v_F représenté sur la figure (7.9)). Ceci conduit à une représentation faussée de la surface dans laquelle ressort la nature cartésienne du maillage utilisé.

Afin de rassembler sur un même graphique les résultats d’une expérience de façon exploitable (graphique 2D), et dans le but d’étudier la configuration stationnaire en repère mobile, la stratégie adoptée a consisté à projeter sur l’axe v (quasiment équivalent à l’axe des x) les points (x, t) acquis expérimentalement, parallèlement à l’axe v_F .

La figure (7.12) représente le résultat d’une telle projection, toujours appliquée aux résultats de l’expérience 16, pour les profils acquis au delà de 70 h.

On constate que ces profils viennent s’ajuster sur une même courbe. Ceci constitue la justification expérimentale de la stationnarité du processus étudié pour les échelles de temps pratiquées.

La courbe en tiret verte représente une approximation par minimisation au sens des moindres-carrés en utilisant une base de fonctions B-splines à pas non-constants.

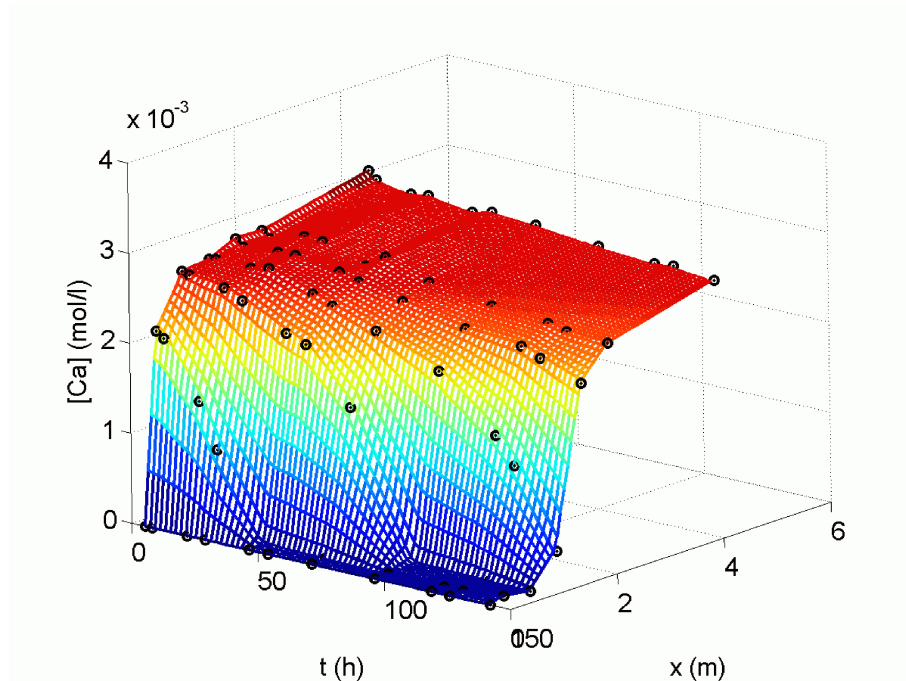


FIGURE 7.11 – Reconstitution tri-dimensionnel par interpolation sur un maillage cartésien de la surface expérimentale de réponse $c(x, t)$ - Expérience 16.

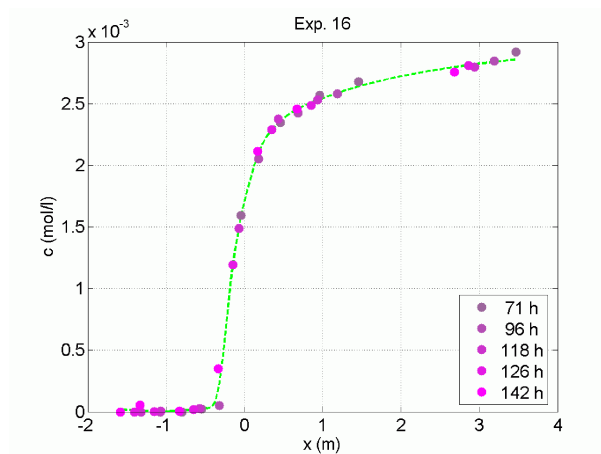


FIGURE 7.12 – Projection des données obtenues pour $t > 70$ h parallèlement à la vitesse du front et ajustement par fonctions B-Splines - Exp. 16

Surface de réponse expérimentale relative au solide $m(x, t)$

Comme cela a été fait avec les données de l'expérience 12, l'intégration de la variation de la concentration entre chaque vanne permet de reconstituer l'évolution de la masse de minéral sur chaque segment en ajustant au besoin les valeurs si la quantité finale est connue (cas où le minéral est intégralement dissous dans l'intervalle en fin d'expérience ou recalage par rapport aux estimations obtenues par tamisage en fonction de la fiabilité de celles-ci, cf. 6.2.2).

La figure (7.13) montre la reconstitution de tels profils pour l'expérience 16, une fois réajustés.

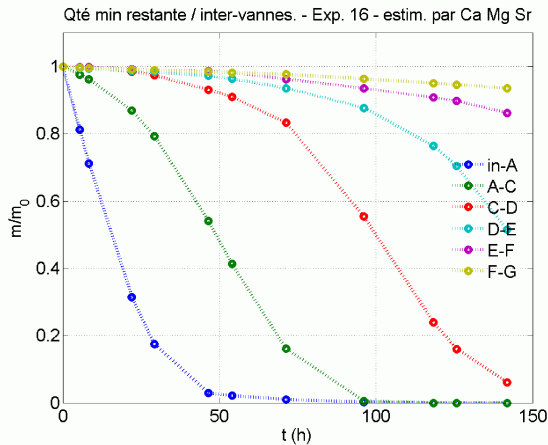


FIGURE 7.13 – Estimation de la quantité de minéral restante entre chaque vanne rapportée à la masse initiale, pour chaque temps de prélèvements - Exp. 16.

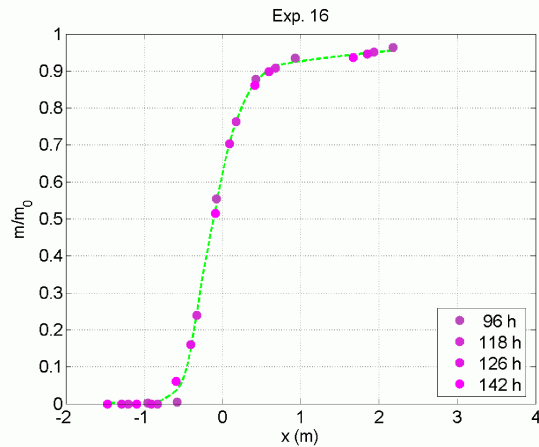


FIGURE 7.14 – Projection des profils m finaux parallèlement à la vitesse du front et ajustement par fonctions B-Splines - Exp. 16.

En affectant à chacun de ces profils une valeur en x : typiquement l'abscisse correspondant au milieu du segment inter-vanne, on obtient alors une surface $m(x, t)$ similaire à la surface $c(x, t)$. La même opération de projection peut être réalisée à partir de ces données. La figure (7.14) montre le résultat d'une telle projection à partir des données de l'expérience 16 adimensionnées à m_0 . Comme précédemment la courbe en tiret verte donne une approximation des données, obtenue par une base de fonctions B-splines.

Ici seuls les quatre derniers profils ont été utilisés pour représenter l'état stationnaire. En effet, la stationnarité de m est moins évidente que c , et ce en raison même du rapport de grandeur liant ces deux variables (paramètre $\hat{\alpha}$).

Relation $c = f(m)$ stationnaire expérimentale

Une fois obtenus ces profils stationnaires, ils peuvent être mis en commun afin de déduire la relation $c(m)$ en configuration stationnaire. Cependant, les abscisses auxquelles sont évalués c et m ne concordent pas. Il est donc nécessaire d'avoir recours à des ajustements pour déduire cette relation.

Les figures (7.15) représentent cette relation établie à partir d'un ajustement linéaire par

morceau et d'un ajustement type B-splines. Ces ajustements ont été juxtaposés afin de pouvoir prendre la mesure de l'effet de la méthode utilisée sur la courbe obtenue.

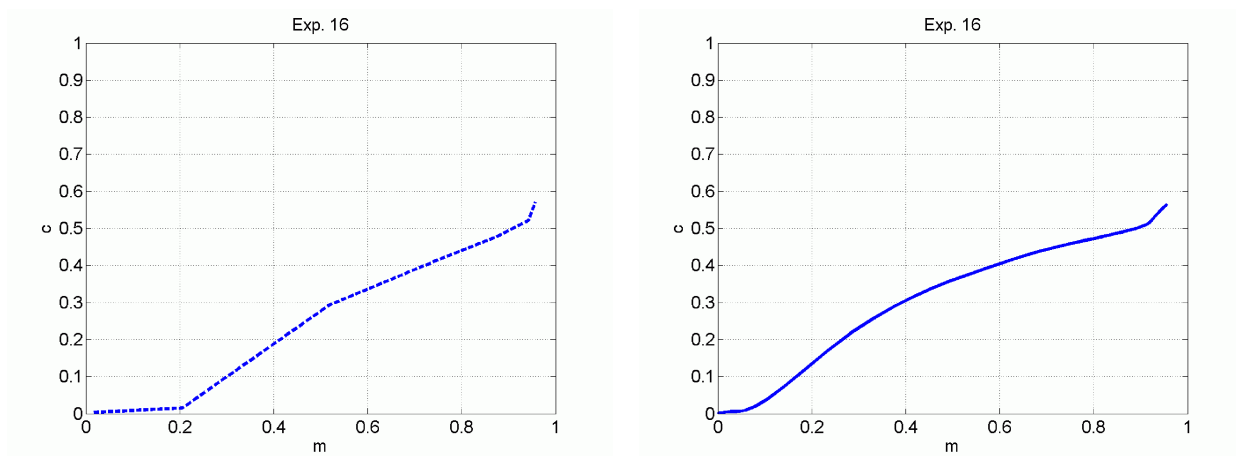


FIGURE 7.15 – Relation $c(m)$ en condition stationnaire obtenue avec un ajustement linéaire, et avec un ajustement type B-splines - Exp. 16.

Ces courbes permettent seulement d'avoir une idée de la relation $c(m)$. En effet non seulement les incertitudes sur m sont élevées, mais aussi, l'effet du type d'ajustement choisi est important.

7.3.2 Paramètres clés pour l'interprétation des profils stationnaires

Outre la vitesse de propagation du front qui est un paramètre crucial en partie discuté précédemment, plusieurs paramètres clés se dégagent de l'étude d'un profil de dissolution en régime stationnaire en repère mobile. Leur obtention et leur intérêt sont présentés ici.

Première approche pour l'étude de la texture

La stratégie initialement prévue pour l'étude de la variable de texture $S(m)$ consistait à sonder celle-ci par la comparaison des profils initiaux et stationnaires. La surface réactive étant constante pour les premiers et variant de 0 à S_0 pour les seconds, en faisant l'hypothèse que le terme lié à la chimie du fluide est identique pour les différents profils, la forme de $S(m)$ devrait pouvoir se déduire de la comparaison des deux.

Cette approche sous-entend également deux hypothèses fortes qui ont déjà été évoquées :

1. (H_{S1}) : Pour une valeur de m entre 0 et m_0 il existe une seule valeur de S autrement dit, S dépend seulement de m et non pas du chemin (ou mécanisme) pour parvenir à m depuis m_0 .
2. (H_{S2}) : Tous les mécanismes réactionnels \mathcal{J} interagissent avec le minéral réactif au travers de la même interface réactionnelle S , ce qui interdit l'indigence $S_{\mathcal{J}}$.

La validité de ces hypothèses est un sujet de discussion. Néanmoins, elles constituent un cadre raisonnable pour l'étude globale de phénomènes de dissolution.

En revanche, la présence dans un minéral réactif naturel d'hétérogénéités du réseau cristallin, et plus particulièrement d'une fraction possédant un excédant d'énergie interne (zones de contraintes, joints de grains) affaiblit l'hypothèse selon laquelle une chimie donnée du fluide interagit de façon identique en début (profil initial) et en fin d'expérience (profil stationnaire).

Cette question rejoint celles liées au pré-traitement des minéraux avant expérience. Une étude de l'influence des opérations de pré-traitement a été réalisée par Schott *et al.* [100] pour les pyroxènes, comparant rinçage à l'eau ultra pure, nettoyage aux ultra-sons et pré-dissolution à l'acide. Cette étude révèle que seule la pré-dissolution à l'acide est en mesure de fournir des résultats reflétant la vitesse de dissolution intrinsèque du minéral, débarrassée de l'influence d'une fraction très peu importante en masse et non reproductible qui désigne, dans ce cas-là, les particules ultrafines.

En somme, la chute rapide des profils en début d'expérience reflète très certainement une structure particulière du minéral dont l'effet est transitoire (*cf.* 6.2.1), joints de sous-grains ou zones ayant subi des contraintes mécaniques (voir aussi Eggleston [32]).

Ce phénomène a pour effet de rendre inexploitable le profil initial, dans le sens où cela avait été prévu. Cependant d'autres paramètres permettent l'étude de la texture.

Définition et observation de v_F

Avant d'aborder ces paramètres il convient de préciser la notion de vitesse de front. Par la suite sauf indication contraire, c désigne la concentration adimensionnée \bar{c} , et m la masse adimensionnée \bar{m} .

Soit \check{c} la fonction inverse en x de c définie sur $C_t \times [0, T]$ où $C_t \subset [0, 1]$ par :

$$\check{c} : (c_0, t) \rightarrow x_0(t) \quad \text{défini par : } c(x_0(t), t) = c_0 \quad (7.45)$$

La vitesse du front v_F est définie pour tout $t \in [0, T]$ et pour toute concentration $c_0 \in C_t$ par

$$v_F(c_0, t) = \frac{\partial \check{c}}{\partial t}(c_0, t) \quad (7.46)$$

La vitesse du front associée au retrait apparent du solide est définie de façon similaire à partir de m .

Les figures (7.16) donnent l'évolution de la quantité $v_F(c, t)$ adimensionnée par αv , calculée numériquement pour le cas trivial ($\omega = 1$, $\alpha_{\mathcal{J}} = 1$, $\nu^{act} = 0$) et pour une cinétique type dolomite d'ordre 4 ($\omega = 5.38$, $\alpha_{\mathcal{J}} = 4$, $\nu^{act} = 0.5$).

Dans le cas trivial, on observe qu'au bout d'un certain temps, non seulement v_F est stationnaire quelle que soit c , mais aussi, toutes ses valeurs sont confondues. On est donc bien en présence d'un état stationnaire dans un repère mobile à vitesse constante.

Le temps nécessaire à l'obtention de ces deux conditions définit parfaitement le temps d'établissement de l'état stationnaire.

Dans le second cas, les profils de vitesses ne sont pas radicalement différents à première vue. Néanmoins, les vitesses de front en fin de simulation ne sont pas aussi bien confondues que dans le cas trivial, ce qui signifie que le profil obtenu n'est pas complètement stationnaire. Par ailleurs, le temps nécessaire à l'obtention d'une vitesse stable est légèrement plus long,

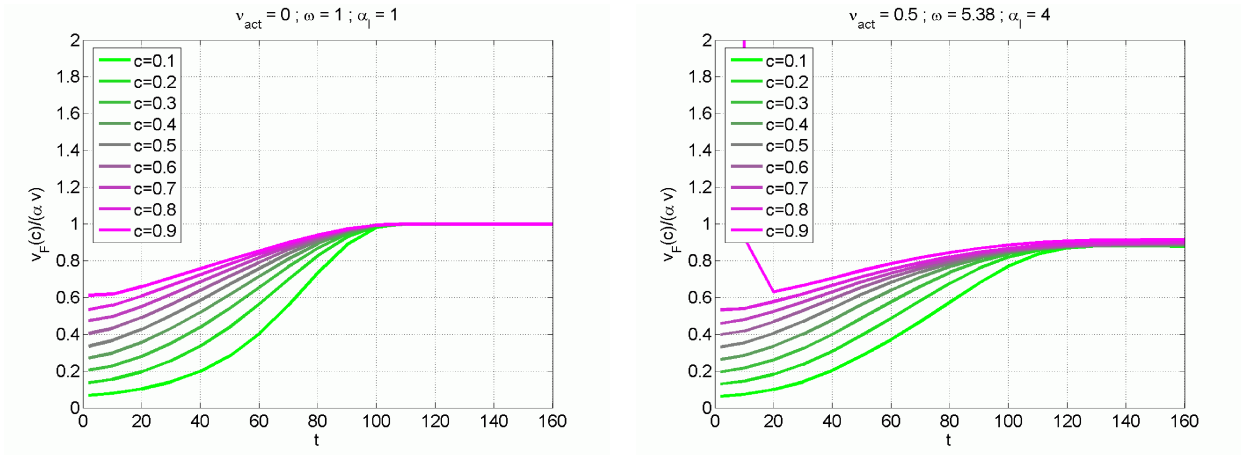


FIGURE 7.16 – Evolution de $v_F(c, t)/(\alpha v)$, pour le cas trivial ($\omega = 1$, $\alpha_\gamma = 1$, $\nu^{act} = 0$) et pour une cinétique type dolomite d'ordre 4 ($\omega = 5.38$, $\alpha_\gamma = 4$, $\nu^{act} = 0.5$).

notamment pour les faibles concentrations. Enfin, comme nous l'avons déjà mis en évidence, la vitesse du front en fin de simulation n'est égale qu'à 90% de v_F dans le cas trivial.

Θ_1 : temps d'élimination du réactif en tête de colonne

Il a été fait mention, sur la figure (7.9), du paramètre Θ_1 faisant référence au temps d'élimination du réactif en tête de réacteur. Ce temps correspond au temps d'élimination d'une quantité infinitésimale de réactif par un fluide de composition constante c_0 égale à la composition du fluide injecté. Il peut également être défini comme la borne inférieure de l'ensemble des t_1 tels qu'ils sont introduits pour établir les équations (3.46) ou (7.20).

Ainsi, dans le terme de cinétique, si l'on sait estimer le terme correspondant à la chimie du fluide $R(c_0)$, alors on obtient la relation suivante² :

$$\Theta_1 = \int_0^{m_0} \frac{dm}{\alpha \mathfrak{R}(c_0, m)} = \frac{\Phi}{\alpha R(c_0)} \int_0^{m_0} \frac{dm}{S(m)} \quad (7.47)$$

Cette expression donne un critère de normalisation sur la quantité de surface produite par une fraction minérale depuis sa texture initiale jusqu'à sa dissolution complète. Notons que cette expression est indépendante de v puisque la composition en tête de réacteur, pour un volume infiniment petit, est égale à la composition injectée.

Si l'on choisit, par exemple, de décrire la surface par un modèle de sphères rétrécissantes : $S = S_0(m/m_0)^{2/3}$ alors on obtient directement l'information sur S_0 suivante :

$$S_0 = \frac{3\Phi m_0}{\alpha R(c_0)\Theta_1} \quad (7.48)$$

2. Plus généralement, on peut définir pour $0 \leq \xi \leq 1$:

$$\Theta_\xi = \frac{\Phi}{\alpha R(c_0)} \int_{(1-\xi)m_0}^{m_0} \frac{dm}{S(m)}$$

résultant directement de l'intégration de $1/S$.

Dans le cas d'une cinétique triviale, le temps Θ_1 nécessaire à l'élimination du réactif en tête de réacteur est égal au temps d'établissement du profil stationnaire. En effet, comme le montre le premier graphique (7.10) les courbes décrivant la relation $c(m)$ sont quasiment des droites. Le profil stationnaire $c = m$ est donc obtenu dès lors que $m(0, \Theta_1) = 0$.

La justification de ce résultat n'est pas donnée ici. Notons néanmoins qu'il est pour cela nécessaire que α soit petit devant 1.

Le temps Θ_1 se déduit dans ce cas-là de l'estimation de l'abscisse du pied du front à partir de la projection des profils (autrement dit, en référence aux notations adoptées sur le schéma (7.9), Θ_1 est confondu avec $\Theta_1^{(proj)}$ qui est la seule grandeur mesurable expérimentalement). Le graphique (7.17) représente les courbes caractéristiques de m dans le plan (x, t) . Dans ce cas $\Theta_1 = 100$ ce qui correspond au temps d'établissement de l'état stationnaire (cf. figure(7.16)).

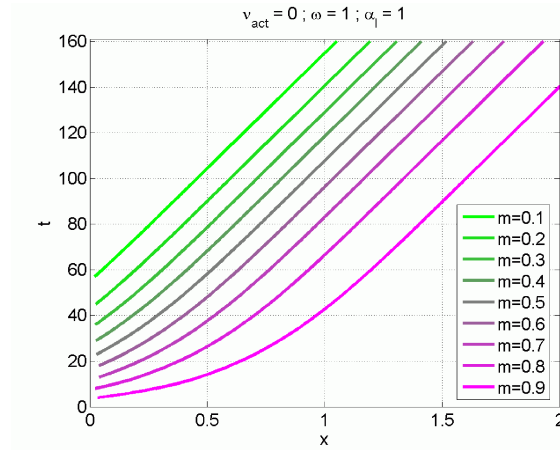


FIGURE 7.17 – Courbes iso-valeurs de m dans le plan (x, t) pour une cinétique triviale ($\omega = 1, \alpha_1 = 1, \nu^{act} = 0$).

Cependant, dans le cas général, $R(c)$ n'est pas linéaire. Lorsque l'on prend en compte le rôle des activateurs, la pente de $R(c)$ pour $c \sim 0$ est très importante (une estimation est possible au premier ordre). En conséquence, le réactif est totalement éliminé en tête de réacteur avant que la configuration stationnaire soit établie. C'est le cas pour les simulations type dolomite ordre 4, comme on peut voir en extrapolant sur le second graphique (7.10) la valeur $(c, m) = (0, 0)$. D'après le calcul, le temps Θ_1 est environ égal à 40. La figure (7.18) représente les courbes caractéristiques associées à m dans le plan (x, t) .

Dans ce cas Θ_1 est inférieur à la valeur estimée par projection du pied de front en configuration stationnaire ($\Theta_1 < \Theta_1^{(proj)}$). On a donc seulement une inégalité sur Θ_1 qui ne permet que de donner une borne inférieure à la quantité totale de surface produite par le minéral depuis sa configuration initiale jusqu'à sa dissolution totale.

Dans le cas où la pente de $R(c)$ est plus petite que 1 au voisinage de $c = 0$ cette inégalité s'inverse.

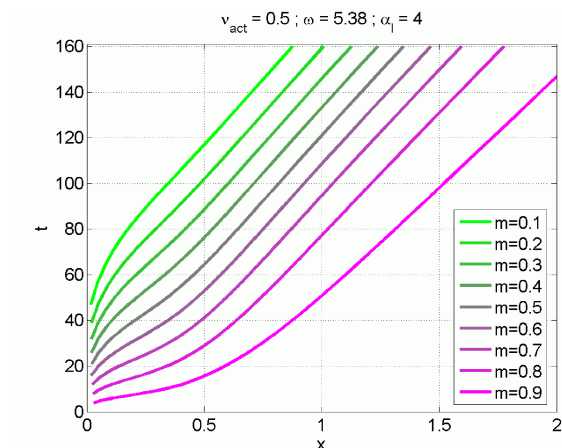


FIGURE 7.18 – Courbes iso-valeurs de m dans le plan (x, t) pour une cinétique type dolomite d'ordre 4 ($\omega = 5.38$, $\alpha_3 = 4$, $\nu^{act} = 0.5$).

Pente à l'“origine” du front

Comme nous l'avons vu, la prise en compte d'un activateur de réaction H^+ dans les réactions de dissolution étudiées a pour effet de rendre le système essentiellement réactif pour les faibles valeurs de c . En conséquence le pied du front obtenu pour une cinétique type calcite (cf. graphiques (7.5)) présente une rupture de pente, alors que les calculs effectués avec une cinétique triviale affichent un pied moins raide (cf. graphiques (7.3)). Le cas de la dolomite : $\nu_{act,a} = 1/2$, est intermédiaire.

Cependant, les résultats expérimentaux de profils stationnaires montrent deux tendances difficilement compatibles avec les profils obtenus par simulation.

D'une part, pour les basses valeurs de c , le profil obtenu montre une pente très raide en comparaison des dimensions de l'installation. D'autre part, à l'aval de cette partie très raide, on observe une pente mesurable mais trop faible pour que les valeurs de c puissent s'approcher significativement de la valeur d'équilibre.

Une explication possible de la raideur des fronts expérimentaux fait intervenir les aspects texturaux.

En effet, comme cela a été discuté dans les parties 2.2.5 et 2.2.6, l'interface que l'on considère pour une réaction de dissolution est représentative du modèle de dissolution utilisé. Dans un modèle type stepwave, la dissolution s'effectue par le retrait de “marches” qui occupent toute la surface plane disponible, et sont espacées d'une distance proportionnelle à l'écart à l'équilibre. Ce modèle suppose que la formation des etch pits intervient peu dans le bilan de dissolution.

Ce modèle est approprié pour décrire la dissolution alors que le système se rapproche de l'équilibre. Plus loin de l'équilibre, selon l'agressivité du milieu aqueux, la formation des etch pits peut avoir lieu sur des zones du minéral dont l'excédent énergétique est extrêmement faible. Dès lors, la création de surface résultant de la formation des etch pits est susceptible de découvrir des sites énergétiquement favorables à partir desquels se forment de nouveaux etch pits. Le phénomène s'auto-alimente et devient prépondérant dans le bilan de dissolution.

La prise en compte de ces deux modes de dissolution, formation d'etch pit et dissolution

stepwave, amène à considérer une surface réactive $S_{react,\gamma}$ spécifique à chacun d'eux, ce qui sort du cadre de l'hypothèse H_{S2} énoncée précédemment.

Afin de rester dans le cadre de cette hypothèse, la prise en compte de deux mécanismes agissant *via* des interfaces différentes peut s'effectuer en considérant une surface réactive définie différemment sur deux domaines à l'intérieur desquels l'un ou l'autre des deux mécanismes est prépondérant. Cette démarche est analogue à celle utilisée pour définir une fonction du pH décrivant à la fois la dissolution en domaine neutre et en domaine acide.

Considérons par exemple que S est fonction de c et de m (ou dans une perspective plus générale de modélisation de Ω_m et de Φ_m), ce qui sort du cadre de l'hypothèse H_{S1} , mais reste dans le cadre de l'hypothèse H_{S2} . La compétition des mécanismes évoqués ci-dessus amène à scinder le carré $[0, m_0] \times [0, c_{eq}]$ en deux zones où chacun des mécanismes est prépondérant. Sur l'axe $c = c_{eq}$, près de l'équilibre, le mécanisme stepwave est prépondérant. En $(c, m) = (0, 0)$, la formation des etch pits est plus importante. Le point $c = 0; m = m_0$ pose question. En principe, celui-ci étant situé loin de l'équilibre, la formation d'etch pits devrait être importante. Cependant, le minéral n'ayant, à ce stade, pas encore été attaqué, la surface de celui-ci n'a pas suffisamment évolué pour que le mécanisme etch pit puisse se manifester dans son caractère tri-dimensionnel où il est prépondérant.

La figure (7.19) présente $S(c, m)$ et résume les zones de prépondérances postulées.

Dans la partie bleue, $S(c, m)$ se comporte selon le modèle des sphères flottantes et ne dépend que de m : l'interface où s'opère principalement la dissolution est représentée par la surface géométrique. L'effet d'un tel mécanisme, type stepwave, se répartit de façon équilibrée sur la surface du minéral. Celle-ci n'est modifiée que dans le sens où les grains rétrécissent.

Dans la partie rouge, la formation d'etch pits devient très importante et celle-ci s'auto-alimente. Le terme de surface explose.

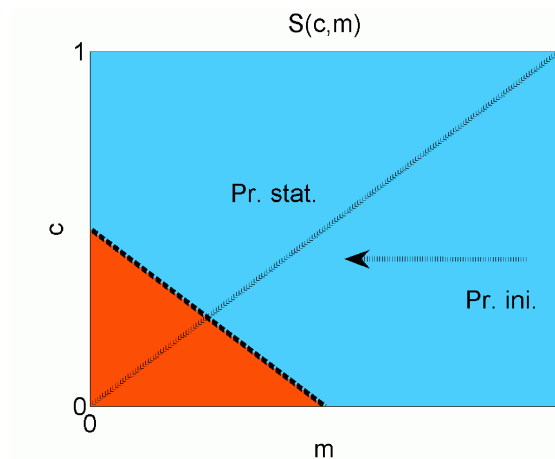


FIGURE 7.19 – Découpage de domaine de la fonction $S(c, m)$ résultant de la compétition de deux mécanismes.

Le fait de considérer une fonction S à deux niveaux rejoint la catégorie des modèles à seuil de fragmentation (Noiriel [82]). En effet, si l'on considère qu'au delà d'une certaine quantité de minéral dissous, correspondant à une quantité m_f de minéral restant, les grains subissent un phénomène de fragmentation, alors la surface réactive est multipliée par un coefficient c_f

qui dépend du nombre de fragments produits.

La figure (7.20) illustre une telle fonction S pour un coefficient de fragmentation $c_f = 5$. Afin d'effectuer la transition entre la partie fragmentée et la partie non fragmentée, une zone de transition a été introduite afin d'obtenir une fonction S continue et dérivable.

Numériquement ce raccord permet d'éviter les instabilités que pourrait générer une fonction S discontinue. Sur le plan physique, l'étalement de ce raccord rend compte du fait que la fragmentation des grains ne se produit pas systématiquement pour une valeur de m donnée, mais plutôt sur une plage de valeurs.

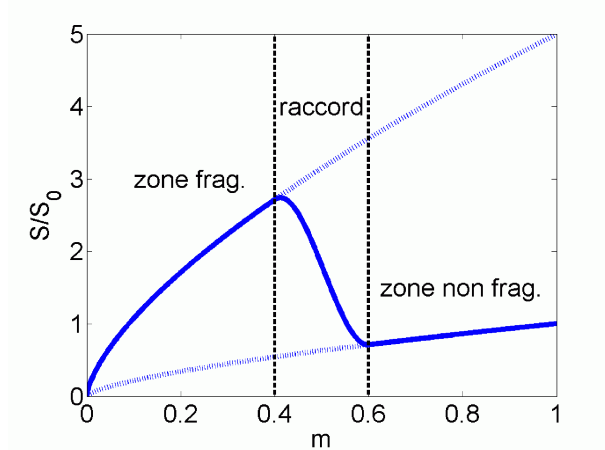


FIGURE 7.20 – Fonction surface réactive avec seuil de fragmentation.

Les figures (7.21) représentent les résultats de simulations de la propagation d'un front de dissolution pour une cinétique type dolomite d'ordre 4, en utilisant une fonction surface décrite par le graphique (7.20). Dans ces simulations le seuil de fragmentation a été considéré constant ce qui sort du cadre décrit par la figure (7.19). L'introduction d'un seuil de fragmentation variable ne présente pas de difficulté particulière, si ce n'est la définition de S à l'apparition du seuil de fragmentation.

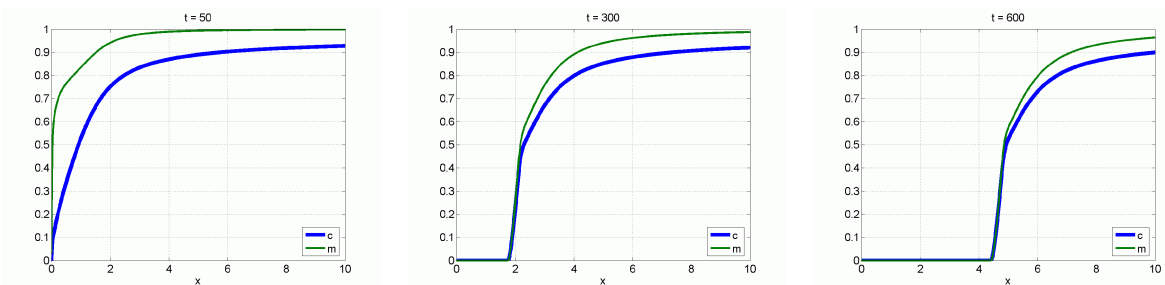


FIGURE 7.21 – Etablissement et propagation des fronts de réaction pour une cinétique “type dolomite” d'ordre 4 avec une surface réactive à seuil de fragmentation (*cf.* figure (7.20)).

On observe sur ces figures, comme escompté, que le pied du front est plus raide que dans les figures (7.7) correspondantes. En outre, la fonction surface n'ayant pas été normalisée par rapport à la fonction S standard, le temps Θ_1 est ici écourté.

Ordre de la cinétique : effet combiné des paramètres $\alpha_{\mathcal{J}}$ et $\beta_{\mathcal{J}}$

Le graphique représentant l'évolution de la concentration expérimentale dans la configuration stationnaire (7.12) montre que la concentration de sortie du réacteur est en-deçà de la concentration à l'équilibre. Cependant, la pente obtenue en sortie n'est pas nulle ce qui laisse à penser que si le réacteur avait été conçu sur une plus grande longueur, la concentration obtenue aurait été plus proche de la valeur d'équilibre avec le minéral.

Toutefois l'ensemble des expériences réalisées, bien que présentant des difficultés quant à leurs analyses en raison notamment des pertes en CO_2 , tendent à montrer que la concentration à l'équilibre ne peut être obtenue par un tel dispositif. La raison en est que l'ordre de la réaction, $\alpha_{\mathcal{J}}$, est supérieur à 1, ce qui écrase la vitesse de réaction lorsque l'on s'approche de l'équilibre.

Des ordres de réaction supérieurs à 1 ont été mis en évidence dans des expériences en réacteur agité fermé réalisées par Eisenlohr *et al* [33]. De même des modèles de dissolution, tels que le modèle stepwave, prédisent des ordres de réaction supérieurs à 1 (Lasaga [65]).

Afin d'étudier l'effet combiné des paramètres $\alpha_{\mathcal{J}}$ et $\beta_{\mathcal{J}}$ (*cf.* équation (7.35)), on procède à un découpage de la fonction décrivant le terme de la cinétique fonction de l'écart à l'équilibre. On convient d'écrire :

$$(1 - \Omega^{\beta_{\mathcal{J}}})^{\alpha_{\mathcal{J}}} = (1 - c^{\omega'})^{\alpha_{\mathcal{J}}} \quad (7.49)$$

où $\omega' = \omega\beta_{\mathcal{J}}$. Pour $\omega' > 1$ et $\alpha_{\mathcal{J}} > 1$, la courbe $(1 - c^{\omega'})^{\alpha_{\mathcal{J}}}$ possède un point d'inflexion en c_I pour lequel la pente est maximale. On peut alors réaliser le découpage suivant :

- $0 < c < c_A$: $(1 - c^{\omega'})^{\alpha_{\mathcal{J}}} \approx 1$ la fonction écart à l'équilibre suit une "loi plateau"
- $c_A < c < c_B$: $(1 - c^{\omega'})^{\alpha_{\mathcal{J}}} \approx (c_B - c)/(c_B - c_A)$ passe par c_I et $1/(c_B - c_A)$ est égal à la pente en c_I : la fonction écart à l'équilibre décroît linéairement vers 0
- $c > c_B$: $(1 - c^{\omega'})^{\alpha_{\mathcal{J}}} < \varepsilon \approx 0$ La fonction d'écart à l'équilibre est trop faible pour être mesurable et peut, à l'échelle d'observation, être considérée comme nulle.

Ce découpage est illustré dans la figure (7.22).

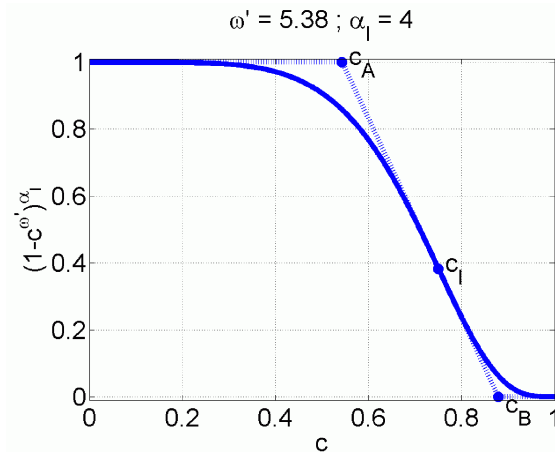


FIGURE 7.22 – Découpage de la fonction écart et approximation par une fonction continue linéaire par morceaux.

La première zone décrite (loi plateau) présente un intérêt relatif puisque pour cette gamme

de concentration la loi cinétique dépend essentiellement de l'effet des activateurs, H^+ en particulier pour la dissolution de carbonate.

En revanche, un intérêt plus soutenu doit être porté à la valeur c_B où s'annihile la fonction d'écart à l'équilibre, et donc la vitesse de dissolution dans son ensemble.

Le calcul donne les valeurs de c_I et c_B suivantes :

$$c_I = \left(\frac{\omega' - 1}{\omega' \alpha_{\mathcal{J}} - 1} \right)^{\frac{1}{\omega'}} \quad (7.50)$$

$$c_B = \frac{1}{\alpha_{\mathcal{J}}} (c_I)^{1-\omega'} \quad (7.51)$$

La valeur de c_A se déduit de c_B et de l'écriture de la dérivée de la fonction d'écart à l'équilibre en c_I : $c_A = c_B + 1/f'(c_I)$.

Pour une quantité c_B fixée, les expressions (7.51) et (7.50) donnent une relation entre $\alpha_{\mathcal{J}}$ et ω' , et donc pour ω fixé, entre $\alpha_{\mathcal{J}}$ et $\beta_{\mathcal{J}}$.

Décomposition du profil stationnaire de concentration

Enfin la méthodologie décrite permet la décomposition du profil stationnaire de concentrations obtenu, et l'identification des paramètres de texture et de cinétique associés à chaque mécanisme.

Les résultats obtenus sur l'expérience 16 montrent deux tendances distinctes (*cf.* figure (7.23)) :

- un front raide dans la partie amont (faibles valeurs de c)
- un profil linéaire faiblement penté dans la partie aval (valeur de c comprises entre 0.5 et 0.6)

Si l'on interprète cette rupture de pente observée comme le passage d'un mécanisme prépondérant de dissolution agissant sur la surface externe (type stepwave) à l'aval du front, à un mécanisme agissant sur la surface totale des grains (type nucléation d'etch pits) à l'amont, alors la jonction des deux domaines informe sur le paramètre c_f correspondant à l'explosion du terme de surface réactive.

En sortie de réacteur, la pente du profil ne s'annule pas ce qui ne permet pas de mettre en évidence un ordre de réaction ($\alpha_{\mathcal{J}}$) supérieur à 1.

L'ensemble des expériences conduites préalablement à l'expérience 16 semblait mettre en évidence des ordres de réaction supérieurs à 1. Cependant, les résultats de l'expérience 16 témoignent du fait que cette conclusion était le fruit d'un artefact lié au dispositif expérimental.

Néanmoins l'hypothèse d'un ordre de réaction supérieur à 1 ne peut être abandonnée puisque cela a été fréquemment observé (Plummer [92], Svensson [110], Eisenlohr [33], Jeschke [54], Lasaga [65]) ou peut être envisagé d'après l'affaïssement des vitesses de dissolution près de l'équilibre (Gautelier [42]).

A supposer que l'expérience eût été conduite sur une longueur plus importante, ou du moins avec une plus grande quantité initiale de minéral, le profil de concentration en calcium aurait continué à croître jusqu'à une certaine valeur pour laquelle la dissolution du minéral n'aurait plus été observable. Cette valeur renvoie à la quantité c_B définie plus haut.

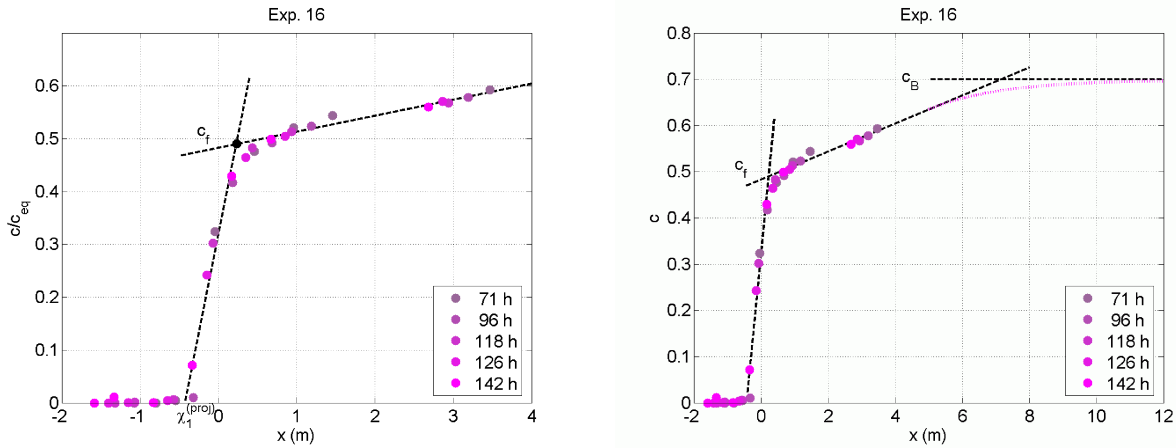


FIGURE 7.23 – Projection des données de concentration de l'expérience 16 parallèlement à v_F et découpage en deux domaines de prépondérance de différents mécanismes réactionnels pour obtenir le paramètre c_f correspondant au seuil de fragmentation et le paramètre $\chi_1^{(proj)}$ (duquel est déduit $\Theta_1^{(proj)}$); résultats prospectifs possibles (pointillés violets) sur une plus grande longueur permettant d'obtenir le paramètre c_B renseignant sur l'ordre de la réaction.

Ainsi la valeur de c_B obtenue permet de postuler un ordre de réaction $\alpha_{\mathcal{J}}$ pour $\beta_{\mathcal{J}}$ fixé, ou du moins, une relation entre ces deux paramètres.

7.4 Conclusions

Dans ce chapitre, l'influence des différents paramètres intervenant dans l'écriture de la cinétique de dissolution a été explorée.

Cette étude a été initiée pour une cinétique triviale ($\omega = 1$), puis étendue à des cinétiques plus réalistes activées par H^+ représentant la dissolution des carbonates. Ainsi a été mis en lumière l'effet combiné des paramètres $\alpha_{\mathcal{J}}$ et $\beta_{\mathcal{J}}$ sur la forme des fronts (masse de minéral et concentration), l'obtention d'une concentration de sortie proche de l'équilibre, l'établissement d'un profil stationnaire et la vitesse d'avancée des fronts.

Les profils calculés constituent un catalogue de formes auxquelles les profils stationnaires expérimentaux peuvent être comparés.

En projetant les données de l'expérience 16 selon un axe correspondant à la vitesse du front, il a pu être observé que ces concentrations s'ajustent le long d'un même profil qui peut, en conséquence, être jugé stationnaire pour les durées expérimentales pratiquées.

La reconstruction du profil des masses de minéral donne un profil adimensionné différent et supérieur au profil des concentrations. Son caractère stationnaire est moins évident. En effet, l'obtention de profils stationnaires (c et m) est limitée par la vitesse à laquelle se déploie le profil des masses en raison de l'ordre de grandeur du paramètre $\hat{\alpha}$.

Toutefois, la masse de réactif m n'intervenant dans la vitesse de réaction \mathfrak{R} qu'au travers de la surface réactive S , si celle-ci varie peu pour des variations peu importantes de m par

rapport à m_0 , alors la forme du profil de concentration c obtenue (stationnaire à l'échelle de temps considérée) est proche du profil stationnaire (pour des temps plus longs).

L'écart entre les profils stationnaires m et c , qui est pleinement observé sur un graphique $c = f(m)$, est représentatif d'une concentration d'équilibre apparent inférieure à la concentration d'équilibre, et donc d'un ordre apparent de réaction α_3 supérieur à 1.

Enfin, des paramètres clefs pouvant être obtenus à partir des profils expérimentaux ont été proposés. Ces paramètres renseignent sur la surface réactive et les paramètres de la cinétique α_3 et β_3 . Il ont notamment permis de postuler un modèle de surface réactive à seuil de fragmentation variable comme une solution pour décrire la transition entre un régime de dissolution dominé par un mécanisme agissant sur la surface externe des grains et un mécanisme agissant en profondeur sur une structure tridimensionnelle.

D'une manière plus générale, à partir d'une forme quelconque de front (cf. figure (7.24), le pied du profil renseigne sur la manière dont $S \rightarrow 0$ (Ω étant proche de 0), et la tête renseigne sur la manière dont $\Omega \rightarrow 1$ (S étant proche de S_0). Si l'on se donne *a priori* une fonction décrivant la dépendance de la cinétique par rapport à l'écart à l'équilibre, la décomposition du profil stationnaire permet d'obtenir un modèle d'évolution de S entre S_0 et 0. Inversement, si l'on suppose connu le modèle d'évolution de S , alors le profil stationnaire renseigne sur les paramètres de la fonction décrivant la dépendance vis-à-vis de l'écart à l'équilibre.

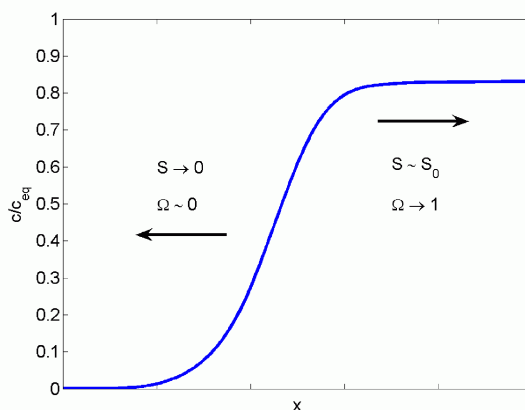


FIGURE 7.24 – Exemple de profil de concentration.

La limitation par diffusion, décrite en début de chapitre, est susceptible de jouer un rôle lorsque la vitesse de réaction est forte, soit pour les faibles valeurs de Ω à savoir le pied du front si celui-ci est raide. Ceci peut constituer une difficulté pour l'exploitation de cette partie du profil afin de déduire une tendance de S . Il apparaît dans les résultats de l'expérience 16 que la diffusion ne joue aucun rôle modérateur sur la morphologie des fronts.

Dans un tout autre registre, nous verrons, dans le chapitre 8, un exemple de constitution d'une couche de nature différente du minéral initial (couche altérée) à la surface des grains. Cette couche peut être à l'origine d'une limitation du processus global de dissolution qui présenterait des similitudes avec une limitation par diffusion.

En tête de front, la connaissance de S_0 nécessaire à la déduction d'une fonction décrivant la dépendance de la cinétique par rapport à l'écart à l'équilibre rejoint la problématique du

contrôle de l'état initial, et la façon dont peuvent être minimisés les phénomènes transitoires. Cette question sera reprise dans le chapitre 8.

Chapitre 8

Expériences de dissolution du diopside

Le diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) appartient à la famille des clinopyroxènes. Sa structure s'organise à partir de tétraèdres SiO_4 . Chaque tétraèdre est relié à deux autres tétraèdres formant ainsi des chaînes polymères à l'intérieur du minéral. L'édifice cristallin est stabilisé par Ca et Mg en proportion équivalente. Parmi les éléments mineurs, mentionnons Fe qui s'insère dans le minéral par substitution de Mg.

En tant que constituants essentiels des roches volcaniques et pourvoyeurs de cations basiques dans l'altération supergène, les pyroxènes ont fait l'objet de nombreuses études naturalistes (Berner [7], Colin [22], Velbel [113]), et cinétiques (Knauss [61], Chen [19], Oelkers [88], Dixit [27]) visant à quantifier leur rôle dans les cycles globaux du carbone. De même que pour les feldspaths, les expériences ont montré que la dissolution des pyroxènes ne devenait stœchiométrique qu'au bout d'un temps appréciable (jours, semaines selon la température) et qu'il se formait en surface une couche appauvrie en cations basiques ("leached layer" : couche lessivée ou altérée). En effet, les cations plus faiblement liés à l'édifice sont préférentiellement mis en solution laissant en retrait une couche enrichie en hydrogène et en silice (Petit [90]), et vraisemblablement hydratée.

Nombre de techniques d'analyse ont été mises en œuvre afin de caractériser cette couche altérée en terme d'épaisseur, de composition, de porosité... Parmi celles-ci citons : la spectrométrie photoélectronique X (XPS), la spectroscopie Auger (AES), la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS), la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), la microscopie électronique en transmission (TEM).

La mise en évidence de cette couche altérée a été le point de départ de plusieurs questions sur la possibilité d'une limitation de la réaction par diffusion au-travers de celle-ci (Hellmann [48]), l'obtention ou non d'un état stationnaire de dissolution (Eggleston [32], Weissbart [116]), et la possibilité de ré-arrangement (reprécipitation) de la partie du minéral appauvrie en cations (Casey [18], Green [44]).

Parallèlement, il a été clairement démontré que l'épaisseur de cette couche, tout comme la vitesse de dissolution, dépendent des conditions de l'attaque ($p\text{H}$) et de la température (Knauss [61], Hellmann [47]).

D'un autre côté, les mesures de vitesse de dissolution (à l'état stationnaire, une fois la stoechiométrie atteinte) ont montré une forte dépendance en pH dont la signification est débattue (Oelkers [88], [86]). En effet, pour le diopside, le pH_{zpc} , correspondant au pH pour lequel la concentration en surface des sites chargés positivement égale celle des sites chargés négativement, ne présente pas de corrélation avec le pH auquel s'effectue le changement de mécanisme prépondérant. Au lieu de cela, le logarithme de la vitesse de dissolution décroît comme une fonction puissance de a_{H^+} jusqu'à une valeur du pH supérieure à pH_{zpc} .

Les raisons de l'intérêt porté au diopside dans le cadre du présent travail sont multiples. D'une part, il s'agit d'un minéral qui présente la capacité de libérer des cations Ca^{2+} et Mg^{2+} durant les étapes transitoires et stationnaires. Dans la perspective de minéralisation expérimentale, ceux-ci peuvent constituer les éléments nécessaires qui, en présence de CO_2 et dans l'hypothèse de conditions favorables, pourraient induire une précipitation de carbonates.

D'autre part, une fois atteint un régime stationnaire dans lequel la dissolution devient stoechiométrique, la vitesse de dissolution loin de l'équilibre doit atteindre sa valeur plateau, ce qui doit conduire dans un réacteur 1D à un profil de concentration linéaire en x . Il semble que cette prédiction n'ait encore jamais été vérifiée expérimentalement.

Le diopside utilisé provient de cristaux géants (m) issus d'une pegmatite située au toit du complexe ultrabasique de Kovdor (péninsule de Kola, Russie, Krasnova [62]). Il présente une composition chimique très pure (*cf.* Annexe B.1). Il forme des prismes de clivage proches de parallélépipèdes. Sa surface géométrique constitue donc une bonne approximation de la surface initiale de contact eau-minéral.

Les expériences présentées ici s'appuient sur le même design expérimental que les expériences de dissolution de carbonates. Cependant, en raison de la nature différente du réactif utilisé, ainsi que des résultats attendus, les paramètres d'entrée du système : fluide d'injection, débit d'injection, température, ont été ajustés par rapport aux concentrations souhaitées en sortie. En effet, les vitesses de dissolution associées à ce type de minéral sont de plusieurs ordres de grandeur plus faibles que celles des carbonates (à composition injectée équivalente), ce qui occasionne des profils radicalement différents de ceux décrits dans les parties précédentes.

L'expérience 8 constitue une expérience exploratoire de dimensionnement des expériences suivantes. Lors de cette expérience, débit et température ont été modifiés afin d'observer le comportement du système.

Les expériences 10 et 15 constituent une première tentative d'utilisation du réacteur plug-flow dans sa configuration 1D pour l'étude de la dissolution du diopside. En raison d'incertitudes (pollutions) sur la composition du fluide de percolation, spécifiques à ces deux expériences, les résultats de cinétique ne sont pas présentés ici. Toutefois les solides récupérés ont pu être analysés. Les résultats de mesure de surface BET ainsi que les observations MEB sont présentés.

Dans l'expérience 17, après obtention d'un état jugé stationnaire, différentes compositions de fluides ont été injectées afin d'observer leur effet sur la vitesse de dissolution mesurée à partir de la variation de concentration en éléments issus de la dissolution (Ca , Mg , Fe et Si).

8.1 Expérience 8 - dimensionnement

L'expérience 8 a été réalisée dans une perspective de dimensionnement des expériences impliquant la dissolution du diopside.

Cette expérience a été réalisée sur un seul tube contenant 7 g de diopside mélangés à 83.3 g de quartz de Fontainebleau (excipient). La fraction granulométrique de diopside sélectionnée est comprise entre $63 \mu\text{m}$ et $125 \mu\text{m}$. Cette fraction est obtenue par broyage puis tamisage. Les opérations de pré-traitement : abrasion douce et nettoyage aux ultra-sons sont les mêmes que pour les expériences sur les carbonates.

Le fluide d'injection utilisé est acidifié par HCl (concentration : 10^{-3} mol/l). Un marqueur KCl est inclus ($[\text{K}] = 10^{-2} \text{ mol/l}$).

Les températures pratiquées sont de 40°C puis 60°C . Deux débits d'injection ont été pratiqués : 1 ml/min et 0.5 ml/min . Au temps correspondant au changement de débit, l'installation a été arrêtée sur plusieurs jours.

Les figures (8.1) montrent les concentrations en sortie de réacteur obtenues au cours du temps ($[\text{Ca}]$, $[\text{Mg}]$ et $[\text{Si}]$) et dans un diagramme ternaire.

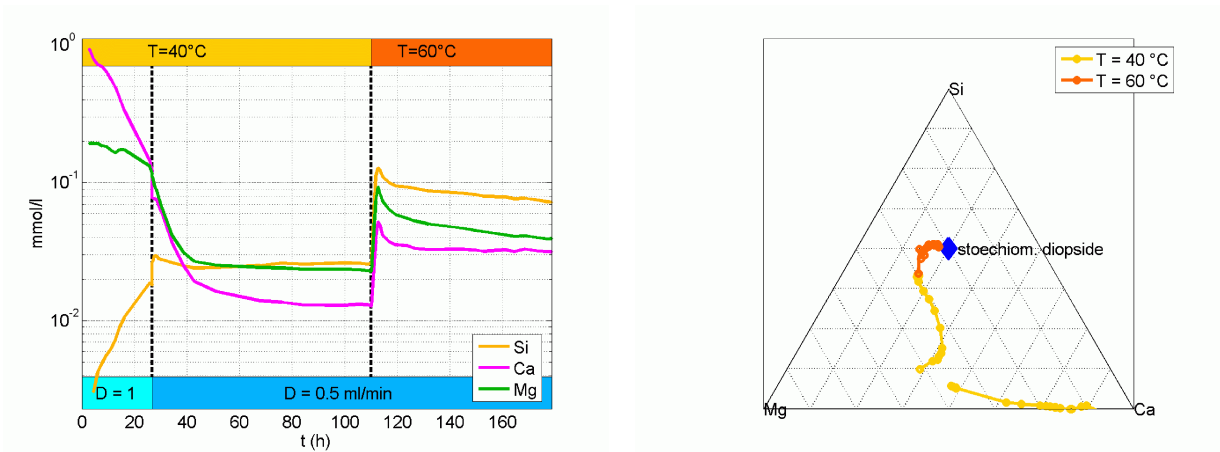


FIGURE 8.1 – Evolution temporelle de $[\text{Ca}]$, $[\text{Mg}]$ et $[\text{Si}]$ en sortie de réacteur successivement pour $D = 1 \text{ ml/min}$ $T = 40^\circ\text{C}$, $D = 0.5 \text{ ml/min}$ $T = 40^\circ\text{C}$ et $D = 0.5 \text{ ml/min}$ $T = 60^\circ\text{C}$, et évolution de ces concentrations dans un diagramme ternaire vers la stœchiométrie du diopside.

La première partie de l'évolution temporelle ($D = 1 \text{ ml/min}$ $T = 40^\circ\text{C}$) fait bien apparaître l'étape transitoire pendant laquelle les teneurs extraites en Ca, Mg et Si ne correspondent pas à la stœchiométrie du diopside. On observe, pendant cette période, un excédent de $[\text{Ca}]$ et dans une moindre mesure de $[\text{Mg}]$, comparativement à $[\text{Si}]$ qui est quasi nulle en début d'expérience. A la fin de cette période ($t \approx 27 \text{ h}$), $[\text{Ca}]$ et $[\text{Mg}]$ ont atteint une valeur égale encore nettement au-dessus de $[\text{Si}]$.

Après cette première étape, le fluide de percolation a été remplacé par de l'eau ultra pure puis, arrêté pendant plusieurs jours. Ceci explique que $[\text{Ca}]$, $[\text{Mg}]$ et $[\text{Si}]$ présentent des discontinuités au passage entre la première et la seconde période.

Pendant la deuxième période où seul le débit a été réduit, les valeurs de $[\text{Ca}]$, $[\text{Mg}]$ et $[\text{Si}]$

s'inversent, de sorte que la valeur de [Si] est supérieure à [Mg] et [Ca], mais encore inférieure à sa valeur stœchiométrique, égale à [Ca]+[Mg]. D'autre part, le rapport entre [Ca] et [Mg] est à présent inversé.

Au bout d'une centaine d'heures, en durée cumulée de percolation, les valeurs des concentrations, bien que non stœchiométriques, n'évoluent que très lentement.

Dans la troisième période, la température a été montée à 60 °C. Après un sursaut transitoire, [Ca], [Mg] et [Si] s'établissent à une valeur plus haute, et la baisse de [Si] et [Mg] est perceptible, alors que [Ca] reste stable. En fin d'expérience, la stœchiométrie ([Ca] = [Mg] = [Si]/2) est presque obtenue.

Les observations relatives à la stœchiométrie sont résumées dans le diagramme ternaire où la stœchiométrie du diopside est représentée par le losange bleu.

On observe bien que le point de départ se situe proche du pôle Ca et évolue rapidement vers un enrichissement relatif en Mg. Après le laps de temps pendant lequel le système a été arrêté, la teneur relative en Si augmente, et les solutions analysées présentent un appauvrissement en Ca comparativement à Mg. Après que la température ait été augmentée, le système évolue enfin plus rapidement vers une dissolution quasi stœchiométrique .

Ces résultats nous conduisent à envisager d'effectuer les expériences suivantes à une température au moins égale à 60 °C afin d'être en mesure d'atteindre un état stationnaire de dissolution dans un temps acceptable.

De plus, nous avons observé que l'établissement de cet état stationnaire s'effectue en deux temps. Premièrement, une quantité importante de Ca est mise en solution. Puis, une "vague" de Mg sort à son tour, avant qu'un état jugé stationnaire d'après les concentrations relatives en Ca, Mg et Si, soit atteint.

De cette dernière observation, des conclusions intéressantes devraient pouvoir être tirées sur la composition de la couche altérée. Cependant, en raison de l'arrêt de l'expérience pendant l'étape transitoire, une quantification de cet effet n'est pas envisageable à partir des seules données de l'expérience 8.

8.2 Mesures de surface BET - Expérience 10

Les solides récupérés de l'expérience 10 ont été utilisés afin de réaliser des mesures de surface BET.

Cette expérience a été conduite avec un fluide de percolation acidifié par HCl. Après analyses, il s'est avéré que le liquide primaire utilisé pour l'expérience était susceptible de contenir des impuretés en quantité supérieure aux quantités qui pouvaient être attendues de la dissolution du diopside, et ce même pour les principaux éléments : Ca, Mg et Si.

Cette expérience a été réalisée avec 7 tubes en tout. En tête, les deux tubes prototypes, successivement de longueur 12.5 cm et 25 cm ont été disposés. A la suite de ceux-ci, 5 tubes standards de 50 cm ont été positionnés. Une charge de diopside de 3.5 g a été incluse dans les tubes standards (3 à 6) à l'exception du tube aval (7) contenant une charge double de 7 g. Les tubes prototypes (1 et 2) ont été chargés proportionnellement à leur longueur, par rapport à la charge des 4 tubes suivants. Les paramètres de l'expérience sont résumés dans le tableau

(8.1). Au total, la quantité de fluide ayant percolé dans le réacteur est de 20.5 l.

Débit	1 ml/min
Température	60 °C
pH_{in}	1.85
Durée	13 jours

TABLE 8.1 – Paramètres de l'expérience 10.

Les résultats de surface BET sont présentés dans le tableau (8.2).

tube	1	2	4	7	grains ini.
% diop. récupéré	89%	86%	91%	93%	
S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	0.089	1.58	1.38	0.96	0.069

TABLE 8.2 – Mesures de surface BET - Expérience 10.

Tout comme cela avait été observé pour les carbonates, ces mesures sont extrêmement parasitées par la présence d'une fraction de particules ultra-fines (taille micrométrique) à la surface des grains initiaux dont il est difficile de s'affranchir même par nettoyage aux ultrasons. En effet, la surface géométrique évaluée par un modèle de sphères (ou un modèle de cubes, les résultats étant très proches) donne pour les grains initiaux $S_{geom} = 0.0185 \pm 0.0005$ m².g⁻¹. Ceci est cohérent avec le propos de Chen [19] qui suggère que la surface BET des inosilicates diffère de la surface géométrique d'un facteur compris entre 3 et 13.

La mesure de surface BET pour les grains initiaux donnerait donc un facteur de rugosité proche de 3.7, ce qui d'après la connaissance du minéral et les observations MEB (*cf.* 8.4), n'est pas réaliste.

Les mesures effectuées sur les grains récupérés après expérience font apparaître que la surface BET est multipliée par un facteur compris entre 10 et 20 à l'exception des grains récupérés du premier tube.

Il est probable que cette augmentation soit due à la couche altérée générée par l'attaque acide. En effet, les micro-craquellements et le détachement de cette couche (*cf.* observation MEB partie 8.4, notamment les clichés (8.16), (8.18b) et (8.22e)) sont susceptibles de générer une surface BET importante.

Concernant le premier tube, dont la valeur est proche de la valeur initiale, il peut être avancé qu'en raison de la quantité moindre de diopside disposée dans ce tube, les opérations de nettoyage ont permis d'éliminer, de la surface des grains, la quasi-totalité de la fraction correspondant à la couche altérée.

Une étude plus complète serait nécessaire pour juger de l'effet des opérations de séchage et de nettoyage aux ultrasons sur la couche altérée et donc sur la surface BET, ainsi que de l'effet même de la couche altérée sur la mesure BET.

8.3 Expérience 17

Trois objectifs principaux ont été fixés pour la réalisation de l'expérience 17 :

1. Obtenir des données précises sur l'étape transitoire afin de quantifier l'ampleur et la composition de la couche altérée.
2. Explorer les variations éventuelles de la vitesse de dissolution du minéral en fonction de la composition du fluide d'injection, notamment lorsque celui-ci est dopé avec l'un des constituants Ca, Mg ou Si,
3. Vérifier la linéarité du profil de concentration 1D.

Afin d'observer des éventuelles variations de la vitesse en x , le dispositif a été utilisé dans sa configuration 1D. Sept tubes ont été déployés dont le chargement du premier était constitué exclusivement de quartz. Cette opération a pour but de quantifier l'impact de la dissolution du quartz sur les concentrations. En effet, pour l'étude du diopside, les paramètres de l'expérience (pH du fluide d'injection, concentrations attendues en sortie, température), sont tels que la dissolution du quartz, si faible soit-elle, peut avoir une part significative dans l'exploitation des résultats.

Les six tubes suivants présentaient une charge en diopside de 5 g. Le fluide d'injection utilisé a été acidifié par HNO_3 ($pH = 2$). Les traceurs K et Na ont été ajoutés à la solution. Pendant l'étape transitoire, le débit d'injection était fixé à 1 ml/min. Des acquisitions ont ensuite été réalisées à $D = 0.3$ ml/min afin de vérifier la relation inverse attendue entre vitesse de circulation et concentrations en sortie.

8.3.1 Etape transitoire - quantification de la couche altérée

Les figures (8.2) montrent l'évolution de [Ca], [Mg], [Si] et [Fe] en sortie de réacteur pendant l'étape transitoire (ici estimée à 150 h environ) et l'évolution de ces quantités cumulées en fonction du temps.

Le graphique donnant les concentrations instantanées a été tracé en abscisses et en ordonnées logarithmiques afin de représenter toutes les tendances du phénomène transitoire. On note cependant sur ce graphique que les données, resserrées dans un premier temps, s'espacent assez largement par la suite ce qui peut être à l'origine d'un certain nombre de lacunes dans les opérations et observations suivantes.

On observe sur ce premier graphique l'excédent de Ca dans un premier temps, puis l'excédent de Mg qui est moins bien mis en évidence en raison de l'écart entre les données (6 h; 30 h). Sur la fin du graphique, un régime de dissolution stœchiométrique semble quasiment atteint puisque $[\text{Ca}] = [\text{Mg}] + [\text{Fe}]$ et $[\text{Si}]$ est légèrement inférieur à la quantité $[\text{Ca}] + [\text{Mg}] + [\text{Fe}]$.

L'intégration sur le second graphique a été réalisée par une méthode des rectangles, plutôt que par des méthodes jugées, en général, plus précises comme la méthode des trapèzes. En effet, chaque échantillon étant prélevé dans le récipient où est stocké l'intégralité du fluide ayant percolé entre le temps associé à cet échantillon et le temps associé à l'échantillon suivant, la quantité d'éléments dans l'échantillon est bien représentative de la quantité d'éléments écoulée entre t_{ech} et t_{ech+1} .

Ce graphique met en évidence l'écart entre les quantités extraites de Ca, Mg et Si. Aux temps finaux ($t_i > 100$ h), cet écart est stable puisque la dissolution est stœchiométrique.

Le graphique (8.3) représente l'évolution de l'écart des quantités cumulées extraites entre

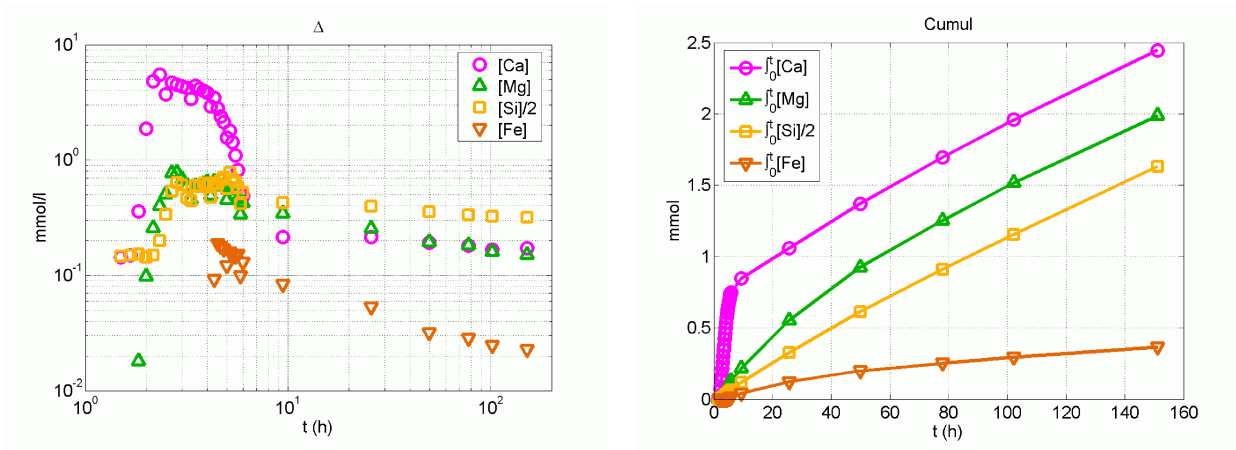


FIGURE 8.2 – Evolution de [Ca], [Mg], [Si] et [Fe] en sortie de réacteur pendant l'étape transitoire en échelle double logarithmique (temps et concentration) ; concentrations cumulées.

[Ca]-[Mg], [Mg]-[Si]/2 et [Ca]-[Si]/2. Ces quantités sont données en mmol et rapportées à 1 g de diopside (masse totale de diopside : 30 g).

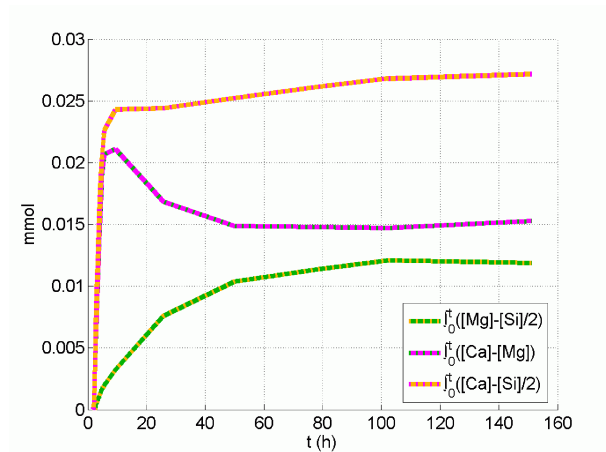


FIGURE 8.3 – Estimation de l'évolution des épaisseurs de couches altérées en mmol/(g de diopside) par soustraction des quantités cumulées $f_0^t([Mg]-[Si]/2)$, $f_0^t([Ca]-[Mg])$ et $f_0^t([Ca]-[Si]/2)$

Aux temps finaux, cet écart paraît stable. Les différences $f_0^t([Ca]-[Mg])$ et $f_0^t([Mg]-[Si]/2)$ sont du même ordre de grandeur, ce qui n'est pas le cas aux temps antérieurs en raison des deux vagues successives de Ca et Mg.

Ces graphiques donnent une estimation globale de la composition de la couche altérée. En rapportant ces valeurs à une surface de diopside et en faisant certaines hypothèses sur le volume occupé par une mole de Ca ou Mg dans le minéral non attaqué, on peut déduire une estimation de l'épaisseur de la couche altérée (Hellmann [47]).

Si l'on considère que Fe constitue un substitut non-négligeable de Mg, la formule du diopside s'écrit $CaMg_{(1-x)}Fe_xSi_2O_6$. On peut souhaiter comparer la quantité $[Mg]+[Fe]$ à $[Ca]$. D'après

les analyses de composition du diopside (*cf.* Annexe B.1) on a les rapports suivants :

$$\frac{\mathcal{P}_{\text{mol}}^{\text{diop.,Ca}}}{\mathcal{P}_{\text{mol}}^{\text{diop.,Mg}}} = 1.10 \quad (8.1)$$

$$\frac{\mathcal{P}_{\text{mol}}^{\text{diop.,Ca}}}{\mathcal{P}_{\text{mol}}^{\text{diop.,Mg}} + \mathcal{P}_{\text{mol}}^{\text{diop.,Fe}}} = 0.98 \quad (8.2)$$

Ce qui tend à conforter cette hypothèse. A partir du rapport $\mathcal{P}_{\text{mol}}^{\text{diop.,Fe}}/\mathcal{P}_{\text{mol}}^{\text{diop.,Mg}}$ on obtient :

$$x = 0.108 \quad (8.3)$$

Le premier graphique (8.4) montre l'évolution de la composition relative des fluides analysés sur un diagramme ternaire dont les pôles sont Ca, (Mg+Fe) et Si. On observe sur ce graphique que la composition des fluides dans un premier temps est dirigée selon un axe Ca - Enstatite ($\text{Mg}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{SiO}_3$). Cette tendance correspond aux vagues successives de Ca et Mg. Ensuite le système évolue vers la stœchiométrie sur un second axe dirigé vers celle-ci.

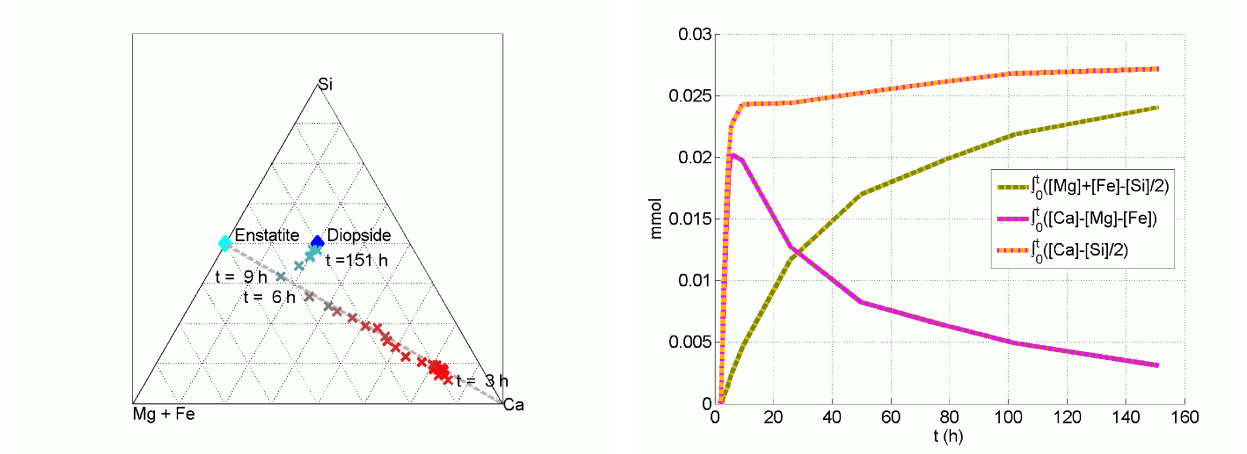


FIGURE 8.4 – Evolution du rapport des concentrations dans un diagramme ternaire lors de l'étape transitoire (l'échelle des couleurs représente la concentration des échantillons en Ca+Mg+Fe+Si; rouge : très concentré, bleu : faiblement concentré). Estimation de l'évolution des épaisseurs de couches altérées en mmol/(g de diopside) par soustraction des quantités cumulées prenant en compte la quantité $[\text{Mg}] + [\text{Fe}]$.

A ce stade, il n'est pas possible de proposer une interprétation de cette observation. Mais le fait que le système ne rejoigne pas l'état stationnaire (stœchiométrique) en une seule étape mais en deux est en soi un résultat nouveau et intéressant.

Signalons toutefois deux éléments modérateurs. Premièrement, comme cela est mis en évidence dans les résultats expérimentaux montrés en annexe C.2, l'analyse du fer doit être traitée prudemment. En effet, le signal de sortie en fer présente des aspects (en particulier un retard important) non expliqués. Deuxièmement, si les résultats de l'expérience 8 montrent aussi que le chemin suivi pour rejoindre l'état stationnaire est assez complexe, ils n'indiquent toutefois pas exactement la même orientation initiale.

Notons enfin que le rapport $[\text{Fe}]/[\text{Mg}]$ aux temps finaux donne $x_{\text{estimé}} = 0.131$ légèrement supérieure à la valeur calculée à partir de la composition du diopside.

Le second graphique de la figure (8.4) présente les importances relatives des écarts de stœchiométrie en prenant cette fois-ci en compte la quantité $[Mg]+[Fe]$. Les tendances sont assez différentes. Lorsque le système rejoint l'état stationnaire, la quantité $\int_0^t ([Ca]-[Mg]-[Fe])$ est nettement réduite ce qui signifierait que la couche altérée restante, à ce stade, contient uniquement un excès de Si.

En faisant l'hypothèse qu'asymptotiquement

$$\int_0^t ([Ca] - [Mg] - [Fe]) = 0 \quad (8.4a)$$

$$\int_0^t ([Ca] - [Si]/2) = \int_0^t ([Mg] + [Fe] - [Si]/2) = n_{alt} \quad (8.4b)$$

avec

$$0.025 \text{ mmol/g(diop.)} < n_{alt} < 0.030 \text{ mmol/g(diop.)} \quad (8.5)$$

le volume de la couche altérée s'obtient par

$$V_{alt} = \frac{n_{alt} M_{diop}}{\rho_{diop}} \quad (8.6)$$

En ramenant ce volume à une surface sur laquelle se déploie la couche altérée, on obtient alors une estimation de son épaisseur :

$$e_{alt} = \frac{V_{alt}}{S_{alt}} \quad (8.7)$$

En prenant $S_{alt} = S_{geom} = 185 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ on obtient une épaisseur moyenne égale à $e_{alt} = 0.1 \pm 0.01 \text{ } \mu\text{m}$.

8.3.2 Exploration des vitesses de dissolution par obtention des profils 1D et tentatives de dopage du fluide d'injection en Ca, Mg, Si et Mn

Plusieurs profils 1D ont été acquis afin d'obtenir une estimation de la vitesse de dissolution du diopside dans le dispositif de percolation. Etant donné l'effet mineur de la dissolution du minéral sur le pH et sur la variable Ω_{diopside} , on s'attend à obtenir des profils de concentration linéaires en x comme en témoigne la simulation effectuée à l'aide du logiciel *COORES* sur une durée de 90 jours, présentée dans la figure (8.5).

Ces simulations font apparaître le fait que tous les profils sont quasiment confondus à cette échelle de temps. Pour le débit pratiqué, 1 ml/min, la quantité de diopside dissous au bout de 2160 h (90 j) est égale à 2.2% du diopside initial.

Trois débits d'injection ont été pratiqués : $q = 1 \text{ ml/min}$, $q = 0.3 \text{ ml/min}$ et ponctuellement $q = 0.1 \text{ ml/min}$.

Les profils obtenus pour $q = 1 \text{ ml/min}$ et $q = 0.3 \text{ ml/min}$, regroupés sous l'appellation HNO3n (en référence aux conditions normales de fonctionnement du dispositif pour cette expérience : fluide d'injection HNO_3 à $\text{pH} = 2$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$), sont présentés respectivement dans les figures (8.6) et (8.7).

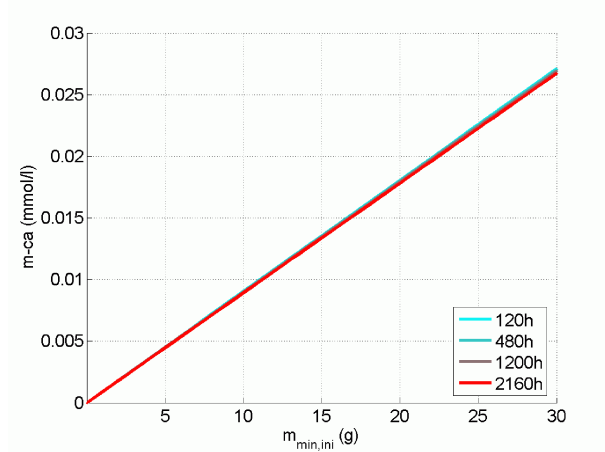


FIGURE 8.5 – Simulation préalable pour la dissolution du diopside dans le réacteur 1D en utilisant les données cinétiques de Knauss [61], à $t = 120$ h (5 j.), $t = 480$ h (20 j.), $t = 1200$ h (50 j.) et $t = 2160$ h (90 j.).

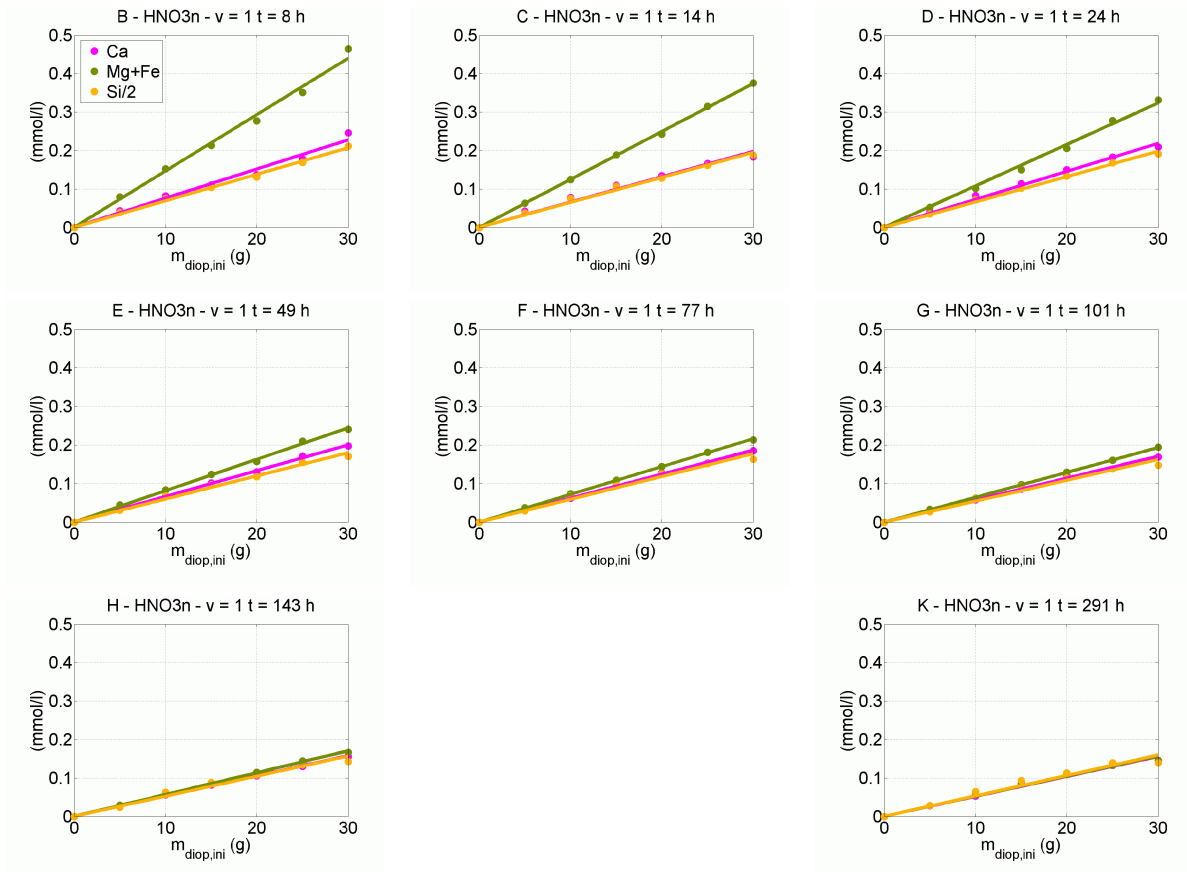


FIGURE 8.6 – Profils de dissolution obtenus pour le fluide d'injection standard (HNO_3 , $\text{pH}=2$) à $q = 1$ ml/min, jusqu'à l'établissement d'un régime stœchiométrique de dissolution.

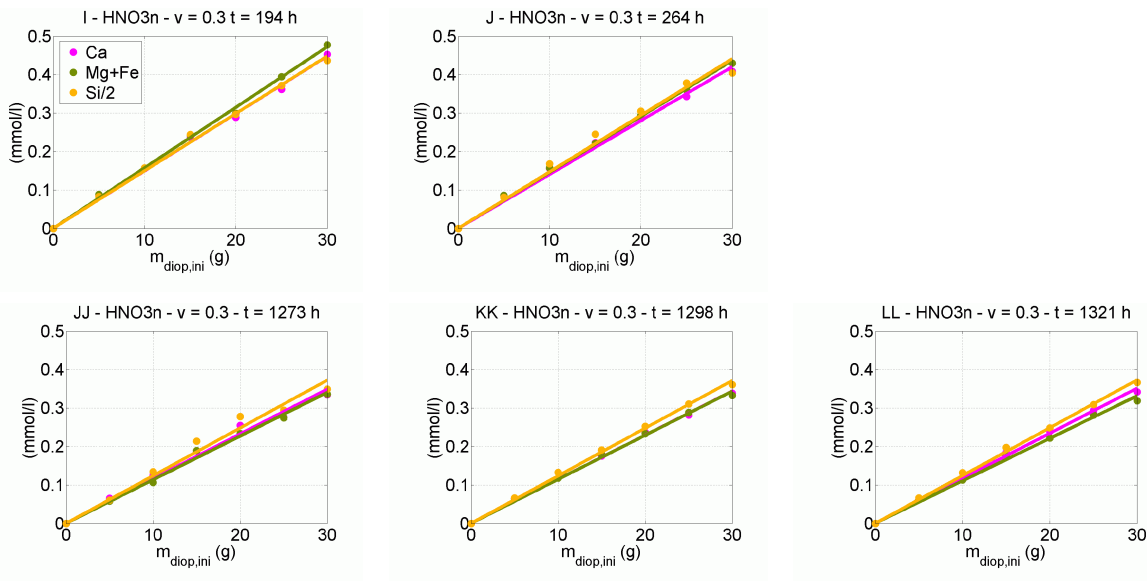


FIGURE 8.7 – Profils de dissolution obtenus pour le fluide d’injection standard (HNO_3 , $\text{pH}=2$) à $q = 0.3$ ml/min, en début d’expérience (1^{ère} ligne) et après l’injection de divers dopants (2^{ème} ligne).

Ces profils sont obtenus en ramenant à 0 les valeurs des concentrations en vanne A (c’est-à-dire à l’aval du tube ne contenant que du quartz). Comme prévu, ces profils adoptent un comportement linéaire en x (et de façon équivalente par rapport à $m_{diop,ini}$: 30 g répartis sur 3 m). Les droites représentent un ajustement des données, utilisé afin de déduire une vitesse de dissolution du diopside dans le dispositif en fonction de $m_{diop,ini}$.

Les figures (8.6) à $q = 1$ ml/min font apparaître la partie de l’établissement du régime stœchiométrique de dissolution dans laquelle le relargage de Mg+Fe est excédentaire. Dans le dernier profil K le profil de dissolution est parfaitement stœchiométrique. Notons que ce profil est obtenu à $t = 291$ h, ce qui est au-delà de la borne supérieure de temps utilisée pour estimer l’épaisseur de la couche lessivée ($t = 150$ h). Cela laisse à penser que le cumul de la quantité $[\text{Ca}] - ([\text{Mg}] + [\text{Fe}])$ est bien égal à 0 une fois obtenu le régime de dissolution stœchiométrique (*cf.* partie 8.3.1). Les données ne permettent cependant pas une estimation plus précise que celle déjà conduite, l’incertitude sur l’intégrale augmentant avec la durée d’intégration.

Parmi les graphiques (8.7) à $q = 0.3$ ml/min, les deux premiers profils ont été acquis avant le profil K, et les trois suivants (2^{ème} ligne) après l’injection de fluides (faiblement) dopés en Ca Mg et Si, soit près de 1000 h après, au cours desquelles le débit d’injection a été alternativement de 0.3 ml/min et 1 ml/min. La comparaison de ces deux ensembles de profils fait apparaître une diminution notable de la pente de ceux-ci. Trois explications peuvent être avancées :

1. le régime de dissolution, bien que stœchiométrique dans les deux premiers profils, n’est pas stationnaire, ce qui explique que la vitesse de dissolution mesurée diminue au cours du temps,
2. l’injection des divers dopants a un effet rémanent sur la vitesse de dissolution du diopside (peu plausible),
3. le fait d’avoir dissous une partie du minéral diminue sa surface de contact avec le fluide

expliquant une diminution de la vitesse de dissolution apparente, celle-ci étant rapportée à la quantité de diopside initial.

Les graphiques (8.8), (8.9) et (8.10) présentent les résultats obtenus lors des tentatives de dopage du fluide d'injection respectivement par Ca, Mg et Si. Pour Ca et Mg, deux dopages ont été réalisés : 4 ppm (correspondant à 0.1 mmol/l pour Ca et 0.16 mmol/l pour Mg) et 20 ppm (correspondant à 0.5 mmol/l pour Ca et 0.82 mmol/l pour Mg). Pour Si, un seul dopage de 3 ppm (0.12 mmol/l) est présenté. L'obtention d'une solution fortement dopée en Si peut présenter certaines difficultés notamment pour le contrôle du pH du fluide d'injection.

Deux débits d'injections ont été pratiqués $q = 1$ ml/min et $q = 0.3$ ml/min. Pour les fluides d'injection dopés à 20 ppm seuls des profils à $q = 0.3$ ml/min ont été acquis.

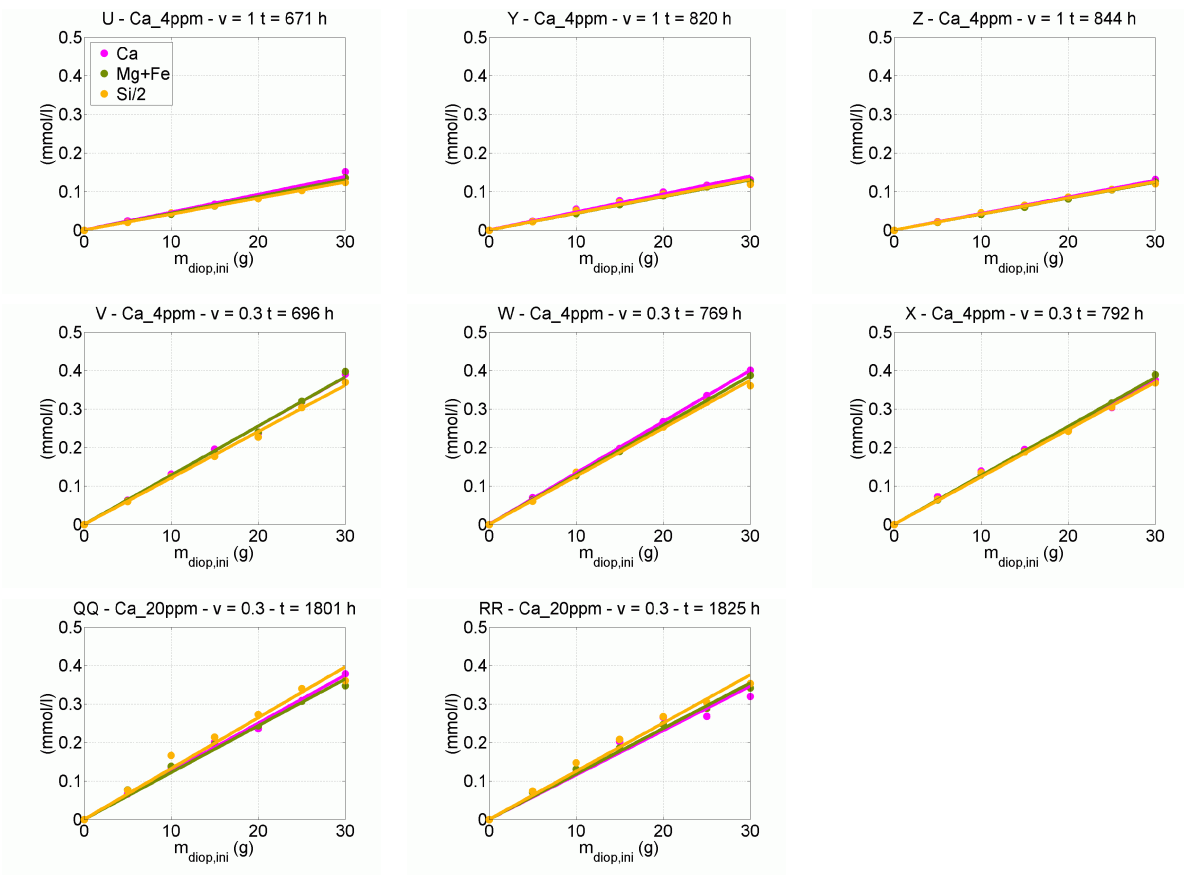


FIGURE 8.8 – Profils de dissolution obtenus avec un fluide d'injection dopé en Ca, respectivement pour chaque ligne : $[Ca]_{inj} = 4$ ppm, $q = 1$ ml/min ; $[Ca]_{inj} = 4$ ppm, $q = 0.3$ ml/min ; $[Ca]_{inj} = 20$ ppm, $q = 0.3$ ml/min.

Les profils obtenus sont, non seulement linéaires, mais aussi très proches des profils obtenus sans dopage (*cf.* figures (8.6) et (8.7)). Seuls les profils obtenus avec un dopage de 20 ppm en Ca affichent une diminution de la pente tout juste significative par rapport aux profils standards obtenus avant l'injection des fluides dopés (profil I et J), mais cela n'est plus vrai dès lors que ceux-ci sont comparés aux profils obtenus après (JJ, KK et LL figure (8.7)). Des valeurs erratiques en Mg sont observées sur le premier profil obtenu lors du dopage en Mg à

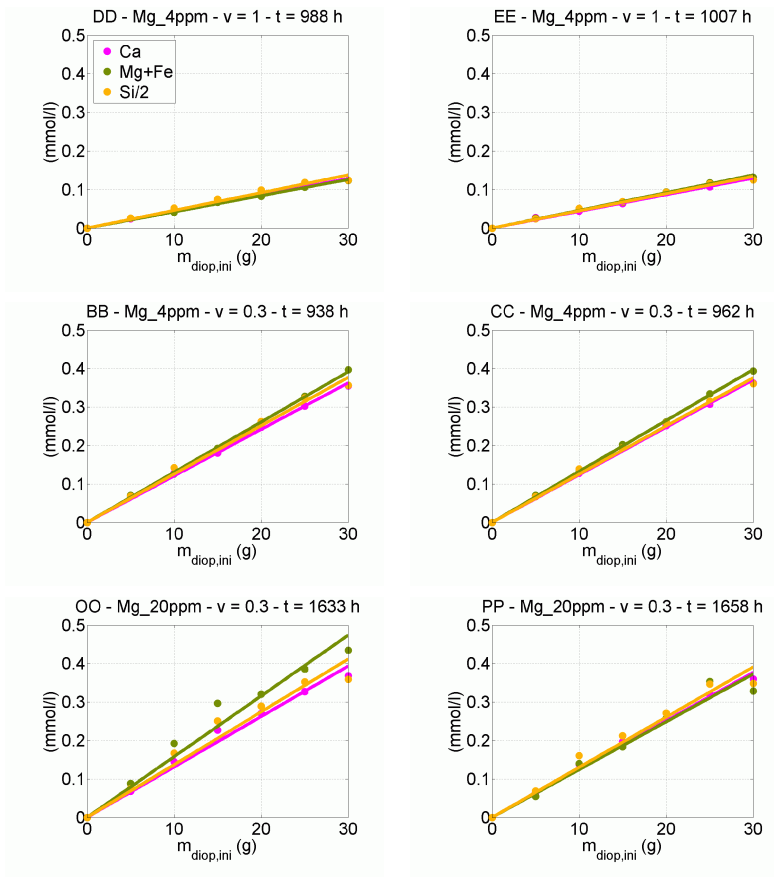


FIGURE 8.9 – Profils de dissolution obtenus avec un fluide d’injection dopé en Mg, respectivement pour chaque ligne : $[Mg]_{inj} = 4$ ppm, $q = 1$ ml/min ; $[Mg]_{inj} = 4$ ppm, $q = 0.3$ ml/min ; $[Mg]_{inj} = 20$ ppm, $q = 0.3$ ml/min.

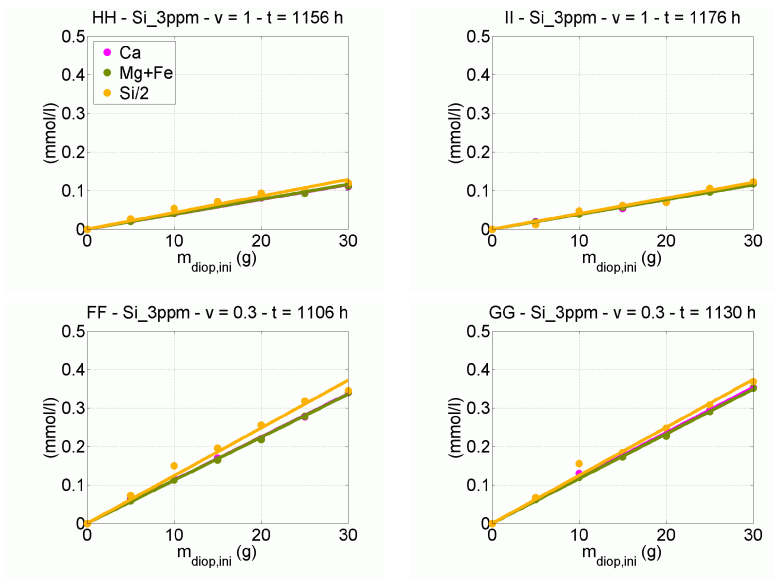


FIGURE 8.10 – Profils de dissolution obtenus avec un fluide d’injection dopé en Si ($[Si]_{inj} = 3$ ppm), respectivement pour chaque ligne : $q = 1$ ml/min et $q = 0.3$ ml/min.

20 ppm.

Les variations induites par le dopage en Si sont également trop faibles pour pouvoir être considérées comme significatives.

En conséquence, il semble que les dopages réalisés en Ca, Mg et Si aient été insuffisants pour produire une variation observable de la vitesse de dissolution mesurée.

A $t = 2200$ h le tube aval a été extrait du réacteur afin d'étudier le diopside partiellement dissous. Celui-ci a ensuite été remplacé par du diopside non attaqué de fraction granulométrique comprise entre $40 \mu\text{m}$ et $63 \mu\text{m}$. Le but de cette opération est de vérifier que la diminution de la taille des grains entraîne une augmentation inverse de la surface réactive et donc de la pente du profil de concentration.

Les profils obtenus semblent confirmer ce résultat, cependant, du fait que les deux fractions ont subi des historiques de dissolution différents, il n'est pas possible de tirer des conclusions parfaitement solides sur ce point.

La masse de diopside récupérée dans le tube extrait permet d'estimer la quantité de minéral dissous. Cette estimation donne :

$$m_{diop,diss}^{(t=2200 \text{ h})} = 18\% m_{diop,ini}. \quad (8.8)$$

Etant données les variations du débit et de la nature du fluide d'injection, il est peu aisé de confronter cette donnée à un calcul effectué à partir des concentrations mesurées.

Enfin, deux séries de prélèvements ont été réalisées avec un fluide dopé en Mn à 2 ppm et sont présentées dans les figures (8.11). Deux ajustements ont été réalisés (de la vanne A à F et de la vanne F à G) pour estimer les vitesses de dissolution relatives au deux fractions de minéral utilisées. La rupture de pente, liée au changement de granulométrie, apparaît clairement.

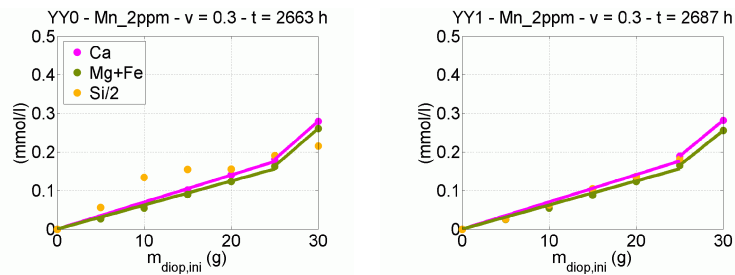


FIGURE 8.11 – Profils de dissolution obtenus avec un fluide d'injection dopé en Mn ($[\text{Mn}]_{inj} = 2 \text{ ppm}$, $q = 0.3 \text{ ml/min}$).

En raison des valeurs erratiques qu'elles présentent les ajustements de $[\text{Si}]$ ne sont pas représentés.

Globalement, il apparaît que la vitesse de dissolution mesurée d'après ces profils, dans la première partie du réacteur (entre les vannes A et F), est significativement inférieure à celle mesurée sans dopage. Toutefois, quelques réserves doivent être prononcées. D'une part ces profils ont été obtenus pour des temps beaucoup plus importants que les profils standards (figures (8.7)) auxquels ils sont comparés. D'autre part, pendant ce laps de temps, a été pratiquée l'injection de fluides diversement dopés notamment par des quantités importantes

de Si (résultats non présentés ici) dont l'effet à long terme sur la dissolution du diopside et la complète évacuation hors du réacteur sont incertains. Des expériences supplémentaires sont donc requises pour confirmer ce résultat.

A partir de la pente des profils peut être calculée une vitesse de dissolution kS en $\text{mmol.s}^{-1}.\text{g}^{-1}$ de diopside initial par la formule :

$$kS = q \frac{dC}{dm_{diop,ini}} \quad (8.9)$$

Les valeurs de kS estimées à partir de [Ca], [Mg]+[Fe] et [Si] pour les différents profils sont reportés dans le tableau (8.3). Les vitesses de dissolution correspondant à un fluide dopé en Mn (YY0 et YY1) sont obtenues à partir de la pente dans mesurée dans la première partie du profil (vanne A à F) où elles sont comparables avec les autres profils

En plus des vitesses associées aux profils présentés graphiquement plus haut, sont données les vitesses de dissolution obtenues à très faible débit ($q = 0.1$ ml/min). Les tentatives de trop courte durée pour obtenir des profils à $T = 40$ °C et à $T = 80$ °C, ainsi que diverses tentatives insatisfaisantes de dopage du fluide en Si ne sont pas présentées.

Dans l'ensemble, ces vitesses de dissolution sont supérieures d'un facteur compris entre 3 et 5 à la vitesse de dissolution estimée par les données de Knauss [61] pour une surface $S_{geom} = 185$ $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$.

$$k_{Knauss}S_{geom} = 1.50 * 10^{-8} \text{ mmol.s}^{-1}.\text{g}^{-1} \quad (8.10)$$

Cet écart peut s'expliquer en partie par l'erreur commise sur l'estimation de la surface réactive qui ne prend pas en compte les nombreuses cavités creusées dans le minéral (*cf.* observations MEB partie 8.4, entre autres les clichés (8.14) et (8.15)) ainsi que la rugosité initiale. En effet si l'on choisit $S_{BET,ini} = 690$ $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ qui est la valeur obtenue par mesure BET (*cf.* 8.2) on obtient

$$k_{Knauss}S_{BET,ini} = 5.6 * 10^{-8} \text{ mmol.s}^{-1}.\text{g}^{-1} \quad (8.11)$$

Ce qui est beaucoup plus proche des valeurs mesurées. Or, il est important de remarquer que les mesures effectuées par Knauss portent sur une fraction de diopside de diamètre moyen égal à 100 μm et dont la surface BET initiale, utilisée pour normaliser les vitesses de dissolution, est égale à 550 $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$. En somme, les données sont très voisines ainsi que les résultats dans la mesure où la cohérence des constantes est préservée.

La mesure de la surface, fortement variable selon la méthode employée, a un effet important sur l'estimation des quantités de minéral dissous.

La vitesse de dissolution mesurée est cohérente avec l'estimation par tamisage de la quantité de minéral dissous (18% de $m_{diop,ini}$ à $t = 2200$ h) qui diffère de l'estimation issue de la simulation (2.2% de $m_{diop,ini}$ à $t = 2160$ h à $q = 1$ ml/min). Si l'on considère que le débit moyen du fluide sur cette durée d'expérimentation est compris entre 0.3 ml/min et 1 ml/min, et que l'on fait intervenir un facteur de rugosité pour ramener la surface initiale du minéral à la surface BET, il résulte un facteur approximativement égal à 10 (ou légèrement inférieur) sur la quantité de minéral dissous entre la simulation et l'expérience.

Enfin, le graphique (8.12) compare les vitesses de dissolution obtenues pour les différents débits d'injection ($q = 1$ ml/min : triangles ; $q = 0.3$ ml/min : cercles ; $q = 0.1$ ml/min : étoiles).

ID	input	t (h)	q (ml/min)	Ca	MgFe	Si
B	HNO3n	8	1	1.26e-007	2.44e-007	1.15e-007
C	HNO3n	14	1	1.1e-007	2.08e-007	1.08e-007
D	HNO3n	24	1	1.21e-007	1.8e-007	1.1e-007
E	HNO3n	49	1	1.11e-007	1.36e-007	1e-007
F	HNO3n	77	1	1.04e-007	1.2e-007	9.86e-008
G	HNO3n	101	1	9.5e-008	1.07e-007	9.01e-008
H	HNO3n	143	1	8.76e-008	9.46e-008	8.7e-008
I	HNO3n	194	0.3	7.46e-008	7.87e-008	7.47e-008
J	HNO3n	264	0.3	7e-008	7.27e-008	7.35e-008
K	HNO3n	291	1	8.64e-008	8.7e-008	8.86e-008
U	Ca 4ppm	671	1	7.71e-008	7.27e-008	6.9e-008
V	Ca 4ppm	696	0.3	6.38e-008	6.39e-008	6.03e-008
W	Ca 4ppm	769	0.3	6.68e-008	6.44e-008	6.25e-008
X	Ca 4ppm	792	0.3	6.25e-008	6.37e-008	6.16e-008
Y	Ca 4ppm	820	1	7.78e-008	7.21e-008	7.31e-008
Z	Ca 4ppm	844	1	7.17e-008	6.88e-008	6.95e-008
BB	Mg 4ppm	938	0.3	6.05e-008	6.53e-008	6.29e-008
CC	Mg 4ppm	962	0.3	6.18e-008	6.62e-008	6.27e-008
DD	Mg 4ppm	988	1	7.15e-008	7e-008	7.65e-008
EE	Mg 4ppm	1007	1	7.21e-008	7.66e-008	7.45e-008
FF	Si 3ppm	1106	0.3	5.62e-008	5.6e-008	6.2e-008
GG	Si 3ppm	1130	0.3	5.9e-008	5.81e-008	6.24e-008
HH	Si 3ppm	1156	1	6.4e-008	6.45e-008	7.14e-008
II	Si 3ppm	1176	1	6.47e-008	6.37e-008	6.71e-008
JJ	HNO3n	1273	0.3	5.81e-008	5.67e-008	6.21e-008
KK	HNO3n	1298	0.3	5.73e-008	5.73e-008	6.19e-008
LL	HNO3n	1321	0.3	5.86e-008	5.53e-008	6.22e-008
MM	HNO3n	1441	0.1	4.49e-008	4.47e-008	5.02e-008
NN	HNO3n	1489	0.1	4.53e-008	4.55e-008	4.85e-008
OO	Mg 20ppm	1633	0.3	6.55e-008	7.9e-008	6.86e-008
PP	Mg 20ppm	1658	0.3	6.28e-008	6.21e-008	6.52e-008
QQ	Ca 20ppm	1801	0.3	6.26e-008	6.08e-008	6.61e-008
RR	Ca 20ppm	1825	0.3	5.77e-008	5.91e-008	6.27e-008
YY0	Mn 2ppm	2663	0.3	3.5e-008	3.12e-008	-
YY1	Mn 2ppm	2687	0.3	3.53e-008	3.13e-008	3.5e-008

TABLE 8.3 – Vitesses de dissolution kS ($\text{mmol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) estimées d’après [Ca], [Mg]+[Fe] et [Si].

Les profils correspondant à différents fluides d'injection sont délimités par des pointillés et indiqués sur le graphique. Sont représentés les profils obtenus pour $t < 2000$ h.

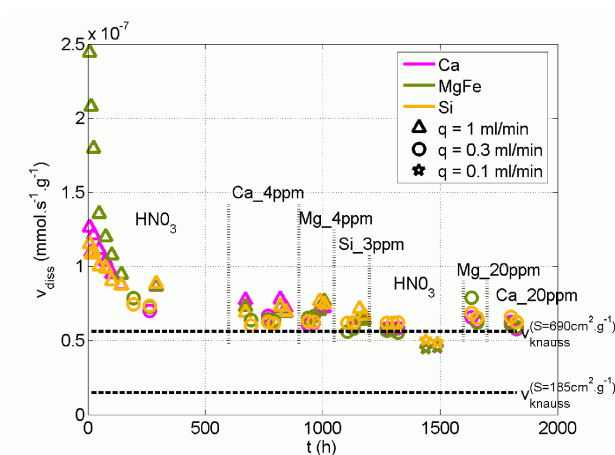


FIGURE 8.12 – Evolution de la vitesse de dissolution estimée d'après la pente des profils pour $t < 2000$ h à $q = 1$ ml/min (triangles), $q = 0.3$ ml/min (cercles) et $q = 0.1$ ml/min (étoiles). Les lignes en tiret désignent les vitesses de dissolution estimées d'après les données de Knauss [61] pour $S = 185$ cm².g⁻¹ et $S = 690$ cm².g⁻¹

Sur les premières heures, la non-stœchiométrie de la dissolution (excédent de Mg+Fe) est visible. Par la suite, il est manifeste que les différents dopages réalisés n'ont pas d'effet notable sur la vitesse de dissolution.

En revanche, les différents débits d'injection pratiqués conduisent à des vitesses mesurées de dissolution sensiblement différentes. Cela signifie qu'il apparaît des hétérogénéités locales dans la composition du fluide interstitiel, et que la vitesse de circulation dans les macro- et micro-pores influe sur la quantité de minéral vue par le fluide à un instant t ou encore sur la taille effective de l'interface eau-diopside à l'échelle du tube.

8.4 Observations MEB

Grains initiaux

la figure (8.13) présente les grains de diopside initiaux utilisés pour les expériences de dissolution. Ces images permettent d'apprécier la relative homogénéité des grains. Individuellement, les grains présentent des faces planes de grande envergure, et des faces légèrement convexes moins régulières résultant de l'éclatement du cristal lors du broyage. Ces faces sont à l'origine d'arêtes saillantes dans les grains initiaux qui constituent des zones privilégiées pour la dissolution.

Expériences 10 et 15

Les photos de grains de diopside présentées ci-après sont issues des expériences 10 et 15.

Les morphologies de dissolution observées sont, selon toute vraisemblance, indépendantes du tube dans lequel est récupéré le diopside.

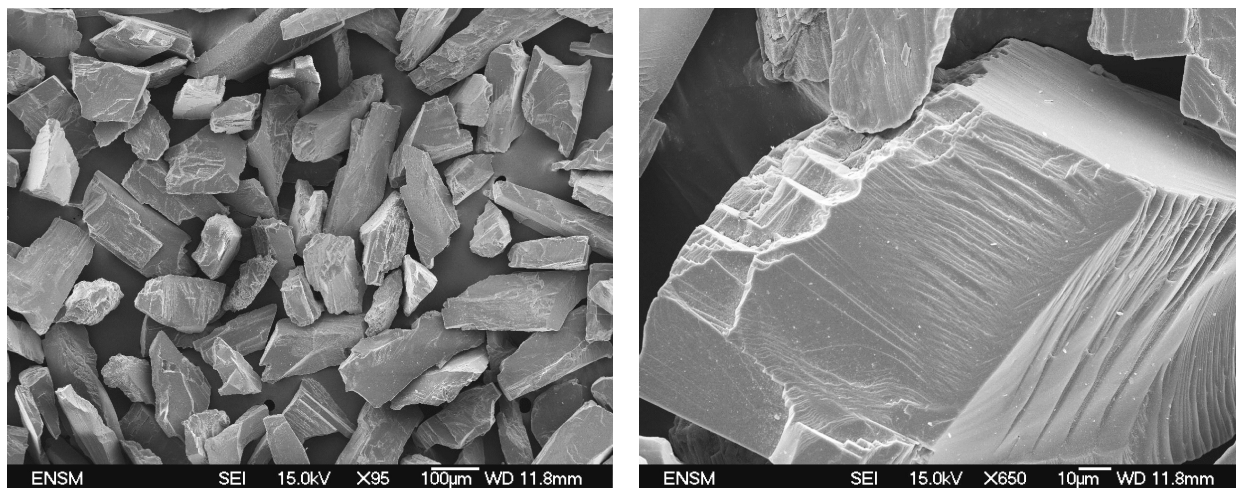


FIGURE 8.13 – Grains de diopside initiaux.

Les images (8.14) issues de l'expérience 15 présentent différents modes d'attaque du diopside. Ces photos montrent une dissolution qui cible principalement des sites du cristal énergétiquement favorables :

- plans de macles polysynthétiques $\{001\}$, ou plans d'exsolution parallèles (a) et (b),
- zones de tensions résiduelles du cristal héritées ou générées lors du broyage (b) donnant des tranchées de dissolution disposées en échelon.

Les tranchées de dissolution observées sur la photo (8.14 b) sont une manifestation de la dissolution assez fréquemment observé et que l'on retrouve sur les photos décrites par Berner [7]. Les photos (8.15) font apparaître des tranchées sur les grains récupérés de l'expérience 10 conduisant à un profond creusement des grains. Les tranchées ainsi formées ont une ouverture constante sur toute leur longueur, que leur forme soit plane (8.14 a) ou courbe (8.15 c d).

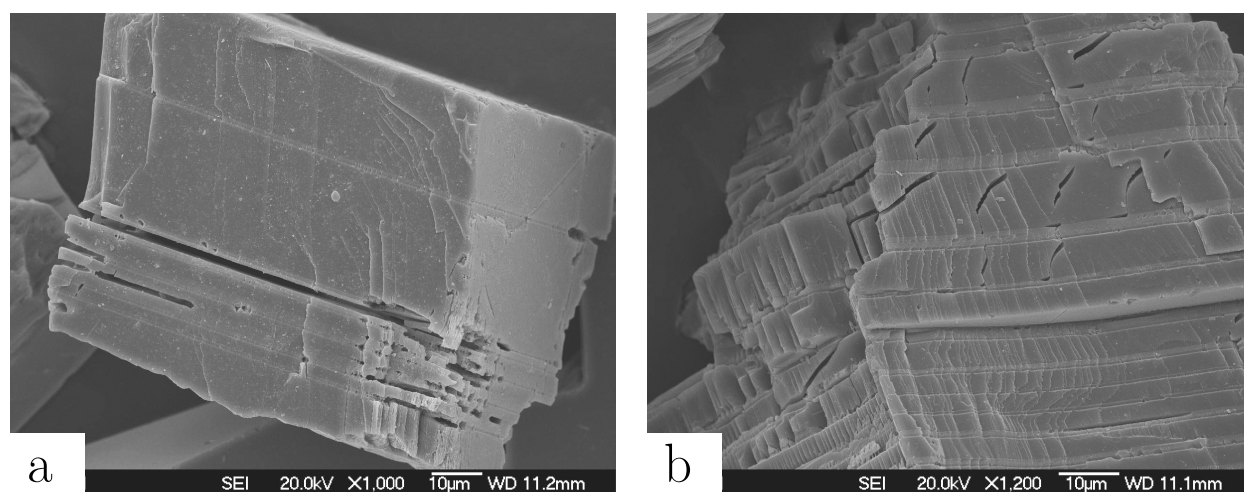


FIGURE 8.14 – Différents modes d'attaque du diopside (Exp. 15).

Les images (8.16) font apparaître un élément nouveau. Ces images ont été obtenues par observation des grains issus de l'expérience 10. Ces observations ont été réalisées en deux

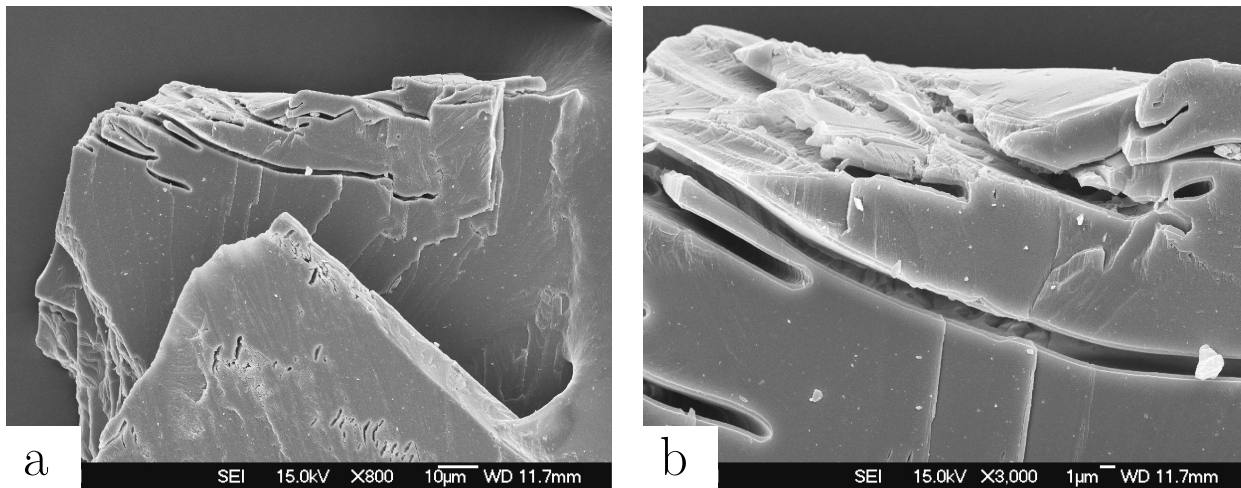


FIGURE 8.15 – Dissolution du diopside donnant lieu au creusement du minéral (Exp. 10).

temps, après des temps de séchage ou de relaxation plus ou moins longs (1 mois et 5 mois).

Les deux premières photos (a) et (b) montrent des grains 1 mois après l'expérience. On voit se dessiner, sur certaines des faces, l'initiation d'un phénomène de retrait. Il paraît clair que ce phénomène affecte la couche altérée qui, appauvrie en cations, présente une faible densité. En se ré-organisant et/ou en se déshydratant cette portion du cristal est amenée à diminuer de volume et faire apparaître le craquèlement observé ici.

Les deux photos suivantes (c) et (d) montrent des grains de diopside 5 mois après l'expérience de dissolution. Le craquèlement est ici à un stade plus avancé. Sur certaines surfaces la couche altérée se détache quasi complètement laissant visible la surface du diopside vierge de toute attaque (d).

Ces observations permettent de caractériser visuellement la couche altérée en terme d'épaisseur et de répartition à la surface des grains.

Un autre moyen de caractériser la couche altérée est d'observer les grains sur des zones où la dissolution est localisée.

Les images (8.17) montrent des grains issus de l'expérience 10, un mois après expérience. La première photo (a) montre la dissolution d'une arête saillante. A la périphérie de cette zone (b) on observe de profondes entailles dans le réseau cristallin causées par la dissolution. Il est probable qu'elles soient localisées selon des lignes de tensions résiduelles déterminées par le réseau cristallin (entaille rectiligne verticale sur la photo), ou non (entailles conchoïdales horizontales).

A l'entrée de ces entailles est observée une zone inclinée par rapport au plan de l'entaille et au plan perpendiculaire dans lequel les entailles sont creusées. Il apparaît que cette partie inclinée est représentative de la couche altérée.

Les deux figures suivantes (c) et (d) montrent le résultat d'un début d'attaque sur des zones de tension disposées en échelon. Très clairement, sur les bords des débuts d'entailles créés, apparaît une couche de nature différente du cristal. On observe un début de craquèlement d'un côté, et le retrait (par le bas) de cette couche de l'autre. Il apparaît également que cette couche est absente des extrémités des entailles ainsi qu'au fond des celles-ci. Les observations

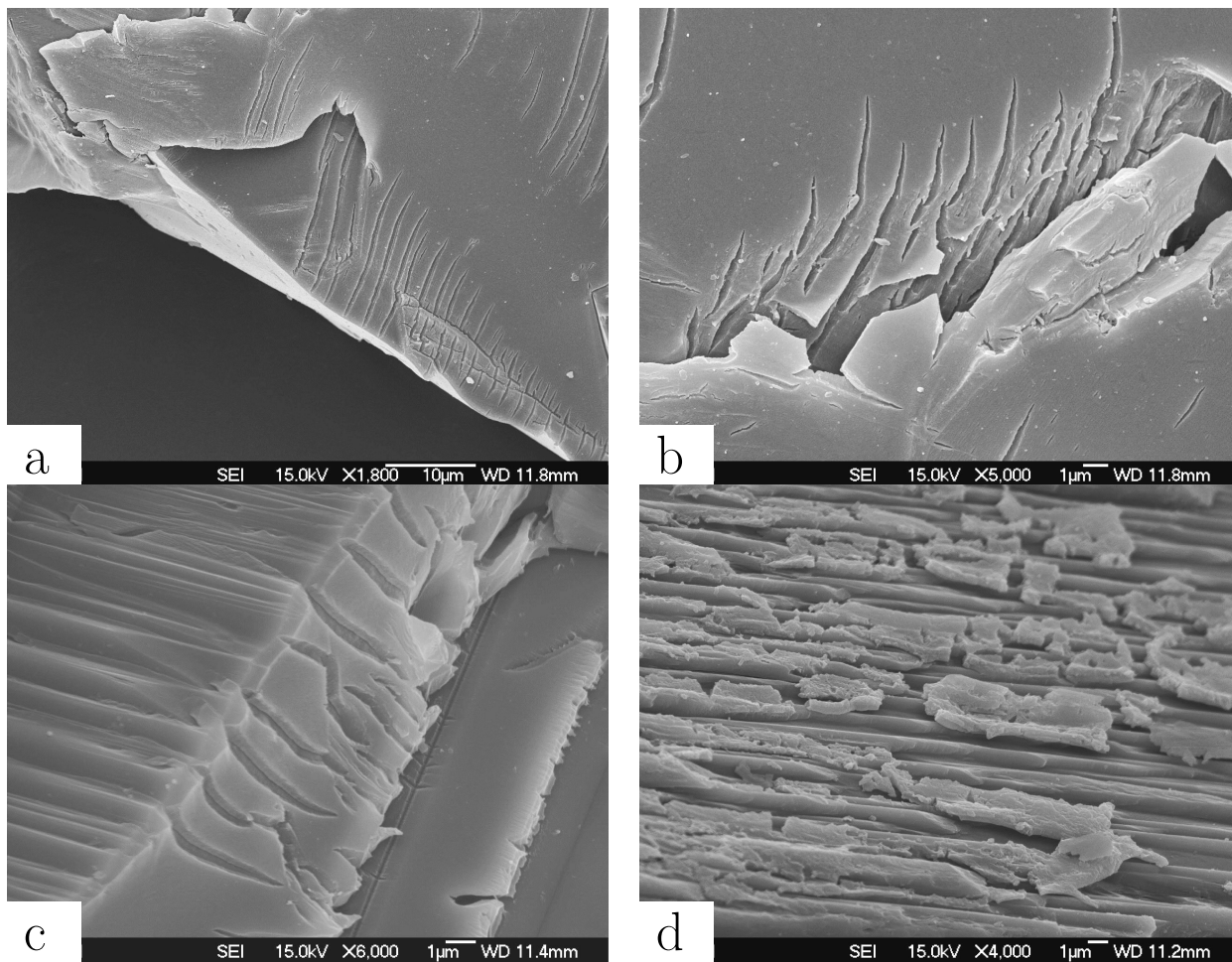


FIGURE 8.16 – Mise en évidence de la couche altérée par craquèlement de la surface. Observations faites 1 mois après expérience (a) et (b) et 5 mois après expérience (c) et (d) (Exp. 10).

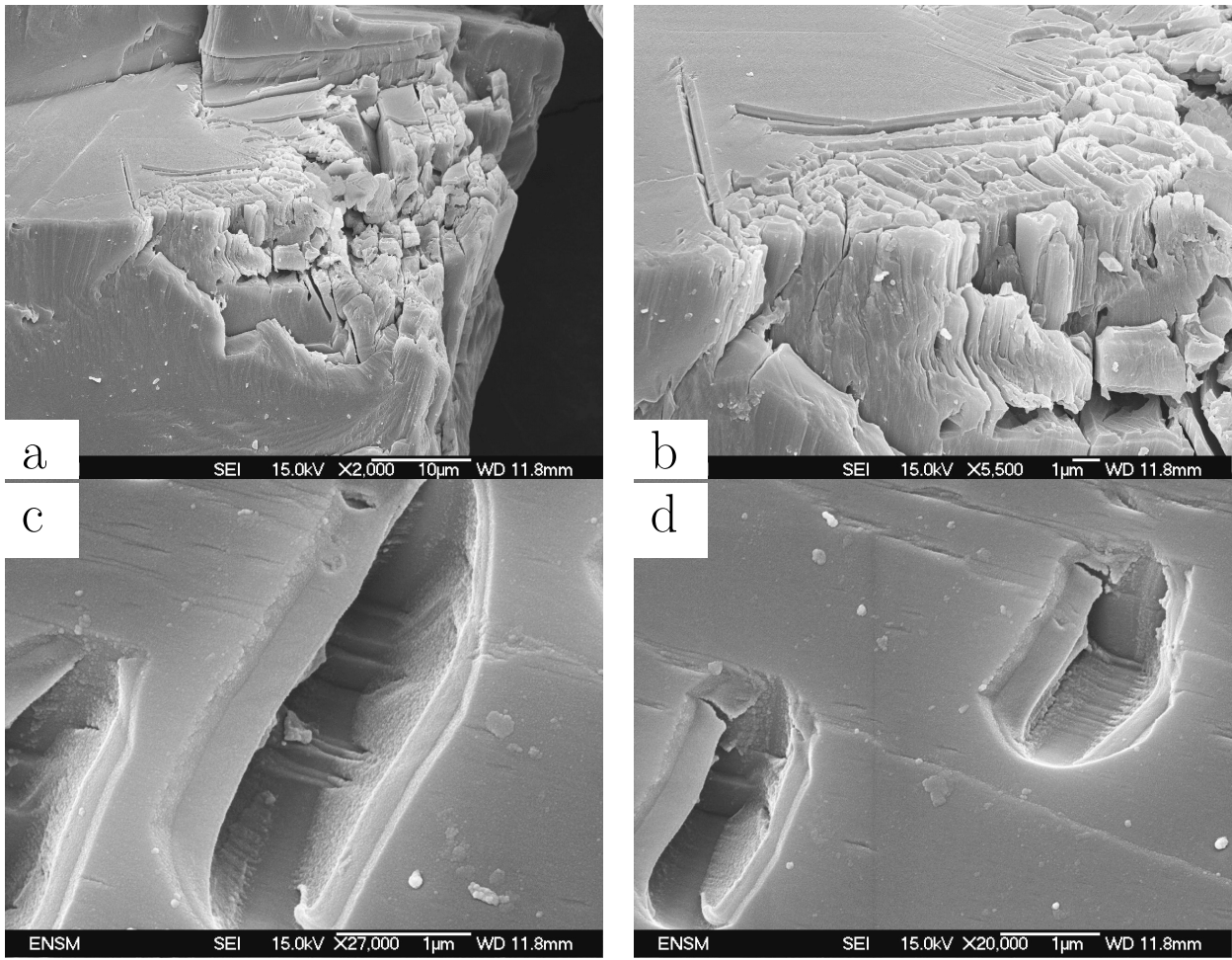


FIGURE 8.17 – Observation de la couche altérée sur des zones de dissolution localisées (Exp. 10).

des minéraux issus de l'expérience 17 fourniront une explication plus générale de la formation de telles morphologies de dissolution.

Expérience 17

En raison de la durée plus longue de l'expérience 17, les clichés présentés ci-après sont représentatifs d'une morphologie de dissolution à un stade plus avancé (dans le tube aval, 82% du solide récupéré contre 95% pour l'expérience 15 et 93% pour l'expérience 10). Ces clichés permettent d'observer différents aspects de la dissolution notamment liés à la formation et la répartition de la couche altérée.

Dans un premier temps, les photos (8.18) et (8.19) permettent de voir que l'apparition de la couche altérée affecte principalement une orientation des grains.

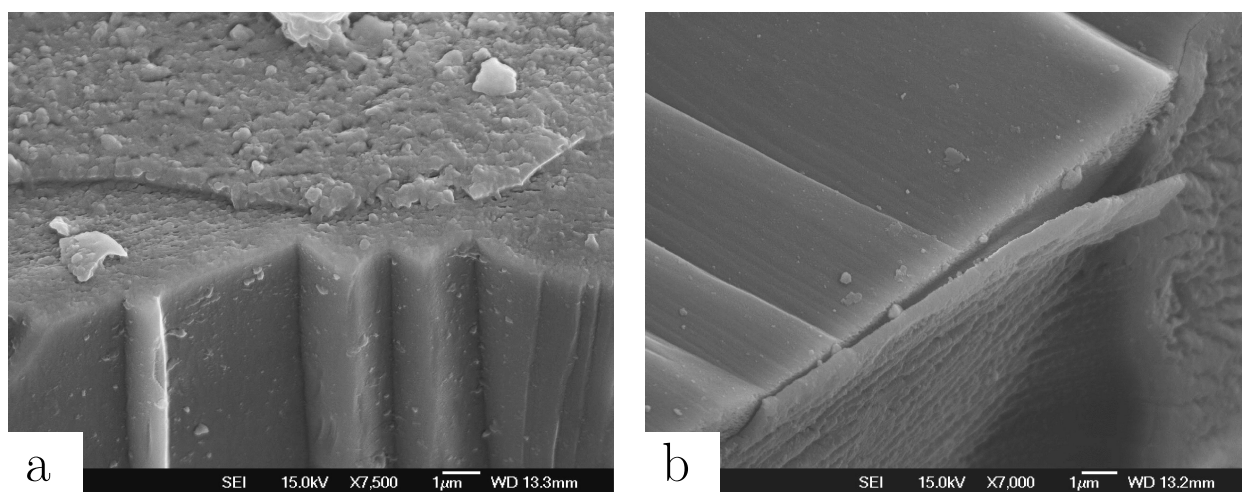


FIGURE 8.18 – Morphologies de dissolution observées sur les grains récupéré de l'expérience 17, mise en évidence de la couche altérée, de son détachement partiel et de son caractère unidirectionnel par identification du plan de clivage du diopside.

L'identification des plans de clivage du diopside d'orientation $\{110\}$ (Deer [26] Dana [24]) sur les photos (8.18) tend à confirmer que les surfaces sur lesquelles est observée la couche altérée sont orientées selon des plans qui coupent l'axe c du minéral. Sur ces deux photos, la couche altérée est d'autant visible qu'elle se détache partiellement du substrat (voir aussi (8.22 e)). L'épaisseur de celle-ci est évaluée à $0.5 \mu\text{m}$.

Les photos (8.19) (ainsi que les photos (8.18)) mettent en évidence l'aspect particulier, moutonneux, de la couche altérée. Les photos (8.19a/b) représentent un couple de photos vue d'ensemble/vue zoomée montrant principalement une surface sur laquelle se déploie la couche altérée. La photo (8.19c) présente plusieurs orientations de faces, qui diffèrent par leur forme et leur aspect. L'une des orientations présente une texture similaire à celle observée sur la photo (8.19 b). La photo (8.19d) présente presque le grain dans son ensemble. L'aspect moutonné, craquelé, de la couche altérée est observé uniquement sur la face occupant la majeure partie de la photo et qui est transverse à l'allongement principal du grain.

Lorsque la couche altérée a été partiellement décrochée de la surface du minéral (vraisemblablement lors de l'extraction et du séchage du minéral), il est possible d'observer l'état de

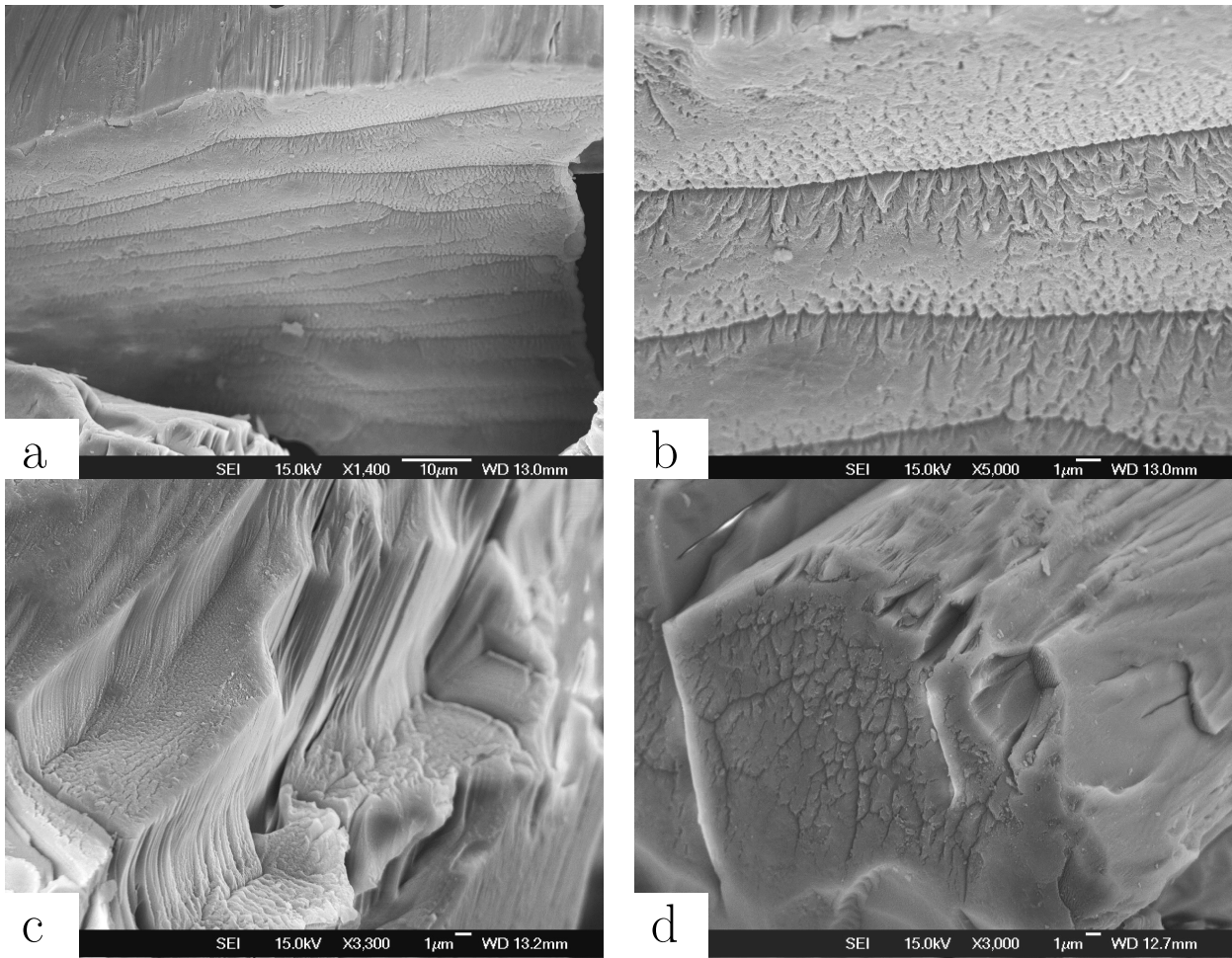


FIGURE 8.19 – Texture de la couche altérée, mise en évidence de son caractère unidirectionnel (Exp. 17).

la surface sous la couche altérée. De telles observations sont présentées dans les figures (8.20). Sur la photo (a) et le couple de photos vue d'ensemble/vue zoomée (c/d), la couche altérée a été partiellement détachée et est encore visible. Sur la photo (b) (qui constitue un détail de la photo (8.19d)), la couche altérée est mise en évidence par l'empreinte que celle-ci a laissée sur la paroi adjacente.

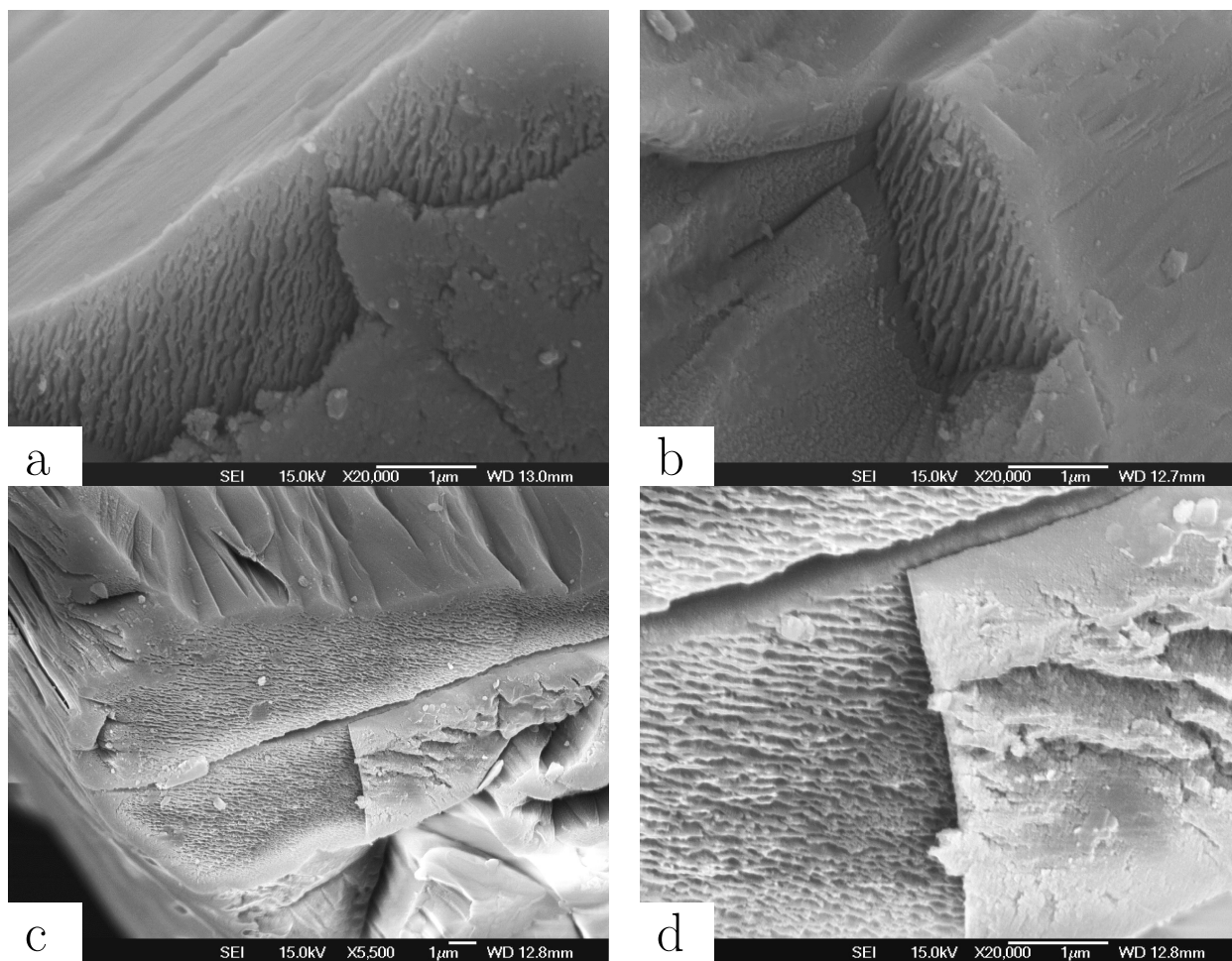


FIGURE 8.20 – Observations de l’aspect de la surface du minéral sous la couche altérée (Exp. 17).

Ces observations conduisent à deux remarques importantes. D’abord, cette surface sous la couche altérée n’est pas plane mais ridée. Ensuite, ces rides à la surface du minéral montrent une nette régularité dans leur disposition et leur espacement. Il semble que les orientations relatives à cette texture soient caractéristiques de la structure cristalline.

Les surfaces sur lesquelles la couche altérée n’est pas visible montrent un aspect très différent. Ces surfaces peuvent être planes (probablement non attaquées) ou présenter les morphologies de dissolution lenticulaires décrites par Berner [7] et Colin [22], visibles sur la figure (8.21). Celles-ci peuvent être isolées et apparaître sur différentes faces (a) ou disposées côte-à-côte le long d’une ligne commune (b). Des morphologies de dissolution plus complexes, impliquant à la fois la couche altérée et les cavités lenticulaires, sont présentées sur les figures (8.22).

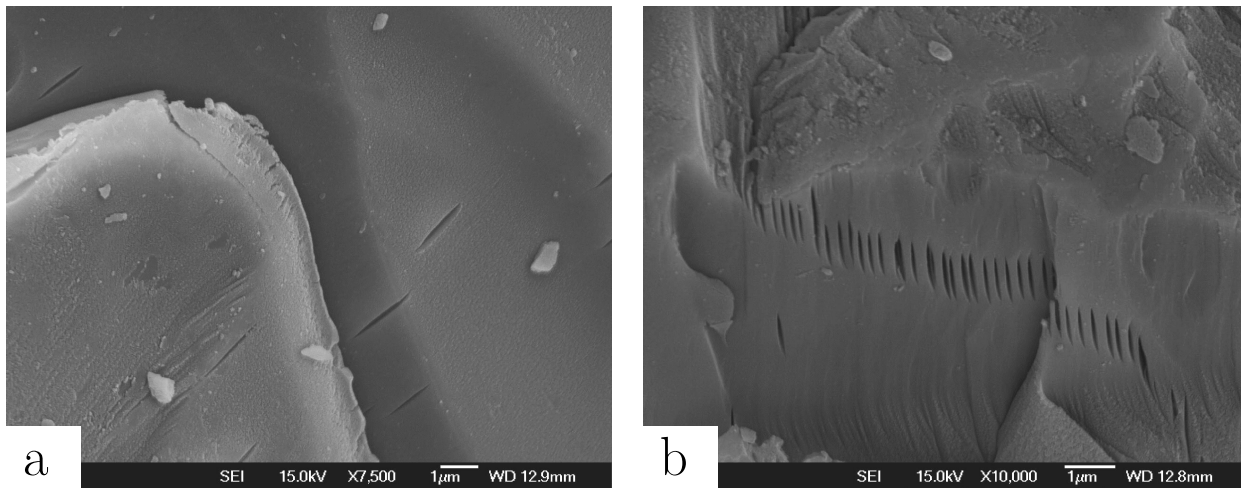


FIGURE 8.21 – Morphologies de dissolution lenticulaires (Exp17).

Il a été postulé par Berner que le plan selon lequel se développe ce type de dissolution contient l'axe c . Ceci est en accord avec les observations relatives à la couche altérée qui se développe de façon unidirectionnelle sur les faces coupant l'axe c (visible sur la photo (8.21 a) également (8.22 a b et f)) et non sur les faces parallèles à l'axe c , d'où son absence sur les parois internes de ces formes de dissolution lenticulaires (non visible sur ces photos). D'après Colin [22], le mode de dissolution associé à la formation de ces vides est congruent.

Ces observations permettent de donner une interprétation des cavités dont le fond ou les bords sont en arc de cercle et présentant la présence de la couche altérée de part et d'autre de la cavité, telles que représentées sur les figures (8.22) et à un stade moins avancé sur les figures (8.17 c et d) de l'expérience 15. Ces formes de dissolution très fréquentes sont interprétées comme le résultat de la coalescence des formes de dissolution lenticulaires alignées côte-à-côte telles qu'observées dans la figure (8.21 b). Cette coalescence laisse en retrait une couche altérée sur les surfaces où celle-ci peut se développer c'est-à-dire non parallèles à l'axe c du minéral, et son épaisseur diminue avec la courbure du support. Cette interprétation s'appuie sur la cohérence des orientations relatives de la couche altérée et des formes de dissolution lenticulaires, ainsi que de l'alignement côte-à-côte de ces dernières.

Une fois ces cavités créées, la continuation du processus de dissolution consiste en l'élargissement de celles-ci dans les trois directions par des mécanismes vraisemblablement différents, qu'il s'agisse de l'ouverture de la cavité, parallèlement à l'axe c , ou de son élargissement normalement à cet axe.

En résumé, l'aspect moutonneux de la couche altérée permet d'identifier celle-ci, et de détecter les surfaces où elle est présente, révélatrices de l'orientation cristalline (axe c). Sur les faces parallèles à l'axe c , la couche altérée n'est pas visible, mais des formes de dissolution lenticulaires sont observées. La coalescence de ces formes de dissolution fait naître des cavités dont les bords sont en arc de cercle et dans lesquelles la couche altérée est visible sur les faces coupant l'axe c . Ces cavités sont alors amenées à s'élargir dans les trois directions de l'espace selon des mécanismes distincts.

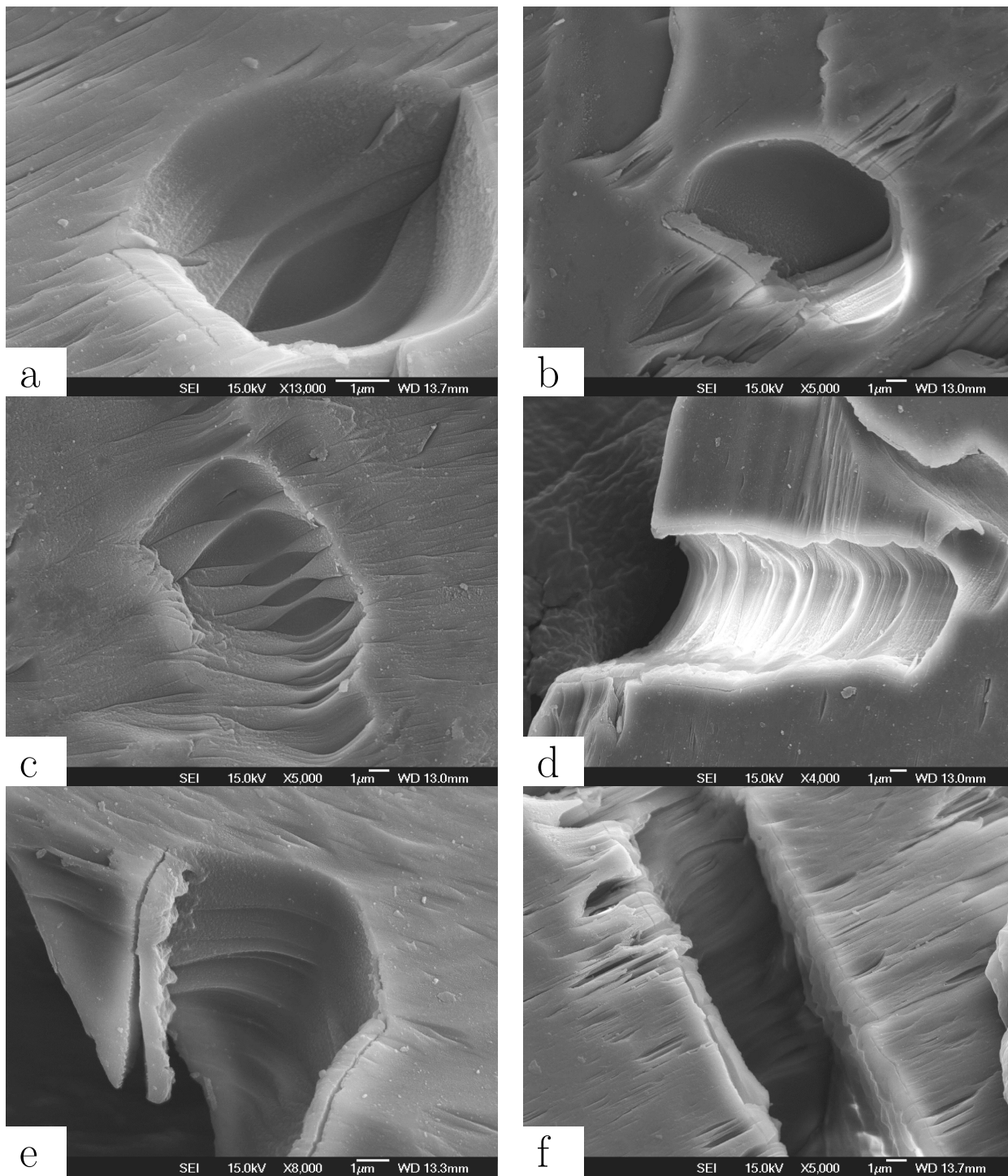


FIGURE 8.22 – Coalescence des formes de dissolution lenticulaires alignées côte-à-côte (Exp. 17).

8.5 Discussion

8.5.1 Aspects physiques de la dissolution du diopside

Mécanismes stationnaires de dissolution associés à chaque orientation cristalline

Les observations MEB montrent que la dissolution du diopside affecte différemment la texture du minéral selon les orientations cristallines de celui-ci. Ces observations sont basées sur des considérations minéralogiques de la structure du diopside (Dana [24] Deer, Howie, Zussman [26]), constitué de chaînes de tétraèdres de silice maintenues entre elles par les éléments Ca et Mg. Dans le réseau cristallin du diopside, ces chaînes sont orientées selon l'axe c du minéral. Si l'on enlève les éléments Ca et Mg sur une pellicule entourant le minéral, seules subsistent, à la surface de celui-ci, les chaînes de tétraèdres de silice reliées au corps du minéral.

Sur les faces coupant l'axe c , en surface de la couche altérée, le mécanisme de dissolution se manifeste par la rupture des chaînes polymères de silice impliquant la rupture d'une liaison Si-O. Ce mécanisme est vraisemblablement le mécanisme limitant pour le retrait global de la surface. Notons que l'aspect moutonneux de la couche altérée n'est peut-être que la conséquence de la déshydratation de celle-ci et de son ré-arrangement.

L'épaisseur de la couche altérée est quant à elle limitée par la vitesse du mécanisme global consistant à détacher de la structure du minéral les éléments Ca et Mg et à les transporter au travers de la couche altérée jusque dans la solution aqueuse. Plusieurs sous-mécanismes doivent être pris en compte afin d'obtenir un modèle réaliste décrivant les flux de réactifs et d'éléments dissous au travers de la couche altérée. Les travaux de Hellmann sur l'albite [48], [49], recensent un certain nombre de ces mécanismes et des paramètres qu'ils impliquent dans la modélisation. L'étude fait apparaître que le phénomène ne peut être décrit par un simple mécanisme de diffusion à coefficient constant. L'exploration porte sur la prise en compte d'un coefficient d'inter-diffusion (entre éléments), d'un facteur structurel, et de réactions chimiques dans la couche.

Le fait que l'épaisseur de la couche altérée n'évolue plus au bout d'un certain temps alors que globalement les surfaces reculent suggère que ces mécanismes de transfert ont atteint un régime stationnaire.

Sur les surfaces parallèles à l'axe c , la couche altérée n'a pas été observée ce qui est en accord avec sa structure cristalline (Dana [24] Deer, Howie, Zussman [26]). L'absence de couche altérée signifierait que la diffusion des cations (et/ou la pénétration des réactifs) selon les axes normaux à l'axe c serait beaucoup plus limitée que selon cet axe.

En revanche, les modes de dissolution observés associés à ces orientations consistent en des formes lenticulaires et sont, selon Colin [22], congruents. Ces formes ont un impact fort sur la surface totale du minéral sans que cela affecte nécessairement la surface réactive, au stade où seules apparaissent ces formes de dissolution dans cette direction. En effet, celles-ci ont toutes la même orientation selon un plan contenant l'axe c .

Lorsque apparaissent des cavités à partir de la coalescence des formes de dissolution lenticulaires, la dissolution consiste là en leur élargissement dans les trois directions d'espace. Les parois de la cavité apportent donc leur contribution au terme de surface réactive. Deux des parois apparues coupent l'axe c , leur contribution à la dissolution s'ajoute au mécanisme de

dissolution affectant la couche altérée décrit plus haut.

Un mécanisme de dissolution affectant les surfaces parallèles à l'axe c dans leur ensemble n'a pu être mis en évidence. Un tel mécanisme est néanmoins possible, mais celui-ci n'affecte vraisemblablement pas la morphologie de surface.

Evaluation de l'épaisseur de la couche altérée

Une conséquence importante qui découle de ces observations porte sur l'estimation de l'épaisseur de la couche altérée e_{alt} à partir des différences de concentration en éléments dissous pendant l'étape non-stœchiométrique, rapportée à une évaluation de la surface du minéral.

En effet si la couche altérée ne se développe que dans une seule des trois directions d'espace, la surface utilisée pour conduire le calcul sur e_{alt} doit être prise égale au tiers de la surface des grains. Ainsi l'estimation de l'épaisseur de la couche altérée :

$$e_{alt} = 0.3 \pm 0.03 \mu\text{m}. \quad (8.12)$$

Ceci est en meilleur accord avec les observations faites par microscope électronique à balayage. Dans l'ensemble, les épaisseurs de couches altérées mesurées sont voisines de $0.5 \mu\text{m}$.

Notons que le facteur $1/3$ est relatif à une morphologie de cube. Pour tenir compte du fait que les grains ont une morphologie allongée selon l'axe c , un ajustement est nécessaire. En considérant que les grains ont une forme parallélépipédique (ou plus exactement prismatique monoclinique) à base carré et de longueur égale à l fois la longueur de l'arête de la base, ce facteur devient $1/(1 + 2l)$. Par exemple, un facteur $l = 3$ amène à diviser par 7 la surface considérée pour le calcul de e_{alt} .

La question se pose de savoir s'il faut tenir compte pour le calcul de la surface BET plutôt que de la surface géométrique. Ce point n'est pas évident. En effet, si un facteur compris entre 3 et 13 est communément observé entre la mesure de S_{BET} et S_{geom} pour les inosilicates (Chen [19]), l'explication de ce facteur n'est pas totalement claire. On peut penser que les différentes contributions dans ce terme proviennent :

1. d'un facteur de forme,
2. d'une rugosité que l'on peut qualifier de macroscopique (à l'échelle du grain) visible sur des clichés MEB,
3. d'une rugosité microscopique à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres ou inférieure (stries).
4. de la présence de particules ultra-fines systématiquement observées à la surface des grains,

De ces quatre termes seuls les points 1 et 2 contribuent au terme de surface qui doit être utilisé pour mener le calcul de e_{alt} , puisque le point 3 se situe à une échelle inférieure à la taille de la couche altérée, et que les particules ultra-fines (point 4) ne peuvent contenir une quantité importante de couche altérée, et sont généralement rapidement dissoutes.

La rugosité estimée en tenant compte seulement des points 1 et 2 entraîne un facteur de rugosité moindre que S_{BET}/S_{geom} (typiquement autour de 2 en tenant compte des tranchées créées par la dissolution). Le fait de considérer un facteur de forme $l = 3$ contrebalance donc

la prise en compte de cette rugosité. Bien entendu, de telles considérations amènent à revoir l'incertitude ± 0.03 établie sur la mesure.

Comparaison des cinétiques

Parmi les données de la littérature sur la dissolution du diopside, seules les données de Knauss [61] et dans une moindre mesure les données de Chen [19] ont été obtenues dans des conditions et sur des plages de température qui permettent la comparaison avec la présente étude.

Les expériences de Knauss [61], effectuées en flow-through, ont été réalisées à des températures de 25, 50 et 70°C, pour des pH variant entre 2 et 12.

Elles portent sur une fraction granulométrique comparable ($\bar{d} = 100 \mu\text{m}$) à celle utilisée ici. La surface utilisée pour la normalisation des vitesses de dissolution est la surface BET initiale. Celle-ci a été mesurée après diverses opérations, notamment un chauffage à 200 °C, visant à éliminer les particules ultra-fines. *In fine* la surface utilisée s'élève à $550 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, celle-ci étant de $610 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ avant le chauffage. Ces valeurs aussi sont proches des valeurs mesurées pour les grains de diopside utilisés ici : $S_{BET} = 690 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Ces expériences conduisent à l'expression d'une vitesse de dissolution sous la forme $k = k_0 * a_{\text{H}^+}^n$ pour un pH compris entre 2 et 10 (k_0 étant la vitesse de dissolution extrapolée à $pH = 0$). Pour les trois température étudiées, le paramètre n déduit est à peu près constant, égal à 0.2. L'interpolation de ces données à $T = 60^\circ\text{C}$, par le calcul d'une énergie d'activation, donne, à $pH = 2$, une vitesse de dissolution $k_{pH=2}^{60^\circ\text{C}} = 8.13 * 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les expérience de Chen [19], également réalisées en flow-through, ont été réalisées à des température de 25 et 90°C pour des pH variant entre 1.2 et 3.8.

La fraction granulométrique utilisée est récupérée entre les tamis d'espacement 100 μm et 200 μm . La surface BET initiale s'élève à $860 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Toutefois, ce n'est pas la surface BET initiale qui a été utilisée pour normaliser la vitesse de dissolution, mais la surface BET finale. Selon les pH et les températures pratiquées celle-ci a été multipliée par un facteur compris entre 1 et 2.7 par rapport à la surface initiale, sans qu'une tendance claire puisse être dégagée.

L'une des conclusions importantes de l'étude de Chen consiste à mettre en avant le fait que l'exposant n décrivant la dépendance en pH de k varie en fonction de la température. A 25 °C, $n = 0.19$, ce qui est cohérent, à l'incertitude près, avec les données de Knauss. A 90 °C, $n = 0.76$, ce qui est en accord avec d'autres études (par exemple, Schott [100]).

L'interpolation de ces données à $T = 60^\circ\text{C}$ n'est pas aisée en raison de l'écart des températures et de la variation de n . Une tentative d'interpolation donne $k_{pH=2}^{60^\circ\text{C}} = 1.66 * 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Dans ce cas-là, le fait d'utiliser la surface initiale plutôt que finale pour normaliser la vitesse de dissolution affecte peu le calcul ($k_{pH=2}^{60^\circ\text{C}} = 2.14 * 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ normalisée à $S_{BET,ini}$).

La compilation de données effectuée par Palandri [89] donne des valeurs de k très éloignées dans le domaine pH -température considéré. Ceci s'explique par le fait que le paramètre n a été considéré constant égal à 0.71, et que l'ajustement a, semble-t-il, été réalisé pour des valeurs différentes du pH .

Des données de Knauss et des données de Chen ramenées à la surface BET initiale peuvent

être déduites des valeurs de kS à 60°C , $\text{pH} = 2$:

$$(kS)_{\text{Knauss}} = 4.47 * 10^{-8} \text{ mmol.s}^{-1}.\text{g}^{-1}, \quad (8.13\text{a})$$

$$(kS)_{\text{Chen}} = 1.84 * 10^{-8} \text{ mmol.s}^{-1}.\text{g}^{-1}. \quad (8.13\text{b})$$

Si l'on compare ces valeurs aux kS listés dans le tableau (8.3) on constate que les données de Knauss sont accord avec les vitesses de dissolution mesurées en particulier pour $q = 0.1$ ml/min.

Le kS de Chen donne une valeur plus basse. Notons cependant que, d'une part, l'interpolation de k à 60°C est incertaine, d'autre part, la fraction granulométrique utilisée est plus grande ce qui confère au minéral une surface de contact avec le fluide moins importante et justifie une valeur de kS plus faible.

8.5.2 Aspects instrumentaux

Normalisation de la vitesse de dissolution à une estimation de la surface

L'une des premières remarques qui peut être faite, après constatation des résultats énumérés précédemment, concerne la mesure de surface BET. Il apparaît clairement que la couche altérée générée par l'attaque acide joue un rôle très important sur cette mesure dans le sens où :

- les surfaces sur et sous la couche sont très rugueuses (*cf.* photos (8.18), (8.19) et (8.20)),
- la couche altérée peut se décrocher (*cf.* photos (8.18), (8.22 e)) se fissurer et se craqueler (*cf.* photos (8.16)) voire être perdue (*cf.* photo (8.20 b)) lors des opérations d'extraction et de séchage du minéral.

Ces remarques tendent à montrer que la mesure de surface BET n'est pas reproductible pour le diopside partiellement dissous puisqu'elle dépend de la manière dont sont récupérés et stockés après expérience les minéraux. Il est donc délicat de rapporter les vitesses de dissolution mesurées à la surface BET.

Ceci constitue peut-être une explication au fait que la surface BET finale mesurée dans les expériences menées par Chen [19] montre des variations par rapport à $S_{\text{BET},ini}$ qui ne sont corrélées ni au pH ni à la température. Cette remarque est bien entendu à mettre au conditionnel dans la mesure où il existe des différences fondamentales entre les expériences plug-flow et flow-through. En flow-through, c'est-à-dire en réacteur agité, le devenir des minéraux ne conduit pas forcément à préservation de la couche altérée telle qu'elle a été observée ici.

Pour ces raisons, il a été préféré de rapporter les vitesses de dissolution à une masse de minéral, tout en gardant à l'esprit que celles-ci dépendent également de la granulométrie, comme cela a été montré expérimentalement grâce aux profils de l'expérience 17 acquis après $t = 2200$ h.

En toute rigueur, la surface à laquelle il conviendrait de rapporter les vitesses de dissolution devrait comprendre les tranchées creusées dans les premiers instants de l'attaque acide ainsi que les cavités résultant de la coalescence des formes de dissolution lenticulaires puisque ces morphologies s'élargissent. Mais la surface ne devrait comprendre ni les formes de dissolution lenticulaires qui génèrent une surface non réactive ni les rugosités sur et sous la couche altérée lorsque la couche se décolle.

En somme, la surface BET peut être utilisée pour la normalisation des vitesses de dissolution si la mesure est réalisée après une attaque suffisamment longue pour que les formes de dissolution lenticulaires coalescent majoritairement, mais suffisamment brève pour que la couche altérée n'ait pas le temps de se former. Il n'est pas certain que ces deux conditions puissent être réalisées simultanément.

Mesures pour la caractérisation de la couche altérée (XPS)

Comme cela a été mentionné en introduction, plusieurs techniques d'analyse peuvent être mises en œuvre pour caractériser la couche altérée créée à la surface des grains de diopside.

Des mesures XPS ont été réalisées sur les grains initiaux et les grains récupérés de l'expérience 10 (*cf.* Annexe C.4).

Dans les conditions pratiquées ici, ce type de mesure ne donne accès qu'à une estimation semi-quantitative de la composition de la couche de surface. Si, pour les grains initiaux, la stœchiométrie du diopside est à peu près retrouvée, il apparaît clairement que la surface des grains après expérience est nettement appauvrie en Ca, Mg et Fe.

Toutefois ces résultats doivent être traités à la lumière des enseignements sur les orientations des faces recouvertes par la couche altérée. En effet, la mesure XPS porte sur la face présentée au spectromètre. Selon leur disposition, la proportion de couche altérée présentée à l'XPS peut varier.

Une solution pour pallier ce problème consisterait à inclure dans le réacteur des macrocristaux de diopside dont les faces présentées au fluide seraient préalablement repérées. Ainsi l'XPS pourrait donner une mesure reproductible et significative de l'effet de la dissolution selon chaque orientation cristalline. Il serait d'ailleurs intéressant de constater si oui ou non, sur les faces parallèles à l'axe c , un appauvrissement en Ca et Mg est observé.

Ce type d'approche peut également être mis à profit pour mesurer les vitesses de dissolution de chacun des mécanismes associés aux faces orientées parallèlement et perpendiculairement à l'axe c par les techniques d'interférométrie, et ainsi voir si un mécanisme de retrait global de la face est associé aux faces parallèles à l'axes c .

Effet de la durée d'expérimentation

La baisse de la réactivité observée dans les premières heures de l'expérience ($t < 500$ h) semble liée à la dissolution des sites particulièrement réactifs du minéral (zones de contraintes ...) qui se manifeste de façon transitoire (White [117]). Une pratique courante pour éviter une telle variation consiste à réaliser une attaque acide du minéral en préalable à l'expérience de dissolution proprement dite (Schott [100], Eggleston [32], Zhang [119]).

Effet de la composition du fluide d'injection

Comme cela a déjà été montré, les différents dopages en Ca, Mg et Si n'ont pas eu d'effet sur la vitesse de dissolution mesurée par la pente des profils. Etant données les quantités de dopant injectée, les valeurs de Ω étaient trop faibles pour envisager une vérification de la TST

(ou autre loi décrivant le retour à l'équilibre (Oelkers [85])). Conformément aux attentes, les profils demeurent inchangés.

En revanche, il est apparu que Mn avait un effet inhibiteur sur la dissolution du diopside. Un tel effet n'a, semble-t-il, encore jamais été décrit ni observé.

Enfin, les expériences menées ont été effectuées sans tampon de pH , dont l'effet sur la dissolution du diopside serait incertain (Chen [19]).

Effet de la vitesse de circulation du fluide

Il a été clairement observé, sur le graphique (8.12), que la vitesse de circulation du fluide a un effet sur la vitesse de dissolution estimée d'après la pente des profils.

Plusieurs raisons peuvent être évoquées pour expliquer ce phénomène.

1. A basse vitesse, les tranchées et cavités creusées dans le minéral sont moins brassées qu'à vitesse plus élevée. En somme, interviendrait là un mécanisme mixte de limitation par diffusion et réaction de surface, tel qu'il est souvent postulé pour les carbonates (Brosse [11], Dreybrodt [29], [30]), pour la dissolution affectant les portions de la surface du minéral localisées dans les zones peu accessibles au fluide. De tels effets ont été postulés et étudiés par Jeschke [53]. Ainsi, alors que la vitesse de circulation du fluide diminue, les cavités participent de moins en moins au bilan de la dissolution de sorte qu'asymptotiquement le kS mesuré est égal à celui ne prenant en compte que la surface géométrique. Dans l'autre sens, lorsque la vitesse du fluide est suffisamment grande pour que tout le fluide à la surface du grain soit brassé, le kS mesuré correspond à celui prenant en compte la surface totale.
2. Dans un raisonnement assez similaire, il peut être envisagé qu'à faible vitesse le fluide soit moins bien brassé dans le réacteur qu'à vitesse plus élevée. En effet, les tests d'hydrodynamique réalisés à partir de traceurs (*cf.* partie 5) montrent l'existence d'une traîne (dissymétrie des profils) représentative de zones de pseudo-stagnation du fluide dans le réacteur. Ces profils ont été réalisés à $q = 2.5$ ml/min. Lorsque le débit est divisé d'un facteur 10, le devenir de ces traînes n'a pas été étudié. Dans le cas du diopside, contrairement aux carbonates, les gradients de concentration dans le réacteur étant très faibles, il se peut que des zones du réacteur (contenant des grains de diopside voire des portions de surface de grains de diopside) moins bien alimentées par le fluide de percolation rendent le milieu globalement moins réactif à basse vitesse puisque moins bien brassées.

Quelle que soit l'explication, c'est-à-dire l'échelle à laquelle le brassage du fluide perd son efficacité, ce phénomène est caractéristique du transport en milieu poreux et devrait être observé dans les milieux naturels. Cette question renvoie aux notions d'"upscaling" pour le transport réactif en milieu poreux (Meile [77], Kechagia [58]).

8.6 Conclusions

Les expériences menées sur le diopside ont permis de mettre en évidence la dissolution non-stœchiométrique de ce minéral pendant un régime transitoire dont la durée est importante

et varie entre autres en fonction de la température. Ce mode de dissolution n'est, à l'heure actuelle, pas pris en compte par les simulateurs couplés géochimie-transport tels que *COORES*.

Pourtant, cette étape transitoire est d'importance puisqu'elle génère à la surface du minéral une couche altérée qui peut avoir une influence sur la vitesse de dissolution en limitant celle-ci par la diffusion des produits de réaction, Ca et Mg. Cette hypothèse n'a pas été explorée par les présentes expériences, mais le suivi des concentrations en sortie de réacteur a permis de réaliser une estimation de l'épaisseur de la couche altérée. Cette estimation comporte des incertitudes notables puisqu'elle requiert la quantification de la surface sur laquelle se déploie la couche. Néanmoins en prenant en compte le fait que la couche altérée ne se développe que selon une orientation particulière, à l'appui d'arguments minéralogiques, cette estimation se trouve être en bon accord avec les estimations d'épaisseur effectuées au MEB.

Les profils prélevés par les vannes du dispositif 1D ont montré la linéarité de la vitesse de dissolution. L'étude des différents profils pose la question du temps d'obtention d'un régime stationnaire et sa relation à la stœchiométrie de la dissolution. Les vitesses de dissolution obtenues sont voisines de celles proposées par Knauss [61], l'incertitude principale demeurant sur l'estimation de la surface réactive. A ce sujet, la mesure de surface par adsorption au krypton (BET) ne donne pas de résultat satisfaisant. La cause en est le devenir incertain de la couche altérée lors de l'extraction et du séchage du minéral.

Le dopage du fluide d'injection par Ca, Mg et Si n'a pas permis de mettre en évidence une chute de la réactivité du diopside. Cependant, l'exploration de l'espace des compositions de fluide d'injection n'a pour l'instant été réalisé que de façon très partielle et peut être poursuivi. En revanche, il a été observé un effet de la vitesse de circulation du fluide. Cette remarque alimente la discussion sur un contrôle partiel de la dissolution par la diffusion et le rôle des cavités dans l'évacuation des produits de réaction.

Enfin la perspective de l'utilisation du diopside à des fins de minéralisation de carbonate demeure incertaine. En régime stationnaire, les quantités de Ca et Mg obtenues en sortie de réacteur sont faibles en comparaison des quantités nécessaires à une précipitation. Pendant l'étape transitoire, un excédant important de Ca est mis en solution. Son utilisation pour la minéralisation est envisageable à condition que le flux aqueux soit interrompu avant l'obtention du régime permanent.

La possibilité de régénérer le diopside en enlevant la couche altérée constitue une perspective intéressante en ce sens. Pour cela deux méthodes peuvent être envisagées : l'injection de HF, ou l'injection d'une solution basique. En l'état, l'injection d'une solution basique dans le réacteur est délicate en raison de la grande quantité de quartz qu'il contient. L'injection de HF, avec toute les précautions opérationnelles qu'elle nécessite, peut être explorée. Il est possible qu'elle génère les mêmes problèmes que l'injection d'une solution basique.

Conclusions

La validation expérimentale des codes de transport réactif en milieu poreux est un aspect de la certification des modèles qui demeure, à l'heure actuelle, insuffisamment pratiquée. Pourtant, dans le cas de modèles couplés aussi complexes et présentant autant d'incertitudes, ce point est crucial dans l'élaboration d'une prédiction fiable.

Le dispositif expérimental présenté dans cette étude est un outil original de confrontation expériences-simulations dans un cadre restreint, 1D, isotherme à débit constant où les modèles peuvent être utilisés. Ce dispositif est construit comme une succession modulable de tubes disposés en série dont les raccords sont connectés à un jeu de vannes et permettent un soutirage de la solution sans dépressurisation ni perturbation significative du flux. Il contient un milieu poreux non consolidé constitué du réactif solide et d'un excipient largement majoritaire (quartz) ; alimenté par une pompe HPLC, thermostaté (25-120°C) et pressurisé (1-15 bar). L'étude des paramètres hydrodynamiques, conforme aux prévisions, révèle le bon comportement 1D, peu dispersif, du réacteur.

Ce réacteur a été mis en œuvre dans deux séries d'expériences portant, respectivement, sur la dissolution de carbonates (calcite et dolomite) par des eaux acides et chargées en CO₂ dissous, et sur la dissolution du diopside à 60°C, $pH = 2$. Dans les simulations préalables destinées au dimensionnement des expériences, la dissolution des carbonates dans une eau acide ($3 < pH < 4$, $T = 40-50^\circ C$) est relativement rapide et conduit à l'apparition d'un front de réaction qui migre dans l'espace au cours du temps. Au contraire, la dissolution du diopside, dotée d'une cinétique beaucoup plus lente, se fait toujours dans des conditions loin de l'équilibre (vitesse plateau), consomme peu de solide et conduit, de ce fait, à des profils de concentration linéaires en x et pratiquement stationnaires. C'est à la vérification de ce type de prédiction, à la morphologie réelle des fronts et des profils de concentration qui résultent des différentes dynamiques, et à l'évolution des surfaces réactives des solides qu'ont été dédiées les expériences décrites.

Les expériences pratiquées avec de la calcite et de la dolomite montrent la capacité du réacteur 1D à capturer la forme et la vitesse de migration des fronts, la reproductibilité des profils et leur cohérence avec la consommation de solides mesurée *in fine*. Des écarts entre simulation et expérience ont pu être relevés portant sur les concentrations stationnaires en sortie de réacteur, la forme des profils de concentration obtenus au début des expériences, et la morphologie des fronts.

Les écarts modèle-expérience constatés sur les concentrations en sortie de réacteur sont,

pour une partie, imputables au design initial du dispositif dont les gaines intérieures en polymère constituent des pièges pour une partie du CO_2 apporté en solution, et atténuent la réactivité du fluide et les concentrations à l'exutoire. Cet artefact n'ayant été perçu et corrigé que tardivement par la mise en place d'un gainage en Ti, seules les dernières expériences (pour la dolomite) ont pu être conduites dans les conditions bien contrôlées du point de vue de $p(\text{CO}_2)$ et donnent des résultats stables dans le temps. Les profils de concentration obtenus en début d'expérience sont perturbés par les problèmes (bien connus) de préparation des réactifs et leurs défauts de surface. Il est donc illusoire de chercher à extraire de ces profils initiaux une information directe sur la manière dont la vitesse de réaction dépend de la chimie de la solution. En revanche, l'état stationnaire en repère mobile constitue un signal exploitable, mais dans le dispositif utilisé ici ce signal est dynamique, *i.e.* le profil de concentration enregistré migre au cours du temps. On montre que ce profil est effectivement stationnaire dans un repère (x, t) lié au front de réaction et que sa forme peut être obtenue par une projection *ad hoc* des données expérimentales.

Ce profil quasi-stationnaire constitue la donnée expérimentale à partir de laquelle peuvent être validés ou invalidés les deux paramètres-modèles du transport réactif présentant les incertitudes les plus conséquentes, qui sont le modèle d'évolution de texture et la fonction utilisée pour décrire comment la vitesse de réaction dépend de l'écart à l'équilibre. Faute de données, il est courant d'employer, pour décrire l'évolution des surfaces réactives, un modèle trivial de grain rétrécissant. Nous montrons ici que, en supposant connue la relation entre vitesse de dissolution et composition chimique de la solution, le dispositif 1D fournit une mesure locale de la vitesse de réaction qui permet d'apprécier en retour l'évolution de cette surface réactive en fonction de la masse de solide restant.

Le profil quasi-stationnaire expérimental obtenu pour la dissolution de la dolomite à 40°C , dans une solution équilibrée avec $p(\text{CO}_2) = 5$ bar, présente une morphologie très raide à l'amont ($0 < c/c_{eq} < 0.5$), une rupture de pente et une pente de moindre ampleur à l'aval. Une exploration numérique de différentes hypothèses portant sur l'ordre apparent de la réaction et la fonction décrivant l'évolution de la surface avec la masse de réactif fournit un inventaire des formes des profils de concentration en solutés et en réactif solide compatibles avec différents régimes de réaction. Dans la perspective de l'élaboration d'une méthodologie pour l'étude de la forme des fronts stationnaires, ces profils ont pour vocation de conduire à une identification des paramètres de la cinétique et/ou du modèle de texture par identification des profils. La rupture de pente observée expérimentalement peut s'interpréter comme une augmentation brutale de la surface réactive.

L'observation au MEB des grains de carbonate récupérés après expérience montre que, dans les zones du réacteur situées à proximité du front, les morphologies liées à la dissolution deviennent tridimensionnelles (ruiniformes) et ne correspondent plus au retrait progressif de la surface externe du grain, telle qu'elle est assumée couramment dans les simulations. Cette évolution texturale, qui implique la création d'une porosité intragranulaire, est bien restituée par la porosimétrie Hg sur les solides récupérés, mais très mal par les mesures BET ; ces dernières sont très perturbées par la mauvaise reproductibilité de la récupération des solides, en particulier des fines produites lors de la dissolution.

Au total, la dissolution des carbonates dans une eau acide, telle qu'elle est prédite dans les simulations de transport réactif usuelles, conduit probablement à une surestimation de

la réactivité près de l'équilibre, *i.e.* dans le domaine aval, et à une sous-estimation de cette réactivité dans le domaine amont, loin de l'équilibre, faute d'une représentation adaptée du mécanisme de creusement des grains et de la génération de surface réactive qui en résulte.

La dissolution du diopside par des solutions acides (HNO_3 , 60°C , $\text{pH} = 2$) a été étudiée dans le même dispositif expérimental pour documenter la forme des profils de concentration dans un cas *a priori*-trivial ou l'écart à l'équilibre est fort ($\Omega \approx 0$), et où la vitesse de réaction doit, en conséquence, être constante (vitesse plateau). Les résultats présentés portent sur la composition chimique des solutions pendant la dissolution initiale (non stœchiométrique), les profils de concentration et les vitesses de réaction stationnaires, et enfin sur la morphologie des cristaux après dissolution. Il s'agit cette fois d'expériences de longue durée (plusieurs mois).

Les écarts à la stœchiométrie ont pu être quantifiés pendant la phase initiale de la dissolution, qui comprend deux vagues successives caractérisées par un fort excès relatif de Ca, puis de Mg. L'intégration dans le temps de ces écarts à la stœchiométrie conduit à envisager la persistance, dans le régime stationnaire, d'une couche altérée en surface du minéral dont la composition est dominée par Si et l'épaisseur est de l'ordre d'une fraction de micron.

Conformément aux prédictions des modèles, les profils de concentration obtenus sont linéaires en x (vitesse de réaction uniforme), et les dopages de la solution injectée en Ca, Mg (4 et 20 ppm) ou en Si (3 ppm) ne conduisent pas à une variation mesurable de la vitesse de réaction, conformément à l'idée selon laquelle, loin de l'équilibre, la vitesse de réaction atteint bien un plateau. Par contre, un dopage de la solution injectée en Mn (2 ppm) conduit à une atténuation sensible de la vitesse de réaction. Cette vitesse à 60°C , $\text{pH} = 2$, est de $4.5 \cdot 10^{-8}$ à $6.5 \cdot 10^{-8}$ $\text{mmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{diop,ini}}^{-1}$, pour une granulométrie entre $63 \mu\text{m}$ et $125 \mu\text{m}$ et une surface géométrique initiale estimée à $185 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (la surface BET étant supérieure d'un facteur 3.7).

De manière assez inattendue, la vitesse de dissolution du diopside s'avère sensible à la vitesse de circulation du fluide entre 0.1 et 1 ml/min (soit v_{Darcy} de 3 à 30 cm/heure). Ceci traduit vraisemblablement un contrôle mixte de la vitesse de réaction (diffusion et réaction de surface) dans notre configuration expérimentale (milieu poreux), qui n'est pas perceptible dans les réacteurs agités, et qui n'est généralement pas pris en compte dans les modèles de transport réactif pour des réactions lentes comme la dissolution des silicates.

Les observations MEB sur le diopside extrait après différentes durées de réaction et de séchage montrent l'apparition de formes discoïdes de dissolution dont le plan d'allongement contient l'axe c (déjà documentées dans la littérature) et celle d'une couche bien individualisée (vraisemblablement jamais décrite) dont les caractéristiques morphologiques laissent penser qu'il s'agit bien d'une couche altérée et hydratée. Son épaisseur est de l'ordre du demi-micron, et ne semble pas varier avec l'avancement de la réaction. Elle est très reconnaissable à son aspect fissuré, aux figures de retrait et de décollement partiel qui l'affectent suite au séchage plus ou moins prononcé des échantillons. Elle apparaît sur certaines surfaces externes des grains et chemise les entailles profondes dans les cristaux, mais seulement selon les plans transverses à l'axe c des cristaux. D'après ces observations, il semble que la dissolution du diopside progresse à la fois par diffusion des cations Ca et Mg parallèlement aux chaînes de tétraèdres de Si à travers une couche altérée, et par dissolution stœchiométrique dans les directions normales à ces chaînes, par approfondissement, élargissement et coalescence des disques de dissolution.

Pour améliorer la modélisation du transport réactif, plusieurs pistes sont offertes. Tout d'abord, la phase de dissolution non-congruente est un élément généralement absent des modèles. Puis, apparaît la difficulté d'avoir à représenter deux mécanismes différents (opérant sur des surfaces distinctes) pour représenter la dissolution du minéral loin de l'équilibre. Enfin subsistent des interrogations quant à l'incorporation dans le modèle macroscopique une limitation diffusive à la vitesse de réaction dont l'origine n'est pas établie.

Plusieurs perspectives sont offertes dans la continuation de cette étude. Sur le plan instrumental, l'amélioration des capacités du dispositif fait l'objet d'une recherche constante.

Les dernières expériences réalisées sur le diopside sont poursuivies afin d'atteindre un vieillissement de la texture plus important que celle décrite ici (c'est-à-dire après avoir dissous 50 % du minéral initial par exemple). Ces observations devraient donner une idée plus précise sur les importances relatives des deux mécanismes de dissolution et de leurs effets sur la morphologie des cristaux. Parallèlement, le suivi des profils de concentration pendant cette durée questionne sur la stationnarité du processus de dissolution alors que les textures évoluent et ce beaucoup plus que dans les expériences courantes.

Comme cela a été esquissé, il apparaît essentiel sur ce minéral d'obtenir des mesures sur l'effet de la dissolution (XPS...) selon chaque orientation cristalline afin de vérifier les observations sur l'orientation préférentielle de la couche altérée.

L'étude de l'influence de la température constitue un champ d'investigation proche. Une telle étude requiert des durées, pour établir un régime stationnaire, en lien avec le changement d'épaisseur de la couche altérée, qui s'avèrent plus importantes que cela avait été présupposé.

Sur les carbonates, le profil projeté obtenu de l'expérience 16 constitue une première donnée sur la morphologie du front de dissolution de la dolomite. Une documentation plus complète de cette forme est à présent nécessaire en particulier sur la partie où le système s'approche de l'équilibre.

Ensuite, et c'est l'une des raisons initiales pour laquelle ce dispositif de percolation 1D a été conçu, l'étude de la précipitation peut être envisagée en incluant un assemblage de plusieurs phases minérales réactives dans le percolateur. Un front de dolomitisation expérimental peut être envisagé en attaquant un assemblage calcite + dolomite. Toutefois, les quantités précipitées peuvent s'avérer difficiles à mettre en évidence. D'autres matières premières, non étudiées ici, constituent des voies d'étude pour le phénomène de précipitation. En particulier, les laitiers de fonderie, dont la chimie est complexe, sont des candidats potentiels pour réaliser de la carbonatation *ex-situ*.

Dans le domaine de la modélisation, un champ d'investigation concerne les travaux qui ont été initiés pour comprendre la manière dont s'établit le régime stationnaire en repère mobile. Cela nécessite une explicitation plus précise des fonctions v_F qui ont été introduites dans le chapitre 7, c'est-à-dire des courbes caractéristiques du problème, pour le système d'équations aux dérivées partielles considérées. C'est en effet selon ces caractéristiques que la projection des profils conduit à leur superposition ce qui permet d'incrémenter l'information sur la forme des fronts.

Enfin la perspective la plus intéressante de ces travaux réside dans la contribution du

dispositif de percolation 1D à la compréhension et la modélisation de l'évolution des paramètres texturaux lors de la dissolution des minéraux. En effet, la capacité du dispositif à extraire des évolutions de surface réactive demeure un cas rare qui peut s'avérer riche d'enseignements, les bases de données étant à l'heure actuelle quasi inexistante.

La présente étude fait apparaître que l'action des différents mécanismes de dissolution a pour effet de générer une porosité intragranulaire qui peut être quantifiée par la porosimétrie Hg. Si parallèlement, d'autres mécanismes ont pour effet de diminuer le diamètre apparent des grains, et que cet effet peut être quantifié par une technique de granulométrie, alors s'ouvrent des perspectives intéressantes pour la modélisation de l'évolution des textures en dissolution qui peuvent être reliées à des méthodes de mesure.

L'étude de la dissolution au travers d'un régime stationnaire dans un repère dynamique est un concept intéressant. Ce régime, à la fois différent des expériences réalisées à composition constante, et plus proche du phénomène de propagation de front observé dans les systèmes naturels, génère une succession de textures dont l'ordonnancement est représentatif d'une succession de mécanismes tour à tour prédominants pour la dissolution des grains. Chaque mécanisme possède ses propres paramètres, sa propre surface d'action et sa propre influence sur la morphologie. L'étude fournit donc une information sur la dissolution, selon un chemin réactionnel particulier, qui est le chemin suivi dans les systèmes naturels.

Pour ces raisons le dispositif expérimental conçu est un outil pertinent pour le contrôle et l'amélioration des modèles couplés géochimie-transport.

Annexes

Annexe A

Eléments sur la modélisation du transport réactif

A.1 Exemple de système chimique, jeux d'espèces primaires, prise en compte de l'état redox

La figure (A.1) fait apparaître dans un système composé des éléments H, O et Ca, les espèces H_2O , H^+ , OH^- , Ca^{2+} et $\text{Ca}(\text{OH})^+$. Le jeu d'espèces primaires $\{\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-, \text{Ca}(\text{OH})^+\}$ est valide alors que le jeu $\{\text{OH}^-, \text{Ca}(\text{OH})^+, \text{Ca}^{2+}\}$ ne l'est pas puisque linéairement dépendant.

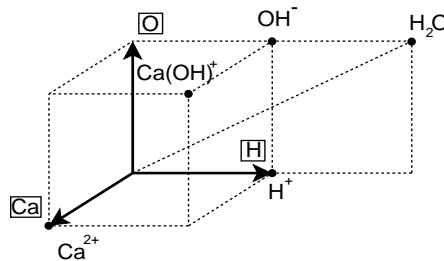


FIGURE A.1 – Représentation des espèces chimiques comme combinaison des éléments H, O et Ca

En toute rigueur, et afin de prendre en considération les réactions d'oxydo-réduction, il convient de considérer la charge des espèces comme une dimension supplémentaire. La figure (A.2) fait apparaître un système composé des éléments H, O et Fe, où un axe supplémentaire représente la charge positive ou négative des espèces. Le jeu d'espèces primaires $\{\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}\}$, par exemple, constitue une base de cet espace vectoriel.

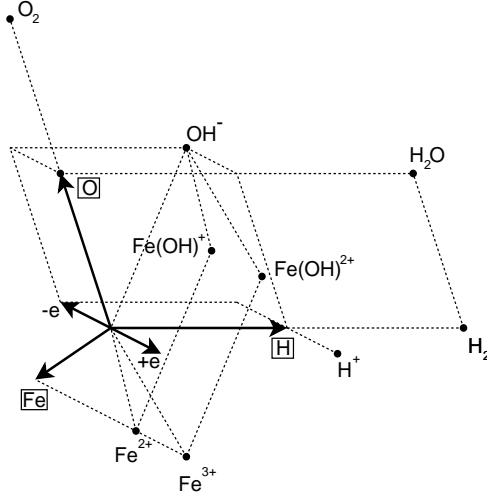


FIGURE A.2 – Représentation des espèces chimiques comme combinaison des éléments H, O et Fe et de la charge +/- e

A.2 Modèle d'activité de Debye-Hückel étendu (\dot{b}) et modèle d'activité de l'eau

L'approximation de Debye-Hückel pour le calcul des coefficients d'activité utilise la force ionique (Lewis and Randall [69]) :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i \in \{A_l\}_{i=1}^{N_{esp}}} z_i^2 m_i \quad (\text{A.1})$$

Pour les espèces chargées le coefficient d'activité issu du modèle de Debye-Hückel étendu \dot{b} (Lietzke and Stoughton [71]) exprimé en logarithme prend la forme suivante :

$$\log \gamma_i = -\frac{z_i^2 A \sqrt{I}}{1 + a_i^0 B \sqrt{I}} + \dot{b} I \quad i \in \{A_{l,l=1 \dots N_{esp}} / z_{A_l} \neq 0\} \quad (\text{A.2})$$

où A et B sont les paramètres de Debye-Hückel du solvant fonction de la température. a_i^0 est un paramètre de taille de l'espèce i . \dot{b} est un paramètre empirique pour la prise en compte des interactions entre paires d'ions

Les espèces non chargées ont une activité proche de 1 à faible force ionique, qui augmente quand I augmente. le coefficient d'activité qui leur est attribué est :

$$\log \gamma_i = c.I \quad i \in \{A_{l,l=1 \dots N_{esp}} / z_{A_l} = 0\} \quad (\text{A.3})$$

où c est une constante qui peut être ajustée en fonction de la gamme de force ionique.

Enfin l'activité de l'eau est proche de 1 et diminue lorsque la force ionique augmente. Si l'on transpose le modèle de Helgeson [45] développé pour une solution de NaCl à force ionique équivalente, alors l'activité de l'eau s'exprime en fonction du coefficient osmotique $\phi(I)$:

$$\ln a_{\text{H}_2\text{O}} = -0.03603.I.\phi(I), \quad (\text{A.4})$$

où $\phi(I)$ s'exprime en fonction du coefficient de Debye-Hückel A , et des coefficients de Fritz [39] b_1 , b_2 , b_3 et b_4 dépendant de la température :

$$\phi(I) = 1 - \frac{2.303.A}{b_1^3 I} \left[1 + b_1 \sqrt{I} - 2 \ln(1 + b_1 \sqrt{I}) - \frac{1}{1 + b_1 \sqrt{I}} \right] + \frac{b_2 I}{2} + \frac{2b_3 I^2}{3} + \frac{3b_4 I^3}{4}$$

La validité de ces formules, et plus spécialement (A.2) sur les espèces chargées, est sujette à caution lorsque I augmente et que la nature des électrolytes présents dans la solution se diversifie. Au-delà de $I = 1.5$, le calcul des coefficients d'activité devrait être reconsidéré. Le modèle de Pitzer [91] tente une approche plus rigoureuse considérant indépendamment chaque type d'électrolyte. Cependant, son application à des fins de modélisation de systèmes naturels complexes est difficilement envisageable. En effet, de nombreux paramètres numériques ne sont pas renseignés.

A.3 Limites de validité du modèle de sphères tronquées pour les assemblages réguliers

En fonction du nombre n de sphères en contact avec chaque sphère, le modèle de sphères tronquées présente une limite de validité donnée par un facteur de compression limite $\lambda_{\text{lim}}^{(n)}$.

Ce facteur de compression limite peut avoir deux origines.

Soit il est donné par la valeur pour laquelle les calottes soustraites aux sphères d'origine entrent en contact les unes avec les autres sur une même sphère. Pour prolonger le modèle au-delà de cette limite il est alors nécessaire de tenir compte du chevauchement des calottes dans le calcul de Φ_m et S . Notons toutefois que dans le cas d'un assemblage régulier du fait des contacts entre les calottes régulièrement réparties sur les sphères, cette limite est également une limite de percolation c'est-à-dire une limite de connectivité de la phase non-minérale. a étant constant nous appellerons $d_{\text{lim}}^{(n)}$ le diamètre des sphères correspondant à cette limite.

Soit la limite du modèle intervient du fait que la deuxième plus proche sphère du réseau entre en contact. Le prolongement du modèle au-delà de cette limite nécessite donc de prendre en compte les calottes supplémentaires du deuxième plus proche voisin dans le calcul de Φ_m et S . Cette limite n'est pas nécessairement une limite de percolation. Nous appellerons $d'_{\text{lim}}^{(n)}$ le diamètre des sphères correspondant à cette limite.

Le facteur de compressibilité limite du modèle est donné par :

$$\lambda_{\text{lim}}^{(n)} = \frac{a}{\min \left\{ d_{\text{lim}}^{(n)}, d'_{\text{lim}}^{(n)} \right\}} \quad (\text{A.5})$$

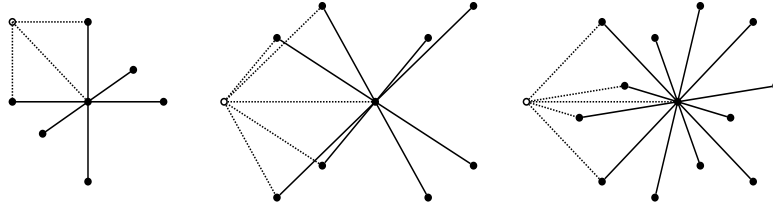


FIGURE A.3 – Différents empilements réguliers : cubique ($n = 6$), cubique centré ($n = 8$) et cubique faces centrées ($n = 12$), en pointillé le deuxième plus proche voisin

Pour les empilements réguliers nous avons les résultats suivants :

$n = 6$	$d_{\text{lim}}^{(6)} = a\sqrt{2}$	$d'_{\text{lim}}^{(6)} = a\sqrt{2}$	$\lambda_{\text{lim}}^{(6)} = \frac{\sqrt{2}}{2}$
$n = 8$	$d_{\text{lim}}^{(8)} = a\sqrt{\frac{3}{2}}$	$d'_{\text{lim}}^{(8)} = \frac{2a}{\sqrt{3}} < d_{\text{lim}}^{(8)}$	$\lambda_{\text{lim}}^{(8)} = \frac{\sqrt{3}}{2}$
$n = 12$	$d_{\text{lim}}^{(12)} = \frac{2a}{\sqrt{3}}$	$d'_{\text{lim}}^{(12)} = a\sqrt{2} > d_{\text{lim}}^{(12)}$	$\lambda_{\text{lim}}^{(12)} = \frac{\sqrt{3}}{2}$

Dans les cas $n = 6$ et $n = 12$ la valeur $\lambda_{\text{lim}}^{(n)}$ trouvée correspond à une limite de percolation.

A.4 Validité de l'approximation symétrique de la quantité $\frac{\partial c}{\partial t}(x_1, t)$ pour c solution du problème d'advection-diffusion

Soit $c(x, t)$ solution du problème d'advection diffusion. On considère que l'approximation :

$$vx \gg D \quad (\text{A.6})$$

est valide de sorte que $c(x, t)$ peut être approché par :

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x - vt}{2\sqrt{D_t}} \right) \quad (\text{A.7})$$

Sa dérivée temporelle s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t}(x, t) = \frac{c_0}{4\sqrt{\pi D}} \frac{x + vt}{t^{3/2}} \exp \left[- \left(\frac{x - vt}{2\sqrt{D_t}} \right)^2 \right] \quad (\text{A.8})$$

Posons

$$\tilde{t} = t - t_1 = t - \frac{x_1}{v} \quad (\text{A.9})$$

A priori, $\frac{\partial c}{\partial t}(x_1, t)$ n'est pas symétrique par rapport à t_1 en raison du terme en facteur de l'exponentielle qui dépend de t . Cependant, l'objet du calcul qui suit est de montrer que dans le cadre de l'hypothèse (A.6) on peut choisir x_1 suffisamment grand pour que les variations de ce terme en fonction de t deviennent aussi faibles que souhaitées.

En remplaçant t par \tilde{t} dans (A.8), on obtient :

$$\frac{\partial c}{\partial t}(x_1, t) = \frac{c_0}{4\sqrt{\pi D}} \underbrace{\frac{2x_1 + v\tilde{t}}{\left(\frac{x_1}{v} + \tilde{t}\right)^{\frac{3}{2}}}}_{= a(\tilde{t})} \exp \left[- \left(\frac{v\tilde{t}}{2\sqrt{D\left(\frac{x_1}{v} + \tilde{t}\right)}} \right)^2 \right] \quad (\text{A.10})$$

On considère que l'essentiel de la variation de la fonction $\frac{\partial c}{\partial t}(x_1, t)$ a lieu sur un intervalle $I^\alpha = [-\alpha, \alpha]$ pour lequel :

$$\frac{v\tilde{t}}{2\sqrt{D\left(\frac{x_1}{v} + \tilde{t}\right)}} \in I^\alpha \quad (\text{A.11})$$

Classiquement, on considère $\alpha = 3$. Nous garderons ici la notation α . (A.11) est équivalent à :

$$\tilde{t} \in [\tilde{t}_1, \tilde{t}_2] \quad (\text{A.12})$$

où \tilde{t}_1 et \tilde{t}_2 sont les solutions de :

$$v^2\tilde{t}^2 - 4\alpha^2 D\tilde{t} - 4\alpha^2 \frac{x_1}{v} = 0 \quad (\text{A.13})$$

En outre, l'intervalle séparant \tilde{t}_1 de \tilde{t}_2 est donné par (racine du discriminant de (A.13) divisée par v^2) :

$$\tau = |\tilde{t}_2 - \tilde{t}_1| = \frac{4\alpha\sqrt{D(\alpha^2 D + vx_1)}}{v^2} \quad (\text{A.14})$$

et comme pour $\tilde{t} = 0$:

$$\frac{v\tilde{t}}{2\sqrt{D\left(\frac{x_1}{v} + \tilde{t}\right)}} = 0 \in I^\alpha \quad (\text{A.15})$$

alors,

$$[\tilde{t}_1, \tilde{t}_2] \subset [-\tau, \tau] \quad (\text{A.16})$$

Sur $[-\tau, \tau]$, $\frac{\partial c}{\partial t}(x_1, t)$ sera considéré quasi symétrique par rapport à t_1 si $a(\tilde{t})$ varie relativement peu sur cet intervalle. Or, $a(\tilde{t})$ est décroissante sur son domaine de définition $(]-t_1, +\infty[)$, et $a(\tilde{t}) \rightarrow 0$ quand $\tilde{t} \rightarrow +\infty$. Donc la condition de quasi symétrie qui vient d'être évoquée peut être formulée par :

$$\forall \varepsilon \exists x_1 / \frac{|a(-\tau) - a(\tau)|}{a(\tau)} < \varepsilon \quad (\text{A.17})$$

Par le théorème des accroissements finis on a :

$$|a(-\tau) - a(\tau)| \leq |a'(-\tau)|.2\tau \quad (\text{A.18})$$

En effet, $|a'(\tilde{t})|$ est décroissante donc majorée sur $[-\tau, \tau]$ par $|a'(-\tau)|$:

$$a'(\tilde{t}) = - \frac{2x_1 + \frac{v\tilde{t}}{2}}{\left(\frac{x_1}{v} + \tilde{t}\right)^{\frac{5}{2}}} \quad (\text{A.19})$$

Considérons κ positif tel que :

$$vx_1 > \kappa\alpha^2 D \quad (\text{A.20})$$

Cette inégalité permet d'écrire :

$$\tau < 4 \frac{x_1 \sqrt{\kappa+1}}{v \kappa} \quad (\text{A.21a})$$

$$|a'(-\tau)| < 2 \sqrt{\frac{v^5}{x_1^3}} \frac{1}{\left(1 - 4 \frac{\sqrt{\kappa+1}}{\kappa}\right)^{\frac{5}{2}}} \quad (\text{A.21b})$$

$$\frac{1}{a(\tau)} < \frac{1}{2} \sqrt{\frac{x_1}{v^3}} \left(1 + 4 \frac{\sqrt{\kappa+1}}{\kappa}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{A.21c})$$

Notons que (A.21b) implique qu'il faut au moins :

$$1 - 4 \frac{\sqrt{\kappa+1}}{\kappa} > 0 \iff \kappa > 8 \left(1 + \frac{\sqrt{5}}{2}\right) \quad (\text{A.22})$$

(A.18), (A.21a), (A.21b), et (A.21c) donnent l'estimation suivante :

$$\frac{|a(-\tau) - a(\tau)|}{a(\tau)} < 8 \underbrace{\frac{\sqrt{\kappa+1}}{\kappa} \frac{\left(1 + 4 \frac{\sqrt{\kappa+1}}{\kappa}\right)^{\frac{3}{2}}}{\left(1 - 4 \frac{\sqrt{\kappa+1}}{\kappa}\right)^{\frac{5}{2}}}}_{= K} \quad (\text{A.23})$$

ce qui est inférieur à ε pour κ suffisamment grand. Enfin si $\kappa \gg 1$ alors :

$$K \approx 8 \frac{1}{\sqrt{\kappa}} \frac{\left(1 + \frac{4}{\sqrt{\kappa}}\right)^{\frac{3}{2}}}{\left(1 - \frac{4}{\sqrt{\kappa}}\right)^{\frac{5}{2}}} \approx \frac{8}{\sqrt{\kappa}} \quad (\text{A.24})$$

Annexe B

Données expérimentales

B.1 Compositions solides

les tableaux (B.1), (B.2), (B.3) et (B.4) donnent les compositions molaires élémentaires respectivement de la calcite CdP, du Lavoux, de la dolomite et du diopside utilisés pour les expériences.

Les concentrations en éléments Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K et P ont été déterminées par fluorescence X.

Pour les éléments V, Cr, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Pb et Th leur concentration est déterminée par analyses ICP effectuées après attaque acide de la roche.

Ces compositions ont été normalisées à la quantité de Ca pour la calcite, à la quantité de Ca + Mg pour la dolomite, et à la quantité de Si + Ca + Mg pour le diopside.

B.2 Spéciations *Archimède*

B.2.1 Fluides d'injection

50 ° C - 8 bar - [K]=0.01 mol/l

temperature 50 °C
p(co2) 8 bar

pH 3.54037

ELEMENTS : MOLALITE (mol/l)

k 1.002775e-002
ca 1.002779e-005
co3 1.542808e-001
cl 1.004141e-002

ESPECES AQUEUSE : MOLALITE (mol/l)

h2o 55.5083
h+ 0.316922E-03
k+ 0.100273E-01
ca++ 0.995508E-05
hco3- 0.323739E-03

Ca	1
Si	0
Ti	9.09e-005
Al	2.03e-004
Fe	0.0015
Mn	0
Mg	0.0078
Na	0.0013
K	4.18e-004
P	3.22e-004
V	0
Cr	0
Ni	5.54e-006
Cu	2.08e-005
Zn	1.71e-006
Ga	0
Rb	2.85e-006
Sr	1.86e-004
Y	0
Zr	1.22e-006
Nb	0
Ba	0
La	0
Pb	1.37e-006
Th	0

TABLE B.1 – Composition normalisée du Cdp

Ca	1
Si	0.0064
Ti	4.13e-005
Al	0.0015
Fe	0.0012
Mn	4.72e-005
Mg	0.0110
Na	8.03e-004
K	3.99e-004
P	3.26e-004
V	8.48e-006
Cr	9.71e-006
Ni	4.34e-006
Cu	4.84e-006
Zn	1.72e-005
Ga	0
Rb	3.32e-006
Sr	1.99e-004
Y	1.53e-005
Zr	3.59e-006
Nb	0
Ba	3.09e-006
La	7.57e-006
Pb	9.87e-008
Th	2.76e-007

TABLE B.2 – Composition normalisée du Lavoux

Ca	0.509
Mg	0.491
Si	2.18e-004
Ti	9.97e-006
Al	5.07e-004
Fe	5.14e-004
Mn	1.22e-004
Na	9.29e-004
K	2.34e-004
P	5.71e-005
V	9.47e-006
Cr	5.51e-006
Ni	6.30e-007
Cu	3.06e-006
Zn	7.07e-007
Ga	0
Rb	4.11e-006
Sr	8.58e-005
Y	1.86e-006
Zr	2.94e-007
Nb	0
Ba	0
La	6.51e-007
Pb	1.83e-006
Th	0

TABLE B.3 – Composition normalisée de la dolomite

Si	0.499
Ca	0.263
Mg	0.238
Ti	0.0032
Al	0.0140
Fe	0.0288
Mn	5.75e-004
Na	0.0059
K	0.0013
P	4.64e-004
V	5.69e-005
Cr	2.42e-004
Ni	4.47e-004
Cu	4.28e-005
Zn	7.96e-005
Ga	2.26e-005
Rb	1.07e-005
Sr	5.81e-004
Y	1.04e-005
Zr	0.0017
Nb	1.65e-005
Ba	8.87e-005
La	1.60e-005
Pb	3.75e-006
Th	1.36e-006

TABLE B.4 – Composition normalisée du diopside


```

cl-      0.100405E-01
oh-      0.208771E-09
kcl      0.450792E-06
cac1+    0.453058E-07
caco3    0.168342E-11
cahco3+  0.272911E-07
cac12    0.114228E-09
co3--    0.106494E-09
h2co3    0.153957
hcl      0.413923E-06
ca(oh)+  0.418113E-13

```

40 ° C - 5 bar - [K]=0.01 mol/l

```

temperature 40 °C
p(co2) 5 bar

```

```

pH      3.60336

```

```

## ELEMENTS : MOLALITE (mol/l) #####
k 1.002105e-002
ca 1.002105e-006
co3 1.168682e-001
cl 1.002283e-002

```

```

## ESPECES AQUEUSE : MOLALITE (mol/l) #####
h2o      55.5083
h+       0.273590E-03
k+       0.100207E-01
ca++     0.995982E-06
hco3-    0.274204E-03
cl-      0.100221E-01
oh-      0.130831E-09
kcl      0.349189E-06
cac1+    0.397151E-08
caco3    0.117616E-12
cahco3+  0.214005E-08
cac12    0.112361E-10
co3--    0.922953E-10
h2co3    0.116594
hcl      0.375425E-06
ca(oh)+  0.196329E-14

```

40 ° C - 5 bar - [K]=0.01 mol/l [Cl]=0.016 mol/l

```

temperature 40 °C

```

```

pH = 1.87000

```

```

## ELEMENTS : MOLALITE (mol/l) #####
k      0.100000000000D-01
ca     0.100000000000D-04
mg     0.100000000000D-04
c      0.100000000000D-04
cl     0.254215696175D-01

```

```

## ESPECES AQUEUSE : MOLALITE (mol/l) #####
h2o      55.5083
h+       0.153329708443D-01

```

k+	0.999920987028D-02
ca++	0.991579330038D-05
mg++	0.999999996188D-05
h2co3	0.999954267125D-05
cl-	0.253720955092D-01
oh-	0.254350330719D-11
kcl	0.790129720108D-06
cacl+	0.836677771319D-07
caco3	0.287725190297D-19
cahco3+	0.297444589325D-13
mgco3	0.118943368840D-19
mgkho3+	0.312044464979D-13
cacl2	0.538892422027D-09
hco3-	0.457267792804D-09
co3--	0.329525529092D-17
hcl	0.485992330387D-04
mg(oh)+	0.691558878735D-14
ca(oh)+	0.318266461073D-15

B.2.2 Fluides équilibrés

50 ° C - 8 bar - calcite

temperature 50 °C
p(co2) 8 bar
equilibre calcite

pH 5.42384

ELEMENTS : MOLALITE (mol/l)

k 1.000000e-002
ca 1.336769e-002
c 1.676572e-001
cl 1.001408e-002
si 2.519032e-004

ESPECES AQUEUSE : MOLALITE (mol/l)

h2o 55.5083
h+ 0.440822E-05
k+ 0.999964E-02
ca++ 0.115617E-01
h4sio4 0.251865E-03
h2co3 0.140940
cl- 0.997601E-02
oh- 0.175608E-07
kcl 0.362064E-06
cacl+ 0.375505E-04
caco3 0.758305E-05
cahco3+ 0.176078E-02
h3sio4- 0.381528E-07
cacl2 0.769241E-07
hco3- 0.249480E-01
co3-- 0.826856E-06
hcl 0.482360E-08
ca(oh)+ 0.294716E-08

40 ° C - 5 bar - calcite

temperature 40 °C
p(co2) 5 bar
equilibre calcite

pH 5.56816

```
## ELEMENTS : MOLALITE (mol/l) #####
k 1.000000e-002
ca 1.318542e-002
co3 1.300845e-001
cl 1.000592e-002
```

```
## ESPECES AQUEUSE : MOLALITE (mol/l) #####
h2o 55.5083
h+ 0.315250E-05
k+ 0.999972E-02
ca++ 0.115254E-01
h2co3 0.103725
cl- 0.997244E-02
oh- 0.132478E-07
kcl 0.282061E-06
cac1+ 0.330379E-04
caco3 0.750264E-05
cahco3+ 0.161940E-02
cac12 0.763110E-07
hco3- 0.247316E-01
co3-- 0.100641E-05
hcl 0.363909E-08
ca(oh)+ 0.166937E-08
```

40 ° C - 5 bar - dolomite ordonnée

temperature 40 °C
p(co2) 5 bar
equilibre dolomite

pH 5.43910

```
## ELEMENTS : MOLALITE (mol/l) #####
k 1.000000e-002
ca 4.927464e-003
c 1.267327e-001
cl 1.003128e-002
mg 4.924861e-003
```

```
## ESPECES AQUEUSE : MOLALITE (mol/l) #####
h2o 55.5083
h+ 0.420487E-05
k+ 0.999971E-02
ca++ 0.441868E-02
mg++ 0.440376E-02
h2co3 0.107058
cl- 0.100175E-01
oh- 0.968831E-08
kcl 0.293702E-06
cac1+ 0.134196E-04
caco3 0.172503E-05
cahco3+ 0.493607E-03
mgco3 0.714575E-06
mgghco3+ 0.520376E-03
cac12 0.322163E-07
hco3- 0.186577E-01
co3-- 0.538943E-06
hcl 0.501462E-08
```

mg(oh)+ 0.107384E-07
ca(oh)+ 0.493187E-09

40 ° C - 5 bar - dolomite desordonnée

temperature 40 °C
p(co2) 5 bar
equilibre dolomite

pH 5.71713

ELEMENTS : MOLALITE (mol/l)

k 1.000000e-002
ca 9.190040e-003
c 1.352601e-001
cl 1.003127e-002
mg 9.190041e-003

ESPECES AQUEUSE : MOLALITE (mol/l)

h2o 55.5083
h+ 0.226152E-05
k+ 0.999973E-02
ca++ 0.776312E-02
mg++ 0.768627E-02
h2co3 0.985437E-01
cl- 0.100100E-01
oh- 0.190410E-07
kcl 0.270403E-06
cacl+ 0.209059E-04
caco3 0.894634E-05
cahco3+ 0.139702E-02
mgco3 0.375773E-05
mghco3+ 0.149998E-02
cac12 0.464118E-07
hco3- 0.338046E-01
co3-- 0.205283E-05
hcl 0.252952E-08
mg(oh)+ 0.334398E-07
ca(oh)+ 0.151463E-08

40 ° C - 5 bar + HCl - dolomite ordonnée

temperature 40 °C
equilibre dolomite

pH 6.06598

ELEMENTS : MOLALITE (mol/l)

k 9.999999e-003
ca 4.940712e-003
c 9.871433e-003
cl 2.542154e-002
mg 4.940711e-003

ESPECES AQUEUSE : MOLALITE (mol/l)

h2o 55.5083
h+ 0.994599E-06
k+ 0.999926E-02
ca++ 0.478613E-02
mg++ 0.481602E-02

h2co3	0.553218E-02
cl-	0.253839E-01
oh-	0.411580E-07
kc1	0.739077E-06
cacl+	0.364539E-04
caco3	0.171473E-05
cahco3+	0.116191E-03
mgco3	0.718357E-06
mghco3+	0.123923E-03
cacl2	0.220308E-06
hco3-	0.409620E-02
co3--	0.505561E-06
hcl	0.298935E-08
mg(oh)+	0.494673E-07
ca(oh)+	0.224645E-08

40 ° C - 5 bar + HCl - dolomite desordonnée

temperature 40 °C
equilibre dolomdis

pH 6.48262

ELEMENTS : MOLALITE (mol/l)

k 1.000000e-002
ca 5.825301e-003
c 1.164060e-002
cl 2.542158e-002
mg 5.825301e-003

ESPECES AQUEUSE : MOLALITE (mol/l)

h2o 55.5083
h+ 0.382996E-06
k+ 0.999928E-02
ca++ 0.554023E-02
mg++ 0.556964E-02
h2co3 0.377603E-02
cl- 0.253794E-01
oh- 0.108355E-06
kc1 0.724495E-06
cacl+ 0.409718E-04
caco3 0.897154E-05
cahco3+ 0.234878E-03
mgco3 0.377310E-05
mghco3+ 0.251741E-03
cacl2 0.242973E-06
hco3- 0.736277E-02
co3-- 0.243189E-05
hcl 0.113330E-08
mg(oh)+ 0.147044E-06
ca(oh)+ 0.665182E-08

60 ° C HCl pH = 1.85 - diopside

temperature 60 °C
pHin 1.85
equilibre diopside

pHeq 6.73428

ELEMENTS : MOLALITE (mol/l)

k 1.000148e-002

ca 4.060311e-003
cl 2.621097e-002
mg 4.060312e-003
si 8.120622e-003

```
## ESPECES AQUEUSE : MOLALITE (mol/l) #####  
h2o          55.5083  
h+           0.213389E-06  
k+           0.100002E-01  
ca++        0.401739E-02  
mg++        0.405945E-02  
h4sio4      0.809015E-02  
cl-         0.261666E-01  
oh-         0.614344E-06  
kcl         0.127658E-05  
cacl+       0.426502E-04  
h3sio4-    0.304716E-04  
cacl2       0.219381E-06  
hcl         0.623121E-09  
mg(oh)+    0.862425E-06  
ca(oh)+    0.510221E-07
```

60 ° C HCl pH = 2.00 - diopside

temperature 60 °C
pHin 2.00
equilibre diopside

pHeq 6.87718

```
## ELEMENTS : MOLALITE (mol/l) #####  
k 1.000103e-002  
ca 2.850445e-003  
cl 2.137203e-002  
mg 2.850438e-003  
si 5.700881e-003
```

```
## ESPECES AQUEUSE : MOLALITE (mol/l) #####  
h2o          55.5083  
h+           0.151963E-06  
k+           0.999995E-02  
ca++        0.282436E-02  
mg++        0.284957E-02  
h4sio4      0.567172E-02  
cl-         0.213448E-01  
oh-         0.839368E-06  
kcl         0.108131E-05  
cacl+       0.259205E-04  
h3sio4-    0.291610E-04  
cacl2       0.112739E-06  
hcl         0.373013E-09  
mg(oh)+    0.868155E-06  
ca(oh)+    0.518900E-07
```

B.3 Caractérisation DRX de la dolomie

La figure (B.1) présente la caractérisation DRX de la dolomie utilisée pour les expériences de dissolution de carbonate. La raideur des pics tend à attester l'hypothèse selon laquelle la dolomite peut être considérée ordonnée.

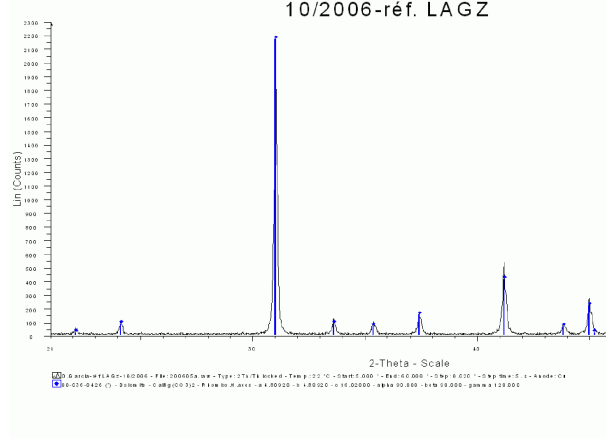


FIGURE B.1 – Caractérisation DRX de la dolomie

B.4 Dispositif expérimental - Analyse des fuites de CO₂

B.4.1 Calcul des coefficients de transfert du CO₂ dans le PVDF

D'après l'étude de de Flaconnèche [35] par extrapolation log-linéaire des données sur le PVDF à 40°C, la solubilité en cm³(STP).cm⁻³.bar⁻¹ (STP : condition standard de température et pression : 298°K, 1.013 bar) est égale à :

$$S_{\text{CO}_2/\text{PVDF}}^{(40^\circ\text{C})} = 0.6 \text{ cm}^3(\text{STP}).\text{cm}^{-3}.\text{bar}^{-1} \quad (\text{B.1})$$

les données expérimentales sont

$$P_{\text{CO}_2} = 5 \text{ bar} \quad (\text{B.2a})$$

$$V_{\text{gaine}} = 50 \text{ cm}^3 \quad (\text{B.2b})$$

Ce qui donne un volume de CO₂ dans les gaines à l'équilibre :

$$V_{\text{CO}_2,eq}^{(40^\circ\text{C})} = V_{\text{gaine}} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot S_{\text{CO}_2/\text{PVDF}}^{(40^\circ\text{C})} = 150 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{gaine} \quad (\text{B.3})$$

En faisant l'hypothèse des gaz parfaits ($n_{\{1 \text{ cm}^3(\text{STP})\}}^{(gp)} = 4.5 * 10^{-5} \text{ mol}$) on obtient en moles :

$$n_{\text{CO}_2,eq}^{(40^\circ\text{C})} = V_{\text{CO}_2,eq}^{(40^\circ\text{C})} \cdot n_{\{1 \text{ cm}^3(\text{STP})\}}^{(gp)} = 0.008 \text{ mol}(\text{CO}_2)/\text{gaine} \quad (\text{B.4})$$

Or à un instant donné, en l'absence de réaction avec le minéral et de fuite, le volume de fluide contenu dans un tube ($V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{tube}} = \Phi \cdot V^{\text{tube}} \approx 23 \text{ ml}$), équilibré avec une pression de CO₂ de 5 bar, contient une quantité de CO₂ dissous égale à :

$$n_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}^{\text{tube sans fuite}} = V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{tube}} \cdot m_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}^{P_{\text{CO}_2}=5 \text{ bar}} = 0.0027 \text{ mol}/\text{tube} \quad (\text{B.5})$$

Il faudrait donc approximativement trois fois le temps de résidence pour saturer les gaines en CO₂ si le transfert était instantané.

La méthode du temps de retard (Klopffer [59]) permet, à partir de l'extrapolation log-linéaire du coefficient de diffusion du CO₂ dans le PVDF d'estimer le temps retard Θ à la traversée de la gaine en faisant l'hypothèse (fortement) simplificatrice que celle-ci peut être représentée par une membrane droite d'épaisseur $l = 2.2$ mm (épaisseur de la gaine). La formule reliant Θ à D est donnée par

$$D = \frac{l^2}{6\Theta} \quad (\text{B.6})$$

L'extrapolation donne $D \approx 3 * 10^{-8}$ cm².s⁻¹ soit $\Theta \approx 3$ jours. La prise en compte de la cylindricité de la gaine a pour effet d'augmenter le coefficient de diffusion effectif et donc diminuer Θ . Par ailleurs, la littérature sur la diffusion des gaz dans les polymères (Klopffer [59]), emploie des coefficients de diffusion à variation linéaire ou exponentielle par rapport à la concentration du gaz dans le polymère pour relier les interactions entre ces deux milieux. Ceci peut expliquer l'augmentation de la perméabilité de la gaine au CO₂ au fur et à mesure que celui-ci se propage dans le polymère.

Le calcul de la quantité de CO₂ transféré dans le polymère en fonction du temps nécessite la résolution de l'équation de diffusion (à coefficient éventuellement variable), sur la géométrie de la gaine, en définissant les conditions aux limites appropriées. Les paramètres relatif à la variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration du gaz dans le polymère ne sont pas fournis par l'étude de Flaconnèche [35]. Notons que cette étude a été réalisée pour le couple CO₂-PVDF à une pression de 40 bar.

B.4.2 Zoom sur le système de filtration

Le graphique (B.2) présente un détail sur l'assemblage des éléments réalisant l'étanchéité du milieu poreux à l'intérieur de la partie gainée du réacteur. Le milieu poreux est symbolisé par la texture tachetée, les éléments polymères par les hachures alternées tirets/continues (sur ce schéma). L'élément polymère représentant le volume le plus significatif est la gaine d'épaisseur 2.2 mm. Les deux éléments réalisant le maintien du filtre sont détaillés dans les figures B.3. L'élément polymère situé à l'extérieur, et partiellement représenté n'a pour fonction que de combler le volume non occupé par le milieu poreux réactif.

Les serrages J_C et J_D assurent l'étanchéité entre le tube métallique et l'extérieur. Cette étanchéité n'est toutefois réalisée de façon sûre que par la bague métallique Swagelock montée sur le tube métallique.

Les serrages J_E et J_B assurent l'étanchéité entre le milieu poreux et l'espace compris entre la gaine et le tube métallique. Dès lors que les gaines subissent des déformations importantes, cette étanchéité n'est réalisée que partiellement à savoir que le CO₂, qui peut diffuser dans les éléments polymères, peut s'introduire dans cet espace.

Le serrage J_A n'a pas de fonction particulière.

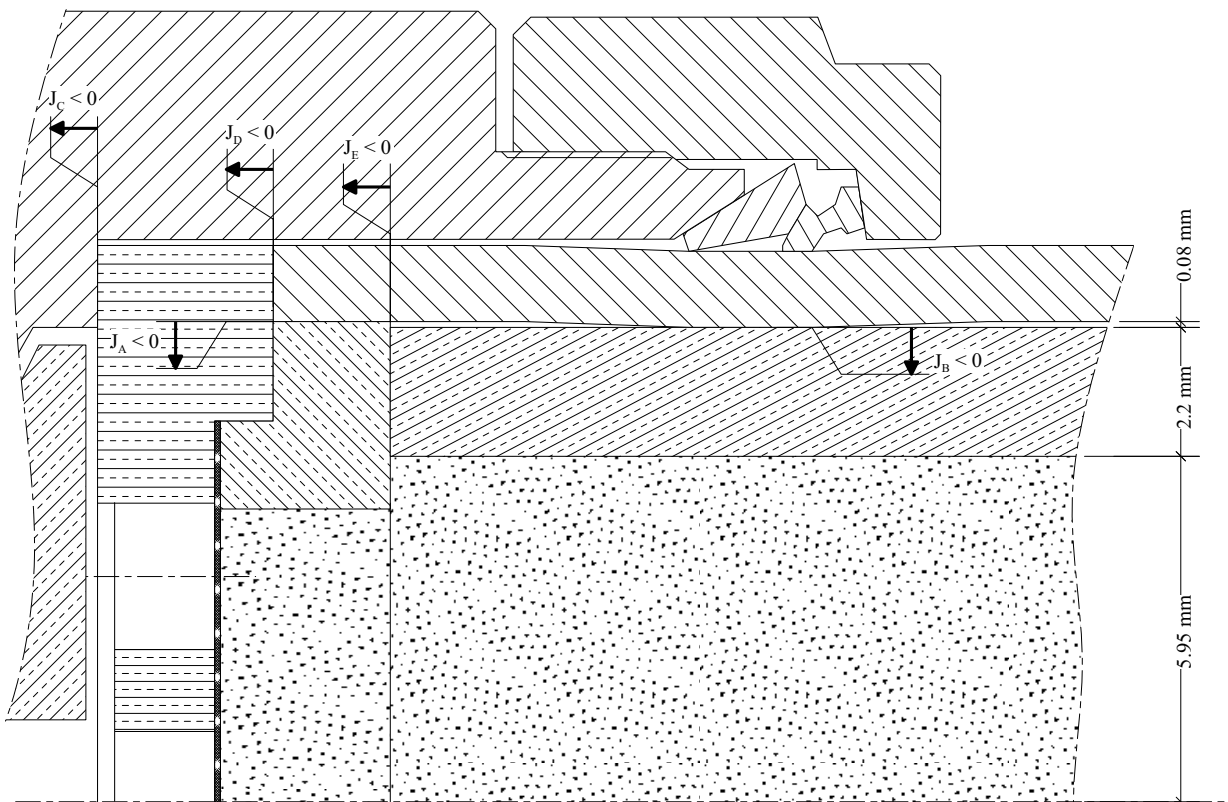


FIGURE B.2 – Détail sur le système tube + gaine + filtre et bague porte-filtre + milieu poreux. Echelle non-respectée (légende voir texte).

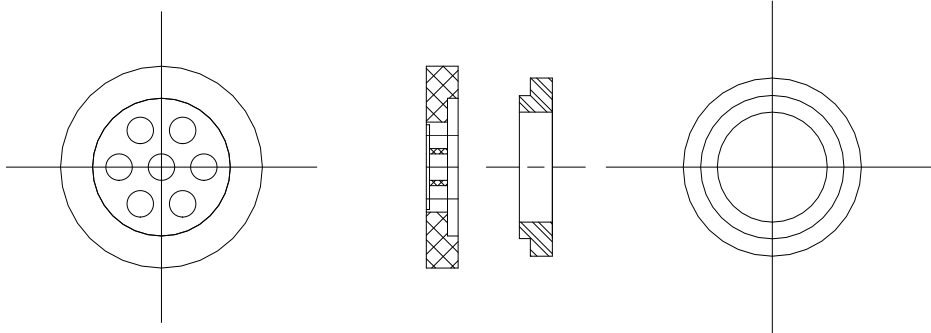


FIGURE B.3 – Système de bagues porte-fitre (teflon).

B.5 Illustration des étapes du protocole de prélèvement

L'enchaînement des étapes pour la réalisation d'un prélèvement *via* le bloc multi-vannes est représenté schématiquement par la figure (B.4).

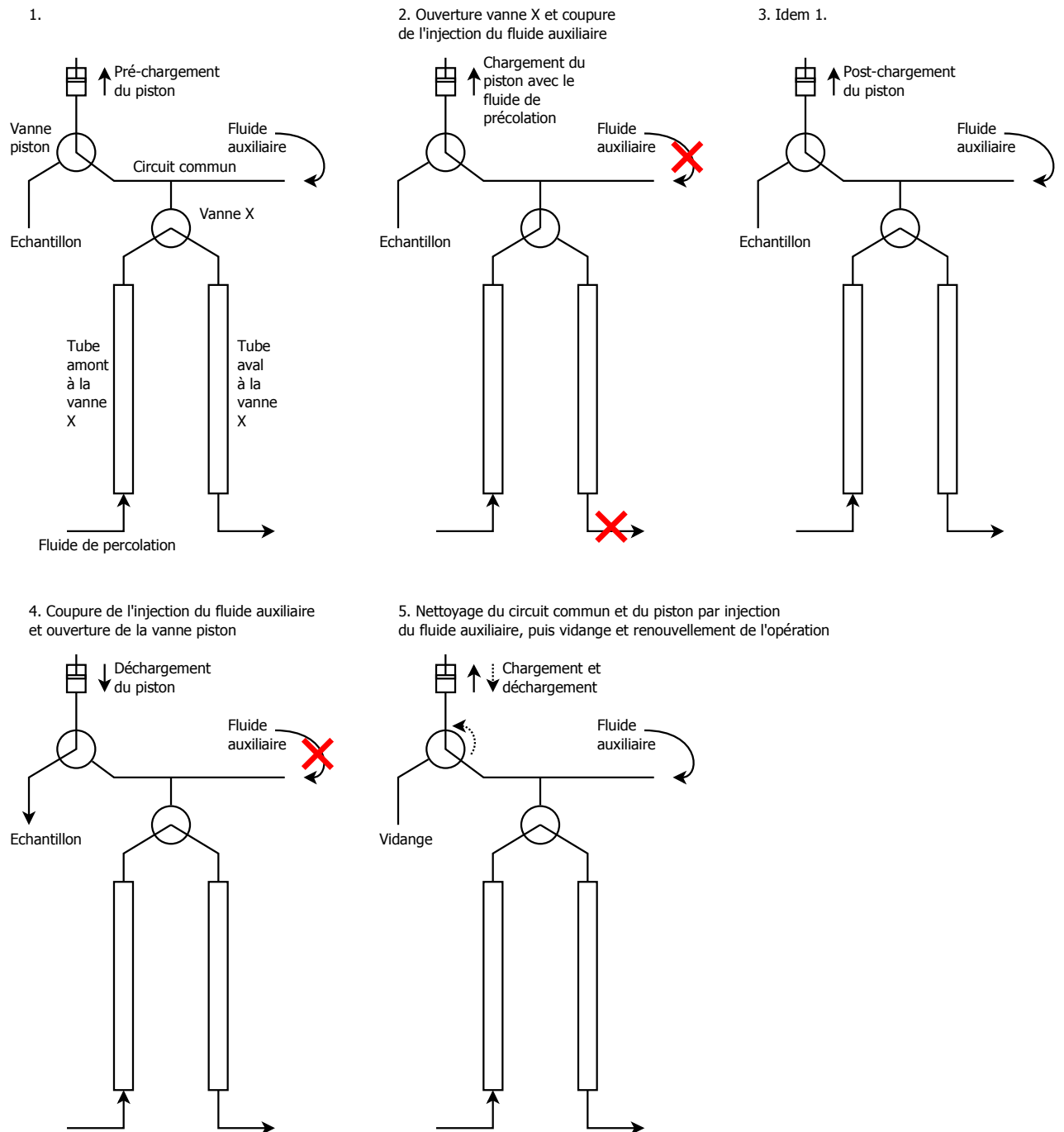


FIGURE B.4 – Protocole pour la réalisation d'un prélèvement à une vanne X en vue de l'obtention de profils 1D.

Annexe C

Resultats experimentaux

C.1 Expérience 6 - Dissolution de la dolomite sur 1 tube

L'expérience 6 a été réalisé sur un tube comportant 3.5 g de dolomite. Le fluide injecté a été acidifié par CO_2 dissous en condition 40°C $p(\text{CO}_2) = 5$ bar. Le débit d'injection pratiqué est 2.5 ml/min.

Cette expérience a été réalisée sur une durée d'un peu plus de 24 h. L'objectif de celle-ci était de dimensionner les expériences suivantes réalisées avec la dolomite.

La figure (C.1) illustre les résultats des analyses de fluides obtenus par ICP. Losange et croix désignent deux séries d'analyses dont la seconde a été recalée par rapport à la première (données en bord de zone d'étalonnage). Les symboles magenta et verts représentent respectivement les concentrations en Ca et Mg adimensionné à c_0 . Les lignes continues représentent un ajustement des données par une méthode d'approximation utilisant la base des fonctions B-splines. Le temps en abscisse a été adimensionné au temps de résidence du solide en régime stationnaire $\tau_{sol} = 24.4$ h calculé pour une concentration de sortie à l'équilibre avec la dolomite ordonnée.

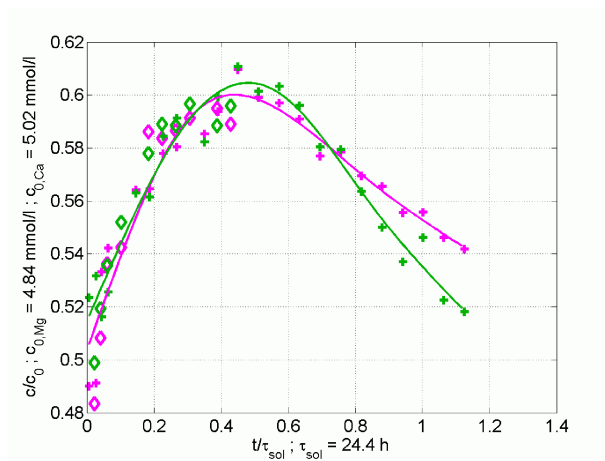


FIGURE C.1 – Expérience 6 : dimensionnement - dissolution de la dolomite sur un tube

Cette expérience permet d'établir que la concentration en Ca et Mg s'établit entre 50% et 60% de c_0 pendant les 24 h de durée de l'expérience.

On observe cependant aussi que l'on n'obtient pas une concentration de sortie stable : celle-ci augmente de 0.5 à 0.6 au cours des 10 premières heures, puis rechute par la suite.

Une explication possible consiste à dire que la partie croissante de la courbe résulte d'un élargissement de la surface réactive dû notamment à la dissolution de parties du minéral présentant un excès d'énergie (joint de sous-grain, zones de contrainte). Puis la partie décroissante résulte de l'appauvrissement du réacteur en dolomite entraînant une diminution de la surface réactive. L'intégration de l'aire sous les courbes permet d'évaluer à environ 2 g la quantité de dolomite dissoute en fin d'expérience.

Cette explication ne prend pas en compte les éventuelles fuites de CO_2 occasionnées pas l'utilisation de gaines PVDF.

La non-stœchiométrie de Ca-Mg est trop faible comparativement aux incertitudes de mesure pour pouvoir faire l'objet de solides conclusions.

C.2 Données passeur (début et fin d'expérience) sur la dissolution 1D de la dolomite

Les figures (C.2) représentent les concentrations en Ca et Mg obtenues en fin d'expérience, lors du remplacement du fluide d'injection par l'eau ultra pure pour les expériences 7 et 16. L'objectif de la juxtaposition de ces deux graphiques est de mettre en évidence l'effet du remplacement des gaines PVDF par les gaines en titane sur la traîne observée en Ca et Mg.

La marque repérée par une étoile à la droite du graphique désigne la valeur obtenue au bout de trois fois le temps de résidence du fluide.

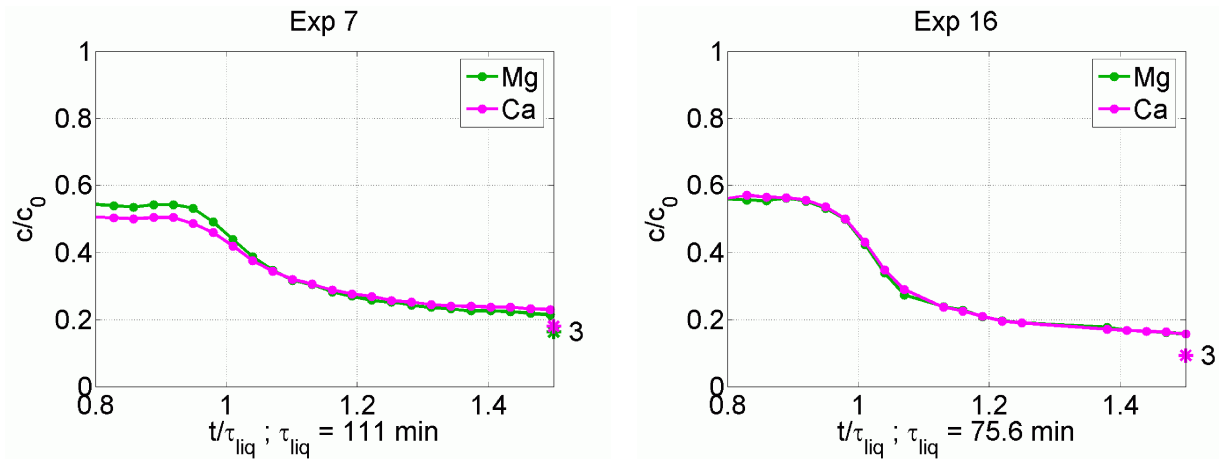


FIGURE C.2 – Evolution de [Ca] et [Mg] lors du remplacement du fluide d'injection par de l'eau ultra-pure en fin d'expérience (Exp. 7 et 16).

Ces graphiques montrent que la traîne a été considérablement réduite puisque pour l'expérience 16, elle est inférieure de moitié au bout de trois fois le temps de résidence du fluide. Au delà la traîne de l'expérience 16 continue à décroître alors qu'elle quasiment stable pour l'expérience 7.

Cela semble justifier que cette traîne est principalement due, pour les expériences réalisées

avec les gaines PVDF, au relargage du CO_2 dissous dans les gaines lors du retour en eau ultra pure. La traîne résiduelle de l'expérience 16 peut s'expliquer par une présence résiduelle de gaz (air) dans le réacteur susceptible de stocker du CO_2 pendant l'expérience pour le relarguer ensuite.

Toutefois les expériences ne sont pas complètement comparables puisque les quantités initiale de dolomite impliquées dans les deux expériences sont de 43.75 g pour l'expérience 7 et 29.75 g pour l'expérience 16.

En outre, l'estimation des quantités finales de dolomite restant dans le réacteur donnent environ un rapport du simple au double : ~ 34.5 g de dolomite pour l'expérience 7 et ~ 18.2 g de dolomite pour l'expérience 16.

Les figures (C.3) présentent en ordonnée logarithmique, en plus des concentrations en Ca et Mg, l'évolution des concentrations en Sr, Mn et Fe, adimensionnées à c_0 , en démarrage et en fin d'expérience 7.

Rappelons les valeurs de c_0 en mol/l :

- $c_0(\text{Na}) : 9.16\text{e-}006$
- $c_0(\text{Mg}) : 0.00484$
- $c_0(\text{Si}) : 2.15\text{e-}006$
- $c_0(\text{K}) : 2.31\text{e-}006$
- $c_0(\text{Ca}) : 0.00502$
- $c_0(\text{Mn}) : 1.20\text{e-}006$
- $c_0(\text{Fe}) : 5.07\text{e-}006$
- $c_0(\text{Sr}) : 8.45\text{e-}007$

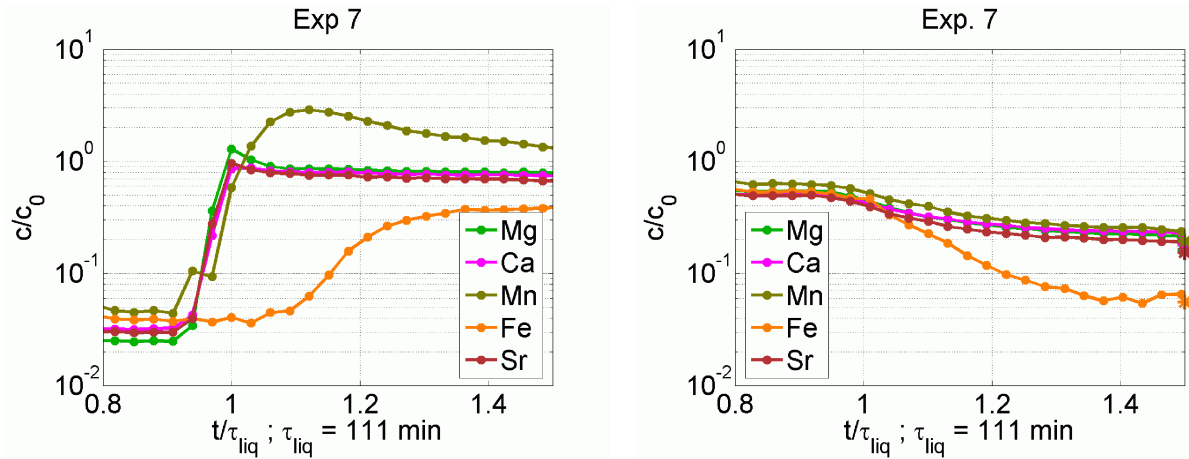


FIGURE C.3 – Evolution de [Ca], [Mg], [Mn], [Fe] et [Sr] en ordonnée logarithmique, en début et en fin d'expérience 7.

Ces graphiques font apparaître que l'élément Sr a un comportement très similaire à Ca et Mg.

En revanche pour Mn et Fe leur comportement ne peut être anticipé à partir des seules données Ca et Mg. Le suivi de [Mn] fait apparaître un excédent en sortie sur une durée

supérieure à celle des pics supposément liés à la désorption de Mg et Sr. Cette valeur décroît ensuite vers le rapport stœchiométrique de la dolomite. *A contrario* [Fe] présente un retard avant de s'établir à la valeur du rapport stœchiométrique.

Ces effets semblent dus à une pollution générée par l'installation.

En fin d'expérience on constate que les concentrations des divers éléments se sont bien établies au rapport stœchiométrique (on note un léger excédent en Mn).

Au passage en eau-ultra pure seul [Fe] a un comportement dissemblable aux autres éléments car sa valeur descend en dessous du rapport stœchiométrique de dissolution de la dolomite.

C.3 Observations MEB du Lavoux

La texture initiale du Lavoux diffère du CdP. Elle est composée de cristaux de tailles hétérogènes. Elle confère donc à ces grains une surface BET initiale plus importante que celle les grains de CdP.

Les photos (C.4) présentent les grains de Lavoux initiaux et font clairement apparaître l'hétérogénéité des tailles de cristaux.

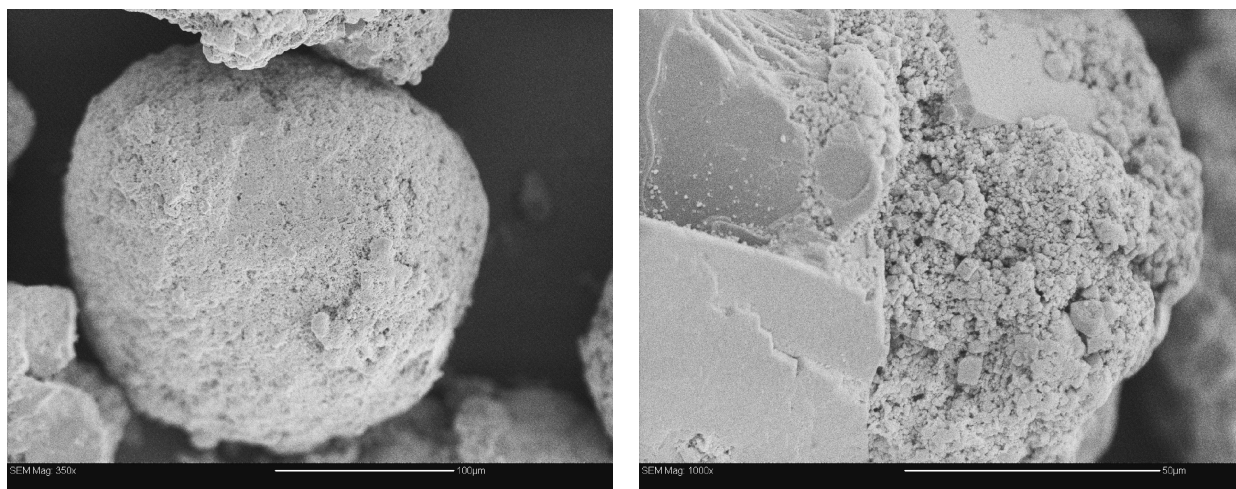


FIGURE C.4 – Grains de Lavoux initiaux (grossissements x350 et x1000).

Quelques grains ont pu être récupérés par tamisage après expérience de dissolution (expérience 3) pour être observés au MEB. La figure (C.5) présente des grains récupérés dans le tube contenant le front de dissolution (tube 6).

La dissolution des gros cristaux fait apparaître une morphologie particulière en dents très pointues, régulièrement espacées et d'égale hauteur. Cette morphologie révèle la structure cristalline du minéral.

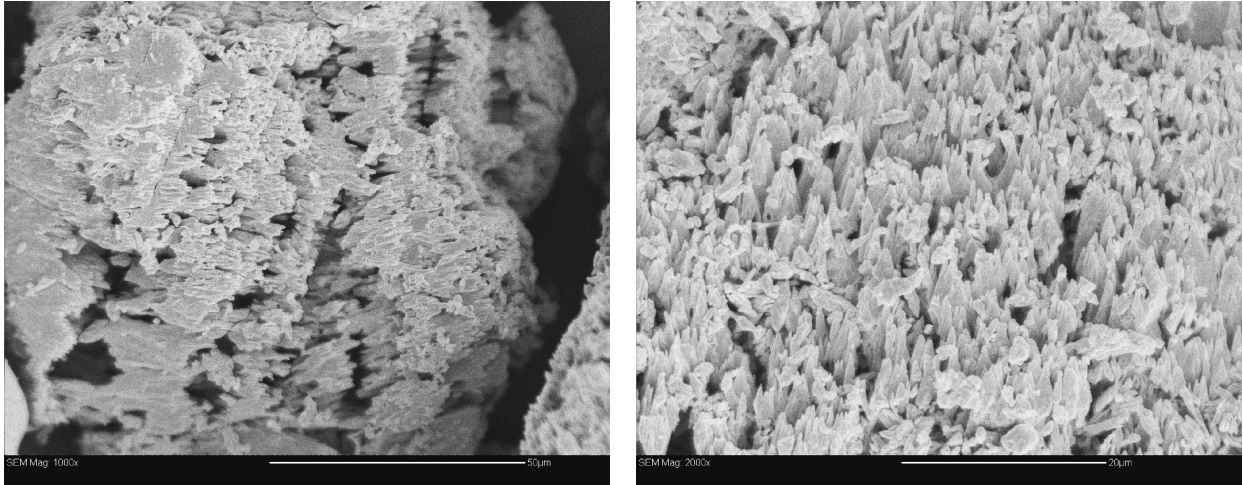


FIGURE C.5 – Grains de Lavoux partiellement dissous, proche du front de réaction (tube 6) - Exp. 3 (grossissements x1000 et x2000).

C.4 Caractérisation XPS du diopside

L'analyse XPS permet d'accéder à la composition du minéral à la surface des grains. Dans le cas du diopside, cette technique d'analyse peut être mise à profit pour mettre en évidence le caractère dépleted de la surface du minéral.

Les résultats des analyses menées sur les grains initiaux et récupérés de l'expérience 10 sont présentés dans les figures (C.6) à (C.9).

Ces graphiques font voir une atténuation d'un facteur 2 (ou légèrement inférieur) des signaux associés à Ca et Mg, la disparition du signal associé à Fe et une augmentation du signal associé à Si. Ceci est bien la marque de l'apparition d'une couche appauvrie en cation.

Cependant, l'orientation des cristaux soumis à l'XPS n'ayant pas été prise en compte, il est délicat de tirer des conclusions quantitatives sur la composition de cette couche.

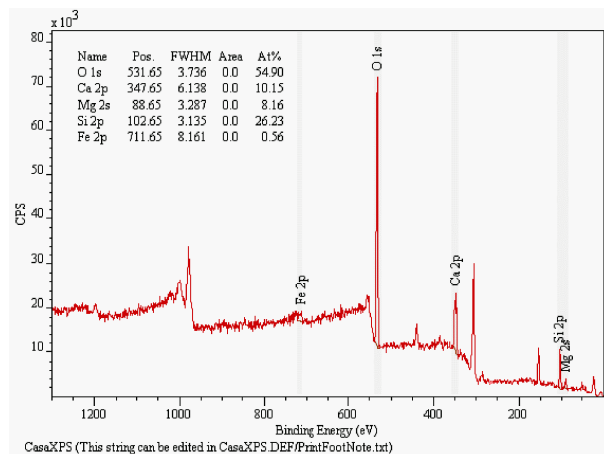


FIGURE C.6 – Mesure XPS réalisée sur les grains de diopside initiaux.

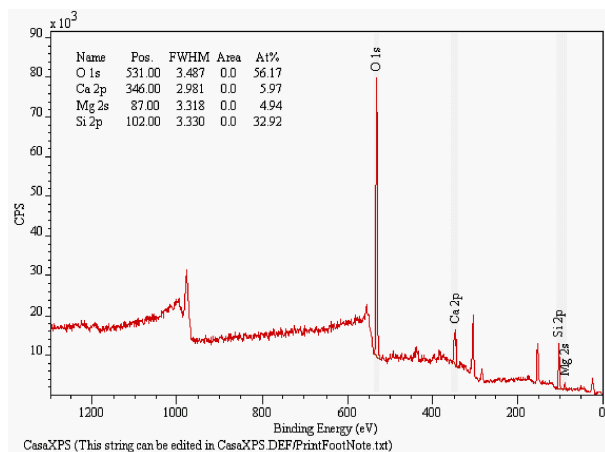


FIGURE C.7 – XPS réalisée sur les grains récupérés du tube 2 (Exp. 10).

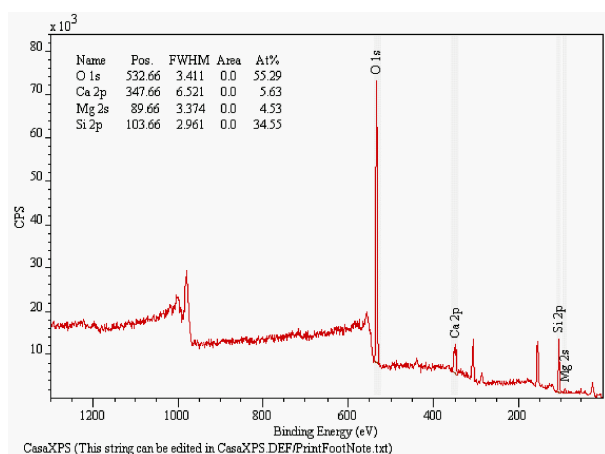


FIGURE C.8 – XPS réalisée sur les grains récupérés du tube 4 (Exp. 10).

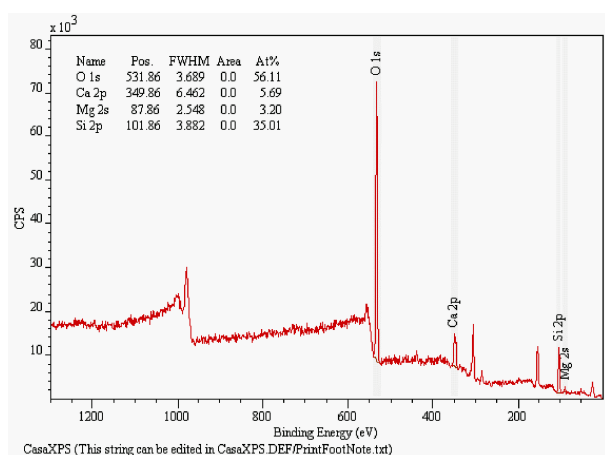


FIGURE C.9 – XPS réalisée sur les grains récupérés du tube 7 (Exp. 10).

Annexe D

Outils pour la simulation de l'établissement et la propagation de fronts de réaction

D.1 Schéma aux différences finies explicite décentré amont

Soit le problème couplé défini sur $[0, L] \times [0, T]$:

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} = \mathfrak{R}(c, m) \\ \frac{\partial m}{\partial t} = -\alpha \mathfrak{R}(c, m) \end{cases} \quad (\text{D.1})$$

Sa résolution à l'aide d'un schéma numérique nécessite la discrétisation des variables d'espace et de temps :

$$t^{(n)} = n * dt \quad n = 1, \dots, N_t, \quad dt = T/N_t \quad (\text{D.2})$$

$$x_j = j * dx \quad j = 1, \dots, N_x, \quad dx = L/N_x \quad (\text{D.3})$$

Sont alors écrits les termes d'apport par dissolution *diss* et d'advection *advec* par un schéma aux différences finies explicite en temps. La discrétisation de la dérivée spatiale est décentrée amont prenant ainsi en compte le sens d'écoulement du fluide.

$$diss^{(n)} = \mathfrak{R}(c^{(n)}, m^{(n)}) \quad (\text{D.4a})$$

$$advec^{(n)} = \frac{v}{dx} * (c_j^{(n)} - c_{j-1}^{(n)}) \quad (\text{D.4b})$$

Au temps $t^{(n+1)}$ les expressions de c et m sont données par :

$$c^{(n+1)} = c^{(n)} + (advec^{(n)} + diss^{(n)}) * dt \quad (\text{D.5a})$$

$$m^{(n+1)} = m^{(n)} - \alpha * diss^{(n)} * dt \quad (\text{D.5b})$$

Ce schéma simpliste présente plusieurs défauts, notamment une mauvaise restitution des discontinuités. Certains schémas sont plus adaptés selon les phénomènes singuliers dont on

veut rendre compte. L'étude complète de l'influence du schéma numérique pour la résolution du système couplé (D.1) ne constitue pas l'objet de la présente étude.

Les instabilités ou les oscillations qui pourraient résulter d'une fonction \mathfrak{R} présentant des discontinuités ou de fortes non-linéarités ne sont évitées qu'au prix d'un raffinement du maillage et d'une diminution du pas de temps, lorsque cela est suffisant.

D.2 Ajustement des fonctions $\Omega(c)$ et $a_{\text{H}^+}(c)$ pour les conditions expérimentales de dissolution des carbonates

Pour décrire le retour à l'équilibre d'un fluide d'injection à 40°C équilibré avec une pression de CO₂ de 5 bar, alternativement avec les minéraux calcite et dolomite, les simulations *Archimède* donnent entre autres l'évolution des quantités [Ca], Ω et pH en fonction du temps. La composition du fluide pour chaque temps intermédiaire entre le temps initial et le temps de retour à l'équilibre peut être vu comme un état d'équilibre avec la quantité de minéral effectivement dissoute.

Aussi les valeurs de Ω et de a_{H^+} peuvent-elles être reportées en fonction de [Ca] donnant une relation bijective entre ces grandeurs à partir du moment où une seule réaction dépendant du temps s'opère.

Les fonctions utilisées pour décrire ces relations sont :

$$\Omega = \left(\frac{[\text{Ca}]}{[\text{Ca}]_{eq}} \right)^\omega \quad (\text{D.6})$$

$$\frac{\frac{1}{a_{\text{H}^+}} - \frac{1}{a_{\text{H}^+,in}}}{\frac{1}{a_{\text{H}^+,eq}} - \frac{1}{a_{\text{H}^+,in}}} = \left(\frac{[\text{Ca}]}{[\text{Ca}]_{eq}} \right)^\lambda \quad (\text{D.7})$$

où ω et λ sont les paramètres à ajuster.

Ces fonctions présentent l'intérêt de fournir un bon ajustement pour le paramètre optimal trouvé, et, à la fois, ne faire intervenir qu'un seul paramètre, ce qui rend celui-ci pertinent.

En effet des ajustements de meilleure qualité peuvent être réalisés en utilisant des fonctions à deux paramètres ou plus. Néanmoins selon la forme du jeu de fonctions employé, les paramètres ne sont pas nécessairement pertinents dans le sens où, par exemple, deux ensembles de valeurs distincts représentant la même fonction à ajuster et offrant tout deux une bonne couverture du domaine, peuvent fournir des valeurs de paramètres totalement différentes représentant pourtant des fonctions extrêmement proches. Ces questions renvoient au conditionnement du jeu de fonctions utilisées.

Les figures (D.1) présentent les ajustements des données *Archimède* obtenus pour la calcite (en haut) et la dolomite (en bas). La valeur du paramètre λ est dans les deux cas très proche de 1.

Notons enfin que le fait que les données ne soient pas régulièrement réparties peut présenter un handicap selon la façon dont est réalisé l'ajustement. Cette difficulté peut être levée en obtenant les données depuis N calculs d'équilibre où la quantité de minéral dissous est à chaque fois prise égale à une fraction n/N , $n < N$ de la quantité nécessaire à l'obtention de la saturation.

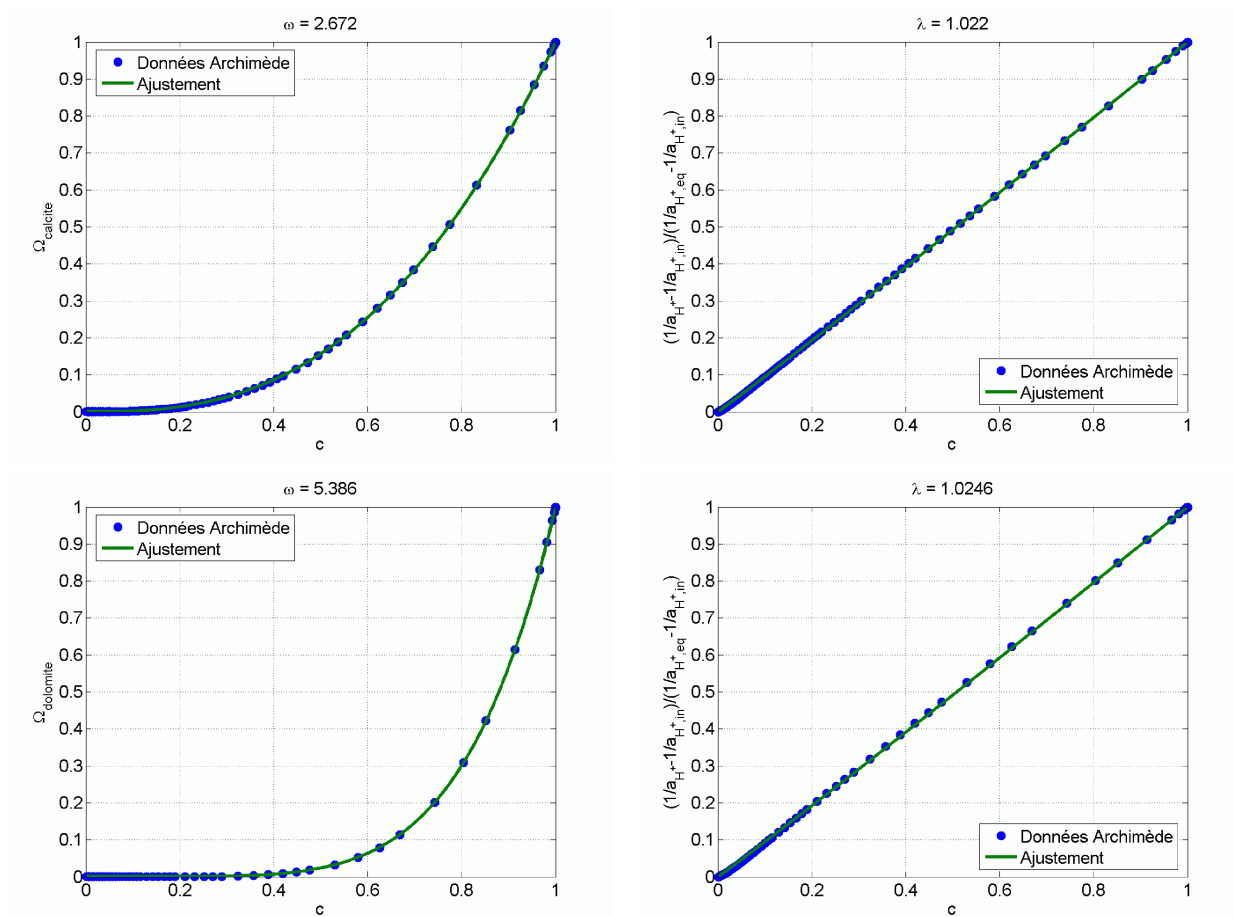


FIGURE D.1 – Ajustement des données *Archimède* afin d’obtenir une fonction décrivant Ω et $1/a_{\text{H}^+}$ en fonction de $[\text{Ca}]/[\text{Ca}]_{\text{eq}}$ pour la calcite en haut, la dolomite en bas

Bibliographie

- [1] P Aagaard and HC Helgeson. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction-rates among minerals and aqueous-solutions .1. Theoretical considerations. *American Journal of Science*, 282(3) :237–285, 1982.
- [2] M Alkattan, EH Oelkers, JL Dandurand, and J Schott. An experimental study of calcite and limestone dissolution rates as a function of pH from -1 to 3 and temperature from 25 to 80 ° C. *Chemical Geology*, 151(1-4) :199–214, October 1998.
- [3] G Allaire. One-Phase newtonian flow (chap. 3). In U Hornung, editor, *Homogeneization and Porous Media*, Interdisciplinary Applied Mathematics. Springer, 1st edition, 1996.
- [4] RS Arvidson, IE Ertan, JE Amonette, and A Lüttge. Variation in calcite dissolution rates : A fundamental problem? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(9) :1623–1634, May 2003.
- [5] K Bateman, G Turner, JM Pearce, DJ Noy, D Birchall, and CA Rochelle. Large-scale column experiment : Study of CO₂, porewater, rock reactions and model test case. *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'Institut Francais du pétrole*, 60(1) :161–175, April 2005.
- [6] Jacob Bear. *Dynamics of Fluids in Porous Media*. Dover Publications Inc., new edition edition, August 1989.
- [7] RA Berner and J Schott. Mechanism of pyroxene and amphibole weathering .2. observations of soil grains. *American Journal of Science*, 282(8) :1214–1231, 1982.
- [8] Craig M. Bethke. *Geochemical Reaction Modeling : Concepts and Applications*. Oxford University Press, USA, May 1996.
- [9] P Bénézech, B Ménez, and C Noiriel. CO₂ geological storage : Integrating geochemical, hydrodynamical, mechanical and biological processes from the pore to the reservoir scale. *Chemical Geology*, 265(1-2) :1–2, 2009.
- [10] M Boudart. Consistency between kinetics and thermodynamics. *Journal of Physical Chemistry*, 80(26) :2869–2870, 1976.
- [11] E Brosse, C Magnier, and B Vincent. Modelling fluid-rock interaction induced by the percolation of CO₂-enriched solutions in core samples : The role of reactive surface area. *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l' Institut Francais du pétrole*, 60(2) :287–305, April 2005.
- [12] WK Burton, N Cabrera, and FC Frank. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series*, 243(866) :299–358, 1951.

- [13] E Busenberg and LN Plummer. The kinetics of dissolution of dolomite in $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ systems at 1.5 °C to 65 °C and 0-atm to 1-atm pCO_2 . *American Journal of Science*, 282(1) :45–78, 1982.
- [14] N Cabrera and MM Levine. On the dislocation theory of evaporation of crystals. *Philosophical Magazine*, 1(5) :450–458, 1956.
- [15] N Cabrera, MM Levine, and JS Plaskett. Hollow dislocations and etch pits. *Physical Review*, 96(4) :1153–1153, 1954.
- [16] Jérôme Carrayrou. *Modélisation du transport de solutés réactifs en milieu poreux saturé*. PhD thesis, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2001.
- [17] J Carrera, X Sanchez-Vila, I Benet, A Medina, G Galarza, and J Guimera. On matrix diffusion : formulations, solution methods and qualitative effects. *Hydrogeology Journal*, 6(1) :178–190, June 1998.
- [18] WH Casey, HR Westrich, JF Banfield, G Ferruzzi, and GW Arnold. Leaching and reconstruction at the surfaces of dissolving chain-silicate minerals. *Nature*, 366(6452) :253–256, November 1993.
- [19] Yang Chen and Susan L. Brantley. Diopside and anthophyllite dissolution at 25 ° and 90 °C and acid pH. *Chemical Geology*, 147(3-4) :233–248, May 1998.
- [20] L Chou, RM Garrels, and R Wollast. Comparative-study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. *Chemical Geology*, 78(3-4) :269–282, December 1989.
- [21] KH Coats and BD Smith. Dead-end pore volume and dispersion in porous media. *Society of petroleum Engineers Journal*, 4(1) :73–84, 1964.
- [22] F Colin, Y Noack, JJ Trescases, and D Nahon. The initial lateritic weathering of pyroxenites from Jacuba, Niquelandia, Brazil. *Clay Minerals*, 20(1) :93–113, 1985.
- [23] Jérôme Corvisier. *Implémentation des phénomènes de germination/ mûrissement/ croissance des phases solides secondaires dans un modèle de transport-réactif en milieu poreux géologique - Développement du code de calcul ARCHIMEDE*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2006.
- [24] James D. Dana. *Manual of Mineralogy*. John Wiley & Sons Inc, 18th revised edition edition, April 1971.
- [25] H Darcy. *Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon*. Victor Dalmont, Paris, 1856.
- [26] W.A. Deer. *Rock Forming Minerals : v. 2A*. Longman Higher Education, 2 edition, December 1978.
- [27] S Dixit and SA Carroll. Effect of solution saturation state and temperature on diopside dissolution. *Geochemical Transactions*, 8, March 2007.
- [28] PM Doyen. Permeability, conductivity, and pore geometry of sandstone. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, 93(B7) :7729–7740, July 1988.
- [29] W Dreybrodt and D Buhmann. A mass-transfer model for dissolution and precipitation of calcite from solutions in turbulent motion. *Chemical Geology*, 90(1-2) :107–122, March 1991.
- [30] W Dreybrodt, J Lauckner, ZH Liu, U Svensson, and D Buhmann. The kinetics of the reaction $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ as one of the rate limiting steps for the dissolution of calcite in the system $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-CaCO}_3$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(18) :3375–3381, September 1996.

- [31] F.A.L. Dullien. *Porous Media : Fluid Transport and Pore Structure*. Academic Press Inc, 2nd revised edition edition, 1992.
- [32] CM Eggleston, MF Hochella, and GA Parks. Sample preparation and aging effects on the dissolution rate and surface-composition of diopside. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(4) :797–804, April 1989.
- [33] L Eisenlohr, K Meteva, F Gabrovsek, and W Dreybrodt. The inhibiting action of intrinsic impurities in natural calcium carbonate minerals to their dissolution kinetics in aqueous H₂O-CO₂ solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(7-8) :989–1001, April 1999.
- [34] S Ergun. Fluid flow through packed columns. *Chemical Engineering Progress*, 48(2) :89–94, 1952.
- [35] B Flaconnèche, J Martin, and MH Klopffer. Permeability, diffusion and solubility of gases in polyethylene, polyamide 11 and poly(vinylidene fluoride). *Oil & Gas Science and Technology-Revue De l'Institut Francais Du pétrole*, 56(3) :261–278, June 2001.
- [36] F Flukiger and D Bernard. A new numerical model for pore scale dissolution of calcite due to CO₂ saturated water flow in 3D realistic geometry : Principles and first results. *Chemical Geology*, 265(1-2) :171–180, 2009.
- [37] P Forchheimer. *Hydraulik*. Teubner, Leipzig, 1914.
- [38] CC Frippiat and AE Holeyman. A comparative review of upscaling methods for solute transport in heterogeneous porous media. *Journal of Hydrology*, 362(1-2) :150–176, November 2008.
- [39] Bertrand Fritz. *Etude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentales*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 1975.
- [40] Y Le Gallo, L Trenty, A Michel, S Vidal-Gilbert, T Parrat, and L Jeannin. Long-term flow simulations of CO₂ storage in saline aquifer. In *Proceedings of International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Trondheim, 2006.
- [41] M Gautelier, EH Oelkers, and J Schott. An experimental study of dolomite dissolution rates as a function of pH from -0.5 to 5 and temperature from 25 to 80 °c. *Chemical Geology*, 157(1-2) :13–26, May 1999.
- [42] M Gautelier, J Schott, and EH Oelkers. An experimental study of dolomite dissolution rates at 80 °C as a function of chemical affinity and solution composition. *Chemical Geology*, 242(3-4) :509–517, August 2007.
- [43] JM Gautier, EH Oelkers, and J Schott. Are quartz dissolution rates proportional to BET surface areas? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(7) :1059–1070, April 2001.
- [44] E Green and A Lüttge. Incongruent dissolution of wollastonite measured with vertical scanning interferometry. *American Mineralogist*, 91(2-3) :430–434, March 2006.
- [45] HC Helgeson. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *American Journal Of Science*, 267(7) :729–&, 1969.
- [46] HC Helgeson, WM Murphy, and P Aagaard. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction-rates among minerals and aqueous-solutions .2. Rate constants, effective surface-area, and the hydrolysis of feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(12) :2405–2432, 1984.

- [47] R Hellmann. The albite-water system .2. the time-evolution of the stoichiometry of dissolution as a function of pH at 100 °C, 200 °C, and 300 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(9) :1669–1697, May 1995.
- [48] R Hellmann. The albite-water system .4. diffusion modeling of leached and hydrogen-enriched layers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(8) :1595–1611, April 1997.
- [49] R Hellmann, J-C Dran, and G Della Mea. The albite-water system : Part III. characterization of leached and hydrogen-enriched layers formed at 300 °C using MeV ion beam techniques. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(8) :1575–1594, April 1997.
- [50] JS Herman and WB White. Dissolution kinetics of dolomite - Effects of lithology and fluid-flow velocity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(10) :2017–2026, 1985.
- [51] AR Hoch, CM Linklater, DJ Noy, and WR Rodwell. Modelling the interaction of hyperalkaline fluids with simplified rock mineral assemblages. *Applied Geochemistry*, 19(9) :1431–1451, September 2004.
- [52] J-L Houzelot. Réacteurs chimiques polyphasés - couplage réaction/diffusion. *Techniques de l'Ingénieur*, J4012, 2000.
- [53] AA Jeschke and W Dreybrodt. Dissolution rates of minerals and their relation to surface morphology. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(17) :3055–3062, September 2002.
- [54] AA Jeschke and W Dreybrodt. Pitfalls in the determination of empirical dissolution rate equations of minerals from experimental data and a way out : an iterative procedure to find valid rate equations, applied to ca-carbonates and -sulphates. *Chemical Geology*, 192(3-4) :183–194, December 2002.
- [55] JW Johnson, KG Knauss, WE Glassley, LD DeLoach, and AFB Tompson. Reactive transport modeling of plug-flow reactor experiments : quartz and tuff dissolution at 240 degrees c. *Journal of Hydrology*, 209(1-4) :81–111, August 1998.
- [56] JP Kaszuba, DR Janecky, and MG Snow. Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200 degrees c and 200 bars : implications for geologic sequestration of carbon. *Applied Geochemistry*, 18(7) :1065–1080, July 2003.
- [57] JP Kaszuba, DR Janecky, and MG Snow. Experimental evaluation of mixed fluid reactions between supercritical carbon dioxide and NaCl brine : Relevance to the integrity of a geologic carbon repository. *Chemical Geology*, 217(3-4) :277–293, April 2005.
- [58] Persefoni E. Kechagia, Ioannis N. Tsimpanogiannis, Yanis C. Yortsos, and Peter C. Lichtner. On the upscaling of reaction-transport processes in porous media with fast or finite kinetics. *Chemical Engineering Science*, 57(13) :2565–2577, 2002.
- [59] MH Klopffer and B Flaconnèche. Transport properties of gases in polymers : Bibliographic review. *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'Institut Francais Du Pétrole*, 56(3) :223–244, June 2001.
- [60] D Klotz, KP Seiler, H Moser, and F Neumaier. Dispersivity and velocity relationship from laboratory and field experiments. *Journal of Hydrology*, 45(3-4) :169–184, 1980.
- [61] KG Knauss, SN Nguyen, and HC Weed. Diopside dissolution kinetics as a function of pH, CO₂, temperature, and time. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(2) :285–294, 1993.

- [62] NI Krasnova. The kovdor phlogopite deposit, kola peninsula, russia. *Canadian Mineralogist*, 39 :33–44, February 2001.
- [63] AC Lasaga and AE Blum. Surface-chemistry, etch pits and mineral-water reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(10) :2363–2379, October 1986.
- [64] AC Lasaga and A Lüttge. Variation of crystal dissolution rate based on a dissolution stepwave model. *Science*, 291(5512) :2400–2404, March 2001.
- [65] AC Lasaga and A Lüttge. A model for crystal dissolution. *European Journal of Mineralogy*, 15(4) :603–615, August 2003.
- [66] AC Lasaga and A Lüttge. Mineralogical approaches to fundamental crystal dissolution kinetics. *American Mineralogist*, 89(4) :527–540, April 2004.
- [67] Antonio C. Lasaga. *Kinetic Theory in the Earth Sciences*. Princeton University Press, illustrated edition edition, July 1998.
- [68] Octave Levenspiel. *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley and Sons (WIE), 3rd revised edition edition, September 1998.
- [69] Gilbert Newton Lewis, Merle Randall, Kenneth S. Pitzer, and Leo Brewer. *Thermodynamics*. Mcgraw-Hill College, 2 edition, June 1961.
- [70] PC Lichtner. Continuum formulation of multicomponent-multiphase reactive transport. *Reviews In Mineralogy*, 34 :1–81, 1996.
- [71] MH Lietzke and RW Stoughton. Calculation of activity coefficients from osmotic coefficient data. *Journal Of Physical Chemistry*, 66(3) :508–&, 1962.
- [72] A Lüttge. Etch pit coalescence, surface area, and overall mineral dissolution rates. *American Mineralogist*, 90(11-12) :1776–1783, December 2005.
- [73] A Lüttge. Crystal dissolution kinetics and gibbs free energy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 150(2-3) :248–259, February 2006.
- [74] A Lüttge, U Winkler, and AC Lasaga. Interferometric study of the dolomite dissolution : A new conceptual model for mineral dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(6) :1099–1116, March 2003.
- [75] K Lund, HS Fogler, and CC McCune. Acidization .1. Dissolution of dolomite in hydrochloric-acid. *Chemical Engineering Science*, 28(3) :691–&, 1973.
- [76] IN MacInnis and SL Brantley. The role of dislocations and surface-morphology in calcite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(3) :1113–1126, March 1992.
- [77] Christof Meile and Kagan Tuncay. Scale dependence of reaction rates in porous media. *Advances in Water Resources*, 29(1) :62–71, 2006.
- [78] Francois M.M. Morel and Janet G. Hering. *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*. John Wiley & Sons Inc, 2nd revised edition edition, March 1993.
- [79] JW Morse and RS Arvidson. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. *Earth-Science Reviews*, 58(1-2) :51–84, July 2002.
- [80] WM Murphy, EH Oelkers, and PC Lichtner. Surface-reaction versus diffusion control of mineral dissolution and growth-rates in geochemical processes. *Chemical Geology*, 78(3-4) :357–380, December 1989.

- [81] AE Nielsen. Electrolyte crystal-growth mechanisms. *Journal of Crystal Growth*, 67(2) :289–310, 1984.
- [82] C Noiriél, L Luquot, B Madé, L Rimbault, P Gouze, and J van der Lee. Changes in reactive surface area during limestone dissolution : An experimental and modelling study. *Chemical Geology*, 265(1-2) :160–170, 2009.
- [83] Catherine Noiriél. *Contribution à la détermination expérimentale et à la modélisation des différents processus contrôlant l'évolution géochimique, structurale et hydrodynamique des roches fissurées carbonatées*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2005.
- [84] Elise Nourtier-Mazauric. *Modélisation géochimique et numérique des interactions entre des solutions solides et une solution aqueuse*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2003.
- [85] EH Oelkers. General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(21) :3703–3719, November 2001.
- [86] EH Oelkers, SV Golubev, C Chairat, OS Pokrovsky, and J Schott. The surface chemistry of multi-oxide silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16) :4617–4634, August 2009.
- [87] EH Oelkers and HC Helgeson. Calculation of the thermodynamic and transport-properties of aqueous species at high-pressures and temperatures - aqueous tracer diffusion-coefficients of ions to 1000 °C and 5-kb. *Geochimica ET Cosmochimica Acta*, 52(1) :63–85, 1988.
- [88] EH Oelkers and J Schott. An experimental study of enstatite dissolution rates as a function of pH, temperature, and aqueous mg and si concentration, and the mechanism of pyroxene/pyroxenoid dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(8) :1219–1231, April 2001.
- [89] JL Palandri and YK Kharaka. A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. *U.S. Geological Survey - Open File Report*, 2004-1068, 2004.
- [90] JC Petit, G Dellamea, JC Dran, J Schott, and RA Berner. Mechanism of diopside dissolution from hydrogen depth profiling. *Nature*, 325(6106) :705–707, February 1987.
- [91] KS Pitzer. A thermodynamic model for aqueous-solutions of liquid-like density. *Reviews In Mineralogy*, 17 :97–142, 1987.
- [92] LN Plummer and TML Wigley. Dissolution of calcite in CO₂-saturated solutions at 25°C and 1 atmosphere total pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(2) :191–202, 1976.
- [93] OS Pokrovsky, J Schott, and F Thomas. Dolomite surface speciation and reactivity in aquatic systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19-20) :3133–3143, October 1999.
- [94] J Posey-Dowty, D Crerar, R Hellmann, and CD Chang. Kinetics of mineral water reactions - theory, design and application of circulating hydrothermal equipment. *American Mineralogist*, 71(1-2) :85–94, February 1986.
- [95] F Renard, A Park, P Ortoleva, and JP Gratier. An integrated model for transitional pressure solution in sandstones. *Tectonophysics*, 312(2-4) :97–115, November 1999.

- [96] F Rouquerol, L Luciani, P LLewellyn, R Denoyel, and J Rouquerol. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'Ingénieur*, P1050, 2003.
- [97] PG Saffman. Dispersion due to molecular diffusion and macroscopic mixing in flow through a network of capillaries. *Journal of Fluid Mechanics*, 7(2) :194–208, 1960.
- [98] M Sahimi, GR Gavalas, and TT Tsotsis. Statistical and continuum models of fluid solid reactions in porous-media. *Chemical Engineering Science*, 45(6) :1443–1502, 1990.
- [99] A.E. Scheidegger. *Physics of Flow Through Porous Media*. University of Toronto Press, 3rd revised edition edition, 1974.
- [100] J Schott, RA Berner, and EL Sjöberg. Mechanism of pyroxene and amphibole weathering .1. experimental studies of iron-free minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(11) :2123–2135, 1981.
- [101] J Schott, S Brantley, D Crerar, C Guy, M Borcsik, and C Willaime. Dissolution kinetics of strained calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(2) :373–382, February 1989.
- [102] RC Schwartz, KJ McInnes, ASR Juo, LP Wilding, and DL Reddell. Boundary effects on solute transport in finite soil columns. *Water Resources Research*, 35(3) :671–681, March 1999.
- [103] EL Sjöberg and DT Rickard. Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 °C and 62 °C at ph 2.7 to 8.4 in aqueous-solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(3) :485–493, 1984.
- [104] CI Steefel, DJ DePaolo, and PC Lichtner. Reactive transport modeling : An essential tool and a new research approach for the earth sciences. *Earth and Planetary Science Letters*, 240(3-4) :539–558, December 2005.
- [105] CI Steefel and KTB MacQuarrie. Approaches to modeling of reactive transport in porous media. *Reviews In Mineralogy*, 34 :83–129, 1996.
- [106] B Strömberg and S Banwart. Weathering kinetics of waste rock from the aitik copper mine, sweden : scale dependent rate factors and pH controls in large column experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 39(1-2) :59–89, July 1999.
- [107] B Strömberg and SA Banwart. Experimental study of acidity-consuming processes in mining waste rock : some influences of mineralogy and particle size. *Applied Geochemistry*, 14(1) :1–16, 1999.
- [108] Werner Stumm and James J. Morgan. *Aquatic Chemistry : Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. John Wiley & Sons Inc, 3rd revised edition edition, December 1995.
- [109] Ne-Zheng Sun. *Mathematical Modelling of Groundwater Pollution*. Geological Publishing House, 1996.
- [110] U Svensson and W Dreybrodt. Dissolution kinetics of natural calcite minerals in CO₂-water systems approaching calcite equilibrium. *Chemical Geology*, 100(1-2) :129–145, October 1992.
- [111] HH Teng. Controls by saturation state on etch pit formation during calcite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(2) :253–262, 2004.
- [112] P Van Cappellen, L Charlet, W Stumm, and P Wersin. A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(15) :3505–3518, August 1993.

- [113] MA Velbel. Formation of protective surface-layers during silicate-mineral weathering under well-leached, oxidizing conditions. *American Mineralogist*, 78(3-4) :405–414, April 1993.
- [114] J Villiermaux. Réacteurs chimiques - principes. *Techniques de l'Ingénieur*, J4010, 1994.
- [115] LM Walter and JW Morse. Reactive surface-area of skeletal carbonates during dissolution - Effect of grain-size. *Journal of Sedimentary Petrology*, 54(4) :1081–1090, 1984.
- [116] Erich J. Weissbart and J. Donald Rimstidt. Wollastonite : Incongruent dissolution and leached layer formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(23) :4007–4016, December 2000.
- [117] AF White and SL Brantley. The effect of time on the weathering of silicate minerals : why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chemical Geology*, 202(3-4) :479–506, December 2003.
- [118] AF White and ML Peterson. Role of reactive-surface-area characterization in geochemical kinetic-models. *ACS Symposium Series*, 416 :461–475, 1990.
- [119] HL Zhang, PR Bloom, and EA Nater. Change in surface-area and dissolution rates during hornblende dissolution at pH 4.0. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(8) :1681–1689, April 1993.

Bibliographie relative au prologue

- [120] AIE. www.iea.org/.
- [121] BRGM. www.brgm.fr/.
- [122] Annette Ciattoni, Yvette Veyret, and Collectif. *Géographie et géopolitique des énergies*. Hatier, September 2007.
- [123] Deconinck. *Paléoclimats : L'enregistrement des variations climatiques*. Vuibert, September 2006.
- [124] J-B Fourier. Remarques générales sur les températures du globe terrestre et des espaces planétaires. *Annales de Chimie et de Physique*, 1827.
- [125] GIEC. www.ipcc.ch/.
- [126] IFP. www.ifp.fr/.
- [127] Guy Jacques and Hervé Le Treut. *Le changement climatique*. Presses de l'UNESCO, September 2004.
- [128] Alexandre Rojey. *Energie et Climat - Réussir la transition énergétique*. Editions TECHNIP, March 2008.
- [129] Nathalie Thybaud. *Capter et stocker le CO2 dans le sous-sol*. BRGM, November 2007.

N° d'ordre : 547 ST

Guillaume BATTIAIA

EXPÉRIMENTATION VERSUS SIMULATION DU TRANSPORT RÉACTIF EN
MILIEU POREUX, CAPTURE DES PROFILS DE CONCENTRATION ET
ÉVOLUTION TEXTURALE DES SOLIDES.

Spécialité : Sciences de la Terre

Mots-clés : transport réactif / simulation / CO₂ / expérimentation / cinétique / carbonate / diopside.

Résumé :

Nous présentons un nouveau réacteur de type plug-flow dédié à valider expérimentalement les simulations de transport réactif. Il reproduit un milieu poreux 1D de grande longueur (6 m) dans lequel un excipient (quartz) et un solide réactif sont percolés par un fluide aqueux dont l'échantillonnage en différents points permet la capture de profils de concentration.

La percolation de solutions saturées en CO₂ (5-8 bar) à 40-50 °C sur des carbonates (calcite, dolomite) génère un front de dissolution mobile et reproductible. Les écarts entre simulation et expérience concernent la raideur des fronts et la concentration de sortie. Une projection des données expérimentales pour la dolomite montre la stationnarité de la forme du front dans un repère mobile. Cette forme permet d'accéder à l'évolution de la surface réactive en fonction de la proportion de solide dissous, et l'accroissement marqué de celle-ci loin de l'équilibre est relié aux textures ruiniformes observées au MEB.

La dissolution du diopside par HNO₃ ($pH = 2$) à 60 °C permet de vérifier la linéarité des profils de concentration prédits par le modèle à l'état stationnaire, loin de l'équilibre. Lors des phases transitoires de dissolution non stœchiométrique, le bilan élémentaire montre l'apparition d'une couche de surface riche en Si. Les observations MEB suggèrent une répartition anisotrope de cette couche à la surface des grains.

N° d'ordre : 547 ST

Guillaume BATTIA

EXPERIMENTATION VERSUS SIMULATION OF REACTIVE TRANSPORT IN
POROUS MEDIA, FROM THE CAPTURE OF CONCENTRATION PROFILES TO
TEXTURAL EVOLUTION OF SOLIDS.

Speciality : Earth Sciences

Keywords : reactive transport / simulation / CO₂ / experimental facility / kinetics /
carbonate / diopside.

Abstract :

A new type of plug flow reactor is developed to provide an experimental validation of reactive transport simulations. It reproduces a long (6 m) 1D porous medium composed of unreactive quartz and reactive solids exposed to the percolation of an aqueous phase, where sampling ports allow the concentration profiles in the fluid phase to be captured.

The reaction of CO₂ saturated solutions (5-8 bar) at 40-50 °C with carbonate (calcite, dolomite) gives rise to reproducible dissolution fronts migrating downflow. Some discrepancies between reactive transport simulations and experiments concern the sharpness of the reaction front and the outlet concentrations. A proper projection of experimental data for dolomite evidences the stationary shape of the moving dissolution front. This shape allows the variations in reactive surface area to be documented as a function of solid consumption, and the increasing reactive surface under far from equilibrium conditions is related to the observed skeletal textures.

Diopside dissolution in HNO₃ solutions ($pH = 2$) at 60 °C, allow verifying the predicted linearity of concentration profiles under stationary, far from equilibrium conditions. In the non-stoichiometric, transient stages of dissolution, mass balance calculations point to the formation of a Si-dominated surface layer. Direct SEM observations of reacted grains suggest this layer to be anisotropically distributed on the diopside surface.