



HAL
open science

La déformation mécano-chimique dans la croûte supérieure terrestre . Exemples de processus couplés et de systèmes auto-organisés

Francois Renard

► **To cite this version:**

Francois Renard. La déformation mécano-chimique dans la croûte supérieure terrestre . Exemples de processus couplés et de systèmes auto-organisés. Tectonique. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1997. Français. NNT: . tel-00498542

HAL Id: tel-00498542

<https://theses.hal.science/tel-00498542>

Submitted on 7 Jul 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.



OBSERVATOIRE DE GRENOBLE
et
LABORATOIRE DE GEOPHYSIQUE INTERNE ET TECTONOPHYSIQUE

THESE

présentée par

François RENARD

pour obtenir le titre de DOCTEUR de
L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE 1
(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

Spécialité: Géophysique - Géochimie - Géomécanique

La déformation mécano-chimique dans la croûte supérieure terrestre

Exemples de processus couplés et de systèmes auto-organisés

Date de soutenance: 13 Novembre 1997

Composition du jury:

Michel Campillo	Président	Professeur, Université Joseph Fourier, Grenoble
Yves Guéguen	Rapporteur	Professeur, Ecole Normale Supérieure, Paris
Peter Ortoleva	Rapporteur	Professeur, Indiana University, Etats Unis
Jean Pierre Gratier	Directeur de thèse	Physicien, Observatoire, Grenoble
Jean Luc Potdevin	Directeur de thèse	Maître de Conférences, Université de Lille 1
Etienne Brosse	Examineur	Ingénieur, Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison

01 SEP. 2003

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
MAISON DES GEOSCIENCES
DOCUMENTATION
B.P. 53
F. 38041 GRENOBLE CEDEX
Tel. 04 76 63 54 27 ~ Fax 04 76 51 40 58
Mail : ptalour@ujf-grenoble.fr

OBSERVATOIRE DE GRENOBLE
et
LABORATOIRE DE GEOPHYSIQUE INTERNE ET TECTONOPHYSIQUE

THESE

présentée par

François RENARD

pour obtenir le titre de DOCTEUR de
L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I
(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

Spécialité: **Géophysique - Géochimie - Géomécanique**

La déformation mécano-chimique dans la croûte supérieure terrestre

Exemples de processus couplés et de systèmes auto-organisés

Date de soutenance: 13 Novembre 1997

Composition du jury:

Michel Campillo	Président	Professeur, Université Joseph Fourier, Grenoble
Yves Guéguen	Rapporteur	Professeur, Ecole Normale Supérieure, Paris
Peter Ortoleva	Rapporteur	Professeur, Indiana University, Bloomington, Etats Unis
Jean Pierre Gratier	Directeur de thèse	Physicien, Observatoire, Grenoble
Jean Luc Potdevin	Directeur de thèse	Maître de Conférences, Université de Lille I
Etienne Brosse	Examineur	Ingénieur, Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison

Avant-propos

Voici le moment tant attendu où un travail de plusieurs années se termine et se concrétise par un mémoire, lequel, afin de satisfaire à la tradition, se doit de débiter par un panégyrique des diverses personnes à l'origine et à la conclusion de ce dur (?) labeur.

Commençons par les personnes qui ont jugé ce travail. Etienne Brosse et Jean-Luc Potdevin m'ont aidé à définir le sujet de la thèse et ont initié un néophyte aux arcanes de la compaction. Etienne, grâce à ses conseils pleins de bon sens, a évité l'écueil d'un travail trop "mathématique". Jean-Luc m'a montré la rigueur nécessaire pour développer des modèles physiques simples et originaux.

Les deux personnes avec qui j'ai travaillé durant ces trois ans, Jean-Pierre Gratier et Peter Ortoleva, m'ont fait découvrir deux manières complémentaires d'aborder la recherche en Sciences de la Terre. Les ardeurs théoriques de Peter, ainsi qu'un jonglage continu avec des lois exponentielles ou des équations aux dérivées partielles, sont à l'origine d'idées nouvelles sur les mécanismes de déformation dans la croûte terrestre. Afin d'en vérifier les fondements théoriques, Jean-Pierre a toujours une idée pour construire une expérience simple et efficace. La contrainte principale dans l'expérimentation des processus géologiques est le facteur temps. Comment expérimenter des processus qui durent des millions d'années en quelques semaines ou quelques mois? Bergson disait "Quand je veux me faire un verre d'eau sucrée, j'ai beau faire, je dois attendre que le sucre fonde"; Jean-Pierre a fait sienne cette pensée et pourrait ajouter "Pour la compaction du sel, c'est pareil !".

Michel Campillo a bien voulu participer à mon jury et découvrir une partie de la géologie avec laquelle il n'était peut être pas familier, je lui en sais gré. Enfin, Yves Gueguen a accepté de juger ce travail et ses questions et remarques constructives ont permis d'améliorer le contenu de ce manuscrit.

Continuons par les personnes qui font qu'un lieu de travail peut rester humain et agréable. A Bloomington, les étudiants et les attachés administratifs successifs ont réussi à initier un frenchie aux charmes d'un vrai hamburger américain; ce qui n'était pas gagné d'avance. A Grenoble, les thésards, avec qui j'ai partagé bureaux et repas, font oublier, toujours dans la bonne humeur, les difficultés d'un travail parfois ingrat. Le secrétariat, bien que mes ordres de mission soient encore incomplets, garde son sourire et son efficacité légendaire. Et les chercheurs et personnels techniques, toujours prêts à la discussion, m'ont aidé à résoudre bien des problèmes.

Enfin, à ceux qui ont supporté, corrigé, et sûrement compris ce travail sur la "pression-dissolution" comme ils disent si bien. A ma famille.

Blesle, le jour de la Saint Hubert 1997

Sommaire

Avant-propos	3
Sommaire	5
Introduction	11
Chapitre I - Les mécanismes de déformation avec transfert dans la croûte supérieure terrestre	17
A. INTRODUCTION.....	19
B. OBSERVATIONS DE STRUCTURES NATURELLES DE DISSOLUTION-CRISTALLISATION SOUS CONTRAINTE.....	21
1. <i>Stylolites</i>	21
2. <i>Galets impressionnés</i>	21
3. <i>Indentation de grains et dissolution de fossiles</i>	21
4. <i>Précipitation de matière</i>	22
a) <i>Surcroissances de minéraux</i>	22
b) <i>Cimentation et précipitation</i>	22
c) <i>Colmatage de fractures</i>	22
Planche photographique 1	23
Planche photographique 2	25
Planche photographique 3	27
Planche photographique 4	29
5. <i>Implications pour le mécanisme de dissolution-cristallisation sous contrainte</i>	31
C. ANALYSE THEORIQUE: ENERGIE ET POTENTIEL CHIMIQUE D'UN SOLIDE.....	31
1. <i>Energie totale et constante d'équilibre d'un minéral</i>	31
2. <i>Effets de la différence de contrainte normale sur l'énergie d'un solide</i>	33
a) <i>Energie libre</i>	33
b) <i>Expression de la contrainte normale dans une roche monominérale</i>	33
3. <i>Energie élastique</i>	34

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
 MAISON DES GEOSCIENCES
 DOCUMENTATION
 F. 38041 GRENOBLE CEDEX
 B.P. 53
 Tél. 04 76 63 54 87 - Fax 04 76 51 40 58
 Mail: ptalour@ujf-grenoble.fr

01 SEP. 2003

a) Elasticité autour d'une inclusion circulaire en 2D	35
b) Elasticité autour d'une inclusion elliptique en 2D	36
c) Cas du poinçon plat	36
4. <i>Energie plastique</i>	37
a) Effets de la densité de dislocations sur la solubilité d'un minéral	37
b) Energie d'une dislocation	37
5. <i>Energie de surface</i>	38
D. APPROCHE EXPERIMENTALE	39
1. <i>Déformation par "diffusion solide"</i>	40
a) Fluage Nabarro-Herring	40
b) Fluage Coble	41
2. <i>Dissolution-cristallisation sous contrainte</i>	41
a) Les mécanismes	41
b) Apport des expériences	44
3. <i>Les lois contrainte - taux de déformation</i>	48
4. <i>Les champs des différents mécanismes</i>	49
E. LES BUTS DE CETTE ETUDE	50
1. <i>La déformation mécano-chimique à différentes échelles</i>	50
2. <i>Les questions essentielles sur la déformation mécano-chimique</i>	51

Chapitre II - Propriétés physiques du film fluide piégé à l'intérieur du contact entre deux grains

A. LE FILM FLUIDE: THEORIE ELECTRO-OSMOTIQUE	55
1. <i>Nature du film fluide</i>	55
a) L'hypothèse d'un film solide	55
b) L'hypothèse d'un film liquide	56
2. <i>Densité de charges électriques à la surface d'un cristal</i>	56
3. <i>Modélisation du film fluide: Première approche</i>	58
4. <i>Modèle complet intégrant la notion de double couche électrique de Debye-Hückel et la pression osmotique: Modèle DH/O</i>	61

a) Le modèle physique du film fluide.....	61
b) Calcul de la contrainte normale.....	66
5. <i>Résultats et discussion</i>	67
a) Equation de Poisson	67
b) Relation entre la contrainte normale effective et l'épaisseur du film fluide.....	68
c) Les mesures expérimentales de films fluides.....	69
d) Les limites du modèle DH/O.....	69
6. <i>Conclusions sur le modèle DH/O</i>	72
B. LE COEFFICIENT DE DIFFUSION A L'INTERIEUR DU FILM FLUIDE	73
1. <i>Variation avec la température</i>	74
a) Diffusion dans l'eau libre	74
b) Loi de Stokes-Einstein	74
c) Estimation du coefficient de diffusion à l'intérieur du film fluide piégé.....	74
2. <i>Variation avec la contrainte</i>	75
3. <i>Applications</i>	76
C. CONCLUSIONS.....	76
Chapitre III - Géométrie de la surface de contact entre deux grains....	79
A. STYLOLITES EXPERIMENTAUX.....	81
1. <i>Réalisation expérimentale de stylolites</i>	81
2. <i>Géométrie de la surface de dissolution</i>	82
Planche photographique 5	83
Planche photographique 6	85
3. <i>Modèle de surface et implications sur le mécanisme de déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte</i>	88
4. <i>Conclusions</i>	89
B. SURFACES DE DISSOLUTION DE GRAINS DE QUARTZ NATURELS	90
C. CONCLUSION.....	91

Chapitre IV - Dissolution-cristallisation sous contrainte dans un système clos à l'échelle des grains	93
A. INTRODUCTION.....	95
B. LA DEFORMATION DES GRAINS PAR DISSOLUTION-CRISTALLISATION SOUS CONTRAINTE..	97
1. <i>Loi de déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte</i>	97
a) L'étape de diffusion	97
b) Les étapes de dissolution et de précipitation	98
2. <i>L'étape limitante de la déformation</i>	99
a) Effet diffusif - Effet cinétique au contact entre les grains.....	99
b) L'effet de la cinétique de précipitation dans le pore	101
3. <i>Conclusions</i>	102
C. APPLICATION A L'INDENTATION D'UN GRAIN DE QUARTZ PAR UN MICA.....	105
1. <i>Interactions quartz-mica lors de la diagenèse</i>	105
2. <i>Calcul d'une vitesse de poinçonnement</i>	106
3. <i>Effets de la contrainte normale sur la vitesse de poinçonnement</i>	108
4. <i>Le processus limitant le poinçonnement</i>	110
5. <i>Transition entre compaction mécanique et compaction chimique</i>	112
6. <i>Conclusions</i>	113
D. APPLICATION AUX GALETS IMPRESSIONNES	115
E. MODELE DE DEFORMATION PAR DISSOLUTION-CRISTALLISATION SOUS CONTRAINTE A L'ECHELLE DES GRAINS: APPLICATION AU CAS D'UN GRES.....	116
1. <i>Modèle géométrique de grains</i>	116
2. <i>Modèle théorique</i>	118
a) Les transferts de matière le long de la surface des grains	118
b) Expression de la contrainte normale sur les différents sites.....	124
c) Tenseurs des contraintes sur les différents sites	124
d) Energie totale des différents sites sur le solide	125
e) Propriétés du film fluide.....	126
f) Constante d'équilibre du quartz	126
g) Cinétique de dissolution-précipitation du quartz.....	127

h) Géométrie initiale des grains et des contacts	127
3. <i>Analyse des résultats</i>	128
a) Géométrie des grains et de la surface de contact	128
b) La transition entre les mécanismes "film fluide piégé" et "réaction avec fluide libre"	129
4. <i>Discussion</i>	131
a) Inhibition de la déformation par un dépôt d'argiles	131
b) Cas d'un système ouvert	132
c) Modèle unifié de dissolution-cristallisation sous contrainte	132
F. CONCLUSIONS	132
Chapitre V - Les comportements des systèmes ouverts	135
A. LITAGE DIAGENETIQUE	137
1. <i>Exemples naturels de différenciation chimique</i>	137
a) Alternances marno-calcaires	137
b) Stylolitisation des grès	137
2. <i>Couplage dissolution-cristallisation sous contrainte/transport.</i> <i>Etude préliminaire</i>	139
B. COUPLAGE REACTION-TRANSPORT ET INSTABILITES DE DISSOLUTION	141
1. <i>Introduction</i>	141
2. <i>Concepts théoriques introductifs</i>	142
3. <i>Développements théoriques</i>	144
4. <i>Mise en évidence expérimentale de la dissolution en "doigt de gant"</i>	145
a) Réalisation d'un réseau de circulation	145
b) Observations et interprétation	148
Planche photographique 7	151
5. <i>Modélisation numérique de l'instabilité de dissolution</i>	154
a) Modélisation de l'expérience	154
b) Effet de l'hétérogénéité initiale	155
6. <i>Conclusions</i>	156

Conclusions générales	161
Références	167
Annexe A - Calcul des coefficients d'activité dans une solution ionique: Modèle d'interactions d'ions de Pitzer	177
A. RAPPELS THERMODYNAMIQUES.....	179
B. MODELE D'INTERACTIONS D'IONS	181
1. Principes	181
2. Coefficients d'activité des électrolytes et coefficient osmotique	181
3. Propriétés diélectriques de l'eau	187
C. EXEMPLE: CALCUL DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE DANS UNE SOLUTION DE NaCl.....	187
D. CONCLUSION	191
E. REFERENCES ET BIBLIOGRAPHIE	191
Annexe B - Thermodynamique et cinétique du quartz	193
A. LA CONSTANTE D'EQUILIBRE.....	195
1. Définition.....	195
2. Relation entre la constante d'équilibre et la solubilité	197
3. Effet de la température sur la constante d'équilibre	197
4. Effets de la pression sur la constante d'équilibre	198
5. Applications au quartz	199
B. CINETIQUE DE DISSOLUTION ET PRECIPITATION DU QUARTZ	201
1. Introduction.....	201
2. Interactions entre l'eau et la surface de quartz	203
3. Comparaison de différents modèles cinétiques	204
C. CONCLUSION.....	205
D. REFERENCES ET BIBLIOGRAPHIE.....	206

Introduction

Depuis l'avènement de la Tectonique Globale dans les années soixante, les Sciences de la Terre ont beaucoup progressé dans la **quantification des processus géologiques**. **L'intensité ainsi que la durée des phénomènes** sont mieux connues grâce au développement **de moyens analytiques**: ceux de la géochimie (datations directes grâce aux isotopes radiogéniques, datations indirectes grâce à la microthermométrie des inclusions fluides ou à la composition de certains isotopes stables—pour ne citer que quelques exemples); ceux du paléomagnétisme; ceux de la géophysique (interférométrie radar, positionnement par satellite); etc. **L'expérimentation en laboratoire** permet aussi de calibrer les lois observées. Enfin, la connaissance de la physique des phénomènes, souvent complexes et couplés, bénéficie du développement constant **des méthodes numériques de simulation** et de la capacité des calculateurs.

Les phénomènes naturels sont complexes non pas nécessairement parce que les lois physiques et chimiques le sont mais aussi parce que, du **couplage** entre plusieurs mécanismes simples, peut naître **la complexité**. Cette constatation est à la base de la **Théorie du Chaos** développée d'un point de vue mathématique par la théorie des dimensions fractales de Benoît Mandelbrot (1982), et son pendant physique initié par les travaux sur la Thermodynamique des Processus Irréversibles du prix Nobel Ilya Prigogine (1980) et de l'école de Bruxelles.

La notion de **système auto-organisé** s'inscrit dans cette nouvelle approche. Un système "s'auto-organise" lorsque l'ordre qui apparaît à l'intérieur ne résulte pas d'une intervention externe mais des propriétés physiques et chimiques intrinsèques au système lui-même. Le système, situé hors de l'équilibre, dissipe alors son énergie en créant un ordre interne. Un exemple classique d'auto-organisation est celui des cellules de convection de Bénard. Une couche horizontale de fluide est soumise à un gradient vertical de température dans un champ gravitationnel. Le fluide, plus chaud à la base de la couche, y est aussi moins dense. Si le gradient de densité qui s'établit dans le fluide est suffisant pour vaincre les forces de viscosité, un réseau de cellules de convection s'organise: le fluide chaud et léger situé à la base de la couche remonte, tandis que le fluide froid et dense à la surface de la couche descend.

Le principe d'auto-organisation ne s'oppose pas au second principe de la thermodynamique qui stipule que tout changement dans l'univers s'effectue avec une

augmentation du désordre. Il implique que le changement du système et de son encaissant évolue vers un état plus désordonné, le système pouvant, lui, devenir plus ordonné.

Dans la croûte supérieure, les mécanismes de déformation sont multiples: processus physiques (glissement des grains les uns sur les autres, déformation élastique et plastique, fracturation), physico-chimiques (dissolution-cristallisation sous contrainte) ou chimiques (dissolution de certains minéraux, néoformation d'autres minéraux, cimentation avec apport de matière). Dans un bassin sédimentaire, tous ces mécanismes peuvent entraîner des **variations de porosité et de perméabilité du sédiment avec l'enfouissement**. Nous proposons dans ce mémoire d'étudier les mécanismes de déformation qui résultent d'un **couplage physico-chimique: la dissolution-cristallisation sous contrainte** où le principal couplage concerne le poids des terrains exercé sur les grains et la composition de la solution interstitielle et le **couplage réaction-transport** dans lequel les mécanismes impliqués sont les réactions de dissolution des minéraux et le transport des éléments minéraux dissous dans l'eau interstitielle.

Les éléments constitutifs d'une roche sédimentaire subissent au cours de leur histoire géologique des variations constantes de conditions physiques et chimiques. Ainsi, formée de sédiments meubles près de la surface, une roche sédimentaire acquiert une cohésion lors de son enfouissement. La porosité décroît généralement avec la profondeur à cause de la **compaction** induite par l'augmentation conjointe de la pression et de la température. L'évolution des conditions thermodynamiques se traduit aussi par une modification de la nature chimique du sédiment. Jusqu'à quelques kilomètres de profondeur, les processus de compaction et de transformation chimique des dépôts sédimentaires sont regroupés sous l'appellation de **diagenèse**; nous en détaillerons certains aspects dans le chapitre I.

Sous l'effet d'une contrainte, la matière solide a tendance à se déformer. Les comportements élastiques ou plastiques des matériaux sont relativement bien compris mais ils n'expliquent pas certaines observations. Par exemple et par analogie, un poids déposé sur la surface supérieure d'un glaçon a tendance à s'enfoncer peu à peu par accroissement de la contrainte locale sous le poids, le poids augmentant la capacité de la glace à fondre. De même,

dans une roche, **une augmentation locale de la contrainte accroît la solubilité des minéraux** (Sorby, 1863; Gibbs, 1877). **La dissolution-cristallisation sous contrainte est étudiée ici à différentes échelles locales**: du nanomètre dans le chapitre II (Renard, 1995; Renard et Ortoleva, 1997), au micron dans le chapitre III (Gratier *et al.*, 1997; Renard *et al.*, 1997f), puis au millimètre dans le chapitre IV (Renard *et al.*, 1996; Renard *et al.*, 1997b; Renard *et al.*, 1997c; Renard *et al.*, 1997d; Renard *et al.*, 1997g).

A une échelle mésoscopique à macroscopique, la déformation assistée par la solution interstitielle devient plus complexe si le fluide est mobile et si les solutés se déplacent sur des distances supérieures au millimètre. Dans ce cas il peut y avoir une **différenciation diagénétique** des strates sédimentaires et, par exemple, la formation d'alternances marno-calcaires, ou encore un phénomène de stylolisation.

Un fluide qui circule dans une roche dissout les minéraux avec lesquels il n'est pas en équilibre. Cette dissolution, et les éventuelles précipitations qui l'accompagnent, provoquent des variations de porosité et de perméabilité. La circulation du fluide se concentre alors dans les zones où la perméabilité a tendance à augmenter relativement vite et où la dissolution est la plus intense. Ce phénomène "s'auto-entretient" à cause du fort couplage entre la porosité et la perméabilité. Ainsi de véritables chenaux de dissolution se créent et aboutissent, par exemple, à la formation des karsts dans les roches calcaires. Le **couplage réaction-transport** ainsi mis en œuvre explique, en partie, une localisation de la déformation. Nous l'aborderons dans le chapitre V (Renard *et al.*, 1997e).

Cette étude à différentes échelles est une première étape vers la compréhension des mécanismes régissant la déformation assistée par les fluides dans les roches sédimentaires. L'étape suivante serait le **passage des lois microscopiques étudiées dans ce mémoire à une loi macroscopique** qui permettrait de caractériser d'une manière plus générale le **fluage par dissolution-cristallisation sous contrainte** ainsi que la déformation et la compaction résultantes.

Chapitre I:
Les mécanismes de déformation
avec transfert dans la croûte
supérieure terrestre

A. Introduction

Les sédiments, lors de leur dépôt, sont des boues meubles et gorgées d'eau, celle-ci représentant environ 40% de leur volume. Sous l'effet de leur enfouissement ils évoluent vers des roches sédimentaires compactes et solides, ayant subi des transformations physiques et chimiques. La *diagenèse*, au sens large, regroupe toutes les modifications affectant un sédiment après son dépôt, à l'exception du métamorphisme (Caron *et al.*, 1992). Ce processus est à l'origine des variations de propriétés physiques et chimiques de la roche (Guéguen et Palciauskas, 1992). En particulier, le pourcentage des espaces intergranulaires dans une roche sédimentaire, c'est à dire la **porosité efficace**, diminue généralement avec la profondeur et avec la **compaction** du sédiment (fig. I-1) (Magara, 1980; Brosse *et al.*, 1994). Cette variation de porosité s'explique par l'action de **plusieurs processus** durant l'enfouissement. Tout d'abord, lors de la première étape de la compaction, des réactions chimiques à l'interface eau-sédiment modifient la composition chimique de ce dernier et notamment la fraction organique (Curtis, 1977). Ensuite, très souvent des réactions de dissolution et précipitation notables surviennent car les fluides circulent encore facilement dans la roche très poreuse. Durant cette seconde étape, et sous l'effet du poids croissant des terrains surincombants, les grains se réarrangent et glissent les uns sur les autres afin de minimiser les vides intergranulaires: c'est la compaction mécanique. La troisième étape se caractérise souvent par une cimentation des grains, ce qui diminue la porosité. Et la dernière étape enfin, correspond à l'activation de mécanismes de déformation des grains eux-mêmes dus à l'accroissement de la contrainte normale effective et de la température.

Les deux premières étapes sont superficielles et se produisent durant les premiers mètres de l'enfouissement. Les deux autres étapes nous intéressent ici pour expliquer comment un sédiment, initialement meuble, peut être transformé en une roche solide et compacte. Plusieurs mécanismes physiques et chimiques entraînant des variations de porosité sont activés durant l'enfouissement progressif du sédiment: glissements grain sur grain, déformation élastique et plastique, fracturation, précipitation ou dissolution dans les pores avec formation éventuelle d'une porosité secondaire, dissolution-cristallisation sous contrainte des grains. Parmi tous ces mécanismes, ce dernier est le plus complexe car il fait intervenir un couplage

entre des **processus physiques et chimiques** (Sorby, 1863; Gibbs, 1877, 1961): c'est celui-là que nous étudierons.

Afin d'illustrer le phénomène de dissolution-cristallisation sous contrainte, nous présenterons tout d'abord des observations au microscope optique et au microscope électronique à balayage. Puis, nous introduirons les modèles actuels de dissolution-cristallisation sous contrainte et les expériences réalisées pour calibrer les lois existantes. Enfin, nous essaierons de cerner quelles sont les **variables physiques et chimiques** qui jouent un rôle dans ce mécanisme de déformation.

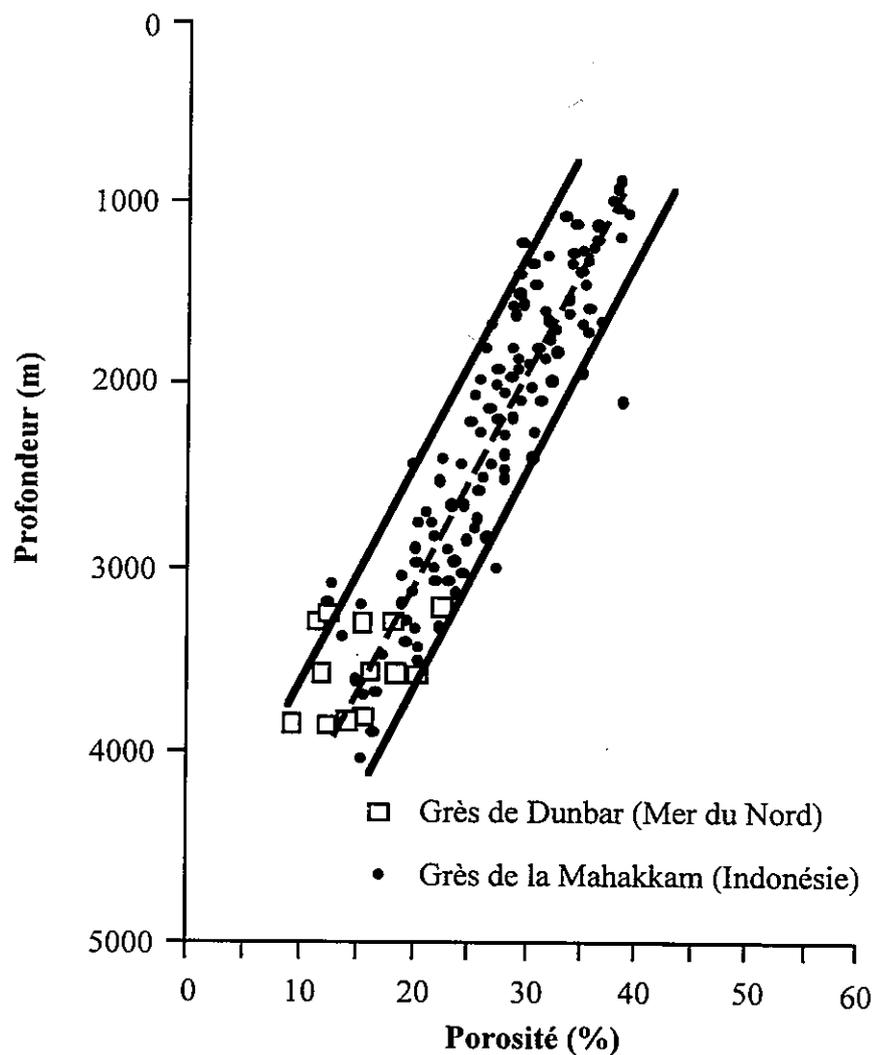


Figure I-1: Relation porosité profondeur dans différents grès. Pour une même profondeur, la variabilité des porosités est importante. Ces points représentent un comportement "idéal"; en fait les variations de porosité avec la profondeur peuvent être beaucoup complexes, en particulier si des zones à forte et à faible porosité alternent (alternances dues essentiellement à des variations de lithologie). D'après Brosse et al., 1994.

B. Observations de structures naturelles de dissolution-cristallisation sous contrainte

1. Stylolites

Dans la nature, les structures les plus spectaculaires de la déformation des roches par dissolution-cristallisation sous contrainte sont les stylolites, **zones de dissolution privilégiée** des minéraux solubles tels le quartz ou la calcite (Planches 1 et 2) et de concentration des minéraux insolubles tels les argiles ou les oxydes (Stockdale, 1922; Dunnington, 1954; Arthaud et Mattauer, 1969; Mattauer, 1971; Carrio-Schaffhauser *et al.*, 1990b). Ces stylolites ont une morphologie indentée caractéristique, dont la taille peut varier sur plusieurs ordres de grandeur (du micron au mètre) selon l'échelle de l'observation (grain, roche ou affleurement).

2. Galets impressionnés

Des galets du Miocène de la région de Grenoble, par exemple, présentent des structures de dissolution-cristallisation sous contrainte. Leur surface montre des cupules de dissolution dont l'aire varie de quelques millimètres à plusieurs centimètres carrés (Planche 1). Ces figures résultent de l'indentation entre les galets; le mécanisme de transfert de matière est la dissolution-cristallisation sous contrainte (Sorby, 1865; Mac Ewen, 1978).

3. Indentation de grains et dissolution de fossiles

Dans certaines roches sédimentaires contenant des tests carbonatés, le mécanisme de dissolution-cristallisation sous contrainte se traduit par des **interpénétrations** de fragments de fossile ou d'autres objets avec dissolution à l'interface du contact (Cloos, 1947; Engelder, 1982). La matière soluble migre des zones où la contrainte est élevée vers les zones "d'ombres de pression" où elle se dépose (Planche 2).

Dans les grès, au-delà d'un certain enfouissement, les grains de quartz sont indentés les uns dans les autres, et parfois même des **micas poinçonnent des grains de quartz** (Planches 2 et 3) (Bjørkum, 1996). Ce processus sera décrit de façon plus détaillée dans le chapitre IV.

4. Précipitation de matière

Dans les exemples précédents, le processus de dissolution-cristallisation sous contrainte provoque un **départ de matière**, qui peut donc précipiter ailleurs. Le terme "ailleurs" implique un **transport sur une certaine distance** qu'il est souvent difficile d'évaluer: transport à l'échelle d'un grain, d'un affleurement ou d'un bassin sédimentaire?

Généralement, la précipitation se produit dans les vides de la porosité entre les grains (Planche 4) ou dans les fractures (Planches 1 et 2).

a) *Surcroissances de minéraux*

Le moyen le plus simple de précipiter les solutés est de faire croître des minéraux déjà présents, et non d'en former de nouveaux. Dans les grès de Fontainebleau (Planche 4), les évidences de dissolution sous contrainte sont minimes. La silice, apportée probablement par un fluide ayant circulé, précipite, dans les pores, sur les grains de quartz détritiques qui présentent alors des faces cristallines bien individualisées (Thiry *et al.*, 1988).

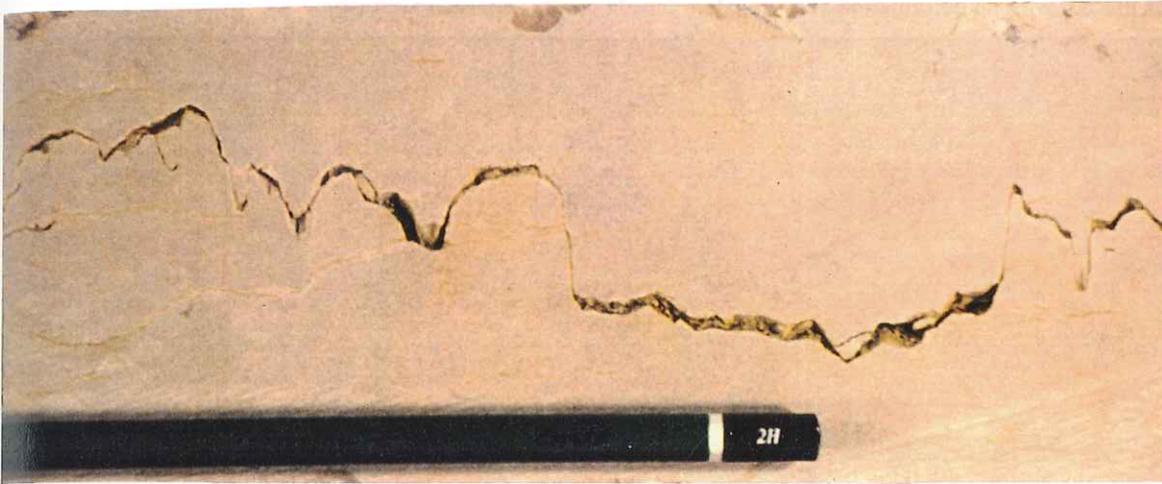
b) *Cimentation et précipitation*

Lorsque les conditions ne permettent pas la croissance de minéraux déjà existant, les vides se remplissent de minéraux néoformés (Planches 2 et 4): argiles et quartz microcristallins dans les grès de Mer du Nord par exemple (Brosse *et al.*, 1994), ou précipitation dans les ombres de pression de pyrites (Ramsay, 1967).

c) *Colmatage de fractures*

Les fentes peuvent être des milieux privilégiés de circulation des fluides et présentent des surfaces de réaction importantes, surtout si l'ouverture se produit en plusieurs incréments (crack-seals) (Ramsay, 1967). Notons que la **force de cristallisation** des minéraux pourrait être suffisante pour ouvrir les fentes; dans ce cas la présence de vides préexistants n'est pas nécessaire (Becker et Day, 1916; Dewers et Ortoleva, 1990b).

Déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte



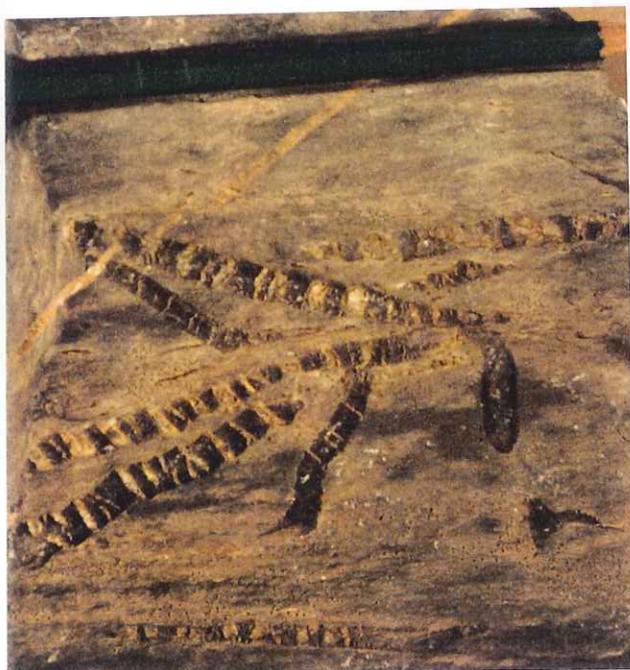
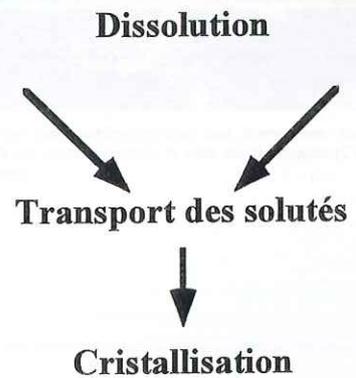
Stylolite. Calcaire de Chartreuse.



Schistosité de crénulation. La dissolution se concentre dans les charnières des microplis. Formation liasique, couverture du Mont Blanc.



Galet impressionné. Formation quaternaire du plateau de Valensole.



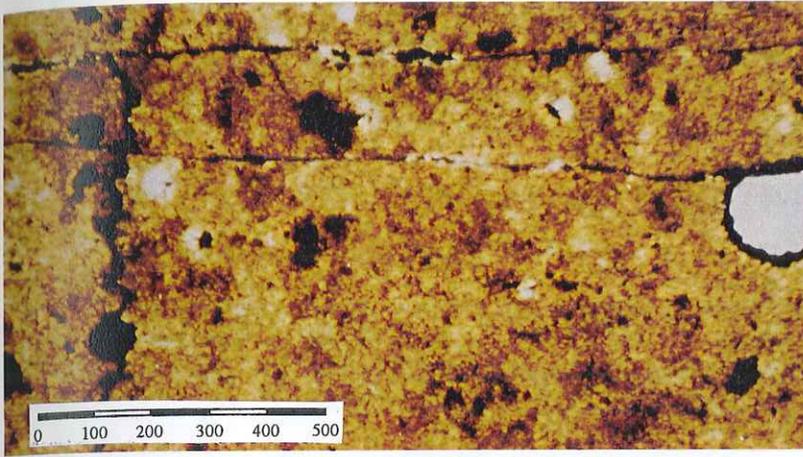
Précipitation dans des fentes ouvertes à l'extrado d'un pli. Calcaires de la côte Basque.

Rostres de Belemnites tronçonnés. La calcite a précipité dans les vides créés. Schistes alpins.

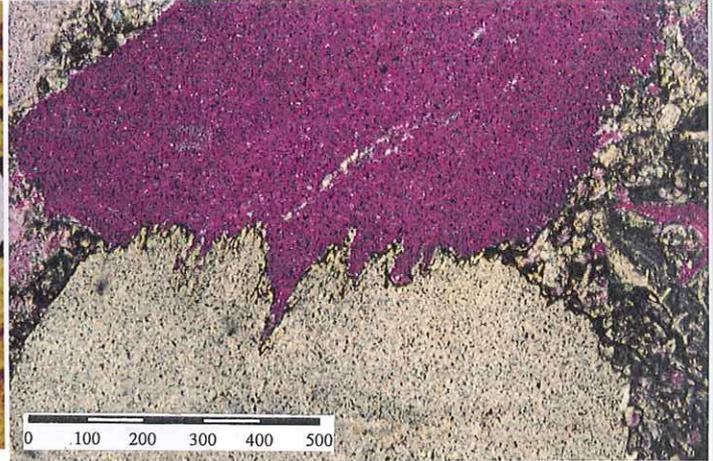


Planche 1: Déformation mécano-chimique à l'échelle de la roche. La dissolution se produit dans les zones où la contrainte est concentrée. La précipitation a lieu dans les vides.

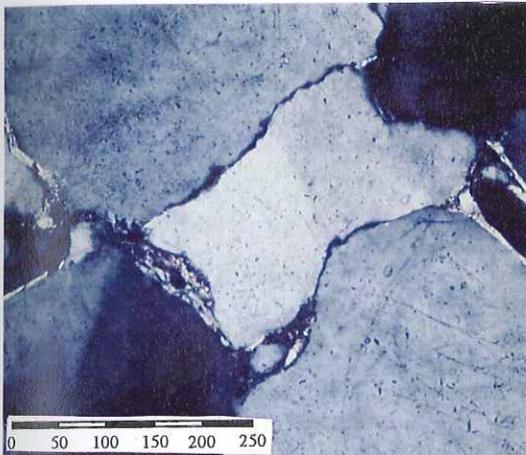
Déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte



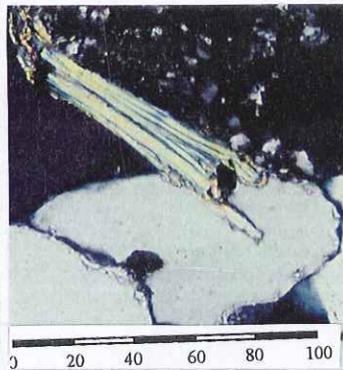
Dissolution sous contrainte d'un fossile de radiolaire, stylolites et fracture en mode I dans un calcaire. Noter ici la présence de pétrole qui remplit les vides (Bassin d'Anadarko, Texas).



Stylolite à l'interface entre deux entroques. L'amplitude des indentations et la forme circulaire initiales des fossiles donnent des indications sur la quantité de matière dissoute (Schistes bitumineux du Carbonifère Inférieur, Mons, Belgique).



Indentation de grains de quartz. La déformation résulte d'une fracturation des grains (noter les plans d'inclusions fluides) et de transport de matière par dissolution sous contrainte (Itacolomite de Bolivie)



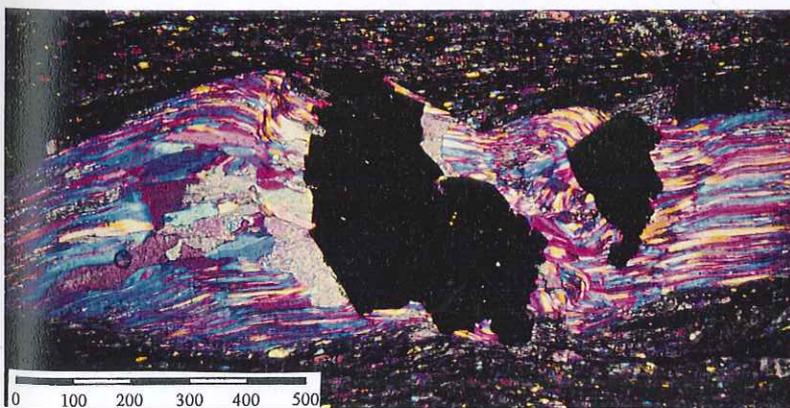
Indentation d'un grain de quartz par un mica (Grès de Mer du Nord).



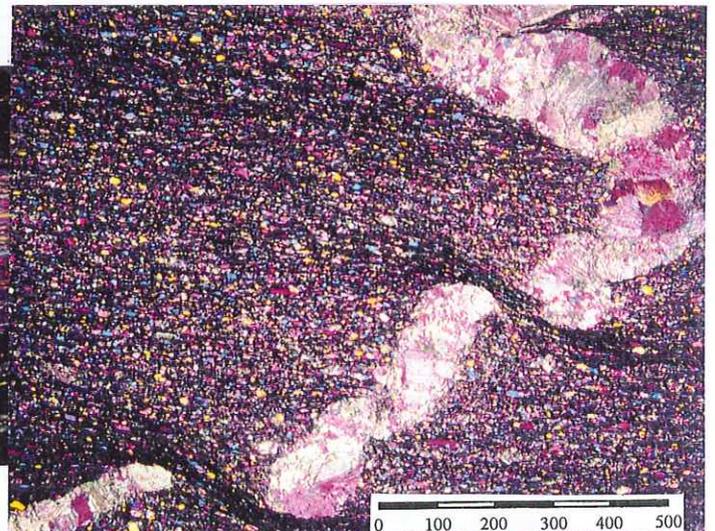
Dissolution sous contrainte d'un test d'orbitoline. La matière insoluble est concentrée dans la zone de dissolution (Calcaire de Chartreuse).

Transport des solutés

Cristallisation



Précipitation de quartz dans une ombre de pression de pyrite. La forme des cristaux donne des indications sur le mouvement de rotation de la pyrite (Schistes de Bourg d'Oisans).



Recristallisation de calcite dans une fente. Après cimentation, la fente a été plissée, puis les zones de cisaillement et de dissolution se sont développées (Schistes liasiques, bordure de Belledonne).

N.B. Les échelles sont en micron.

Planche 2: Déformation mécano-chimique à l'échelle des grains. La déformation résulte d'un processus en trois étapes: dissolution dans les zones de concentration de la contrainte, transport des solutés, puis cristallisation dans les vides. Les zones de dissolution et de précipitation se repèrent facilement. En revanche, la distance sur laquelle le transport s'est effectué est mal établie. Connaître cette distance donnerait des indications sur la taille du système clos du point de vue des transferts. Les échelles sont en microns.

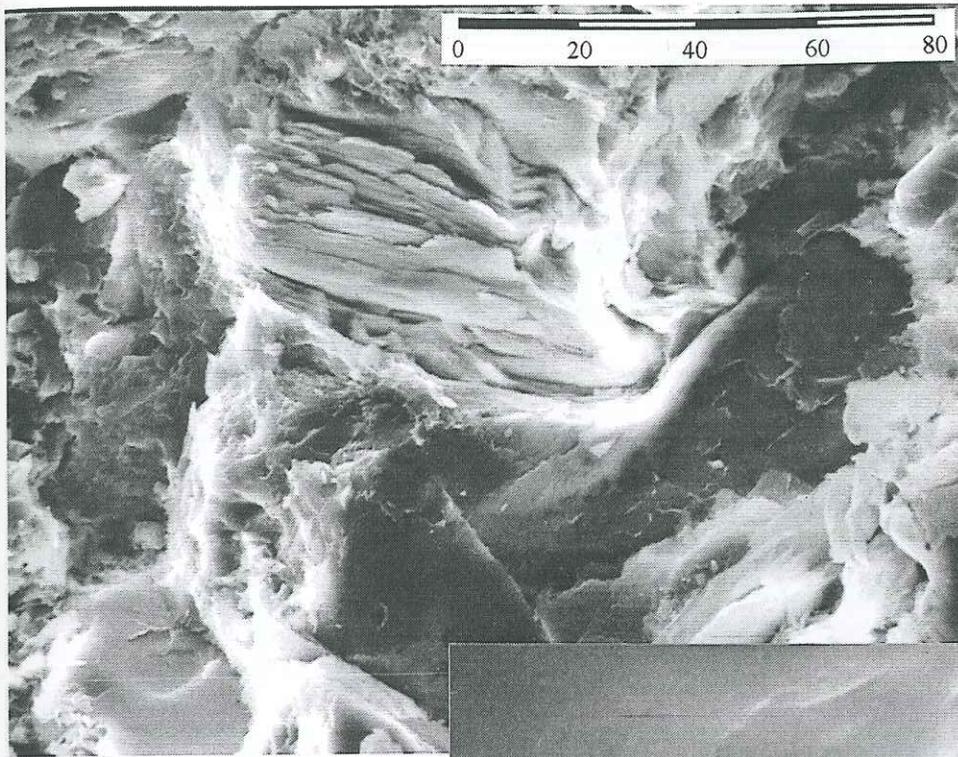


PHOTO 1

Grès de Mer du Nord.
Dissolution sous contrainte
d'un grain de quartz par
un mica.

PHOTO 2

Grès de Mer du Nord.
Indentation d'un grain
de quartz par des argiles.

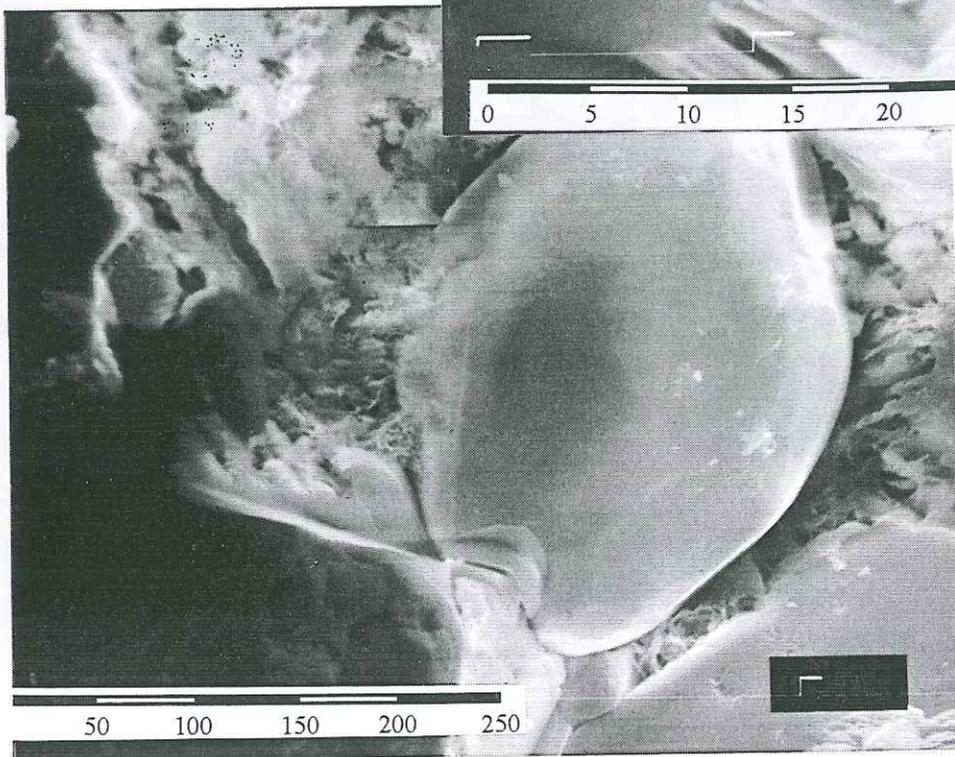


PHOTO 3

Grès de Mer du Nord
Grain de quartz indentant
un autre grain de quartz. Le
grain étant brisé au niveau
du contact, on observe la
transition entre déformation
par dissolution sous contrainte
et déformation cassante.

Planche 3

Planche 3: Dissolution au contact entre deux minéraux (contact quartz-quartz ou quartz-mica). Sur les photographies 1 et 2, un mica indente un quartz; sur la 3 le grain de quartz a commencé à se déformer par dissolution-cristallisation sous contrainte, puis, il y a eu fracturation. On observe ici l'association des deux mécanismes. Les échelles sont en microns.

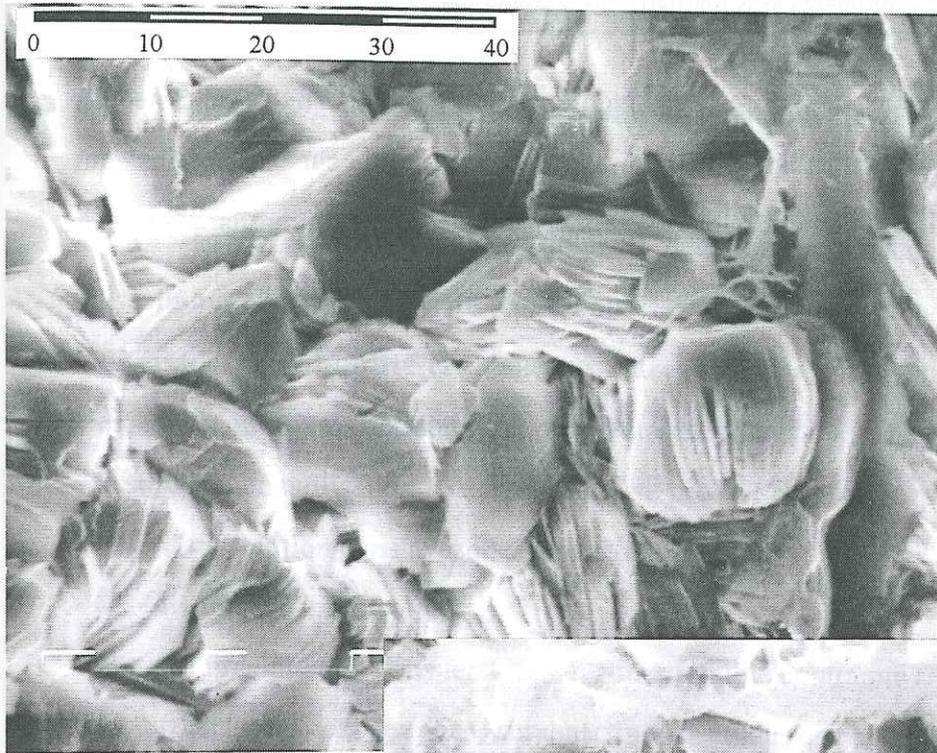


PHOTO 1

Grès de Mer du Nord.
Empilements d'argiles
néoformées dans la
porosité (kaolinite ou dickite).

PHOTO 2

Grès de Mer du Nord.
Excroissances de petits
quartz automorphes dans
la porosité.

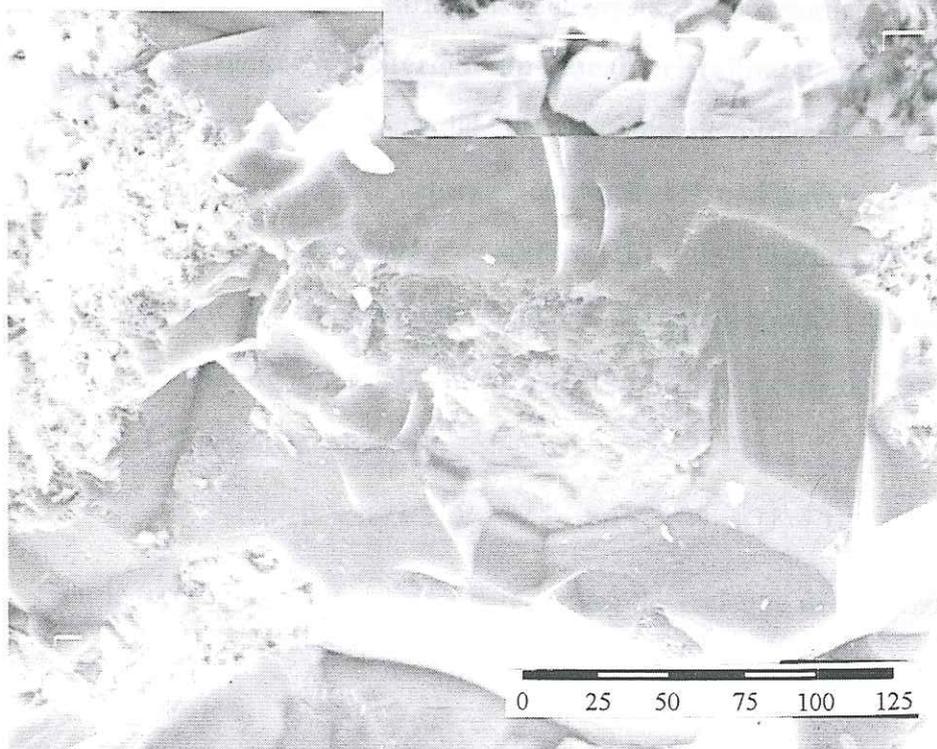
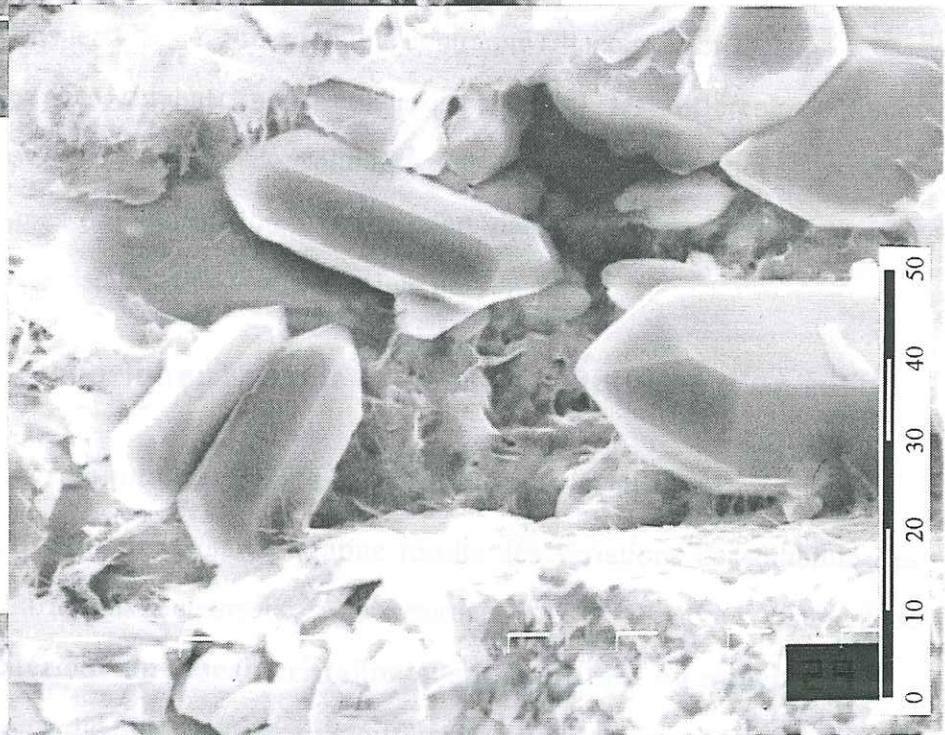


PHOTO 3

Grès de Fontainebleau.
Les grains de quartz ont
développé des excroissances.
La surface de contact entre les
grains (au centre) est rugueuse.

Planche 4

Planche 4: Précipitation dans les pores. 1) Néof ormation d'illite ou de dickite. 2) Précipitation de quartz microcristallin. 3) Précipitation de quartz sur les grains qui développent des faces cristallines bien individualisées. Les échelles sont en microns.

5. Implications pour le mécanisme de dissolution-cristallisation sous contrainte

Toutes ces observations donnent deux types d'indications sur le mécanisme de dissolution-cristallisation sous contrainte. D'une part, le moteur de la déformation est **une différence de solubilité** des minéraux entre les zones où la contrainte normale est élevée et les zones où cette contrainte est relativement plus faible. D'autre part, la déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte se produit en **plusieurs étapes couplées**:

- i) dissolution dans les zones à forte contrainte,
- ii) transport des solutés,
- iii) précipitation dans les vides et zones à faible contrainte (Planches 1 et 2).

Dans les paragraphes suivants nous étudierons d'abord les différentes "forces motrices" responsables des variations de solubilité des minéraux. Puis, nous décrirons rapidement les mécanismes de déformation avec transfert dans la croûte supérieure, et le mécanisme de dissolution-cristallisation sous contrainte plus en détail.

C. Analyse théorique: Energie et potentiel chimique d'un solide

1. Energie totale et constante d'équilibre d'un minéral

La dissolution-cristallisation sous contrainte résulte des variations de solubilité des minéraux, en réponse à différents facteurs liés à la déformation. Ces variations résultent de **l'énergie stockée à l'intérieur du réseau cristallin ou sur la surface du minéral**.

L'énergie libre d'un solide est la somme de différentes contributions: l'énergie due à la contrainte normale P , l'énergie élastique (U_e), l'énergie plastique contenue dans les dislocations (U_d) et l'énergie de surface (U_s). Elle s'exprime comme une somme de plusieurs termes dont nous détaillerons, dans les paragraphes suivants, la signification en terme de déformation. Le potentiel chimique μ d'un solide s'écrit de la manière suivante (Paterson, 1973; Lehner et Bataille, 1985; Shimizu, 1992):

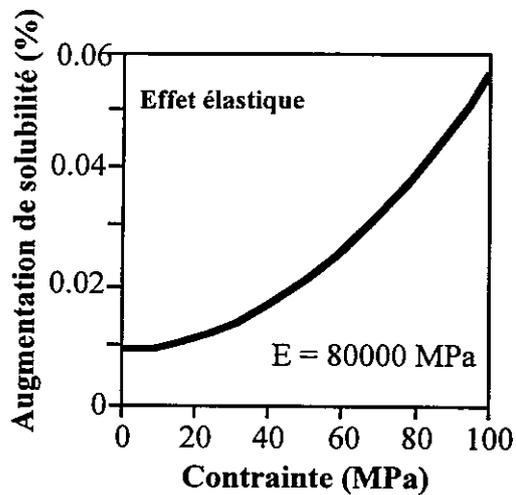
$$\mu = \mu_0 + P(\bar{V}_s - \bar{V}_l) + P\Delta\bar{V}_s + U_e + U_d + U_s \quad (I-1)$$

où le terme μ_0 , potentiel de référence, ne dépend que de la température. \bar{V}_s est le volume molaire du solide, \bar{V}_l celui du liquide et $\Delta\bar{V}_s$ la différence des volumes molaires du solide sous

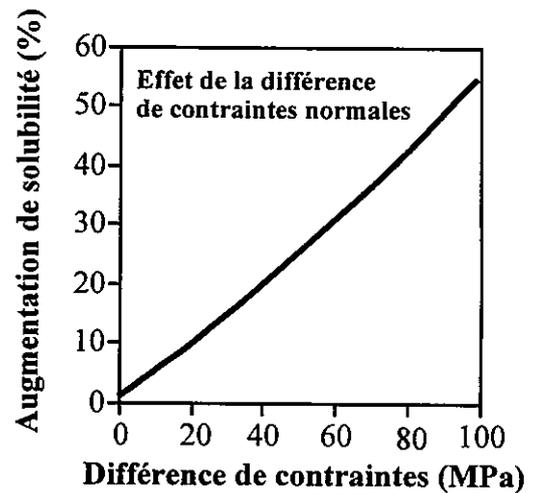
contrainte et sans contrainte. Dans la cas du quartz, la constante d'équilibre dérivée de cette expression est

$$K_{cq} = K_0(T) \cdot \exp\left(\frac{P(\bar{V}_s - \bar{V}_l)}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{P\Delta\bar{V}_s}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{U_e}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{U_d}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{U_s}{RT}\right) \quad (I-2)$$

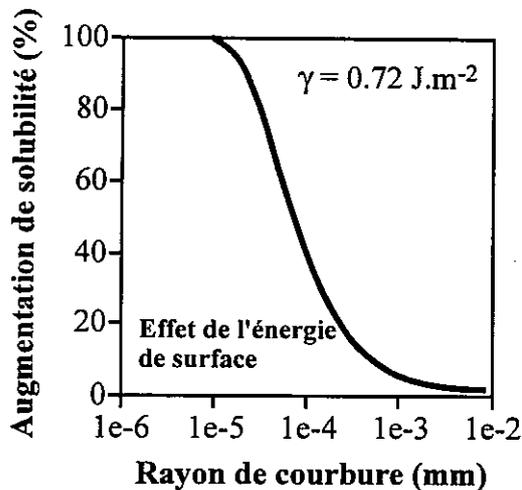
où $K_0(T)$ est la constante d'équilibre du quartz, à 1 bar, et ne dépend que de la température.



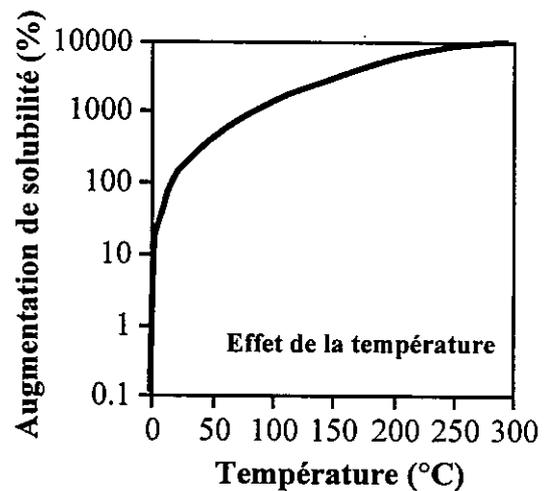
a)



b)



c)



d)

Figure I-2: Comparaison de l'effet des différents paramètres sur la solubilité du quartz d'après l'équation I-2. a) Energie élastique (se rapporte au terme U_e), b) Différence de contrainte normale (différence entre la contrainte normale dans la zone de dissolution et la pression du pore, dans lequel se produit la précipitation), c) Energie de surface (se rapporte au terme U_s), d) Effet de la température qui affecte principalement le terme $K_0(T)$ (Annexe B).

La constante d'équilibre du quartz est donc le produit de plusieurs effets, qui, selon les conditions, sont plus ou moins importants. Dans la plupart des cas géologiques, nous verrons que **l'effet de la contrainte normale est plus important** que tous les autres (fig. I-2).

2. Effet de la différence de contrainte normale sur l'énergie d'un solide

a) *Energie libre*

L'effet de la contrainte normale à une interface solide/fluide sur l'énergie libre s'exprime par une **variation du potentiel chimique** du solide sous une pression P par rapport à un état sous une pression de référence P_0 . Ainsi

$$\mu(T, P) = \mu^0(T, P_0) + \int_{P_0}^P \bar{V}_s(P, T) dP \quad (I-3)$$

où \bar{V}_s est le volume molaire du solide et μ^0 l'état de référence à la température T et une pression $P_0 = 1$ bar (Gibbs, 1877, 1961; Paterson, 1973; Lehner et Bataille, 1985; Shimizu, 1992). Si on néglige les variations de \bar{V}_s avec la contrainte, le résultat devient

$$\mu(T, P) = \mu^0(T, 1) + \bar{V}_s(P - 1) \quad (I-4)$$

Si on tient compte de la compressibilité du solide, le potentiel chimique s'écrit alors

$$\mu(T, P) = \mu^0(T, 1) + \bar{V}_s(P - 1) + (P - 1)\Delta\bar{V}_s \quad (I-5)$$

Le dernier terme de cette équation étant toujours bien plus faible que le second, nous le négligerons par la suite.

b) *Expression de la contrainte normale dans une roche monominérale*

Soit un volume de roche monominérale de porosité ϕ soumis à une pression moyenne de confinement P^m et une pression de pore p . Comment s'exprime la pression moyenne P à l'intérieur d'un grain? La manière la plus simple de la calculer est d'effectuer la **moyenne des pressions** selon les **volumes respectifs** des grains et des pores (Dewers et Ortoleva, 1990). Ainsi

$$P^m = (1 - \phi)P + \phi p \quad (I-6)$$

La pression microscopique P exercée sur un grain s'écrit donc

$$P = \frac{P^m - \phi p}{1 - \phi} \quad (I-7)$$

Cette équation vérifie bien la condition que P tend vers P^m quand ϕ s'annule. Même si cette relation n'a pas de justification théorique, nous l'utiliserons par la suite car elle permet d'évaluer simplement l'effet d'une pression macroscopique sur un grain à l'intérieur d'une roche.

3. Energie élastique

Dans un milieu solide où le tenseur des contraintes, $\underline{\underline{\sigma}}$, n'est pas isotrope, l'énergie libre molaire de Gibbs d'un grain situé dans un macrovolume de solide poreux s'exprime de la manière suivante (Kamb, 1959; Eshelby, 1957):

$$\mu = \mu^0 - \frac{\text{tr}\underline{\underline{\sigma}}}{3} \bar{V}_s + F\bar{V}_s^0 \quad (I-8)$$

Ici, \bar{V}_s et \bar{V}_s^0 sont les volumes molaires du solide sous contrainte et du solide sans contrainte respectivement, $\text{tr}\underline{\underline{\sigma}}$ est la trace du tenseur des contraintes et F représente l'énergie de déformation de Helmholtz (Ortoleva, 1994, p. 217).

$$F = \frac{1}{2} \text{tr}(\underline{\underline{\sigma}}\underline{\underline{\varepsilon}}) \quad (I-9)$$

$\underline{\underline{\sigma}}$ et $\underline{\underline{\varepsilon}}$ sont respectivement le tenseur des contraintes et le tenseur des déformations autour d'un grain. L'état des contraintes influe donc sur l'énergie interne du solide; il doit donc être connu pour évaluer l'énergie du solide en tout point.

L'énergie élastique d'un solide, U_e , dépend du produit de son état de contrainte par la déformation provoquée (Jaeger et Cook, 1969). Si ce solide est soumis à une contrainte uniaxiale σ , l'énergie élastique, U_e , s'exprime par

$$U_e = \frac{\sigma^2 \bar{V}_s}{2E} \quad (I-10)$$

où \bar{V}_s est le volume molaire du solide et E son module de Young (8.10^{10} Pa pour le quartz) (Paterson, 1973).

a) *Elasticité autour d'une inclusion circulaire en 2D*

On considère ici une matrice isotrope élastique que l'on soumet à une contrainte uniaxiale σ supposée s'appliquer à l'infini (fig. I-3). Cette matrice contient une hétérogénéité de forme circulaire remplie d'un fluide à la pression p . La contrainte tangentielle σ_θ à l'intérieur de la matrice est donnée par

$$\sigma_\theta = \frac{\sigma}{2} \left[1 + \frac{a}{r^2} + \left(1 + \frac{3a^4}{r^4} \right) \cos 2\theta \right] - p \frac{a^2}{r^2} \quad (I-11)$$

où σ représente la contrainte à l'infini et a le rayon de l'inclusion; θ est l'angle entre l'horizontale et la direction de σ_θ , r est la coordonnée cylindrique par rapport au centre de l'inclusion. On note que la contrainte tangentielle est maximale pour un angle de 90° et minimale pour un angle nul.

La contrainte tangentielle sur le périmètre d'un trou circulaire situé dans un milieu isotrope infini soumis à une compression uniaxiale varie donc entre une tension égale à $(-\sigma - p)$ et une compression égale à $(3\sigma - p)$, où p est la pression fluide.

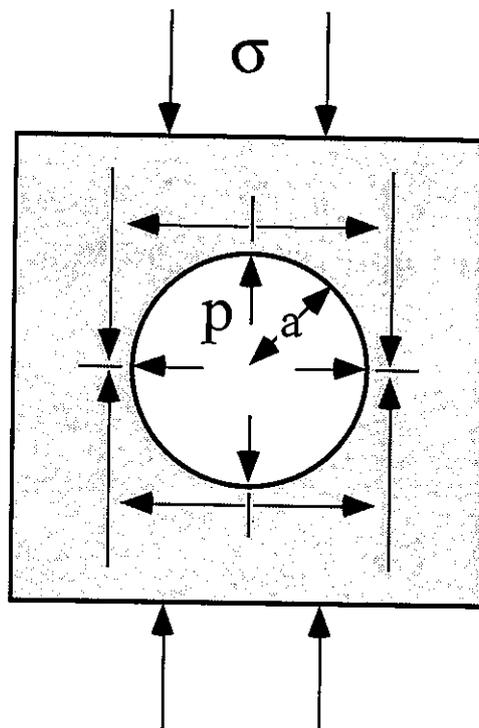


Figure I-3: Localisation des contraintes autour d'une inclusion circulaire en 2D.

b) *Elasticité autour d'une inclusion elliptique en 2D*

Lorsque l'inclusion est vide, de forme elliptique, toujours dans un milieu infini, isotrope, élastique et linéaire, avec une contrainte σ appliquée à l'infini, l'expression de la contrainte tangentielle devient (Eshelby, 1957)

$$\sigma_{\theta} = \sigma \frac{2ab + a^2 - b^2 - (a + b)^2 \cos 2\eta}{a^2 + b^2 - (a^2 - b^2) \cos 2\eta} \quad (I-12)$$

avec a et b les demi-axes principaux de l'ellipse et $\tan \eta = \frac{a}{b} \tan \theta$.

Dans les deux exemples décrits ci-dessus, la différence de contrainte entraîne une **déformation de l'inclusion** (Sprunt et Nur, 1977; Reuschlé *et al.*, 1988). On suppose que cette déformation n'affecte pas le champ des contraintes autour de l'inclusion.

c) *Cas du poinçon plat*

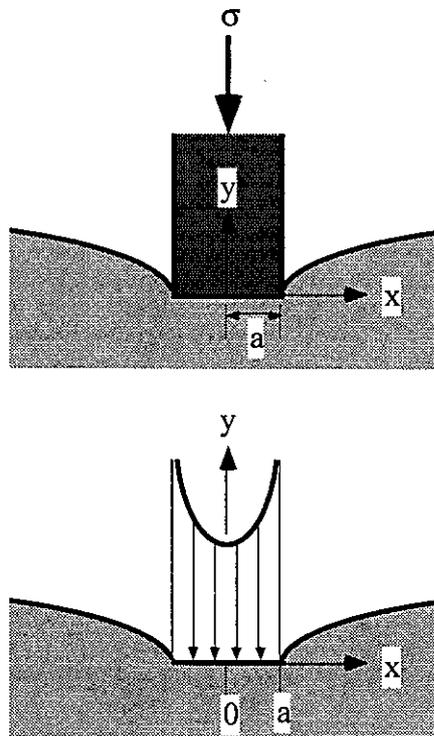


Figure I-4: Profil de la contrainte horizontale sous un poinçon plat de rayon a .

On considère ici le cas d'un poinçon plat chargé de manière symétrique. La distribution de la contrainte sous le poinçon est

$$p(x) = -\frac{\sigma}{\pi\sqrt{a^2 - x^2}} \quad (\text{I-13})$$

On peut noter qu'ici la fonction $p(x)$ possède une singularité en $|x| = a$ (fig. I-4).

4. **Energie plastique**

a) *Effets de la densité de dislocations sur la solubilité d'un minéral*

L'énergie plastique d'un minéral est stockée dans les **défauts du réseau cristallin** (Wintsch, 1985). La présence de **dislocations** à l'intérieur d'un cristal traduit une partie de son énergie interne. Pour des densités de dislocations élevées (supérieures à 10^{10} dislocations.cm⁻² dans le cas du quartz), l'énergie libre du cristal est considérablement accrue, ce qui augmente l'activité chimique et la solubilité du minéral.

b) *Energie d'une dislocation*

L'énergie d'une dislocation peut se diviser en deux termes. L'un, U_c , représente l'énergie du cœur de la dislocation (Wintsch, 1985), l'autre, U_r , celle du réseau cristallin entourant la dislocation déformé de manière élastique. L'énergie totale de la dislocation est donc

$$U_d = U_c + U_r \quad (\text{I-14})$$

ou encore

$$U_d = \frac{\mu b^2}{4\pi} \ln\left(\frac{R}{r_0}\right) + \alpha\mu b^2 \quad (\text{I-15})$$

où μ est le module de cisaillement, b le vecteur de Burger, R le rayon de la zone déformée autour de la dislocation, r_0 le rayon du coeur de la dislocation et α un facteur représentant l'énergie du cœur de la dislocation.

Plusieurs valeurs de ces différents paramètres ont été proposées. A titre d'indication en voici quelques-unes pour le quartz (Wintsch, 1985): μ de 4.84×10^{10} Pa à 5.06×10^{11} Pa; b de 0.52 nm à 0.601 nm; $R = \rho^{-1/2} / 2$ (où ρ est la densité de dislocations dans le cristal, de 10^9 à 10^{12} cm de dislocation.cm⁻³), R est de l'ordre de 50 nm; $r_0 = b$; et $\alpha = 0.2$ pour NaCl et 0.3 pour le quartz.

L'énergie plastique n'est significative que pour des densités supérieures à 10^{10} dislocations.cm⁻². Dans le cas du quartz, la table I-1 donne des valeurs indicatives de U_d en fonction de ρ .

Table I-1: Effet de la densité de dislocations à l'intérieur d'un cristal de quartz sur l'énergie interne à 400° C et 300 MPa. D'après Wintsch (1985).

ρ (dislocation.cm ⁻²)		10^9	10^{10}	10^{11}	10^{12}
U_d (J.mole ⁻¹)	Min.	2.24	19.70	169.76	1425.68
	Max.	3.03	29.06	290.62	2906.25

En première approximation, on peut supposer que la variation de l'énergie libre du cristal est égale à U_d . On peut alors calculer l'augmentation de l'activité du quartz causée par la présence des dislocations et étudier leur influence sur la solubilité. A 400° C et 300 MPa (conditions métamorphiques), l'augmentation de solubilité est de 1 % si $\rho = 10^{10}$ et 30 % si $\rho = 10^{12}$.

Dans un quartz non déformé, la densité de dislocations n'excède pas 10^9 , ce qui n'est pas suffisant pour obtenir un effet chimique important. En revanche, dans des roches très déformées telles les mylonites, la densité de dislocations, de l'ordre de 10^{10} à 10^{11} , est suffisante pour activer la dissolution du quartz (dont le potentiel chimique peut être augmenté de 800 J.mole⁻¹). Ceci est fréquemment observé dans les zones de cisaillement où la teneur en quartz est souvent plus faible que dans la roche encaissante et où sa dissolution active la précipitation de feldspaths. L'effet des dislocations est important essentiellement dans le domaine métamorphique ou bien dans les cas de contraintes fortement hétérogènes (poinçonnement par exemple) pour lesquels des singularités conduisent à des valeurs élevées de la contrainte (fig. I-4).

5. Energie de surface

L'énergie de surface d'un solide, U_s (J.mole⁻¹), représente le travail nécessaire pour produire un nouvel incrément de surface de manière réversible (Kingery *et al.*, 1976; Hunter, 1986). Elle est représentée par la tension de surface γ (J.m⁻²).

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P,T} \quad (I-16)$$

où G est l'énergie libre du solide et A sa surface. Parks (1984) donne des valeurs de γ pour quelques minéraux (Table I-2). Ces valeurs sont très faibles, de l'ordre de 1 J.m^{-2} . L'effet de cette énergie sur l'énergie totale d'un solide dont le rayon de courbure est r s'écrit (Kingery *et al.*, 1976):

$$U_s = \frac{2\gamma\bar{V}_s}{r} \quad (\text{I-17})$$

L'énergie de surface augmente donc la solubilité des particules de petite taille. Le signe du rayon de courbure est important: s'il est négatif l'énergie de surface l'est aussi (un creux sur une surface plane aura donc tendance à se boucher). A l'inverse, une bosse sur une surface plane aura tendance à se dissoudre. La relation entre l'augmentation d'activité du solide et son énergie de surface est:

$$\ln\left(\frac{a}{a_0}\right) = \frac{2\gamma\bar{V}_s}{rRT} \quad (\text{I-18})$$

où a et a_0 sont les activités chimiques du solide avec et sans énergie de surface. Dans le cas du quartz, l'application de cette relation montre que l'augmentation de l'activité par rapport à une surface plane est de 5% pour une particule de $1 \mu\text{m}$ et de 50% pour une particule de $0.1 \mu\text{m}$.

Table I-2: Energie de surface de quelques solides. Ces énergies sont modifiées selon les conditions de pression et température et varient d'un facteur 2 à 3. D'après Parks, 1984.

Minéral	γ (J.m ⁻²)	erreur (J.m ⁻²)
Micas	0.2 à 5.1	-
Verre de silice	0.275	+/- 0.05
Quartz	0.35	+/- 0.025

D. Approche expérimentale

Les mécanismes de **déformation avec transfert** dans la croûte supérieure terrestre peuvent ou non impliquer des fluides comme vecteur de transfert: déformation par "diffusion solide" et déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte. On peut définir des lois macroscopiques, calibrées expérimentalement, qui décrivent les comportements des matériaux sous l'effet d'une contrainte ou de la température.

1. Déformation par "diffusion solide"

Sous le terme de déformation visqueuse, nous retrouvons plusieurs mécanismes qui caractérisent un **fluage de matière**. La déformation visqueuse dépend du temps et de la contrainte, contrairement à la déformation élastique qui ne dépend que de la contrainte.

a) Fluage Nabarro-Herring

D'après Nabarro (1948), un **champ de contrainte non-isotrope** entraîne une variation de la concentration des défauts sur les faces d'un cristal soumis à des contraintes différentes. Cela provoque un **flux de défauts ponctuels** entre la surface en compression maximale et la surface en tension maximale et donc un flux d'atomes dans la direction opposée. Ainsi le transport de matière induit par un champ de contrainte génère une déformation par cisaillement pur (fig. I-5). Ce phénomène n'est efficace que si la concentration en défauts est importante. C'est le cas lorsque les joints intergranulaires sont nombreux. Ce mécanisme est effectif pour des températures élevées et des tailles de grain faibles (en fait, la déformation est inversement proportionnelle au carré de la taille des grains).

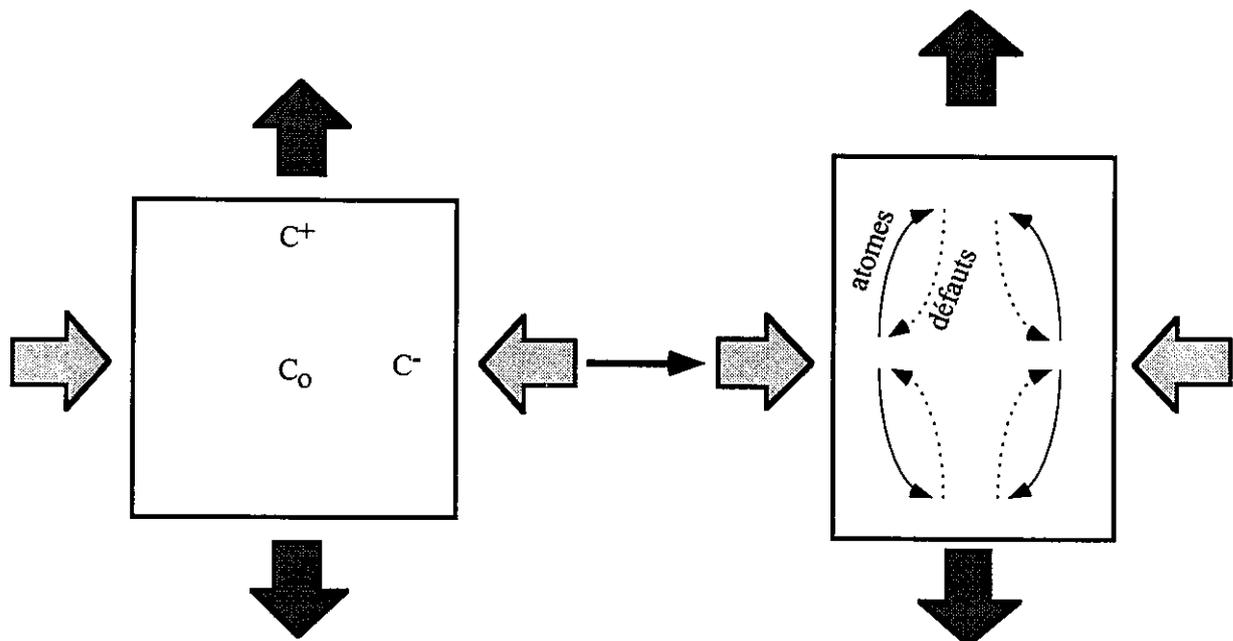


Figure I-5: Fluage Nabarro-Herring. La concentration en défauts est supérieure sur les faces en tension, (C⁺) qu'à l'intérieur du cristal (C₀) et sur les faces en compression (C⁻). Les défauts diffusent depuis les facettes du cristal en tension vers les faces en compression. Le flux des atomes est dans la direction opposée. D'après Poirier, 1985.

b) *Fluage Coble*

Coble (1963) a établi la loi de déformation d'un polycristal qui se déforme par **diffusion aux joints de grain** (fig. I-6). Comme l'énergie d'activation de la diffusion aux joints de grains est plus faible que celle de la diffusion intracristalline, ce mécanisme de déformation est efficace à plus basse température que le fluage Nabarro-Herring. L'autre différence majeure entre ces deux mécanismes est que, dans le cas du fluage Coble, la déformation est inversement proportionnelle au cube de la taille des grains.

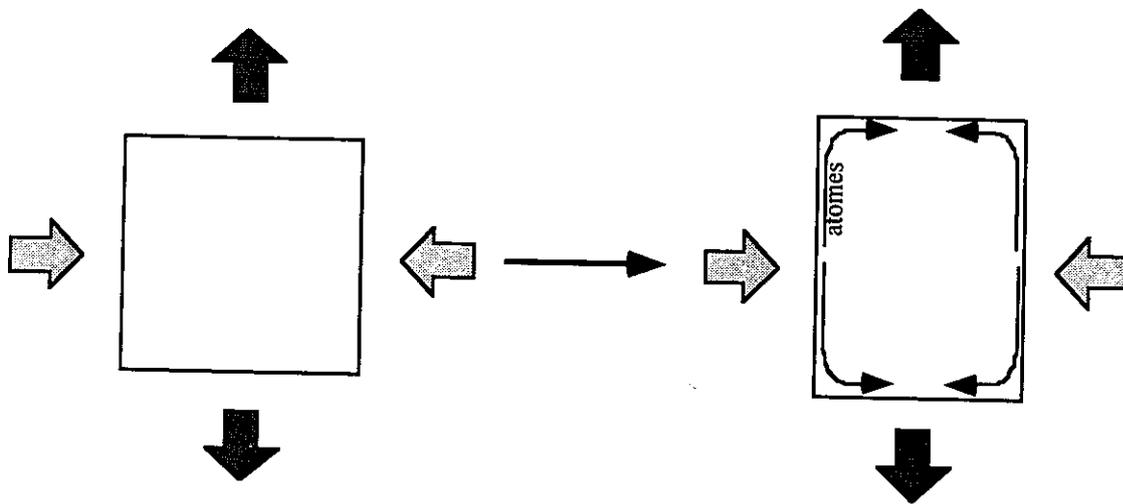


Figure I-6: *Fluage Coble. La déformation s'effectue par diffusion de matière le long des joints de grain. D'après Poirier, 1985.*

2. **Dissolution-cristallisation sous contrainte**

a) *Les mécanismes*

Les observations de déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte montrent que la **déformation se produit en présence de fluide**. La matière est dissoute dans les zones à forte contrainte, au contact entre les grains en particulier (Planches 1 à 4). Les solutés sont transportés à l'intérieur du contact qui est un milieu à forte diffusivité (Robin, 1978).

L'épaisseur et la diffusivité du contact sont des paramètres cruciaux car ils contrôlent la vitesse à laquelle les atomes sont expulsés. Le contact entre les grains peut contenir soit un film fluide adsorbé de quelques nanomètres d'épaisseur (Raj et Chyung, 1981; Rutter, 1976; Horn *et al.*, 1988, 1989); soit des minéraux piégés comme les phyllosilicates

(Bjørkum, 1996); soit encore une phase inerte (Whyte et Whyte, 1981). L'épaisseur de l'interface entre les grains est encore discutée: de quelques angströms à plusieurs dizaines de nanomètres selon les auteurs.

Un autre paramètre important est la **distance de diffusion** à l'intérieur du contact, qui dépend non seulement de la taille des grains mais aussi de la géométrie de la surface de contact. Dans la zone de contact, il peut y avoir des inclusions de quelques dizaines de nanomètres à 1 micron (Raj et Chyung, 1981), ce qui diminuerait la distance de diffusion et, par conséquent, accélérerait le processus de déformation.

(1) *Les différents modèles de dissolution-cristallisation sous contrainte à l'échelle des grains*

Actuellement deux modèles fondamentaux semblent rendre compte des différents mécanismes de dissolution-cristallisation sous contrainte (Weyl, 1959; Rutter, 1976, 1983; Raj, 1982; Gratier, 1984; Tada *et al.*, 1987; Engelder, 1988; Tada et Siever, 1989; Hickman, 1989; Hickman et Evans, 1991; Ortoleva, 1994):

- le modèle "**film fluide piégé**" suppose l'existence d'un **film fluide piégé** à l'intérieur du contact entre deux grains. Ce film est le milieu de dissolution et du transport par diffusion de la matière vers le pore. Le moteur de la déformation est la **différence entre la valeur de la contrainte normale qui s'exerce sur le contact et la pression dans le pore**. Cette différence induit un **gradient de potentiel chimique** et une différence de solubilité entre les faces du cristal en contact et celles du pore. Ce modèle s'apparente à un fluage Coble avec une forte diffusivité dans les joints de grain. La particularité de ce modèle est le film fluide qui doit soutenir une contrainte normale supérieure à la pression de pore. La surface de contact entre les grains doit donc avoir des propriétés physiques et chimiques particulières pour stabiliser le film fluide. Nous développerons ces propriétés dans le chapitre II.

- le modèle "**réaction avec un fluide libre**" où le gradient de potentiel chimique est créé par une **différence d'énergie élastique et plastique** provoquée par des variations de contraintes sur les parois des grains. La dissolution intervient à la limite des contacts entre les grains et diminue l'aire de la surface de contact. Quand cette aire est faible, la résistance du solide ou la limite de plasticité peut être atteinte et les deux grains se rapprochent par effondrement (plastique ou cassant) de l'interface de contact (Tada *et al.*, 1987).

Un modèle plus général en "îles et chenaux" (Raj et Chyung, 1981) reprend les deux modèles précédents en y incluant la géométrie de la surface de contact entre les grains. Cette surface contient des contacts réels, sièges de dissolution par le mécanisme "film fluide piégé", et de petits chenaux où le fluide circule plus facilement, sièges de déformation par le mécanisme "réaction avec un fluide libre". La structuration du contact permet un mécanisme où les îles supportent une contrainte et les chenaux sont un chemin efficace de transport de la matière.

Dans les modèles décrits ci-dessus, le mécanisme de déformation comprend **plusieurs étapes couplées**: dissolution, transport, puis précipitation. Si une de ces étapes est **plus lente** que les autres, elle impose le taux de déformation (Raj, 1982). Dans les expériences de compaction de grains (Rutter; 1976), **la déformation est contrôlée par la diffusion** le long des joints de grain, dans un film fluide piégé. Une petite taille de grains favorise donc le processus. A l'inverse, dans les expériences de déformation d'inclusions fluides où la déformation s'effectue dans un fluide libre, **la déformation est limitée par la cinétique** de dissolution / précipitation du quartz (Gratier et Jenatton, 1984).

(2) *Les paramètres de la dissolution-cristallisation sous contrainte*

Les différents mécanismes de dissolution-cristallisation sous contrainte impliquent des variables physiques, chimiques et géométriques dont nous cherchons à déterminer l'influence. Nous pouvons distinguer deux familles de variables:

Les variables physiques et chimiques:

- Nature et propriétés de l'interface entre deux grains
- Cinétique de diffusion dans un film fluide
- Cinétique de dissolution et précipitation
- Contrainte, température
- Composition des fluides et des minéraux impliqués

Les variables géométriques:

- Géométrie de la surface de contact entre les grains
- Géométrie des grains et texture de la roche

01 SEP. 2003

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
MAISON DES GEOSCIENCES
DOCUMENTATION
B.P. 53
F. 38041 GRENOBLE CEDEX
Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58
Mail : ptalour@ujf-grenoble.fr

La complexité du processus de dissolution-cristallisation sous contrainte résulte des **interactions entre plusieurs processus**. Par exemple, l'aire de la surface de contact variant avec la déformation, la contrainte perpendiculaire au contact varie également. Cela modifie en retour le taux de déformation. Les expériences de dissolution-cristallisation sous contrainte mettent en évidence certains couplages et permettent d'étudier indépendamment chaque variable.

b) Apport des expériences

Les expériences sont difficiles à réaliser de par la durée nécessaire pour observer une déformation. Les taux de déformation mesurés dans la croûte sont de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-16} s⁻¹ et il est donc impossible de simuler exactement le phénomène en laboratoire. Il faut donc **augmenter la cinétique du phénomène en jouant sur certains paramètres** (température, composition du fluide, ...), ou en utilisant des matériaux analogues. Ces deux approches posent alors le problème du changement d'échelle lors de la comparaison des résultats expérimentaux avec des cas naturels.

(1) Compression d'agrégats

Les premières expériences de dissolution-cristallisation sous contrainte ont été réalisées, en présence de fluide, par **compaction de poudres** de halite (Rutter, 1976; Sprunt et Nur, 1976, 1977; Spiers *et al.*, 1990; Spiers et Brzesowsky, 1993) ou de quartz (de Boer *et al.*, 1977; Gratier et Guiguet, 1986; Cox et Paterson, 1991; Schutjens, 1991). Dans les expériences sur le quartz, il est nécessaire d'accélérer la déformation en utilisant des solutions de soude ou en chauffant à des températures proches du point critique de l'eau (360 °C). Il est ainsi possible d'étudier les effets de certaines variables: taille des grains, contrainte normale effective ou température (fig. I-7).

Tout d'abord, ces expériences démontrent que la **présence d'un fluide est indispensable** pour activer la dissolution-cristallisation sous contrainte (Gratier et Guiguet, 1986). L'interprétation la plus simple est que le fluide constitue le milieu du transport des solutés des zones de dissolution (contacts intergranulaires) vers les zones de précipitation (pores).

Sprunt et Nur (1977) ont remarqué que la déformation est d'autant plus rapide que la contrainte normale effective (à savoir, la différence entre la contrainte normale et la pression fluide) est élevée. Schutjens (1991) a montré également que plus la taille des grains est faible, plus le taux de déformation est élevé (fig. I-7). Ceci s'expliquerait par la diminution de la taille des contacts intergranulaires, ce qui faciliterait la diffusion des solutés vers le pore.

Le taux de déformation augmente avec la température, avec des **énergies d'activation faibles** (10 à 20 kJ.mole⁻¹) comparables à celles du processus de diffusion. Ceci indiquerait un **mécanisme limité par la diffusion** à l'intérieur du contact intergranulaire (Gratier et Guiguet, 1986; Cox et Paterson, 1991; Hickman et Evans, 1991).

L'observation au microscope des poudres après déformation montre des indentations de grains et des recristallisations dans les pores (de Boer, 1977). Cependant, il est délicat d'étudier l'effet de la géométrie de la déformation sur la vitesse de fluage avec de telles expériences car cette géométrie évolue au cours de la déformation. Une autre difficulté pour l'interprétation de ces expériences est que l'on ne sait pas exactement quels sont les mécanismes de déformation impliqués et dans quelle proportion: glissements grains sur grains, fracturation, dissolution-cristallisation sous contrainte. C'est pour éviter ces deux difficultés que des expériences de poinçonnement sont réalisées.

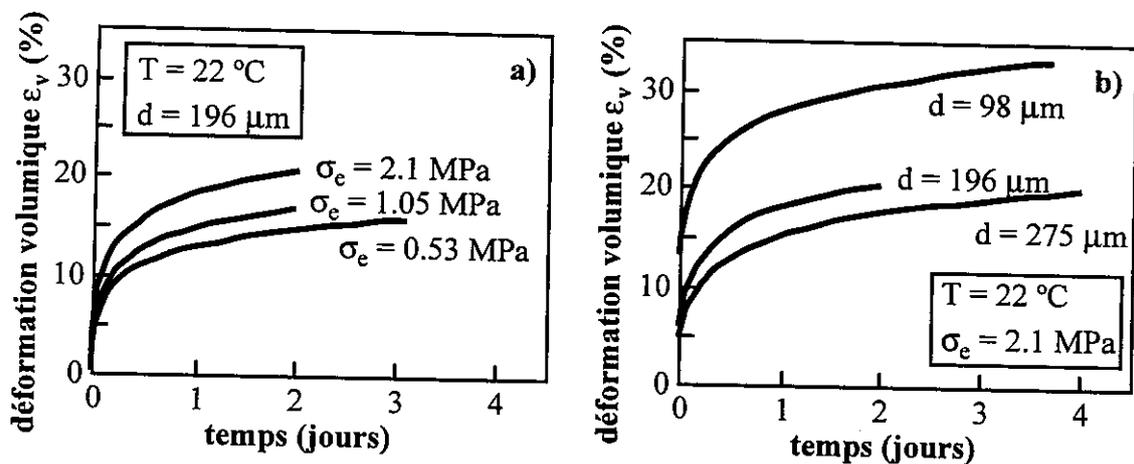


Figure I-7: Résultats d'expériences de compaction d'agrégats de sel en présence de fluide. Le taux de déformation verticale est plus fort à contrainte élevée (a) et pour de petites tailles de grains (b). Le taux de déformation n'est pas constant car la géométrie des grains varie durant la déformation. N.B. l'erreur sur la taille des grains est d'environ 8%. Le mécanisme limitant est ici la diffusion. D'après Spiers et al., 1990.

(2) *Poinçonnements de quartz et de halite*

Les expériences d'indentation de minéraux par un poinçon en acier ont l'avantage de **s'affranchir des imprécisions géométriques**: l'aire de la surface de dissolution entre le poinçon et le minéral reste constante durant la déformation (Gratier, 1993a, 1993b).

Le principe de l'expérience est de mesurer la vitesse à laquelle le poinçon s'enfonce dans un cristal. Les essais sont effectués dans des autoclaves où la température et la pression fluide sont fixées. Un poids mort sur le poinçon assure une contrainte normale que l'on fait varier à chaque essai. Ces expériences durent de quelques semaines à quelques mois (voire plus...). En fin d'expérience, on mesure la profondeur de l'empreinte laissée par le poinçon dans le minéral et une vitesse moyenne d'enfoncement du poinçon pendant la durée de l'essai est ainsi estimée (fig. I-8).

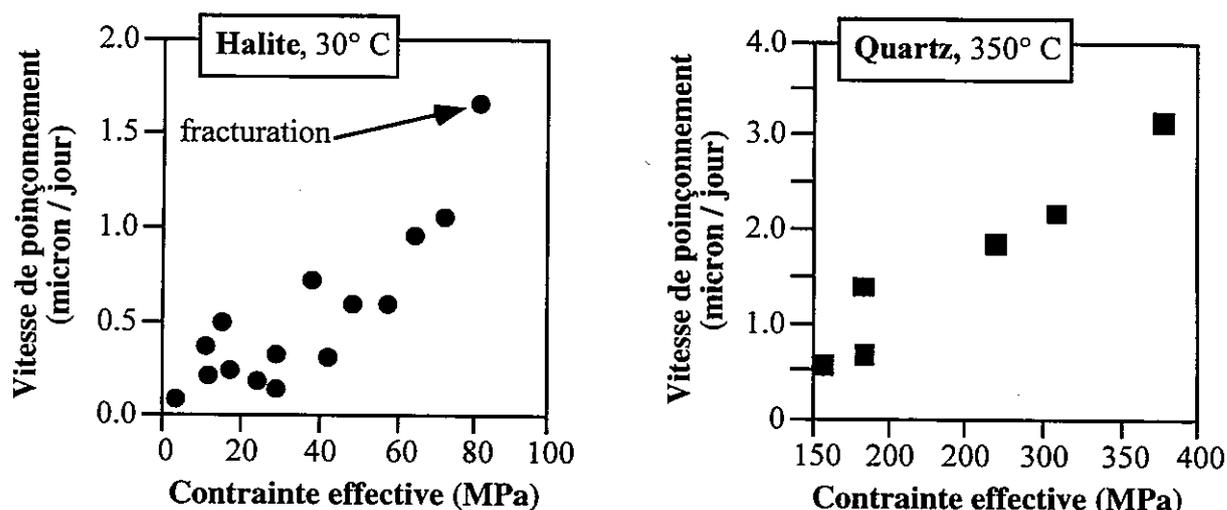


Figure I-8: Résultats d'expériences de poinçonnement de quartz et de halite. Le diamètre du poinçon est de 200 microns. Dans l'expérience sur la halite, le point avec une vitesse rapide correspond à un essai où le cristal s'est cassé sous le poinçon, ce qui a accéléré la déformation. D'après Gratier, 1993a, 1993b.

Ces expériences donnent aussi des indications sur le mécanisme de déformation. Lorsque le fluide est saturé vis-à-vis du minéral, le trou a le même diamètre que le poinçon, et la déformation est due à un mécanisme "film fluide piégé" (fig. I-9A). A l'inverse, quand le fluide est sous-saturé l'empreinte du poinçon a la forme de la figure I-9.B: la dissolution s'est produite sous et autour du poinçon. Dans ce cas, les mécanismes "film fluide piégé" et "réaction dans fluide libre" ont été actifs.

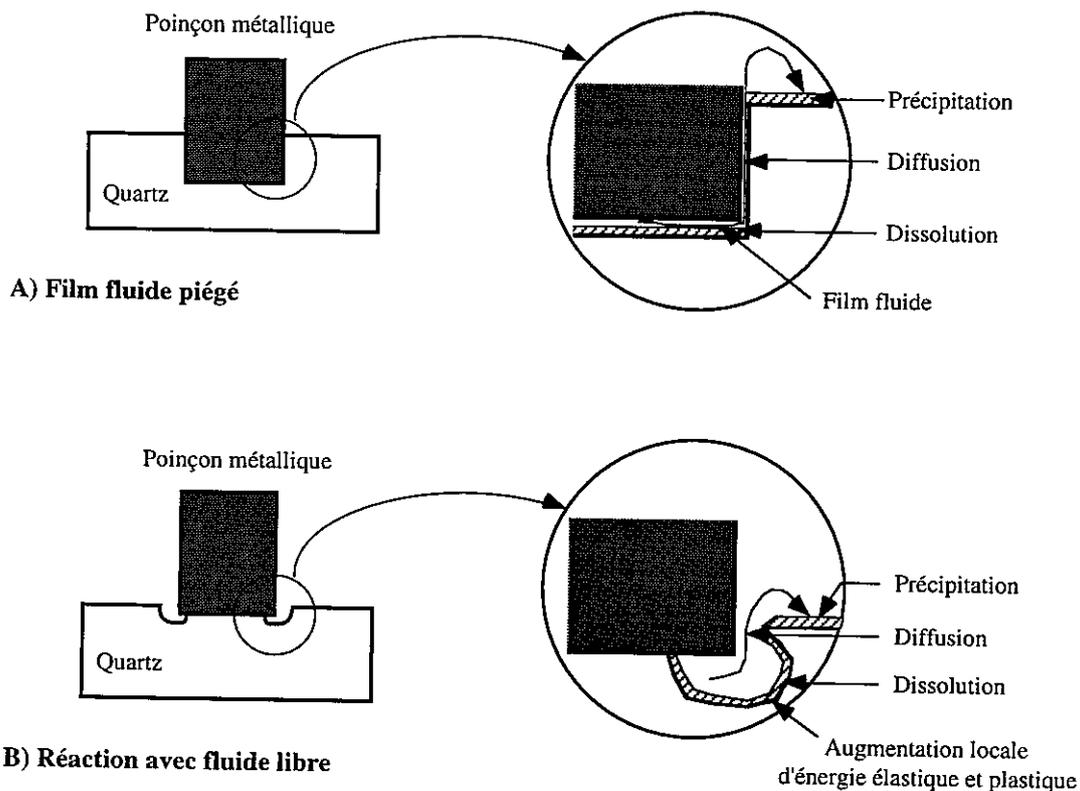


Figure I-9: Les deux modèles de déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte d'un échantillon de quartz sous un poinçon de 200 microns de diamètre. A) "Film fluide piégé": Un film fluide piégé sous le poinçon est le milieu de dissolution et de transport de la matière, qui précipite sur la surface supérieure de l'échantillon. B) "Réaction avec fluide libre": L'augmentation locale de l'énergie élastique et plastique autour du poinçon provoque la dissolution de la silice qui est transportée par diffusion et précipite sur la surface libre. D'après Muquet, 1995.

Tada *et al.* (1986) ont réalisé une expérience d'indentation d'un cristal de halite avec une lame de couteau. Ils ont observé une dissolution autour du contact et de la déformation plastique dessous. Dans ce cas, la déformation s'assimile à un fluage plastique sous le couteau, et le mécanisme ressemble au mécanisme "réaction dans fluide libre". Notons cependant qu'il est possible que le fluide ait été sous-saturé durant l'essai, ce qui expliquerait la dissolution autour du couteau. Un essai avec un fluide légèrement sursaturé aurait peut être désactivé le mécanisme de "réaction avec fluide libre".

Hickman et Evans (1991) ont étudié la convergence d'une lentille convexe de halite sur une lentille plate de quartz ou de halite, sous une contrainte effective uniaxiale. Une fois enlevées les composantes élastiques et plastiques de la déformation, la vitesse de convergence des deux lentilles est très faible (quelques centièmes de microns par jour). Il semble ici que la dissolution-cristallisation sous contrainte soit ralentie par la taille du contact (400 μm de

diamètre); de plus, la durée des essais est trop faible (15 jours) pour observer une déformation finie importante. L'avantage de ces essais est qu'on peut mesurer la vitesse instantanée de déformation alors que ce n'est pas le cas dans les expériences de poinçonnement dans des autoclaves (Gratier, 1993a).

3. Les lois contrainte - taux de déformation

On peut déterminer trois types de différences entre tous les mécanismes dont les lois de déformation sont données dans le tableau I.3.

- i) La dépendance avec la température: forte dans le cas de la diffusion dans un solide, moyenne pour la diffusion dans un joint de grain, et faible en cas de diffusion dans l'eau.
- ii) La dépendance avec la contrainte: l'exposant de la contrainte peut varier selon le mécanisme de déformation, mais la relation reste à préciser dans le cas de la déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte.
- iii) la dépendance avec la taille des grains: l'exposant de d varie de 1 à 3 selon que la déformation est limitée par une cinétique de réaction ou par la diffusion.

La difficulté d'utiliser ces lois dans des cas naturels réside dans **l'hétérogénéité des roches** où plusieurs mécanismes sont actifs en même temps. Remarquons enfin que ces lois décrivent des mécanismes pour un **système clos à l'échelle du grain** (les échanges de matière se produisent tous à la surface d'un grain). Ceci semble valide pour le fluage par "diffusion solide" mais cela devient plus discutable dans le cas de la dissolution-cristallisation sous contrainte à laquelle le processus de fracturation est souvent associé ainsi que la circulation de l'eau interstitielle.

Sur le tableau I.3 les différentes variables sont:

- σ_n : contrainte normale effective (ou contrainte déviatorique en l'absence de fluide) (Pa)
- T : température (°K)
- k_{cin} : constante cinétique de dissolution ($\text{mole.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
- C_0 : concentration d'équilibre du minéral (mole.m^{-3})

- d : diamètre des grains (m)
 Δ : épaisseur du contact solide / interface / solide entre deux grains (m)
 η : viscosité de la couche ductile (Pa.s)
 D_a : coefficient de diffusion dans l'interface ($m^2.s^{-1}$)
 \bar{V}_s : volume molaire du solide ($m^3.mole^{-1}$)
R : constante des gaz parfaits ($J.mole^{-1}.K^{-1}$)

Tableau I.3: Lois macroscopiques de déformation avec transfert de matière.

Mécanisme de déformation	Loi contrainte - vitesse de déformation	Références
Fluage Nabarro-Herring	$\dot{\epsilon} \propto \frac{D_a \sigma_n \bar{V}_s}{RTd^2}$ (pour de faibles contraintes)	Nabarro, 1948
Fluage Coble Diffusion aux joints de grains	$\dot{\epsilon} \propto \frac{D_a \sigma_n \Delta \bar{V}_s}{RTd^3}$	Coble, 1963
Dissolution sous contrainte (limitée par la diffusion)	$\dot{\epsilon} \propto \frac{D_a \Delta \bar{V}_s C_0 \sigma_n}{RTd^3}$	Rutter, 1976 Elliott, 1976
Dissolution sous contrainte (limitée par la cinétique)	$\dot{\epsilon}_1 \propto \frac{\sigma_n \bar{V}_s C_0}{RTd} k_{cin}$	Raj et Chyung, 1981
Dissolution sous contrainte (limitée par la diffusion)	$\dot{\epsilon}_2 \propto \frac{C_0 \sigma_n \bar{V}_s}{\eta d^3}$	Raj et Chyung, 1981
Dissolution sous contrainte (cinétique + diffusion)	$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{\epsilon}_1 \dot{\epsilon}_2}{\dot{\epsilon}_1 + \dot{\epsilon}_2}$	Raj et Chyung, 1981

4. Les champs des différents mécanismes

Selon les conditions physiques, un ou plusieurs des mécanismes décrits précédemment sont actifs lors de la déformation d'une roche. Des cartes, dans un espace contrainte effective - température, indiquent les champs respectifs de ces mécanismes, selon la nature du minéral (fig. I-10).

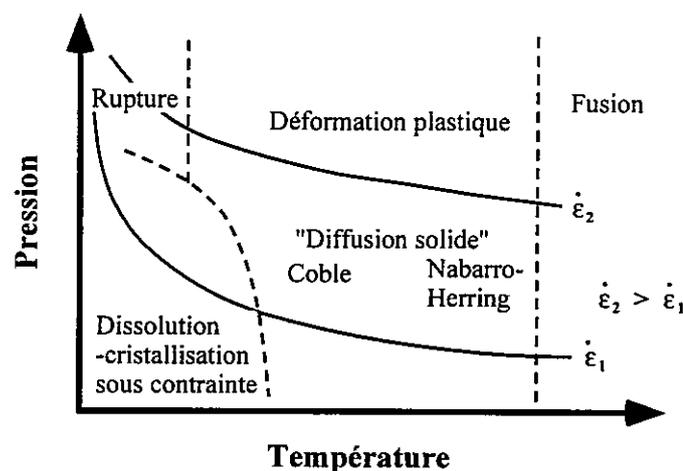


Figure 1-10: Carte théorique des mécanismes de déformation d'une roche monominérale contenant une taille de grain unique. Les courbes représentent le logarithme du taux de déformation. D'après Choukroune (1995), adapté de Rutter (1976).

Le champ de la dissolution-cristallisation sous contrainte correspond à de faibles contraintes et températures; au delà, les mécanismes de déformation plastique sont dominants. La dissolution-cristallisation sous contrainte n'est donc réellement active que dans le domaine de la diagenèse, c'est à dire des transformations utilisant l'eau interstitielle comme vecteur des transferts chimiques.

E. Les buts de cette étude

1. La déformation mécano-chimique à différentes échelles

Si différents modèles de dissolution-cristallisation sous contrainte sont proposés, ils reposent tous sur un même moteur: **la création de différences de solubilité des grains d'une même espèce minérale lors de la mise sous contrainte d'une roche**. Nous chercherons donc à établir un modèle unique qui rende compte de ce processus.

Pour avoir une vision d'ensemble de la déformation mécano-chimique, il est nécessaire d'étudier tous les processus impliqués, et donc de travailler à **différentes échelles**. A l'échelle du nanomètre, le **comportement du film fluide piégé** entre deux grains est essentiel car c'est le milieu de transport des solutés. A l'échelle du micron, la **géométrie de la surface de réaction** des grains donne des indications sur le mécanisme de déformation. Le processus de dissolution-cristallisation sous contrainte peut être étudié en système clos à l'échelle de quelques grains pour comprendre les **variations de porosité** engendrées pendant la

déformation. A une échelle supérieure, du millimètre au mètre, les fluides et solutés impliqués sont mobiles et **le couplage entre le transport du fluide et les réactions** avec la roche génère des instabilités et des systèmes auto-organisés. A l'échelle de la formation toute entière, puis du bassin, ce sont **les processus de compaction et de transferts** qui sont en jeu.

Chaque échelle d'étude est décrite dans les chapitres suivants Sur la figure I-11 sont comparés les processus étudiés à des objets ou des mécanismes couramment décrits en Sciences de la Terre. A chaque échelle sont aussi reportées les variables accessibles par la mesure ou la théorie.

2. Les questions essentielles sur la déformation mécano-chimique

Les observations et les expérimentations donnent des indications sur le mécanisme et l'intensité de la déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte. Afin de mieux comprendre les processus mis en jeu et de les quantifier, nous devons étudier l'influence respective des variables dont nous avons établi la liste dans le paragraphe D.2.a (p. 43).

L'influence de la contrainte et de la température sur la solubilité des minéraux peut être déterminée en laboratoire; de même que les cinétiques de dissolution et de précipitation (certains de ces aspects sont développés dans l'annexe B).

Nous proposons d'étudier le rôle des autres facteurs importants, à savoir le **film fluide piégé** dans les interfaces solide / solide, et l'influence **des variables géométriques** qui agissent sur le mécanisme et le taux de déformation. La compréhension du rôle de ces facteurs devrait permettre de répondre à quelques questions-clé de la déformation mécano-chimique:

Quelle est la nature et la géométrie de l'interface entre deux grains?

Quel est le processus dont la cinétique limite la dissolution-cristallisation sous contrainte: la dissolution, la diffusion ou la précipitation?

Comment tenir compte de l'effet de la géométrie sur la valeur du taux de déformation?

Quel est la taille du système clos aux transferts de matière lors de la déformation?

Quel est le rôle de la circulation des fluides dans les pores?

Les réponses à ces seules questions ne permettent sans doute pas d'établir une loi de déformation générale, mais doivent nous éclairer sur le comportement des roches dans lesquelles opèrent des processus de déformation mécano-chimique.

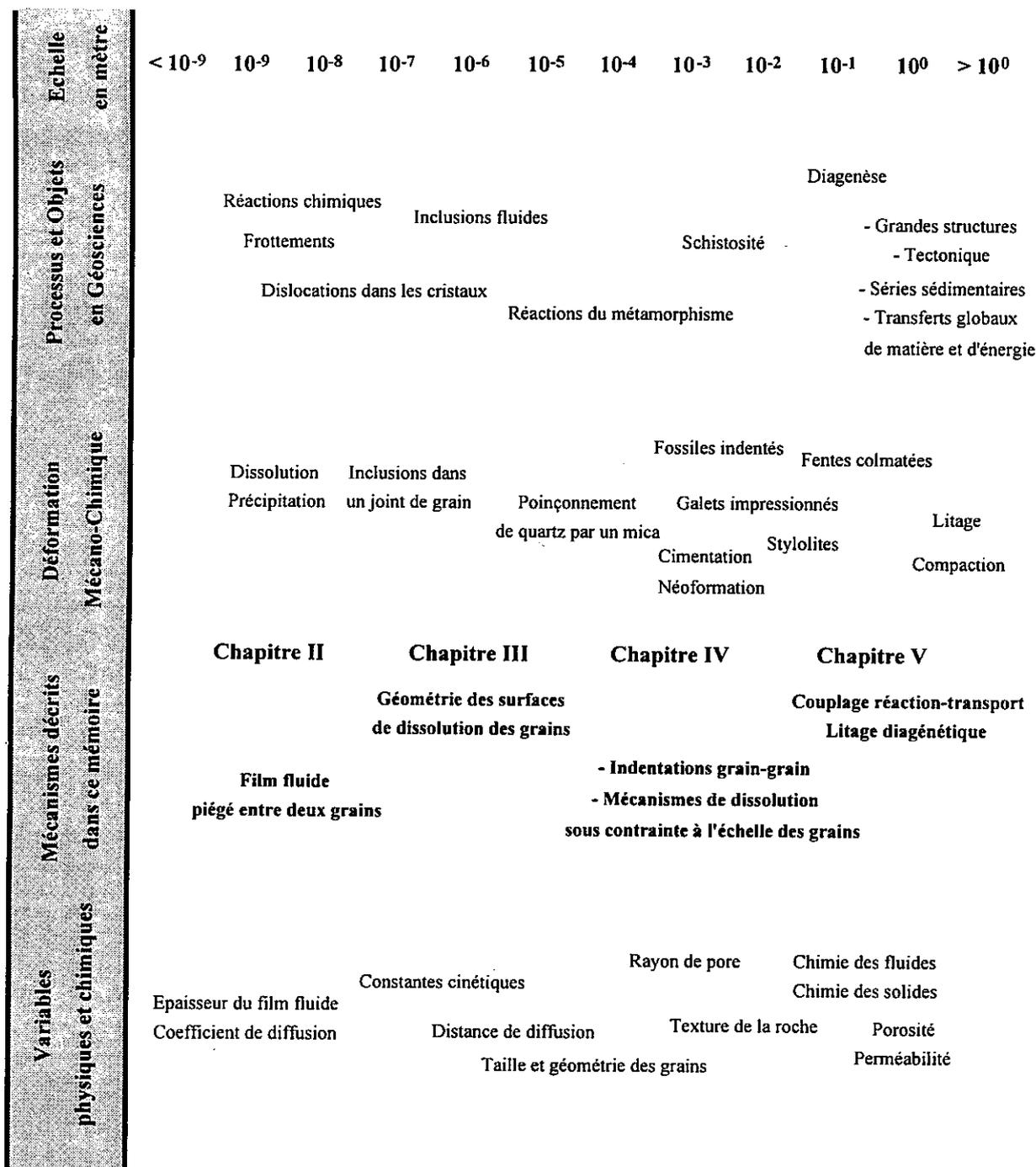


Figure I-11: Les aspects de la déformation mécano-chimique à différentes échelles. Chacun des mécanismes et processus indiqués dans la troisième ligne fait l'objet d'un chapitre de ce mémoire. La comparaison avec des objets et processus couramment décrits en géosciences montre l'étendue des échelles qu'il faut couvrir pour étudier les processus mécano-chimiques dans leur globalité.

Chapitre II:
Propriétés physiques du film
fluide piégé à l'intérieur du
contact entre deux grains

Dans la théorie de la dissolution-cristallisation sous contrainte, le film fluide piégé à l'intérieur du contact entre deux grains doit **supporter une contrainte déviatorique** puisque la contrainte normale à l'interface solide/film fluide/solide est supérieure à la pression fluide dans le pore (Rutter, 1976). On doit se poser la question de l'évolution de l'épaisseur du film fluide avec les valeurs élevées de la contrainte déviatorique observées dans la croûte supérieure (quelques dizaines à quelques centaines de MPa).

Ce film est le **milieu de diffusion** de solutés et la mobilité des molécules y est variable: plus le film est fin (et plus la pression y est forte), plus la diffusion des molécules hors du film est difficile. Pour étudier ce mécanisme, nous décomposons l'étude des propriétés du film fluide en deux parties. D'une part, nous **étudions les variations de l'épaisseur de film fluide avec la contrainte normale effective**; d'autre part nous estimons **l'influence de l'épaisseur du film et de la température sur le coefficient de diffusion**.

A. Le film fluide: théorie électro-osmotique

Deux hypothèses pourraient expliquer les propriétés du film piégé: soit le film fluide est analogue à un solide; soit il est liquide mais alors il existe une force qui le maintient à l'intérieur du contact.

1. Nature du film fluide

a) *L'hypothèse d'un film solide*

Pour soutenir des contraintes, le film fluide pourrait avoir une structure solide, comme la glace. Dans ce cas, le film devrait se maintenir tant que la contrainte normale au fluide est inférieure à la somme de la pression de pore et de la résistance à la compression du solide. Or, pour la glace, cette résistance n'est que de quelques bars; l'hypothèse d'un film solide semble donc peu réaliste.

D'après Fischer et Elliott (1974), la limite de grain pourrait avoir une structure de type verre dans les roches métamorphiques. Mais le problème est un peu différent dans la diagenèse où un fluide est souvent présent dans les pores.

b) *L'hypothèse d'un film liquide*

Pour qu'un film liquide ne soit pas expulsé hors du contact, **une force qui maintient les molécules dans ce film est nécessaire**: une force d'attraction électrique ou bien une force osmotique par exemple. En fait, nous proposons un modèle qui fait intervenir ces deux mécanismes:

- i) augmentation de la concentration du film par attraction électrique des ions du pore.
- ii) augmentation de sa pression par effet osmotique.

La surface d'un cristal peut être chargée et attirer un nuage d'ions de valence opposée présents dans la solution du pore (fig. II-1). La concentration des ions dissous près de la surface minérale est alors bien supérieure à la concentration dans le pore. Un **équilibre osmotique** s'instaure dans la région où la concentration des ions est élevée et où la pression fluide est importante.

L'eau tend à déplacer les charges situées près de la surface minérale tandis que des attractions de type coulombien les y maintiennent. **Une couche de fluide comprimé** est ainsi stabilisée près de la surface des grains. Cette couche osmotique est fortement liée mais nous supposons **qu'elle conserve une structure liquide** et non solide. La zone de contact entre deux minéraux agit donc comme une **membrane semi-perméable**, il en résulte donc une **pression osmotique** d'autant plus forte que l'épaisseur du film fluide est faible.

2. Densité de charges électriques à la surface d'un cristal

La plupart des surfaces minérales acquièrent des **charges électriques** à leur surface, par trois types de mécanismes:

i) Une **réaction chimique** peut localement modifier l'électroneutralité à la surface du minéral. Par exemple, pour le quartz, le groupe (Si-OH) peut gagner ou perdre un proton et devenir chargé (Stumm et Morgan, 1981; Brady, 1992); dans ce cas, la charge est fortement dépendante du pH. De la même façon, des argiles en contact avec de l'eau peuvent gagner ou perdre des charges négatives par échange de cations avec la solution (Boles et Johnson, 1983). Les mécanismes de ces réactions sont contrôlés par les taux de complexation et d'ionisation sur la surface du solide (van Cappellen *et al.*, 1993).

ii) Une charge électrique peut être due à un défaut du réseau atomique ou à des substitutions d'ions à la surface du cristal. Par exemple, si Al^{3+} remplace Si^{4+} dans un site tétraédrique, une charge positive est perdue, et la surface devient négative. Ce mécanisme est connu chez les phyllosilicates dont la charge de la surface peut atteindre -0.1 C.m^{-2} .

iii) Une charge électrique peut aussi être créée par l'adsorption d'un ion soumis à des forces de Van der Waals ou à une force de type liaison hydrogène (Stumm et Morgan, 1981).

Table II-1: Densité électrique de charges pour différents minéraux. Ces valeurs dépendent fortement du pH.

Minéral	Densité de charges (Coulomb.m ⁻²)	Limites de pH	Réf.
Al ₂ O ₃	0 ; - 0.06	4 ; 11	(1)
Al ₂ O ₃ à pH acide	0.3 ; 0	3 ; 6.5	(3)
Al ₂ O ₃ à pH basique	0 ; - 0.3	6.5 ; 10	(3)
Silice amorphe	- 0.0048	5	(2)
Silice amorphe	- 0.048	7	(2)
Silice amorphe	- 0.48	11	(2)
Silice	0 ; - 0.75	4 ; 10	(4)
Silice	- 0.48 ; - 0.96	> 2.5	(5)
Montmorillonite	0.12 ; -0.2	0 ; 4	(6)
Montmorillonite	0.12	-	(8)
Smectites	- 0.12 ; - 0.17	-	(8)
Kaolinite (côté)	0 ; - 1.2	3.5 ; 10	(1)
Kaolin	-0.18 ; +0.63	0 ; 10	(9)
Muscovite	-0.81 ; +0.54	3 ; 9	(9)
MnCO ₃ à pH acide	1.45 ; 0	4 ; 5.5	(7)
MnCO ₃ à pH neutre	0 ; - 1.98	5.5 ; 8	(7)
CaCO ₃ à pH acide	1.45 ; 0	6 ; 8	(7)
CaCO ₃ à pH basique	0 ; - 1.45	8 ; 12	(7)
CaCO ₃ à pH neutre	0.1 ; 0	6 ; 8	(6)
CaCO ₃ à pH basique	0 ; - 0.2	8 ; 10	(6)

Références: (1) Zhou et Gunter (1992), (2) Brady (1992), (3) Brady (1994), (4) Yates et Healy. (1975), (5) Baudin *et al.* (1990), (6) Stumm et Morgan (1981), (7) van Cappellen *et al.* (1993), (8) Villemure (1990), (9) Herrington *et al.* (1992).

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour mesurer la densité électrique de charges à la surface d'un cristal. Elles reposent sur l'adsorption de charges de valence opposée (Anderson et Sposito, 1991; van Cappellen *et al.*, 1993). La table II-1 indique des valeurs de charge pour certains minéraux. La densité de charges est très dépendante du pH de la solution.

3. Modélisation du film fluide: Première approche

Un modèle simple de film osmotique dans un contact sous contrainte est présenté sur la figure II-1. Ce modèle considère que le contact, homogène, est caractérisé par une concentration ionique, et une charge électrique, capable de compenser les charges accumulées à la surface des minéraux en vis-à-vis. Du fait de cette concentration anormale à la surface des minéraux par rapport à la solution des pores alentour, un effet osmotique se développe. La pression osmotique, qui est égale à la contrainte effective, maintient la stabilité du film fluide. Certains aspects de ce modèle seront ensuite affinés dans le paragraphe A.4.

A l'équilibre la **contrainte normale effective**, différence entre P_z (contrainte normale au contact égale à la pression du film fluide piégé) et P_o (pression du fluide dans le pore), est égale à la **pression osmotique**.

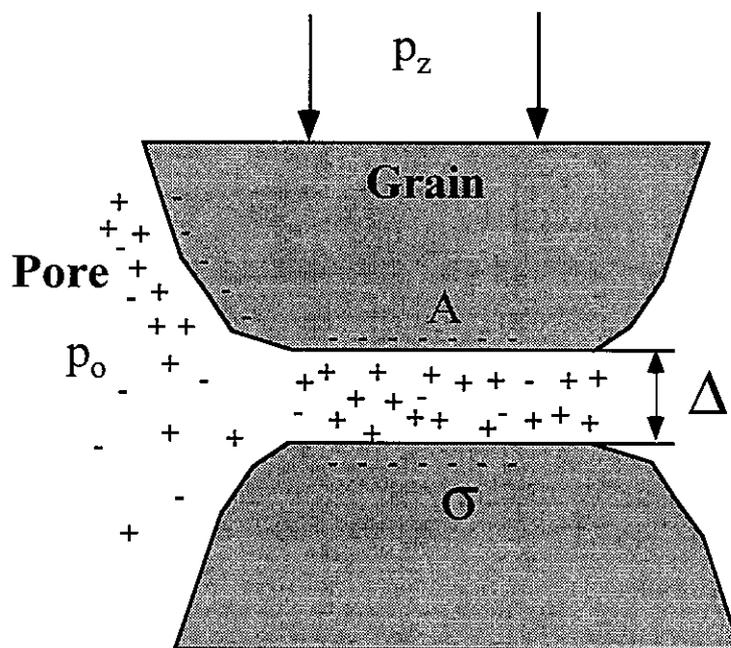


Figure II-1: Distribution schématique des charges électriques à l'intérieur d'un contact entre deux grains. Ici, les charges négatives sur la surface du grain sont compensées par des ions positifs attirés depuis le fluide du pore à l'intérieur du film fluide piégé. La contrainte normale au film est P_z (MPa), P_o est la pression du fluide dans le pore, σ est la densité électrique de charges ($C.m^{-2}$), A la surface de contact (m^2) et Δ l'épaisseur du film fluide (m). D'après Renard et Ortoleva, 1997a.

Nous voulons calculer l'épaisseur du film fluide piégé entre les 2 grains en fonction de la pression osmotique ($P_z - P_o$). Pour cela, nous supposons qu'il existe des charges positives sur la surface du grain. Dans les micas, par exemple, ces charges proviennent des ions K^+ du

cristal (Boles et Johnson, 1983). Pour compenser ces charges et assurer l'électroneutralité du système film fluide + surface du cristal, nous supposons que des ions de signe opposé (OH^- , HCO_3^- ,... pour reprendre l'exemple précédent) se répartissent uniformément dans la solution à l'intérieur du contact. Leur concentration c_{ions} est alors

$$c_{\text{ions}} = \frac{2\sigma A}{\Delta A} = \frac{2\sigma}{\Delta} \quad (\text{II-1})$$

A : surface de contact (cm^2)

σ : densité de surface de charges électriques (mole.cm^{-2})¹

Δ : épaisseur du film fluide (cm)

Le facteur 2 dans l'équation II-1 provient de l'hypothèse que les deux surfaces minérales de part et d'autre du film fluide possèdent la même charge.

Les potentiels chimiques de l'eau dans le pore et dans le contact sont respectivement:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{pore}} = \mu(0, T) + P_o \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} + RT \ln(x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{pore}}) \quad (\text{II-2})$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{contact}} = \mu(0, T) + P_z \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} + RT \ln(x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{contact}}) \quad (\text{II-3})$$

$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$: volume molaire de l'eau ($\text{cm}^3.\text{mole}^{-1}$)

$x_{\text{H}_2\text{O}}$: fraction molaire de l'eau (supposée égale à l'activité)

$\mu(0, T)$: potentiel chimique de l'eau dans un système idéal, à pression nulle et température T

R : constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : température (degrés K)

A l'équilibre, les potentiels chimiques de l'eau, $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$, sont égaux; l'équilibre s'écrit

$$P_z \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} + RT \ln(x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{contact}}) = P_o \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} + RT \ln(x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{pore}}) \quad (\text{II-4})$$

Par définition les fractions molaires de l'eau dans le pore et à l'intérieur du contact sont

$$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{contact}} = \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{contact}}}{c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{contact}} + c_{\text{solutés}}^{\text{contact}} + \frac{2\sigma}{\Delta}} \quad (\text{II-5})$$

¹ La densité surfacique des charges à la surface du grain σ est en unité mole.cm^{-2} . La charge Γ est donnée en Coulomb.cm^{-2} . La transformation s'opère avec la constante de Faraday ($F = 96454 \text{ C.mole}^{-1}$) et $\sigma = \Gamma/F$.

$$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{pore}} = \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{pore}}}{c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{pore}} + c_{\text{solute}}^{\text{pore}}} \quad (\text{II-6})$$

En combinant les équations II-4 à II-6 nous calculons Δ , avec, dans l'hypothèse de faibles

concentrations ioniques, $c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{pore}} \approx c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{contact}} \approx \frac{1}{V_{\text{H}_2\text{O}}}$:

$$\Delta(P_z - P_0, T, c_{\text{solutés}}^{\text{pore}}) = \frac{2\sigma}{(c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{pore}} + c_{\text{solutés}}^{\text{pore}}) \cdot \exp\left(\frac{\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}(P_z - P_0)}{RT}\right) - c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{contact}} - c_{\text{solutés}}^{\text{contact}}} \quad (\text{II-7})$$

Nous avons effectué le calcul de l'épaisseur du film fluide avec les conditions suivantes. La concentration du fluide des pores est celle de l'eau de mer, et les seuls ions présents sont Na^+ et Cl^- ; les concentrations de H^+ ou OH^- sont négligeables. La relation II-7 indique alors que Δ diminue quand la contrainte normale effective augmente (fig. II-2). Sur cette figure, la densité électrique de charges est fixée à -0.1 C.m^{-2} , valeur observée pour du quartz à pH 8 (Yates et Healy, 1975).

Les épaisseurs de film fluide obtenues sont proches des valeurs mesurées (Horn *et al.*, 1988; Pashley et Israelachvili, 1984). Même quand $(P_z - P_0)$ atteint quelques dizaines de MPa, Δ garde une épaisseur de plusieurs angströms. Cette stabilité explique que le mécanisme de dissolution-cristallisation sous contrainte en présence d'un film fluide reste efficace à plusieurs kilomètres de profondeur dans un bassin sédimentaire. Par exemple, à 5 kilomètres de profondeur, P_z est égale à 125 MPa environ et la valeur de P_0 varie entre une pression hydrostatique (50 MPa) et une pression lithostatique. Ainsi, $(P_z - P_0)$ peut varier entre 0 et 75 MPa, voire plus si la contrainte est concentrée au niveau des contacts entre les grains. Des expériences de dissolution-cristallisation sous contrainte avec des agrégats de quartz (Gratier et Guiguet, 1986; Gratier, 1993a) montrent que le film fluide reste présent pour des contraintes normales effectives supérieures à 100 MPa. L'épaisseur du film fluide doit donc être testée pour une gamme importante de contraintes normales effectives $(P_z - P_0)$.

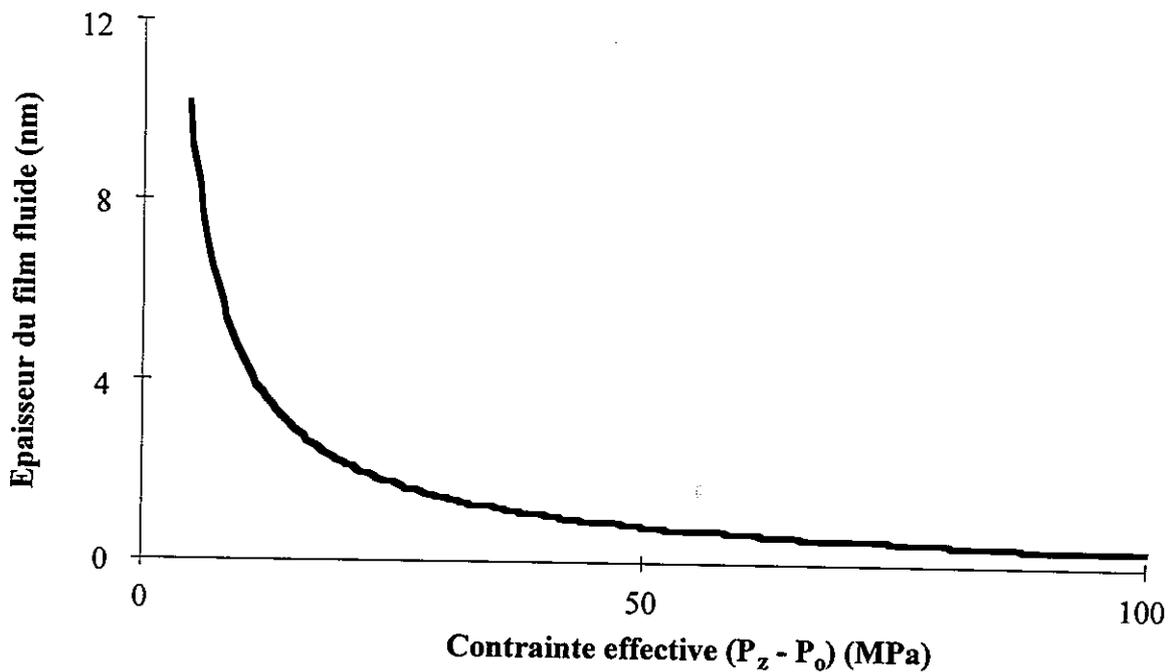


Figure II-2: Prédiction pour le premier modèle de l'épaisseur du film fluide Δ en fonction de la différence entre la contrainte normale au contact P_z , et la pression de pore P_o , à une température de 100°C et pour une densité électrique de charges de -0.1 C.m^{-2} , caractéristique du quartz à un pH compris entre 8 et 10 (Table II-1). D'après Renard et Ortoleva, 1997a.

4. Modèle complet intégrant la notion de double couche électrique de Debye-Hückel et la pression osmotique: Modèle DH/O

a) Le modèle physique du film fluide

Le modèle précédent donne des épaisseurs de films fluides cohérentes avec les observations, mais ne tient pas compte des points suivants:

- i) La distribution des ions qui compensent la charge de surface n'est pas **uniforme** mais doit s'organiser en une **double couche électrique** selon la théorie de Debye-Hückel (DH).
- ii) La pression élevée à l'intérieur de la couche d'eau joue plus un rôle complexe. Elle attire les ions dont le volume molaire partiel est négatif et expulse les solutés dont le volume molaire partiel est positif.
- iii) Qu'arrive-t-il si la charge à la surface du grain dépend du pH ou de la composition du fluide?

Dans un modèle plus général, nous chercherons à tenir compte des deux premiers points; le troisième point pouvant être adapté ultérieurement.

Le potentiel électrique $V(r)$ à l'intérieur du film fluide satisfait à l'équation de Poisson

$$\frac{d^2V}{dr^2} = -\frac{4\pi F}{\epsilon} \sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha} c_{\alpha}(r) \text{ pour } \alpha \neq \text{H}_2\text{O} \quad (\text{II-8})$$

avec r , la distance sur un axe perpendiculaire au film ($-\Delta/2 < r < +\Delta/2$), ϵ la constante diélectrique de la solution (ϵ est supposée constante et égale à celle de l'eau), F la constante de Faraday, c_{α} la concentration d'un des N solutés présents dans la solution et z_{α} sa valence.

Nous supposons qu'il existe **un équilibre entre le fluide du pore et le fluide du contact**. Si μ_{α} est le potentiel chimique de l'espèce α , ($\alpha = 1, 2, \dots, N, \text{H}_2\text{O}$), alors l'équilibre implique

$$\mu_{\alpha}^{\text{contact}}(P(r), T, \underline{c}(r)) = \mu_{\alpha}^{\text{pore}}(P_0, T, \underline{c}^0) \quad (\text{II-9})$$

où $\underline{c}^0 = \{c_1, c_2, \dots, c_N\}$ et $\underline{c}(r)$ et $P(r)$ seront calculés par le modèle. La pression P ici définie est une variable microscopique à l'intérieur du film fluide et varie avec la distance à la surface minérale. Nous définissons aussi la pression macroscopique P_z sur le film fluide qui, elle, est indépendante de r .

Nous supposons que la solution est diluée (les coefficients d'activité sont négligés). Les potentiels chimiques des solutés s'écrivent de la manière suivante:

A l'intérieur du contact:

$$\mu_{\alpha}^{\text{contact}} = \mu_{\alpha}^* + RT \ln a_{\alpha}(r) + P(r) \bar{V}_{\alpha} + z_{\alpha} F V(r) - RT u_0 \exp\left(\frac{r - \lambda_1}{\lambda_2}\right) \quad (\text{II-10})$$

avec a_{α} l'activité de l'espèce α , \bar{V}_{α} le volume molaire partiel et μ_{α}^* , un potentiel de référence.

L'équilibre entre l'eau du pore et le film implique que le potentiel $RT u_0 \exp\left(\frac{r - \lambda_1}{\lambda_2}\right)$ représente un **potentiel de répulsion**, r étant la distance à la surface. **Ce potentiel autorise la conservation d'une mono-couche** d'eau sur chacune des surfaces minérales. Avec $\lambda_1 = 0.25$ nm et $\lambda_2 = 0.01$ nm, ce potentiel préserve une épaisseur de 0.5 nm, même pour des contraintes normales effectives élevées de l'ordre de 270 MPa (Mullis, 1993), valeur qui

correspond à la contrainte normale nécessaire pour évacuer la dernière mono-couche d'eau. Le terme u_0 est choisi de manière à ce que, pour $r = 0$, le potentiel soit égal à RT_d où T_d est la température de déshydratation du quartz (600 à 700° K).

Dans le pore où le potentiel électrique V est supposé nul:

$$\mu_{\alpha}^{\text{pore}} = \mu_{\alpha}^* + RT \ln a_{\alpha}^0 + P_0 \bar{V}_{\alpha} \quad (\text{II-11})$$

L'équilibre II-9 s'écrit alors, à l'aide des équations II-10 et II-11:

$$RT \ln a_{\alpha} + P \bar{V}_{\alpha} + z_{\alpha} FV - RT u_0 \exp\left(\frac{r - \lambda_1}{\lambda_2}\right) = RT \ln a_{\alpha}^0 + P_0 \bar{V}_{\alpha} \quad (\text{II-12})$$

$$RT \ln \frac{a_{\alpha}}{a_{\alpha}^0} = -(P - P_0) \bar{V}_{\alpha} - z_{\alpha} FV + RT u_0 \exp\left(\frac{r - \lambda_1}{\lambda_2}\right) \quad (\text{II-13})$$

$$a_{\alpha}(r) = a_{\alpha}^0 \exp\left[-\frac{1}{RT} \left((P(r) - P_0) \bar{V}_{\alpha} + z_{\alpha} FV(r) - RT u_0 \exp\left(\frac{r - \lambda_1}{\lambda_2}\right) \right)\right] \quad (\text{II-14})$$

pour $\alpha \neq \text{H}_2\text{O}$. L'activité de l'espèce α , a_{α} , est liée à la concentration c_{α} par l'intermédiaire du coefficient d'activité, calculé selon le modèle de Pitzer (voir Annexe A).

Ainsi, $a_{\alpha}(r)$ peut être éliminé dans l'équation II-8; il faut cependant une autre équation pour déterminer $P(r)$. Cette équation est obtenue à partir de la **condition osmotique**. Le potentiel chimique de l'eau s'écrit

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 + P \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} + RT \ln(x_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (\text{II-15})$$

L'équilibre entre l'eau du pore et l'eau du contact s'écrit donc

$$P(r) - P_0 = -\frac{1}{\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}} RT \ln\left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}(r)}{x_{\text{H}_2\text{O}}^0}\right) \quad (\text{II-16})$$

Les équations II-9 et II-10 aboutissent à une relation entre les activités, la fraction molaire de l'eau, le potentiel électrique et la température:

$$a_{\alpha} = a_{\alpha}^0 \left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2\text{O}}^0}\right)^{\bar{V}_{\alpha}/\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}} \exp\left(-z_{\alpha} \frac{FV}{RT}\right) \exp\left(u_0 \exp\left(\frac{r - \lambda_1}{\lambda_2}\right)\right) \quad (\text{II-17})$$

D'après la définition de la fraction molaire de l'eau $x_{\text{H}_2\text{O}}$, la relation entre $x_{\text{H}_2\text{O}}$ et les activités des ions s'écrit:

$$x_{H_2O} = \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2O} + \sum_{\alpha=1}^N a_{\alpha}} \quad (\text{II-18})$$

Enfin, le théorème d'Euler donne une relation entre l'activité de l'eau et les activités des solutés.

$$a_{H_2O} \bar{V}_{H_2O} + \sum_{\alpha=1}^N a_{\alpha} \bar{V}_{\alpha} = 1 \quad (\text{II-19})$$

Ainsi, a_{H_2O} est obtenu en fonction de a_{α} , puis a_{α} en fonction de x_{H_2O} en combinant II-18 et II-19. De cette façon, II-8 devient une **équation algébrique non linéaire** de x_{H_2O} en fonction de a_{α}^0 et $V(r)$.

Le problème consiste à résoudre l'équation de Poisson pour $V(r)$ avec une densité de charge dépendante de x_{H_2O} selon une équation algébrique reliant $x_{H_2O}(r)$ et $V(r)$. Ce problème non linéaire peut être résolu numériquement.

Pour achever le calcul, il est nécessaire de considérer deux conditions aux limites.

i) Une première condition sur le potentiel électrique à $r = \pm \frac{\Delta}{2}$ est donnée en intégrant

l'équation de Poisson à travers un plan infiniment fin et chargé avec une densité surfacique Γ .

L'équation de Poisson s'écrit

$$\frac{-\epsilon}{4\pi} \frac{d^2V}{dr^2} = \sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha} c_{\alpha}(r) F + \Gamma \left[\delta\left(r - \frac{\Delta}{2}\right) + \delta\left(r + \frac{\Delta}{2}\right) \right] \quad (\text{II-20})$$

L'intégration sur un petit intervalle en $r = +\Delta/2$ donne

$$-\frac{\epsilon}{4\pi} \left\{ \frac{dV}{dr} \left(\frac{\Delta}{2} + 0^+ \right) - \frac{dV}{dr} \left(\frac{\Delta}{2} + 0^- \right) \right\} = \Gamma \quad (\text{II-21})$$

où 0^+ et 0^- sont des infinitésimaux, positif et négatif, respectivement.

A l'intérieur du grain ($r > \frac{\Delta}{2}$), V est constant et $\frac{dV}{dr} = 0$. Nous obtenons alors

$$\frac{dV}{dr} \left(\frac{\Delta}{2} + 0^- \right) = \frac{4\pi\Gamma}{\epsilon} \quad (\text{II-22})$$

ii) La seconde condition limite est une **condition de symétrie** au centre du contact, $\frac{dV}{dr}$ en $r = 0$. Cette condition tient compte du fait que les deux surfaces possèdent la même charge électrique.

Les concentrations des différentes espèces en solution sont reliées aux activités par l'intermédiaire du **coefficient d'activité** que l'on peut calculer grâce au **modèle d'interaction d'ions** développé par Pitzer (voir Annexe A pour le calcul des coefficients d'activité dans une solution NaCl).

On peut se poser la question de savoir si la charge répartie à l'intérieur du contact compense réellement la charge située à la surface des grains. Par intégration de l'équation de Poisson sur l'intervalle $-\frac{\Delta}{2} + 0^+ < r < +\frac{\Delta}{2} + 0^-$, c'est à dire sur toute l'épaisseur du film fluide, mais sans inclure la surface chargée des grains, et en utilisant les conditions limites évoquées précédemment (II-21 et II-22), nous obtenons

$$\int_{-\frac{\Delta}{2} + 0^+}^{+\frac{\Delta}{2} + 0^-} dr \sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha} a_{\alpha}(r) = 2\Gamma \quad (\text{II-23})$$

Ainsi, la charge à l'intérieur du film fluide compense exactement la charge répartie à la surface des minéraux.

En conclusion, le problème se résume à résoudre les deux équations couplées suivantes

$$x_{H_2O}(r) = \frac{1 - \sum_{\alpha=1}^N c_{\alpha}^0 \bar{V}_{\alpha} \cdot \exp\left[-\frac{z_{\alpha} F V(r)}{RT}\right] \left(\frac{x_{H_2O}(r)}{x_{H_2O}^0}\right)^{\bar{V}_{\alpha} / \bar{V}_{H_2O}}}{1 - \sum_{\alpha=1}^N c_{\alpha}^0 \bar{V}_{\alpha} \cdot \exp\left[-\frac{z_{\alpha} F V(r)}{RT}\right] \left(\frac{x_{H_2O}(r)}{x_{H_2O}^0}\right)^{\bar{V}_{\alpha} / \bar{V}_{H_2O}} + \sum_{\alpha=1}^N c_{\alpha}^0 \bar{V}_{H_2O} \cdot \exp\left[-\frac{z_{\alpha} F V(r)}{RT}\right] \left(\frac{x_{H_2O}(r)}{x_{H_2O}^0}\right)^{\bar{V}_{\alpha} / \bar{V}_{H_2O}}}$$

avec $\alpha \neq H_2O$ et

$$\frac{d^2 V(r)}{dr^2} = -\frac{4\pi F}{\epsilon} \sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha} c_{\alpha}^0 \cdot \exp\left[-\frac{z_{\alpha} F V(r)}{RT}\right] \left(\frac{x_{H_2O}(r)}{x_{H_2O}^0}\right)^{\bar{V}_{\alpha} / \bar{V}_{H_2O}}$$

La résolution de ces deux équations nécessite deux conditions limites.

i) $\frac{dV(r)}{dr} = \frac{4\pi\Gamma}{\epsilon}$ en $r = \frac{\Delta}{2}$ ou bien en $r = -\frac{\Delta}{2}$

$$\text{ii) } \frac{dV(r)}{dr} = 0 \text{ en } r = 0$$

b) *Calcul de la contrainte normale*

La résolution de l'équation précédente, avec deux conditions limites, a permis d'estimer la fonction $P(r, \Delta, \underline{\mu}, T)$. Cette pression P , fonction de r , la distance à la surface minérale, n'est pas la pression macroscopique du film fluide, P_z . Pour calculer cette dernière, il faut considérer l'enthalpie libre G du système représenté par le film fluide:

$$G = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \mu_{\alpha} \quad (\text{II-24})$$

ou encore par différenciation, selon la relation de Gibbs-Duhem

$$dG = VdP - SdT + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dn_{\alpha} \quad (\text{II-25})$$

Introduisons maintenant le potentiel $\Omega = (G - G) - P_z V$, et d'après II-24:

$$\Omega = G - \sum_{\alpha} n_{\alpha} \mu_{\alpha} - P_z V \quad (\text{II-26})$$

En différenciant II-26

$$d\Omega = dG - \sum_{\alpha} n_{\alpha} d\mu_{\alpha} - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dn_{\alpha} - P_z dV - VdP_z \quad (\text{II-27})$$

La combinaison des relations II-25 et II-27 donne alors

$$d\Omega = -SdT - \sum_{\alpha} n_{\alpha} d\mu_{\alpha} - P_z dV \quad (\text{II-28})$$

Dans le cas d'une distribution (si le système n'est pas uniforme, comme c'est le cas ici pour la pression), nous définissons la densité ω de Ω par $\omega = -\Omega/V = P$. Sur tout le système

$$\Omega_{\text{system}} = \int \omega dr^3 \quad (\text{II-29})$$

où dr^3 est le volume du film fluide. Nous pouvons alors calculer la contrainte normale effective P_z , perpendiculaire au contact.

$$P_z = - \left(\frac{\partial \Omega_{\text{system}}}{\partial V_{\text{system}}} \right)_{\underline{\mu}, T} \quad (\text{II-30})$$

Dans notre modèle, la température et les potentiels chimiques $\underline{\mu} = \{\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n\}$ sont constants en tout point du film fluide. Si l'on considère les variables fonctions de r , la direction normale au contact, alors

$$\frac{\partial \Omega_{\text{system}}}{\partial V_{\text{system}}} = \frac{1}{A} \frac{\partial \Omega_{\text{system}}}{\partial \Delta} \quad (\text{II-31})$$

et $dr^3 = A.dr$ dans l'équation II-29 où A est la surface de contact entre les deux grains, $A.\Delta$ représente donc le volume du film fluide. Finalement

$$P_z = -\frac{\partial}{\partial \Delta} \left(\int_{-\frac{\Delta}{2}}^{+\frac{\Delta}{2}} P(r, \Delta, \underline{\mu}, T).dr \right) \quad (\text{II-32})$$

où l'on note $\mathfrak{S}(\Delta) = \int_{-\frac{\Delta}{2}}^{+\frac{\Delta}{2}} P(r, \Delta, \underline{\mu}, T).dr$.

Numériquement l'équation II-32 se traduit par:

$$P_z(\Delta) = \frac{\partial}{\partial \Delta} (\mathfrak{S}(\Delta)) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\mathfrak{S}\left(\Delta + \frac{\delta}{2}\right) - \mathfrak{S}\left(\Delta - \frac{\delta}{2}\right)}{\delta} \quad (\text{II-33})$$

Il faut donc intégrer numériquement sur toute l'épaisseur du film fluide la fonction $P(r)$ estimée précédemment afin de calculer P_z .

5. Résultats et discussion

a) Equation de Poisson

Les profils du voltage et des concentrations en Na^+ et Cl^- perpendiculairement au film fluide sont représentés dans la figure II-3. Dans ce calcul, les deux surfaces des grains (du quartz par exemple) sont identiques; les profils sont donc symétriques. Comme la densité électrique de charges de la surface est négative, la concentration de l'ion de valence opposée, Na^+ , près de la surface est élevée. A l'inverse la concentration de Cl^- est faible. Au milieu du film, les deux concentrations sont égales; l'électroneutralité de la solution est donc satisfaite. Le voltage décroît de -0.11 V aux abords de la surface à -0.0001 V au milieu du film fluide.

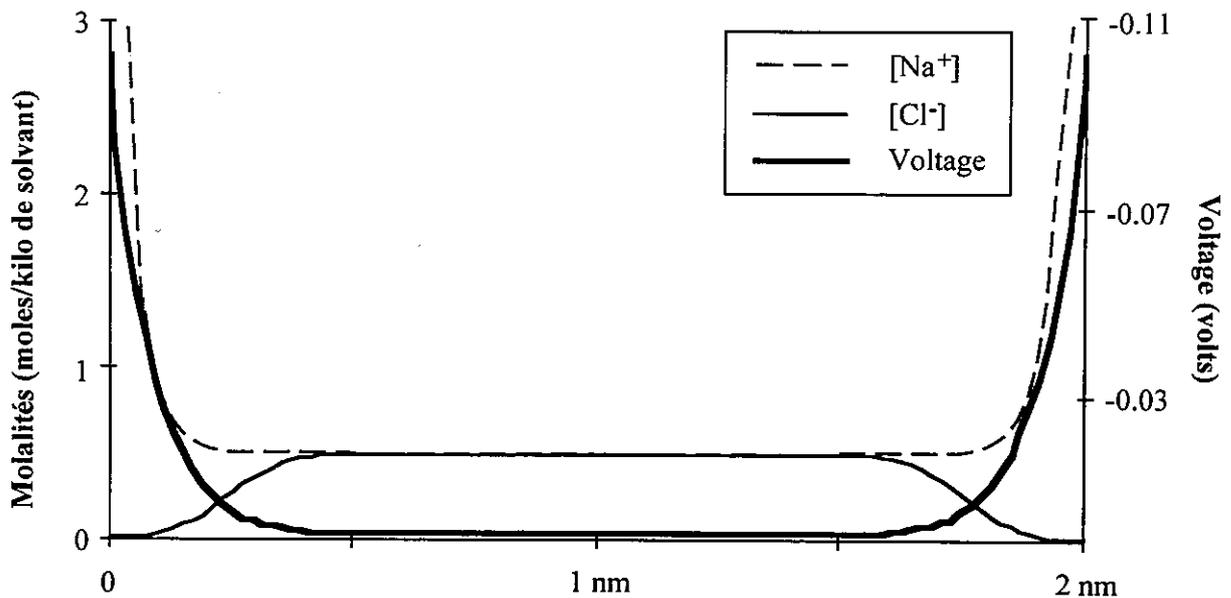


Figure II-3: Profils du voltage et des concentrations perpendiculairement au film fluide. Le paramètres utilisés pour résoudre les équations II-8 et II-9 sont: $\sigma = -0.05 \text{ C.m}^{-2}$, concentrations dans le pore 0.5 mole/kg d'eau, $T = 298^\circ \text{ K}$ et $\Delta = 20 \text{ angströms}$. D'après Renard et Ortoleva, 1997a.

b) *Relation entre la contrainte normale effective et l'épaisseur du film fluide*

L'équation (II-33) permet de calculer les contraintes normales effectives ($P_z - P_0$) correspondant à différentes épaisseurs du film. De telles courbes sont représentées sur la figure II-4, pour des densités de charges électriques σ variables sur la surface du minéral. Ces courbes sont des **droites dans un repère logarithmique** (fig. II-6) et définissent donc une relation linéaire entre les logarithmes de la contrainte normale effective (en bars ici) et l'épaisseur du film fluide (angströms).

$$\ln(\Delta) = a + b \ln(P_z - P_0) \quad (\text{II-34})$$

où a et b sont des constantes dépendantes de la charge électrique, la température et la salinité du fluide du pore. Nous avons calculé de telles courbes pour différentes charges électriques entre -0.01 et -0.15 C.m^{-2} (valeurs représentatives de minéraux communs, voir Table II-1), à température constante (25° C). Les constantes a et b vérifient les relations suivantes

$$a = 9.3925 + 5.88 \sigma + 26.96 \sigma^2$$

$$b = -1.008 - 0.41 \sigma$$

où σ est la densité électrique de charges (C.m^{-2}).

Comparons ces résultats avec le modèle simple de l'équation II-7. Le développement de l'exponentielle dans l'équation II-7 donne

$$\Delta = \frac{C}{p_z - p_o} \quad (\text{II-35})$$

où C est une constante. Dans le modèle complet, avec la théorie de Debye-Hückel couplée à la pression osmotique, nous avons obtenu (équation II-34)

$$\Delta = C'(p_z - p_o)^b \quad (\text{II-36})$$

où C' est constant et b est proche de -1. Les deux équations (II-26) et (II-27) sont donc similaires. La seule différence est la valeur des constantes C et C'. C = 5×10^{-8} et C' = 8×10^{-7} pour (P_z - P_o) en bars et Δ en m; pour une densité électrique de charges Γ de - 0.1 C.cm⁻². A contraintes normales effectives égales, la théorie DH/O donne un film fluide plus épais.

c) *Les mesures expérimentales de films fluides*

Pashley *et al.* (1978, 1979, 1984), et Horn *et al.* (1988, 1989) ont mesuré les épaisseurs de films fluides piégés entre deux lamelles minérales de mica. Ces expériences reposent sur la mesure de la viscosité d'un film soumis à une contrainte cisailante (Israelachvili, 1986). Ils reportent des mesures compatibles avec le modèle développé ici (fig. II-5).

d) *Les limites du modèle DH/O*

Le but de cette étude est d'estimer l'influence des charges électriques disposées sur les surfaces minérales sur l'épaisseur du film fluide piégé à l'intérieur du contact entre deux grains. Le résultat est une relation entre l'épaisseur du film fluide, la salinité du fluide des pores, la contrainte normale effective et la densité électrique de charges, dans le cas simple où les deux surfaces minérales de part et d'autre du contact possèdent la même charge. Cette relation change si ce n'est pas le cas; par exemple si un grain de quartz est en contact avec un mica. Les équations sont les mêmes, seule est modifiée la condition limite de symétrie. Elle est remplacée par une condition similaire à l'équation II-22 qui définit la pente du voltage sur les deux surfaces et non plus sur une seule. Dans un tel cas, les profils de la figure II-3 ne sont plus symétriques.

L'influence de la température sur l'épaisseur du film fluide à travers les variations de la constante diélectrique de l'eau (Bradley et Pitzer, 1979), et les modifications des coefficients

d'activité ne doivent pas être négligeables. Les courbes de la figure II-6 montrent une légère augmentation de l'épaisseur du film fluide avec la température.

Un autre point est la rugosité des surfaces minérales. Nous supposons que la surface de contact est plate. Ceci est une bonne approximation dans le cas des micas, mais moins réaliste pour le quartz, comme le montrent les stylolites expérimentaux (Planche 5), et sûrement très faux pour les feldspaths (Anbeck *et al.*, 1994).

Un autre problème est celui des variations de charge des minéraux avec la température ou le pH (Yates et Healy, 1975; Sposito, 1992). Les effets de ces facteurs ne sont pas bien connus, cependant leur influence sur les films fluides durant l'histoire diagénétique des sédiments ne doit pas être négligeable.

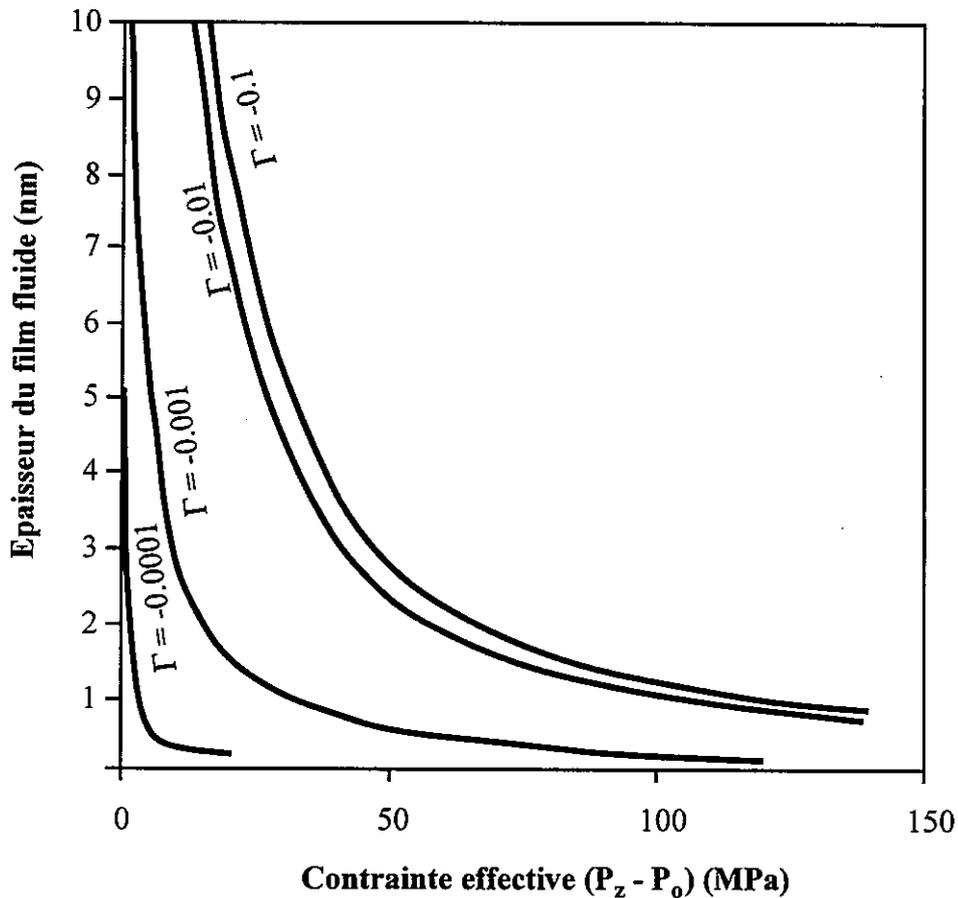


Figure II-4: Dépendance de l'épaisseur du film fluide en fonction de la contrainte normale effective $(P_z - P_0)$ pour différentes valeurs Γ de densités de charges électriques ($C.m^{-2}$) d'après le modèle complet DH/O. Ces courbes sont des droites dans un repère logarithmique double (voir fig. II-6).

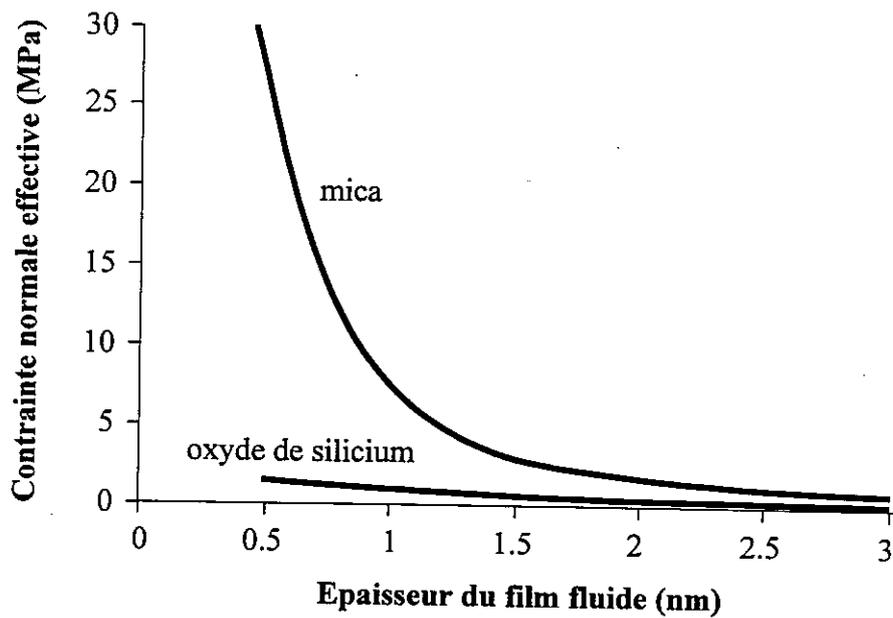


Figure II-5: Contrainte normale effective ($P_z - P_0$) en fonction de l'épaisseur d'un film fluide confiné entre deux surfaces parallèles de mica ou d'oxyde de silicium. D'après Heidug, 1995.

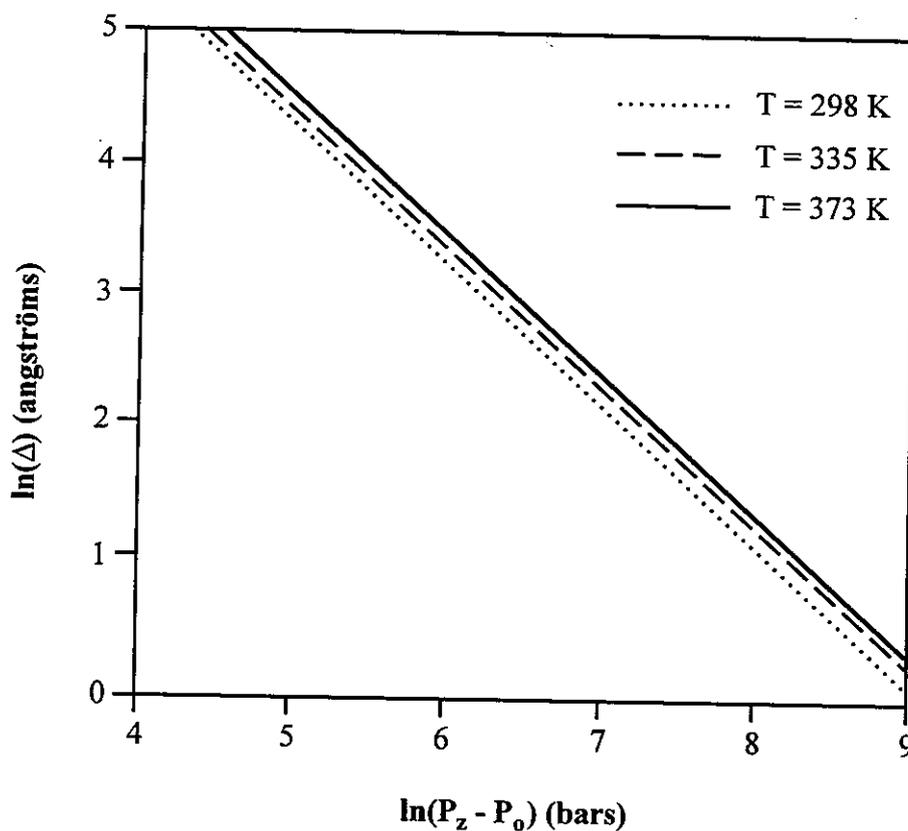


Figure II-6: Dépendance de l'épaisseur du film fluide en fonction de la température pour une charge électrique constante. L'épaisseur du film fluide augmente légèrement avec T. D'après Renard et Ortoleva, 1997a.

L'équation II-7 montre que l'effet de la salinité du fluide des pores n'est pas très important lorsque les concentrations sont faibles. En revanche, à salinité élevée (par exemple à saturation avec NaCl), l'effet de la contrainte est moins efficace.

Enfin, cette théorie du film fluide s'appuie sur des **lois physiques macroscopiques** qui ne sont applicables que dans des systèmes supposés homogènes à l'échelle considérée. Lorsque l'épaisseur du film fluide est faible (inférieure à quelques nanomètres), le système n'est plus macroscopiquement homogène car il atteint la taille des atomes. Les équations utilisées ne devraient donc plus être fiables. Ce n'est pas le cas lorsque l'épaisseur du film fluide garde une valeur grande par rapport à l'échelle atomique (supérieure à 2 nm). Ainsi, les oscillations de l'épaisseur du film observées sur des micas ne sont pas prises en compte par cette théorie (Karaborni *et al.*, 1996). Ces oscillations sont causées par de fortes interactions à courtes distances entre les molécules et par des forces d'hydratation.

6. Conclusions sur le modèle DH/O

Le but de ce modèle était d'évaluer **l'influence de la contrainte normale sur l'épaisseur du film fluide** piégé à l'intérieur du contact entre deux grains. Les charges électriques sur la surface du minéral attirent des ions de valence opposée provenant du fluide des pores. Ceci crée une différence de pression osmotique entre le film fluide et le fluide du pore, ce qui préserve un film d'eau liquide. Le résultat de ce modèle, dérivé de la **théorie de Debye-Hückel**, est une relation linéaire entre les logarithmes de l'épaisseur du film fluide d'une part, et de la différence entre la contrainte normale appliquée sur le grain et la pression fluide des pores d'autre part.

L'effet osmotique induit une valeur élevée de la contrainte sur la surface des grains. Ce phénomène préserve un film d'eau liquide à l'intérieur du contact entre deux grains sous des contraintes normales effectives élevées. Par cela il active le mécanisme de dissolution-cristallisation sous contrainte par diffusion, ce qui expliquerait le fait que la dissolution-cristallisation sous contrainte est plus efficace dans les roches sédimentaires contenant des **argiles**. En effet **ces minéraux peuvent avoir une charge électrique importante** qui augmente l'épaisseur du film fluide et facilitent donc la dissolution-cristallisation sous contrainte.

Notre théorie prédit que, **pour une charge électrique nulle, l'épaisseur du film fluide est nulle**. La densité de charges d'une surface d'un grain est fortement dépendante du pH; elle est nulle au "point de charge nette nulle". Dans ce cas, **le film devrait disparaître et la dissolution-cristallisation sous contrainte devenir beaucoup moins efficace**. Ce phénomène expliquerait les fortes variations de compaction de roches sédimentaires soumises à des histoires d'enfouissement semblables. A fortes contraintes normales effectives, cependant, les forces d'hydratation préservent quand même une mono-couche d'eau sur les surfaces minérales.

Un autre aspect de notre théorie est la diminution de l'épaisseur du film fluide quand la contrainte normale augmente. Cela expliquerait la diminution de la déformation mécano-chimique dans les bassins sédimentaires à des profondeurs supérieures à 4000 ou 5000 m, où la contrainte normale effective est si élevée que l'épaisseur du film fluide ne dépasse pas une ou deux couches de molécules d'eau. Ceci n'est plus vrai dans les zones où la pression hydrostatique augmente et atteint la pression lithostatique (zones en surpression fluide). Dans ce cas, le film fluide est préservé et la déformation peut être efficace à 10 ou 15 km, même dans des granites (Burg et Ponce, 1985)

Ainsi, un film fluide piégé à l'intérieur du contact entre deux grains pourrait rester stable, ce qui serait un argument en faveur d'un modèle de déformation intégrant une part au moins du mécanisme "film fluide piégé" (cf. chapitre I).

B. Le coefficient de diffusion à l'intérieur du film fluide

Les caractéristiques physico-chimique du film fluide piégé sont certainement des facteurs qui contrôlent le flux de diffusion des éléments chimiques hors du contact entre deux grains.

Les valeurs des coefficients de diffusion à l'intérieur du contact entre deux grains sont très mal connues. Elles ne sont pas constantes et devraient notamment varier avec la température, la nature de l'élément chimique et l'épaisseur du film fluide. Quand le film est épais, la diffusion s'effectuerait comme dans de l'eau libre; en revanche lorsque son épaisseur diminue, la mobilité des solutés devrait décroître et la valeur du coefficient de diffusion devrait se rapprocher de celle dans un joint de grain.

1. Variation avec la température

a) Diffusion dans l'eau libre

Dans une solution aqueuse, l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion des solutés est connu, il augmente avec la température en suivant une loi d'Arrhenius, avec une énergie d'activation faible d'environ 15 kJ.mole⁻¹ (Nakashima, 1995).

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II-37})$$

où D_0 est une constante (m².s⁻¹), E_a l'énergie d'activation (J.mole⁻¹) et T la température (K). Dans l'eau, ce coefficient est de l'ordre de 2.10⁻⁹ m².s⁻¹ à 25 °C (Applin, 1987). Il dépend beaucoup de la nature du solvant, mais, dans un même solvant, les coefficients de diffusion des différents solutés varient peu.

b) Loi de Stokes-Einstein

Le coefficient de diffusion d'une particule à l'intérieur d'un grand volume d'eau obéit de la loi de Stokes-Einstein (Hunter, 1986)

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta\delta} \quad (\text{II-38})$$

où D est le coefficient de diffusion (m².s⁻¹), k est la constante de Boltzmann (1.38 x 10⁻²³ m³.Pa.s⁻¹), δ est la taille de la particule et η est la viscosité du liquide. Israelachvili (1986) estime que cette loi reste valide pour des particules de taille supérieure à 0.1 nm. Horn (1989) a mesuré la viscosité de films d'eau piégés entre des lamelles de silice et trouvé des valeurs de viscosité de l'ordre de 10⁻³ Pa.s⁻¹ à 298 K. Si nous appliquons l'équation II-38 au quartz, la taille d'une molécule de silice étant de 5 angströms environ, nous obtenons un coefficient de diffusion de 3.5 x 10⁻¹⁰ m².s⁻¹ à 298 K. Cette valeur est 5 à 10 fois plus faible que pour la diffusion dans de l'eau libre.

c) Estimation du coefficient de diffusion à l'intérieur du film fluide piégé

Afin d'estimer la valeur du coefficient de diffusion à l'intérieur du film, nous utilisons la loi de dissolution-cristallisation sous contrainte développée par Rutter (1976). Cette loi relie

la contrainte normale au taux de déformation dans une expérience de poinçonnement (Gratier, 1993a). Rutter (1976) propose une relation entre la contrainte normale au contact et la vitesse de diffusion hors du contact

$$\sigma - p = \frac{2RT}{a^2 \bar{V}_s} \int_0^a r \ln \left[1 + \frac{A_0}{4C_0 D_a} (a^2 - r^2) \right] dr \quad (\text{II-39})$$

où $(\sigma - p)$ représente la contrainte normale effective (bars), T est la température (K), \bar{V}_s est le volume molaire du solide ($\text{m}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$), C_0 la solubilité du minéral dans le contact ($\text{mole} \cdot \text{m}^{-3}$), D_a le coefficient de diffusion dans le film ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), a est le rayon du contact cylindrique entre le poinçon et le minéral. Le terme A_0 caractérise le taux d'apport de matière à l'intérieur du contact ($\text{mole} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$). Nous le définissons par

$$A_0 = \frac{G_{\text{cont}}}{\Delta V_s} \quad (\text{II-40})$$

où G_{cont} est la vitesse d'enfoncement du poinçon ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) et Δ l'épaisseur du film fluide (m).

Si l'on suppose que toutes les variables à l'intérieur de l'intégrale de l'équation II-39 sont constantes, il est possible d'intégrer l'équation II-39 par parties sur toute la surface de contact sous le poinçon et d'obtenir le coefficient de diffusion dans le film fluide. L'épaisseur du film fluide variant avec la contrainte, nous appliquons la théorie décrite précédemment dans ce chapitre pour évaluer son épaisseur. L'application à des expériences de poinçonnement effectuées sur des cristaux synthétiques de sel ou de quartz (Gratier, 1993a, 1993b) permet de calculer un coefficient de diffusion (fig. II-7). Les coefficients de diffusion estimés sont **5 à 10 fois plus faibles que dans l'eau libre**, mais plusieurs ordres de grandeur plus élevés que pour la diffusion dans des solides (Freer, 1981). Une **énergie d'activation de 11.5 kJ.mole⁻¹** est calculée; valeur semblable à la diffusion dans l'eau libre (Nakashima, 1995).

2. Variation avec la contrainte normale

La mobilité des molécules devrait décroître lorsque l'épaisseur du film fluide diminue, c'est à dire lorsque la contrainte effective normale augmente. Tant que le film fluide garde une épaisseur supérieure à 2 nm, la diffusion s'effectuerait comme dans de l'eau libre. Pour une épaisseur de 0.5 nm, cette valeur est un ordre de grandeur plus faible. Et lorsque l'épaisseur du film est nulle, le coefficient de diffusion atteint des valeurs de coefficients de diffusion dans un

solide. Nous pouvons alors établir une loi qui donne la valeur du coefficient de diffusion en fonction de la contrainte normale (fig. II-7).

$$D = D_{a,\min} + (D_{\text{pore}} - D_{a,\min}) \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\Delta - 20 \cdot 10^{-10}}{5 \cdot 10^{-10}}\right)} \quad (\text{II-41})$$

où $D_{a,\min}$ est la valeur du coefficient de diffusion quand le film fluide est absent ($4.2 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 25° C). Cette relation n'a pas de contenu physique, elle permet juste une interpolation entre plusieurs points.

3. Applications

Dans la théorie de la dissolution-cristallisation sous contrainte, un facteur important est le produit de l'épaisseur du film fluide par le coefficient de diffusion. Des résultats expérimentaux ont montré que ce produit varie entre 10^{-18} et $10^{-21} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Rutter, 1976; Gratier et Guiguet, 1986; Schutjens, 1991; Spiers et Brzesowsky, 1993). Dans ces expériences où la contrainte normale effective est élevée (plusieurs dizaines de MPa), le film fluide a une épaisseur de 1 nm environ, et le coefficient de diffusion serait alors $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 25° C . Le produit, $10^{-20} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, est donc en accord avec les résultats expérimentaux sur les agrégats.

Dans les chapitres suivants, nous utiliserons donc plusieurs coefficients de diffusion dont les valeurs sont récapitulées sur la table II-2.

C. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons montré qu'un film fluide peut rester **piégé à l'intérieur du contact** entre deux grains, même lorsque la contrainte normale est élevée comme c'est le cas dans la croûte supérieure. Ce film possède une **bonne diffusivité** (et donc une faible viscosité) par rapport à celle dans un solide; il est le **milieu de transfert de matière** privilégié entre les grains et donc un des facteurs essentiels de la déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte.

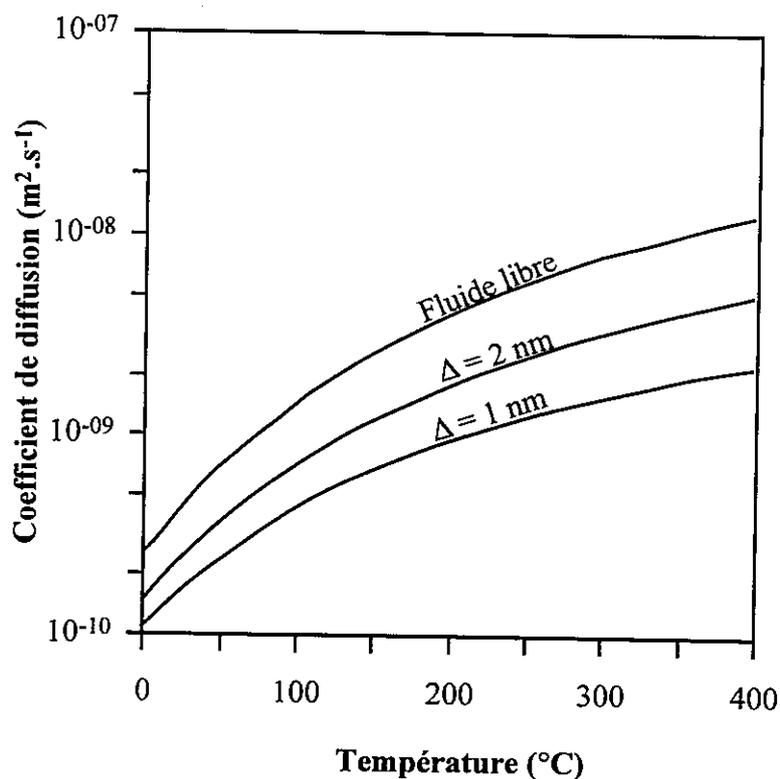


Figure II-7: Effet de l'épaisseur du film fluide et de la température sur la diffusion. Plus le film est fin, plus la diffusion est ralentie d'après l'équation II-39. D'après Renard et al., 1997b.

Table II-2: Valeurs des coefficients de diffusion utilisés lors de la modélisation des processus de dissolution-cristallisation sous contrainte dans le chapitre IV.

Milieu de diffusion	D_0 ($m^2.s^{-1}$)	E_a ($kJ.mole^{-1}$)	Dépendance de la contrainte	Valeur à 25° C ($m^2.s^{-1}$)
Eau libre	8.5×10^{-7}	15	NON	$2.0 \cdot 10^{-9}$
Film fluide ($\Delta > 2 \text{ nm}$)				
Film fluide ($\Delta = 1 \text{ nm}$)	1.7×10^{-8}	11.5	OUI (équation II-41)	$1.6 \cdot 10^{-10}$
Film fluide ($\Delta < 0.5 \text{ nm}$)	1.8×10^{-13}	15	NON	$4.2 \cdot 10^{-16}$
Joint de grain				

**Chapitre III:
Géométrie de la surface de
contact entre deux grains**

A. Stylolites expérimentaux

Dans les structures acquises par dissolution-cristallisation sous contrainte, les stylolites sont certainement parmi les plus spectaculaires. Différentes théories, basées uniquement sur des observations naturelles ou sur de la modélisation, ont été proposées pour expliquer leur formation (Stockdale, 1922; Mattauer, 1971). Il est actuellement admis que leur formation résulte de **l'interaction entre des forces physiques**, telle la pression, et **des forces chimiques**, tel le potentiel chimique ou la diffusion des espèces en solution (Merino, 1992; Carrio-Schaffhauser, 1990b). Nous proposons ici une nouvelle approche de la formation de stylolites à une échelle microscopique en étudiant une surface stylolitique générée expérimentalement.

1. Réalisation expérimentale de stylolites

Des surfaces stylolitiques ont été obtenues par des essais de compaction de grains sous contrainte (Gratier, 1984). La procédure expérimentale est la suivante. Une couche de grains de quartz non déformés d'environ 100 micromètres de diamètre est déposée entre deux cylindres de quartzite de 25 millimètres de diamètre. Une contrainte verticale de 200 MPa est appliquée et une pression fluide de 150 MPa est imposée. Le fluide utilisé est une solution aqueuse. L'ensemble est introduit dans un autoclave dont la température est fixée à 350° C pendant une durée de 50 jours environ.

Après l'expérience, les grains de quartz sont cimentés et forment un disque compacté mais fragile d'une épaisseur de 0.5 millimètre. Les grains sont déformés avec un raccourcissement qui a eu lieu parallèlement à la direction de la contrainte verticale (fig. III-1). Une partie de la déformation est accommodée par glissement des grains et conduit à un empilement plus compact. L'autre partie de la déformation correspond à une indentation des grains les uns dans les autres (Gratier et Guiguet, 1986).

Une surface de contact entre deux grains, perpendiculaire à la contrainte principale, a pu être isolée et observée au microscope électronique à balayage. Elle montre que les **indentations** correspondent à des **micropics de dissolution** ou **microstylolites** (fig. III-1 et Planche 5) (Muquet, 1995).

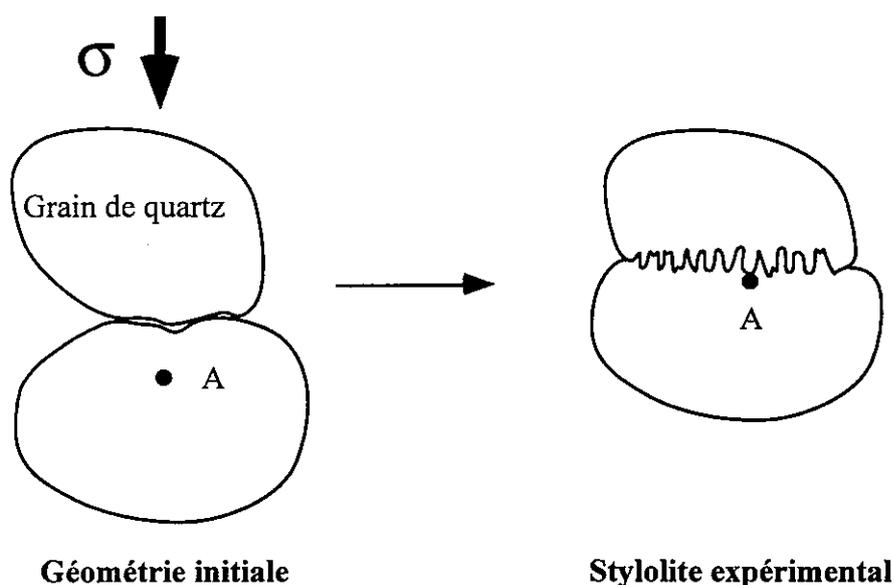


Figure III-1: Indentation de deux grains de quartz par dissolution-cristallisation sous contrainte. Un point A, situé initialement à l'intérieur d'un grain migre vers la surface de dissolution (microstylo-lite).

2. Géométrie de la surface de dissolution

La surface de contact entre les deux grains est orientée perpendiculairement à la contrainte maximale. On y observe des micropics, selon lesquels les grains étaient emboîtés. Ils sont séparés par des microdépressions qui correspondent à leurs empreintes négatives sur le grain opposé (Planche 5). Au fond de ces dépressions se sont développés des puits de dissolution, où pourrait circuler un fluide libre dans le cas où ces puits se connecteraient pour former de petits chenaux. Globalement, la surface de dissolution a une forme de **boîte à œufs**.

Dans un souci de quantification, une surface de dissolution d'une aire de $25 \times 20 \mu\text{m}^2$ a été photographiée sous deux angles différents. Par **stéréographie**, on retrouve la topographie de la surface (fig. III-2) et l'on peut mesurer les tailles des pics (Muquet, 1995). La hauteur des microstylo-lites est de l'ordre du micromètre.

Si on effectue une transformée de Fourier à deux dimensions de la surface, on remarque que les longueurs d'onde des stylo-lites sont remarquablement régulières. Le spectre de la transformée de Fourier, qui indique les "énergies" respectives des différentes longueurs d'onde, permet de situer la longueur d'onde dominante vers **2 ou 3 microns** (fig. III-3). Les micropics sont de petites pyramides à 3 ou 4 côtés, dont la largeur de la base est 4 microns et la hauteur 1 micron. En revanche, il est difficile d'évaluer la dimension et la connectivité des puits de dissolution dont le diamètre est de l'ordre de 100 nm (Planche 5).

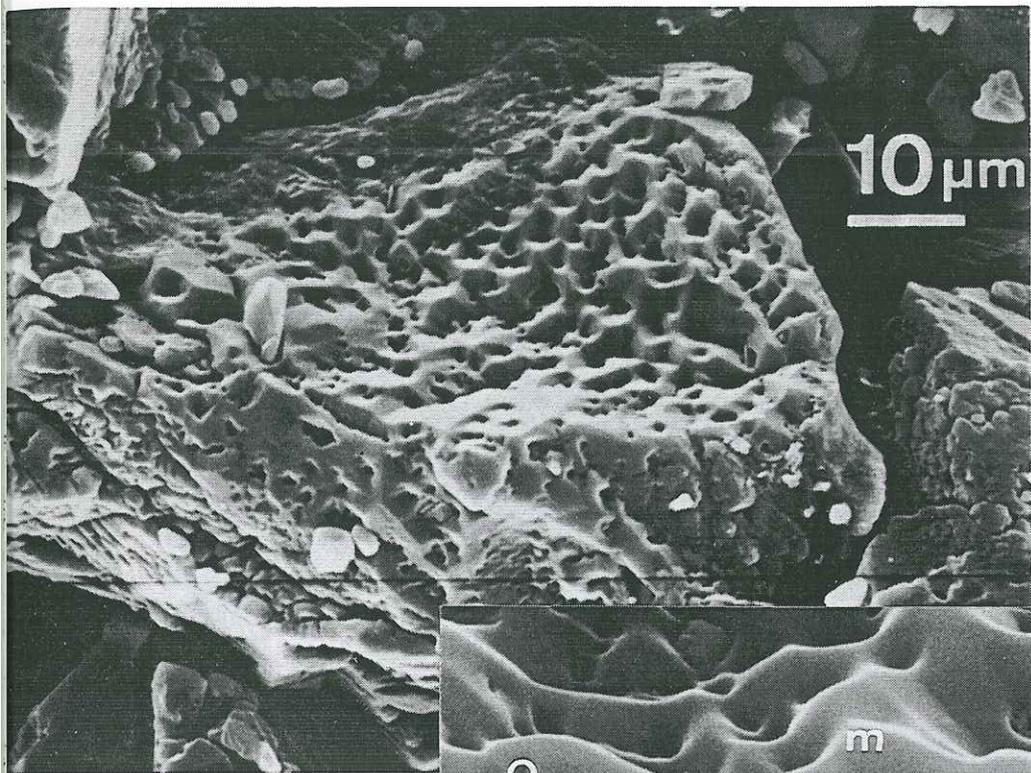


PHOTO 1

Agrégat de quartz déformé expérimentalement (Gratier, 1984). Les grains se sont indentés et le joint de grain s'est transformé en microstylolites. Photographie: Muquet, 1995; Gratier et al., 1997.

PHOTO 2

Zoom sur le joint de grain. Des micropics (m) alternent avec des puits (p), la surface ayant l'aspect d'une boîte à oeufs. Les cercles (O) indiquent des zones de dissolution sur les parois des pics. Photographie: Gratier et al., 1997.

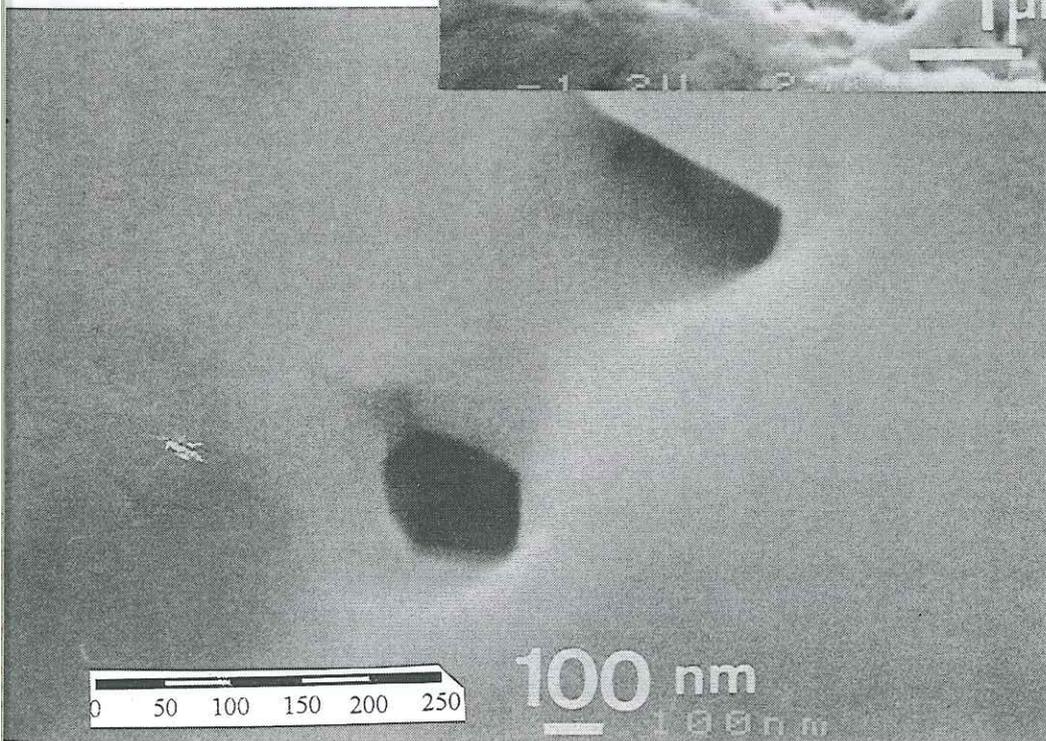
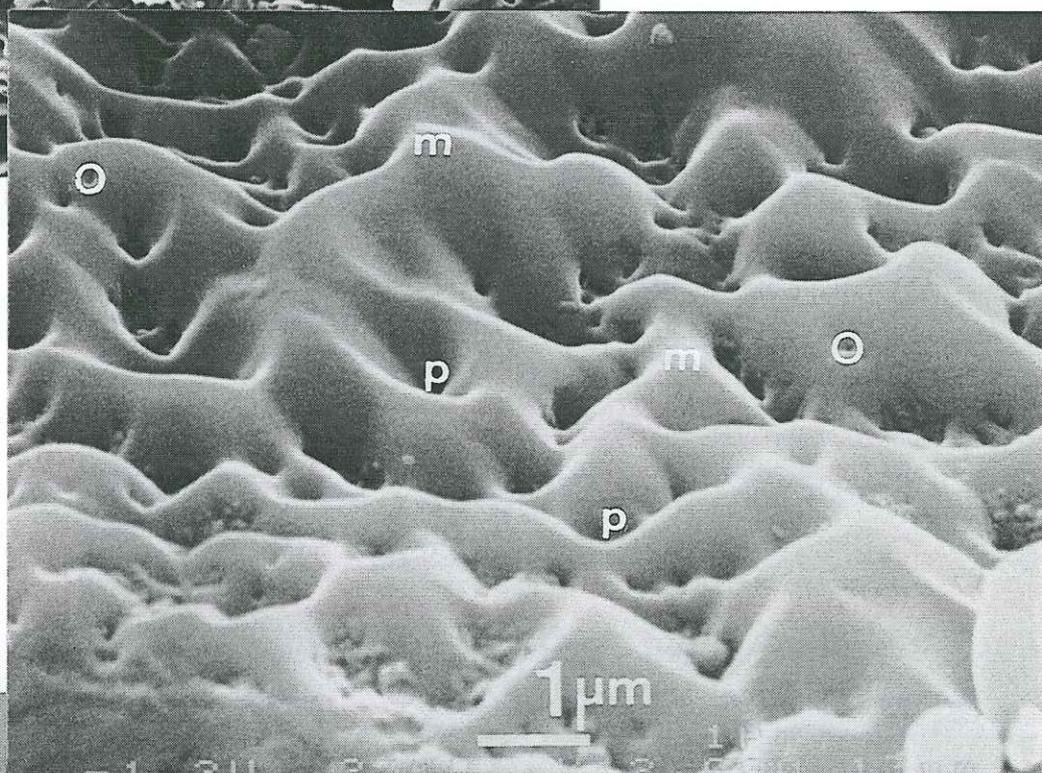


PHOTO 3

Puits de dissolution. Ces trous pourraient correspondre à des inclusions fluides développées dans des dislocations. Photographie: Muquet, 1995; Gratier et al., 1997.

Planche 5

Planche 5: Microstylolites expérimentaux sur du quartz synthétique. 1) Grain de quartz avec microstylolite. 2) Surface d'indentation contenant des micropics et des puits de dissolution. 3) Puits de dissolution de 100 nm de diamètre qui pourrait être localisé à l'aplomb d'une dislocation. Cette inclusion contient un fluide libre et sa forme d'équilibre ressemble à un cristal négatif de quartz. Les échelles sont en microns.

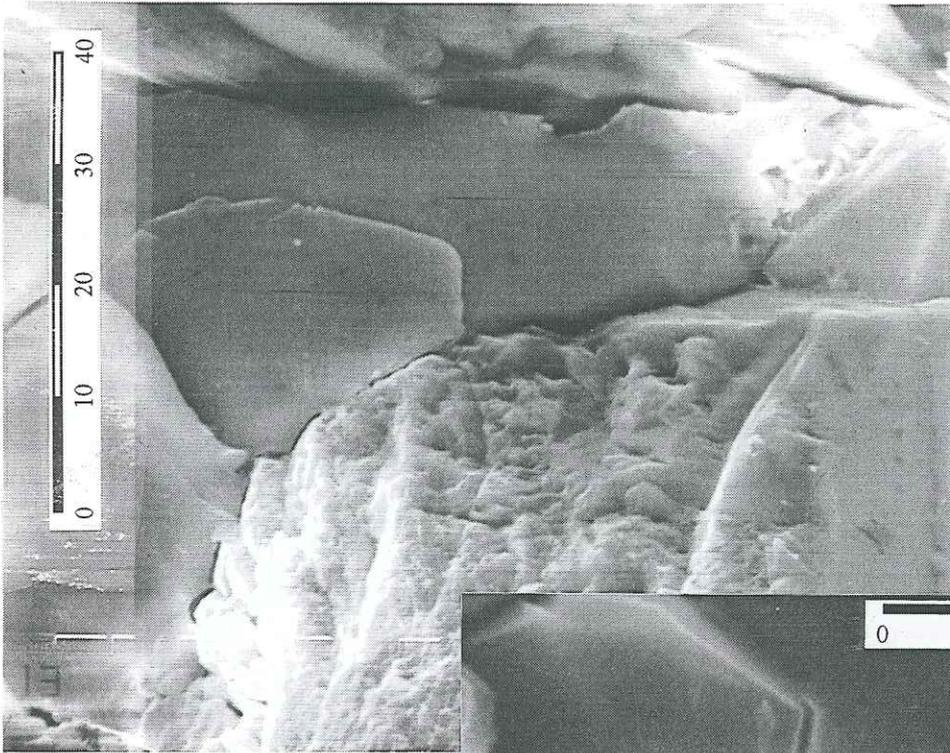


PHOTO 1

Grès de Mer du Nord.
 Surface d'indentation de
 deux grains de quartz.
 La surface contient des
 inclusions fluides et des
 contacts réels.

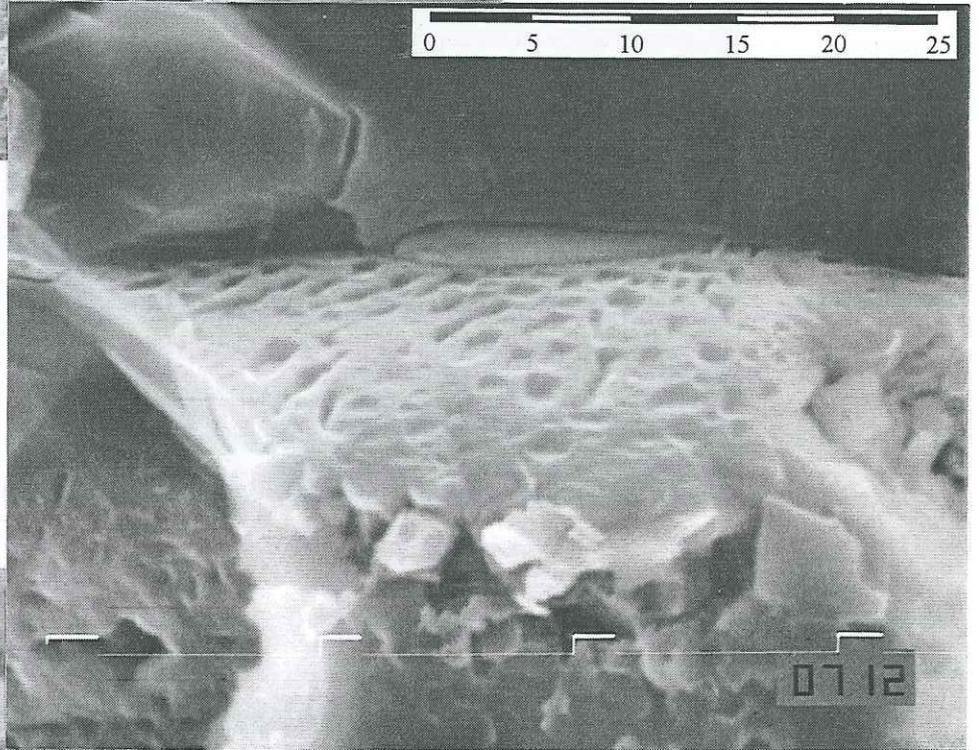


PHOTO 2

Grès de Mer du Nord.
 Inclusions fluides dans un
 joint de grain.

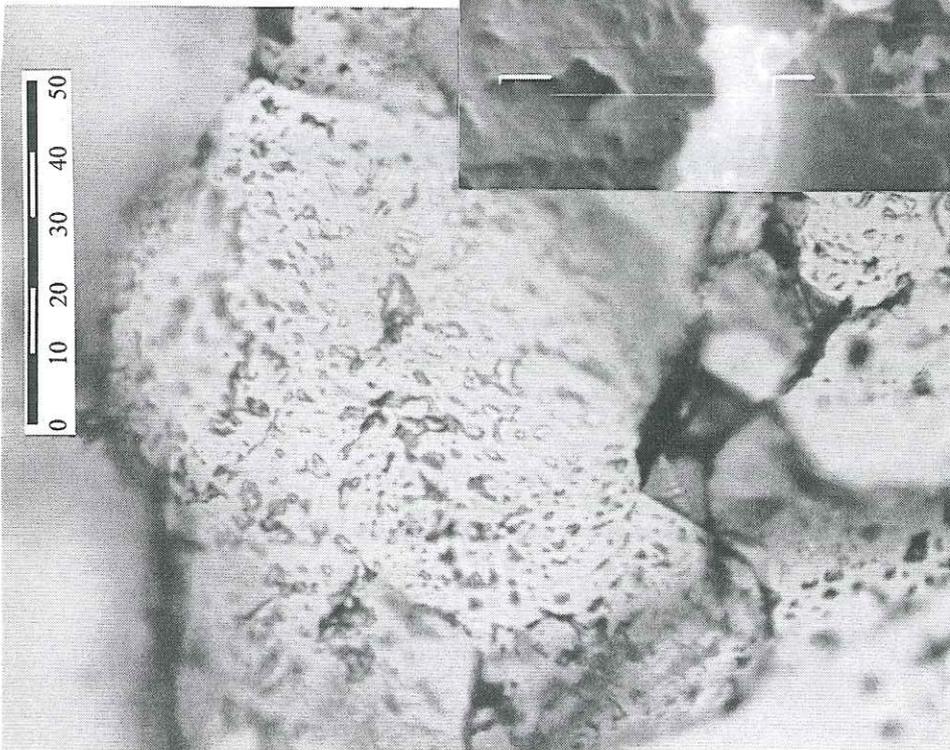


PHOTO 3

Quartz syn-tectonique,
 Main Central Thrust, Tibet.
 Le joint entre deux grains
 contient des inclusions fluides,
 dont certaines sont connectées
 et forment des chenaux.

Planche 6

Planche 6: Surfaces de contact entre deux grains contenant des inclusions. 1) Joint de grain contenant des inclusions dont certaines forment de petits chenaux. 2) et 3) Joint intergranulaire: la surface de contact n'est pas lisse mais rugueuse. Les échantillons 1 et 2 proviennent d'un grès de Mer du Nord, l'échantillon 3 d'une veine de quartz syn-tectonique du Main Central Thrust au Népal (échantillon de Christian France-Lanord).

Ces photographies indiquent que le processus de diffusion à l'intérieur du joint de grain n'est pas simple. En particulier, la distance de diffusion est comprise entre deux valeurs: d'une part le rayon du joint de grain, d'autre part la distance entre deux inclusions. Les échelles sont en microns.

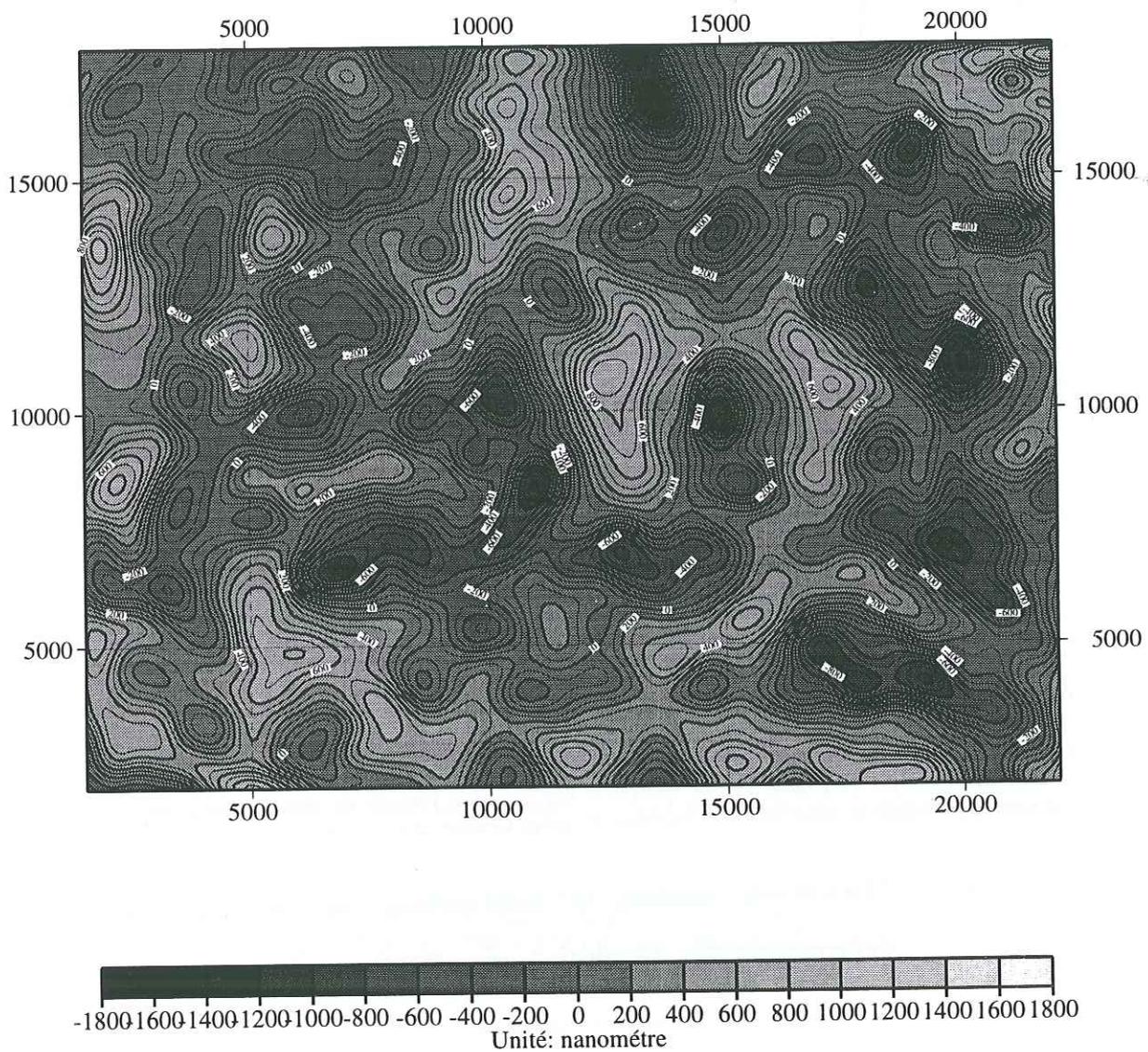


Figure III-2: Carte topographique de la surface de dissolution réalisée par stéréo-photogramétrie. Des micropics en forme de pyramides de hauteur 1 micron et de base 2 microns alternent avec des microcavités de même taille. On interprète ces reliefs comme des microstylolites. D'après Muquet, 1995.

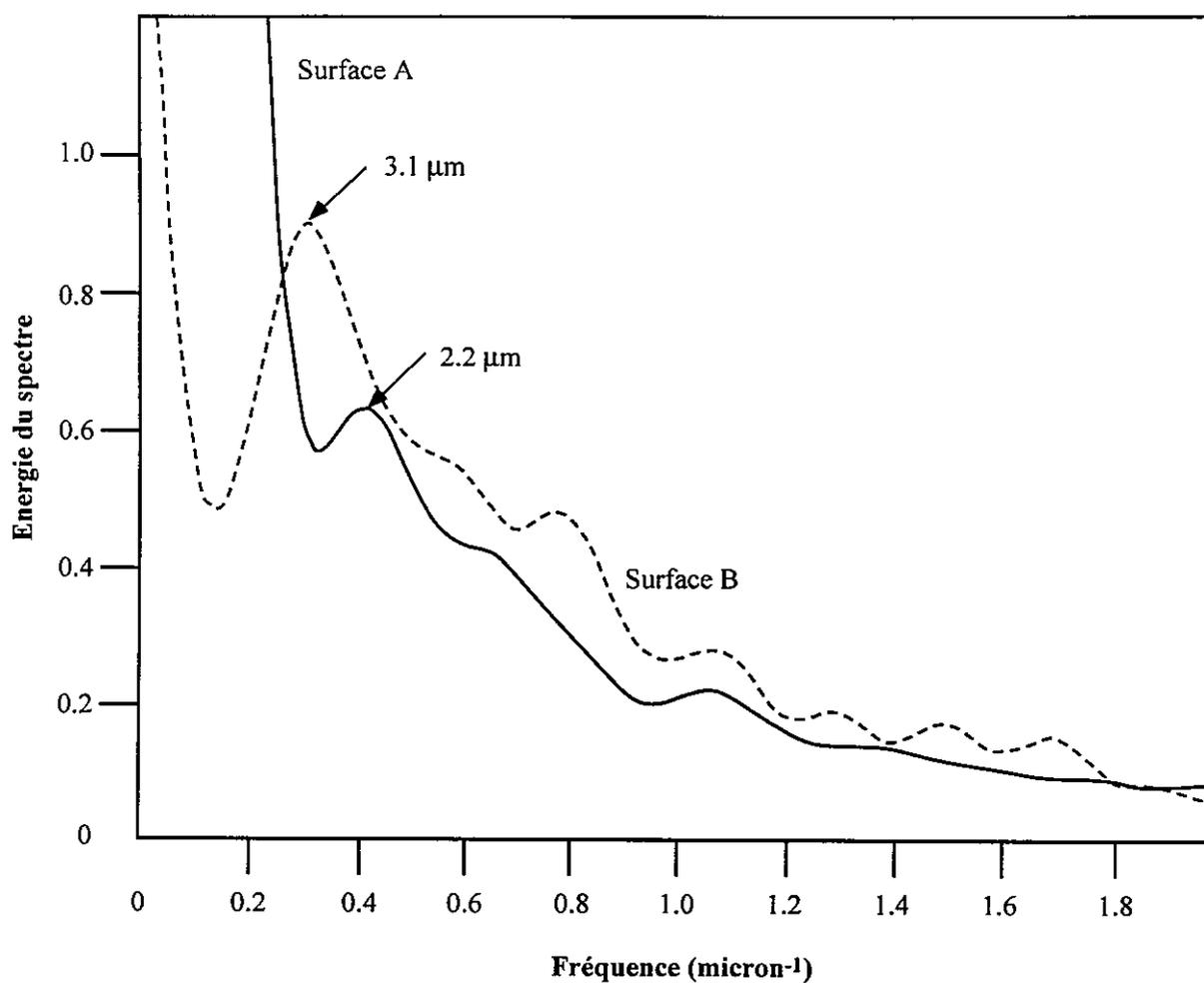


Figure III-3: Spectres de la transformée de Fourier à deux dimensions de la surface de contact entre deux grains. L'échelle verticale représente l'énergie des différentes fréquences (les unités sont arbitraires). La courbe A représente le spectre de la topographie du grain de la Planche 5. La longueur d'onde dominante se situe vers 2.2 microns. La courbe B est le spectre d'une seconde surface de dissolution pour laquelle la longueur d'onde dominante se situe vers 3.1 microns. D'après Gratier et al., 1997.

3. Modèle de surface et implications sur le mécanisme de déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte

D'après les observations de la surface de dissolution, deux sites principaux de déformation semblent fonctionner avec des mécanismes différents.

- les parois des micropics et des microdépressions, où les surfaces sont bien lisses. Nous supposons que ces sites piègent un film fluide et la déformation s'effectuerait selon le mécanisme de "film fluide piégé". Les pics ont des formes pyramidales à 3 ou 4 côtés qui pourraient correspondre à des facettes cristallines.

- les puits à la base des microdépressions contiennent de l'eau libre et intégreraient le mécanisme de "réaction avec fluide libre". Deux interprétations sont possibles sur

l'origine de ces puits. D'une part, la contrainte normale est localement plus élevée à l'aplomb d'un micropic, la dissolution est donc favorisée dans ces régions. D'autre part, les puits pourraient correspondre à des dislocations dans le cristal, zones de faiblesse favorables à la dissolution. Ces deux explications ne sont d'ailleurs pas contradictoires. Notons que ces puits de dissolution contiennent un fluide libre et sont donc similaires à des inclusions fluides. Leur forme d'équilibre s'apparente à un cristal négatif (photographie du bas, Planche 5)

Les conclusions sur le mécanisme de déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte et sur la formation de stylolites selon ce mécanisme rejoignent donc le **modèle "d'îles et chenaux"** (voir chapitre I). Les "îles" correspondent aux micropics et les "chenaux" aux puits de dissolution (fig. III-4).

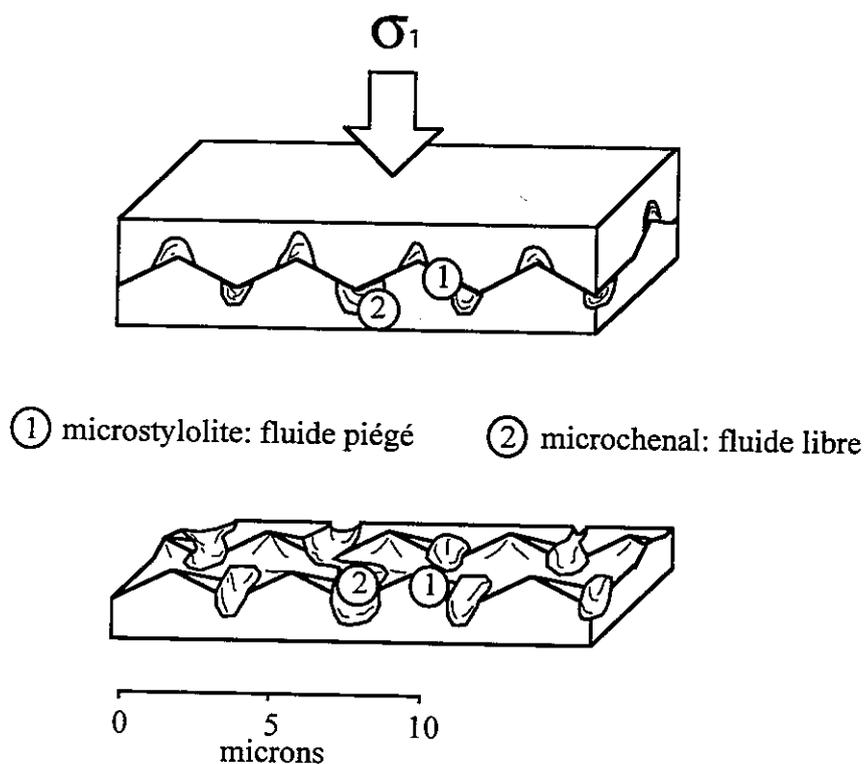


Figure III-4: Modèle de surface de dissolution à plusieurs sites ayant des mécanismes de déformation différents. Les microstylolites sont le siège de déformation par le mécanisme "film fluide piégé", les puits de dissolution se déforment par le mécanisme "réaction avec fluide libre". D'après Muquet, 1995.

4. Conclusions

Lors de la compaction expérimentale de grains de quartz, une partie de la déformation s'effectuerait par dissolution-cristallisation sous contrainte. La surface de contact entre deux

grains n'est pas plane mais s'organise en une alternance de micropics et de microdépressions, formant une structure semblable à une boîte à oeufs. Les micropics se comportent comme des poinçons et permettent l'indentation des grains les uns dans les autres. **Au niveau du joint entre les grains, il se forme alors une structure stylolitique très régulière.**

Les observations indiquent que la déformation au niveau du contact entre les grains ne se produirait pas de manière simple mais qu'elle résulterait de **l'interaction entre deux mécanismes**: le mécanisme "film fluide piégé" sur les parois des microstylolites, le mécanisme "réaction avec fluide libre" à l'intérieur des microcavités (Planche 5). Ceci rejoint le modèle "d'îles et chenaux" (Raj et Chyung, 1981; Spiers *et al.*, 1990) dans lequel la surface de contact est divisée en contacts réels où un film fluide est piégé, les "îles", et en zones où le fluide circule plus facilement, les "chenaux".

Pendant la déformation, la surface de dissolution s'organiserait donc afin d'accommoder les variations de contraintes qu'elle subit. Ceci génère des microstylolites dont la longueur d'onde est remarquablement régulière (de l'ordre de 2 à 3 microns dans nos exemples). On retrouverait ainsi un **nouvel exemple d'auto-organisation** (Ortoleva, 1994) en géologie, dont l'origine est le fort couplage entre des variables physiques (pression, température), chimiques (réactions de précipitation et dissolution) et géométriques (taille et forme des grains de quartz, distance de diffusion).

B. Surfaces de dissolution de grains de quartz naturels

Il est établi que la surface de contact entre les grains n'est pas plate dans le cas d'échantillons déformés expérimentalement. Qu'en est-il des échantillons naturels? C'est ce que nous avons cherché à vérifier.

Les grès du Brent de Mer du Nord, par exemple, sont composés essentiellement de grains de quartz, de micas et de feldspaths potassiques. Nous avons effectué des observations en lames minces qui suggèrent une déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte. Au microscope électronique à balayage, la surface de contact entre les grains de quartz n'est pas lisse et contient des inclusions fluides séparées par des zones plus plates (Planche 6). La surface de contact se divise donc entre **contacts réels et inclusions**. On peut se demander pourquoi ces inclusions restent stables et ne disparaissent pas lors de la déformation, au fur et à mesure de la dissolution de la surface de contact.

Nous avons aussi étudié une lame épaisse de quartz provenant de lentilles syn-tectoniques dans des sédiments de la zone de cisaillement du Main Central Thrust au Népal. Au microscope optique, une lame épaisse polie permet de voir le contact entre les grains de quartz (Planche 6). Les **jointes de grains contiennent de nombreuses inclusions fluides** (qui ne sont pas les séquelles d'anciennes fractures). Là aussi, la surface de contact se divise en contacts réels et en inclusions dont certaines sont regroupées et forment de **petits canaux** (cependant, on n'observe pas de canaux qui traversent tout le contact).

C. Conclusion

La surface de contact entre deux grains soumis à une déformation mécano-chimique **n'est pas plane** mais contient des inclusions. Nous avons vu que ces **hétérogénéités restent stables** durant la déformation et sont les témoins d'une **auto-organisation à l'intérieur des joints de grain**.

Dans une telle géométrie, les **inclusions devraient rapidement disparaître** au fur et à mesure de la dissolution de la surface, or nos observations indiqueraient que ce n'est pas le cas. Dans le chapitre suivant, nous proposons un modèle qui tient compte de la géométrie de la surface de contact entre les grains et nous chercherons à expliquer la stabilité des inclusions pendant la déformation.

Chapitre IV:
Dissolution-cristallisation sous
contrainte dans un système clos à
l'échelle des grains

A. Introduction

La dissolution-cristallisation sous contrainte est un processus majeur de déformation dans les roches riches en argiles. Parfois **la déformation est localisée** dans des zones de forte dissolution, **les stylolites** par exemple, où tous les minéraux sont dissous, les argiles exceptées (Heald, 1955; Houseknecht, 1987; Carrio-Schaffhauser *et al.*, 1990a, 1990b). De telles observations indiquent que le taux de déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte serait plus rapide en présence d'argiles (Heald, 1955; Weyl, 1959; Engelder et Marshak, 1985).

Le processus de déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte se décompose en trois étapes: dissolution à l'intérieur du contact entre deux grains, diffusion des solutés dans le film fluide vers le pore où ils précipitent sur la surface libre des grains (Sorby, 1865; Potdevin, 1984; Gratz, 1991). C'est un mécanisme qui implique un système clos à l'échelle des grains: tout ce qui est dissout dans les interfaces solide/film fluide/solide précipite sur l'interface liquide/solide du pore (fig. IV-1). D'autres effets apparaissant quand le système est ouvert à cette échelle seront décrits dans le chapitre V. En particulier, le transport des solutés sur des distances supérieures à la taille des grains rend hétérogène la dissolution et entraîne des phénomènes complexes de localisation de la déformation.

L'étape la plus lente (dissolution, diffusion, précipitation) impose le taux de déformation. En fonction des valeurs de la température, de la contrainte normale effective (c'est à dire la différence entre la contrainte normale à l'intérieur du film fluide et la pression fluide dans les pores) et de la taille des grains, l'une des trois étapes contrôlera la valeur du taux de déformation (Rutter, 1976, Potdevin, 1984).

Les résultats d'expériences montrent deux types de processus limitants. Des expériences de poinçonnement de quartz (Gratier, 1993a) ou de halite (Gratier, 1993b) et de compression d'agrégats (Gratier et Guiguet, 1986; Spiers *et al.*, 1990; Schutjens, 1991) indiquent que la **diffusion** sous le poinçon ou dans le joint de grain **est le facteur limitant de la déformation**. La contrainte normale est alors un facteur important car elle agit sur l'épaisseur du film fluide, et donc sur la valeur du coefficient de diffusion à l'intérieur, ainsi que sur le gradient de concentration entre le contact et le pore. En revanche, les expériences de déformation d'inclusions fluides (Gratier et Jenatton, 1984) ou des observations d'indentations

naturelles (Oelkers *et al.*, 1996) montrent que le processus limitant est la cinétique de dissolution / précipitation du quartz et dans ce cas l'effet de la contrainte normale est peu important. Est-il possible d'intégrer ces deux types d'observations dans un modèle unique? Et si oui, comment établir une transition entre un contrôle par la diffusion et un contrôle par la cinétique?

Dans ce chapitre, nous calculerons tout d'abord les domaines respectifs où la diffusion et la cinétique contrôlent la déformation. Dans une deuxième partie, nous étudierons le cas naturel de grains de quartz indentés par des micas afin de voir en détail les différentes étapes du processus de dissolution-cristallisation sous contrainte. Puis nous appliquerons notre modèle aux galets impressionnés, dans une troisième partie. Enfin, dans la dernière partie, nous étudierons un modèle général de déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte où les grains sont représentés par des sphères tronquées.

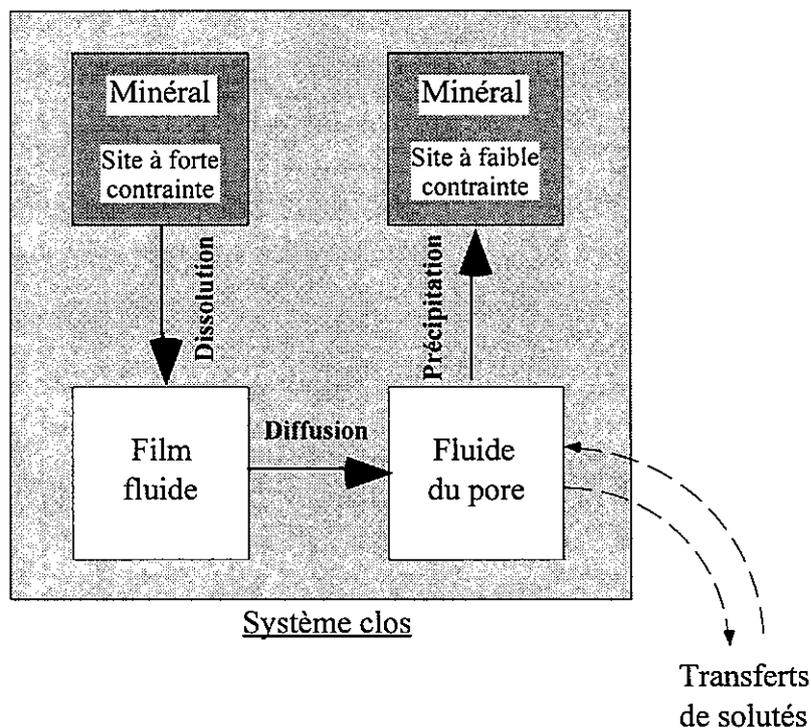


Figure IV-1: Déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte en trois étapes: dissolution à l'intérieur du contact entre deux grains, diffusion le long du film fluide piégé, puis précipitation dans le pore. Ici, le système est clos à l'échelle du grain. Cette hypothèse n'est plus vraie si le fluide des pores est mobile et si des échanges de matière ont lieu sur des distances supérieures à la taille des grains.

B. La déformation de grains par dissolution-cristallisation sous contrainte

Le processus de dissolution-cristallisation sous contrainte peut être contrôlé soit par la **cinétique de réaction** (Gratier et Jenatton, 1984; Oelkers *et al.*, 1996) soit par la **cinétique de diffusion** (Weyl, 1959; Rutter, 1976; Cox et Paterson, 1991; Gratier, 1993a, 1993b).

Les **caractéristiques de la diffusion** sont un facteur critique (distance, épaisseur du film fluide, coefficient de diffusion). La **contrainte** et la **température** sont aussi des facteurs clés. La dissolution-cristallisation sous contrainte d'agrégats de quartz et micas est contrôlée par la cinétique de réaction à faible profondeur (inférieures à 4000 m) (Oelkers *et al.*, 1996) et par la diffusion à des profondeurs plus élevées (Rutter, 1976).

Le but de cette partie est d'établir un modèle général de dissolution-cristallisation sous contrainte capable d'intégrer ces différents aspects de la déformation d'un agrégat.

1. Loi de déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte

Soit un système clos à l'échelle du grain (fig. IV-2a) dans lequel deux grains sphériques identiques sont en contact. Les grains sont soumis à une contrainte normale et entourés par un fluide. La surface de contact est circulaire, de rayon R_{cont} . Dans les roches sédimentaires, le rayon du contact varie de quelques microns à quelques millimètres.

Pour chaque étape de la dissolution-cristallisation sous contrainte (fig. IV-2b), on peut déterminer un flux de matière ($\text{mole.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) d'un site à l'autre. Si l'une de ces étapes est plus lente que les autres, elle contrôle le taux de déformation du système considéré.

a) L'étape de diffusion

Le flux de diffusion à la sortie du contact entre deux grains, J_{diff} ($\text{mole.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), dépend du gradient de concentration entre le film fluide et le pore, $(c_{\text{cont}} - c_{\text{pore}})/R_{\text{cont}}$ ($\text{mole.m}^{-3}.\text{m}^{-1}$), du coefficient de diffusion D_{cont} ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), et du rayon de l'interface de contact solide/film/solide R_{cont} (m) (étape 2 sur la figure IV-2b). On suppose ici que la concentration dans le pore et dans le contact est homogène.

$$J_{\text{diff}} = \frac{D_{\text{cont}} (c_{\text{cont}} - c_{\text{pore}})}{R_{\text{cont}}} \quad (\text{IV-1})$$

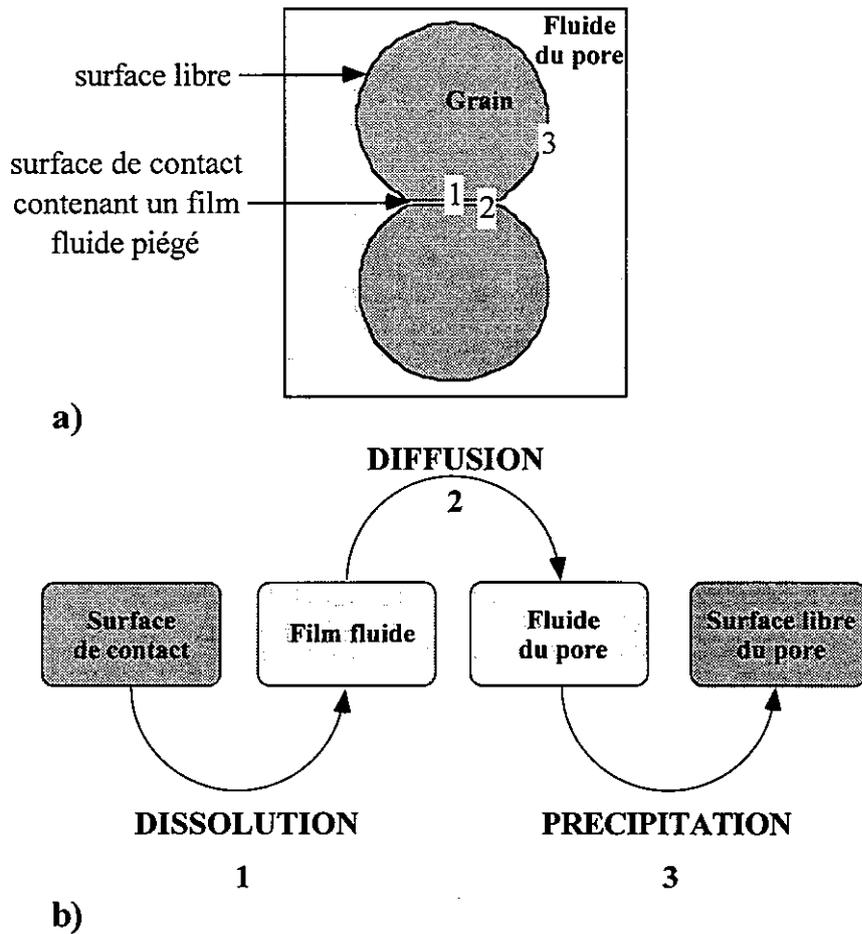


Figure IV-2: Modèle de dissolution-cristallisation sous contrainte par diffusion dans un film fluide piégé. a) Modèle d'un système clos à l'échelle des grains. Les minéraux sont entourés du fluide des pores en contact avec la surface libre du minéral. L'interface solide/solide contient un film fluide piégé. Les numéros 1, 2, et 3 correspondent aux trois étapes décrites en b). b) Mécanisme en trois étapes: 1. Dissolution à l'intérieur du contact entre deux grains. 2. Diffusion le long du film fluide. 3. Précipitation dans le pore sur la surface libre du grain. D'après Renard et al., 1997c.

b) Les étapes de dissolution et de précipitation

Le flux de dissolution à la surface du contact, J_{diss} ($\text{mole.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), (étape 1 dans la figure IV-2b) est donné par

$$J_{\text{diss}} = k_{\text{diss}} \left(1 - \frac{c_{\text{cont}}}{K_{\text{cont}}} \right) \quad (\text{IV-2})$$

où k_{diss} est le coefficient cinétique de dissolution ($\text{mole.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), c_{cont} et K_{cont} sont respectivement la concentration et la constante d'équilibre à l'intérieur du film fluide (en mole.m^{-3}). Le terme $\left(1 - \frac{c_{\text{cont}}}{K_{\text{cont}}} \right)$ traduit l'écart à la saturation.

Le flux de précipitation (étape 3, figure IV-2b) sur la surface libre du grain, J_{prec} ($\text{mole.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), est

$$J_{\text{prec}} = -k_{\text{prec}} \left(1 - \frac{c_{\text{pore}}}{K_{\text{pore}}} \right) \quad (\text{IV-3})$$

où c_{pore} et K_{pore} sont respectivement la concentration et la constante d'équilibre dans la fluide des pores, k_{prec} est le coefficient cinétique de précipitation ($\text{mole.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

Dans les roches, les cinétiques de réaction peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur en fonction de la composition du fluide. Par exemple, à pH basique la cinétique de dissolution du quartz est beaucoup plus élevée que dans une solution neutre ou acide (Dove, 1994); **ainsi le taux de déformation peut varier de manière importante pour des conditions de pression et température identiques**, mais pour une chimie du fluide des pores différente.

Les équations IV-1 à IV-3 caractérisent les **trois flux de matière possibles dans le système**. Il est possible d'établir **un bilan de matière global** de celui-ci pour déterminer quelle étape contrôle la déformation (Raj, 1982; Potdevin, 1984; Caron *et al.*, 1987; Mullis, 1993; Shimizu, 1995).

2. L'étape limitante de la déformation

a) *Effet diffusif - Effet cinétique au contact entre les grains*

Considérons tout d'abord le couplage entre dissolution et diffusion (fig. IV-2b, équations IV-1 et IV-2) au niveau de l'interface solide/film fluide/solide. L'intégration de ces deux équations sur les surfaces de dissolution (ici la surface circulaire de contact) et de diffusion (ici la surface cylindrique du film fluide) donne la variation de la concentration en fonction du temps. Le bilan des flux de diffusion et de dissolution dans le contact s'écrit alors

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \int J_{\text{diss}} ds_{\text{diss}} + \int J_{\text{diff}} ds_{\text{diff}} \quad (\text{IV-4})$$

Dans une hypothèse d'état stationnaire, $\frac{\partial c}{\partial t}$ est égal à zéro et l'intégration de cette équation donne

$$\left[2\pi R_{\text{cont}}^2 \right] k_{\text{diss}} \left(1 - \frac{c_{\text{cont}}}{K_{\text{cont}}} \right) - \left[2\pi \Delta R_{\text{cont}} \right] \frac{D_{\text{cont}} (c_{\text{cont}} - c_{\text{pore}})}{R_{\text{cont}}} = 0 \quad (\text{IV-5})$$

où Δ (m) est l'épaisseur du film fluide. Le facteur 2 dans le premier terme de l'équation rend compte des deux surfaces minérales qui se dissolvent de part et d'autre du contact.

La résolution de cette équation à l'intérieur du film fluide donne

$$c_{\text{cont}} = \frac{1}{1 + N_{\text{dk}}} c_{\text{pore}} + \frac{N_{\text{dk}}}{1 + N_{\text{dk}}} K_{\text{cont}} \quad (\text{IV-6})$$

avec

$$N_{\text{dk}} = \frac{k_{\text{diss}} R_{\text{cont}}^2}{\Delta D_{\text{cont}} K_{\text{cont}}} \quad (\text{IV-7})$$

N_{dk} est un **nombre sans dimension** qui permet de comparer l'effet de la diffusion à celui de la dissolution à l'intérieur du contact. Quand $N_{\text{dk}} \gg 1$, la concentration dans le film fluide est égale à la constante d'équilibre K_{cont} (équation IV-6). Dans ce cas, la diffusion est trop lente pour que le fluide atteigne l'équilibre avec le solide sous contrainte. Au contraire, quand $N_{\text{dk}} \ll 1$, les concentrations dans le film fluide et dans le pore sont identiques. La cinétique de dissolution est alors plus lente que la diffusion et devient l'étape limitante de la déformation (voir l'application de l'équation IV-7 dans la table IV-1).

Table IV-1: Valeurs de N_{dk} (équation IV-7) pour le quartz et la halite. La température choisie est de 25°C et la contrainte normale au contact de 10 MPa. Dans le cas du quartz, $N_{\text{dk}} \ll 1$, la cinétique de dissolution limite la déformation. Dans le cas de la halite, $N_{\text{dk}} \gg 1$, la diffusion limite la déformation.

	Halite	Quartz
<i>Épaisseur du film fluide (m)</i>	1×10^{-9}	1×10^{-9}
<i>Coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)</i>	2×10^{-10}	2×10^{-10}
<i>Solubilité dans le contact ($\text{mole} \cdot \text{m}^{-3}$)</i>	5416	0.1
<i>Rayon du contact (m)</i>	1×10^{-5}	1×10^{-5}
<i>Coefficient de dissolution ($\text{mole} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)</i>	1.5×10^{-2}	1.0×10^{-11}
<i>N_{dk} (sans dimension)</i>	1384	0.05

Dans un diagramme contrainte normale effective - température, on peut estimer les valeurs de N_{dk} et définir trois domaines: une région où la diffusion est limitante, une région où c'est la dissolution, et une troisième région intermédiaire (fig. IV-3).

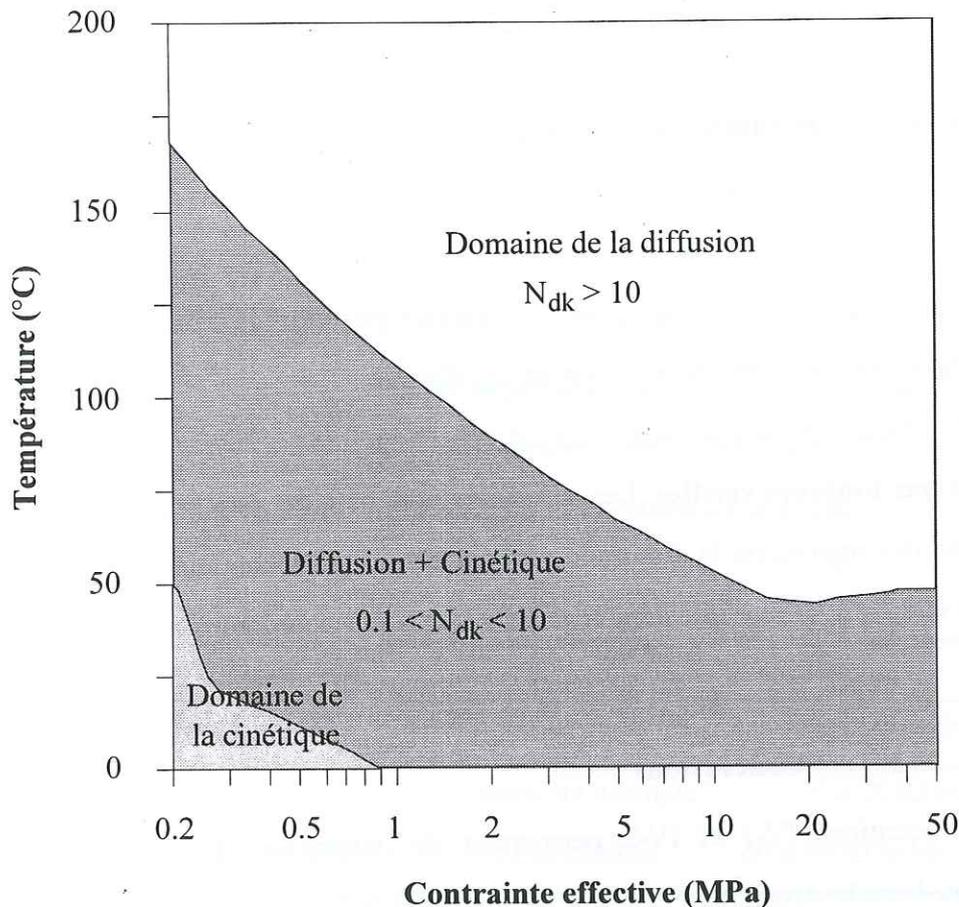


Figure IV-3: Carte de N_{dk} dans un diagramme contrainte effective - température pour la déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte de deux grains de quartz dont le rayon de contact est de 10 microns (équation IV-7). On distingue trois domaines: le premier où la diffusion est l'étape limitante, le second où c'est la cinétique de dissolution, et un dernier domaine où aucun des ces processus ne l'emporte sur l'autre. D'après Renard et al., 1997c.

b) L'effet de la cinétique de précipitation dans le pore

Dans le pore, les solutés arrivent par diffusion depuis le contact et précipitent sur la surface libre du grain en contact avec le fluide si l'on considère que le système est clos à l'échelle du grain (étapes 2 et 3, figure IV-2b). A l'état stationnaire, l'intégration des flux de diffusion et de précipitation (équations IV-1 et IV-3) dans le pore s'écrit:

$$\left[A_{\text{pore}} \right] k_{\text{prec}} \left(1 - \frac{c_{\text{pore}}}{K_{\text{pore}}} \right) + \left[2\pi\Delta R_{\text{cont}} \right] \frac{D_{\text{cont}} (c_{\text{cont}} - c_{\text{pore}})}{R_{\text{cont}}} = 0 \quad (\text{IV-8})$$

où A_{pore} (m^2) est la surface de précipitation et k_{prec} ($\text{mole} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) la constante cinétique de précipitation. La résolution de cette équation pour la concentration dans le fluide du pore donne

$$c_{\text{pore}} = \frac{1}{1 + N_{\text{dk}2}} c_{\text{cont}} + \frac{N_{\text{dk}2}}{1 + N_{\text{dk}2}} K_{\text{pore}} \quad (\text{IV-9})$$

où $N_{\text{dk}2}$ est là aussi un **nombre sans dimension** semblable à N_{dk} (équation IV-7).

$$N_{\text{dk}2} = \frac{k_{\text{prec}} A_{\text{pore}}}{\Delta D_{\text{cont}} K_{\text{prec}}} \quad (\text{IV-10})$$

Il est difficile d'évaluer A_{pore} , car cette surface est modifiée durant la déformation et elle peut être diminuée par la présence d'un manteau d'argile.

La difficulté principale avec $N_{\text{dk}2}$ est que l'hypothèse du **système clos** à l'échelle du grain **n'est pas toujours vérifiée**. Les solutés du pore peuvent être transportés par advection ou diffusion des régions où la dissolution-cristallisation sous contrainte est intense vers des régions où elle l'est moins (Oelkers *et al.*, 1996). Nous aborderons cet aspect au début du chapitre V.

3. Conclusions

Les équations IV-1 et IV-2 permettent de déterminer dans quelles conditions la diffusion ou bien la dissolution contrôle la déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte entre deux grains. Dans un diagramme température - contrainte normale effective - rayon du contact (cette variable pouvant être reliée à la taille et à la texture des grains), il est possible de caractériser les domaines par l'un des processus qui contrôle la déformation. Pour le quartz (fig. IV-4) et la halite (fig. IV-5), l'application de ce modèle permet de différencier les deux domaines. Pour la calcite, on obtiendrait un diagramme intermédiaire entre celui du quartz et celui de la halite, car la solubilité du carbonate de calcium est supérieure à celle de la silice mais plus faible que celle de la halite.

Lorsque les **grains sont de petite taille**, la déformation est limitée par la **cinétique de dissolution** des grains; la diffusion est efficace car la distance de diffusion est faible. Dans ce domaine, l'énergie d'activation de la déformation est élevée (environ 40 à 90 kJ.mole⁻¹ pour le quartz), et la **température est le facteur qui contrôle la déformation**. Des exemples de ce processus ont été étudiés dans le cas de la déformation d'inclusions fluides, où la diffusion est efficace car elle se fait dans un fluide libre (Gratier et Jenatton, 1984) et dans le cas du poinçonnement des quartz par des micas dans des grès (Oelkers *et al.*, 1996).

Lorsque les grains sont plus gros, ou la contrainte normale effective plus importante, la **diffusion devient l'étape la plus lente**. La variable clé est alors la **contrainte normale effective** qui contrôle l'épaisseur du film fluide et la gradient de concentration entre le contact et le pore (Rutter, 1983; Gratier et Guiguet, 1986). Dans ce cas, l'effet de la température est assez modéré car elle agit essentiellement sur le coefficient de diffusion et sur la solubilité, avec une énergie d'activation estimée de 10 à 20 kJ.mole⁻¹ (Table IV-2).

Dans le calcul de N_{dk} , un paramètre important est le rayon du contact R_{cont} dont la valeur est difficile à apprécier même si l'on connaît la taille des grains. Ce paramètre varie durant la déformation et **montre le rôle crucial de la texture de la roche**.

Table IV-2: Résumé des propriétés des deux domaines: la variable qui contrôle la déformation et les énergies d'activation correspondantes.

Domaine	Variable contrôle	Energie d'activation
DIFFUSION	Contrainte normale	10 à 20 kJ/mole
CINETIQUE DE REACTION	Température	40 à 90 kJ/mole (quartz)

Comme la dissolution-cristallisation sous contrainte est le résultat d'un processus à plusieurs étapes couplées, la difficulté d'élaborer une loi de déformation résulte dans le fait que selon les conditions physico-chimiques, l'étape limitante n'est pas la même. Cette difficulté est d'autant plus grande que, pendant la déformation, la taille des grains est modifiée et **la déformation peut être contrôlée la dissolution puis par le diffusion**. Ainsi, la déformation par dissolution-cristallisation fait appel à plusieurs processus couplés dans lesquels les différentes variables peuvent intervenir ou pas (Table IV-3).

Table IV-3: Les différentes variables de la dissolution-cristallisation sous contrainte et les processus où elles interviennent.

Contrainte	Température	Géométrie des grains
« Moteur » de la déformation	Cinétique de réaction	Surface du pore
Epaisseur du film fluide	Cinétique de diffusion	Porosité
Diffusion dans le film fluide	Solubilité des minéraux	Surface du joint de grain Distance de diffusion

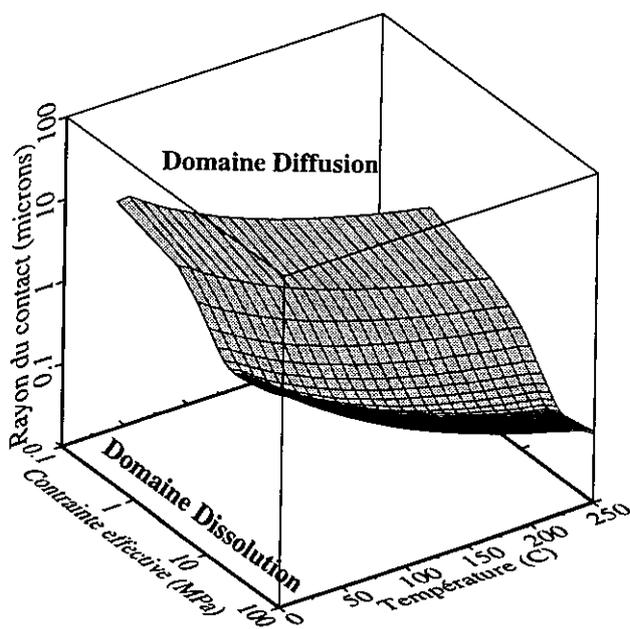


Figure IV-4: Représentation schématique en 3D des domaines de la diffusion et de la dissolution lors de la déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte de deux grains de quartz en contact (fig. IV-2). Les axes sont la température, la contrainte normale effective (égale à la différence entre la contrainte perpendiculaire au contact et la pression de pore) et le rayon du contact entre deux grains. D'après Renard et al., 1997c.

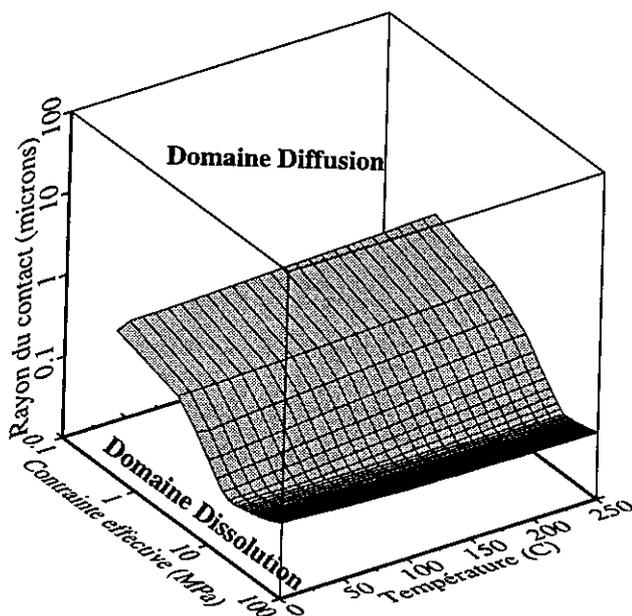


Figure IV-5: Même représentation que la figure IV-4 pour deux grains de halite en contact. D'après Renard et al., 1997c.

C. Application à l'indentation d'un grain de quartz par un mica

Des observations dans des grès montrent que la **dissolution d'un grain de quartz est favorisée au contact d'une lamelle de micas** (Heald, 1955; Bjørkum, 1996). Ce phénomène, qui peut augmenter les transferts de silice durant la diagenèse, est la cause de variations importantes de porosité (Oelkers *et al.*, 1993). Nous proposons d'interpréter ce processus par un mécanisme de dissolution-cristallisation sous contrainte.

1. Interactions quartz-mica lors de la diagenèse

Des observations de grès en lames minces (Heald, 1955; Weyl, 1959; Oelkers *et al.*, 1996) montrent que **le quartz se dissout préférentiellement au contact des micas** (Planche 2). L'indentation d'un quartz par un mica résulte d'un processus de dissolution-cristallisation sous contrainte. Deux exemples sont représentés sur la figure IV-6. Le quartz est dissout au contact du mica, qui, lui, ne semble pas affecté par la déformation (fig. IV-6a). Sur la figure IV-6b, le mica poinçonne le quartz. Des observations en cathodoluminescence montrent que le mica pénètre bien dans le quartz détritique et que ce n'est pas une surcroissance du quartz qui aurait grandi autour du mica. Sur cette lame, le mica est légèrement courbé, mais n'est pas fracturé. Bjørkum (1996) a calculé que la **contrainte uniaxiale effective** nécessaire pour courber le mica **n'a pas pu dépasser 1 MPa**. Au delà, le mica aurait cassé. Dans la suite de la discussion, cette valeur de 1 MPa sera considérée comme celle de la contrainte normale effective au niveau du contact entre le mica et le quartz de la figure IV-6b.

De ces observations, Bjørkum (1996) et Oelkers *et al.* (1996) ont conclu qu'il n'est pas possible de rendre compte des importantes excroissances de quartz alors qu'on observe peu de dissolution-cristallisation sous contrainte. Aussi proposent-ils une théorie où la charge électrique à la surface des micas est susceptible de modifier localement le pH et favoriser à leur voisinage la dissolution du quartz. Dans ce cas, la **déformation est contrôlée par la cinétique de dissolution/précipitation du quartz** et l'effet de la contrainte normale est peu important.

Contrairement à eux, nous interprétons ces d'observations par un modèle de dissolution-cristallisation sous contrainte, sans faire intervenir une éventuelle modification du

pH dans le contact quartz-mica (Oelkers *et al.*, 1996), ce qui ne serait d'ailleurs pas contradictoire avec notre modèle.

2. Calcul d'une vitesse de poinçonnement

La vitesse de poinçonnement du quartz par un mica, G_{cont} ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), est estimée dans l'hypothèse d'un **état stationnaire**:

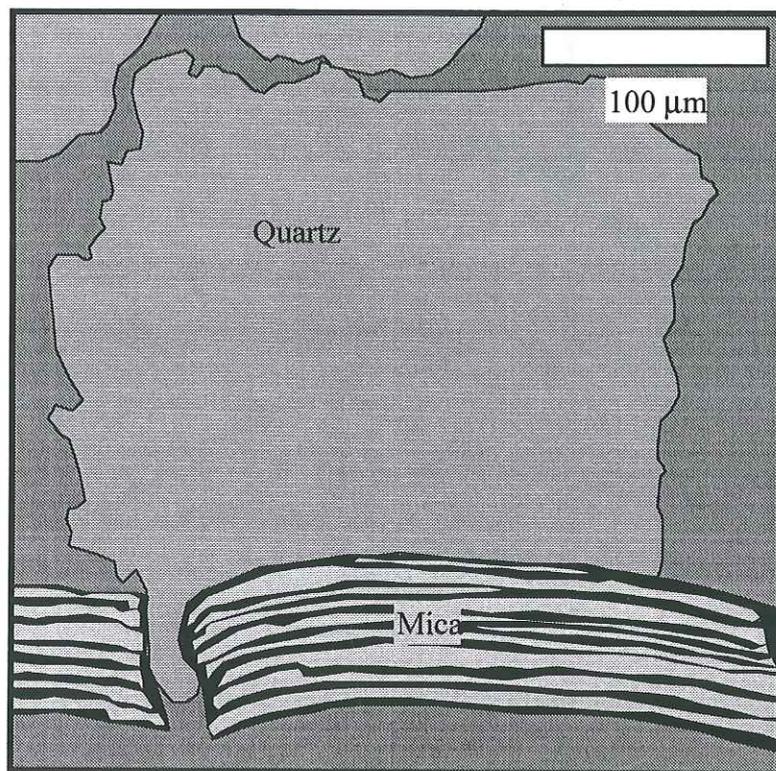
$$2(L_{\text{cont}} + l_{\text{cont}})D_{\text{cont}}\Delta \frac{c_{\text{cont}} - c_{\text{pore}}}{l_{\text{cont}}/2} = -\frac{A_{\text{cont}}}{\bar{V}_{\text{qz}}} G_{\text{cont}} \quad (\text{V-11})$$

où L_{cont} et l_{cont} (m) sont les dimensions du mica perpendiculairement à la contrainte uniaxiale (fig. IV-7), Δ (m) est l'épaisseur du film fluide, D_{cont} ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) le coefficient de diffusion dans le film, c_{cont} et c_{pore} sont les concentrations ($\text{mole}\cdot\text{m}^{-3}$) de silice à l'intérieur du contact et dans le pore respectivement, $A_{\text{cont}} = L_{\text{cont}}\cdot l_{\text{cont}}$ est la surface de contact sous le mica (fig. IV-7) et \bar{V}_{qz} est le volume molaire du quartz ($\text{m}^3\cdot\text{mole}^{-1}$). Nous faisons l'hypothèse qu'à l'intérieur du contact, la dissolution est plus rapide que la diffusion. Ainsi le film fluide est toujours à saturation et sa concentration en silice est égale à la solubilité sous contrainte (le film fluide est donc sursaturé par rapport au fluide du pore). Si les coefficients d'activité de la silice et du quartz sont égaux à 1, la concentration en silice dans le contact, c_{cont} , et la constante d'équilibre du quartz, K_{cont} , sont égales.

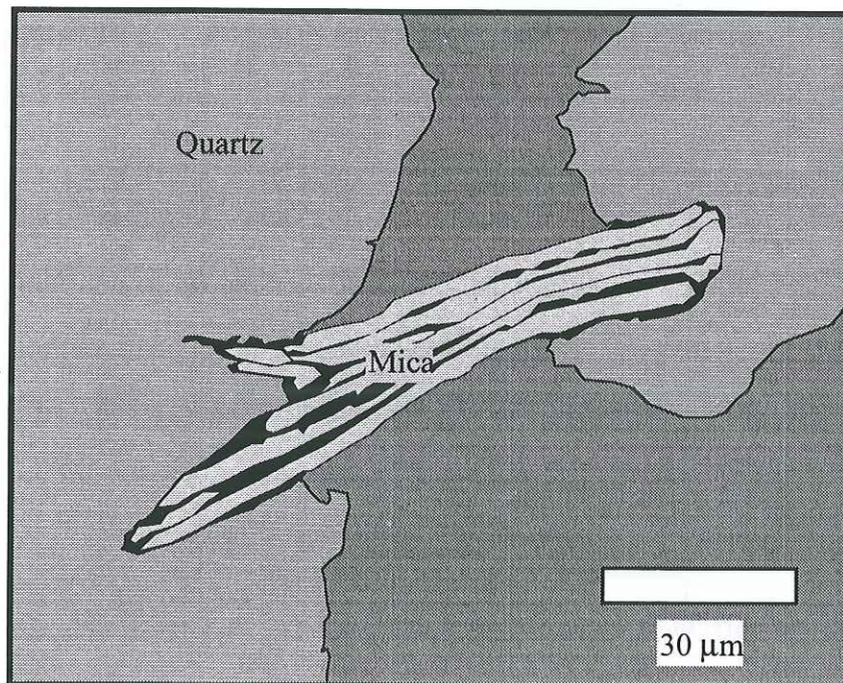
La conservation de la matière en système clos donne une seconde équation qui relie la dissolution à l'intérieur du contact à la précipitation dans le pore.

$$A_{\text{cont}}G_{\text{cont}} + A_{\text{pore}}G_{\text{pore}} = 0 \quad (\text{V-12})$$

Dans le pore, A_{pore} est la surface de précipitation et G_{pore} ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) la vitesse de précipitation. A_{pore} est calculée d'après l'hypothèse que la surface de précipitation est égale à la surface en contact avec le fluide du pore. Un modèle de sphères tronquées donne une bonne approximation de la surface de précipitation, une fois que la porosité et la taille des grains sont connues (Dewers et Ortoleva, 1990).



a)



b)

Figure IV-6: Dessins d'après des lames minces de grès de Mer du Nord. **a)** Dissolution au niveau de l'interface quartz-mica. D'après Heald, 1955. **b)** Mica détritique poinçonnant un grain de quartz. Le mica est légèrement courbé, mais pas fracturé. Par conséquent, la contrainte uniaxiale exercée sur le mica est restée faible (inférieure à 1 MPa). D'après Bjørkum, 1996.

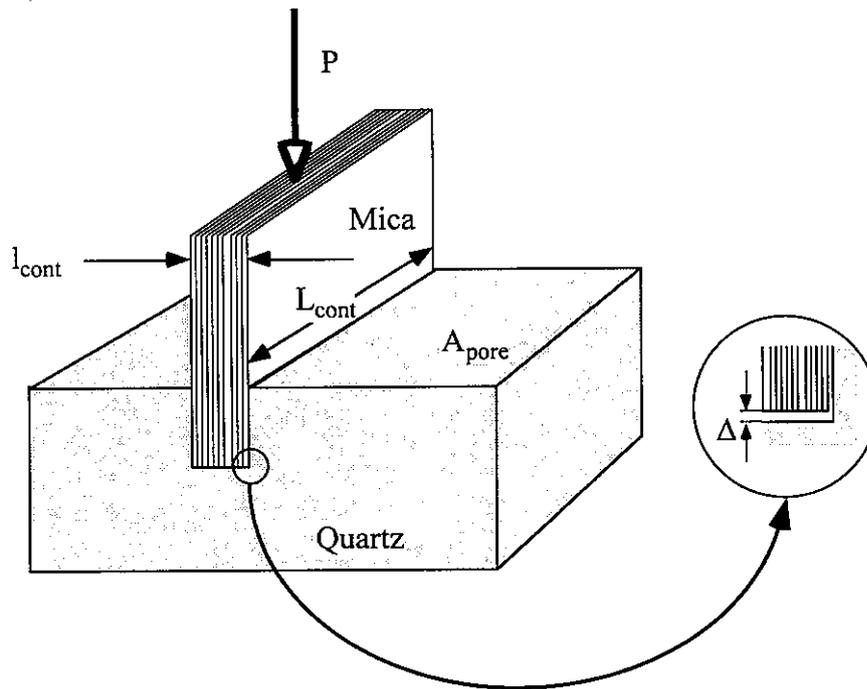


Figure IV-7: Représentation schématique d'un mica poinçonnant un quartz. Les variables sont utilisées dans les équations IV-11 à IV-13. D'après Renard et al., 1997b.

La vitesse de précipitation, G_{pore} , dépend de l'écart à la saturation du fluide en contact avec le solide en première approximation (Rimstidt et Barnes, 1980).

$$G_{\text{pore}} = k_{\text{prec}} \bar{V}_{\text{qz}} \left(1 - \frac{c_{\text{pore}}}{K_{\text{pore}}} \right) \quad (\text{IV-13})$$

où K_{pore} est la constante d'équilibre à l'intérieur du contact et la constante cinétique de précipitation, k_{prec} ($\text{mole.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), est donnée en fonction de la température (voir annexe B).

Les équations couplées IV-11 à IV-13 décrivent la diffusion le long du film fluide et la précipitation dans le pore. Ce modèle intègre donc les deux processus limitants. L'étape la plus lente change selon les conditions de pression et température.

3. Effets de la contrainte normale sur la vitesse de poinçonnement

L'augmentation de la contrainte normale effective sur les grains a deux effets. D'une part l'épaisseur du film fluide diminue, d'autre part le gradient de concentration induit par la différence de contrainte augmente. Le premier effet ralentit la déformation, le second l'accélère. Dans les conditions de la croûte supérieure, il apparaît que le second effet l'emporte sur le premier et favorise ainsi la dissolution-cristallisation sous contrainte. L'application des

équations IV-11 à IV-13 aux données tirées d'expériences de poinçonnement de cristaux quartz synthétiques (Gratier, 1993a) ou de cristaux de halite (Gratier, 1993b) va permettre de vérifier ce point et de valider le modèle. Les expériences sur le quartz ont été effectuées à haute température (350 °C) et contrainte normale effective élevée (50 à 100 MPa), en présence d'une solution saturée de soude (NaOH, N) (Gratier, 1993a). Ces conditions extrêmes sont nécessaires pour obtenir des vitesses de poinçonnement observables (de 0.1 à 1 micron/jour). Ainsi, chaque expérience ne dure "que quelques mois". Ces conditions physiques d'expérience ne représentent évidemment pas les conditions physiques de la croûte supérieure, cependant les mécanismes de déformation mis en jeu sont identiques et les équations IV-11 à IV-13 sont donc adaptées à ce problème.

Sur la figure IV-8, le modèle (équations IV-11 à IV-13, et IV-14) est appliqué aux expériences de Gratier (1993a). La vitesse de poinçonnement (G_{cont}) augmente avec la contrainte normale effective et la courbe modélisée rend compte des points expérimentaux de manière assez satisfaisante.

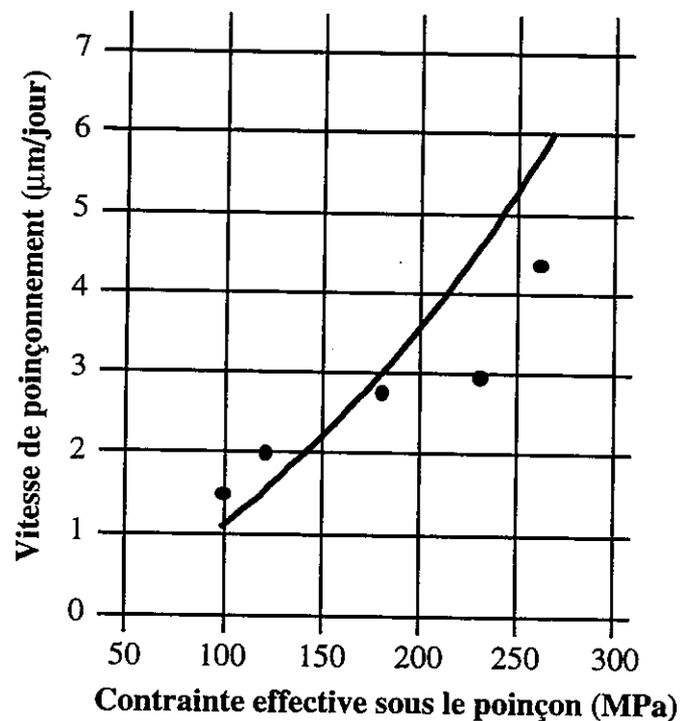


Figure IV-8: Effet de la contrainte normale sur la vitesse de dissolution-cristallisation sous un poinçon. Les points représentent les valeurs expérimentales de poinçonnement de quartz synthétiques (Gratier, 1993a). La courbe est calculée d'après les équations IV-11 à IV-13 du modèle. D'après Renard et al., 1997b.

4. Le processus limitant le poinçonnement

Il est possible de résoudre les équations IV-11 à IV-13 et d'isoler la vitesse de poinçonnement G_{cont} :

$$G_{\text{cont}} = -\frac{D_{\alpha} A_{\text{pore}} k_{\text{prec}}}{A_{\text{cont}} (D_{\alpha} + A_{\text{pore}} k_{\text{prec}})} (K_{\text{cont}} - K_{\text{pore}}) \quad (\text{IV-14})$$

avec

$$D_{\alpha} = 4D_{\text{cont}} \Delta \bar{V}_{\text{qz}} \frac{L_{\text{cont}} + l_{\text{cont}}}{l_{\text{cont}}} \quad (\text{IV-15})$$

La vitesse de poinçonnement G_{cont} dépend de la diffusion via la valeur de D_{α} , et de la cinétique de précipitation via $A_{\text{pore}} k_{\text{prec}}$. Les valeurs de ces deux paramètres déterminent dans quelles conditions la diffusion ou bien la cinétique limite le processus d'indentation. Si

$$D_{\alpha} \gg A_{\text{pore}} k_{\text{prec}} \text{ alors } G_{\text{cont}} \cong -\frac{A_{\text{pore}} k_{\text{prec}}}{A_{\text{cont}}} (K_{\text{cont}} - K_{\text{pore}}) \quad (\text{IV-16})$$

la diffusion est plus rapide que la cinétique de réaction, l'étape limitante est alors la précipitation du quartz sur la surface libre du pore. Au contraire, si

$$D_{\alpha} \ll A_{\text{pore}} k_{\text{prec}} \text{ alors } G_{\text{cont}} \cong -\frac{D_{\alpha}}{A_{\text{cont}}} (K_{\text{cont}} - K_{\text{pore}}) \quad (\text{IV-17})$$

la diffusion est plus lente que la précipitation, elle contrôle donc la vitesse d'indentation. Différentes valeurs de G_{cont} sont calculées (fig. IV-9) lorsque le coefficient de diffusion et la surface de précipitation varient. Si le produit $\Delta \cdot D_{\text{cont}}$ est suffisamment élevé, la vitesse d'indentation varie avec la surface de précipitation, et le mécanisme est limité par la cinétique de précipitation. En revanche, pour de faibles valeurs du produit $\Delta \cdot D_{\text{cont}}$, la vitesse d'indentation est indépendante de la surface de précipitation et le processus est limité par la diffusion. Pour une valeur intermédiaire de $\Delta \cdot D_{\text{cont}}$, diffusion et cinétique affectent la vitesse de déformation.

La cinétique est aussi le facteur limitant lorsque la contrainte normale effective est faible car, dans ce cas, le film fluide est épais et la diffusion plus efficace. Au contraire, pour une contrainte normale effective élevée, la diffusion devient le processus le plus lent, même si le gradient de concentration augmente. Finalement, dans le cas de l'indentation du quartz par

un mica (fig. IV-6b), la cinétique de précipitation est tellement lente qu'elle est toujours le processus limitant.

Comme les énergies d'activation de la cinétique de réaction et de la diffusion sont très différentes (45 à 90 kJ/mole pour la cinétique et 10 à 20 kJ/mole pour la diffusion) et que la cinétique est le facteur limitant à relativement faible profondeur (0 - 4000 m), **la température est un paramètre crucial à ces profondeurs** (Bjørkum, 1996).

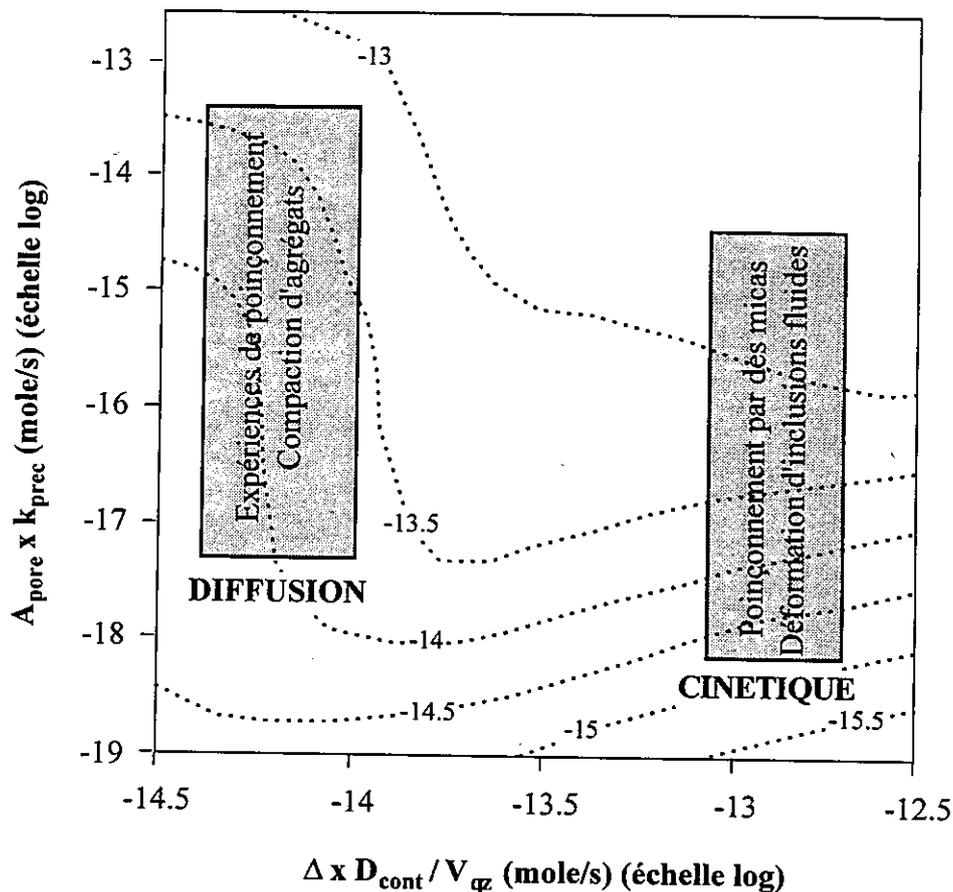


Figure IV-9: Transition entre contrôle par la cinétique de réaction et contrôle par la diffusion de la déformation dans le cas d'un mica poinçonnant un grain de quartz. Les courbes correspondent aux vitesses de poinçonnement, G_{cont} (échelle log, m.s^{-1}). Ici, $\Delta \cdot D_{\text{cont}} / V_{\text{qz}}$ représente l'effet de la diffusion et $A_{\text{pore}} \cdot k_{\text{prec}}$ l'effet de la précipitation. Chacune de ces deux variables possède les mêmes unités: mole/s. Quand le coefficient de diffusion est élevé ou quand le film fluide est épais, G_{cont} (m.s^{-1}) dépend de la surface de précipitation. Dans ce cas, la déformation est limitée par la cinétique (partie droite de la figure). Quand le film fluide est fin, G_{cont} devient indépendante de la surface de précipitation, la vitesse de poinçonnement est alors limitée par la diffusion (partie gauche de la figure). Les expériences de dissolution-cristallisation sous contrainte d'agrégats ou par poinçonnement (Gratier et Guiguet, 1986; Gratier 1993b; Cox et Paterson, 1991) sont contrôlées par la diffusion tandis que le poinçonnement des quartz par des micas (Oelkers et al., 1996) et la déformation des inclusions fluides (Gratier et Jenatton, 1984) sont contrôlés par la cinétique de réaction. D'après Renard et al., 1997b.

5. Transition entre compaction mécanique et compaction chimique

Bjørkum (1996) a observé que l'indentation des quartz par des micas apparaît à des profondeurs supérieures à 2500 m (en fait il n'a pas effectué d'observation au dessus). Cette observation est aussi à mettre en relation avec les quantités de surcroissances de quartz observées à profondeur croissante; à moins de 2500 m, il y en a peu. Pour des profondeurs moindres, la vitesse de poinçonnement n'est pas assez rapide pour accommoder la compaction mécanique du sédiment. Si le taux de compaction mécanique est plus élevé que le taux de dissolution-cristallisation sous contrainte, l'augmentation de la contrainte normale sur l'extrémité du mica est rapide et la résistance à la compression est atteinte: le mica se fracture (Bjørkum, 1996).

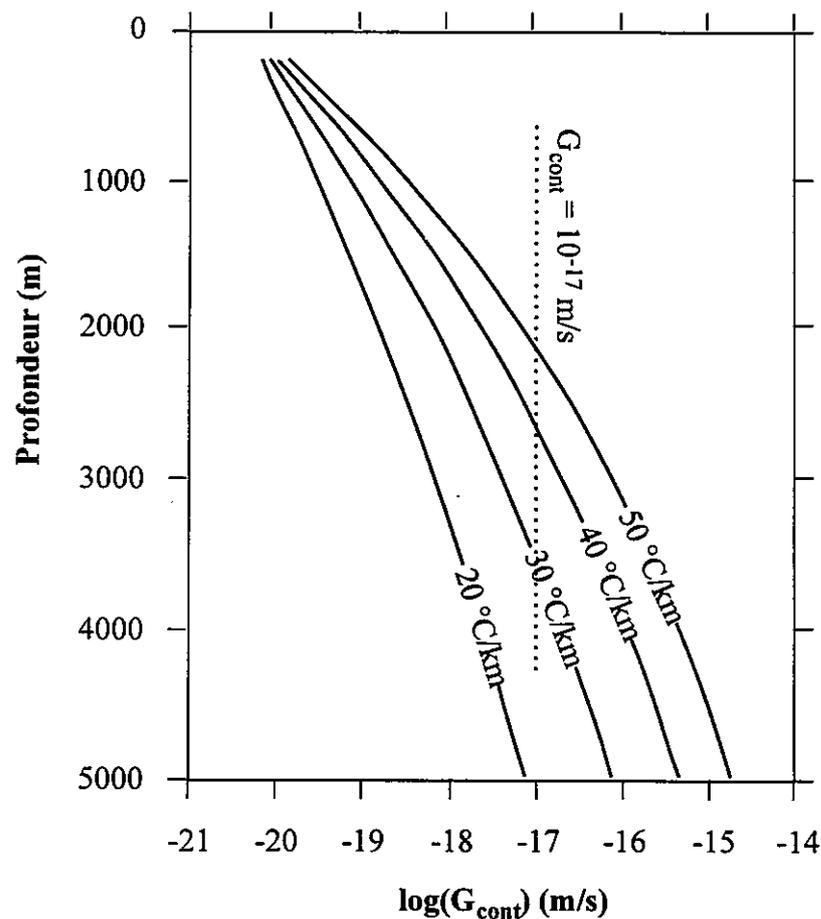


Figure IV-10: Effet de la température sur la vitesse de poinçonnement. La géométrie étudiée est celle de la figure IV-2b et la contrainte normale sur le mica est choisie égale à 1 MPa; cette contrainte effective ne varie pas avec la profondeur car si elle augmente, le mica casse. Plus la température est élevée, plus la vitesse de poinçonnement est importante. La ligne pointillée représente le taux fixe de compaction mécanique. D'après Renard et al., 1997b.

Différents mécanismes de déformation mécanique coexistent dans la croûte supérieure: glissements grain sur grains, déformation élastique, déformation cataclastique. Afin d'étudier la transition entre compaction mécanique et compaction chimique, nous allons considérer que la compaction mécanique est isotrope, avec une **vitesse d'indentation fixée** à $10^{-17} \text{ m.s}^{-1}$ (cette vitesse correspond à la déformation d'un objet de 10 microns à un taux de 10^{-12} s^{-1} , valeur que l'on retrouve dans la croûte supérieure). Si la vitesse d'indentation par dissolution-cristallisation sous contrainte est plus faible, le mica casse, sinon, il y a indentation. La figure IV-10 représente la vitesse d'indentation d'un mica (comme décrit sur les figures IV-6b et IV-7, avec $l_{\text{cont}} = 5 \mu\text{m}$ et $L_{\text{cont}} = 15 \mu\text{m}$) en fonction de la profondeur (selon l'équation IV-14). La vitesse de dissolution-cristallisation sous contrainte, G_{cont} , devient plus rapide que la vitesse de déformation mécanique à partir de 2500 m environ, pour un gradient de température fixé de $40 \text{ }^\circ\text{C/km}$.

Le scénario suivant décrit le processus d'indentation. A des profondeurs plus faibles que la profondeur de transition, vers 2500 m ici, **la compaction mécanique est la plus rapide** et les micas accommodent la déformation par **fracturations, rotations ou plissements**. Pour des profondeurs plus élevées, supérieures à la profondeur de transition, **l'accélération de la cinétique** de précipitation du quartz autorise l'indentation du quartz par le mica et la déformation est accommodée par ce processus, ou par fracturation des micas. Ainsi, la fracturation des micas est observée à toutes profondeurs, l'indentation seulement au delà de la région de transition fracturation / indentation (fig. IV-11).

6. Conclusions

Nous avons proposé une explication aux observations apparemment contradictoires selon lesquelles la dissolution-cristallisation sous contrainte est limitée par la diffusion dans certaines conditions et par la cinétique de dissolution/précipitation dans d'autres. Notre modèle n'est pas en contradiction avec le modèle d'Oelkers *et al.* (1996) qui invoque **une surface des micas chargée électriquement**, "attirant" les ions OH^- et **augmentant localement le pH**, ce qui améliorerait la solubilité du quartz dans le contact et accélérerait la cinétique des réactions de dissolution et de précipitation. Ce processus ne dépendrait donc pas de la contrainte. Ils ne proposent cependant pas de "**moteur**" de la déformation. **Dans**

notre modèle, il est nécessaire qu'une contrainte s'applique pour que l'indentation soit efficace. Nous proposons aussi que les ions OH^- jouent un rôle car ils permettent de stabiliser un film fluide épais sur la surface des minéraux argileux qui activeraient ainsi la dissolution-cristallisation sous contrainte car un film fluide épais est préservé sur leur surface, facilitant la diffusion à l'intérieur du contact.

Même si notre modèle ne repose que sur l'observation d'un seul phénomène, le poinçonnement d'un quartz par un mica, il indique qu'il devrait exister une transition dans le temps et dans l'espace entre les domaines de déformation mécanique et de déformation mécano-chimique. Cette transition devrait dépendre des conditions de pression, de la température et de la surface de précipitation (variable qui est reliée à la taille des grains et à la texture de la roche).

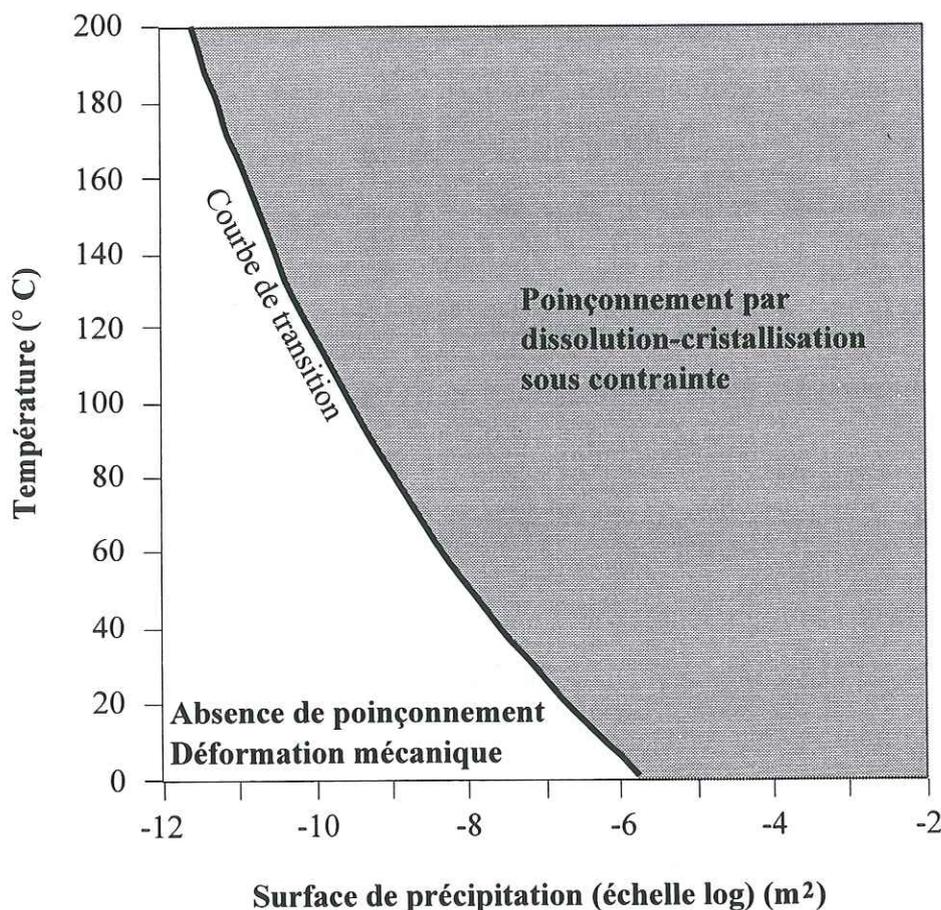


Figure IV-11: Critère de poinçonnement par dissolution-cristallisation sous contrainte d'un quartz par un mica. Au dessus de la courbe limite, l'indentation est possible; en dessous, le mica casse. La vitesse de poinçonnement est calculée à partir des équations IV-8 à IV-11 et la vitesse de compaction mécanique est supposée constante, égale à $10^{-17} \text{ m.s}^{-1}$. A 25 °C le coefficient de diffusion est $10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, l'épaisseur du film fluide 13 nm, et la constante cinétique de précipitation $3.8 \times 10^{-10} \text{ mole.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. D'après Renard et al., 1997b.

D. Application aux galets impressionnés

Les galets impressionnés du Quaternaire du plateau de Valensole (Planche 1) présentent des surfaces d'indentations de quelques millimètres à plusieurs centimètres carrés. Si on suppose que la surface d'indentation correspond à la surface de contact réelle entre les deux galets et que les solutés diffusent hors de ce contact lors de la déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte, il est possible d'estimer la durée de déformation. Pour cela, le modèle d'indentation de la figure IV-2 est appliqué au cas de la calcite et avec des conditions physico-chimiques correspondant à l'enfouissement subi par les galets, soit environ 1 kilomètre. La géométrie des galets est modélisée par des sphères tronquées (Dewers et Ortoleva, 1990). La durée nécessaire pour obtenir une surface d'indentation d'une aire fixée est ainsi estimée (fig. IV-12).

Pour des surfaces supérieures à un centimètre carré, la durée de la déformation est de **plusieurs millions d'années**. Ceci n'est pas compatible avec l'âge des galets qui est 4 millions d'années au maximum, et bien moins si l'on tient compte des durées d'enfouissement et de remontée à la surface. Un des paramètres du modèle est donc faux. Nous avons supposé que la diffusion se produisait sur toute la surface du contact, ce qui n'est pas vrai lorsque des **fractures perpendiculaires au contact** permettent l'évacuation des solutés (Mac Ewen, 1978). Dans ce cas, une partie de la déformation se produit par **fracturation**, l'autre partie par **dissolution-cristallisation sous contrainte**; la matière dissoute recristallisant dans les fractures ouvertes.

Des observations similaires peuvent être effectuées sur des grains de quartz indentés dans les itacolumites de Bolivie (Planche 2). En cathodoluminescence, il apparaît, à l'intérieur des grains, des **fractures cimentées** rendues visibles par des plans d'inclusions fluides reliques. Lors de la déformation, les grains ont été cassés, puis, la distance de diffusion ayant diminuée, la dissolution-cristallisation sous contrainte est devenue efficace.

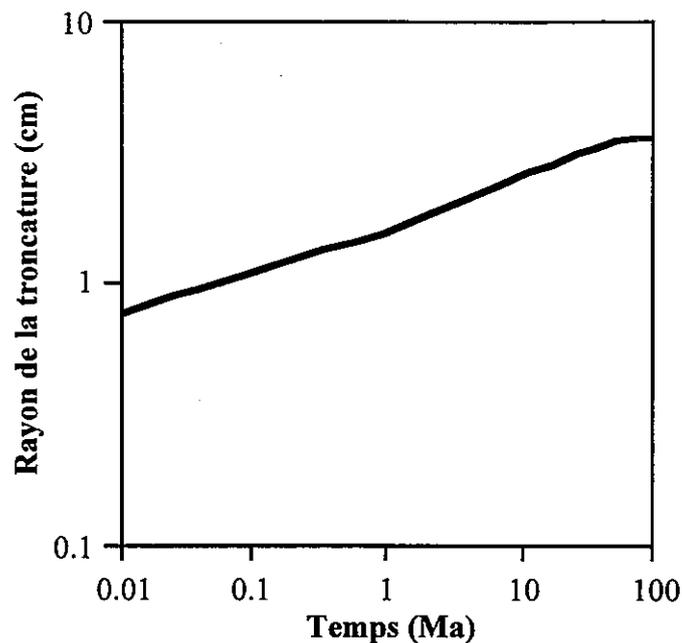


Figure IV-12: Durée de formation d'une surface d'indentation sur un galet impressionné (galet calcaire du Miocène de la région de Grenoble). Au delà d'un centimètre carré, la durée de déformation est si élevée qu'elle ne peut être expliquée par un mécanisme simple de dissolution-cristallisation sous contrainte. Il faut donc faire intervenir une fracturation du galet.

E. Modèle général de déformation d'agrégats par dissolution-cristallisation sous contrainte: Application au cas d'un grès

Après avoir étudié le mécanisme de dissolution-cristallisation sous contrainte en détail, nous cherchons à décrire le comportement d'un agrégat en tenant compte de la géométrie et de la texture de la roche, ainsi que de la géométrie des joints de grains. Ce modèle est appliqué à une **roche composée uniquement de quartz**, dont la taille des grains est unique.

1. Modèle géométrique de grains

On s'intéresse ici à une roche monominérale, composée de **100% de quartz**, dont les grains sont modélisés comme des **sphères tronquées** formant un réseau en 3 dimensions à **maillage cubique** (fig. IV-13 et IV-14). Lors de la déformation, la dissolution est concentrée aux joints des grains et la précipitation sur la surface libre en contact avec le fluide du pore. Le rayon de la sphère, L_f , augmente légèrement pour tenir compte des excroissances de quartz dans le pore tandis que les troncatures L_x , L_y , L_z et la porosité diminuent (fig. IV-13); la déformation s'effectuant dans un système clos à l'échelle du grain. Les quatre variables spatiales définies permettent de décrire une géométrie et une texture de roche complexes ainsi

que de tenir compte d'un couplage entre la déformation des grains et la variation de porosité de la roche (Lemée et Gueguen, 1996).

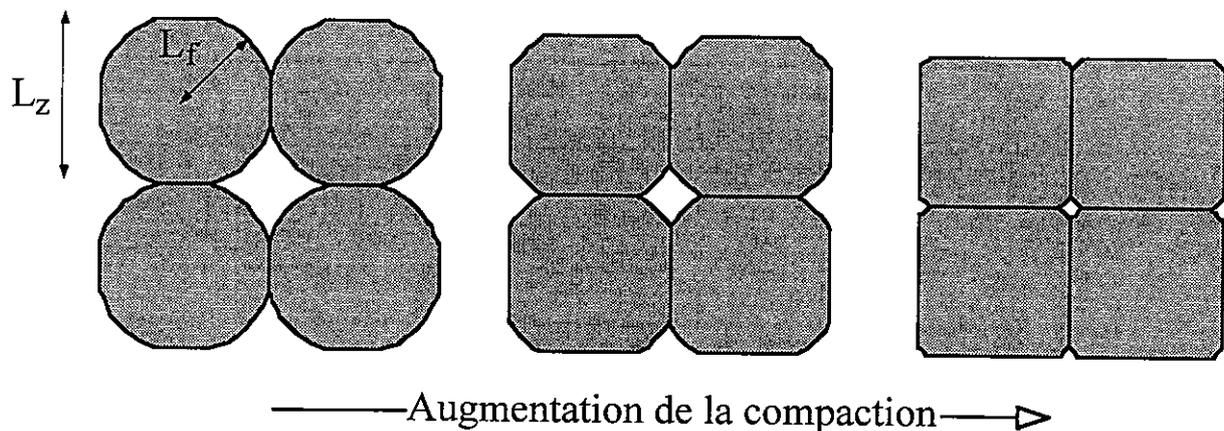


Figure IV-13: Modèle d'une roche composée d'un empilement cubique de grains ayant une forme de sphère tronquée. Pendant la déformation, la forme du grain change: le rayon de la sphère L_f augmente pour tenir compte des excroissances dans le pore, tandis que le grain s'aplatit (L_z diminue). La porosité décroît aussi. D'après Renard et al., 1997d.

Dans ce modèle théorique, nous définirons la surface d'un grain comme **la réunion de plusieurs sites** ayant un comportement et une énergie interne différents. La surface du grain en contact avec le fluide libre du pore est le site de précipitation de matière. Le contact entre les grains est divisé en contacts "réels" (fluide piégé) et en inclusions (fluide libre) (Planche 6, fig. IV-15 et fig. IV-16). Les **inclusions** se déforment par le mécanisme "**réaction avec fluide libre**" alors que les **contacts réels** se déforment par le mécanisme de "**film fluide piégé**" (voir chapitre I). Le mécanisme de dissolution-cristallisation sous contrainte se divise en **3 étapes** (fig. IV-17). Tout d'abord, la **dissolution** se produit au niveau des contacts réels où la contrainte normale est concentrée. Les solutés sont ensuite transportés le long d'un film fluide adsorbé. Cette seconde étape tient compte de la **diffusion** depuis les contacts réels vers les inclusions et vers le pore. Durant cette étape, **les inclusions se déforment** et échangent de la matière avec le pore par diffusion; cette étape est d'autant plus efficace que les inclusions sont connectées et forment de petits chenaux ouverts sur le pore. Enfin, la troisième étape correspond à la **précipitation** des solutés sur la surface libre du grain en contact avec le fluide du pore. Toute la déformation s'effectue dans un système clos à l'échelle du grain.

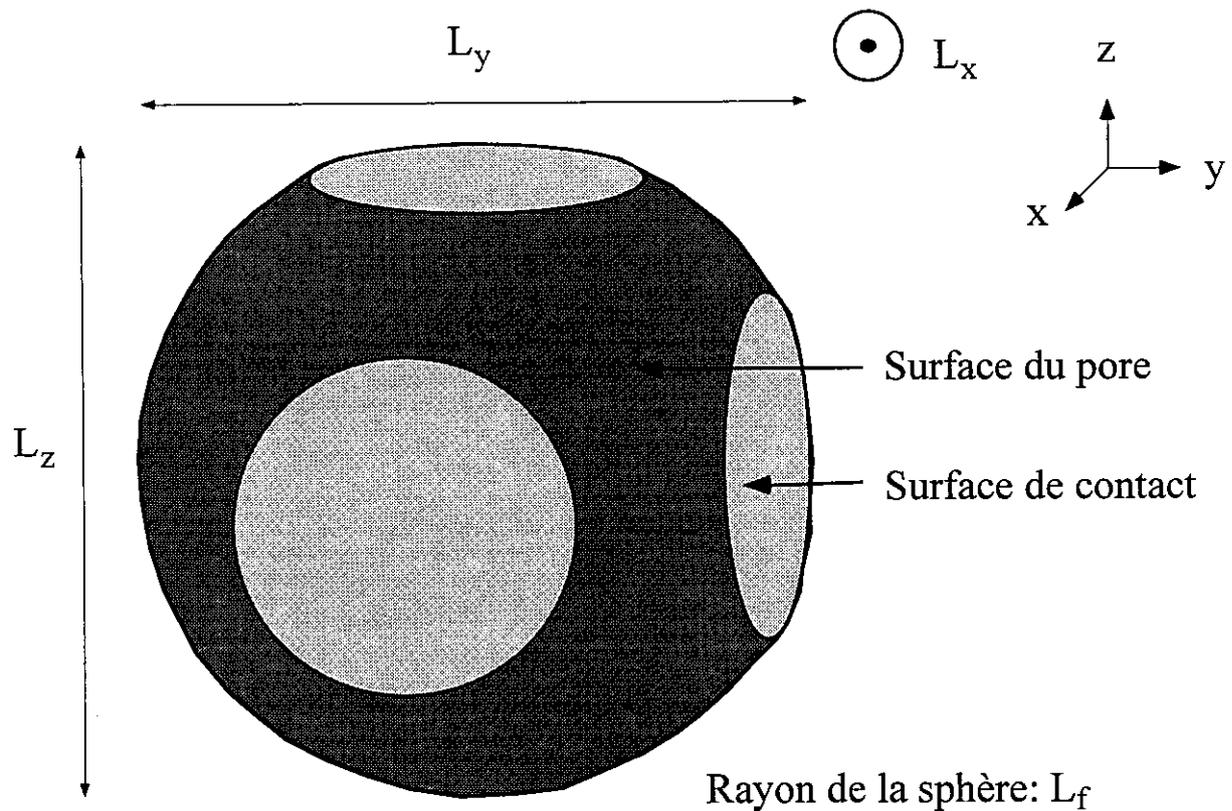


Figure IV-14: Variables spatiales utilisées dans notre modèle de la figure IV-13. La surface gris foncé est en contact avec le fluide libre du pore. Chaque contact gris clair représente le contact composite de la figure IV-15. Les variables sont utilisées dans les équations IV-18 à IV-21. Le rayon des grains, L_f , varie de quelques microns (cherts) à quelques millimètres (grès). D'après Dewers et Ortoleva, 1990.

2. Modèle théorique

a) Les transferts de matière le long de la surface des grains

Dans la présentation du modèle, nous nous limiterons, par souci de simplification, aux **contacts verticaux** entre les grains (axe z) (fig. IV-14); les résultats sont identiques pour les contacts horizontaux (axes x et y) car on considère un **chargement isotrope** du système. La surface de contact entre les grains (fig. IV-15 et IV-16) est structurée en contacts réels et en contacts libres (inclusions). Ces derniers sont représentés par des cônes d'ouverture 90° , dont la hauteur est ξ_z et le rayon de la base ψ_z (cm) (fig. IV-16a et IV-16b). Les inclusions représentent la géométrie complexe de la surface de contact, comme décrite par Raj et Chyung (1981).

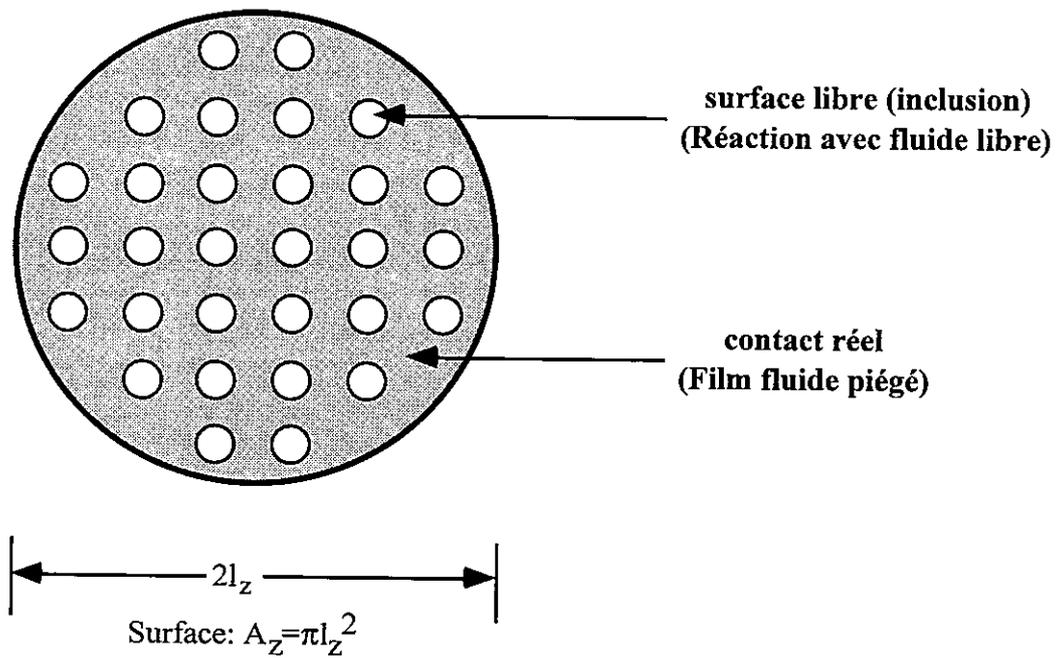


Figure IV-15: Modèle de la surface de contact entre deux grains. La surface de contact totale est A_z ; elle contient des contacts réels et des inclusions coniques disposées en un réseau régulier. Les contacts réels se déforment par le mécanisme "film fluide piégé" alors que les inclusions se déforment par le mécanisme "réaction avec fluide libre". Notons que les inclusions peuvent être connectées et former de petits chenaux. D'après Renard et al., 1997d.

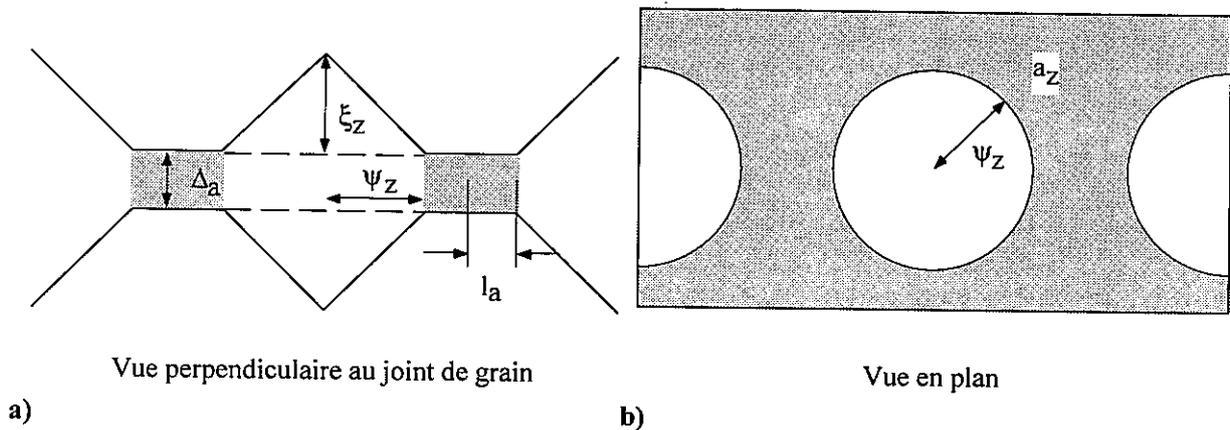


Figure IV-16: a) Section perpendiculaire au joint de grain qui contient des contacts réels et des inclusions fluides coniques. b) Coupe horizontale parallèle au film fluide. Cette vue est un agrandissement de la figure IV-15. Les variables sont utilisées dans les équations IV-19 et suivantes. D'après Renard et al., 1997d.

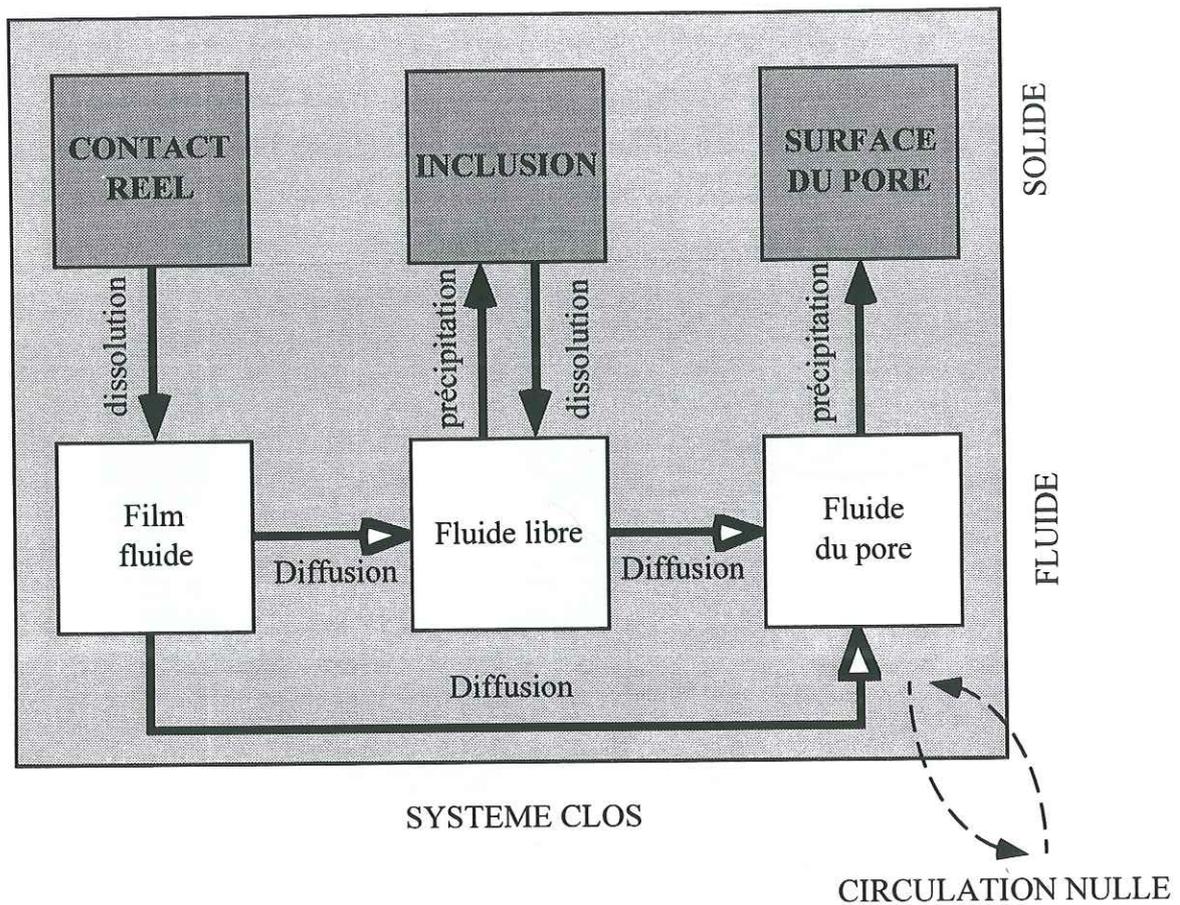


Figure IV-17: Modèle de dissolution-cristallisation sous contrainte. La matière est dissoute dans les contacts réels où la contrainte normale est concentrée. Puis elle est transportée le long d'un film fluide vers les inclusions et le pore où elle précipite. La déformation s'effectue dans un système clos à l'échelle des grains. Si des échanges ont lieu dans le pore (diffusion, advection), l'hypothèse du système clos à cette échelle n'est plus valide. D'après Renard et al., 1997d.

Les quantités suivantes sont utilisées dans la description de la texture et des transferts de matière (fig. IV-14, IV-15, IV-16):

- A_z : aire de la surface du contact intergranulaire (m^2) (fig. IV-15)
- a_z : aire d'un contact réel à l'intérieur du joint de grain (m^2) (fig. IV-16b)
- n_z : nombre de contacts libres (inclusions) par joint de grain (m^{-2})
- A_p : aire de la surface du grain en contact avec le pore (m^2)
- p_p : pression fluide dans le pore (MPa)
- P_z : pression macroscopique normale à un joint de grain (MPa)
- p_a : pression à l'intérieur d'un contact réel (MPa)
- p_f : pression fluide dans les inclusions du joint de grain, entre les contacts réels (MPa)

- $\underline{\underline{\sigma}}_z$: tenseur des contraintes sur un joint de grain
- Δ_a : épaisseur du film fluide dans les contacts réels (m)
- D_f : coefficient de diffusion pour la migration hors des inclusions vers le pore, associé au fait que pour atteindre le pore, les solutés "doivent éviter" les contact réels ($m^2.s^{-1}$)
- D_a : coefficient de diffusion le long du film fluide ($m^2.s^{-1}$)
- D_p : coefficient de diffusion dans le pore ($m^2.s^{-1}$)
- ξ_z : hauteur d'une inclusion conique (m) (fig. IV-16)
- ψ_z : rayon de la base d'une inclusion (m) (fig. IV-16)
- θ : angle d'ouverture des inclusions coniques, $\theta = 2\arctan(\xi_z/\psi_z)$, constant égal à 90° .

Les concentrations de silice aqueuse dans les différents sites sont:

- c^p : concentration de silice dans le fluide du pore ($mole.m^{-3}$)
- c^f : concentration de silice dans les inclusions ($mole.m^{-3}$)
- c^a : concentration de silice dans le contact réel ($mole.m^{-3}$)

Deux vitesses d'indentation distinctes, G_a and G_f ($m.s^{-1}$) décrivent l'évolution des variables spatiales dans un contact (variables définies sur les figures IV-14, IV-15 et IV-16). G_a rend compte du mécanisme "film fluide piégé" dans les contacts réels tandis que G_f décrit le mécanisme "réaction avec fluide libre" dans les inclusions (fig. IV-18). Une troisième vitesse, G_p ($m.s^{-1}$), caractérise l'évolution du rayon du grain, L_f , et représente la vitesse de précipitation dans le pore. L'évolution de la texture de la roche dépend des trois mécanismes suivants:

$$\frac{dL_z}{dt} = G_a(c^a, p_a, \underline{\underline{\sigma}}^z) \quad (IV-18)$$

$$\frac{d\xi_z}{dt} = \begin{cases} = \frac{G_a(c^f, p_a, \underline{\underline{\sigma}}^z)}{\tan\left(\frac{\pi-\theta}{2}\right)} - \frac{G_f(c^p, p_f, \underline{\underline{\sigma}}^z)}{\sin\left(\frac{\pi-\theta}{2}\right)}, & \xi_z > 0 \\ 0, & \xi_z \leq 0 \end{cases} \quad (IV-19A)$$

$$\frac{d\psi_z}{dt} = \begin{cases} G_a(c^a, p_a, \underline{\sigma}^z) - \frac{G_f(c^f, p_f, \underline{\sigma}^z)}{\sin(\theta/2)}, & \psi_z > 0 \\ 0, & \psi_z \leq 0 \end{cases} \quad (\text{IV-19B})$$

$$\frac{dL_f}{dt} = G_p(c^p, p_p) \quad (\text{IV-20})$$

Les variables spatiales sont définies sur les figures IV-13, IV-14, IV-15 et IV-16. Les variables G_a et G_f donnent la vitesse de déformation des deux sites à l'intérieur d'un joint de grain. Les vitesses sont positives pour la dissolution et négatives pour la précipitation. Dans les équations IV-19A et IV-19B, les vitesses associées aux inclusions dépendent à la fois des mécanismes "film fluide piégé" et "réaction avec fluide libre" du fait de notre modèle géométrique (fig. IV-18).

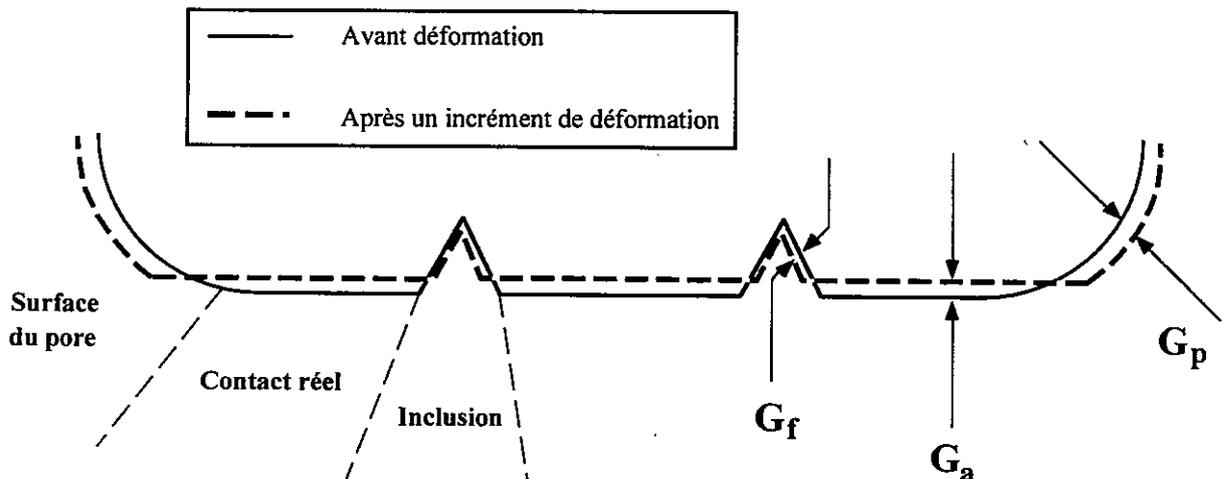


Figure IV-18: Vue en coupe de la surface du grain avant et après un incrément de dissolution-cristallisation sous contrainte. Les vitesses G_a , G_f et G_p sont représentées (voir équations IV-18, IV-19, et IV-20).

Dans le modèle, c^a est relié à c^f avec l'hypothèse d'un état stationnaire. Soit l_a la distance minimale entre deux inclusions (fig. IV-16a), alors

$$\frac{2\pi l_a \Delta_a D_a (c^a - c^f)}{l_a} = -\frac{a_z}{\bar{V}_s} G_a \quad (\text{IV-21})$$

$$\pi l_a^2 = a_z \quad (\text{IV-22})$$

où \bar{V}_s est le volume molaire du quartz ($22.688 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$). D'après l'équation IV-21

$$c^a = c^f - \Lambda_a G_a \quad (\text{IV-23})$$

$$\text{où } \Lambda_a = \frac{\bar{V}_s a_z}{2\pi\Delta_a D_a} \quad (\text{IV-24})$$

Une relation entre c^f et c^p est là aussi obtenue dans l'hypothèse d'un état stationnaire. Les transferts de matière sont complexes car ils se produisent entre les contacts réels, les inclusions et le pore (fig. IV-17)

$$\frac{2\pi l_z (\xi_z + \Delta_a / 2) D_f (c^f - c^p)}{l_z} = -\frac{1}{V_s} (n_z a_z G_a + (1 - n_z a_z) G_f) A_z \quad (\text{IV-25})$$

$$\pi l_z^2 = A_z \quad (\text{IV-26})$$

où $\xi_z + \Delta_a / 2$ est l'épaisseur de la couche d'eau dans les inclusions. Nous avons utilisé le fait que $n_z a_z$ est la fraction de l'aire du contact global (A_z) qui est en contact réel ("film fluide piégé") tandis que $(1 - n_z a_z)$ est l'aire des inclusions ("réaction avec fluide libre"). D_f contient un **facteur de tortuosité** associé au fait que les solutés doivent éviter les contacts réels pour atteindre le pore.

Pour avoir une transition continue entre les mécanismes "film fluide piégé" et "réaction avec fluide libre", il faut vérifier

$$n_z a_z \rightarrow 1 \text{ et } a_z \rightarrow A_z \text{ quand } \xi_z, \psi_z \rightarrow 0 \quad (\text{IV-27})$$

$$n_z a_z = 1 - \pi n_z \psi_z^2 \quad (\text{IV-28})$$

Enfin, la dernière équation rend compte de la conservation de la matière et du bilan des transferts entre les différents sites **dans un système clos à l'échelle du grain.**

$$(n_z a_z A_z) G_a + n_z (\pi \psi_z \sqrt{\xi_z^2 + \psi_z^2}) G_f + A_p G_p = 0 \quad (\text{IV-29})$$

Dans cette équation, le facteur devant G_f représente **la surface réactive des cônes constituant les inclusions à l'intérieur le contact.** La dernière vitesse, G_p , correspond à la précipitation dans le pore (fig. IV-18).

$$G_p = k_p \left(1 - \frac{c^p}{K_{eq}} \right) \quad (\text{IV-30})$$

où k_p est la constante cinétique de précipitation et K_{eq} la constante d'équilibre du quartz (voir l'annexe B). La fraction dans cette équation représente la saturation du fluide.

Si la taille des inclusions devient aussi petite que le film fluide, l'ensemble des équations est simplifié car les inclusions dans le contact ont disparu. La vitesse G_f est nulle et

la déformation se produit uniquement selon le mécanisme "film fluide piégé". Il ne reste alors que deux équations pour décrire le processus de déformation: diffusion dans le film fluide et bilan de transfert de matière entre le contact et le pore.

$$\frac{2\pi l_z \Delta_a D_a (c^a - c^p)}{l_z} = -\frac{A_z}{V_s} G_a \quad (\text{IV-31})$$

$$A_z G_a + A_p G_p = 0 \quad (\text{IV-32})$$

b) *Expression de la contrainte normale sur les différents sites*

Dans un système monominéral modélisé comme un empilement périodique de sphères tronquées (Dewers et Ortoleva, 1990), on suppose que les contraintes suivent une relation qui permet un couplage entre la contrainte macroscopique verticale $\underline{\sigma}_z$, et la texture de la roche (voir chapitre I).

$$-L_x L_y \underline{\sigma}_z = A_z P_z + (L_x L_y - A_z) p_p \quad (\text{IV-33})$$

où la contrainte normale sur un joint de grain P_z est reliée à la contrainte normale sur un contact réel, p_a , et à la contrainte normale sur les inclusions, p_f , par

$$A_z P_z = n_z a_z A_z p_a + (1 - n_z a_z) A_z p_f \quad (\text{IV-34})$$

Nous savons que la contrainte normale dans les inclusions, p_f , doit varier entre p_p et p_a . Pour cela, nous utilisons une interpolation géométrique, qui donne un autre couplage entre la texture du grain et la contrainte, telle que, lorsque la taille des inclusions diminue, p_f tend vers p_a ; et quand la taille des inclusions augmente, p_f tend vers p_p .

$$p_f = p_a - (p_a - p_p) \left(\frac{n_z \pi \Psi_z^2}{A_z} \right) \quad (\text{IV-35})$$

Le numérateur de la fraction représente l'aire des inclusions, le dénominateur celle du contact tout entier. Cette relation vérifie bien que, lorsque les inclusions ont disparues, p_f est égale à p_a . Cette relation n'a pas de signification physique réelle, elle est cependant un moyen facile d'évaluer la pression fluide dans les inclusions.

Il reste à spécifier la variation de n_z (nombre de contacts réels dans le joint de grain). Nous supposons ici qu'il est **constant, fixé par sa valeur initiale** lors de la sédimentation. Cependant ce nombre devrait varier avec ξ_z , Ψ_z (et d'autres variables) ainsi qu'avec l'avancement de la réaction.

c) *Tenseurs des contraintes sur les différents sites*

Les tenseurs des contraintes sont différents sur les sites le long de la surface du grain. Dans ces sites, la contrainte normale a été définie dans la section précédente. Il reste à déterminer les deux autres contraintes principales afin de calculer la contribution de l'énergie élastique sur l'énergie totale dans chacun des sites. Nous supposons que les tenseurs des contraintes sont ceux décrits dans la table IV-4. A l'intérieur des contacts réels, les trois contraintes principales sont égales à la contrainte normale p_a . Dans les inclusions, la contrainte normale est définie dans le paragraphe précédent; les deux autres contraintes étant égales à la contrainte dans un contact réel, i. e. p_a . Dans le pore, la contrainte normale est p_p , les contraintes dans les deux autres directions sont P_z , la contrainte macroscopique sur un joint de grain.

Table IV-4: Tenseurs des contraintes sur les différents sites. D'après Renard et al., 1997d.

Contact réel	Inclusions	Surface du pore
$\begin{pmatrix} -p_a & & \\ & -p_a & \\ & & -p_a \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -p_f & & \\ & -p_f & \\ & & -p_p \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -P_z & & \\ & -P_z & \\ & & -p_p \end{pmatrix}$

d) *Energie totale des différents sites sur le solide*

L'énergie libre du solide dans les différents sites le long de sa surface est la somme des énergies dues aux effets des dislocations, du rayon de courbure et de la contrainte (voir Chapitre I).

Dans les trois sites, la constante d'équilibre, et donc la solubilité, sont différentes, ce qui induit la migration de matière d'un site vers l'autre. La constante d'équilibre est évaluée comme décrit dans le chapitre I (équation I-2):

$$K_{eq} = K_0(T) \cdot \exp\left(\frac{P\bar{V}_s}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{U_e}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{U_d}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{U_s}{RT}\right) \quad (IV-36)$$

où $K_0(T)$ est la constante d'équilibre pour un grain de quartz sans contrainte; les autres termes représentant la contribution de la contrainte et des énergies élastiques (U_e), plastiques (U_d) et de surface (U_s). Chacun de ces effets est évalué dans la table IV-5, dans le cas du quartz.

Table IV-5: Effet des différentes énergies ($J.mole^{-1}$) sur l'augmentation de l'activité du quartz (et de la constante d'équilibre dans l'équation IV-36). L'activité de référence est pour un solide sans contrainte avec une énergie plastique et de surface négligeables. La contribution de l'énergie de surface est négative dans les inclusions car ces dernières sont des creux sur une surface plane (voir Chapitre I). La contrainte normale correspond à un enfouissement de 2 kilomètres, avec des gradients de pression lithostatique et hydrostatique normaux entre la surface et 2 kilomètres de profondeur ($p_p = 20 MPa$, $\sigma = 44 MPa$).

Site	Contrainte normale $J.mole^{-1}$	U_d $J.mole^{-1}$	U_e $J.mole^{-1}$	U_s $J.mole^{-1}$	Effet total sur l'activité
Contact réel	1658	3	2.5	0	+ 82%
Inclusions	283 à 1658	170	1.5	-4 à -40	+ 15 à + 93 %
Surface du pore	283	3	0.3	0	+ 11%

e) *Propriétés du film fluide*

L'épaisseur du film fluide, Δ_a , le coefficient de diffusion dans le film, D_a , et le coefficient de diffusion dans le pore D_p , sont estimés d'après la théorie du chapitre II (fig. II.4 et Table II-2).

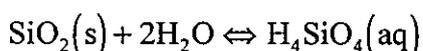
La diffusion entre les inclusions et le pore doit tenir compte de deux propriétés. Tout d'abord, elle est moins efficace que dans le fluide libre du pore car les solutés doivent franchir les surfaces de contact réels. Cependant, elle est plus efficace que dans les contacts réels car les inclusions peuvent être reliées et former de petits chenaux. Nous supposons que le facteur qui contrôle la diffusion est le **rapport entre la surface des contacts réels et la surface des inclusions**. Ainsi, le coefficient de diffusion dans les inclusions, D_f , s'écrira:

$$D_f = D_a + (D_p - D_a) \left(\frac{(1 - n_z a_z) A_z}{A_z} \right)^\alpha \quad (IV-37)$$

Cette relation est similaire à celles utilisées pour décrire un seuil de percolation dans un milieu poreux, l'exposant α pouvant varier entre 2 et 3 (Guéguen et Palciauskas, 1992).

f) *Constante d'équilibre du quartz*

La réaction de dissolution du quartz utilisée est



et on suppose que les activités du quartz et de l'eau sont égales à 1, ainsi que le coefficient d'activité de la silice aqueuse. La solubilité de la silice K^{eq} est alors donnée par

$$RT \ln(K^{eq}) = \mu_{qz} \quad (IV-38)$$

Le terme $K_0(T)$ de l'équation IV-36 est fonction de la température seulement (voir annexe B). La cinétique de dissolution/précipitation du quartz est aussi étudiée dans l'annexe B. Nous avons choisi des constantes cinétiques intermédiaires entre le modèle de Rimstidt et Barnes (1980) et le modèle de Oelkers *et al.* (1996). Le modèle de Rimstidt et Barnes (1980) donne la relation suivante pour la constante d'équilibre dans un système sans contrainte, énergie élastique, dislocations et énergie de surface.

$$\log(K_0) = 1.881 - 0.002028 \times T - \frac{1560}{T} \quad (IV-39)$$

g) Cinétique de dissolution-précipitation du quartz

La constante de dissolution-précipitation augmente avec la température et varie avec le pH et la concentration en ions (Dove, 1995). Certains auteurs ont mesuré en laboratoire la cinétique de dissolution du quartz (Rimstidt and Barnes, 1980; Dove, 1995) et ont trouvé des vitesses plus rapides que dans des conditions géologiques (Oelkers *et al.*, 1996). Walderhaug (1994) a estimé la cinétique de précipitation dans des grès du bouclier Norvégien et trouvé une valeur plus faible que Rimstidt et Barnes (1980) (voir annexe B). Nous utilisons le modèle de Rimstidt et Barnes (1980) **divisée par un facteur 10** afin d'obtenir des vitesses de déformation en relation avec des vitesses de déformation géologiques.

h) Géométrie initiale des grains et des contacts

Nous avons effectué des simulations avec des tailles de grain variables, entre 0.001 et 0.1 cm. La taille initiale des inclusions à l'intérieur du joint de grain est fixée à 1 μm ; cette valeur étant choisie de manière à représenter la rugosité initiale de la surface de contact. C'est une valeur typique pour une inclusion fluide. L'angle d'ouverture des inclusions coniques est fixé à 90°, ainsi $\xi_z = \psi_z$. Le nombre d'inclusions dans un joint de grain est choisi de telle manière, qu'à l'état initial, 50% de la surface du contact se déforme par le mécanisme "film fluide piégé" et 50% par le mécanisme "réaction avec fluide libre" (fig. IV-19c). Durant la déformation, ce rapport de 50% change.

Lors de la sédimentation, il y a des inclusions de toutes tailles à l'intérieur d'un joint de grains. Nous pensons que les inclusions initiales qui ne sont pas localisées à l'aplomb d'une dislocation disparaissent pendant de la compaction. Ainsi il existe des sites préférentiels sur la surface d'un joint de grain où les inclusions vont rester stables.

3. Analyse des résultats

a) Géométrie des grains et de la surface de contact

Durant la déformation mécano-chimique, la dissolution se produit dans les contacts intergranulaires et la précipitation sur la surface des grains en contact avec le fluide libre du pore. Ainsi L_f , qui caractérise l'épaisseur des excroissances sur la surface du pore, augmente (fig. IV-19a). Dans le modèle, la compaction mécano-chimique est supposée isotrope, ainsi les tronçatures L_x , L_y , et L_z décroissent toutes pendant de la déformation (fig. IV-19a). Le modèle est clos à l'échelle des grains, le volume de chaque grain ne change donc pas. La géométrie du grain évolue comme une sphère tronquée dont la surface en contact avec le fluide du pore diminue et dont la surface des joints de grain augmente (fig. IV-13). Simultanément, la porosité diminue d'une valeur de 31% à une valeur de 4% au bout de 12 millions d'années (fig. IV-19d).

La taille des inclusions évolue durant la déformation (fig. IV-19b). Sur la figure IV-19b, la taille des inclusions augmente d'une valeur initiale de 1 micron jusqu'à une valeur de 2.1 microns environ. A l'état initial, l'aire des inclusions à l'intérieur du joint de grain n'est pas en équilibre. La pression fluide dans les inclusions est élevée, ce qui accroît la solubilité et donc la cinétique du mécanisme "réaction avec fluide libre". Ainsi, la taille des inclusions passe brusquement de 1 à 1.2 micron. Dans le même temps, la surface des contacts réels diminue, ainsi que la distance de diffusion des contacts réels vers les inclusions. Ce processus augmente alors la cinétique du mécanisme "film fluide piégé".

Le rapport entre la surface des inclusions et la surface du joint de grain évolue d'une manière similaire à la forme des inclusions. Ce rapport, initialisé à 50%, augmente rapidement lors d'une étape initiale de la déformation (fig. IV-19c). Puis il se stabilise à une valeur de 74% dans le cas de la figure IV-19c, avant de diminuer légèrement. Nous avons effectué des simulations pour des tailles et des formes d'inclusions variables. Il semblerait que la valeur d'équilibre des inclusions (74% ici) ne dépende ni de la taille ni de la forme des inclusions mais

des conditions physiques et chimiques et de la texture de la roche. En particulier, la profondeur à laquelle se trouve la roche ainsi que la taille des grains sont des paramètres cruciaux.

Ces constatations indiqueraient qu'il s'établit un équilibre entre les deux mécanismes: "film fluide piégé" dans les contacts réels et "réaction avec fluide libre" dans les inclusions.

Enfin, la vitesse de déformation, définie comme la **vitesse verticale d'indentation des grains** (G_a / L_z), diminue durant la compaction (fig. IV-19e). En effet, la surface du joint de grain augmente (fig. IV-13) tandis que la contrainte macroscopique sur la grain reste constante. La contrainte normale sur le joint de grain, P_z , diminue donc (équation IV-33), et par conséquent le "moteur" de la déformation, à savoir la différence de contrainte diminue aussi.

b) La transition entre les mécanismes "film fluide piégé" et "réaction avec fluide libre"

Nous avons effectué plusieurs simulations telle celle de la figure IV-19, pour des tailles de grain différentes et à des profondeurs variables. Nous avons calculé la valeur d'équilibre du rapport entre l'aire des inclusions et l'aire du contact lorsque la porosité a atteint 4%, en fin de déformation. Cette valeur d'équilibre augmente avec la taille des grains, quelle que soit la profondeur (fig. IV-20).

Pour des tailles de grain faibles, la diffusion des contacts réels vers les inclusions est rapide du fait d'une faible distance de diffusion. Dans ce cas, le fluide des inclusions atteint rapidement la saturation; les inclusions ne sont plus stables et ont tendance à disparaître. Le mécanisme "film fluide piégé" est dominant.

Lorsque la taille des grains augmente, la surface des contacts réels augmente aussi et la diffusion à l'intérieur du film fluide est ralentie, d'autant plus que p_a tend vers P_z , ce qui diminue la cinétique du mécanisme "film fluide piégé". Dès lors, la taille des inclusions augmente et le mécanisme "réaction avec fluide libre" devient dominant. Les conditions physico-chimiques sont aussi importantes: les inclusions sont moins stables à forte profondeur car la contrainte sur les contacts réels y est élevée ce qui accélère le mécanisme "film fluide piégé".

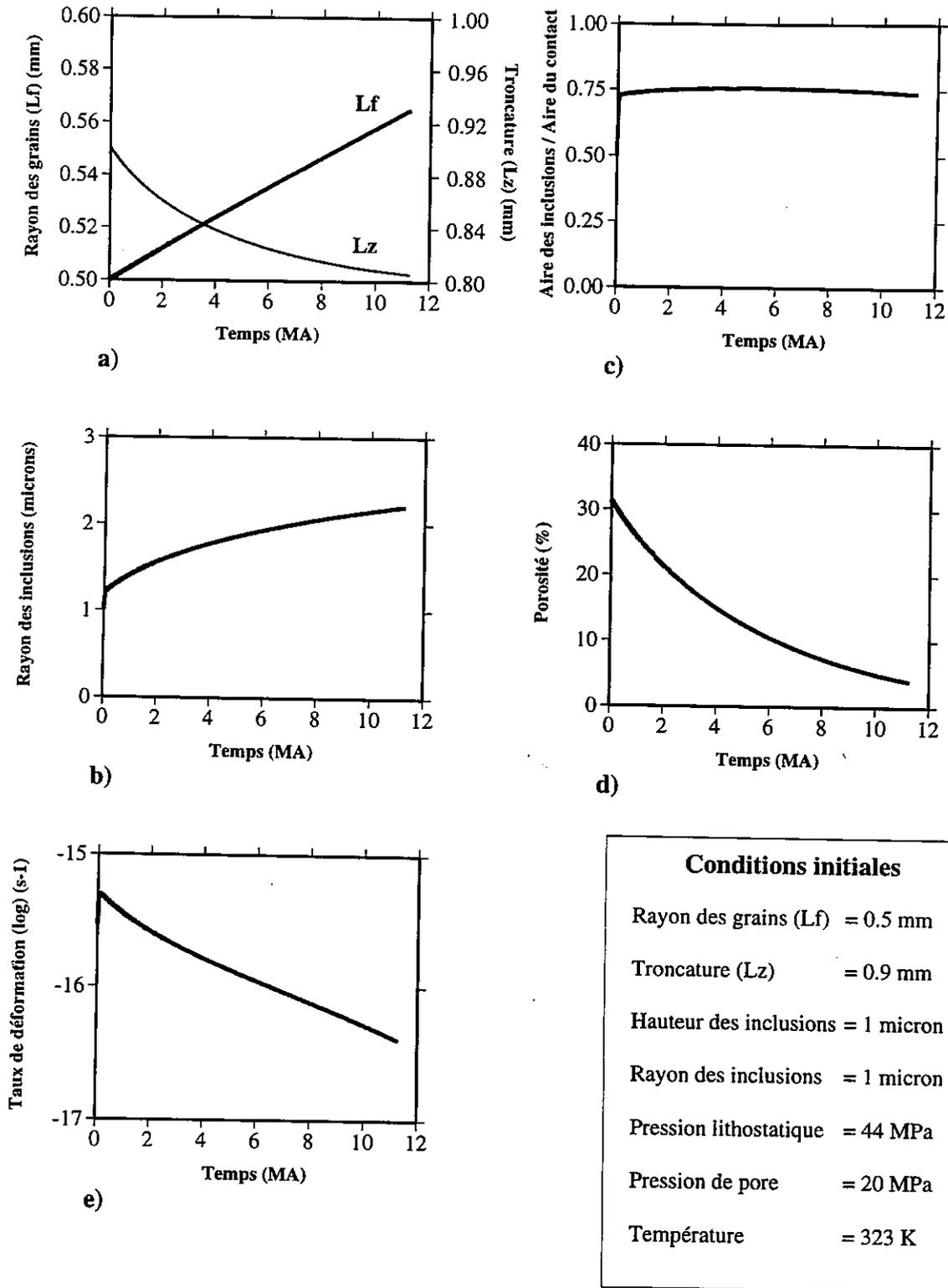


Figure IV-19: Compaction d'un grès par dissolution-cristallisation sous contrainte. Nous avons choisi des variables physiques et chimiques constantes (température, pression lithostatique et hydrostatiques normales) qui correspondent à un enfouissement de 4 kilomètres environ. Les variables spatiales montrent une évolution de la géométrie du grain et de la surface de contact. L_f (rayon des grains) augmente légèrement (fig. IV-19a) tandis que les grains s'indentent (L_z , la troncature verticale, diminue). Le rayon des inclusions à l'intérieur du contact, ψ_c , évolue durant la compaction (fig. IV-19b) et le rapport entre la surface des inclusions et la surface totale du contact atteint un équilibre (environ 74% ici) (fig. IV-19c). Pendant la compaction, la porosité décroît de 31% à 4% en 12 millions d'années (fig. IV-19d), et le taux de déformation décroît aussi car la surface de contact augmente (fig. IV-19e). D'après Renard et al., 1997d.

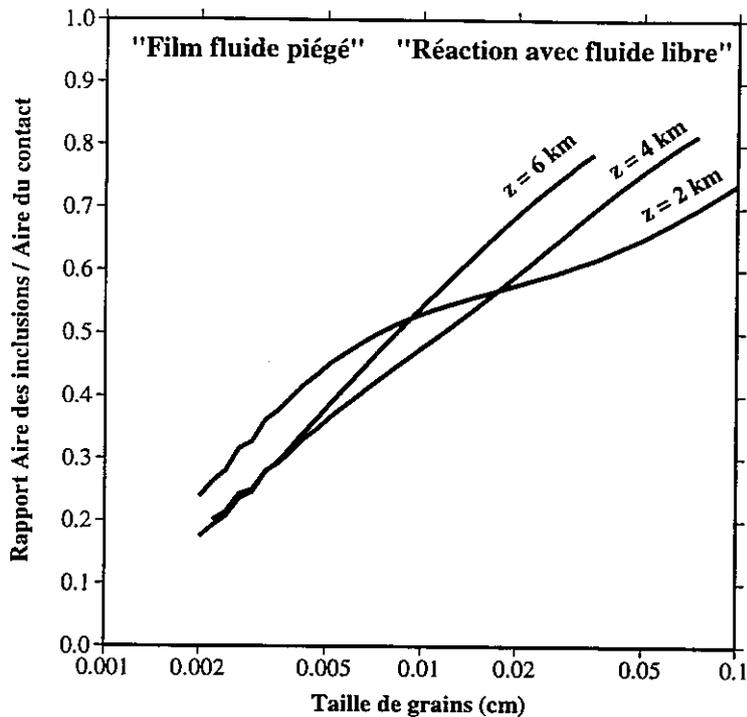


Figure IV-20: Stabilité des inclusions à l'intérieur du contact en fonction de la taille des grains. Sur l'axe des ordonnées sont reportées les valeurs du rapport entre la surface des inclusions et la surface du contact lorsque ce rapport a atteint sa valeur d'équilibre durant la déformation (voir fig. IV-19). Pour de petites tailles de grains, la surface des inclusions est faible et ces dernières tendent à disparaître. Le mécanisme de déformation est alors "film fluide piégé". Pour des tailles de grains plus élevées, la déformation est due au mécanisme "réaction avec fluide libre". D'après Renard et al., 1997d.

Des simulations, telles celles de la figure IV-20, suggèrent l'existence **d'une transition entre deux domaines de déformation**: pour de petites tailles de grains, la déformation se produit plutôt par le mécanisme de "film fluide piégé", tandis que pour des tailles de grain plus importantes, le mécanisme "réaction avec fluide libre" est dominant.

4. Discussion

a) Inhibition de la déformation par un dépôt d'argiles

Des observations indiqueraient que, dans certaines conditions, la présence d'argiles dans les pores peut affecter le processus de dissolution-cristallisation sous contrainte (Tada *et al.*, 1987; Ramm, 1992). Dans ce cas, la précipitation de quartz dans le pore est ralentie car les **argiles recouvrent la surface disponible** (équations IV-29 et IV-32). Le fluide des pores

devient alors sursaturé en silice et **le gradient de concentration entre le contact et le pore disparaît** dans les équations IV-21 et IV-31, ainsi le taux de déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte est diminué.

b) Cas d'un système ouvert

Dans tous les calculs effectués, nous avons supposé que toute la matière dissoute dans le contact précipite sur le grain, le système étant clos à cette échelle. Si l'on considère que le système est clos à une échelle décimétrique à métrique, le transport des solutés par advection et diffusion n'est pas négligeable. Nous en développerons les conséquences dans le chapitre V.

c) Modèle unifié de dissolution-cristallisation sous contrainte

Cette étude montre que les différents modèles de dissolution-cristallisation sous contrainte décrits dans la littérature sont l'expression unique d'un même phénomène physique qui peut être divisé en trois étapes: dissolution activée par une différence de contrainte normale, transport des solutés par diffusion (en une ou deux étapes) et précipitation.

Une transition entre les deux mécanismes de dissolution-cristallisation sous contrainte ("film fluide piégé" et "réaction avec fluide libre") devrait apparaître à cause de deux effets. Tout d'abord, la **mobilité des solutés** à l'intérieur du film fluide piégé entre les grains **diminue lorsque la contrainte normale augmente**. Ensuite, **les inclusions à l'intérieur d'un joint de grain se localisent dans les régions de forte concentration en dislocations**. Cette transition se produirait dans le temps et dans l'espace.

Les modèles proposés ("film fluide piégé", "réaction avec fluide libre", îles et chenaux) sont donc des cas limites d'un processus de dissolution-cristallisation sous contrainte général.

F. Conclusions

Nous avons modélisé la roche comme un empilement cubique de grains sphériques tronqués. La géométrie tridimensionnelle obtenue autorise l'utilisation de tenseurs des contraintes pour estimer une déformation. Dans une géométrie comme celle de la figure IV-14, les contraintes normales sur les faces des axes x, y et z peuvent être différentes pour tenir compte de **l'anisotropie des contraintes**.

Dans ces modèles de déformation à l'échelle des grains, on estime une **déformation finie microscopique** ainsi qu'un taux de déformation (fig. IV-19). La passage à une **loi de déformation macroscopique** n'est pas évident car plusieurs mécanismes de déformation sont présents en même temps dans un endroit donné et la déformation finie observée est la somme d'interactions souvent difficiles à isoler. Cette étude n'est qu'une étape pour définir, puis calibrer, une loi macroscopique de dissolution-cristallisation sous contrainte de type viscoélastique, comme proposée par Schneider (1993). Pour l'instant, elle ne permettrait que de proposer **une famille de comportements viscoplastiques possibles** pour une roche soumise à de la dissolution-cristallisation sous contrainte, comme le fait le modèle de Lemée et Gueguen (1996).

Chapitre V:
Les comportements des systèmes
ouverts

Jusqu'à présent, nous avons supposé que **le système était fermé aux transferts** et par extension que **les fluides étaient immobiles**. Quels sont les effets induits par une **circulation** de l'eau dans les pores? Nous étudierons tout d'abord la formation de strates d'origine diagénétique dans les calcaires et les grès. Dans une seconde partie, nous développerons les processus de couplage entre transport et réaction dans un milieu poreux.

A. Litage diagénétique

1. Exemples naturels de différenciation chimique

a) *Alternances marno-calcaires*

Plusieurs auteurs ont proposé qu'un **litage d'origine mécano-chimique**, similaire à une stratification, puisse apparaître lors de la diagenèse. Ricken (1986) a décompacté des séries marno-calcaires (alternances de bancs calcaires et marneux centimétriques à décimétriques sur plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur). A partir de mesures de déformation de terriers fossiles, il a proposé une méthode pour estimer la fraction de calcite qui a été dissoute dans un niveau. Il a ainsi montré que **les strates calcaires ont été enrichies en calcium alors que les strates marneuses en ont été appauvries** (fig. V-1a). Dans cette hypothèse, les séquences actuellement visibles à l'affleurement résulteraient donc essentiellement d'une **différenciation chimique** et ne seraient donc pas héritées directement d'un processus sédimentaire (fig. V-1b). Des variations de composition initiale existent lors du dépôt (cycles de Milankovitch, variations de l'apport sédimentaire), mais la différenciation en alternances marno-calcaires bien individualisées pourrait être plutôt d'origine diagénétique et résulter de la migration du calcium des bancs marneux vers les bancs calcaires. Notons toutefois que cette interprétation reste encore discutée car elle explique difficilement les corrélations que l'on observe entre les séries sur de grandes distances, et que, par ailleurs, plusieurs types de mécanismes peuvent exister, avec des convergences de structures sédimentaires.

01 SEP. 2003

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
MAISON DES GEOSCIENCES
DOCUMENTATION
B.P. 53

F. 38041 GRENOBLE CEDEX
Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58
Mail : ptalour@ujf-grenoble.fr

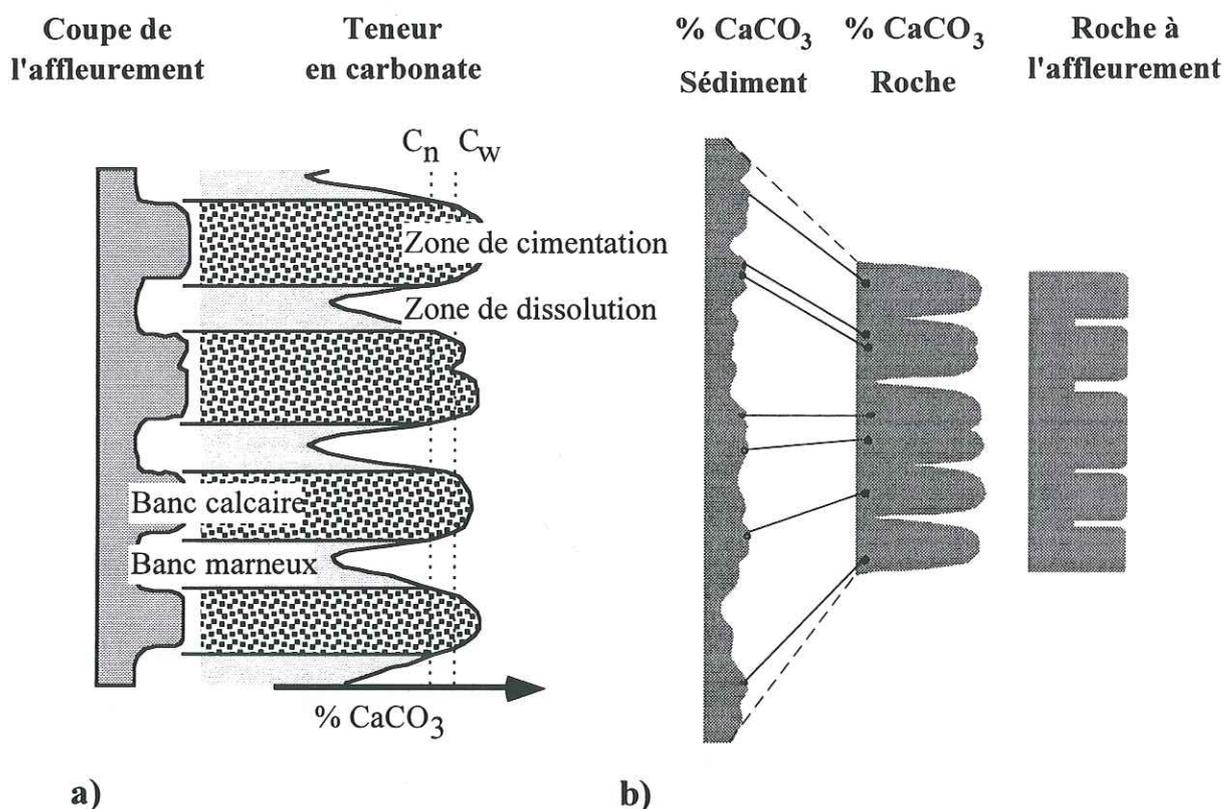


Figure V-1: Litage diagenétique. a) Alternances marno-calcaires. La transition entre les zones de dissolution et de précipitation est définie par les limites de teneur neutre en carbonate (c_n) (sans transfert de Ca) tandis que la limite entre les bancs marneux et calcaires est définie par la teneur en carbonate sur le profil d'altération (c_w). b) Le sédiment initial contient une certaine quantité de carbonate lors du dépôt. La transformation diagenétique entraîne la formation d'une alternance de bancs marno-calcaires. D'après Ricken, 1986.

b) Stylolitisation des grès

Oelkers *et al.* (1993) proposent une **origine chimique à la formation des stylolites dans les grès** de Mer du Nord. Dans ces grès, on observe des alternances de zones riches en micas et en stylolites et de zones plus fortement cimentées par du quartz. La silice est dissoute au niveau des stylolites et migre (par diffusion ou advection) dans les zones pauvres en mica où elle cimente les grains de quartz; ainsi une certaine **rythmicité** apparaît dans les grès (fig. V-2). La distance entre les stylolites varierait suivant les conditions physico-chimiques.

Pour Oelkers *et al.* (1996), la dissolution du quartz à l'interface quartz-mica est activée par une **augmentation locale du pH à la surface des micas**, ce qui accélère la cinétique de dissolution (voir l'annexe B). La cimentation se produirait dans les zones pauvres en mica car, sur les grains de quartz, la surface libre pour la précipitation est importante. Toutefois, dans cette étude, Oelkers *et al.* (1996) **ne tiennent pas compte les effets possibles de la**

dissolution-cristallisation sous contrainte observée (indentation de quartz par des micas, cf. chapitre IV). Dans leur modèle, le paramètre qui contrôle la déformation est la **température** qui active la cinétique du quartz et non la contrainte.

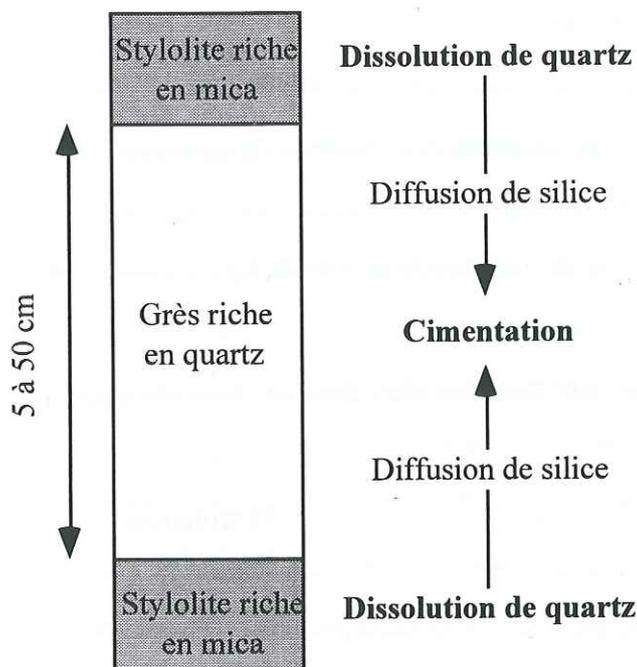


Figure V-2: Litage diagénétique dans des grès. Dans les zones riches en micas des stylolites se forment et les grains de quartz se dissolvent. La silice migre et cimente les zones pauvres en micas. Ainsi, des alternances de stylolites et de zones cimentées se développent. D'après Oelkers et al., 1996.

2. Couplage dissolution-cristallisation sous contrainte/transport.

Etude préliminaire

Les données géologiques utilisées dans les deux exemples précédents suggèrent que le transport des solutés dans les pores, sur de courtes distances (quelques décimètres), peut conduire à un **phénomène d'auto-organisation** dans les roches sédimentaires. Ces observations indiquent aussi que **le système n'est pas toujours clos à l'échelle des grains**, mais parfois sur des distances de l'ordre du mètre.

En intégrant dissolution-diffusion-précipitation et percolation, on peut imaginer le système simple de la figure V-3. La circulation s'effectue dans les pores mais pas dans les limites de grain. Les équations du modèle ci-dessous sont les mêmes que celles du chapitre IV, il suffit d'y ajouter une équation de transport (par diffusion et/ou advection) dans les pores. On pourrait alors simuler l'effet de la circulation d'un fluide et de la variation concomitante de

sa composition sur le phénomène de dissolution-cristallisation sous contrainte et répondre aux questions suivantes:

i) Pour quelles conditions (composition et vitesse du fluide qui circule), la dissolution-cristallisation sous contrainte est-elle un mécanisme de déformation efficace par rapport à la compaction purement mécanique?

ii) Sur quelle distance peut migrer la silice avant de précipiter, c'est à dire quelle est l'ouverture du système, par exemple si le fluide est simplement saturé en silice?

iii) Quelle saturation du fluide en silice bloquerait tout phénomène de dissolution-cristallisation sous contrainte (en empêchant la diffusion pore-contact et donc la dissolution au contact)?

Ces questions ne sont pas abordées dans ce mémoire mais font l'objet d'une étude en cours.

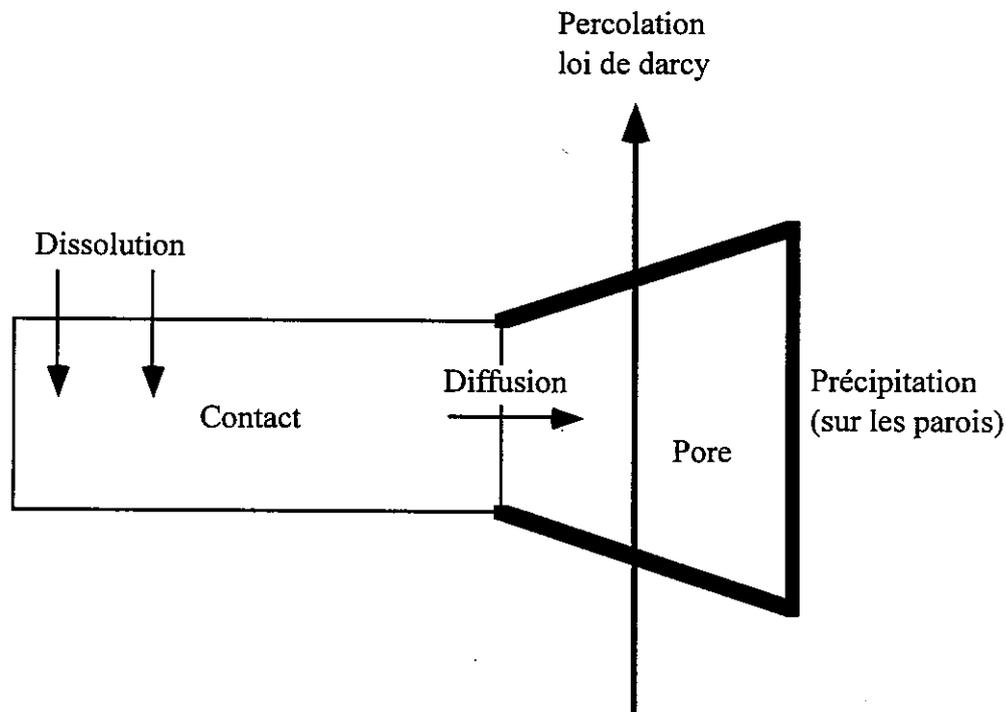


Figure V-3: Modèle de couplage entre la dissolution-cristallisation sous contrainte et le transport des solutés dans les pores. D'après Potdevin, 1997, comm. pers.

Dans la partie suivante, nous nous intéressons au cas où l'effet de la contrainte est négligeable et où seule la circulation du fluide dans les pores provoque une modification de la texture de la roche. L'apport diffusif de matière depuis la contact entre les grains (fig. V-3) est donc négligé.

B. Couplage réaction-transport et instabilités de dissolution

1. Introduction

La circulation d'un fluide réactif dans un milieu poreux, sur des distances de quelques décimètres à plusieurs kilomètres peut engendrer théoriquement **un couplage entre le transport des espèces dissoutes et les réactions entre les minéraux et le fluide** (Ortoleva *et al.*, 1987). En effet le transport modifie la composition de l'eau et donc son degré de saturation vis-à-vis des minéraux. Par ailleurs, lorsque le fluide circule, il peut **dissoudre** un ou plusieurs minéraux et **augmenter localement la porosité et la perméabilité** de la roche. **Le fluide se focalise** alors dans ces régions de plus forte perméabilité et le front de réaction devient instable (fig. V-4). Si la roche est parfaitement homogène, le front de réaction reste plan. Cependant si de petites hétérogénéités existent, elles sont **amplifiées** et le front de dissolution devient plus accidenté, jusqu'à l'obtention d'une géométrie en "doigt de gant" (Ortoleva *et al.*, 1987) ou même fractale (Daccord *et al.*, 1989, 1993a, 1993b). **Ce mécanisme est un exemple d'auto-organisation**: un état organisé se forme dans un système homogène à l'échelle considérée.

La formation de chenaux de dissolution dans des calcaires où de l'acide a été injecté (Daccord *et al.*, 1993a; Bazin *et al.*, 1995, 1996, 1997) ou bien des fronts de dolomitisation ondulés à l'échelle kilométrique sont des exemples géologiques de ce processus. Dans les cas d'injection d'acide, l'écart à l'équilibre du système est si élevé qu'une géométrie fractale peut se développer (Daccord *et al.*, 1993a).

Ce mécanisme est différent du processus classique d'instabilités de viscosité de Saffman-Taylor. Quand un fluide est injecté dans un milieu poreux contenant un autre fluide moins visqueux, l'interface entre les deux fluides perd sa stabilité et un front en "doigt de gant" se développe à cause des forces de tension qui s'exercent à l'interface entre les deux fluides. Dans ce cas, l'interface se déplace avec la même vitesse que le fluide, alors que dans le cas du couplage réaction-transport, le front de dissolution avance beaucoup moins vite que le fluide.

La théorie du couplage réaction-transport est bien connue (Ortoleva *et al.*, 1987; Steefel et Lasaga, 1990). Ce processus a aussi été étudié d'un point de vue expérimental dans

le domaine pétrolier (Daccord *et al.*, 1993a; Bazin *et al.*, 1995). Ces études expérimentales ne permettent cependant pas de vérifier directement la théorie décrite par Ortoleva *et al.* (1987) car elles se situent dans un domaine où l'écart à l'équilibre est important et les processus non linéaires engendrés sont difficiles à contrôler.

Dans cette section, nous proposons une **expérience simple qui permette de vérifier le processus d'instabilité**. Nous avons aussi **réalisé une simulation numérique de cette expérience**, avec une géométrie identique, à l'aide d'un modèle numérique couplé de réaction-transport et confronté les résultats de la simulation avec l'expérience.

2. Concepts théoriques introductifs

Les fronts de réaction plans, sphériques ou d'ordres de symétrie supérieurs peuvent être instables lorsque de petites perturbations changent leur forme. Ces instabilités résultent de **phénomènes non linéaires** qui se développent et **s'auto-amplifient**, même dans les systèmes les plus simples.

Lorsqu'un fluide percole à travers une roche, il provoque un front de réaction s'il n'est pas en équilibre avec au moins un des minéraux. De nombreuses instabilités de porosité peuvent alors se développer dans la zone frontale (Ortoleva *et al.*, 1987; Steefel et Lasaga, 1990; Chen et Ortoleva, 1990; Daccord *et al.*, 1993a, 1993b).

La vitesse v du fluide est reliée au gradient de pression ∇P par la loi de Darcy qui s'écrit, en l'absence de convection

$$\phi v = -\kappa \nabla P \quad (V-1)$$

où κ est la perméabilité du milieu divisée par la viscosité du fluide et ϕ la porosité. Comme la perméabilité dépend de la porosité qui elle-même varie avec les réactions de dissolution et de précipitation, le front de réaction, initialement plan, peut être déstabilisé.

Un modèle théorique simple de dissolution montre ce mécanisme. Considérons une matrice poreuse insoluble, composée de quartz contenant un fluide saturé en SiO_2 , et contenant un minéral très soluble tel que la halite. Si de l'eau sous-saturée en NaCl traverse ce milieu, elle sera saturée en sel en aval et sous-saturée en amont de l'échantillon considéré. Entre ces deux positions, il existe une zone de dissolution dans laquelle de la halite est dissoute et dont la porosité croît d'une valeur initiale (égale à celle en aval du front) à une

valeur finale égale à la porosité de la matrice quartzreuse sans sel. On peut se demander si ce front de dissolution va rester plan ou si des instabilités vont se développer.

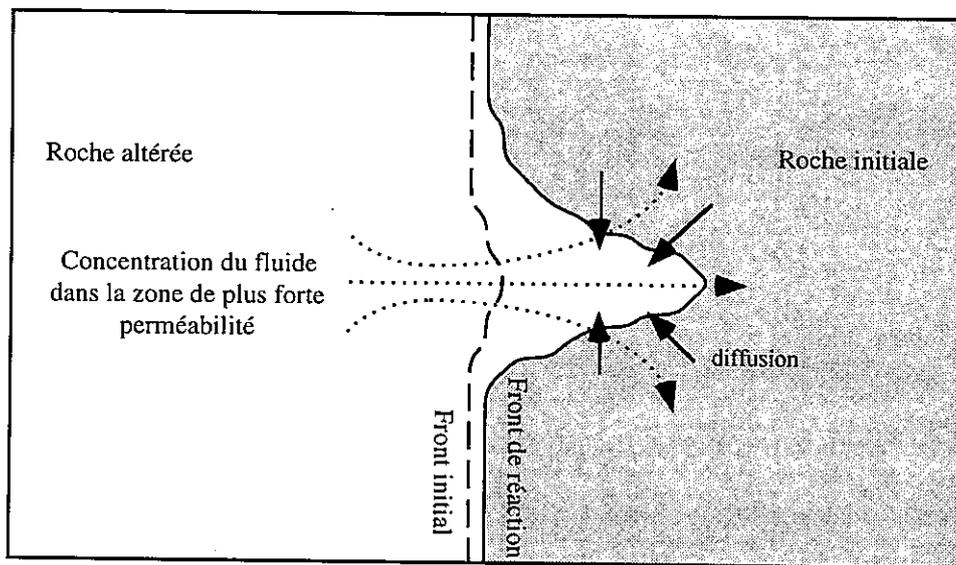


Figure V-4: Effet d'une hétérogénéité sur la forme d'un front de dissolution et sur la concentration du fluide dans la zone de plus forte perméabilité. La diffusion depuis les parois de l'hétérogénéité exerce une rétroaction négative. D'après Ortoleva, 1994.

Le schéma de la figure V-4 montre les effets de rétroaction dus à une légère perturbation du front de dissolution. D'une part, une perméabilité localement plus forte au voisinage de l'instabilité augmente la porosité car elle y **concentre le flux de solution et y accroît la dissolution**. Ceci a tendance à développer l'instabilité et la forme du front devient de plus en plus découpée du fait de cette **rétroaction positive**. D'autre part, **la diffusion de sel vers le centre de l'instabilité ralentit la dissolution** (fig. V-4) et le front tend à se stabiliser du fait de **cette rétroaction négative** (fig. V-5). Enfin, notons que dans la croûte il existe une autre rétroaction négative; c'est la diminution de porosité par compaction mécanique de la roche.

La compétition entre ces deux mécanismes (transport par advection et transport par diffusion) montre qu'un des paramètres clés de ce phénomène est la **relation entre la perméabilité et la texture de la roche**, en particulier la porosité. La loi de perméabilité reflète la géométrie et la disposition des grains ainsi que la géométrie et la connectivité des pores. Il est évident que plus cette loi sera dépendante de la texture de la roche, plus le développement d'instabilités sur le front de réaction sera facilité.

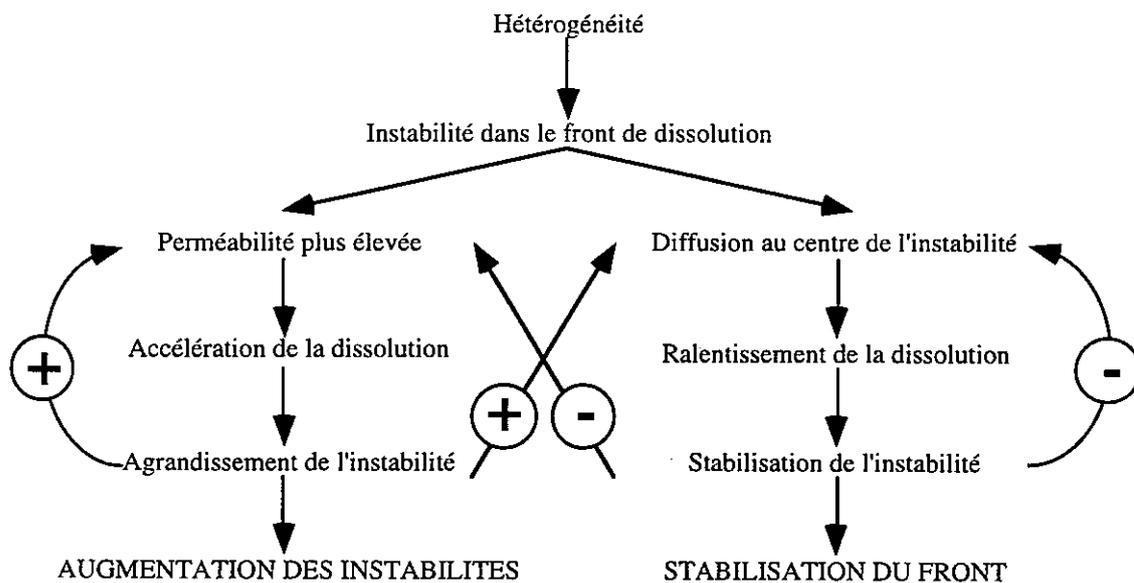


Figure V-5: Les différents effets théoriques de rétroaction dus au développement d'instabilités sur un front de réaction.

3. Développements théoriques

Les phénomènes de rétroaction sont analysés via un modèle mathématique simple. Si l'on suppose une roche constituée d'une fraction insoluble ϕ_1 , d'un ciment soluble composé de grains de volume L^3 (nL^3 est alors la fraction volumique du système occupée par la matière soluble, n représentant une densité de grains) et d'une porosité ϕ , alors

$$\phi + nL^3 + \phi_1 = 1 \quad (V-2)$$

Cette relation ainsi qu'une loi de croissance des grains peuvent être combinées afin d'obtenir une équation d'évolution pour ϕ .

Ici, on suppose que la dissolution du ciment produit un seul soluté de concentration c (mole/volume de fluide contenu dans les pores).

$$\frac{\partial L^3}{\partial t} = kL^2(c - c^{eq}) \quad (V-3)$$

où c^{eq} représente la concentration d'équilibre du soluté et k un coefficient cinétique multiplié par un facteur de forme des grains. En combinant les deux équations ci-dessus, on obtient

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = kn^{1/3}(\phi^f - \phi)^{2/3}(c - c^{eq}) \quad (V-4)$$

où ϕ^f est la porosité finale lorsque tout le ciment a disparu.

La conservation de la masse impose une équation pour c . Puisque c est la concentration du soluté par volume de fluide des pores, ϕc est la concentration par volume de roche. $D(\phi)$ étant un coefficient de dispersion dépendant de la porosité (à cause de la dispersion mécanique), la conservation de la masse par volume de roche implique

$$\frac{\partial \phi c}{\partial t} = \nabla \cdot [\phi \cdot D(\phi) \cdot \nabla c + \kappa(\phi) c \cdot \nabla p] + \rho \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (V-5)$$

avec ρ la densité molaire du ciment solide. $\kappa(\phi)$ est égal à la perméabilité divisée par la viscosité du fluide. Le terme en $\kappa(\phi)$ tient compte du transport par infiltration (loi de Darcy), tandis que le terme en $D(\phi)$ représente la dispersion par diffusion et par advection. Le dernier terme de l'équation V-5 signifie qu'une certaine quantité de liquide est rajoutée au fluide des pores lorsque du ciment se dissout.

La conservation du fluide des pores est reliée à la vitesse d'infiltration par la relation $\partial(\rho_w \phi) / \partial t = -\nabla \cdot (\rho_w \phi v)$ où ρ_w est la densité molaire du solvant. En supposant que le système est isotherme, que le fluide est incompressible, et en négligeant les variations de ρ_w avec c , la loi de Darcy donne une équation pour la pression du fluide.

$$\nabla \cdot (\kappa(\phi) \cdot \nabla p) = \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (V-6)$$

Cette dernière équation rend compte de l'évolution temporelle de la distribution spatiale des trois variables descriptives ϕ , p et c .

Pour comparer les cinétiques de réaction, de diffusion et d'injection (équation V-5), il est nécessaire d'utiliser des paramètres sans dimension. Ainsi, la conservation de la masse des solutés fait appel à deux paramètres sans dimension qui dépendent fortement de l'échelle spatiale considérée. Le nombre de Peclet mesure l'importance relative des flux d'advection et de diffusion:

$$P_c = \frac{v_{inj} l^*}{D_h} = \frac{v_{inj}}{D_h / l^*} = \frac{\text{vitesse du fluide}}{\text{vitesse de dispersion}} \quad (V-7)$$

où v_{inj} est la vitesse interstitielle du fluide (cm/s), D_h est le coefficient de dispersion qui décrit la dispersion mécanique et moléculaire (cm²/s), et l^* est l'échelle spatiale du système étudié (cm).

Steeffel et Lasaga (1990) ont défini théoriquement un nombre de Peclet critique, P_{crit} , au dessus duquel l'instabilité peut se propager.

$$P_{crit} = \frac{\pi(3-\Gamma)(1+\Gamma)}{2(1-\Gamma)} \quad (V-8)$$

où Γ est la quantité $\phi_0 k_0 / \phi_f k_f$, k étant la perméabilité du système et ϕ la porosité. Les indices "0" et "f" correspondent respectivement aux propriétés du système à l'état initial et à l'état final.

Le nombre de Damkohler compare les cinétiques de réaction et d'injection du fluide à une échelle spatiale fixée:

$$D_a = \frac{A_\phi k l^*}{v_{inj}} = \frac{l^* / v_{inj}}{1/A_\phi k} = \frac{\text{temps de transit}}{\text{temps de réaction}} \quad (V-9)$$

où A_ϕ est la surface de réaction des grains de sel (cm^2/cm^3 de sel) et k la constante cinétique de dissolution du sel (cm/s). Quand le nombre de Damkohler est supérieur à 1, la cinétique de dissolution est plus rapide que les apports dus à l'advection du fluide, ainsi la solution reste proche de l'équilibre. Dans ce cas, la dissolution se produit partout à l'intérieur de la roche et le front de dissolution est diffus. A l'opposé, quand le nombre de Damkohler est inférieur à 1, la cinétique de réaction est plus faible que la vitesse à laquelle les solutés sont transportés, et **un déséquilibre local apparaît** si le fluide n'est pas en équilibre avec les grains (Steeffel et Lasaga, 1990).

4. Mise en évidence expérimentale de la dissolution en "doigt de gant"

Le phénomène de "doigt de gant" a été observé dans la nature (karst, fronts de dissolution de dolomite) et estimé théoriquement. Nous proposons une expérience simple afin de quantifier le phénomène.

a) Réalisation d'un réseau de circulation

(1) Appareillage

Un appareil de circulation en deux dimensions a été construit selon nos plans par l'entreprise ICMP (Varces, France). Il consiste en deux plaques carrées de plexiglas de 2 cm

d'épaisseur. L'une des plaques est lisse, l'autre contient un réseau de rainures gravées sur sa surface supérieure. Les rainures possèdent une section carrée de 1 x 1 mm et recouvrent une surface de 30 x 30 cm. Chaque rainure est séparée de sa voisine de 5 mm et les rainures se recoupent à 90° formant un réseau entrecroisé (fig. V-6). La première plaque, lisse, recouvre les rainures de la seconde plaque; un milieu poreux artificiel est ainsi obtenu. La transparence du plexiglas permet l'observation durant l'expérience et la prise de photographies.

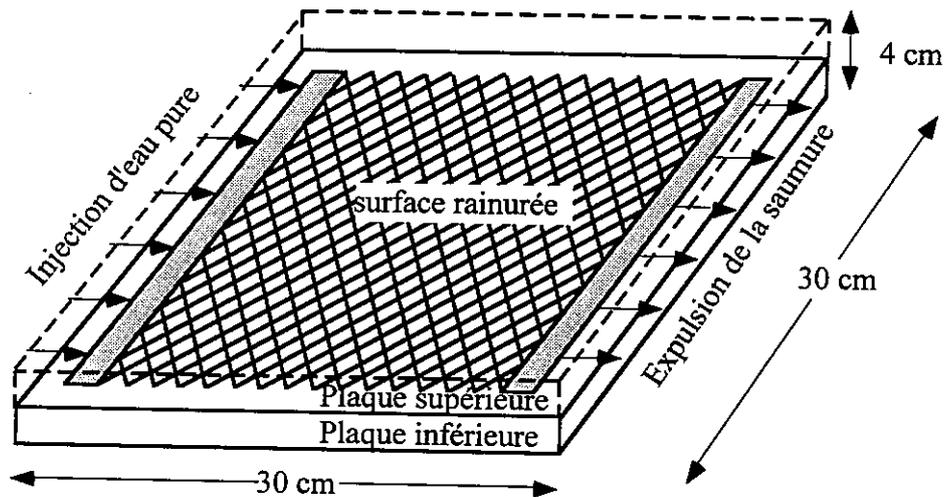


Figure V-6: Appareil de circulation. La plaque inférieure, gravée d'un réseau de rainures, est recouverte d'une plaque lisse (en pointillés). Le fluide est injecté par la gauche à l'aide d'un tuyau perforé (non représenté ici) de manière à distribuer l'eau dans les rainures. D'après Renard et al., 1997e.

Les rainures sont remplies de chlorure de sodium en poudre tamisée. De l'eau pure est ensuite injectée à l'aide d'un tuyau percé sur un côté de l'appareil et ressort sur le côté opposé après avoir circulé dans les rainures. L'expérience se réalise de la manière suivante. En amont, l'eau est injectée entre les deux plaques où elle circule dans le sel à l'intérieur des rainures. L'eau étant sous saturée, elle dissout le sel et un front de dissolution se déplace d'amont en aval; avec une vitesse plus faible que celle de l'eau injectée. Durant l'expérience, la porosité du système plexiglas + sel varie d'une valeur initiale de 23 % environ à une valeur finale de 48 % (porosité due aux rainures) quand tout le sel a été dissous et que les rainures sont vides.

(2) Conditions expérimentales

La température est celle de la pièce (environ 25° C). Le fluide est injecté à l'aide d'une pompe dont le débit peut être modifié, l'expulsion de liquide à la sortie du système étant laissée libre.

Le réseau de rainures est recouvert d'éthanol préalablement dégazé avec une pompe à vide. La présence d'alcool abaisse la tension superficielle des fluides et assure une excellente mouillabilité des rainures. Ceci évite le piégeage de bulles d'air pendant l'expérience.

Du sel en grains de 100 à 300 microns de diamètre est placé dans une solution d'eau dégazée (par ébullition) puis ce mélange saumure + grains de sel est étalé sur le réseau de rainures. L'excédent de sel est ensuite évacué à l'aide d'une raclette.

Puis la plaque de plexiglas supérieure est déposée sur les rainures et le système est rempli d'une solution saturée en sel que l'on a aussi dégazée par ébullition et refroidie. Après cette étape, les rainures sont remplies d'un mélange saumure + sel.

Enfin de l'eau pure est injectée en amont du système et l'écoulement est laissé libre en sortie. L'entrée des fluides dans le système est réglée par une pompe péristaltique dont le débit d'injection varie entre 1 et 300 ml.min⁻¹. La variable de contrôle est la vitesse de rotation des galets. Il suffit de calibrer cette vitesse pour obtenir le débit choisi.

Une instabilité se forme et sa vitesse dépend du débit d'injection de l'eau pure en entrée. Des photographies sont alors prises durant le déroulement de l'expérience à intervalles réguliers (une à trois minutes). Pour chaque expérience, nous mesurons le temps que met l'instabilité pour traverser le système, en fonction du débit d'injection.

(3) Valeurs des variables utilisés lors de l'expérience et la modélisation

Porosité initiale du sel: 47 %

Porosité de la plaque sans sel: 48 %

Porosité totale du système sel + plexiglas au début de l'essai: 23 %

Constante cinétique de dissolution du sel: 0.015 mole.m⁻².s⁻¹ à 25° C (Alkattan, 1996)

Volume molaire du sel: 27.02 x 10⁻⁶ m³.mole⁻¹

Solubilité du sel à 25 °C: 5400 mole.m⁻³

Coefficient de diffusion: 2 x 10⁻⁹ m².s⁻¹

Taille du système poreux: 0.3 x 0.3 m²

Distance caractéristique: $l^* = 0.3$ m

Surface de réaction du sel estimée: 350 m².m⁻³ de sel

b) Observations et interprétation

(1) Géométrie du front de dissolution

Après injection d'eau pure (fig. V-6), un front de dissolution se déplace de la gauche vers la droite sur toutes les figures. La morphologie du front varie selon la vitesse d'injection: plan à de faibles vitesses, le front devient ondulé pour des vitesses élevées. **Le couplage qui entraîne la déstabilisation** du front est dû à la manière dont **la perméabilité dépend de la porosité et de la fraction de sel** encore présent dans les rainures.

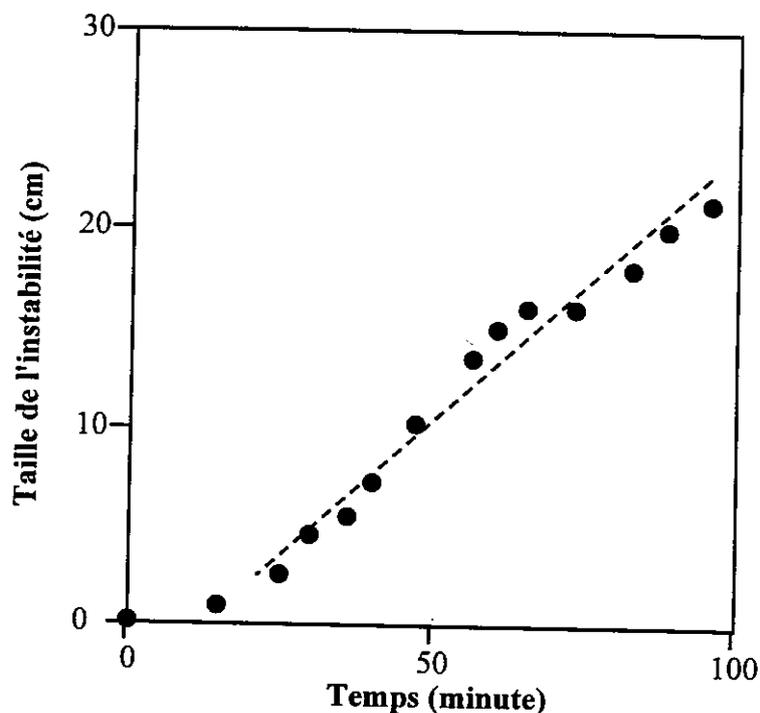


Figure V-7: Déplacement de l'instabilité en fonction du temps. Après une courte période d'initiation (13 minutes environ), la vitesse de propagation de l'instabilité devient constante. Essai avec un débit d'injection de 1.5 ml.min^{-1} .

Une géométrie en "doigt de gant" se forme (Planche 7). Plusieurs instabilités sont initiées, mais l'une d'elles seulement va dominer et traverser le système en formant un chenal. La taille et la vitesse de propagation du chenal dépendent de la vitesse d'injection. La diffusion de Na^+ et Cl^- des parois vers le centre du chenal évite à l'instabilité de croître indéfiniment (fig. V-4) (Ortoleva, 1994).

Nous avons observé que pour tous les débits d'injection testés, la dissolution est limitée par la vitesse du transfert de matière entre la surface des grains et le fluide libre. Le front de dissolution qui se forme acquiert une géométrie en "doigt de gant". **Après une courte période transitoire d'initiation**, la vitesse de progression du chenal demeure **constante** (fig. V-7). La période où l'instabilité n'est pas encore développée correspond à une dissolution uniforme sur tout le front d'injection.

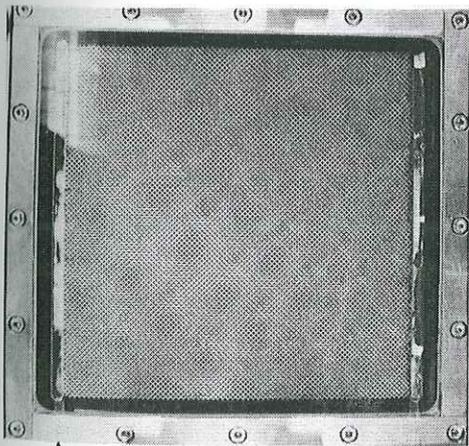
(2) *Effet du débit d'injection*

La vitesse interstitielle d'injection du fluide, v_{inj} , est définie par

$$v_{inj} = \frac{Q}{\phi \cdot S} \quad (V-10)$$

où Q est le débit d'injection (cm^3/s), ϕ la porosité initiale du système (23 %), et S l'aire de la surface du front d'injection (3 cm^2). Dans nos différentes expériences, Q varie entre 1 et $40 \text{ cm}^3/\text{min}$, ainsi la vitesse interstitielle varie entre 1.3 et $53.3 \text{ cm}/\text{min}$. Le coefficient de dispersion D_h dépend principalement de l'advection. Il est égal à la vitesse d'injection multipliée par la distance entre deux rainures, soit 0.5 cm ; et varie donc entre 0.0083 et $0.33 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Le nombre de Peclet critique calculé d'après l'équation V-8 est égal à 6.3 (k_0/k_f est estimé égal à 0.33 et ϕ_0/ϕ_f est égal à $0.25/0.47$). La constante cinétique de dissolution, k , est égale à $4 \times 10^{-5} \text{ cm}/\text{s}$ à 25° C (Alkattan, 1996). On estime la surface de réaction, A_ϕ , à $3.5 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ de sel d'après la taille et la forme des grains. La longueur caractéristique l^* utilisée pour calculer les nombres sans dimension est choisie égale à 30 cm , la taille de notre système expérimental. Dans ces conditions, le nombre de Peclet de l'expérience (équation V-7) est égal à 60 (ce nombre ne varie pas avec la vitesse d'injection car, dans notre expérience, la diffusion est bien plus lente que l'advection). Ce nombre de Peclet est supérieur au nombre de Peclet critique, l'instabilité doit donc se propager. Le nombre de Damkohler (équation V-9) varie entre 0.25 et 0.0063. Les expériences sont donc réalisées avec un nombre de Peclet grand et un nombre de Damkohler faible. Le transport des solutés par advection est plus rapide que par diffusion. La cinétique de réaction est plus faible que la cinétique de circulation du fluide, elle contrôle donc la déformation. Ces conditions autorisent un déséquilibre du système et la propagation d'une géométrie en "doigt de gant".

Injection d'eau pure
à l'aide d'un tuyau percé



INSTABILITES SUR UN FRONT DE DISSOLUTION DE HALITE

Appareillage

Du sel remplit un réseau de rainures gravées dans une plaque de plexiglas. De l'eau est injectée en haut à l'aide d'une pompe péristaltique, et la saumure ressort en bas. La taille du réseau est 30 x 30 cm. la profondeur des rainures 0.1 cm.

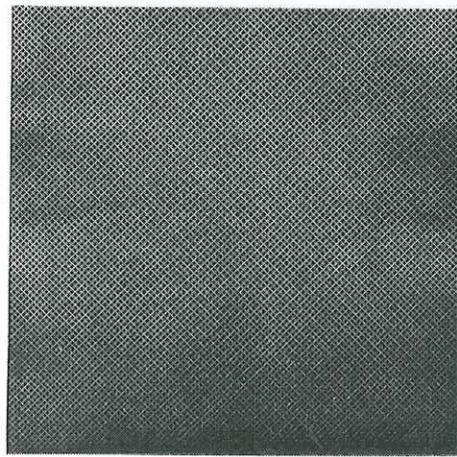
Expulsion
de la saumure

CONDITIONS EXPERIMENTALES DE L'ESSAI

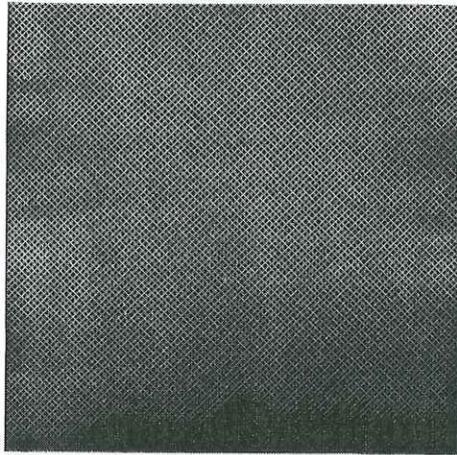
Température: 25° C

Vitesse d'injection: 5.5 ml/minute

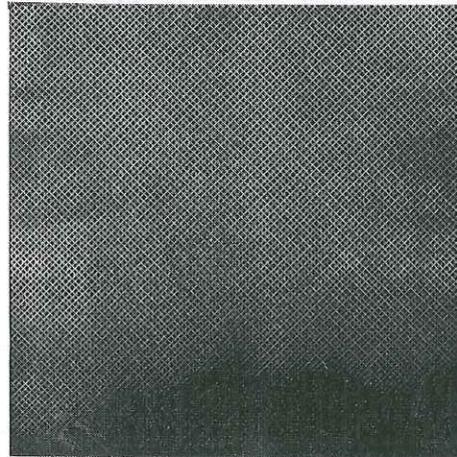
L'eau est injectée sur le côté gauche des photographies et circule vers la droite. Un front de dissolution en doigt de gant se développe. La durée totale de l'expérience est 32 minutes. Des photographies sont prises toutes les 3 à 4 minutes.



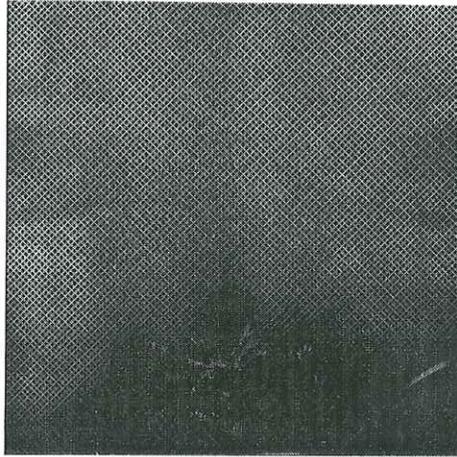
t = 4 minutes



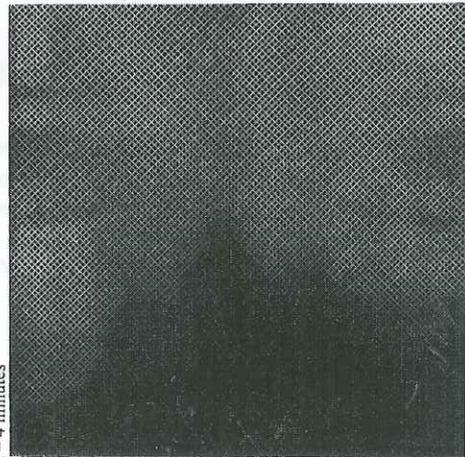
t = 8 minutes



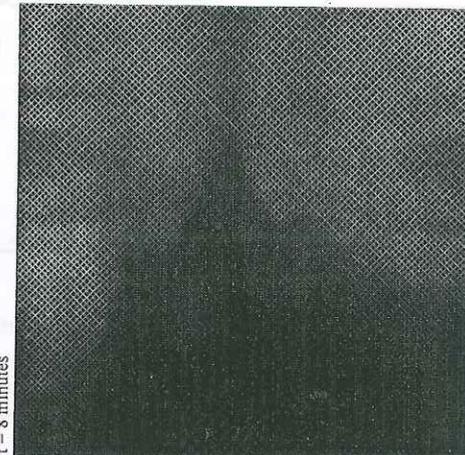
t = 11 minutes



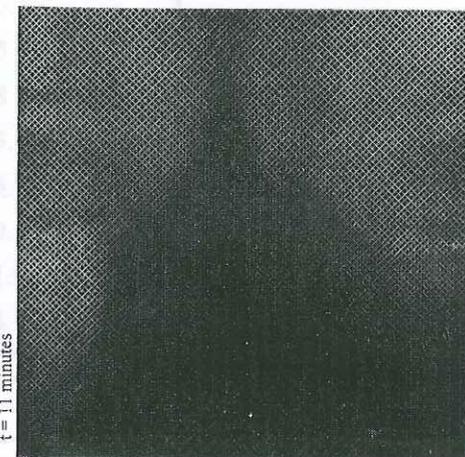
t = 14 minutes



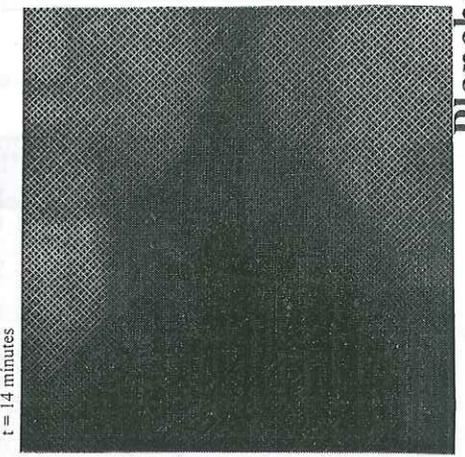
t = 17 minutes



t = 20 minutes



t = 23 minutes



t = 26 minutes

Planche 7: Résultat d'une expérience de circulation. Le fluide circule de la gauche vers la droite. un front de dissolution se développe. Initialement plat, il devient instable et un "doigt de gant" se développe. Le débit d'injection est de $5.5 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Table V-1: Temps que met l'instabilité pour traverser le système (min) en fonction du débit d'injection ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$)

Temps de traversée	Vitesse d'injection
105	1.5
64	2.4
32	4.0
29	5.5
26	7.5
25.5	10.5
19	15.1
25	15.6
24	18.7
14	23.5
16	26.9
8.5	30.7
16	31.9
11	34.7

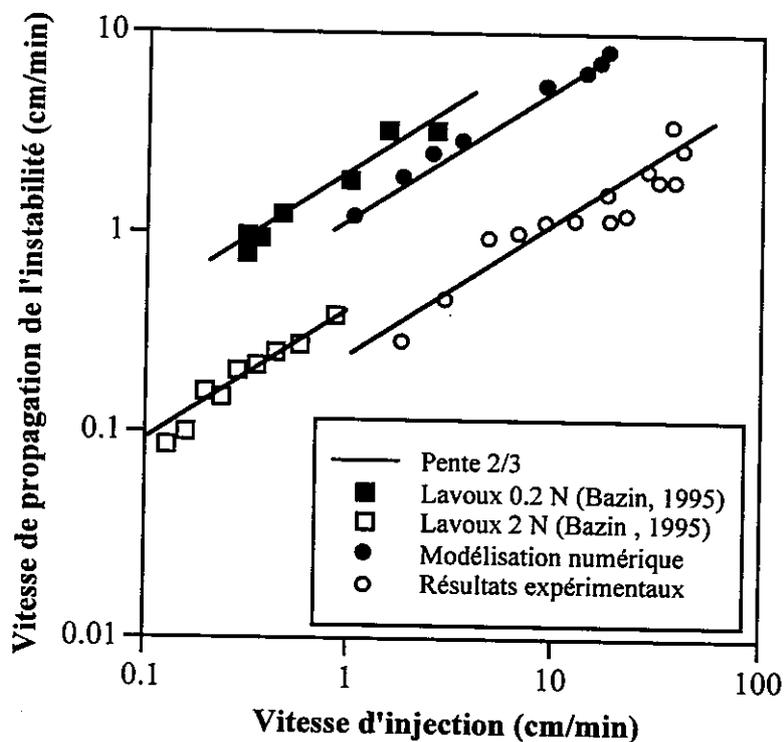


Figure V-8: Effet de la vitesse d'injection sur la vitesse de propagation de l'instabilité. Les données expérimentales et le modèle numérique sont comparés à des expériences d'injection d'acide dans des carottes de calcaire (Bazin et al., 1996). Les droites ont une pente de 2/3 et correspondent au comportement attendu. Aux vitesses d'injection utilisées, nos expériences et le modèle sont en accord avec les expériences d'injection d'acide dans le calcaire de Lavoux, pour deux concentrations d'acide (0.2 N et 2N). D'après Renard et al., 1997e.

Les essais effectués montrent que la vitesse de propagation de l'instabilité est proportionnelle à la vitesse interstitielle d'injection élevée à la puissance $2/3$ (Table V-1 et fig. V-8: droite de pente $2/3$ dans un repère log-log). Ces résultats sont en accord avec des expériences d'injection d'acide dans des carottes de roches carbonatées (Daccord *et al.*, 1989, 1993a, 1993b; Bazin *et al.*, 1995, 1996, 1997).

Dans ces expériences, un chenal se propage dans une éprouvette calcaire par dissolution du carbonate de calcium sous l'action d'un acide injecté. Le mécanisme de couplage est le même que le nôtre: **infiltration d'un fluide réactif dans un milieu poreux**.

Nous avons observé que le chenal a un diamètre plus large lorsque la vitesse d'injection est faible, tandis qu'une vitesse d'injection plus élevée produit un chenal plus fin. En revanche, nous n'observons pas que les chenaux se divisent pour aboutir à une morphologie fractale (Daccord *et al.*, 1989). Dans nos expériences, un seul "doigt de gant" se propage, contrairement aux expériences d'injection d'acide dans un calcaire où les instabilités peuvent se diviser (Bazin *et al.*, 1995)

5. Modélisation numérique de l'instabilité de dissolution

a) Modélisation de l'expérience

Le code de modélisation des interactions eau-roche, CIRF-A (Ortoleva *et al.*, 1992) est utilisé ici afin de **simuler numériquement l'expérience réalisée au laboratoire**. Ce programme simule en deux dimensions des transferts de masse, des variations de porosité et de perméabilité ainsi que des fronts de réaction induits par la circulation d'un fluide réactif dans un milieu poreux. Une discussion détaillée des équations (basées sur les équations V-1 à V-5) et des schémas numériques est décrite dans Chen et Ortoleva (1990).

Pour modéliser notre expérience, une grille de 50×50 points représente la surface rainurée de l'expérience. Chaque nœud contient la même porosité (25 %), teneur en sel (23 %), et fraction de matrice inerte (52 %) que l'expérience. Les paramètres physiques (température, débit d'injection, pression fluide en sortie, taille des grains) sont aussi identiques. Les nombres de Peclet et de Damkohler sont du même ordre de grandeur que dans l'expérience.

Si tous les nœuds de la grille ont la même composition, le front de dissolution qui se déplace est plan. Afin d'initier un comportement instable, **une légère variation de porosité**

est fixée au niveau de l'injection du fluide (voir fig. V-9 à $t = 0$). Certains points (zone ombrée de la figure V-9 par exemple) ont une porosité initiale de 25 %, au lieu de 23 % dans tout le reste du modèle. Cette petite hétérogénéité est nécessaire pour que le fluide s'y focalise et qu'un comportement instable s'instaure.

Quand le fluide circule de la gauche vers la droite, le sel est dissous et un front de dissolution se déplace de l'amont vers l'aval (fig. V-9). La vitesse de propagation du front est beaucoup plus faible que la vitesse de circulation du fluide. Quand le front atteint l'hétérogénéité de porosité, il devient instable et un "doigt de gant" se forme, le fluide se focalise alors dans cette région et le processus "s'auto-entretient". Comme dans l'expérience (Planche 7), un chenal se forme et traverse le système (fig. V-9).

Dans le modèle, il arrive que le **chenal se divise en deux branches** (fig. V-10). Une des branches va dominer et retiendra tout le fluide. Ce phénomène est la différence majeure entre le modèle numérique et l'expérience où un seul chenal se propage, sans se diviser.

Comme dans l'expérience, **la vitesse de propagation du chenal est proportionnelle à la vitesse d'injection élevée à la puissance 2/3** (fig. V-8). Plusieurs auteurs (Daccord *et al.*, 1993a, 1993b; Bazin *et al.*, 1996, 1997) retrouvent cette valeur dont la justification théorique est encore discutée.

Il y a un facteur 5 à 8 entre la vitesse de propagation du chenal dans l'expérience et dans le modèle (fig. V-8). Cette différence pourrait être due soit à la constante cinétique de dissolution de la halite utilisée dans le modèle ($0.01 \text{ mole.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), soit à une plus forte dépendance entre la perméabilité et la porosité dans le modèle numérique que dans l'expérience. Un ajustement de cette valeur accorderait mieux modélisation numérique et expérience. En dépit de cette différence, le comportement global de l'expérience (géométrie, loi en 2/3) est décrit par le modèle numérique.

b) *Effet de l'hétérogénéité initiale*

Un autre résultat numérique est représenté sur la figure V-11 avec injection d'eau toujours du côté gauche. Les limites supérieure et inférieure sont imperméables. La roche de départ contient 80 % de quartz, supposé inerte, 15 % de halite (ciment soluble) et 5 % de porosité remplie par un fluide en équilibre avec le quartz et la halite. De petites hétérogénéités sont réparties aléatoirement dans la roche, en laissant une bande homogène sur la partie gauche

(fig. V-11, haut). Elles consistent en des zones où la porosité est un peu plus élevée (7 %) et la teneur en halite un peu plus faible (13 %). Au temps $t = 0$, un fluide, sous saturé en halite et toujours en équilibre avec le quartz, est injecté sur le côté gauche à une pression de 0.2 MPa. Il circule vers la droite où la pression est de 0.1 MPa en sortie.

Le fluide dissout le sel et laisse une roche qui ne contient plus que 80% de quartz et 20% de porosité. Comme le fluide est en équilibre avec le quartz, celui-ci n'est pas affecté pendant la simulation.

Dans la partie gauche de l'échantillon (sans hétérogénéité), le front de dissolution est plan. Dès qu'il atteint les régions de plus forte porosité, de petites instabilités se forment et se développent (fig. V-11).

Lors de l'avancée du front, quelques instabilités grandissent alors que d'autres se stabilisent. A la fin de la modélisation, il ne reste plus qu'une roche homogène composée uniquement de quartz, avec une porosité de 20 %.

Dans cette modélisation, **le front de dissolution s'auto-organise en "doigt de gant"** même si les hétérogénéités de porosité sont réparties de façon aléatoire.

6. Conclusions

Le couplage entre les réactions de dissolution et le transport de fluide dans un milieu poreux met en évidence la possibilité, dans certaines conditions, d'un phénomène d'auto-organisation: la formation de "doigts de gant" liés au déplacement d'un front de dissolution.

La longueur d'onde des instabilités et la morphologie globale du front de dissolution sont dictées par les paramètres du système et ne devraient pas dépendre des hétérogénéités initialement présentes dans la roche. Vue l'interdépendance entre tous les paramètres, il est difficile de prédire la localisation exacte et l'évolution géométrique de chaque doigt de gant. Certains paramètres, telle la vitesse d'injection du fluide, fixent une géométrie globale du front de dissolution. Si la vitesse est lente, le front se perturbera peu. Quand la vitesse augmente, le front de dissolution a tendance à se localiser dans quelques zones où il est plus rapide. Et à des vitesses élevées, il y a creusement d'un canal, phénomène décrit dans des expériences d'injection d'acide dans un carbonate (Bazin *et al.*, 1995, 1996, 1997).

Une question importante posée par ce phénomène est la durée d'initiation de l'instabilité. Dans l'expérience réalisée, la dissolution se produit initialement sur tout le front

(fig. V-7), puis une instabilité se localise au bout de quelques minutes. Dans la nature, il doit exister des chemins préférentiels de circulation (factures, roches plus perméables) et l'initiation de l'instabilité doit donc être rapide. Cependant, le processus de couplage réaction-transport fait que, parmi tous les chemins de circulation possibles, seuls certains seront sélectionnés.

Nous avons étudié expérimentalement ce phénomène et modélisé numériquement le couplage entre réaction et transport dans un milieu poreux. Ce couplage dépend fortement de la cinétique de réaction et de la vitesse de circulation du fluide.

Le développement d'instabilités est à l'origine de certaines structures géologiques importantes: karst des roches calcaires ou fronts de dolomitisation complexes (voir Ortoleva, 1994 pour une revue complète). Dans un système homogène, **un processus d'auto-organisation peut s'établir sans la présence d'importantes hétérogénéités initiales** (dues à la tectonique par exemple). En particulier, elles ne sont pas requises pour aboutir à une localisation de la déformation dans la croûte supérieure, cependant de petites variations sont nécessaires.

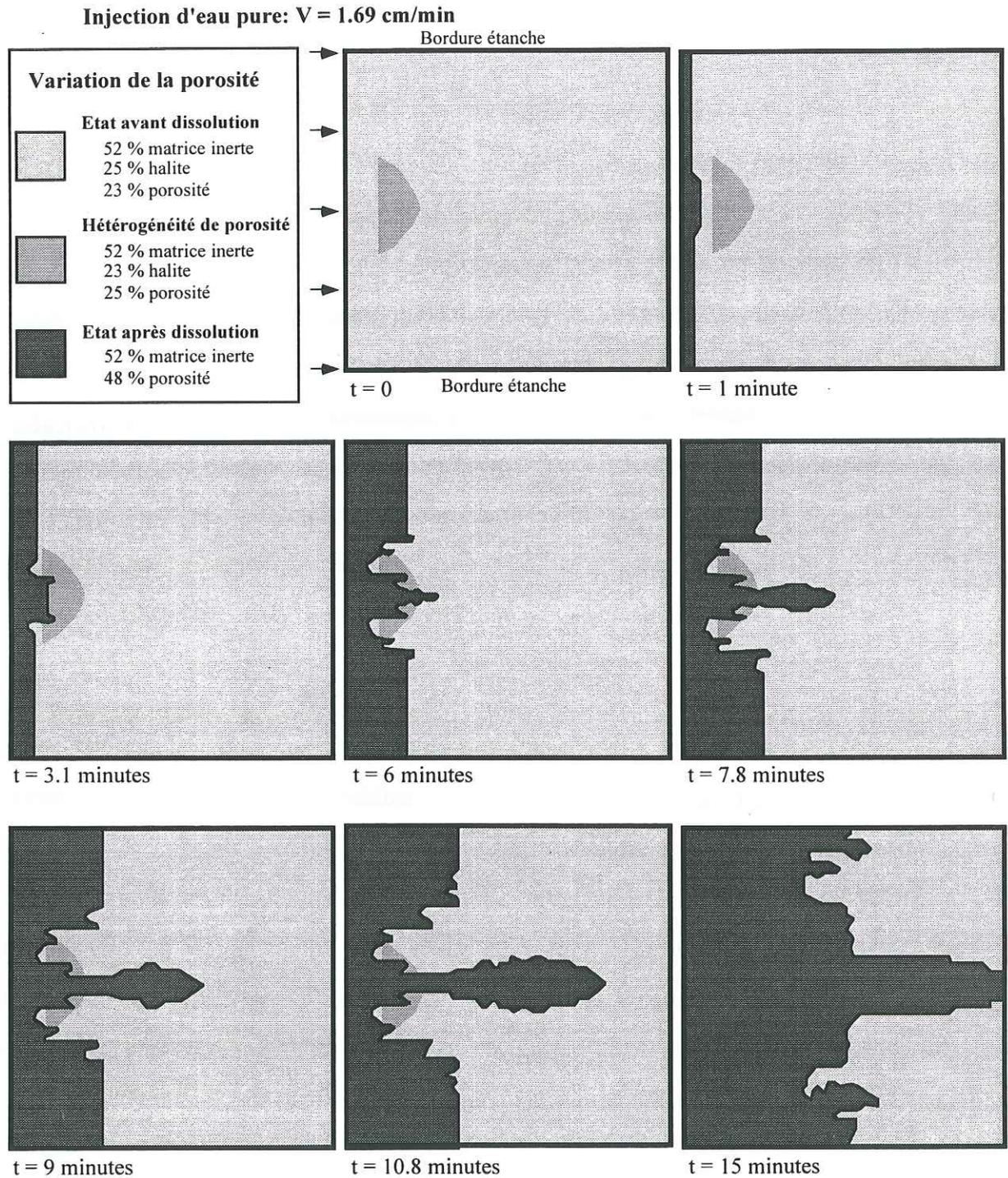


Figure V-9: Modèle numérique d'un front de dissolution du sel. La grille contient 50 x 50 nœuds et représente la surface rainurée de 30 x 30 cm de l'expérience. Une hétérogénéité initiale de porosité (voir à $t = 0$) est nécessaire pour qu'une déstabilisation du front apparaisse. Un chenal grandit et traverse le système. D'après Renard et al., 1997e.

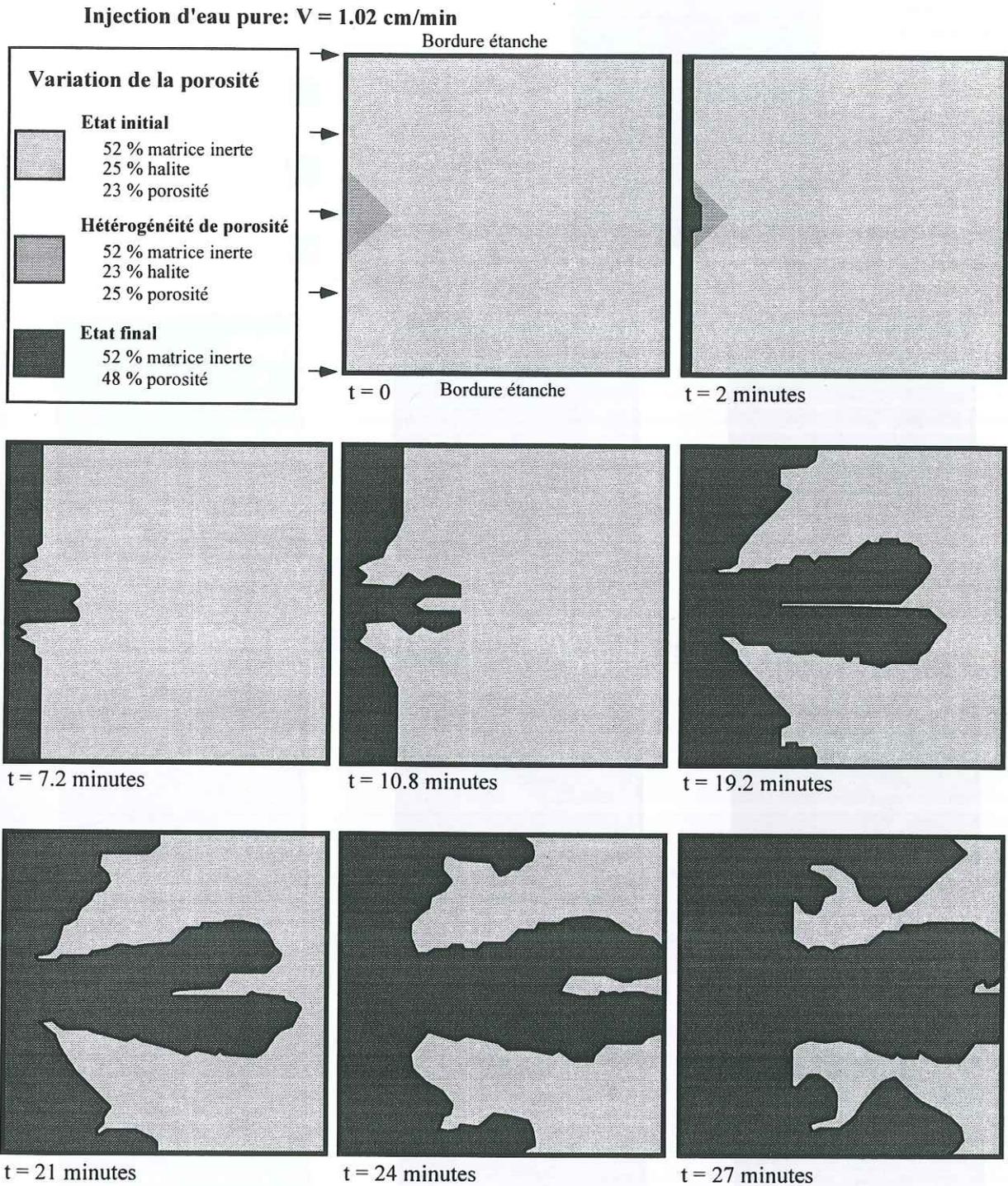


Figure V-10: Modèle numérique identique à la figure V-9. La vitesse d'injection est légèrement différente et l'instabilité se divise en deux branches ($t = 10.8 \text{ minutes}$). Le chenal du bas domine légèrement et tend à capter tout le fluide ($t = 21 \text{ minutes}$).

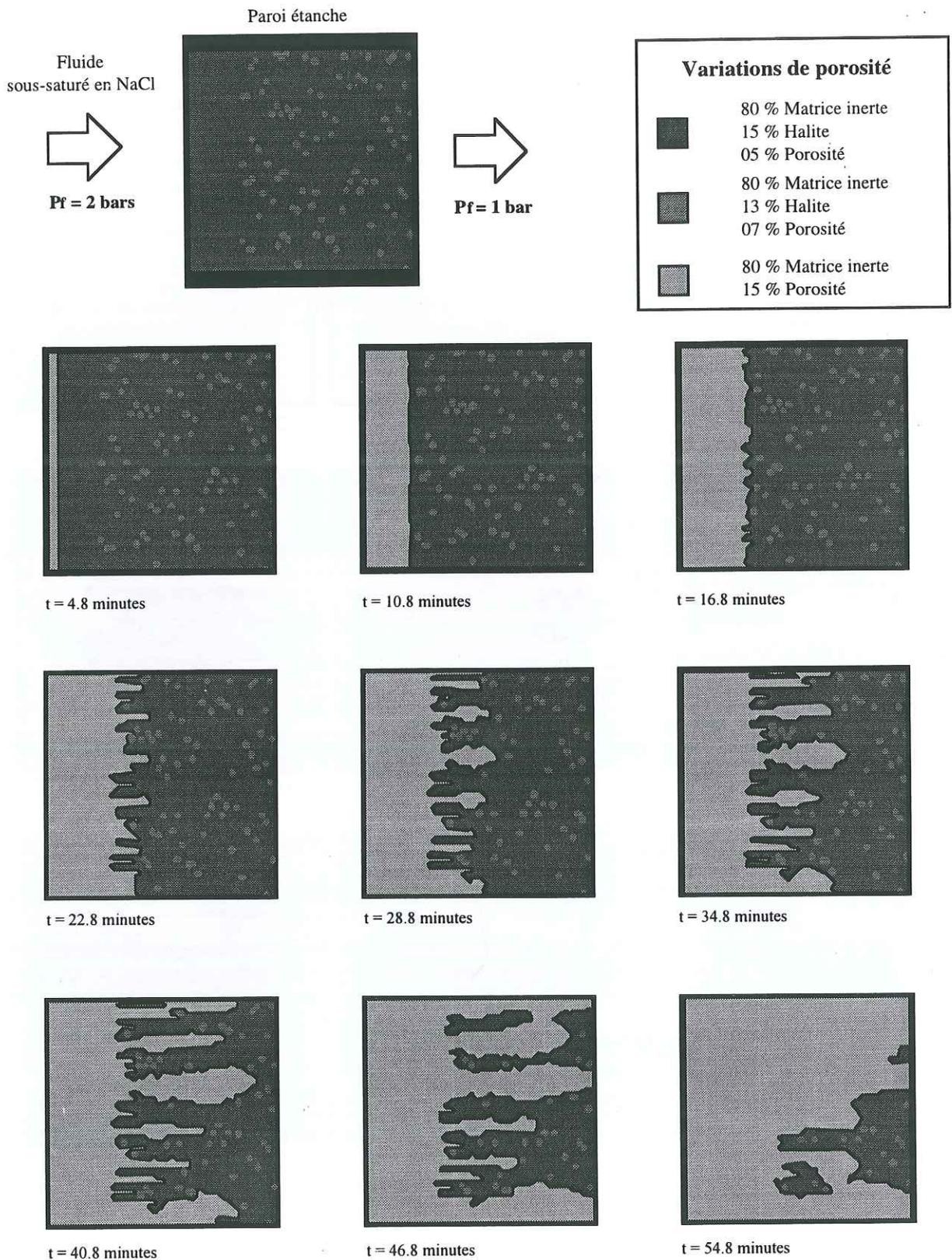


Figure V-11: Modélisation d'un front de dissolution de halite à l'aide du logiciel Cirf-A. La taille de l'échantillon est de 40 x 40 cm. La présence d'hétérogénéités dans la roche déstabilise le front de dissolution initialement plan et crée une géométrie en "doigt de gant".

Conclusions générales

La déformation des sédiments au cours de leur enfouissement est le résultat de **l'interaction entre plusieurs processus physiques et chimiques**. Dans ce mémoire, nous avons cherché à apporter des éléments nouveaux pour comprendre et modéliser la déformation dans la croûte supérieure, notamment sur:

- 1 - L'estimation des taux de compaction des sédiments lors de la diagenèse.
- 2 - Les effets, à différentes échelles, de la contrainte, la température et la composition des fluides sur les processus de déformation.
- 3 - Le rôle de la circulation des fluides et du couplage réaction-transport dans la déformation mécano-chimique.
- 4 - La compréhension des phénomènes de localisation de la déformation, sans faire intervenir des mécanismes externes, tectoniques par exemple.

Une approche des problèmes par une méthodologie axée sur l'étude des mécanismes à **différentes échelles** a permis de cerner quels processus physiques et chimiques sont efficaces pour expliquer une déformation finie observée.

A l'échelle du nanomètre, le contact entre deux grains peut contenir **un film fluide piégé** dont l'épaisseur varie en fonction de la contrainte, de la température et de la salinité du fluide du pore (Renard, 1995; Renard et Ortoleva, 1997a). A l'échelle du micron, **la surface de contact entre deux grains** est structurée et contient des contacts réels et des inclusions (Gratier *et al.*, 1997). A l'échelle du millimètre, **le mécanisme de dissolution-cristallisation sous contrainte se divise en plusieurs étapes**: dissolution à l'intérieur du contact, diffusion à l'intérieur du film fluide, puis précipitation dans le pore; **c'est l'étape la plus lente qui impose la vitesse de déformation** (Renard *et al.*, 1996; Renard *et al.*, 1997b; Renard *et al.*, 1997c; Renard *et al.*, 1997f; Renard *et al.*, 1997g). A l'échelle d'une formation sédimentaire, le mécanisme de dissolution-cristallisation sous contrainte est un **facteur clé de la compaction** (Renard *et al.*, 1997d). De plus, la circulation des fluides dans un milieu poreux peut engendrer des instabilités de dissolution et le couplage entre transport du fluide et réaction avec la roche est un processus efficace de **localisation de la déformation** (Renard *et al.*, 1997e). Tous ces mécanismes à différentes échelles sont récapitulés sur la figure C-1.

Cette étude n'est qu'une étape vers la définition d'une loi macroscopique de dissolution-cristallisation sous contrainte. Il reste encore plusieurs points en suspens. Par exemple, le coefficient de diffusion à l'intérieur du film fluide reste mal connu. Une expérience pour le mesurer directement paraît difficilement envisageable, en revanche des simulations numériques de dynamique moléculaire pourraient apporter des indications.

La géométrie de la surface de contact entre deux grains est difficile aussi à quantifier. En particulier, la distance de diffusion à l'intérieur du joint de grain n'est pas bien connue. A une échelle mésoscopique, une variable essentielle, mais mal connue, est la texture de la roche qui rend compte de la forme des grains et de leur distribution dans l'espace. De cette texture, qui devrait avoir les propriétés d'un tenseur, dépendent fortement la porosité de la roche ainsi que sa perméabilité. Enfin, à une échelle macroscopique, il reste à établir une loi de déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte en tenant compte du couplage entre la déformation à l'échelle des grains et la circulation des fluides dans les pores. Une telle loi permettrait de combiner les observations microscopiques dans une relation macroscopique de type fluage qui serait sans doute plus compliquée qu'une loi générale de type viscoélastique ou viscoplastique (Schneider, 1993; Schneider *et al.*, 1996) car elle devrait prendre en compte l'évolution de la texture de la roche pendant la compaction.

L'extension de la notion de déformation assistée par des fluides à la croûte inférieure et au manteau est difficile car, si un fluide y est bien présent, il se trouve néanmoins dans un état super-critique et ses propriétés sont mal connues. La dissolution-cristallisation sous contrainte y est théoriquement possible car elle ne nécessite qu'un gradient de potentiel chimique induit par une différence de contrainte. La diffusion ne se produit alors pas dans un film fluide, mais à l'intérieur du joint de grain dont la structure n'est pas encore clairement définie (cristalline, solide amorphe ou phase super-critique).

Cette étude est aussi une étape vers la compréhension d'autres phénomènes qui résultent de l'interaction entre plusieurs mécanismes qui sont le résultat d'une auto-organisation présente à toutes les échelles dans le globe terrestre et dont les manifestations sont visibles dans bien des disciplines des Sciences de la Terre.

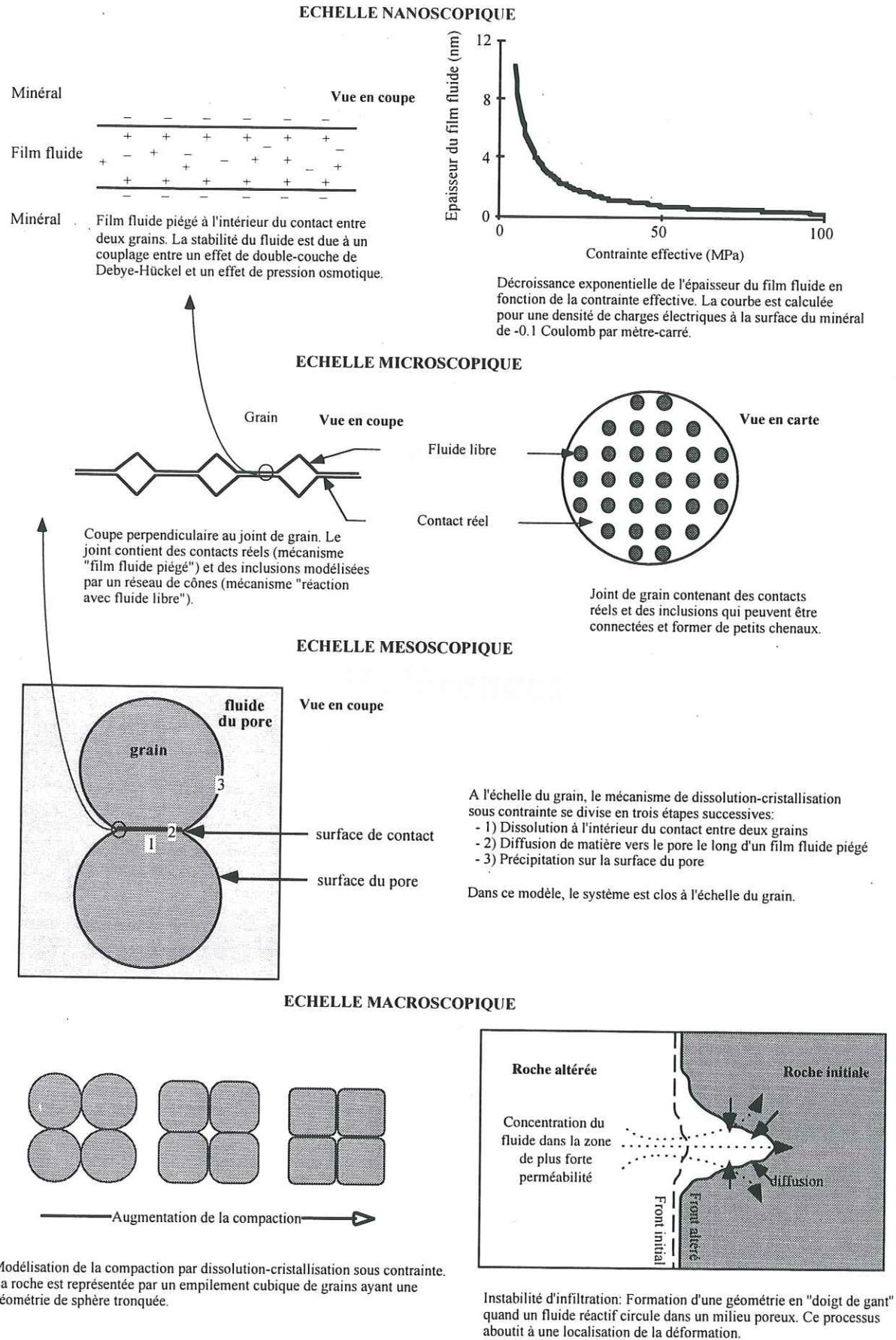


Figure C-1: La déformation mécano-chimique à différentes échelles. D'après Renard et al., 1997g.

Références

- Alkattan M. (1996) Contribution à l'étude de de la cinétique de dissolution des minéraux très solubles: Cas de la halite et de la calcite en milieu acide. Thèse Univ. Toulouse.
- Anbeck C., van Breemen N., Meijer E. L., van der Plas L. (1994) The dissolution of naturally weathered feldspar and quartz. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **58**, 4601-4613.
- Anderson S. J. and Sposito G. (1991) Cesium-adsorption method for measuring accessible structural surface charge. *Soil Science Society American Journal* **55**, 1569-1576.
- Applin K. R. (1987) The diffusion of dissolved silica in dilute aqueous solution. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **51**, 2147-2151.
- Arthaud F. and Mattauer M. (1969) Exemples de stylolites d'origine tectonique dans le Languedoc, leur relation avec la tectonique cassante. *Bull. Soc. Geol. Fr.* **11**, 738-744.
- Baudin I., Ricard A., and Audebert R. (1990) Adsorption of dextrans and pullulans at the silica-water interface; hydrodynamic layer thickness measurements; role in the fouling of ultrafiltration membranes. *Journal of Colloid and Interface Sciences* **138**(2), 324-331.
- Bazin B., Roque C., and Bouteica M. (1995) A laboratory evaluation of acid propagation in relation to acid fracturing results and interpretation, SPE paper 30085, *European Formation Damage Conference*, The Hague, The Netherlands, 63-73.
- Bazin B., Bieber M. T., Roque C., and Bouteica M. (1996) Improvement in the characterization of the acid wormholing by "in situ" X-ray CT visualizations, SPE paper 31073, *International Symposium on Formation Damage Control*, Lafayette, Louisiana, USA, 14-15 May 1996.
- Bazin B., Roque C., Chauveteau G., and Bouteica M. (1997) Acid filtration in dynamic conditions to mimic fluid loss in acid fracturing, SPE paper 38168, *European Formation Damage Conference*, The Hague, The Netherlands.
- Becker G. F. and Day A. L. (1916) Note on the linear force of growing crystals. *The Journal of Geology* **24**, 303-333.
- Bjørkum P. A. (1996) How important is pressure in causing dissolution of quartz in sandstones? *Journal of Sedimentary Research* **66**(1), 147-154.
- de Boer R. B. (1977) On the thermodynamics of pressure solution-interaction between chemical and mechanical forces. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **41**, 246-256.
- de Boer R. B., Nagtegaal P. J. C., and Duyvis E. M. (1977) Pressure solution experiments on quartz sand. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **41**, 257-264.
- Boles J. R. and Johnson K. S. (1983) Influence of mica surfaces on pore-water pH. *Chemical Geology* **43**, 303-317.
- Bradley D. J. and Pitzer K. S. (1979) Thermodynamics of electrolytes. 12. Dielectric properties of water and Debye-Huckel parameters to 350° C and 1 kbar. *The Journal of Physical Chemistry* **83**(12), 1599-1603.
- Brady P. (1992) Silica surface chemistry at elevated temperatures. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **56**, 2941-2946.
- Brady P. V. (1994) Alumina surface chemistry at 25, 40 and 60° C. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **58**(3), 1213-1217.
- Brosse E., Durand C., Pelletier I., and Bazin B. (1994) Distribution of diagenetic illite and quartz in the Brent reservoirs of the Dunbar field (North Sea), pp. 216, Institut Français du Pétrole.

- Burg J. P. and Ponce I. M. (1985) Pressure-solution structures in a granite. *Journal of Structural Geology* 7(3/4), 431-436.
- van Cappellen P., Charlet L., Stumm W., and Wersin P. (1993) A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 57, 3505-3518.
- Caron J. M., Gauthier A., Schaaf A., Ulysse J., and Wozniak J. (1992) *Comprendre et enseigner la planète Terre*. Ophrys, Paris, 272 p.
- Caron J. M., Potdevin J. L., and Sicard E. (1987) Solution-deposition processes and mass transfer in the deformation of a minor fold. *Tectonophysics* 135, 77-86.
- Carrio-Schaffhauser E. and Gaviglio P. (1990a) Pressure solution and cementation simulated by faulting in limestones. *Journal of Structural Geology* 12(8), 987-994.
- Carrio-Schaffhauser E., Raynaud S., Latiere H. J., and Mazerolle F. (1990b) Propagation and localization of stylolites in limestones. In *Deformation mechanisms: Rheology and Tectonics*, Vol. 54 (ed. R. J. Knipe and E. H. Rutter), pp. 193-199.
- Chen W. and Ortoleva P. (1990) Reaction front fingering in carbonate-cemented sandstones. *Earth Science Reviews* 29, 183-198.
- Choukroune P. (1995) *Déformations et déplacements dans la croûte terrestre*. Masson, Paris, 226 p.
- Cloos E. (1947) Oolite deformation in South Mountain Fold, Maryland. *Geol. Soc. Am. Bull.* 58, 843-918.
- Coble R. L. (1963) A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline material. *J. Appl. Phys.* 34, 1679-1682.
- Cox S. F. and Paterson M. S. (1991) Experimental dissolution-precipitation creep in quartz aggregates at high temperatures. *Geophysical Research Letters* 78(8), 1401-1404.
- Curtis C. D. (1977) Sedimentary geochemistry: environments and processes dominated by involvement of an aqueous phase. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A* 286, 353-372.
- Daccord G., Touboul E., and Lenormand R. (1989) Carbonate acidizing: Toward a quantitative model of the wormholing phenomenon. *SPE Production Engineering* 4, 63-68.
- Daccord G., Lenormand R., and Lietard O. (1993a) Chemical dissolution of a porous medium by a reactive fluid- I. Model for the "wormholing" phenomenon. *Chemical Engineering Science* 48, 169-178.
- Daccord G., Lietard O., and Lenormand R. (1993b) Chemical dissolution of a porous medium by a reactive fluid- II. Convection vs reaction, behavior diagram. *Chemical Engineering Science* 48, 179-186.
- Dewers T. and Ortoleva P. (1990) A coupled reaction / transport / mechanical model for intergranular pressure solution stylolites, and differential compaction and cementation in clean sandstones. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 54, 1609-1625.
- Dewers T. and Ortoleva P. (1990b) Force of crystallization during the growth of siliceous concretions. *Geology* 18, 204-207.
- Dove P. M. (1994) The dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions at 25° C to 300° C. *American Journal of Science* 294, 665-712.
- Dove P. M. (1995) Geochemical controls on the kinetics of quartz fracture at subcritical tensile stresses. *Journal of Geophysical Research* 100(B11), 22349-22359.
- Dunnington H. V. (1954) Stylolites development post-date rock induration. *J. Sedi. Petrol.* 24, 27-49.
- Elliott D. (1976) The energy balance and deformation mechanism of thrusts sheets. *Phil. Trans. R. Soc. London A* 272, 289-312.

- Engelder T. (1982) A natural example of the simultaneous operation of free-face dissolution and pressure solution. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **46**, 69-74.
- Engelder T. and Marshak S. (1985) Disjunctive cleavage formed at shallow depths in sedimentary rocks. *Journal of Structural geology* **7**(3/4), 327-343.
- Eshelby J. D. (1957) The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. *Proceedings of the Royal Society of London, Ser. A* **241**, 376-396.
- Fischer G. W. and Elliott D. (1974) Criteria for quasi-steady diffusion and local equilibrium in metamorphism. In *Geochemical transports and kinetics* (ed. A. W. Hofman et al.), pp 77-89. Carnegie Inst. Washington Publ., 353 p.
- Freer R. (1981) Diffusion in silicate minerals and glasses: a data digest and guide to the literature. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **76**, 440-454.
- Gibbs J. W. (1877) On the equilibrium of heterogeneous substances. *Transactions of the Connecticut Academy* **3**, 108-248 and 343-524.
- Gibbs J. W. (1961) *The collected works of J. Willard Gibbs. Volume 1. Thermodynamics*. Yale University Press.
- Gratier J. P. (1984) La déformation des roches par dissolution-cristallisation. Thèse de doctorat, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, 315 p.
- Gratier J. P. and Jenatton L. (1984) Deformation by solution-deposition and reequilibration of fluid inclusions in crystals depending on temperature, internal pressure, and stress. *Journal of Structural Geology* **6**, 189-200.
- Gratier J. P. and Guiguet R. (1986) Experimental pressure solution-deposition on quartz grains: the crucial effect of the nature of the fluid. *Journal of Structural Geology* **8**(8), 845-856.
- Gratier J. P. (1993a) Experimental pressure solution of halite by an indenter technique. *Geophysical Research Letters* **20**(15), 1647-1650.
- Gratier J. P. (1993b) Le fluage des roches par dissolution-cristallisation sous contrainte dans la croûte supérieure. *Bulletin de la Société Géologique de France* **164**(2), 267-287.
- Gratier J. P., Muquet L., and Renard F. (1997) Experimental pressure solution: Evolution of the geometry of solid/fluid/solid interfaces with stress: *Deformation mechanisms in nature: Theory and experiments*. March 17 to 19, 1997; Basel; Switzerland.
- Guéguen Y., et Palciauskas V. (1992) *Introduction à la physique des roches*. Hermann éditeurs des Sciences et Arts, 299 p.
- Gratz A. J. (1991) Solution-transfer compaction of quartzites: Progress toward a rate law. *Geology* **19**, 901-904.
- Heald M. T. (1955) Stylolites in sandstones. *The Journal of Geology* **63**, 101-114.
- Heidug W. K. (1995) Intergranular solid-fluid phase transformations under stress: The effect of surface forces. *Journal of Geophysical Research* **100**(B4), 5931-5940.
- Herrington T. M., Clarke A. Q., and Watts J. C. (1992) The surface charge of kaolin. *Colloids and Surfaces* **68**, 161-169.
- Hickman S. H. (1989) Experimental studies of pressure solution and crack healing in halite and calcite. Ph. D. thesis. Massachusetts Institute of Technology.
- Hickman S. H. and Evans B. (1991) Experimental pressure solution in halite: the effect of grain-interphase boundary structure. *Journal of Geological Society of London* **148**, 549-560.

- Horn R. G., Clarke D. R., and Clarkson M. T. (1988) Direct measurements of surface forces between sapphire crystals in aqueous solutions. *Journal of Materials Research* 3(3), 413-416.
- Horn R. G., Smith D. T., and Haller W. (1989) Surface forces and viscosity of water measured between silica sheets. *Chemical Physics Letters* 162(45), 404-408.
- Houseknecht D. W. (1987) Intergranular pressure solution in four quartzose sandstones. *Journal of Sedimentary Petrology* 58(2), 228-246.
- Hunter R. J. (1986) *Foundations of colloid science*. Oxford Science Publications.
- Israelachvili J. N. (1986) Measurement of the viscosity of liquids in very thin films. *Journal of Colloid and Interface Science* 110(1), 263-271.
- Jaeger J. C. and Cook N. G. W. (1969) *Fundamentals of rock mechanics*. Methuen and Co. 513 p.
- Kamb W. B. (1959) Theory of preferred crystal orientations developed by crystallization under stress. *Journal of Geology* 67, 153-170.
- Karaborni S., Smit B., Heidug W., Urai J., and van Oort E. (1996) The swelling of clays: Molecular simulations of the hydration of montmorillonite. *Science* 271, 1102-1104.
- Kingery W. D., Bowen H. K., and Uhlmann D. R. (1976) *Introduction to ceramics, 2nd Edition*. Wiley, New York, 1032 p.
- Lehner F. K. and Bataille J. (1985) Nonequilibrium thermodynamics of pressure solution. *Pure and Applied Geophysics*. 122, 53-85.
- Lemée C. and Gueguen Y. (1996) Modeling of porosity loss during compaction and cementation of sandstones. *Geology* 24, 875-878.
- MacEwen T. J. (1978) Diffusional mass transfer processes in pitted pebble conglomerates. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 67, 405-415.
- Magara K. (1980) *Compaction and fluid migration: practical petroleum geology*. In *Developments in Petroleum Science*, Vol. 9, Elsevier, Amsterdam, 319 p.
- Mandelbrot B. B. (1982) *The fractal geometry of Nature*. Freeman, San Francisco.
- Mattauer M. (1971) *Déformation des matériaux de l'écorce terrestre*. Hermann, Paris, 493 p.
- Merino E. (1992) Self-organization in stylolites. *American Scientist* 80, 466-473.
- Mullis A. M. (1993) Determination of the rate-limiting mechanism for quartz pressure dissolution. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 57, 1499-1503.
- Muquet L. (1995) Géométrie de surfaces de dissolution expérimentales, observations microscopiques et modélisation 3D. Mémoire de DEA, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- Nabarro F. R. N. (1948) Deformation of crystals by the motion of single ions. *Conference on the strength of solids*. Phys. Soc. London Proc., 75 p.
- Nakashima S. (1995) Diffusivity of ions in pore water as a quantitative basis for rock deformation rate estimates. *Tectonophysics* 245, 185-203.
- Oelkers E. H., Bjørkum P. A., and Murphy W. M. (1993) Calculation of the rate and distribution of chemically driven quartz cementation in North Sea sandstones. *4th International Symposium on Hydrothermal Reactions*, 169-172.
- Oelkers E. H., Bjørkum P. A., and Murphy W. M. (1996) A petrographic and computational investigation of quartz cementation and porosity reduction in North Sea sandstones. *American Journal of Science* 296, 420-452.

- Ortoleva P. J. (1994) *Geochemical Self-Organization*. Oxford University Press, Cambridge, 411 p.
- Ortoleva P., Merino E., Moore C., and Chadam J. (1987) Geochemical self-organization I: Reaction-transport feedback and modeling approach. *American Journal of Science* **287**, 979-1007.
- Ortoleva P., Chen W., Chen Y., Heng P., Kim J., Park A., and Wang C. (1992) CIRF, Models, numerical techniques and graphical analysis. Geochem. Res. Assoc., Bloomington, Indiana, USA.
- Parks G. A. (1984) Surface and interfacial free energies of quartz. *Journal of Geophysical Research* **89**(B6), 3997-4008.
- Pashley R. M. (1978) Theoretical estimate of errors in ellipsometric measurements of thin films of water on slightly rough quartz surfaces. *Surface science* **71**, 139-147.
- Pashley R. M. and Israelachvili J. N. (1984) Molecular layering of water in thin films between mica surfaces and its relation to hydration forces. *Journal of Colloid and Interface Science* **101**(2), 510-522.
- Pashley R. M. and Kitchener J. A. (1979) Surface forces in adsorbed multilayers of water on quartz. *Journal of Colloid and Interface Science* **71**(3), 491-500.
- Paterson M. S. (1973) Nonhydrostatic thermodynamics and its geologic applications. *Reviews of Geophysics and Space Physics* **11**(2), 355-389.
- Poirier J. P. (1985) *Creep of crystals*. Cambridge University Press.
- Potdevin J. L. (1984) Métamorphisme et tectonique dans les schistes lustrés à l'Est de Corte (Corse). 3ème partie: Déformation par Dissolution-Cristallisation. Thèse 3ème cycle, Université Claude Bernard, Lyon I.
- Prigogine I. (1980) *From being to becoming: Time and complexity in the Physical Sciences*. W. H. Freeman and Company, New York.
- Raj R. (1982) Creep in polycrystalline aggregates by matter transport through a liquid phase. *Journal of Geophysical Research* **87**(B6), 4731-4739.
- Raj R. and Chyung C. K. (1981) Solution-precipitation creep in glass ceramics. *Acta Metallurgica* **29**, 159-166.
- Ramm M. (1992) Porosity-depth trends in reservoir sandstones: theoretical models related to Jurassic sandstones offshore Norway. *Marine and Petroleum Geology* **9**, 553-567.
- Ramsay J. (1967) *Folding and fracturing of rocks*. MacGraw-Hill Book Company.
- Renard F. (1995) Le film d'eau au niveau du contact entre deux grains: Modèle osmotique et dépendances de la pression, la minéralogie et la salinité du fluide: *Journée Milieux Poreux et Fracturés*. CNRS. GdR *Géomécanique des roches profondes*. 23 Juin, 1995; Institut de Physique du Globe, Paris.
- Renard F., Ortoleva P., and Gratier J. P. (1996) Pressure solution in sandstones: Influence of clays and dependence on temperature and stress: *Compaction and overpressure. Workshop on current research*. 9 et 10 Décembre, 1996; Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison.
- Renard F. and Ortoleva P. (1997) Water film at grain-grain contacts: Debye-Huckel, osmotic model of stress, salinity and mineralogy dependence. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **61**, 1963-1970.
- Renard F., Ortoleva P., and Gratier J. P. (1997b) Pressure solution in sandstones: influence of clays and dependence on temperature and stress. *Tectonophysics*, **280**, 257-266.
- Renard F., Gratier J. P., Brosse E., and Potdevin J. L. (1997c) What is the limiting mechanism during pressure solution? Diffusion or kinetics of reaction? *Terra Nova, soumis*.
- Renard F., Park A., Ortoleva P., and Gratier J. P. (1997d) Transitional pressure solution model in sandstones. *Tectonophysics, soumis*.

- Renard F., Gratier J. P., Ortoleva P., Brosse E., and Bazin B. (1997e) Experimental evidence for self-organization during reactive fluid flow in a porous medium. *Geophysical Research Letters*, *accepted*.
- Renard F., Gratier J. P., and Ortoleva P. (1997f) A transitional pressure solution model: *Deformation mechanisms in nature: Theory and experiments*. March 17 to 19, 1997; Basel; Switzerland.
- Renard F., Brosse E., and Gratier J. P. (1997g) The different processes involved in the mechanism of pressure solution in quartz-rich rocks and their interactions. In "Quartz cement in oil field sandstones", ed. by R. Worden and S. Morad, Int. Assoc. of Sedimentologists Spec. Publ., *accepted*.
- Reuschle T., Trotignon L., and Gueguen Y. (1988) Pore shape evolution by solution transfer: thermodynamics and mechanics. *Geophysical Journal* **95**, 535-547.
- Ricken W. (1986) *Diagenetic bedding. A model for marl-limestone alternations*. Lecture Notes in Earth Sciences, vol. 6, 210 p., Springer-Verlag publisher.
- Rimstidt J. D. and Barnes H. L. (1980) The kinetics of silica-water reactions. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **44**, 1683-1699.
- Robin P.-Y. (1978) Pressure solution at grain-to-grain contacts. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **42**, 1383-1389.
- Rutter E. H. (1976) The kinetics of rock deformation by pressure solution. *Phil. Trans. R. Soc. Lond* **283**, 203-219.
- Rutter E. H. (1983) Pressure solution in nature, theory and experiment. *J. Geol. Soc. London* **140**, 725-740.
- Schneider F. (1993) Modèle de compaction élasto-plastique en simulation de bassins. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **48**, 3-14.
- Schneider F., Potdevin J. L., Wolf S., and Faille I (1996) Mechanical and chemical compaction model for sedimentary basin simulators. *Tectonophysics* **263**, 307-317.
- Schutjens P. M. T. (1991) Experimental compaction of quartz sand at low effective stress. *Journal of the Geological Society, London* **148**, 527-539.
- Shimizu I. (1992) Nonhydrostatic and nonequilibrium thermodynamics of deformable materials. *Journal of Geophysical Research* **97**(B4), 4587-4597.
- Shimizu I. (1995) Kinetics of pressure solution creep in quartz: theoretical considerations. *Tectonophysics* **245**, 121-134.
- Sorby H. C. (1863) On the direct correlation of mechanical and chemical forces. *Proc. Roy. Soc. Lond*, **12**, 538-550.
- Sorby H. C. (1865) On impressed limestone pebble. *W. Works. geol. Soc.* **4**, 458-461.
- Spiers C. J., Schutjens P. M., Brzesowsky R. H., Peach C. J., Liezenberg J. L., and Zwart H. J. (1990) Experimental determination of constitutive parameters governing creep of rocksalt by pressure solution. In *Deformation Mechanisms, Rheology and Tectonics*, Vol. 54 (ed. R. J. Knipe and E. H. Rutter), pp. 215-227. Geological Society Special Publication.
- Spiers C. J. and Brzesowsky R. H. (1993) Densification behaviour of wet granular salt: Theory versus experiment. *Seven Symposium of salt*, 83-91.
- Sposito G. (1992) The diffuse-ion swarm near smectite particles suspended in 1:1 electrolyte solutions: Modified Gouy-Chapman theory and quasicrystal formation. In *Clay-water Interface and its Rheological Implications*, Vol. 4 (ed. N. Guven and R. M. Pollastro), pp. 128-152.

- Sprunt E. S. and Nur A. (1976) Destruction of porosity through pressure solution. *46th Annual International SEG Meeting*, 726-741.
- Sprunt E. S. and Nur A. (1977) Experimental study of the effects of stress on solution rate. *Journal of Geophysical Research* **32**(20), 3013-3022.
- Steeffel C. I. and Lasaga A. C. (1990) Evolution of dissolution patterns. Permeability change due to coupled flow and reaction. In *Chemical modeling in aqueous systems II*, (ed. D. C. Melchior and R. L. Basset), pp. 212-225, American Chemical Society Symposium, Vol. 416.
- Stockdale P. B. (1922) *Stylolites: Their nature and origin*. Indiana University Studies, Bloomington, 97 p.
- Stumm W. and Morgan J. (1981) *Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. Wiley, New York.
- Tada R., Maliva R., and Siever R. (1987) A new mechanism of pressure solution in porous quartzose sandstone. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **51**, 2295-2301.
- Tada R. and Siever R. (1989) Pressure solution during diagenesis. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 89-118.
- Thiry M., Ayrault M. B., and Grisoni J. C. (1988) Ground-water silicification and leaching in sands: Example of the Fontainebleau sand (Oligocene) in the Paris Basin. *Geological Society of America Bulletin* **100**(1283-1290).
- Villemure G. (1990) Effect of negative surface-charge densities of smectite clays on the adsorption isotherms of racemic and enantiomeric tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium (II) chloride. *Clays and Clay Minerals* **38**(6), 622-630.
- Walderhaug O. (1994) Precipitation rates for quartz cement in sandstones determined by fluid-inclusion microthermometry and temperature-history modeling. *Journal of Sedimentary Research* **A64**(2), 324-333.
- Weyl P. K. (1959) Pressure solution and the force of crystallization. A phenomenological theory. *Journal of Geophysical Research* **69**, 2001-2025.
- Whyte J. C. and Whyte S. H. (1981) On the structure of grain boundaries in tectonites. *Tectonophysics* **78**, 613-628.
- Wintsch R. P. and Dunning J. (1985) The effect of dislocation density on the aqueous solubility of quartz and some geologic implications: A theoretical approach. *Journal of Geophysical Research* **90**(B5), 3649-3657.
- Yates D. E. and Healy T. W. (1975) The structure of the silica / electrolyte interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **55**(1), 9-19.
- Zhou Z. and Gunter W. D. (1992) The nature of the surface charge of the kaolinite. *Clays and Clay Minerals* **40**(3), 365-368.

Annexe A:
Calcul des coefficients d'activité
dans une solution ionique:
Modèle d'interactions d'ions de
Pitzer

Dans des solutions très concentrées (proche de la saturation en NaCl par exemple), le calcul des coefficients d'activité par un modèle de Debye-Hückel simple n'est pas suffisant. Il faut rajouter les variations d'activité induites par les interactions à courtes distances entre les différents ions présents dans la solution. Pitzer (1973, 1987, 1991) a développé un modèle pour estimer les coefficients d'activité dans ces solutions saturées, que nous avons utilisé dans le chapitre II sur le film fluide piégé à l'intérieur du contact entre deux grains afin d'évaluer l'activité des ions près d'une surface minérale.

A. Rappels thermodynamiques

Avant de développer le calcul des coefficients d'activité des solutés, il est nécessaire de rappeler certaines relations de la thermodynamique des électrolytes.

Dans tous les calculs qui suivent, il est préférable d'utiliser les molalités (moles par kilogramme de solvant) comme unités des concentrations. Contrairement aux molarités, les molalités ne dépendent pas de la température ou de la pression. Il serait aussi possible d'utiliser les fractions molaires, cette unité n'étant cependant pratique que pour des concentrations élevées.

Le potentiel chimique μ_i d'une espèce i en solution est lié à son activité a_i par

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i) \quad (1)$$

$$a_i = m_i \gamma_i \quad (2)$$

où μ_i° est le potentiel chimique de référence du soluté dans l'état standard, R la constante des gaz parfaits et T la température. m_i et γ_i sont respectivement la molalité et le coefficient d'activité de l'espèce i . Dans le cas du solvant (ici l'eau) la relation devient

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + RT \ln(a_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (3)$$

L'activité de l'eau, $a_{\text{H}_2\text{O}}$, est reliée au coefficient osmotique ϕ par

$$\phi = - \frac{\Omega}{\sum_i m_i} \ln(a_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (4)$$

Ω représente le nombre de moles de solvant dans un kilogramme (55.51 dans le cas de l'eau).

L'énergie libre totale du mélange solvant + solutés ΔG_{mix} est

$$\Delta G_{\text{mix}} = n_{\text{H}_2\text{O}}(\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0) + \sum_{i \neq \text{H}_2\text{O}} n_i(\mu_i - \mu_i^0) = RT \left(n_{\text{H}_2\text{O}} \ln(a_{\text{H}_2\text{O}}) + \sum_{i \neq \text{H}_2\text{O}} n_i \ln(a_i) \right) \quad (5)$$

et si on substitue les équations (2) et (4), il vient

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT \sum_{i \neq \text{w}} n_i (-\phi + \ln(m_i \gamma_i)) \quad (6)$$

Notons que la molalité de l'espèce i est $m_i = n_i \Omega / n_{\text{H}_2\text{O}}$. Il est utile de décomposer l'expression (6) en deux parties. La première, indépendante de ϕ et γ_i , qui correspond à l'effet simple de la composition de la solution sur l'énergie libre de Gibbs (c'est une énergie due au mélange), et la seconde, G^{ex} , l'énergie d'excès, qui correspond à une correction faisant intervenir le coefficient osmotique et les coefficients d'activités. On définit donc

$$G^{\text{ex}} = \Delta G_{\text{mix}} + RT \sum_i n_i (1 - \ln(m_i)) = RT \sum_i n_i (1 - \phi + \ln(\gamma_i)) \quad (7)$$

Il est préférable d'utiliser une expression calculée pour un kilogramme de solvant. Pour cela il suffit de diviser l'équation (7) par $w_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} / \Omega$

$$\frac{G^{\text{ex}}}{w_{\text{H}_2\text{O}}} = RT \sum_i m_i (1 - \phi + \ln(\gamma_i)) \quad (8)$$

Il est alors possible de calculer le coefficient osmotique ainsi que les coefficients d'activité par différentiation de l'équation (8). On obtient alors

$$\ln(\gamma_i) = \left(\frac{\partial \left(\frac{G^{\text{ex}}}{w_{\text{H}_2\text{O}} RT} \right)}{\partial m_i} \right)_{T, P, n_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (9)$$

$$\phi - 1 = \frac{1}{RT \sum_i m_i} \left(\frac{\partial G^{\text{ex}}}{\partial w_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{n_i} \quad (10)$$

B. Modèle d'interactions d'ions

1. Principes

Dans une solution non ionique, les propriétés thermodynamiques impliquent que les particules sont réparties aléatoirement. Au contraire, dans une solution ionique, des

interactions de type Coulomb créent une structure ordonnée; chaque ion étant entouré d'un nuage de particules de signe opposé.

Pour calculer l'énergie d'excès, on peut supposer que la différence entre l'énergie libre de Gibbs observée et l'énergie de mélange des solutés est due à ces interactions entre les différentes molécules présentes dans la solution. L'énergie d'excès s'exprime alors par

$$\frac{G^{ex}}{w_{H_2O}RT} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \mu_{ijk} + \dots \quad (11)$$

w_{H_2O} est la masse de solvant (kilogrammes) et m_i , m_j , m_k les molalités des espèces en solution; la force ionique I étant donnée par $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i$, où z_i est le nombre de charges électriques de l'espèce i . Le terme $f(I)$ est similaire à une loi de Debye-Hückel et ne dépend que de la force ionique et non des concentrations individuelles des espèces ou de leurs propriétés. Les matrices λ_{ij} et μ_{ijk} sont symétriques. La quantité $\lambda_{ij}(I)$ représente l'interaction à courte distance entre l'espèce i et l'espèce j en solution dans un solvant. Ce paramètre appelé "second coefficient virial d'interaction" varie avec la température et la pression. Il ne dépend pas de la concentration dans le cas d'une espèce neutre; il dépend de la force ionique dans le cas des électrolytes. Le troisième coefficient virial d'interaction, μ_{ijk} , devrait dépendre de la force ionique selon la théorie, cependant cette dépendance n'est pas observée expérimentalement. Des ordres d'interactions supérieurs (entre 4 espèces ou plus) peuvent être calculés, mais cela donne des coefficients très petits qui n'apportent une correction non négligeable que dans le cas de concentrations élevées.

2. Coefficients d'activité des électrolytes et coefficient osmotique

Le coefficient osmotique (ϕ) et les logarithmes des coefficients d'activité des cations (γ_M), des anions (γ_X) et des espèces neutres (γ_N) sont donnés par les équations suivantes, pour une solution contenant un nombre infini d'électrolytes et de molécules neutres. Nous rappelons que l'activité de l'eau est reliée au coefficient osmotique (ϕ) par

$$\ln(a_{H_2O}) = -\frac{1}{55.51} \phi \sum_i m_i \quad (12)$$

$$\begin{aligned}
\phi - 1 &= \frac{2}{\sum_i m_i} \left[\frac{-A^{\phi} I^{3/2}}{1 + bI^{1/2}} + \sum_c \sum m_c m_a (B_{ca}^{\phi} + ZC_{ca}) \right] &>= 1 \text{ sel} & (13) \\
&+ \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \left(\Phi_{cc'}^{\phi} + \sum_a m_a \Psi_{cc'a} \right) &>= 2 \text{ cations} \\
&+ \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \left(\Phi_{aa'}^{\phi} + \sum_c m_c \Psi_{aa'c} \right) &>= 2 \text{ anions} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_n m_n^2 \lambda_{nn} + \sum_n m_n^3 \mu_{nnn} &>= 1 \text{ neutre} \\
&+ \sum_{n < n'} \sum m_n m_{n'} \lambda_{nn'} + 3 \sum_{n < n'} \sum m_n^2 m_{n'} \mu_{nnn'} &>= 2 \text{ neutres} \\
&+ 6 \sum_{c < c' < c''} \sum m_n m_{n'} m_{n''} \mu_{nn'n''} &>= 3 \text{ neutres} \\
&+ \sum_n \sum_c m_n m_c \lambda_{nc} + 3 \sum_n \sum_c m_n^2 m_c \mu_{nnc} &>= 1 \text{ cation et 1 neutre} \\
&+ \sum_n \sum_a m_n m_a \lambda_{na} + 3 \sum_n \sum_a m_n^2 m_a \mu_{nna} &>= 1 \text{ anion et 1 neutre} \\
&+ \sum_n \sum_c \sum_a m_n m_c m_a \zeta_{nca} &>= 1 \text{ cation, 1 anion, 1 neutre} \\
&+ \sum_n \sum_{c < c'} \sum m_n m_c m_{c'} \eta_{cc'} &>= 2 \text{ cations, 1 neutre} \\
&+ \sum_n \sum_{a < a'} \sum m_n m_a m_{a'} \eta_{aa'} &>= 2 \text{ anions, 1 neutre} \\
&+ 6 \sum_c \sum_{n < n'} \sum m_c m_n m_{n'} \mu_{cnn'} &>= 1 \text{ cation, 2 neutres} \\
&+ 6 \sum_a \sum_{n < n'} \sum m_a m_n m_{n'} \mu_{ann'} &>= 1 \text{ anion, 2 neutres}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \ln(\gamma_M) = & z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + |z_M| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \quad \geq 1 \text{ sel} & (14) \\
 & + \sum_c m_c \left(2\phi_{Mc} + \sum_a m_a \psi_{Mca} \right) & \geq 2 \text{ cations} \\
 & + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \psi_{Maa'} & \geq 2 \text{ anions} \\
 & + 2 \sum_n m_n \lambda_{Mn} + 3 \sum_n m_n^2 \mu_{Mnn} & \geq 1 \text{ neutre} \\
 & + 6 \sum_{n < n'} \sum m_n m_{n'} \mu_{Mnn'} & \geq 2 \text{ neutres} \\
 & + 6 \sum_n \sum_a m_n m_a \zeta_{Mna} & \geq 1 \text{ anion, 1 neutre} \\
 & + 6 \sum_n \sum_c m_n m_c \eta_{Mnc} & \geq 2 \text{ cations, 1 neutre}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \ln(\gamma_X) = & z_X^2 F + \sum_c m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \quad \geq 1 \text{ sel} & (15) \\
 & + \sum_a m_a \left(2\phi_{Xa} + \sum_c m_c \psi_{cXa} \right) & \geq 2 \text{ anions} \\
 & + \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \psi_{cc'X} & \geq 2 \text{ cations} \\
 & + 2 \sum_n m_n \lambda_{Xn} + 3 \sum_n m_n^2 \mu_{Xnn} & \geq 1 \text{ neutre} \\
 & + 6 \sum_{n < n'} \sum m_n m_{n'} \mu_{Xnn'} & \geq 2 \text{ neutres} \\
 & + 6 \sum_n \sum_c m_n m_c \zeta_{ncX} & \geq 1 \text{ cation, 1 neutre} \\
 & + 6 \sum_n \sum_a m_n m_a \eta_{Xna} & \geq 2 \text{ anions, 1 neutre}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \ln(\gamma_N) &= 2 \sum_n \lambda_{Nn} m_n + 3 \sum_n m_n^2 \mu_{Nnn} + 6 \sum_n m_n m_n \mu_{NNn} &>= 1 \text{ sel} & (16) \\
 &+ 6 \sum_n m_n m_n \mu_{NNn} &>= 2 \text{ neutres} \\
 &+ 6 \sum_{n < n'} \sum m_n m_{n'} \mu_{Nnn'} &>= 3 \text{ neutres} \\
 &+ 2 \sum_c m_c \lambda_{Ncn} + 2 \sum_a m_a \lambda_{Na} + \sum_c \sum_a m_c m_a \zeta_{Nca} &>= 1 \text{ cation, 1 anion} \\
 &+ \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \eta_{Ncc'} &>= 2 \text{ cations} \\
 &+ \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \eta_{Naa'} &>= 2 \text{ anions} \\
 &+ 6 \sum_n \sum_c m_n m_c \mu_{Nnc} + 6 \sum_n \sum_a m_n m_a \mu_{Nna} &>= 1 \text{ neutre, 1 cation, 1 anion}
 \end{aligned}$$

Dans les équations ci-dessus, A^ϕ est le paramètre de Debye-Hückel ($0.3915 \text{ kg}^{0.5} \cdot \text{m}^{-0.5}$ à 25°C), m_i est la molalité de l'espèce i (mole par kg d'eau) et I la force ionique. Les indices a , c et n représentent respectivement, les cations, les anions et les molécules neutres.

$$A^\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_A \rho_w}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{k\epsilon_w T} \right)^{3/2} \quad (17)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro, e la charge d'un électron, k la constante de Boltzmann, ρ_w et ϵ_w la densité et la constante diélectrique de l'eau pure (ces deux paramètres varient avec la température et la pression). Deux équations ont été développées par Pitzer pour tenir compte des variations de A^ϕ avec la température:

$T < 273 \text{ K}$

$$A^\phi = 0.13422 (0.0368329 T - 14.62718 \ln(T) - 1530.1474 / T + 80.40631) \quad (18)$$

$273 < T < 373 \text{ K}$

$$\begin{aligned}
 A^\phi &= 0.13422 (4.1725332 - 0.1481291 T^{0.5} + 1.518805 \times 10^{-5} T^2 - 1.8016317 \times 10^{-8} T^3 \\
 &+ 9.3816144 \times 10^{-10} T^{3.5}) \quad (19)
 \end{aligned}$$

Les fonctions F , f^i , C_{MX} et Z des équations 13 à 16 sont définies de la manière suivante

$$F = f^Y + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \phi_{cc'} + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \phi'_{aa'} \quad (20)$$

$$f^Y = -A^\phi \left[\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \quad (21)$$

$$C_{MX} = \frac{C_{MX}^\phi}{2\sqrt{|z_M z_X|}} \quad (22)$$

$$Z = \sum_i |z_i| m_i \quad (23)$$

Tous les coefficients B_{MX} dans les équations de Pitzer varient avec la force ionique. Pour les électrolytes de valence 1-1 ou 2-1 (NaCl, Na₂SO₄ par exemple), ils s'écrivent selon les relations suivantes, où $\beta_{MX}^{(0)}$ et $\beta_{MX}^{(1)}$ dépendent de la nature du sel et α est égal à 2.

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha I^{1/2}) \quad (24)$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(\alpha I^{1/2}) \quad (25)$$

$$B'_{MX} = \frac{\beta_{MX}^{(1)} g'(-\alpha I^{1/2})}{I} \quad (26)$$

Les expressions des fonctions $g(x)$ et $g'(x)$ ci-dessus sont

$$g(x) = \frac{2}{x^2} (1 - (1+x)e^{-x}) \quad (27)$$

$$g'(x) = -\frac{2}{x^2} \left(1 - \left(1+x + \frac{1}{2}x^2 \right) e^{-x} \right) \quad (28)$$

Pour les électrolytes de valence supérieure (2-2, 3-1, 4-1,...) il est nécessaire de rajouter un terme $\beta_{MX}^{(2)}$ d'ordre supérieur dans les équations de B_{MX} qui deviennent alors

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \quad (29)$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} g(\alpha_2 I^{1/2}) \quad (30)$$

$$B'_{MX} = \frac{\beta_{MX}^{(1)} g'(-\alpha_1 I^{1/2})}{I} + \frac{\beta_{MX}^{(2)} g'(-\alpha_2 I^{1/2})}{I} \quad (31)$$

avec $\alpha_1 = 1.4$ et $\alpha_2 = 12.0$.

Les valeurs de ces différents paramètres sont données dans les tables A-1, A-2a et A-2b; pour une température de 25°C.

Table A-1: Paramètres pour les équations de Pitzer, dans le cas d'une solution contenant un seul électrolyte, à 25° C.

Cation	Anion	$\beta^{(0)}_{MX}$	$\beta^{(1)}_{MX}$	$\beta^{(2)}_{MX}$	C^{ϕ}_{ca}
Na	Cl	0.00765	0.2644	-	0.00127
Na	SO ₄	0.01958	1.113	-	0.00497
Na	OH	0.0864	0.253	-	0.044
Ca	Cl	0.3159	1.614	-	- 0.00034
Ca	SO ₄	0.2	3.1973	- 54.24	-
K	Cl	0.04835	0.2122	-	- 0.00084
K	OH	0.1298	0.32	-	0.0041
H	Cl	0.1775	0.2945	-	0.0080
Mg	SO ₄	0.2210	3.343	- 37.23	0.025

Tables A-2a et A-2b: Paramètres d'interactions entre 2 ou 3 ions pour les équations de Pitzer, à 25° C.

c	c'	$\theta_{cc'}$	$\Psi_{cc'Cl}$	$\Psi_{cc'SO_4}$
Na	K	- 0.012	- 0.0018	- 0.01
Na	Ca	0.07	- 0.007	- 0.055
Na	Mg	0.07	- 0.012	- 0.015
Na	H	0.036	- 0.004	-
K	Ca	0.032	- 0.025	-
K	Mg	0.0	- 0.022	- 0.048
K	H	0.005	- 0.011	-
Mg	H	0.10	- 0.011	-
Mg	Ca	0.007	- 0.012	0.024
Ca	H	0.092	- 0.015	-

a	a'	$\theta_{aa'}$	$\Psi_{aa'Na}$	$\Psi_{aa'K}$	$\Psi_{aa'Ca}$	$\Psi_{aa'Mg}$
Cl	SO ₄	0.03	0	- 0.005	- 0.002	- 0.008
Cl	OH	- 0.05	- 0.006	- 0.006	- 0.025	-
SO ₄	OH	- 0.013	- 0.009	- 0.05	-	-

3. Propriétés diélectriques de l'eau

Les effets de la température et de la pression sur les propriétés diélectriques de l'eau ont été étudiés par Bradley et Pitzer (1979). Ils ont établi l'équation suivante pour la permittivité relative de l'eau, D:

$$D = D_{1000} + \ln\left(\frac{B+P}{B+1000}\right) \quad (32)$$

$$D_{1000} = U_1 \exp(U_2 T + U_3 T^2) \quad (33)$$

$$C = U_4 + \frac{U_5}{U_6 + T} \quad (34)$$

$$B = U_7 + \frac{U_8}{T} + U_9 T \quad (35)$$

T est la température en degrés Kelvin, P la pression en bars, avec

$$U_1 = 3.4279 \times 10^2 \quad U_6 = -1.8289 \times 10^2$$

$$U_2 = -5.0866 \times 10^{-3} \quad U_7 = -8.0325 \times 10^3$$

$$U_3 = 9.4690 \times 10^{-7} \quad U_8 = 4.2142 \times 10^6$$

$$U_4 = -2.0525 \quad U_9 = 2.1417$$

$$U_5 = 3.1159 \times 10^3$$

Cette formule est valide jusqu'à une pression de 200 MPa pour une température comprise entre 0 et 70° C, jusqu'à une pression de 500 MPa pour des températures entre 0 et 350° C. L'équation présente un écart maximal de 0.1% à 25° C par rapport aux mesures expérimentales. Cet écart s'accroît quand la température augmente.

C. Exemple: Calcul des coefficients d'activité dans une solution de NaCl.

Le coefficient osmotique (ϕ) et les logarithmes des coefficients d'activité du sodium (γ_{Na}) et du chlore (γ_{Cl}) sont donnés par les équations suivantes

$$\phi - 1 = \frac{2}{m_{Na} + m_{Cl}} \left[\frac{-A^\phi I^{3/2}}{1 + bI^{1/2}} + m_{Na} m_{Cl} (B_{NaCl}^\phi + ZC_{NaCl}) \right] \quad (36)$$

où b est une constante égale à 1.2. Nous rappelons que l'activité de l'eau est reliée au coefficient osmotique (ϕ) par

$$\ln(a_{\text{H}_2\text{O}}) = -\frac{m_{\text{Na}} + m_{\text{Cl}}}{55.51} \phi \quad (37)$$

$$\ln(\gamma_{\text{Na}}) = F + m_{\text{Cl}}(2B_{\text{NaCl}} + ZC_{\text{NaCl}}) + m_{\text{Na}}m_{\text{Cl}}C_{\text{NaCl}} \quad (38)$$

$$\ln(\gamma_{\text{Cl}}) = F + m_{\text{Na}}(2B_{\text{NaCl}} + ZC_{\text{NaCl}}) + m_{\text{Na}}m_{\text{Cl}}C_{\text{NaCl}} \quad (39)$$

Le terme F, de type Debye-Hückel, décrit des interactions électrostatiques à longue distance, tandis que les paramètres B_{NaCl} et C_{NaCl} rendent compte d'interactions ioniques à courte distance.

Dans les équations ci-dessus, A^ϕ est le paramètre de Debye-Hückel égal à $0.3915 \text{ kg}^{0.5} \cdot \text{mole}^{-0.5}$ à 25° C , m_i est la molalité de l'espèce i (mole par kg d'eau) et I la force ionique; $I = 0.5(m_{\text{Na}} + m_{\text{Cl}})$.

$$A^\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_A \rho_w}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{k\epsilon_w T} \right)^{3/2} \quad (40)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro, e la charge d'un électron, k la constante de Boltzmann, ρ_w et ϵ_w la densité et la constante diélectrique de l'eau pure (ces deux paramètres varient avec la température et la pression).

Les deux équations développées par Pitzer (1991) pour tenir compte des variations de A^ϕ avec la température sont données au début de l'annexe A, équations 18 et 19.

Les fonctions F , f^γ et Z sont définies de la manière suivante

$$F = f^\gamma + m_{\text{Na}}m_{\text{Cl}}B'_{\text{NaCl}} \quad (41)$$

$$f^\gamma = -A^\phi \left[\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \quad (42)$$

$$Z = m_{\text{Na}} + m_{\text{Cl}} \quad (43)$$

Tous les coefficients B_{NaCl} dans les équations de Pitzer varient avec la force ionique. Ils s'écrivent sous forme des relations suivantes, avec $\alpha = 2$

$$B_{\text{NaCl}}^\phi = \beta_{\text{NaCl}}^{(0)} + \beta_{\text{NaCl}}^{(1)} \exp(-\alpha I^{1/2}) \quad (44)$$

$$B_{\text{NaCl}} = \beta_{\text{NaCl}}^{(0)} + \beta_{\text{NaCl}}^{(1)} g(\alpha I^{1/2}) \quad (45)$$

$$B'_{\text{NaCl}} = \frac{\beta_{\text{NaCl}}^{(1)} g'(-\alpha I^{1/2})}{I} \quad (46)$$

Les expressions des fonctions $g(x)$ et $g'(x)$ ci-dessus sont décrites dans les équations 27 et 28.

Les variables $\beta_{\text{NaCl}}^{(0)}$, $\beta_{\text{NaCl}}^{(1)}$, C_{NaCl}^ϕ et C_{NaCl} ont été mesurées et leurs valeurs à 25° C, 0.1 MPa sont données dans la table suivante.

$\beta_{\text{NaCl}}^{(0)}$ (kg.mole ⁻¹)	$\beta_{\text{NaCl}}^{(1)}$ (kg.mole ⁻¹)	$C_{\text{NaCl}}^\phi = 2C_{\text{NaCl}}$ (kg ² .mole ⁻²)
0.0764	0.277	0.0014

Ces coefficients varient avec P et T. Pitzer (1987) propose des équations faisant intervenir la température (entre 273° K et 573° K) et la pression (entre 0.1 et 100 MPa), pour des forces ioniques inférieures à 6 mole.l⁻¹.

Les paramètres d'interaction d'ions sont fonction de la température (° K) et de la pression (bars) selon les relations suivantes.

$$\beta_{\text{NaCl}}^{(0)} = \frac{a_1}{T} + a_2 + a_3P + a_4P^2 + a_5P^3 + a_6 \ln T \quad (47)$$

$$+ \frac{1}{T} (a_7 + a_8P + a_9P^2 + a_{10}P^3)$$

$$+ T^2 (a_{11} + a_{12}P + a_{13}P^2)$$

$$+ \frac{1}{T - 227} (a_{14} + a_{15}P + a_{16}P^2 + a_{17}P^3)$$

$$+ \frac{1}{680 - T} (a_{18} + a_{19}P + a_{20}P^2 + a_{21}P^3)$$

$$\beta_{\text{NaCl}}^{(1)} = \frac{b_1}{T} + b_2 + b_3T + \frac{b_4}{T - 227} \quad (48)$$

$$C_{\text{NaCl}}^\phi = \frac{c_1}{T} + c_2 + c_3P + c_4 \ln T \quad (49)$$

$$+ T(c_5 + c_6P) + T^2(c_7 + c_8P)$$

$$+ \frac{c_9 + c_{10}P}{T - 227} + \frac{c_{11} + c_{12}P}{680 - T}$$

Table A-3: Coefficients d'interaction pour une solution de NaCl.

Constantes	T < 85° C	T < 300° C
a ₁	- 656.81518	- 656.81518
a ₂	24.879183	24.869130
a ₃	- 2.1552731 x 10 ⁻⁵	5.3812753 x 10 ⁻⁵
a ₄	5.0166855 x 10 ⁻⁸	- 5.5887470 x 10 ⁻⁸
a ₅	0	6.5893263 x 10 ⁻¹²
a ₆	- 4.4640952	- 4.4640952
a ₇	0.011087099	0.011109914
a ₈	- 6.4479761 x 10 ⁻⁸	- 2.6573399 x 10 ⁻⁷
a ₉	- 2.3234032 x 10 ⁻¹⁰	1.7460070 x 10 ⁻¹⁰
a ₁₀	0	1.0462619 x 10 ⁻¹⁴
a ₁₁	- 5.2194871 x 10 ⁻⁶	- 5.3070129 x 10 ⁻⁶
a ₁₂	2.4445210 x 10 ⁻¹⁰	8.6340233 x 10 ⁻¹⁰
a ₁₃	2.8527066 x 10 ⁻¹³	- 4.1785962 x 10 ⁻¹³
a ₁₄	- 1.5696231	- 1.5793660
a ₁₅	2.2337864 x 10 ⁻³	2.2022821 x 10 ⁻³
a ₁₆	- 6.3933891 x 10 ⁻⁷	- 1.3105503 x 10 ⁻⁷
a ₁₇	4.5270573 x 10 ⁻¹¹	- 6.3813683 x 10 ⁻¹¹
a ₁₈	5.4151933	9.7065780
a ₁₉	0	- 2.6860396 x 10 ⁻²
a ₂₀	0	1.5344744 x 10 ⁻⁵
a ₂₁	0	- 3.2153983 x 10 ⁻⁹
b ₁	119.31966	119.31966
b ₂	- 0.48309327	- 0.48309327
b ₃	1.4068095 x 10 ⁻³	1.4068095 x 10 ⁻³
b ₄	- 4.2345814	- 4.2345814
c ₁	- 6.1084859	- 6.1084859
c ₂	0.40743803	0.40217793
c ₃	- 6.8152430 x 10 ⁻⁶	2.2902837 x 10 ⁻⁵
c ₄	- 0.075354649	- 0.075354649
c ₅	1.2609014 x 10 ⁻⁴	1.5317673 x 10 ⁻⁴
c ₆	- 6.2480692 x 10 ⁻⁸	- 9.0550901 x 10 ⁻⁸
c ₇	1.8994373 x 10 ⁻⁸	- 1.5386008 x 10 ⁻⁸
c ₈	- 1.0731284 x 10 ⁻¹⁰	8.6926600 x 10 ⁻¹¹
c ₉	0.32136572	0.35310414
c ₁₀	- 2.5382945 x 10 ⁻⁴	- 4.3314252 x 10 ⁻⁴
c ₁₁	0	- 0.091871455
c ₁₂	0	5.1904777 x 10 ⁻⁴

D. Conclusion

Le modèle de Pitzer donne des résultats remarquables dans le cas de solutions ioniques fortement concentrées. C'est une méthode efficace pour interpréter des données. En particulier, les paramètres dérivés de l'étude d'un système contenant un ou deux sels peuvent être utilisés pour prédire le comportement d'une solution complexe contenant un grand nombre d'espèces. Cette approche a été utilisée avec succès pour des systèmes contenant plus de dix composants. Cette méthode est très efficace pour interpréter des données, elle ne donne cependant aucune indication sur les mécanismes d'interactions ioniques impliqués.

E. Références et bibliographie

- Ananthaswamy J. and Atkinson G. (1984) Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures. 4. Pitzer-Debye-Huckel limiting slopes for water from 0 to 100° C and from 1 atm to 1 kbar. *J. Chem. Eng. Data* **29**, 81-87.
- Anderson G. M. and Crerar D. A. (1993) *Thermodynamics in Geochemistry. The Equilibrium Model*. Oxford University Press. 588 p.
- Archer D. G. (1990) Effect of revisions of Debye-Huckel limiting law coefficients on the thermodynamic parameters for strong electrolytes. *J. Chem. Eng. Data* **35**, 340-344.
- Bradley D. J. and Pitzer K. S. (1979) Thermodynamics of electrolytes. 12. Dielectric properties of water and Debye-Huckel parameters to 350° C and 1 kbar. *The Journal of Physical Chemistry* **83**(12), 1599-1603.
- Brantley S. L. (1987) The chemistry and thermodynamics of natural brines and the kinetics of dissolution-precipitation reactions of quartz and water, Princeton University, USA.
- Pitzer K. S. (1973) Thermodynamic of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *The Journal of Physical Chemistry* **77**(2), 268-277.
- Pitzer K. S. (1987) Thermodynamic model for aqueous solutions of liquid-like density. In *Thermodynamic modeling of geological materials: Minerals, fluids and melts*, Vol. 17, pp. 97-142.
- Pitzer K. S. (1991) *Activity coefficients in electrolytes solutions*. CRC Press.
- Pitzer K. S. and Mayorga G. (1973) Thermodynamic of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *The Journal of Physical Chemistry* **77**(19), 2300-2308.
- Pitzer K. S., Pelper J. C., and Busey R. H. (1984) Thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **13**(1), 1-102.
- Williams-Jones A. E. and Samson M. (1990) Theoretical estimation of halite solubility in the system NaCl-CaCl₂-H₂O: applications to fluid inclusions. *Canadian Mineralogist* **28**, 299-304.
- Wood J. (1976) Thermodynamics of brine-salt equilibria - II. The system NaCl-KCl-H₂O from 0 to 200° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **40**, 1211-1220.
- Wood J. R. (1975) Thermodynamics of brine-salt equilibria - I. The systems NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O and NaCl-MgSO₄-H₂O at 25° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **39**, 1147-1163.

Annexe B: Thermodynamique et cinétique du quartz

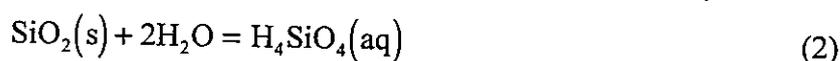
A. La constante d'équilibre

1. Définition

Soit une réaction chimique impliquant des réactants et des produits dans plusieurs phases différentes qui s'écrit

$$\sum_i \nu_i M_i = 0 \quad (1)$$

où M_i représente la formule chimique des constituants de la réaction et ν_i les coefficients stoechiométriques (négatifs pour les réactants, positifs pour les produits). Par exemple



La signification de l'équation ci dessus est que si les **deux seules contraintes appliquées** sur le système sont la température et la pression (ou la température et le volume, ou la pression et l'entropie), les composants réagissent jusqu'à l'obtention d'un **équilibre stable** caractérisé par un **minimum de la fonction potentiel** de l'énergie appropriée. Le corollaire de cet équilibre est que la somme des potentiels chimiques des réactants et des produits doit être égale

$$\mu_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = \mu_{\text{SiO}_2} + 2\mu_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3)$$

ou encore dans le cas général

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (4)$$

Il n'est pas nécessaire d'utiliser des notations différentes pour les phases car μ_i doit posséder la même valeur pour les différentes phases d'un même composé.

Si plus de deux contraintes s'appliquent sur le système, alors si un état d'équilibre est atteint, ce sera un **équilibre métastable** et l'équation ci-dessus ne s'applique plus. La différence des potentiels chimiques n'est plus nulle. Dans l'exemple du quartz, une solution peut être sursaturée en acide silicique sans pour autant que le quartz précipite car le seuil de nucléation n'a pas été franchi. On a alors un potentiel chimique résiduel non nul

$$\Delta_r \mu = \mu_{\text{H}_4\text{SiO}_4} - \mu_{\text{SiO}_2} - 2\mu_{\text{H}_2\text{O}} \geq 0 \quad (5)$$

Ce phénomène est observé dans presque toutes les eaux de rivières, sursaturées en silice.

Afin de simplifier les notations, prenons la réaction suivante



avec pour chaque constituant l'expression du potentiel chimique suivante

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln(a_i) \quad (7)$$

où μ_i° est un potentiel de référence et a_i l'activité de l'espèce i .

Quelles que soient les contraintes sur le système, le potentiel chimique résiduel peut s'écrire

$$\begin{aligned} \Delta_r \mu &= c\mu_C - a\mu_A - b\mu_B \quad (8) \\ &= c(\mu_C^{\circ} + RT \ln a_C) - a(\mu_A^{\circ} + RT \ln a_A) - b(\mu_B^{\circ} + RT \ln a_B) \\ &= (c\mu_C^{\circ} - a\mu_A^{\circ} - b\mu_B^{\circ}) + RT \ln a_C^c - RT \ln a_A^a - RT \ln a_B^b \\ &= \Delta_r^{\circ} \mu + RT \ln \left(\frac{a_C^c}{a_A^a a_B^b} \right) \\ &= \Delta_r^{\circ} \mu + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \end{aligned}$$

Cette dernière relation exprime la différence de potentiel chimique entre deux états d'équilibre. Le premier terme est une différence de **potentiel standard**, le second fait intervenir les **activités** des produits et des réactants.

Comme nous l'avons noté, lorsque $\Delta_r \mu$ n'est pas nul, l'équilibre est instable. Si le système atteint l'équilibre en respectant deux contraintes au maximum, $\Delta_r \mu$ s'annule et le terme $\prod_i a_i^{\nu_i}$ est noté K .

$$\Delta_r \mu^{\circ} = -RT \ln K \quad (9)$$

Cette équation mérite quelques commentaires. Tout d'abord, le rapport du produit des activités $\prod_i a_i^{\nu_i}$ est indépendant des variations de la composition dans le système. Il est égal à une différence entre des potentiels chimiques standards, et n'est donc fonction que des variables auxquelles ces potentiels standards sont sensibles, c'est à dire la température et la pression. Ce rapport est constant pour un système défini à une pression et une température constantes, il est alors appelé **constante d'équilibre**.

Dans l'équation ci-dessus, les deux membres de l'équation représentent des situations physiques complètement différentes. C'est une égalité purement numérique. La partie gauche représente une différence d'énergies libres, **indépendante du système considéré**, et dont les constituants ne sont pas à l'équilibre. La partie droite représente un système unique dont les constituants ont atteint un équilibre. L'intérêt principal de cette équation est qu'il suffit de connaître un petit nombre d'énergies standards pour retrouver un grand nombre de constantes d'équilibre.

Si K est grand, la réaction va tendre vers une réaction complète où il ne restera plus que des produits à l'équilibre. Si K est petit, une faible quantité de produit arrêtera la réaction. Notons que K ne donne pas d'indication sur la vitesse à laquelle la réaction se produit. K donne une information uniquement thermodynamique et ne contient pas d'indication cinétique.

Enfin, les variations de K avec la pression et la température sont reliées aux variations d'enthalpie et de volume de la réaction, ce qui est largement utilisé comme nous le verrons plus loin.

2. Relation entre la constante d'équilibre et la solubilité

Dans l'exemple du quartz, la constante d'équilibre est

$$K = \frac{a_{\text{H}_2\text{SiO}_4}}{(a_{\text{SiO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}^2)} \quad (10)$$

K peut se calculer dans le cas général si on connaît les énergies libres standards des différents constituants. Dans ce système, on ne considère que du quartz dans de l'eau à T et P fixées et on définit les états standards suivants: quartz pur, eau pure, et solution idéale molale de H_4SiO_4 . Alors les activités du quartz solide et de l'eau sont 1.0. La constante d'équilibre s'exprime alors de la forme suivante

$$K = a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = \left\{ \begin{array}{l} (\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4} m_{\text{H}_4\text{SiO}_4}) / (\gamma_{\text{H}_2\text{SiO}_4} m_{\text{H}_2\text{SiO}_4})^0 \\ = \gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4} m_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \end{array} \right. \quad (11)$$

où le terme $(\gamma_{\text{H}_2\text{SiO}_4} m_{\text{H}_2\text{SiO}_4})^0$ est défini égal à 1. Il suffit alors de mesurer ou calculer $\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ pour obtenir $m_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$, la solubilité du quartz. A l'inverse, la mesure de la solubilité du quartz peut être utilisée pour calculer l'énergie libre de H_4SiO_4 dans une solution idéale molale.

3. Effet de la température sur la constante d'équilibre

Pour étudier l'effet de la température sur la constante d'équilibre, on dérive $\ln(K)$ par rapport à la température, ce qui donne

$$\left(\frac{\partial \ln(K)}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} \quad (12)$$

Dans le cas où l'enthalpie standard, $\Delta_r H^\circ$, reste constante, l'équation s'intègre facilement; dans les autres cas, il faut connaître les variations de $\Delta_r H^\circ$ avec la température.

4. Effets de la pression sur la constante d'équilibre

A l'équilibre entre un solide sous contrainte et un fluide, l'augmentation de la concentration de la solution dépend de la contrainte exercée sur le solide, de la pression du fluide, du volume molaire du solide (V_s) et du volume molaire partiel du solide en solution (V_l). Le volume molaire du quartz solide est supposé constant ($22.688 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$) tandis que le volume molaire partiel en solution varie selon la température (fig. B-1).

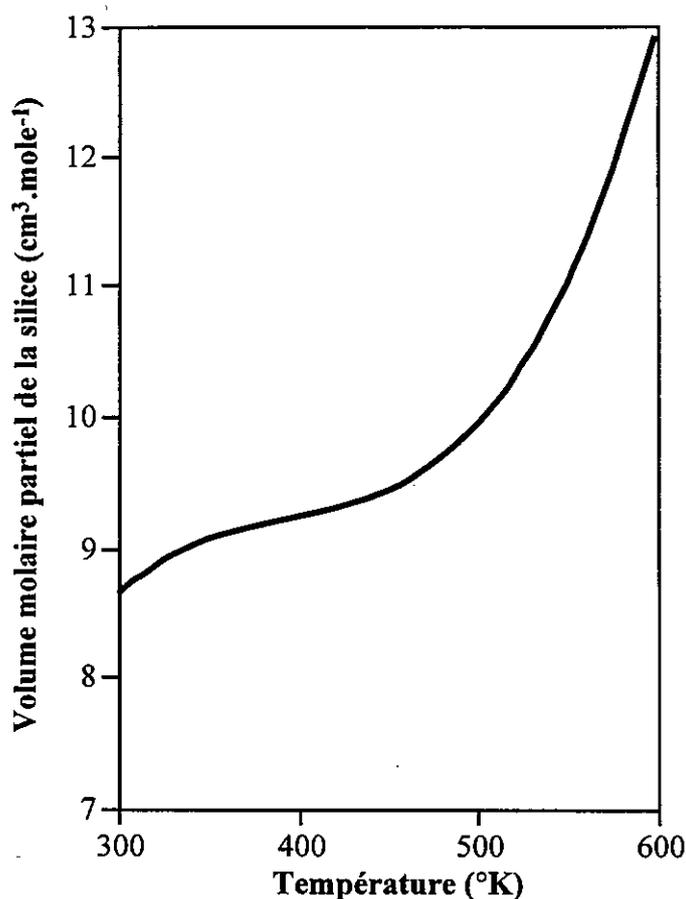


Figure B-1: Variation du volume molaire partiel de la silice en solution avec la température. D'après A. Park, 1996, communication personnelle.

Ainsi, à température constante, l'effet de la pression s'écrit

$$\left(\frac{\partial \ln(K)}{\partial P} \right)_T = - \frac{V_l - V_s}{RT} \quad (13)$$

La conséquence est qu'une augmentation de la pression se traduit par une augmentation de la constante d'équilibre si ($V_s - V_l$) est positif, comme c'est le cas pour le quartz ou la calcite. Par intégration entre les pressions P et P_0 , on obtient donc

$$K_p = K_{p_0} \exp\left(-\frac{(P - P_0)(V_l - V_s)}{RT}\right) \quad (14)$$

où K_{p_0} est la constante d'équilibre à la pression P_0 .

5. Applications au quartz

Il existe plusieurs travaux sur la solubilité de la silice dans les interactions eau-quartz. Ainsi, on connaît bien l'effet de la température sur la solubilité pour une gamme de variation importante. Rimstidt et Barnes (1980) se sont intéressés à des températures entre 0 et 300°C (table B-1), Regreny (1973) a effectué des mesures dans des conditions hydrothermales (température supérieure à 300° C et présence de soude).

Table B-1: Constantes d'équilibre de la silice dans l'eau pure en fonction de la température. D'après Rimstidt et Barnes, 1980.

Phase	Fonction de la température
Quartz	$\log(K) = 1.881 - 2.028 \times 10^{-3}T - 1560/T$
Cristobalite α	$\log(K) = -0.0321 - 988.2/T$
Cristobalite β	$\log(K) = -0.2560 - 793.6/T$
Silice amorphe	$\log(K) = 0.3380 - 7.889 \times 10^{-4}T - 840.1/T$

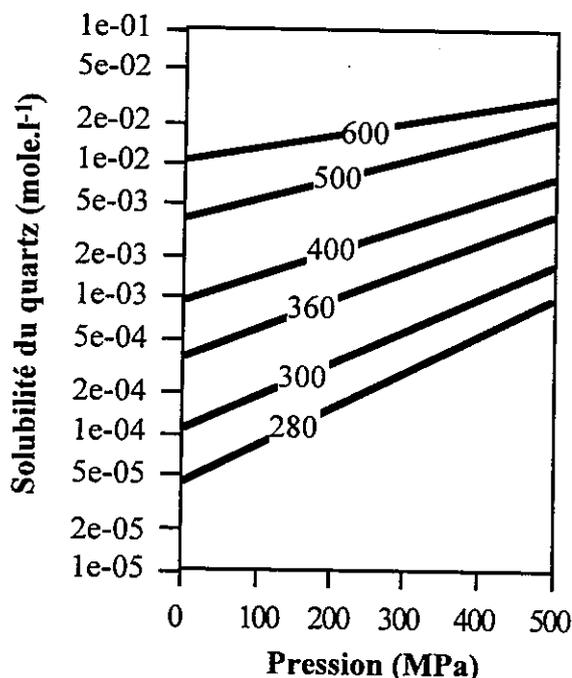


Figure B-2: Solubilité du quartz en fonction de la pression, pour différentes températures (°K).

L'application de la première relation de la table B-1, couplée avec l'équation (14) qui décrit l'effet de la contrainte, donne la solubilité du quartz dans différentes conditions de pression et température (fig. B-2).

En conditions hydrothermales, pour la fabrication de quartz synthétique, Regreny (1973) a étudié la solubilité du quartz sous des pressions et températures élevées. Ses résultats sont résumés dans la table B-2. Les mesures sont réalisées en présence de soude (qui augmente la solubilité) ou non.

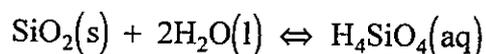
Table B-2: Solubilité du quartz en conditions hydrothermales. Effet de la température, la contrainte et la présence de soude. D'après Regreny, 1973.

T (°C)	P (MPa)	NaOH	solubilité du quartz (molalité)
350	125	1 + LiNO ₂	1.165
420	125	1 + LiNO ₂	1.275
350	125	1	1.015
420	125	1	1.198
350	125	0.5	0.439
420	125	0.5	0.533
350	100	0.5	0.439
420	100	0.5	0.524
328	5	0	0.00147
360	5	0	0.00165
370	5	0	0.00147
380	5	0	0.00080
390	5	0	0.00032
320	50	0	0.00161
343	50	0	0.00199
380	50	0	0.00270
397	50	0	0.00270
423	50	0	0.00205
440	50	0	0.00185
475	50	0	0.00145
540	50	0	0.00106
330	75	0	0.00191
355	75	0	0.00270
380	75	0	0.00273
410	75	0	0.00301
435	75	0	0.00317
500	75	0	0.00328
560	75	0	0.00329
257	100	0	0.00112
280	100	0	0.00145
320	100	0	0.00195
350	100	0	0.00260
380	100	0	0.00317
410	100	0	0.00365
450	100	0	0.00442
490	100	0	0.00506

B. Cinétique de dissolution et précipitation du quartz

1. Introduction

La réaction de dissolution et précipitation du quartz en milieu aqueux, supposée totalement réversible, est



La vitesse d'avancement de la réaction (variation de concentration en H_4SiO_4 en fonction du temps) s'exprime en fonction des activités des réactants et des produits ainsi que des vitesses de dissolution et de précipitation selon

$$\left(\frac{\partial m_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{\partial t} \right)_{\text{T,P,M}} = \left(\frac{A}{M} \right) (k_+ a_{\text{SiO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}^2 - k_- a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}) \quad (15)$$

Les variables k_+ et k_- sont les **constantes cinétiques de réaction** (sec^{-1}) et dépendent de la température, du pH et de la salinité. Le rapport A/M , nombre sans dimension, représente l'extension du système. A est la surface de réaction, en m^2 , et M la masse d'eau en solution, en kg.

En supposant que le coefficient d'activité de H_4SiO_4 ainsi que les activités de l'eau et du quartz solide sont égaux à 1, cette équation se transforme en

$$r_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = \left(\frac{\partial a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{\partial t} \right)_{\text{T,P,M,\gamma}} = \left(\frac{A}{M} \right) (k_+ - k_- a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}) \quad (16)$$

La vitesse nette de réaction, notée ici $r_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$, s'annule à l'équilibre, ce qui permet de définir la constante d'équilibre K par

$$K = \frac{k_+}{k_-} \quad (17)$$

L'équation (16) s'écrit donc

$$r_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = \left(\frac{A}{M} \right) k_+ \left(1 - \frac{Q}{K} \right) \quad (18)$$

où Q est le produit d'activité de la réaction. Le degré de saturation S est défini par

$$S = \frac{Q}{K} \quad (19)$$

et donc l'équation (18) devient

$$r_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = \left(\frac{A}{M} \right) k_+ (1 - S) \quad (20)$$

Le terme $(1 - S)$ exprime l'écart à l'équilibre. Quand $S = 1$, c'est à dire lorsque la concentration de silice en solution est égale à la solubilité, le taux de réaction s'annule et l'équilibre est atteint.

La vitesse de dissolution, en moles.m².sec⁻¹, pour une surface A (m²) et dans un système contenant M (kg) d'eau est

$$\frac{r_{H_2SiO_4}}{A} = \frac{1}{A} \frac{dm_{H_2SiO_4}}{dt} \quad (21)$$

Par définition

$$m_{H_2SiO_4} = \frac{n_{H_2SiO_4}}{M} \quad (22)$$

et ainsi

$$\frac{r_{H_2SiO_4}}{A} = \frac{1}{M} \frac{1}{A} \frac{dn_{H_2SiO_4}}{dt} \quad (23)$$

Le nombre de moles de silice qui se dissout ou précipite sur 1 m² en 1 seconde est

$$\frac{1}{A} \frac{dn_{H_2SiO_4}}{dt} = \frac{r_{H_2SiO_4}}{A/M} \quad (24)$$

La vitesse à laquelle une surface A change d'épaisseur, r_{sfc} (m/s), est calculée en multipliant la vitesse de l'équation (24) par le volume molaire, \bar{V}_{qz} , du quartz.

$$r_{sfc} = \bar{V}_{qz} \frac{r_{H_2SiO_4}}{A/M} \quad (25)$$

En combinant les équations (20) et (25) on obtient par conséquent

$$r_{sfc} = \bar{V}_{qz} k_+ (1 - S) \quad (26)$$

Notons que r_{sfc} est indépendant de l'extension du système dans l'équation (26). Cela signifie, par exemple, que le facteur qui contrôle la croissance de quartz à l'intérieur d'une fracture ne dépend pas de la largeur ou de la surface de la fracture, mais du degré de sursaturation du fluide.

Rimstidt et Barnes (1980) donnent les valeurs des différentes constantes en fonction de la température (en Kelvin).

$$\log(k_-) = -0.707 - \frac{2598}{T} \quad (27)$$

$$\log(k_+) = 1.174 - 2.028 \times 10^{-3}T - \frac{4158}{T} \quad (28)$$

$$\log(K) = 1.881 - 2.028 \times 10^{-3}T - \frac{1560}{T} \quad (29)$$

Ces expressions ne tiennent pas compte de l'effet du pH et de la salinité sur la solubilité sur les vitesses de réaction. Pour les étudier il est nécessaire de comprendre les mécanismes de réaction à la surface du quartz.

2. Interactions entre l'eau et la surface de quartz

L'interface minéral solution est un milieu dynamique dont la **charge électrique** dépend du comportement du solvant et des propriétés acido-basiques des complexes situés sur la surface. Les variations de charge de cette couche modifient les propriétés de l'eau près de la surface. Ces effets peuvent être reliés à la réactivité de la surface et, par conséquent, à la cinétique de dissolution.

Les molécules d'eau se comportent comme des dipôles à cause de l'électronégativité des atomes d'hydrogène et l'électropositivité des atomes d'oxygène. Ainsi la structure de l'eau et les liaisons hydrogène sont différentes en présence ou en l'absence d'un champ électrique. Un champ électrique affecte les propriétés de l'eau, telles que la constante de dissociation, la viscosité ou la vitesse de transfert d'un proton.

Trois facteurs peuvent modifier la structure de l'eau ainsi que ses propriétés à proximité d'une surface minérale.

1 - Quand le pH de la solution est proche de la "zpnpc" (*zero point of net proton charge*) (pH 2 dans le cas du quartz), la densité électrique de charge ainsi que le potentiel sont faibles et n'ont pas de conséquences sur la structure de l'eau. Dans ces conditions, des molécules d'eau s'attachent à la surface minérale par liaisons hydrogène. Les échanges sont difficiles et la cinétique lente.

2 - Quand le pH de la solution est élevé (pH > 10 pour le quartz), tous les sites de surface sont ionisés en $>SiO^-$. Ces charges négatives créent un champ électrique et ont un large impact sur la structure de l'eau environnante. Le champ électrique polarise le solvant dont les protons s'échangent rapidement avec la surface.

3 - A pH intermédiaire, certains sites de surface sont ionisés, d'autres non. La sensibilité à la présence de cations métalliques est maximale. Les cations hydratés ont une interaction faible avec la surface de quartz mais ils modifient fortement la structure de l'eau alentour. Ces cations peuvent soit augmenter la durée de vie moyenne des sites ionisés en augmentant la vitesse d'échange des protons à la surface, soit former des paires d'ions liés dans la couche hydratée près de la surface.

Ces deux mécanismes augmentent le désordre près de la surface minérale et donc l'entropie.

La réactivité du quartz est liée aux propriétés du solvant et de la surface à l'intérieur de la couche de transition.

- les surfaces de quartz saturées en sites $>SiOH$ ont une réactivité faible. La molécule d'eau est le premier réactant et ce nucléophile possède une capacité dissociante faible.

- les surfaces ionisées (sites $>SiO^-$) sont polarisées ce qui provoque la dissociation de l'eau au niveau de l'interface ainsi que l'échange protonique. Dans ces conditions les ions hydroxydes agissent comme des nucléophiles puissants sur la réaction avec le lien Si-O.

- l'introduction d'ions alcalins sur une interface chargée négativement affecte la réactivité. Ces cations favorisent la dissociation de l'eau ce qui augmente la concentration locale d'ions hydroxydes. Ces derniers modifient localement le pH; la dissolution est ainsi activée.

La constante de dissolution, k_{diss} ($\text{mole} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) s'exprime en fonction des concentrations des sites ionisés sur la surface du quartz (Dove, 1994). Ces concentrations dépendent de la salinité et du pH du solvant.

$$k_{diss} = \exp^{(-10.7 \pm 1.1)} \exp\left(\frac{-66.0 \pm 2.3}{10^{-3} RT}\right) (\theta_{>SiOH})^1 \quad (30)$$

$$+ \exp^{(4.7 \pm 0.8)} \exp\left(\frac{-87.2 \pm 2.1}{10^{-3} RT}\right) (\theta_{>SiO^-})^{1.1 \pm 0.06}$$

où $\theta_{>SiOH}$ et $\theta_{>SiO^-}$ représentent les fractions des sites $>SiOH$ et $>SiO^-$ à la surface du quartz.

3. Comparaison de différents modèles cinétiques

La cinétique de dissolution est généralement mesurée dans des expériences de laboratoire (Rimstidt et Barnes, 1980; Dove, 1994). Une seule exception est à noter, Walderhaug (1994) a estimé la constante de précipitation du quartz d'après des **considérations géologiques** sur des grès du bouclier norvégien. Il note que la constante de précipitation est plusieurs ordres de grandeur plus faible que celle mesurée.

$$k_{prec} = 1.98 \cdot 10^{-18} \cdot 10^{0.022T} \quad (31)$$

où k_{prec} ($\text{mole} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) dépend de la température T (en °C).

Dans des conditions naturelles, la cinétique du quartz serait donc plus lente qu'en laboratoire (équation 31). La réaction à la surface du quartz pourrait être ralentie par des

inhibiteurs (Al^{3+} par exemple). Ce phénomène pose des problèmes lors de la modélisation à l'échelle d'un bassin ou d'un réservoir. Si on utilise les constantes cinétiques mesurées en laboratoire, les processus de compaction sont trop rapides. Pour contourner ce problème, des **cinétiques plus lentes sont utilisées** (Park, 1996; comm. pers.). Sur la figure B-3, la constante cinétique est représentée selon différents auteurs. La variabilité de ces données est grande et montre que la température ou le pH ne sont pas les seules variables qui modifient la cinétique.

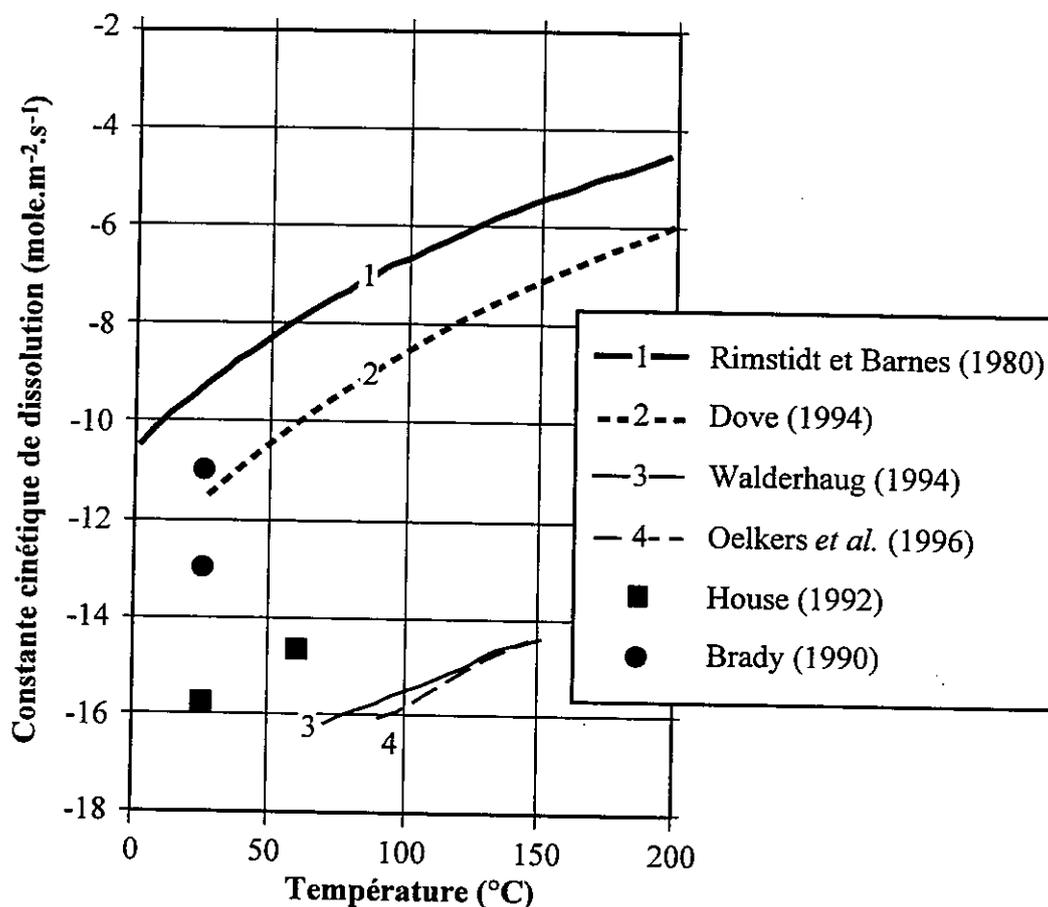


Figure B-3: Quelques estimations de la constante cinétique de dissolution du quartz en fonction de la température. Dans tous les cas, le comportement avec la température est identique (les énergies d'activation sont semblables). La variabilité des résultats est grande, due à l'effet du pH sur la cinétique et à des effets possibles d'inhibition dans des conditions naturelles.

C. Conclusion

La solubilité du quartz est relativement bien connue pour une grande variabilité de conditions physico-chimiques. En revanche, la cinétique des réactions pose de nombreux problèmes quand il s'agit d'interpréter des processus naturels à partir de mesures de laboratoire qui donnent des **vitesse trop rapides**.

D. Références et bibliographie

- Anderson G. M. and Crerar D. A. (1993) *Thermodynamics in Geochemistry. The Equilibrium Model*. Oxford University Press.
- Brady P. V. and Walther J. V. (1990) Kinetics of quartz dissolution at low temperatures. *Chemical Geology* **82**, 253-264.
- Dove P. and Crerar D. A. (1990) Kinetics of quartz dissolution in electrolyte solutions using a hydrothermal mixed flow reactor. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 955-969.
- Dove P. M. (1994) The dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions at 25° C to 300° C. *American Journal of Science* **294**, 665-712.
- Gibbs J. W. (1961) *The collected works of J. Willard Gibbs. Volume 1. Thermodynamics*. Yale University Press.
- Gratz A. J. and Bird P. (1993) Quartz dissolution: negative crystal experiments and rate law. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 965-976.
- Gratz A. J. and Bird P. (1993) Quartz dissolution: Theory of rough and smooth surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 977-989.
- House W. A. and Orr D. R. (1992) Investigation of the pH dependence of the kinetics of quartz dissolution at 25° C. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* **88(2)**, 233-241.
- Labrid J. and Duquerroix J. P. (1991) Thermodynamic and kinetic aspects of the dissolution of quartz-kaolinite mixtures by alkalis. *Revue de l'Institut Francais du Petrole* **46(1)**, 41-58.
- Lasaga A. C. (1984) Chemical kinetics of water-rocks interactions. *J. of Geophys. Res.* **89(B6)**, 4009-4025.
- Lasaga A. C. and Kirkpatrick R. J. (1981) Kinetics of geochemical processes. In *Reviews in mineralogy*, Vol. 8, pp. 398.
- Laudise R. A. (1970) *Hydrothermal synthesis of single crystals*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1-47.
- Oelkers E. H. and Helgeson H. C. (1988) Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: aqueous tracer coefficients of ions to 1000° C and 5 kbars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 63-85.
- Oelkers E. H., Bjorkum P. A., and Murphy W. M. (1996) A petrographic and computational investigation of quartz cementation and porosity reduction in North Sea sandstones. *American Journal of Science* **296**, 420-452.
- Regreny A. (1973) Recristallisation hydrothermale du quartz. These Doct. Ing., Univ. Paris VI.
- Rimstidt J. D. and Barnes H. L. (1980) The kinetics of silica-water reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 1683-1699.
- Walderhaug O. (1994) Precipitation rates for quartz cement in sandstones determined by fluid-inclusion microthermometry and temperature-history modeling. *Journal of Sedimentary Research* **A64(2)**, 324-333.

THESE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

Titre de l'ouvrage:

LA DEFORMATION MECANO-CHIMIQUE DANS LA
CROUTE SUPERIEURE TERRESTRE

EXEMPLES DE PROCESSUS COUPLES ET DE SYSTEMES **AUTO-ORGANISES**

Auteur:

François RENARD

Etablissement:

Observatoire de Grenoble
Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique

RESUME

Dans la croûte supérieure terrestre, les processus de déformation et de compaction se développent avec des interactions entre les mécanismes physiques et chimiques dans lesquels la présence d'un **fluide**, à l'intérieur des pores ou dans les interfaces solide / solide, est une condition nécessaire. Cette déformation se traduit dans la nature aussi bien par les stylolites, les minéraux indurés, les galets impressionnés ou la compaction des roches sédimentaires durant l'enfouissement, que par les karsts ou les fronts de dolomitisation à géométrie complexe.

Pour comprendre les mécanismes fondamentaux de la déformation mécano-chimique, l'étude est menée à différentes échelles. A une échelle nanoscopique, il est montré que les interfaces entre deux minéraux peuvent contenir un film fluide piégé dont la stabilité est assurée par le couplage entre un effet de pression osmotique et un effet de double couche électrique de Debye-Hückel. A une échelle microscopique, on observe que la surface de contact entre deux grains peut s'auto-organiser en contacts réels, qui piègent un film fluide, et en inclusions, qui contiennent un fluide libre. -A cette échelle, le processus de dissolution-cristallisation sous contrainte se divise en trois étapes successives: 1) dissolution à l'interface entre deux grains activée par une augmentation locale de contrainte; 2) diffusion des solutés vers le pore le long du film fluide piégé; 3) cristallisation sur la surface du pore. L'étape la plus lente impose le taux de déformation et on peut relier taux de déformation et paramètres de cette déformation. A une échelle mésoscopique, on propose un modèle de compaction par dissolution-cristallisation sous contrainte où la roche est représentée comme un empilement cubique de grains dont la géométrie est une sphère tronquée. Enfin, à une échelle macroscopique, lorsqu'un fluide réactif circule dans un milieu poreux, un phénomène d'instabilité est reproduit expérimentalement et numériquement. On montre alors qu'un front de réaction peut être à l'origine d'une localisation de la dissolution puis de la déformation.

MOTS-CLES

Auto-organisation, contrainte, compaction, croûte supérieure, déformation, dissolution-cristallisation sous contrainte, fluide, processus couplés, porosité, réaction-transport.