



**HAL**  
open science

# Evolution de la perméabilité d'agrégats de sels sous contrainte liée à des circulations de fluides : dissolution, colmatage, déformation

Tao Chen

► **To cite this version:**

Tao Chen. Evolution de la perméabilité d'agrégats de sels sous contrainte liée à des circulations de fluides : dissolution, colmatage, déformation. Minéralogie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1994. Français. NNT : . tel-00743930

**HAL Id: tel-00743930**

**<https://theses.hal.science/tel-00743930>**

Submitted on 22 Oct 2012

**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

INSTITUT de RECHERCHES INTERDISCIPLINAIRES de GÉOLOGIE et de  
MÉCANIQUE**THÈSE**

présentée par

**Tao CHEN**

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.  
 MAISON DES GÉOSCIENCES  
 DOCUMENTATION  
 B.P. 53  
 F. 38041 GRENOBLE CEDEX  
 Tél. 04 76 83 54 27 - Fax 04 76 51 40 58  
 Mail : ptalour@ujf-grenoble.fr

Pour obtenir le titre de DOCTEUR de

**L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER-GRENOBLE I**

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

Spécialité: Mécanique

---

**ÉVOLUTION DE LA PERMÉABILITÉ D'AGRÉGATS DE SELS  
 SOUS CONTRAINTE LIÉE À DES CIRCULATIONS DE FLUIDES  
 (dissolution/colmatage/déformation)**

---

Date de soutenance: le 6 juin 1994

Composition du jury:

M. P. Vialon	Président	Professeur Université J. Fourier, Grenoble
M. Y. Guéguen M. B. Guy	Rapporteurs	Professeur Université de Rennes Maître de Recherche École des mines de St. Etienne
M. J.-P. Gratier M. R. Hellmann	Directeurs de thèse	Physicien Observatoire de Grenoble Charge de Recherche CNRS
M. P. Lebon		Ingénieur ANDRA

Thèse préparée au sein du Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique

*Diétrich*

**OBSERVATOIRE DE GRENOBLE**  
et  
**INSTITUT de RECHERCHES INTERDISCIPLINAIRES de GÉOLOGIE et de**  
**MÉCANIQUE**

**THÈSE**

présentée par

**Tao CHEN**

Pour obtenir le titre de DOCTEUR de

**L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER-GRENOBLE I**

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

Spécialité: Mécanique

---

---

**ÉVOLUTION DE LA PERMÉABILITÉ D'AGRÉGATS DE SELS**  
**SOUS CONTRAINTE LIÉE À DES CIRCULATIONS DE FLUIDES**  
*(dissolution/colmatage/déformation)*

---

---

Date de soutenance: le 6 juin 1994

Composition du jury:

M. P. Vialon	Président	Professeur Université J. Fourier, Grenoble
M. Y. Guéguen M. B. Guy	Rapporteurs	Professeur Université de Rennes Maître de Recherche École des mines de St. Etienne
M. J.-P. Gratier M. R. Hellmann	Directeurs de thèse	Physicien Observatoire de Grenoble Charge de Recherche CNRS
M. P. Lebon		Ingénieur ANDRA

**Thèse préparée au sein du Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique**

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.  
MAISON DES GEOSCIENCES  
DOCUMENTATION  
B.P. 53  
F. 38041 GRENOBLE CEDEX  
Tel. 04 76 83 54 27 - Fax 04 76 51 40 58  
Mail: ptalour@ujf-grenoble.fr

à Min  
à Louis  
à mes parents et beaux parents  
à mes amis

*Si tu peux voir détruit  
l'ouvrage de ta vie  
Et sans dire un seul mot  
te mettre à rebâtir,  
Ou perdre en un seul coup  
le grain de cent parties  
Sans un geste  
et sans un soupir;*

*Si tu peux être amant  
sans être fou d'amour,  
Si tu peux être fort  
sans cesser d'être tendre,  
Et, te sentant haï,  
sans haïr à ton tour,  
Pourtant lutter  
et te défendre;*

*Si tu peux supporter  
d'entendre tes paroles  
Travesties par des gueux  
pour exciter des sots,  
Et d'entendre mentir sur toi  
leurs bouches folles  
Sans mentir toi-même  
d'un mot;*

*Si tu peux rester digne  
en étant populaire,  
Si tu peux rester peuple  
en conseillant les rois,  
Et si tu peux aimer  
tous tes amis en frère,  
Sans qu'aucun d'eux  
soit tout pour toi;*

*Si tu sais méditer,  
observer et connaître,  
Sans jamais devenir  
sceptique ou destructeur;  
Rêver, mais sans laisser  
ton rêve être ton maître,  
Penser sans n'être  
qu'un penseur;*

*Si tu peux être dur  
sans jamais être en rage,  
Si tu peux être brave  
et jamais imprudent,  
Si tu sais être bon,  
si tu sais être sage,  
Sans être moral  
ni pédant;*

*Si tu peux rencontrer  
Triomphe après Défaite  
Et recevoir ces deux menteurs  
d'un même front,  
Si tu peux conserver  
ton courage et ta tête  
Quand tous les autres  
les perdront,*

*Alors les Rois, les Dieux,  
la Chance et la Victoire  
Seront à tout jamais  
tes esclaves soumis,  
Et, ce qui vaut mieux  
que les Rois et la Gloire,  
Tu seras un homme,  
mon fils.*

*Rudyard Kipling "Si"*

# Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique de Grenoble, dans le cadre d'un contrat avec l'Agence Nationale Pour la Gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA), sous la direction de MM. J.P. Gratier et R. Hellmann.

Mes remerciements s'adressent aux nombreux chercheurs, ingénieurs, techniciens et étudiants du Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique.

Je dois mon initiation aux techniques expérimentales à R. Guiguet et à L. Jenatton et je les en remercie vivement.

Ce travail a très largement bénéficié des conseils, de l'aide et de la collaboration:

du LGM, Grenoble: Y. Orenge (vitesse sonique);

de l'Institut Dolomieu, Grenoble: B. Uselle, J. Amossé (ICP), M. Argot (MEB), J. Cochet (Lames Minces);

de l'École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie: J. Gardenne (MEB), M.C. Cheynet (MET), R. Mauger (Chromatographie);

de l'Institut de Géosciences Rennes: C. Willaime (MET);

du Laboratoire de Géologie Structurale et Appliquée, Marseille: P. Gaviglio (Porosité au mercure);

du Laboratoire de Mécanique et Acoustique, CNRS, Marseille: F. Mazerolle (image au scanner);

du Laboratoire de Gemmologie, Nantes: B. Lasnier (Sonde Ramam);

et du LTHE, Grenoble: J.P. Laurent (analyse d'images).

Madame R. André-Jehan et MM. M. Raynal et P. Lebon (ANDRA) m'ont fait confiance pour ce travail, P. Lebon a grandement contribué au manuscrit définitif, je les en remercie sincèrement.

Je suis particulièrement reconnaissant à B. Guy (École des mines, St. Etienne) pour les discussions approfondies que nous avons eu sur l'espace des réactions, à Y. Guéguen (Géosciences Rennes) dont les remarques ont largement amélioré mon manuscrit, et à P. Vialon (LGIT, Grenoble) pour son soutien chaleureux.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à J.P. Gratier, qui m'a proposé ce sujet de recherche et tout au long de mes recherches a été un conseil précieux et amical. Je remercie également R. Hellmann pour son aide appréciée.

Je n'oublie pas mes anciens directeurs de Rennes, B. Auvay, B.M. Jahn et P. Choukroune, qui m'ont si gentiment accueilli lors de mon arrivée en France et G. Poupinet, qui m'a accepté au LGIT.

Un grand merci à tous ceux qui ont eu le courage et la patience de supporter ma logique chinoise et mon français approximatif. Je pense en particulier à mes amis: Jean-Alix (Barrat), Daniel (Amorese), Michel (Moisy), Joseph (Martinod), Jean-François (Gamond), Philippe (Volant), Bertrand (Guillier), Remy (Bossu), Fabrice (Cotton), Jocelyn (Guilbert), Yves (Garnier), Corinne (Lachet), Helle (Pedersen), Martine (Prot), Josette (Blanchet), Javier (Revilla), Nikola (Shapiro), Dorothée (Streiff), Joël (Taverna), Claire (Wajeman), Robert (Perrier), Claude (Frank), Serge (Mure), Herie-Géorges (Kaudres), Katrine (Wong), Henri (Cuvelier), Sylvine (Tourpin), Lorenzo (Spadini), Kony (Kementzerzidou), Elisabeth (Carrio), Purbo (Ratdomopurbo), Mohammed (Farsi), Malek (Hammoutene), Frédéric (Moinet)...

Cette dernière ligne, je voudrais la dédier à Min et à Louis avec mes espoirs, mes regrets et le silence de mon coeur.

## SOMMAIRE

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.  
 MAISON DES GEOSCIENCES  
 DOCUMENTATION  
 B.P. 53  
 F. 38041 GRENOBLE CEDEX  
 Tél. 04 76 83 54 27 - Fax 04 76 51 40 58  
 Mail: phalour@ujf-grenoble.fr

INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 1, RAPPELS THÉORIQUES .....	5
§1.1 Perméabilité .....	6
§1.2 Théorie de la percolation .....	10
§1.3 Déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte .....	15
§1.3.1 Dissolution-cristallisation sous contrainte avec fluide fixe .....	15
§1.3.2 Dissolution-cristallisation sous contrainte avec fluide mobile.....	20
CHAPITRE 2, MÉTHODOLOGIE	
APPROCHES EXPÉRIMENTALES.....	25
§2.1 Introduction .....	25
§2.2 Essais de circulation sous contrainte .....	26
§2.2.1 Présentation des essais .....	26
§2.2.2 Définition et mesure des propriétés physiques et mécaniques .....	26
a. Déformation .....	26
b. Débit de circulation.....	28
c. Porosité .....	29

d. Vitesse sonique .....	30
§2.2.3 Éprouvettes utilisées pour l'essai de circulation sous contrainte dans du sel (géométrie et composition).....	31
a. Géométrie.....	31
b. Composition .....	31
§2.2.4 Compositions chimiques des fluides .....	32
a. Définition des unités de concentration d'une solution .....	32
b. Prélèvement des échantillons et analyses chimiques .....	33
§2.2.5 Observation des microstructures.....	33
§2.2.6 Images au scanner .....	35
§2.3 Essai de poinçonnement .....	35
§2.3.1 Principe .....	35
§2.3.2 Préparation des échantillons pour le MET .....	36
<b>CHAPITRE 3, RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX .....</b>	<b>37</b>
§3.1 Essais de circulation sous contrainte .....	37
§3.1.1 Résumé des essais.....	37
(1) Contrainte .....	37
(2) Saturation initiale .....	39
(3) Nature soluté/solution.....	39
§3.1.2 Composition chimique .....	39
§3.1.2.1 Composition de l'éprouvette .....	39
§3.1.2.2 Composition des fluides introduits .....	40
§3.1.2.3 Concentration en sels dans les fluides de sortie.....	40
§3.1.2.4 Évolution de la composition des fluides de sortie .....	40
§3.1.3 Évolution des déformations sous contrainte.....	47
§3.1.4 Évolutions des vitesses soniques .....	48
§3.1.5 Évolution de la densité radiologique (mesure au scanner) .....	48
§3.1.6 Porosité à l'échelle des grains.....	69
§3.1.7 Observations au MEB	
Composition minérale et évolution des structures .....	75
§3.1.7.1 Microstructures .....	75
§3.1.7.2 Variations des microstructures et des compositions de minéraux en fonction de la situation des prélèvements dans l'éprouvette .....	79
§3.2 Essais de poinçonnement .....	84

§3.2.1 Rappel sur les essais de poinçonnement.....	84
§3.2.2 Observation des microstructures de déformation au MET.....	86
§3.2.3 Observation des microstructures de déformation à la Microsonde Raman .....	89
§3.3 Résumé des observations .....	89
§3.3.1 Essais de circulation .....	89
§3.3.2 Microstructures au fond du trou de poinçonnement.....	92

## **CHAPITRE 4, DISCUSSIONS.....93**

### **Partie I, ÉVOLUTION DE LA COMPOSITION DES SOLUTIONS**

<b>Réactions entre fluides et minéraux .....</b>	<b>94</b>
§4.1.1 Méthodes d'interprétation et de modélisation des résultats .....	94
§4.1.2 Espace des réactions.....	94
§4.1.2.1 Définition de l'espace des compositions .....	95
§4.1.2.2 Définition de l'espace des réactions .....	96
§4.1.2.3 Définition de l'avancement de la réaction .....	97
§4.1.2.4 Réactions dans le système NKMCCSH (Na-K-Mg-Ca-Cl-SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O) .....	98
§4.1.2.5 Évolutions des compositions minérales .....	103
§4.1.3 Équilibre entre solide et fluide.....	105
§4.1.3.1 Cas d'un sel simple en solution .....	105
§4.1.3.2 Équilibre entre plusieurs sels et une solution .....	105
§4.1.3.3 Équilibre entre fluide et solide sous contrainte .....	111
§4.1.4 Processus d'auto-organisation des dissolutions de halite et sylvine .....	114
§4.1.5 Processus limitant .....	118

### **Partie II, ÉVOLUTION DE STRUCTURE DES AGRÉGATS**

<b>Perméabilité, Compaction et Déformation .....</b>	<b>123</b>
§4.2.1 Introduction .....	123
§4.2.2 Modélisation microscopique de la dissolution-cristallisation sous contrainte....	123
§4.2.2.1 Effet de dislocation et/ou de limite de grain.....	125
§4.2.2.2 Modélisation du processus de dissolution-cristallisation.....	127
§4.2.3 Modélisation macroscopique de la compaction-déformation et de la circulation des fluides.....	128
§4.2.3.1 Forces motrices des transferts.....	129
a. Réaction sur surfaces libres	
effet de la saturation de la solution .....	129

b.Réactions sur les surfaces libres	
effet de la déformation (élastique ou plastique) .....	130
c.Réactions dans un film fluide piégé sous contrainte	
effet de la contrainte normale .....	130
§4.2.3.2 Processus limitants .....	131
§4.2.3.3 Dissolution en doigts de gants .....	134
§4.2.3.4 Compaction/colmatage .....	136
§4.2.3.5 Effet de percolation .....	136
§4.2.3.6 Déformation - Lois de fluage .....	141
<b>CONCLUSIONS</b> .....	<b>147</b>
<b>RÉFÉRENCES</b> .....	<b>155</b>

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

## INTRODUCTION

Le but de ce travail est d'étudier l'évolution de la perméabilité d'agrégats sous contrainte, lorsque les fluides circulant dans ces agrégats peuvent réagir avec le solide par des dissolutions et/ou des colmatages. Dans ces conditions en effet les valeurs de perméabilité ne sont probablement pas stables dans le temps, on peut avoir soit une amplification importante de la perméabilité soit une réduction complète de cette perméabilité.

L'exemple traité ici est celui de l'évolution de perméabilité d'un agrégat de halite sous contrainte. Ce matériau est intéressant pour deux raisons.

- Le stockage de déchets est envisagé dans des massifs de sel, avec fermeture des accès par des murs de briques de halite. La connaissance de l'évolution de perméabilité sous contrainte de ces murs (donc des briques de sels) est importante pour la modélisation de leur comportement à long terme.

- La grande solubilité de la halite dans l'eau a pour conséquence d'induire des cinétiques de réactions fluide/solide sous contrainte très élevées. Ceci permet le développement, et donc l'étude, de mécanismes de déformation qui se produisent normalement dans la nature sur des minéraux moins solubles (quartz, feldspaths, calcite) sur des durées de quelques dizaines ou centaines d'années. L'agrégat de halite est alors utilisé comme un matériau au comportement

analogue à celui des roches crustales saturées en fluides. Avec des compléments spécifiques à l'étude de chaque minéral, on peut ainsi espérer étudier et modéliser les mécanismes d'évolution à long terme de la perméabilité et de la déformation des massifs rocheux sous contrainte.

L'objectif de ce travail est d'une part de mieux comprendre les mécanismes de ces évolutions de structures des agrégats sous contrainte (perméabilité, compaction, déformation) et d'autre part d'acquérir des données pour la modélisation de ces processus.

Des approches théoriques basées sur une approche globale des processus [Nicolis et al., 1977; Ortoleva et al., 1987] prédisent par exemple soit des évolutions relativement instables de la perméabilité avec l'apparition de processus auto-organisés (dissolutions en doigts de gants) soit une compaction des agrégats. Mais ces modèles doivent être testés expérimentalement.

Deux types d'approches expérimentales ont été engagés ces dernières années pour étudier l'interaction entre circulation des fluides et réactions fluides/minéraux.

- Des études ont été faites sur des solides sous contrainte peu solubles dans le fluide de circulation, avec des durées d'essais relativement courtes [Blum et al., 1990; Brantley et al., 1986; Elias et al., 1992; Gratz et al., 1990; Hellmann et al., 1990; Lasaga et al., 1986; Marone et al., 1988; Meike 1990c; Murphy et al., 1989; Wintsch et al., 1985; Zhang et al., 1989]. Ces auteurs ont étudié l'effet des réactions chimiques les plus rapides (celles qui se produisent entre le fluide et les surfaces libres des minéraux). Mais nous verrons que ces réactions ne représentent qu'une partie de l'effet des contraintes (celui lié aux déformations quasi instantanées qui leur sont associées sur les faces libres des solides).

- D'autres études ont été faites sur des solides sous contrainte, très solubles dans le fluide, avec un fluide fixe, et sur des durées d'essais plus longues que les études précédentes (quelques mois) [Bosworth, 1981; Braitsch, 1971; Chen et al., 1991; Gratier & Guiguet, 1986; Kern et al., 1992; Peach, 1991; Ross et al., 1992; Spiers et al., 1990; van Keken et al., 1992; Urai et al., 1986; Weare, 1987]. Ces auteurs ont mis en évidence des réactions fluides/minéraux beaucoup plus lentes qui se produisent au niveau des films fluides piégés entre les solides sous contrainte, réactions qui sont plus caractéristiques de l'effet à long terme des contraintes. Mais ces essais ne prennent pas en compte évidemment l'effet de la circulation du fluide.

Dans ce travail nous avons donc cherché à intégrer les deux approches en étudiant des solides sous contrainte très solubles dans le fluide, avec circulation du fluide sur de longues durées d'essai (quelques mois).

Des essais de circulation d'une saumure à travers des échantillons de briques de sels sous contrainte permettent de suivre l'évolution de la composition des fluides en cours d'essai. L'évolution des matériaux est aussi caractérisée en cours d'essai (mesure de vitesse acoustique) et après essai (scanner, microscope optique et à balayage, mesure de porosité mercure).

Des essais de poinçonnement de la halite et du quartz permettent de connaître les relations entre contrainte et vitesse de dissolution et d'étudier les mécanismes des réactions.

Les résultats ont été discutés d'abord du point de vue de l'équilibre des réactions entre la solution qui percole et les différents minéraux des briques de sels (théorie de l'espace des réactions, modèles thermodynamiques à l'équilibre). Ensuite a été introduite la notion de cinétique des réactions (processus limitant) pour déboucher sur un modèle d'évolution de la circulation des fluides dans un ouvrage de brique de sels au contact d'un fluide plus ou moins saturé en sels.

Nous avons trouvé que l'effet des contraintes est différent à court terme et à long terme. A court terme, sur des matériaux poreux, les contraintes et des réactions chimiques de mise à l'équilibre induisent des processus instables comme le développement de dissolutions en doigts de gants, qui peuvent être décrits par certains des modèles d'Ortoleva et al (1987). En revanche, à long terme les contraintes (au moins avec les valeurs modérées utilisées ici) ont un effet stabilisateur. La perméabilité décroît par une compaction chimique (dissolution-cristallisation sous contrainte). La déformation à long terme tend vers un processus de fluage lent avec toujours ce mécanisme de dissolution-cristallisation sous contrainte.

## RAPPELS THÉORIQUES

L'étude de l'évolution de la perméabilité de géomatériaux sous contrainte peut être abordée de trois façons:

- par une approche hydromécanique, grâce à une démarche basée sur la mécanique des fluides, en s'intéressant plus particulièrement à l'influence de la contrainte, à l'effet de la microstructure, ou aux relations avec la porosité entre autres [Bernabe, 1987; Norton, 1988; Reuschlé et al. 1988; Zhang et al. 1990];

- par l'étude des réactions entre solide et fluide sous contrainte, c'est-à-dire par l'étude des évolutions de la composition des fluides [Lasaga; 1992] et des phénomènes de dissolution-cristallisation sous contrainte [Carter et al. 1990; Gratier, 1984,1993; Rutter, 1976, 1983; Spiers et al. 1990; Tada & Siever, 1986];

- par une approche plus physique et chimique grâce à la théorie du couplage chimico-mécanique [Dewers & Ortoleva, 1990; Chen & Ortoleva, 1990] et à la théorie de la percolation [Hestir & Long, 1990; Nottle et al. 1989; Peach, 1991; Scott, 1988] qui prennent en compte les rétroactions de processus entre diffusion, percolation, transport et réaction sous contrainte et définissent les conditions de formation des structures de dissolution en doigts de gants.

Avant de développer les approches expérimentales il est utile de rappeler brièvement les théories que nous utiliserons.

### §1.1 Perméabilité

D'un point de vue physique, la perméabilité est une propriété de transport. Le coefficient de perméabilité relie le flux de fluide au gradient de charge. Dans les conditions normales, le flux est proportionnel à ce gradient et l'approximation linéaire suffit [Bernabe, 1987; Carter et al., 1990; Guéguen et al., 1986, 1992; Hestir et al., 1990; Reuschlé et al. 1988; Zhang et al., 1990].

Supposons un fluide en mouvement et un cadre cylindrique fixe que traverse ce fluide (Fig. 1.1). Dans un intervalle de temps donné t, la masse qui entre dans le tube est égale à celle qui en sort, soit:

$$\rho S l = \rho' S l' \quad (1.1)$$

où S est la section du tube, S l est le volume qui entre, S l' est le volume qui sort,  $\rho$  et  $\rho'$  sont les masses volumiques à l'entrée et à la sortie respectivement. Si  $\omega$  et  $\omega'$  sont les vitesses du fluide respectivement à l'entrée et à la sortie du tube et t le temps,  $\omega = l / t$  et  $\omega' = l' / t$ , on a:

$$\rho \omega = \rho' \omega' \quad (1.2)$$

L'équation (1.2) est l'expression du principe de conservation de masse.



Fig. 1.1. Conservation de la masse dans l'écoulement d'un fluide

Considérons maintenant un cadre orienté de façon quelconque par rapport aux lignes de courant. Pour simplifier, ce cadre a la forme d'un parallélépipède de hauteur unité (Fig. 1.2):

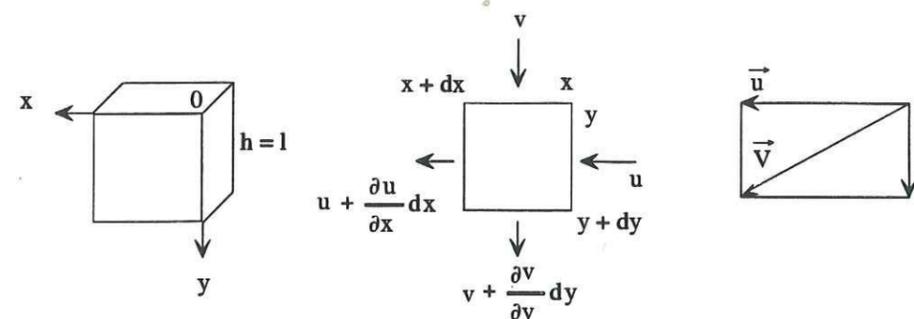


Fig. 1.2. Écoulement d'un fluide à travers un parallélépipède

u et v étant les composantes de la vitesse  $\vec{V}$  du fluide selon les axes x et y respectivement, le bilan des masses conduit, à:

$$\rho (udy + vdx) = \rho \left[ (udy + vdx) + \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) dx dy \right] \quad (1.3)$$

Dans le cas d'un fluide qui ne se comprime ni ne se dilate pas ( $\rho = \rho'$ ), on arrive à:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{V} = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (1.4)$$

C'est l'équation de conservation de masse pour un fluide incompressible.

Si il y a une variation de la masse volumique dans le temps, il faut écrire:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \rho \vec{V} = 0 \quad (1.5)$$

L'équation (1.5) est l'équation de conservation de la masse.

On peut démontrer, à partir du principe fondamental de la dynamique, pour un fluide parfait (incompressible non visqueux), que l'on a:

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} \vec{V} = - \frac{1}{\rho} \vec{\nabla} P + \vec{g} \quad (1.6)$$

où  $\vec{g} = g \vec{k}$  est le champ de pesanteur, avec  $\vec{k}$  le vecteur unitaire (l'équation d'Euler). Pour un fluide newtonien, la vitesse du fluide varie en fonction de la distance ( $y$ ) à une paroi fixe (Fig. 1.3), on a l'équation de Navier-Stokes:

$$\rho \left( \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \vec{V} \nabla \vec{V} \right) = - \nabla P + \rho \vec{g} + \mu \nabla^2 \vec{V} \quad (1.7)$$

où  $\mu$  est la viscosité dynamique.

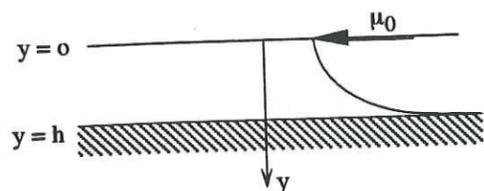


Fig. 1.3. Représentation schématique de la variation de vitesse d'un fluide newtonien près d'une paroi.

L'influence de la température et de la pression sur la perméabilité est difficile à estimer.

- La température intervient par son influence sur la viscosité.
- La pression intervient, via la compressibilité des substances en présence, par son action sur le volume des vides et sur le volume de la matrice solide, mais surtout en modifiant la longueur des cheminements du fluide dans la roche.

Pour créer un modèle de milieu perméable, il faut choisir un modèle de milieu poreux, et le doter de lois d'écoulement locales. On peut classer les modèles en deux groupes: les modèles de tubes et les modèles de fissures [Guéguen & Dienes, 1989].

Dans le premier cas, on peut décrire la perméabilité  $\kappa$  d'une distribution de la longueur moyenne de tubes ( $d$ ), de la distance moyenne entre les tubes ( $l$ ) et du rayon moyen des tubes ( $r$ ) (Fig. 1.4a), avec la relation:

$$\kappa = \frac{\pi}{8} \frac{r^4 d}{l^3} \quad (1.8)$$

Dans le second cas, on peut calculer la perméabilité d'une distribution de fissures d'ouverture  $2w$ , de diamètre  $2c$  et de distance moyenne  $l$  (Fig. 1.4b), avec la relation:

$$\kappa = \frac{2 \pi c^2 w^3}{3 l^3} \quad (1.9)$$

Le problème est que la circulation d'un fluide solvant du solide poreux va pouvoir se traduire par des modifications de la géométrie des chemins de circulation: dissolution (= élargissement des chemins) ou bien cristallisation (= diminution du diamètre des chemins de circulation).

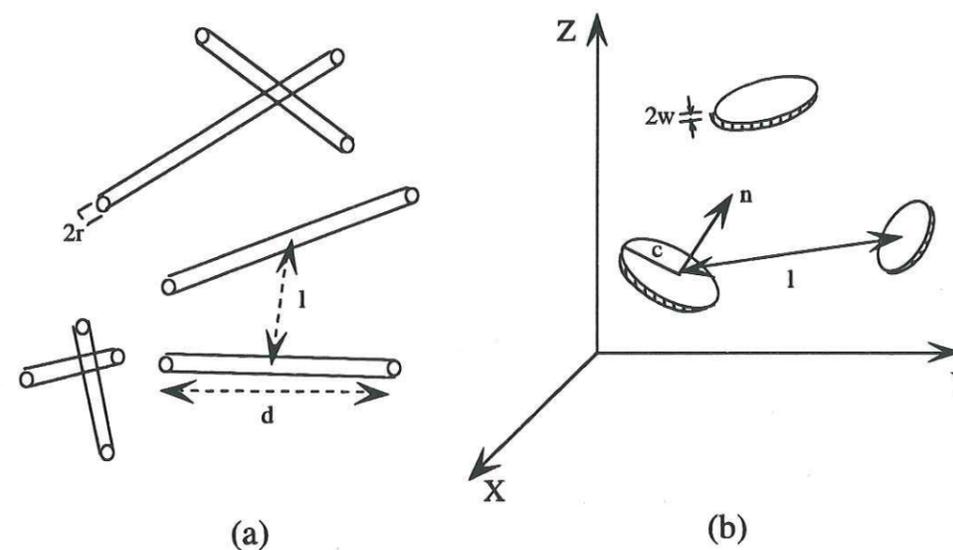


Fig. 1.4 Modèles de perméabilité: (a) modèle de tubes, (b) modèle de fissures (D'après Guéguen et al. 1992).

Si le solide n'est pas soumis à des contraintes, mais au seul effet de la pression des fluides, ces dissolutions et ces cristallisations peuvent présenter des évolutions le long des lignes de courant. Globalement, on observe ces évolutions le long des gradients de charge du fluide.

En revanche, si la circulation s'effectue dans un milieu poreux sous contrainte, il y aura un double effet de dissolution-cristallisation: celui le long du gradient de charge (lié à la

différence de pression de fluide) et aussi celui lié au déviateur de contrainte local. C'est pourquoi il faut étudier en détail les processus de dissolution/ cristallisation sous contrainte.

Dans la nature, les processus physico-chimiques peuvent être observés sur de grandes échelles de temps. On observe bien alors que les marqueurs de dissolutions (stylolites, schistosités) et de cristallisations (fractures colmatées) sont plus influencés par les contraintes mécaniques (directions des contraintes principales) que par le sens de circulation des fluides. Mais il est vrai qu'il reste à rechercher plus attentivement des marqueurs du sens de déplacement des fluides fossiles.

Aux échelles de temps du stockage de déchets la circulation lente des fluides et les déviateurs de contrainte naturels devraient nous conduire à des évolutions du type de celles observées dans la nature, mais il n'est pas exclu, à priori, que des processus rapides auto-amplifiés puissent aussi se développer, dans les premiers stades de la vie du stockage et sur une période de temps beaucoup plus courte.

## §1.2 Théorie de la percolation

Les modèles de la perméabilité supposent une parfaite interconnexion entre les pores, ce qui n'est pas toujours assuré. Il est donc nécessaire de faire appel à la théorie de la percolation qui permet de prendre en compte le degré d'interconnexion.

Le terme percolation a été introduit en 1956 par le mathématicien anglais Hammersley pour décrire le passage d'un fluide à travers un milieu poreux. Il est également employé en géochimie pour définir des processus comportant des échanges entre un fluide et le milieu traversé [Clerc et al., 1983; Fujii et al., 1986; Hestir & Long, 1990; Nolte et al., 1989; Peach, 1991; Pyrak-Nolte et al., 1988; Scotte, 1988; Toramaru & Fujii, 1986].

Ce concept est largement utilisé dans une grande variété de situations et évoque la notion de diffusion dans un milieu aléatoire partiellement interconnecté, comme c'est le cas dans un milieu poreux [Chelidze, 1993; Guéguen & Palciauskas, 1992; Gouyet, 1992]. Il permet une description statistique des systèmes constitués d'un grand nombre d'objets qui peuvent être reliés entre eux. Dans un tel système, la connexion à une grande distance est soit possible, soit impossible, selon le nombre d'objets et de liaisons: il existe un seuil de transition précis entre ces deux régimes.

Définitions: Percolation de site et percolation de liaison

Considérons un réseau de grandes dimensions qui est un ensemble de sommets (ou sites) et d'arêtes (ou liaisons). A partir de ce réseau, construisons un labyrinthe aléatoire en affectant aux liaisons et aux sites l'un des deux états possibles: 1 ou 0, ouvert ou fermé. Chaque site et liaison est affecté aléatoirement, de la probabilité d'être occupé  $p_s$  et  $p_l$  respectivement ( $p_s$  est la probabilité d'occupation du site et  $p_l$  est la probabilité d'occupation de la liaison).

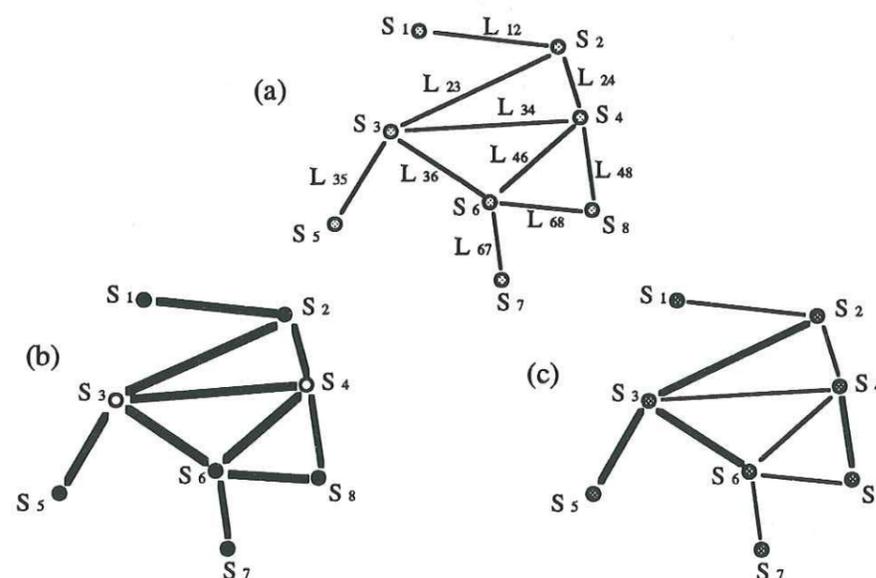


Fig. 1.5. a. Exemple de réseau (fini) comportant 8 sites et 9 liaisons. b. Percolation de sites. Toutes les liaisons sont actives (traits gras). Les sites sont actifs (●) avec la probabilité  $p_s$  et inactifs (○) avec la probabilité  $(1 - p_s)$ . On a un amas de 3 sites ( $S_6$ - $S_7$ - $S_8$ ), un de deux sites ( $S_1$ - $S_2$ ) et un site isolé ( $S_5$ ). c. Percolation de liaisons. Tous les sites sont actifs (●). Les liaisons actives (probabilité  $p_b$ ) sont en traits gras. On a un amas de 4 sites ( $S_2$ - $S_3$ - $S_5$ - $S_6$ ), un de deux sites ( $S_4$ - $S_8$ ) et deux sites isolés ( $S_1$  et  $S_7$ ), D'après Clerc et al. (1983).

Appelons  $L_{ij}$  l'arête qui relie les deux sites plus proches voisins  $S_i$  et  $S_j$ . Une connexion existe entre les sites actifs  $S_i$  et  $S_n$  s'il existe une suite  $S_i, S_j, \dots, S_m, S_n$  de sites actifs reliés par des arêtes  $L_{ij}, L_{j, \dots}, L_{m, L_{mn}}$  connexions. Étant donnés deux sites actifs  $S_i$  et  $S_j$  quelconques, on dit que ces deux sites appartiennent au même amas, s'il existe au moins un chemin de connexions entre ces deux sites (Fig. 1, 5). On définit la taille d'un amas par le nombre de sites qu'il contient.

Lorsque  $p_s$  et  $p_l$  augmentent, les nombres de sites ou de liaisons occupés augmentent. Il en résulte que les dimensions des amas augmentent. Pour une certaine valeur critique  $p = p_c$ , il apparaît un amas infini c'est-à-dire en réalité un amas qui est continu d'un côté à l'autre du grand réseau. Le seuil de percolation dépend du type de réseau (carré, triangulaire) et du type de percolation (site ou liaison). Les valeurs ci-dessous (Tab. 1.1) montrent que  $p_c$  varie beaucoup selon les cas [Stauffer, 1985]. On remarque que pour un type de réseau donné, le seuil de percolation de liaisons est plus faible que le seuil de percolation de sites: supprimer un site dans un tel réseau revient à couper tous les liaisons qui y aboutissent et compromet davantage la connectivité que la suppression d'une seule liaison. De plus, la valeur de  $p_c$  diminue lorsque la connectivité du réseau augmente, ou, pour des réseaux de même connectivité, lorsque la dimension de l'espace passe de 2 à 3. Pour une valeur donnée de  $p$ , on augmente dans l'un et l'autre cas la possibilité de réaliser des chemins entre deux points quelconques. La plupart des valeurs du seuil ne sont connues que de manière approchée.

Tab. 1.1 Probabilité critique au seuil de percolation [D'après Stauffer, 1985]

	Réseau	liaison	site
2D	Carré	0,5	0,59
	Triangulaire	0,35	0,5
3D	Cubique simple	0,25	0,31
	Cubique centré	0,18	0,24
	Cubique faces centrées	0,12	0,19
	Hexagonal	0,12	0,2

Il est intéressant de connaître un certain nombre de grandeurs telles que la dimension moyenne des amas  $S$ , la fraction des sites qui appartiennent à l'amas infini  $P$  et la longueur de connexion, rayon moyen des amas finis  $\xi$ . Pour la percolation de site, on note  $n_s$  le nombre d'amas de taille  $s$ , normalisée par site. La quantité  $s \cdot n_s$  est donc la probabilité pour un site d'être actif et d'appartenir à un amas de taille  $s$ .

Les divers moments de la suite  $n_s$ :  $\sum n_s$ ,  $\sum s n_s$ ,  $\sum s^2 n_s$  permettent de caractériser plusieurs grandeurs importantes en percolation:

\*  $G(p) = \sum n_s$  : nombre total d'amas (normalisé par site);

\*  $\sum s n_s = \frac{\text{nombre de sites actifs en amas finis}}{\text{nombre total de sites}}$  est reliée à  $P(p)$  par la percolation [ $P(p)$  est

la probabilité pour un site d'appartenir à l'amas infini:  
 $P(p) = \frac{\text{nombre de sites dans l'amas infini}}{\text{nombre de sites actifs}}$

$$\sum s n_s = p - P(p)$$

Pour  $p < p_c$ , on a  $\sum s n_s = p$  puisque dans ce cas  $P(p) = 0$ .

\* La "taille moyenne des amas finis" s'exprime par:

$$S(p) = \sum s^2 n_s / \sum s n_s = \sum s^2 n_s / p(1-P(p)) \quad \text{si } p > p_c \quad (1.10)$$

ou

$$S(p) = \sum s^2 n_s / p \quad \text{si } p < p_c \quad (1.10')$$

Dans la moyenne  $S(p)$ , chaque amas de taille ( $s$ ) est pris en compte ( $s$ ) fois. On a une pondération en masse. La moyenne  $\sum s n_s / \sum n_s$  correspond à une pondération en nombre, tous les amas ayant le même poids statistique quelle que soit leur taille. On peut également utiliser des moments plus élevés comme par exemple la moyenne  $z$  définie par  $\sum s s^2 n_s / \sum s^2 n_s$ . On augmente ainsi le poids statistique des gros amas.

Pour un amas de taille ( $s$ ), on a un certain rayon moyen  $R_s$  qui est défini par le rayon de giration (le rayon sur lequel il faut distribuer toute la masse de l'amas pour conserver le même moment d'inertie). On a:

$$R_s^2 = \frac{1}{s} \sum_{i=1}^s |\vec{r}_i - \vec{r}_0|^2 \quad (1.11)$$

avec  $\vec{r}_i$  : le rayon du site  $i$  courant de l'amas,

$$\vec{r}_0 = \frac{1}{s} \sum_{i=1}^s \vec{r}_i \quad \text{:le rayon barycentrique.}$$

La longueur de corrélation  $\xi(p)$  est le rayon de giration moyen de tous les amas finis, elle est définie par la relation suivante [Stauffer, 1985]:

$$\xi^2(p) = \langle R_s^2 \rangle = \frac{2 \sum_{i=1}^s R_s^2 s^2 n_s}{\sum_{i=1}^s s^2 n_s} \quad (1.12)$$

au voisinage de  $p_c$ ,  $\xi(p)$  diverge en une loi de puissance.

On peut considérer un milieu poreux comme un milieu aléatoirement multiconnecté dont les canaux sont obstrués au hasard. La perméabilité ( $\kappa$ ) décroît de façon continue quand la porosité ( $\phi$ ) diminue jusqu'à s'annuler pour une porosité critique  $\phi_{cr}$ . La variation de perméabilité au voisinage du seuil suit la relation générale:

$$\begin{aligned} \kappa &= \kappa_0 (\phi - \phi_{cr})^\mu, & \text{si } \phi > \phi_{cr} \\ \kappa &= 0 & \text{si } \phi < \phi_{cr} \end{aligned} \quad (1.13)$$

où le seuil  $\phi_{cr}$  et le facteur  $\kappa_0$  dépendent des détails microscopiques et où  $\mu$  est l'exposant critique. En dessous du seuil de percolation, la perméabilité est égale à zéro. Au voisinage de  $p_c$ , la perméabilité croît rapidement pour atteindre une valeur maximum (Fig. 1.6). Nous montrerons qu'une telle évolution peut être observée dans nos résultats sur la circulation des fluides sous contrainte, lorsque le fluide est solvant du solide.

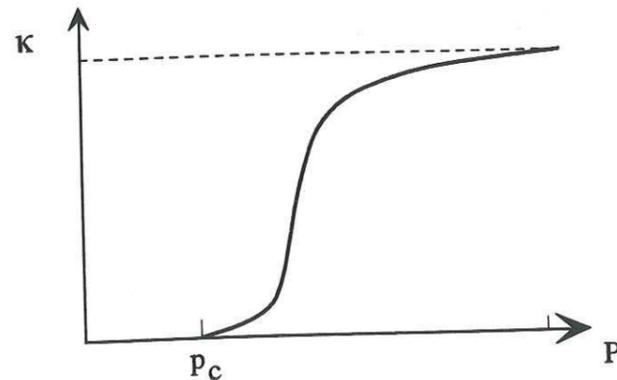


Fig. 1.6 Variation de la perméabilité  $\kappa$  en fonction de la probabilité d'interconnexion  $P$ ,  $p_c$  est le seuil de percolation (D'après Guéguen et al. 1992).

### §1.3 Déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte

Le changement de forme d'une éprouvette peut être décomposé en général en une déformation accommodée par le déplacement des grains les uns par rapport aux autres sans déformation de ceux-ci (déformation intergranulaire ou glissement aux joints), en une déformation des grains eux-mêmes (déformation intragranulaire) et enfin par dissolution-cristallisation sous contrainte des grains [Bard, 1989; Cooper et al., 1986; Dahlen, 1992; Green II, 1984; Grolier et al., 1991; Karato, 1983; Paterson, 1973, 1987; Poirier, 1985; Thompson et al., 1985].

La dissolution-cristallisation sous contrainte est souvent observée lors de déformations tectoniques, sur des structures sédimentaires et métamorphiques [De Boer, 1977; Dreybrodt, 1988; Engelder, 1982; Etheridge et al., 1984; Ferry & Dipple, 1991; McClay, 1977; Robin, 1978, 1979; Rubie, 1991; Rutter, 1983; Spiers et al., 1990; Tada, 1989; Tada et Siever, 1987; White & White, 198]. Pour illustrer ce phénomène [Gratier, 1984], on peut citer les galets impressionnés, les stylolites dans les calcaires ou les grès, les schistosités (plan de dissolution) et les zones de colmatage (ombres de pression, fentes à cristaux) dans toutes les roches. Au sein d'une roche hétérogène, saturée par un fluide solvant de certains de ses constituants, un grain soumis à des contraintes non hydrostatiques (déviateur de contrainte), peut subir une dissolution sélective sur les sites de sa surface soumis à la contrainte maximale (en compression). Il peut présenter alors des cristallisations sur les sites soumis à la contrainte minimale (en compression ou en extension). Dans ce processus, il y a une migration d'espèces dans une phase fluide interstitielle, soit sous l'effet d'un gradient de concentration dans un fluide immobile (diffusion), soit dans un fluide mobile sous l'action d'un gradient de charge.

#### §1.3.1 Dissolution-cristallisation sous contrainte avec fluide fixe

On peut considérer un échantillon en équilibre dans une solution saturée et supposer que les sites A, B' et B (Fig. 1.7) sont soumis à des contraintes (ou déformations) différentielles:

- pour le site A (entre les deux grains), l'effet majeur de la contrainte est lié à l'effet de la contrainte normale à l'interface solide/fluide ( $\sigma_A = \sigma_n$ ), avec ici  $\sigma_n$  qui est égal à  $\sigma_1$ ;
- le site B est situé sur une surface au contact d'un fluide libre, et n'est pas affecté par l'effet mécanique de la contrainte. Il est seulement dépendant de la pression du fluide libre autour de ce grain ( $\sigma_B$  étant la pression du fluide libre =  $P_f$ );

- le site B' est aussi situé sur une surface au contact d'un fluide libre mais il est soumis à des déformations induites par la proximité du contact entre les deux solides sous contrainte (site A). Dans ce cas, il n'y a pas de différence de contrainte normale entre B et B' (cette contrainte est la pression du fluide  $P_f$ ), mais par contre la proximité du contact grain/grain se traduit par des augmentations d'énergie libre qui peuvent être réversibles (comme le changement d'énergie élastique, ou de volume molaire, induit par la proximité du contact entre les grains) ou irréversibles (comme le développement de dislocations, ou de sous-grains qui vont accroître ce que l'on peut nommer l'énergie de déformation plastique du solide).

On appellera "effet de déformation" cette d'augmentation d'énergie libre (entre sites B' et B) pour le distinguer de l'effet dit "de contrainte" (différence de contraintes normales entre sites A et B).

Pour chacun de ces trois cas on peut donner l'énergie libre de réaction ( $\Delta G_{rxn}$ ). Considérons le cas simple du site B où la face est soumise à une pression fluide référence (ici égale à 1 bar).

$$\Delta G_{rxn} = \Delta G_{rxn}^0 + RT \ln \Pi a_i^v \quad (1.14)$$

où  $\Delta G_{rxn}^0$  est l'énergie libre de réaction aux conditions standards (25°C et 1 bar) et  $\Pi a_i^v$  est le produit des activités des espèces de la réaction.  $\Delta G_{rxn}$  est nulle à l'équilibre entre solide et fluide (par définition).

Dans le cas du site B' on a la relation suivante:

$$\Delta G_{rxn} = (\Delta G_{rxn}^0 - \Delta E) + RT \ln \Pi a_i^v \quad (1.15)$$

où  $\Delta E$  représente l'énergie de déformation liée à l'effet de la mise sous contrainte des deux grains. Elle comprend les contributions de l'énergie plastique (dislocations) et de l'énergie élastique [Wintsch et Dunning, 1985]. Elle contribue à diminuer l'énergie libre de réaction  $\Delta G_{rxn}$ .

Dans le cas du site A on a la relation suivante:

$$\Delta G_{rxn} = \{\Delta G_{rxn}^0 - (\sigma_n - 1)V_\alpha\} + RT \ln \Pi a_i^v \quad (1.16)$$

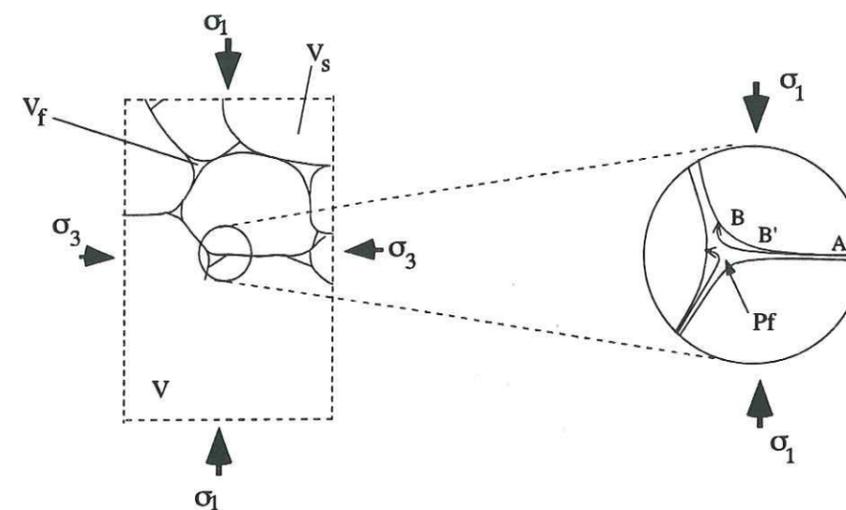


Fig. 1.7 Illustration de la dissolution sous contrainte. La contrainte  $\sigma_1$  (en compression) appliquée au site A est supérieure à la contrainte ( $P_f$  = pression de fluide) appliquée au site B.

où  $\sigma_n$  est la contrainte normale entre les deux grains sous contrainte,  $V_\alpha$  est le volume molaire du solide sous contrainte.

L'existence de contraintes différentielles induit des gradients de potentiel  $\tilde{\mu}$  qui induisent un mouvement de matière par diffusion. Ces mécanismes sont principalement de quatre types [Paterson, 1973].

a. La diffusion intragranulaire : les ions se déplacent dans le réseau des minéraux (fluage de Nabarro-Herring).

b. La diffusion intergranulaire : les particules circulent dans les joints de grain par diffusion (fluage de Cobble).

c. La diffusion de surface : les ions se déplacent à la surface du minéral.

d. La diffusion de solution : les particules se déplacent dans une solution libre ou piégée.

Les trois premiers mécanismes, bien connus des métallurgistes et des céramistes impliquent une température relativement importante pour être efficace (60% de la température de fusion pour le fluage de Nabarro-Herring) ce qui se rencontre rarement dans les conditions

"normales" de la croûte supérieure. En plus dans ces conditions élevées de température l'effet d'un déviateur de contrainte se traduit plutôt par le développement d'un autre mécanisme de déformation, la déformation plastique par glissement ou montée de dislocations [Poirier, 1985].

Deux modèles de dissolution-cristallisation s'appliquent suivant le processus de transport de matière et la nature des sources et puits de matière: "water-film diffusion" (WFD, *Dissolution Fluide Piégé*) [Weyl, 1959, Rutter, 1986] et "free-face pressure dissolution" (FFPS, *Dissolution Fluide Libre*) [Weyl, 1959; Tada & Siever 1986].

- Lorsque le transfert s'effectue entre le site A et le site B la force motrice, qui impose la différence de potentiel chimique, est la différence de contrainte normale ( $\Delta\sigma_n$ ) entre A et B (Fig. 1.8), et le chemin de transfert privilégié est le film de fluide piégé entre les grains (avec un coefficient de diffusion  $D_m$ ). C'est le "water-film diffusion".

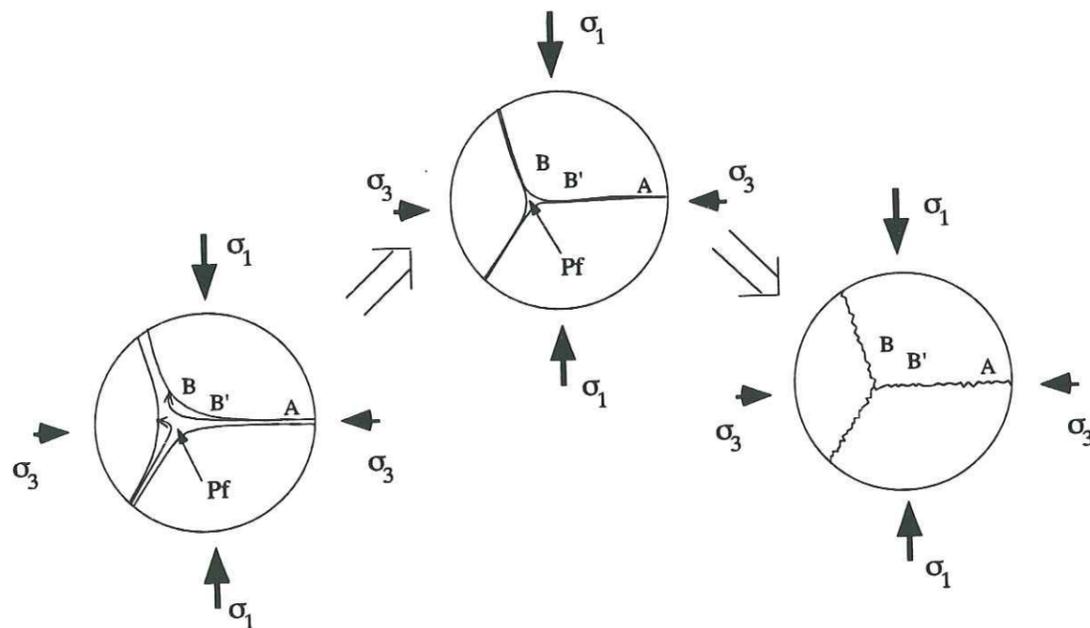


Fig. 1.8 Modèle du "Dissolution Fluide Piégé (WFD)": les constituants sont diffusés ou transportés par le fluide du site A au site B. L'effet de contrainte normale est la force motrice de dissolution. Au fur et à mesure, les grains s'engrènent, et le système se colmate.

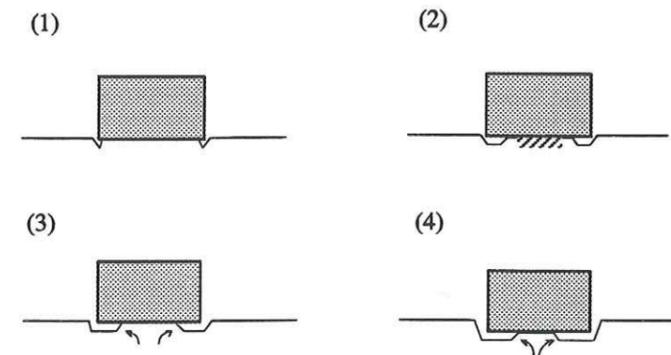


Fig. 1.9 Modèle "Dissolution Fluide Libre (FFPS)": (1) dissolution autour du grain, (2) déformation plastique sous le grain, (3) redissolution, (4) déplacement en saccade du grain, D'après Tada et Siever (1986).

- Le transfert peut aussi s'effectuer entre le site B' et le site B. Dans ce cas, la force motrice est une différence d'énergie élastique ou plastique ( $\Delta E$ ) et le chemin de transfert entre B' et B est ici le fluide libre, avec un coefficient de diffusion  $D_l$ . Ce type de mécanisme (Fig. 1.9) est appelé "free-face pressure dissolution".

Deux points doivent être soulignés à propos de la compétition possible entre ces deux mécanismes.

- La force motrice induite par la différence de contrainte normale (*Dissolution Fluide Piégé (WFD)*) est de plusieurs ordres de grandeur supérieur à celle induite par les différences d'énergie (*Dissolution Fluide Libre (FFPS)*), mais la vitesse de diffusion dans des fluides piégés est de plusieurs ordres de grandeurs inférieure à celle de la diffusion dans un fluide libre. Les possibilités de développement de l'un ou l'autre des mécanismes dépendent donc à la fois de l'effet des contraintes et de celui des chemins de transfert.

- L'ensemble des phénomènes de dissolution-cristallisation est en fait une suite de processus en série: dissolution - transfert - cristallisation. Dans de tels systèmes, le processus le plus lent imposera la cinétique globale pour l'ensemble des phénomènes. Compte tenu des remarques ci-dessus on peut donc prévoir que le transfert par diffusion sera le processus limitant dans le mécanisme type *Dissolution Fluide Piégé (WFD)*, alors que les cinétiques des réactions aux interfaces solide/fluide (vitesse de dissolution ou de cristallisation) seront les

facteurs limitants dans le mécanisme type *Dissolution Fluide Libre (FFPS)*. Ceci a été vérifié expérimentalement [Gratier & Jenatton, 1984; Gratier & Guiguet, 1986]. Cependant ces vérifications ont été faites sur des cas extrêmes favorisant délibérément l'un ou l'autre des mécanismes. Mais elles restent à faire dans le cas général où les deux mécanismes pourraient intervenir en parallèles.

**§1.3.2 Dissolution-cristallisation sous contrainte avec fluide mobile**

Considérons un fluide qui circule dans une roche poreuse. Supposons que des réactions chimiques soient possibles entre fluide et solide. Il est alors possible de définir, à un moment donné, un front de réaction (Fig. 1.10 b). Dans ce type de processus, il s'avère qu'il peut apparaître des rétroactions entre la dissolution, la cristallisation, et la percolation, provoquant la formation de zones de dissolution en doigts de gants [Chen et al. 1990; Dewers et al. 1990 c; Ortoleva et al. 1987].

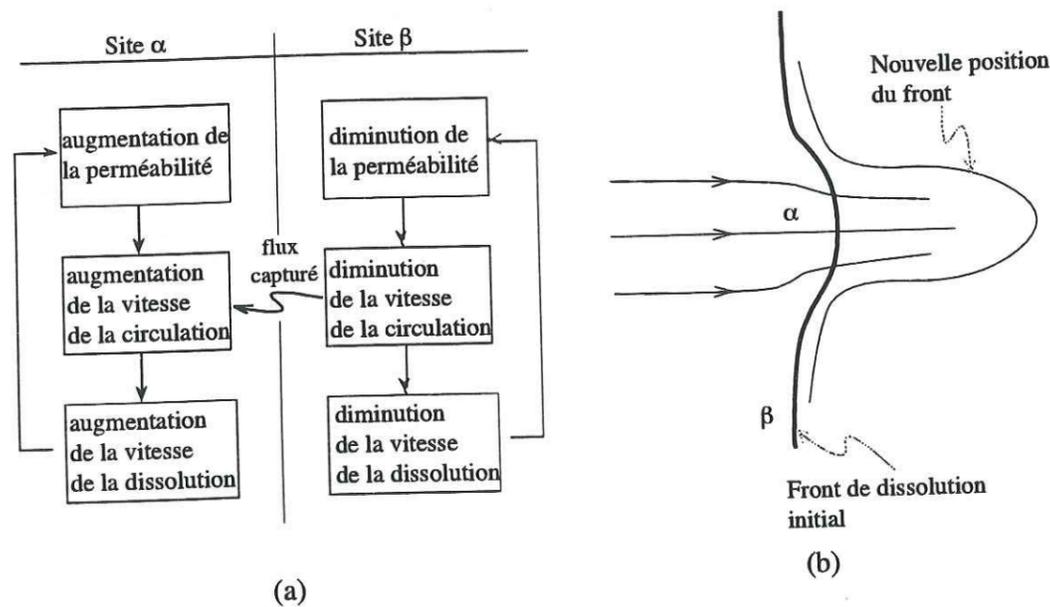


Fig. 1.10 Modèle d'auto-organisation: a) illustration d'une boucle de rétroaction; b) dissolution en doigts de gants [d'après Ortoleva et al. 1987].

On citera simplement un exemple de l'influence de la porosité sur la formation de dissolution en doigts de gants. Selon les équations (1.8) et (1.9), la perméabilité est fonction de la géométrie des pores, et l'écart de porosité permet d'amplifier la différence de perméabilité.

Supposons que la perméabilité du site A soit supérieure à la perméabilité du site B (Fig. 1.10b). L'existence de perméabilités différentielles fait que la vitesse de la circulation au site  $\alpha$  est plus rapide que celle au site  $\beta$ . On peut alors voir se développer une boucle de rétroaction entre sites A et B (Fig. 1.10 a), et avec le temps, un accroissement possible de l'écart des perméabilités différentielles [Nicolis et al. 1977]. Selon Ortoleva et al. (1987), cinq équations décrivent les comportements chimico-mécaniques de la rétroaction, (a) l'équation de conservation de la matière, (b) l'équation de conservation de la quantité de mouvement, (c) l'équation de vitesse de la dissolution, (d) la relation entre la porosité et la structure du matériel, et (e) la loi de Darcy. Ces cinq équations peuvent être écrites respectivement:

$$(a) \quad \frac{\partial(\phi X)}{\partial t} = - \vec{\nabla} \cdot \vec{J} + n_A \rho_A \frac{\partial L_A^3}{\partial t} \quad (1.17)$$

$$(b) \quad \frac{\partial(\phi \rho_\omega)}{\partial t} = - \vec{\nabla} \cdot (\phi \rho_\omega \vec{v}) \quad (1.18)$$

$$(c) \quad \frac{\partial L_A^3}{\partial t} = - k L_A^2 X \quad (1.19)$$

$$(d) \quad \phi + n_A L_A^3 + n_B L_B^3 = 1 \quad (1.20)$$

$$(e) \quad \vec{v} = - \kappa(\phi) \vec{\nabla} p \quad (1.21)$$

où  $X$  et  $\vec{J}$  sont la concentration et le flux,  $\phi$  est la porosité dans un petit volume  $\Delta V$ .  $L_A^3$  et  $L_B^3$  sont les volumes de A et B grains,  $L_A^2$  est la surface,  $k$  est le coefficient de réaction,  $n_A$  et  $n_B$  les nombres des grains par unité de volume de A et B.  $\rho_A$  et  $\rho_\omega$  sont les densités de minéral A et de fluide,  $\vec{v}$  la vitesse de Darcy du fluide,  $\kappa(\phi)$  est la perméabilité (dans un petit volume  $\Delta V$ ) divisée par la viscosité du fluide, et  $\vec{\nabla} p$  le gradient de la pression du fluide.

D'après cette théorie du couplage chimico-mécanique [Ortoleva et al. 1987], on peut voir qu'il y a deux cycles dont les déroulements respectifs sont (Fig. 1.10):

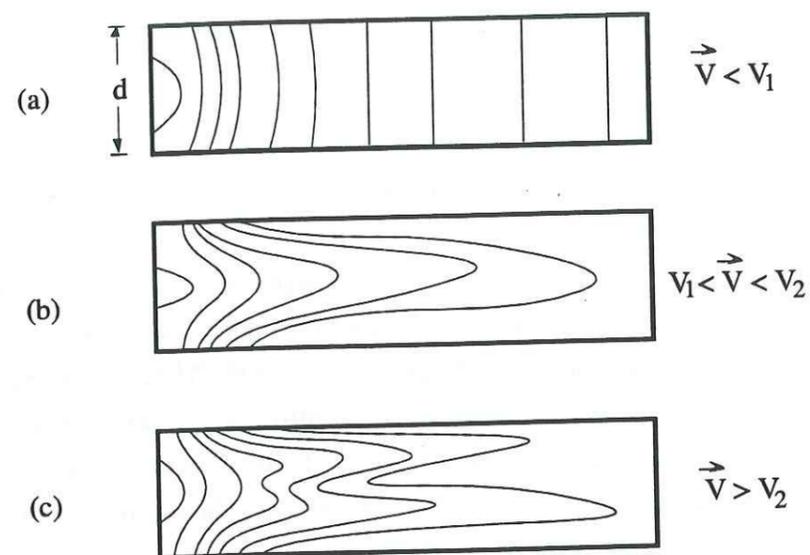


Fig. 1.11. Illustration des formes du front de dissolution. (a) front plan, (b) front en doigt simple, et (c) front en doigt double [D'après Chen et al. 1990].

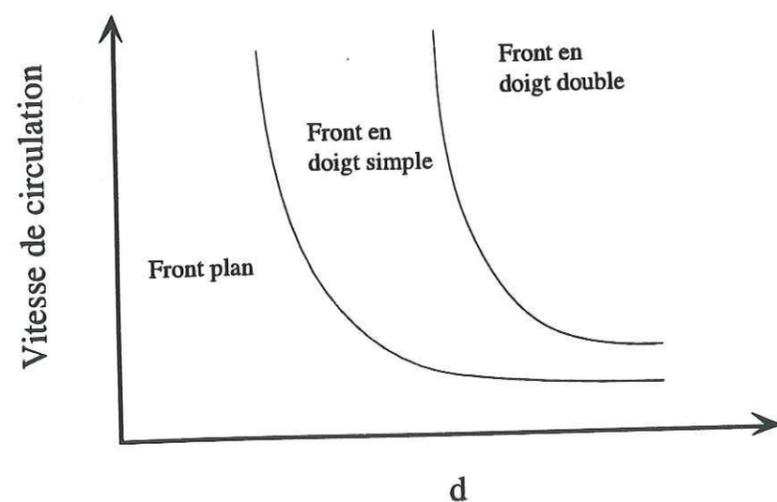


Fig. 1.12. Relation entre la vitesse de la circulation et la formation de la dissolution en doigts de gants,  $d$  est largeur du chemin de circulation, voir figure 1.11 [D'après Chen et al. 1990].

- pour le site ( $\alpha$ ) à grande porosité: augmentation de la perméabilité  $\rightarrow$  augmentation de la vitesse de la circulation  $\rightarrow$  augmentation de la vitesse de la dissolution;

- pour le site ( $\beta$ ) à petite porosité: diminution de la perméabilité  $\rightarrow$  diminution de la vitesse de la circulation  $\rightarrow$  diminution de la vitesse de la dissolution.

A l'évidence, entre les deux cycles, les différences de porosité, de perméabilité et de vitesse s'amplifient sous l'influence de la rétroaction.

Chen et al. (1990) discutent en détail mais de manière théorique les formes et les conditions de la formation de la dissolution en doigts de gants. Ils distinguent trois types de front de dissolution: le front plan, le front en doigt simple, et le front en doigt double (Fig. 1.12). Pour expliquer leurs formations, ils font intervenir des facteurs externes et des facteurs internes.

Dans les facteurs externes se trouvent la température, la pression, et la vitesse de la circulation. On voit par exemple sur les figures 1.11 et 1.12, la situation théorique des trois types de fronts pour une largeur de chemin de circulation donnée:

- lorsque la vitesse de la circulation est inférieure à la valeur  $v_1$ , le front de dissolution est plan;

- lorsque la vitesse est supérieure à la valeur  $v_1$  et inférieure à  $v_2$ , le front se développe en doigt simple;

- lorsque la vitesse est plus grande que la valeur  $v_2$ , un front en doigt double se forme.

Dans les facteurs internes, on peut trouver la porosité, la perméabilité, la taille des grains, la composition du matériel etc. qui ont une influence sur les vitesses de dissolution, de cristallisation et de diffusion.

Nous verrons dans la discussion des résultats d'autres systèmes dans lesquels des processus peuvent s'auto-amplifier par exemple:

- avec le modèle type *Dissolution Fluide Libre (FFPS)*, la dissolution se développe autour des points de contact entre les grains: la surface de contact diminue, la contrainte locale augmente et la vitesse de dissolution accélère. Le système s'auto-amplifie.

- avec le modèle *Dissolution Fluide Piégé (WFD)*, le processus inverse s'observe: les grains s'engrènent, la surface de contact augmente, la contrainte locale diminue et la dissolution doit diminuer au cours du temps. Si certaines étapes du processus sont annihilées par des effets externes, il est possible de voir se développer aussi des processus d'auto-amplification. Par exemple, l'inhibition des précipitations peut bloquer les dissolutions.

## CHAPITRE 2

### MÉTHODOLOGIE

### APPROCHES EXPÉRIMENTALES

#### §2.1 Introduction

Des approches expérimentales à différentes échelles sont nécessaires pour étudier l'évolution de la perméabilité des géomatériaux sous contrainte et la cinétique de cette évolution.

- Les essais de circulation d'un fluide (saumure, eau et éthanol) à travers des échantillons des briques de sels sous contrainte permettent de suivre l'évolution des propriétés physiques (relation entre la vitesse de déformation et la valeur de la contrainte, mesure de vitesse sonique et débit de circulation en fonction du temps), et l'évolution de la composition des fluides, des minéraux et de la microstructure des matériaux (par examen au scanner, microscope optique, microscope électronique à balayage, par la mesure de la porosité).

- Les essais de poinçonnement de la halite et du quartz permettent de connaître les relations entre contrainte et vitesse de dissolution et d'étudier les mécanismes des réactions.

## §2.2. Essais de circulation sous contrainte

### §2.2.1 Présentation des essais

On rappellera brièvement le fonctionnement de l'appareillage expérimental pour l'essai de circulation sous contrainte. Il comprend les éléments suivants (Fig. 2.1).

- Une cellule triaxiale permet d'appliquer une contrainte axiale ( $\sigma_1$ ) allant jusqu'à 40 MPa et une contrainte de confinement ( $\sigma_3$ ) atteignant 15 MPa. Les éprouvettes sont de grande taille (hauteur = 200 mm, diamètre = 100 mm).

- Un réservoir de fluide contient une solution saturée en NaCl à température ambiante (température de l'essai =  $25^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ ). Quelques essais ont été faits avec des compositions différentes: saumure avec le matériau des éprouvettes, eau pure, éthanol. Situé au-dessus de la cellule, ce réservoir permet de faire circuler la solution avec un gradient de charge constant (2 m) entre l'entrée en bas de l'éprouvette et la sortie en haut de cette éprouvette.

- Un système de capteurs générateur / récepteur permet l'enregistrement, en cours d'essai, des vitesses soniques à travers l'éprouvette.

- Les fluides sont prélevés à leur sortie pour être ensuite analysés par ICP.

### §2.2.2 Définition et mesure des propriétés physiques et mécaniques

#### a. Déformation

Lorsqu'un corps est soumis à un système de contraintes extérieures, il répond à cette sollicitation en se déplaçant ou en se déformant. Considérons un point quelconque du corps, représenté par son vecteur position A (composantes  $x_1, x_2, x_3$ ) devenant après déformation le point représenté par le vecteur A' (composantes  $x'_1, x'_2, x'_3$ ). Le déplacement de la transformation est caractérisé par le vecteur:

$$u = A' - A \quad (2.1)$$

Les distances entre deux points infiniment voisins sont

$$dl = (dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2)^{1/2} \quad (2.2)$$

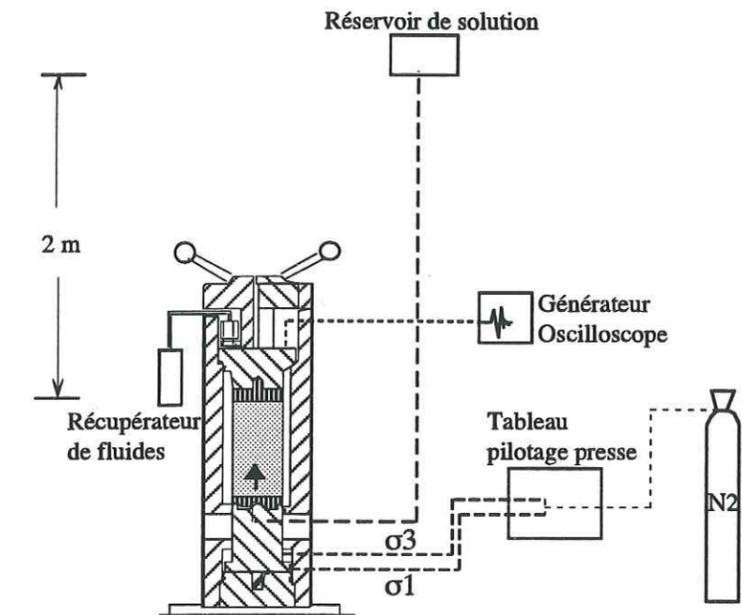


Fig. 2.1 Schéma de l'appareillage permettant la percolation d'un fluide sous charge à travers une éprouvette sous contrainte.

et

$$dl' = (dx_1'^2 + dx_2'^2 + dx_3'^2)^{1/2} \quad (2.3)$$

respectivement avant et après déformation.

On peut définir un tenseur des déformations [Poirier, 1985]:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (2.4)$$

Seul le déplacement du piston est mesurable pour indiquer la déformation de l'éprouvette. En conséquence, nous nous intéressons à la variation de longueur dans une direction. Dans ce cas,  $dl^2 = dx_1^2$ ,  $dl'^2 = dx_1'^2$  et  $dx_k^2 = 0$  si  $k \neq 1$ .

Nous obtenons:

$$dx_1'^2 = dx_1^2 (1 + 2 \epsilon_{11}) \quad (2.5)$$

Si  $\delta(x_1)$  est la différence relative de normes entre  $dx_1$  et  $dx_1'$ , nous avons:

$$\delta(x_1) = \epsilon_{11} \quad (2.6)$$

Nous voyons que, dans l'hypothèse des petits déplacements, les éléments diagonaux  $\epsilon_{ii}$  sont égaux à la dilatation linéaire dans la direction  $i$  correspondante.

Nous pouvons donc calculer la déformation totale à partir de l'élongation. A un moment donné, soit  $l$  la longueur de l'éprouvette de longueur initiale  $l_0$ . Pour un incrément d'élongation  $dl$  la déformation de  $d\epsilon = dl/l$ , nous avons la déformation totale:

$$\epsilon_t = \int_{l_0}^l dl/l = \ln l/l_0 \quad (2.7)$$

#### b. Débit de circulation

Le débit mesure la vitesse avec laquelle un fluide traverse l'éprouvette. C'est le paramètre physique le plus important de l'essai de circulation sous contrainte.

Soit  $\eta$  la viscosité du fluide, et  $dh/dx$  le gradient de charge. La vitesse d'infiltration du fluide ( $q$ ) est:

$$q = - \frac{k}{\eta} \frac{dh}{dx} \quad (\text{loi de Darcy}) \quad (2.8)$$

où  $k$  est le coefficient de perméabilité qui représente une section efficace d'écoulement.

Pour mesurer le débit, on a déterminé la masse du fluide ( $w_t$ ) récupérée dans des flacons (voir Tab. 3.3 pour les durées de prélèvement). Pour un incrément de masse de fluide  $dw$  et une vitesse de circulation  $dv_c = dw/\Delta t$ , nous avons obtenue la circulation totale exprimée en masse de fluide récupéré. Cette équation inclut les variations de perméabilité mais aussi des concentrations, toutes deux liées à la dissolution ou à la cristallisation.

$$C_t = \int_{t_0}^t w(t) dt \quad (2.9)$$

#### c. Porosité

La porosité est un paramètre qui présente le rapport du volume des pores au volume total et nous indique le volume poreux disponible dans l'échantillon considéré. Selon la définition, nous avons:

$$\phi = \frac{V - V_s}{V} = \frac{V_p}{V} \quad (2.10)$$

ou

$$\frac{V_p}{V_s} = \frac{\phi}{1 - \phi} \quad (2.11)$$

où  $\phi$  est la porosité (porosité totale),  $V$ , le volume total,  $V_p$ , le volume de pores,  $V_s$ , le volume de solide.

Suivant la connexion des pores et la configuration de la phase solide, on peut distinguer trois types de porosité.

- La porosité occluse ou fermée: les cavités sont complètement closes. On la rencontre dans le cas de cristaux (inclusions fluides) et en première approximation dans les scories volcaniques, les laves vacuolaires et les ponces.

- La porosité piégée: une partie de la porosité est alors bien connectée avec l'extérieur mais par des canaux si fins que l'air est piégé à l'intérieur des vacuoles lorsqu'on plonge l'échantillon dans l'eau. Cette porosité "mal" connectée est appelée porosité piégée [Bourbié et al., 1986]. Elle exprime le rapport du volume d'air piégé au volume totale de l'échantillon.

- La porosité connectée: elle s'applique au volume des pores reliés à l'extérieur.

Il y a plusieurs méthodes de mesure de la porosité [Bourbié et al., 1986; Dahlen, 1992; Fabre et al., 1989; Reuschlé et al., 1988; Zimmerman et al., 1986]. Une technique d'étude classique est la porosimétrie au mercure. Le principe du porosimètre à mercure repose sur le fait que, en raison de sa tension superficielle et de son grand angle au contact des roches, le mercure ne pénètre dans les pores que sous pression. Il existe une relation entre la pression  $P$  d'injection et le rayon  $R$  des pores (Fig. 2.2):

$$P = 2 \gamma \cos \theta / R \quad (2.12)$$

où  $\theta$  est l'angle de mouillage et  $\gamma$  la tension superficielle du mercure. Il s'ensuit que si l'on opère à des valeurs de pression croissantes et qu'à chacun des paliers on mesure la quantité de mercure introduite dans l'échantillon, on peut obtenir la courbe de distribution du volume des pores selon leur taille.

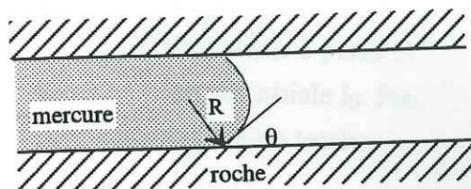


Fig. 2.2 Schéma de l'angle de contact entre mercure et roche.

Les mesures sont effectuées sur des cylindres de  $1,9 \text{ cm}^3$ , les pressions sont comprises entre 0,001 et 150 MPa correspondant à des diamètres d'accès de 1500 à  $0,01 \text{ }\mu\text{m}$ .

Le porosimètre à mercure permet d'obtenir la porosité totale, ainsi que la porosité piégée et la densité de l'échantillon; il donne aussi des indications sur la taille des pores.

#### d. Vitesse sonique

Les vitesses soniques à travers une éprouvette permettent de connaître l'évolution des structures en cours d'essai de circulation d'un fluide sous contrainte. Ces vitesses sont fonction de la porosité de l'éprouvette, du module caractéristique de l'éprouvette, et de la vitesse du fluide dans l'éprouvette saturée [De La Cruz et al., 1989; Dubendorff et al., 1986; Kranz et al., 1990; Wyllie et al., 1956]. La dissolution et le colmatage peuvent être mis en évidence par des variations des valeurs de la porosité. C'est pourquoi on s'intéresse à l'effet de cette dernière sur la vitesse sonique à travers l'échantillon.

D'un point de vue théorique, un milieu poreux saturé est par définition un milieu à porosité ouverte où l'espace des vides est en totalité occupé par un fluide. Selon une direction de propagation, une onde traverse alternativement des solides et des pores remplis de fluides. On a une équation empirique [Wyllie et al., 1956]:

$$\frac{1}{V} = \frac{\varphi}{V_f} + \frac{1-\varphi}{V_s} \quad (2.13)$$

où  $V$  est la vitesse dans le milieu poreux saturé,  $\varphi$  la porosité,  $V_f$  la vitesse dans le fluide,  $V_s$  la vitesse dans la matrice. On utilise la théorie de Biot pour discuter de manière plus approfondie de la propagation des ondes dans les poreux saturés [Grolier et al. 1991].

Le système de mesure des vitesses soniques est constitué de trois éléments: une paire de capteurs, un générateur et récepteur d'ondes ultrasonores, et un oscilloscope. Générateur et capteur sont placés au contact du manchon entourant l'éprouvette, les fils sortent de la cellule par des connecteurs étanches.

### §2.2.3 Éprouvettes utilisées pour l'essai de circulation sous contrainte dans du sel (géométrie et composition)

#### a. Géométrie

Le sel a été considéré comme un milieu apte à recevoir des déchets radioactifs, à cause de sa conductivité thermique élevée, de l'absence présumée de circulation de fluide (en conditions normales) et de sa capacité de fluage favorable au rétablissement de l'intégrité du massif. Un des problèmes du stockage est le devenir à long terme des matériaux de fermeture des galeries. Par exemple, elles pourraient être closes par des briques de sels. Les briques de sels frittées ( $7 \times 12 \times 24 \text{ cm}$ ) fournies par l'ANDRA pour la présente étude sont composées principalement de halite.

L'objectif initial de l'étude était d'observer le comportement sous circulation joint entre deux briques. Pour chacun des essais on utilise donc deux briques de sels bien ajustées l'une contre l'autre et carottées de manière à ce que le plan de contact entre les deux soit un plan de symétrie axiale de la carotte cylindrique (diamètre = 10 cm, hauteur = 20 cm).

Pour chaque essai l'éprouvette est entourée d'un manchon en Viton isolant le fluide de confinement (air) de celui de circulation (solution).

#### b. Composition

Pour identifier la composition des minéraux, nous avons employé le spectromètre en dispersion d'énergie sur microscope à balayage. Le nombre de phases a été déterminé par les

images d'électrons rétro-diffusés. Ensuite, les éléments apparents dans chacun des spectres des différentes phases mineures ont été utilisés pour identifier ces phases minérales (par comparaison avec la liste des sels donnée par Harvie & Weare, 1982). En plus de la halite [NaCl], la kainite [KMgCl(SO<sub>4</sub>)·3H<sub>2</sub>O], la sylvine [KCl], la syngénite [K<sub>2</sub>Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] et la schönite [K<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] ont été identifiées par cette méthode (Fig. 2.3). Les briques de sel utilisées sont composées de: 97.58 % de halite, 0.54 % de kainite, 0.27 % de sylvine, 0.95 % de syngénite et 0.66 % de schönite (norme d'après nos analyses).

### §2.2.4 Compositions chimiques des fluides

#### a. Définition des unités de concentration d'une solution

On utilise la masse volumique d'une solution (rapport de sa masse sur son volume), le pourcentage massique (rapport de la masse de soluté à la masse totale de la solution multiplié par 100) et la fraction molaire (rapport entre le nombre de moles d'un composant ( $n_i$ ) et le nombre total de moles de tous les composants:  $x_i = n_i / \sum n_i$ ).

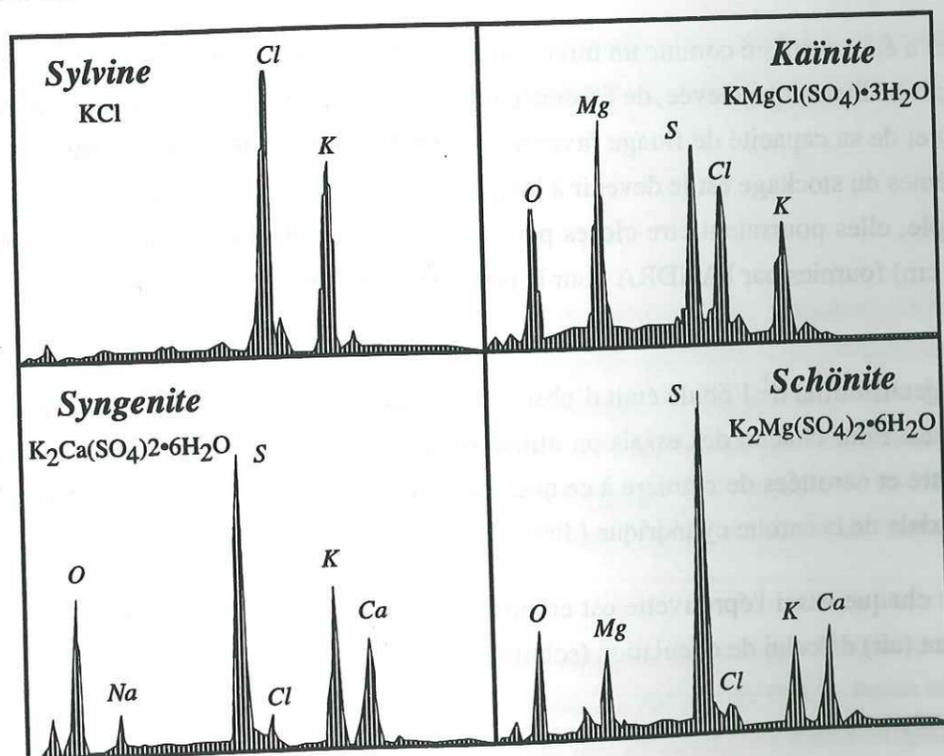


Fig. 2.3 Spectres obtenus au MEB pour les phases mineures

#### b. Prélèvement des échantillons et analyses chimiques

Les solutions prélevées ont été pesées, puis par évaporation un résidu solide a été récupéré et également pesé. Ces résidus ont été ensuite remis en solution, les solutions étant diluées puis analysées par ICP (Inductively Coupled Plasma emission spectrophotometry: modèle Jobin Yvon 24, Institut Dolomieu, Grenoble). Les incertitudes sur ce type d'analyse sont de deux origines: une est liée aux dilutions (1 à 3 % selon le nombre de dilutions) et une autre est liée au système d'analyse (0,5 à 2 %). Les incertitudes sur les données des analyses sont donc au minimum de 5 %.

### §2.2.5 Observation des microstructures

Le comportement mécanique et la déformation d'un géomatériau dépendent étroitement de sa constitution, c'est-à-dire, non seulement de sa composition chimique, mais aussi de l'arrangement des diverses phases qu'il renferme. Pour la compréhension du comportement et de la déformation, l'observation des microstructures est nécessaire.

Les variables géométriques que l'on rencontre dans les microstructures sont la dimension, la forme et l'orientation préférentielle des grains ainsi que la distribution des phases. Les microscopes optiques et électronique à balayage (MEB) ont été employés pour observer les microstructures à l'échelle des grains.

Même à l'intérieur du grain, il peut y avoir une sous-structure dans laquelle une jonction sépare deux zones ayant de petites différences d'orientation cristalline (sous-grain). Pour ce type de microstructure, un microscope électronique à transmission (MET) a été utilisé.

### §2.2.6 Images au scanner

Le principe de cette technique est basé sur la mesure de l'atténuation d'un faisceau de rayon X à travers une éprouvette [Géraud et al., 1993; Fabre et al., 1989; Raynaud et al., 1990]. Pour un faisceau monochromatique à travers une éprouvette, l'atténuation est donnée par la loi de Lambert:

$$I = I_0 e^{-\mu \delta x} \quad (2.14)$$

ou

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\mu \delta x = \beta H \quad (2.15)$$

où  $\mu$  est l'atténuation massique de l'éprouvette par unité de volume,  $\delta$  la masse volumique de l'éprouvette,  $\beta$  est une constante de l'appareil,  $x$  est la longueur de l'éprouvette traversée,  $H$  la densité radiologique et  $I_0$ ,  $I$  les intensités du faisceau respectivement avant et après le passage à travers l'éprouvette [Hounsfield, 1973].

Parce que les paramètres  $\beta$  et  $x$  sont constants, les variations de la densité radiologique ( $H$ ) dépendent de deux facteurs: les variations de porosité de l'éprouvette qui modifient la densité gravimétrique, et la composition chimique.

La tomodynamométrie X donne point par point l'atténuation de chaque volume élémentaire de l'éprouvette. Les valeurs de densité radiologique sont représentées par des images de deux manières: en teintes de gris ou en fausses couleurs.

A partir des compositions chimiques, des coefficients d'atténuation massique de chaque élément chimique (Tab. 2.1) et des valeurs de densité des minéraux, on peut estimer les valeurs théoriques de densité radiologique des minéraux [Géraud et al., 1993]. La densité radiologique apparente des matériaux est calculée par la formule:

$$D.R._i = 300 \frac{\beta_i - \beta_{H_2O}}{\beta_{H_2O}} - 630 \quad (2.16)$$

Tab. 2.1 Atténuation massique des principaux éléments chimiques composant les phases minérales du sel pour l'énergie effective 70 KeV :

Na: $m = 0,186 \text{ cm}^2/\text{g}$	O: $m = 0,170 \text{ cm}^2/\text{g}$
Ca: $m = 0,465 \text{ cm}^2/\text{g}$	Mg: $m = 0,204 \text{ cm}^2/\text{g}$
Cl: $m = 0,315 \text{ cm}^2/\text{g}$	K: $m = 0,396 \text{ cm}^2/\text{g}$
H: $m = 0,317 \text{ cm}^2/\text{g}$	S: $m = 0,295 \text{ cm}^2/\text{g}$

[D'après Joffre & Pages, 1968].

Tab. 2.2 Valeurs de la densité gravimétrique, du coefficient d'atténuation et de la densité radiologique des minéraux

	Densité gravimétrique * (g/cc)	Coefficient d'atténuation des minéraux ( $\text{cm}^{-1}$ )	Densité radiologique des minéraux (U.H.M.**)
Halite (NaCl)	2,163	0,572	- 78
Sylvine (KCl)	1,987	0,679	95,161
Kaïnite ( $\text{KMgClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	2,130	0,530	- 144,43

\* Selon les données de Lide (1991);

\*\* U.H.M. (Unité Hounsfield Modifiée) est une unité de densité radiologique.

Dans laquelle  $\beta_i$  et  $\beta_{H_2O}$  sont les coefficients d'atténuation linéaire de l'éprouvette et de l'eau pour l'énergie effective 70 KeV.  $\beta_j$  est définie par l'expression:

$$\beta_i = \rho \sum c_j \beta_j \quad (2.17)$$

où  $c_j$  est la fraction massique de l'élément  $j$ ,  $\beta_j$  le coefficient d'atténuation massique de l'élément  $j$ , et  $\rho$  la masse volumique du matériau.

## §2.3 Essai de poinçonnement

### §2.3.1 Principe

Le poinçonnement est le dispositif le plus simple et le plus efficace permettant de réaliser des essais de dissolution-cristallisation. Il permet de maintenir des valeurs constantes à la fois de la contrainte sur le piston et de la géométrie des contacts [Gratier, 1993; Tada & Siever, 1986]. Avec ces essais, nous pouvons observer d'une part la situation des zones de dissolution et de cristallisation par l'observation après l'essai, et d'autre part les relations entre vitesses de déplacement du poinçon et valeurs des contraintes sur ce poinçon (par la mesure de la

profondeur du trou à la fin de l'essai). Comme dans l'essai de circulation, les solutions initiales sont saturées par le solide.

### **§2.3.2 Préparation des échantillons pour le MET**

L'essai de poinçonnement, bien que long, est assez facile à réaliser. En revanche, l'observation au MET (microscope électronique à transmission) est difficile mais indispensable pour l'observation des microstructures (dislocations et autres). Le problème principal est la préparation des échantillons qui doivent pouvoir être traversés par les flux d'électrons. Ce travail a été fait à Rennes grâce à la collaboration de C. Willaime.

Le principe de préparation des échantillons, consiste à utiliser une résine fluide qui va boucher le trou fait par le poinçon (diamètre 200-300  $\mu\text{m}$ ; profondeur 150-200  $\mu\text{m}$ ) afin d'éviter de détruire l'échantillon lorsqu'on le polit et l'amincit, jusqu'à une épaisseur de 1-3 microns.

## **CHAPITRE 3**

### **RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX**

#### **§3.1 Essais de circulation sous contrainte**

##### **§3.1.1 Résumé des essais**

Les conditions expérimentales des essais sont données dans le tableau 3.1. Pour déterminer les relations entre processus de déformation, circulation et réactions solide / fluide, nous avons fait varier les paramètres suivants:

##### **(1) Contrainte**

La contrainte axiale a été modifiée pour estimer les modalités d'évolution du fluage en fonction de la contrainte (essai 1, 2, 4 et 5). Des augmentations de la contrainte au cours d'un même essai, par paliers successifs, ont été imposées pour mieux décrire l'évolution des relations entre contrainte et composition des solides en solution (essai 10).

Tab. 3.1 Conditions de réalisation des essais de circulation sous contrainte

Série d'essai	Contrainte axiale $\sigma_1$ (MPa)	Contrainte de confinement $\sigma_3$ (MPa)	État de l'éprouvette avant essai	Nature de fluide	Déformation $\Delta l/l$ (%)	Masse de fluide récupéré (g)	Durée d'essai (h)	Date d'essai
1	6	1	sèche	saumure*	9,74	12,9	1679	4/10/91-13/12/91
2	2	1	sèche	saumure*	5,55	21,4	1582	7/1/92-13/3/92
3	4	1	saturé	saumure*	6,76	44,7	65,47	27/4/92-30/4/92
4	4	1	sèche	saumure*	5,91	2,9	1391	5/5/92-2/7/92
5	4	1	sèche	saumure*	3,06	5,9	1631	24/7/92-30/9/92
6	0,5	0,5	saturé	saumure*	cassée	39,4	0,65	10/11/92
7	4	1	sèche	saumure*	3,39	43,6	1327	16/11/92-10/1/93
8	4	1	sèche	eau pure	5,95	10,2	1752	14/4/93-26/6/93
9	4	1	sèche	alcool	0,19	9,5	816	20/7/93-23/8/93
10	2-4-6	1	sèche	saumure (brique)	11,37	16,6	715	7/9/93-7/10/93

\* Solution saturé en NaCl.

## (2) Saturation initiale

La teneur initiale en fluide de l'éprouvette (sèche ou saturée sous vide) a été changée pour étudier les problèmes de cinétique des réactions solide/fluide (essais 3 et 6).

## (3) Nature soluté/solution

Différents types de fluides ont été utilisés pour tester l'effet de leur composition chimique: solutions saturées avec de la halite (essai 1 à 7) ou avec le matériau des briques de sels (essai 10); eau pure (essai 8) ou éthanol (essai 9).

Remarques concernant les essais 6 et 7 reportés dans le tableau 3.1:

- Le sixième essai a été réalisé avec une éprouvette préalablement saturée sous vide. La circulation était libre de contrainte au début de l'essai. La vitesse de circulation a été très rapide. Lorsqu'une contrainte de 0,5 MPa a été appliquée, l'éprouvette n'a pas résisté.

- Le septième essai a été fait sans contrainte au début sur une éprouvette initialement sèche. Après 4 heures de circulation rapide, une contrainte axiale de 4 MPa et une contrainte de confinement de 1 MPa ont été appliquées. La vitesse de circulation a diminué au fur et à mesure de l'augmentation de la contrainte.

## §3.1.2 Composition chimique

Avant d'envisager les résultats mécaniques et géophysiques, nous présentons d'abord la composition chimique des éprouvettes et des fluides avant et après la traversée de l'éprouvette.

## §3.1.2.1 Composition de l'éprouvette

Trois échantillons différents ont été prélevés dans chaque brique de sels utilisée. Ils ont été analysés par ICP et les résultats sont en accord avec la composition minéralogique des briques: Na est un constituant majeur, tandis que Ca, Mg et K ne sont présents qu'à l'état de traces (Tab. 3.2).

### §3.1.2.2 Composition des fluides introduits

Les solutions introduites lors des essais 1 à 7 sont toutes saturées en NaCl (NaCl: 99 % , impuretés: métaux lourds < 0,001 % , Fe < 0,001 % , Br < 0,02 % et I < 0,01%). Pour l'essai 8, nous avons utilisé de l'eau pure. Pour l'essai 9, la solution utilisée a été de l'éthanol pur (97%). Pour l'essai 10, une solution saturée avec des briques de sels a été utilisée (composition: 75,94 g/l de sodium, 3,16 g/l de potassium, 0,21 g/l de magnésium et 0,006 g/l de calcium).

### §3.1.2.3 Concentration en sels dans les fluides de sortie

La concentration des solides en solution (le pourcentage massique) a été estimée simplement par pesée des résidus après évaporation des fluides. Ces analyses présentent de larges variations (Tab. 3.3). Pour les essais 1 à 7, alors que la solution d'entrée est toujours saturée en NaCl, avec une concentration d'environ 26 % à 25 °C la concentration en solide du fluide de sortie est toujours plus élevée (elle varie de 27 à 64 %). La même augmentation de solide en solution a été observée avec l'utilisation d'une part d'eau pure (essai 8) et d'autre part de saumure saturée avec le même matériau que l'éprouvette (briques de sels, essai 10). Pour l'essai 9, la concentration des solides en solution est très faible par rapport à celle d'autres essais à cause de l'utilisation d'alcool pur qui est un très faible solvant des sels.

### §3.1.2.4 Évolution de la composition des fluides de sortie

Les compositions des fluides de sortie ont été déterminées à partir des résidus précédents. Les résultats montrent que les teneurs du sodium, potassium et magnésium dans les solutions de sortie présentent de larges variations (Tab. 3.4).

Nous rappellerons la composition des fluides d'entrée lorsqu'ils sont saturés en NaCl: est de 6.1 mol/l NaCl, soit  $\approx$  140 g/l Na. Nous constatons que la composition des fluides de sortie présente deux types d'évolutions.

Le premier type d'évolution regroupe les échantillons de fluide des essais 3, 6 et les trois premiers échantillons de l'essai 7, il donne un certain type de relation entre les teneurs en magnésium, potassium et calcium (Fig. 3.1 groupe A, Tab. 3.4). Après que les fluides ont traversé l'éprouvette, la teneur en sodium est en nette diminution alors que les teneurs en

Tab. 3.2 Composition chimique des éprouvettes expérimentales initiales analysées par l'ICP

série	N° d'échantillon	Ca (wt %)	K (wt %)	Mg (wt %)	Na (wt %)
1	1	0,13±0,00	0,42±0,01	0,07±0,00	35,75±0,97
	2	0,11±0,00	0,37±0,00	0,06±0,00	35,80±0,27
	3	0,11±0,00	0,42±0,01	0,06±0,00	36,63±0,44
	moyenne	0,12	0,40	0,06	36,06
2	1	0,11±0,00	0,41±0,01	0,06±0,00	36,20±0,17
	2	0,11±0,00	0,42±0,00	0,06±0,00	37,11±0,12
	3	0,11±0,00	0,39±0,01	0,06±0,00	35,44±1,67
	moyenne	0,11	0,41	0,06	36,25
3	1	0,10±0,00	0,46±0,01	0,06±0,00	34,80±0,04
	2	0,11±0,00	0,41±0,01	0,07±0,00	35,95±0,79
	3	0,10±0,00	0,44±0,01	0,07±0,00	35,23±0,92
	moyenne	0,10	0,44	0,07	35,33
4	1	0,10±0,00	0,40±0,00	0,05±0,00	35,08±0,53
	2	0,12±0,00	0,46±0,01	0,06±0,00	37,24±0,52
	3	0,10±0,00	0,39±0,00	0,06±0,00	34,83±0,28
	moyenne	0,11	0,42	0,06	35,72
5	1	0,10±0,00	0,65±0,01	0,12±0,00	34,74±0,66
	2	0,12±0,00	0,54±0,01	0,11±0,00	34,56±0,66
	3	0,10±0,00	0,53±0,01	0,09±0,00	35,18±1,34
	moyenne	0,11	0,57	0,11	34,83
6	1	0,11±0,00	0,43±0,01	0,06±0,00	35,92±0,58
	2	0,12±0,00	0,41±0,00	0,07±0,00	34,90±0,52
	3	0,12±0,00	0,43±0,00	0,06±0,00	36,00±0,43
	moyenne	0,12	0,42	0,06	35,61
7	1	0,12±0,00	0,41±0,00	0,08±0,00	34,48±0,38
	2	0,10±0,00	0,58±0,00	0,06±0,00	35,26±0,33
	3	0,11±0,00	0,46±0,01	0,07±0,00	34,71±0,35
	moyenne	0,11	0,48	0,07	34,82
8	1	0,16±0,00	0,55±0,00	0,10±0,00	34,11±0,82
	2	0,16±0,01	0,55±0,01	0,10±0,00	34,20±0,48
	3	0,12±0,00	0,52±0,00	0,10±0,00	36,88±0,27
	moyenne	0,15	0,54	0,10	35,06
9	1	0,12±0,00	0,45±0,01	0,10±0,00	35,21±0,46
	2	0,13±0,00	0,51±0,00	0,10±0,00	35,31±0,19
	3	0,12±0,00	0,51±0,01	0,10±0,00	36,21±0,62
	moyenne	0,12	0,49	0,10	35,58
10	1	0,08±0,00	0,55±0,02	0,05±0,00	36,28±0,69
	2	0,09±0,00	0,54±0,00	0,05±0,00	36,00±0,15
	3	0,07±0,00	0,53±0,01	0,04±0,00	35,29±0,42
	moyenne	0,08	0,54	0,05	35,86

Tab. 3.3 Valeurs du pourcentage massique et du débit des fluides de sortie

N° échantillon	Masse de solutions (g)	masse de résidus (g)	Pourcentage massique (%)	Débit (g/h)	Durée de prélèvement (h)
I-2	3,687	2,347	63.67	0,03	474.38
I-4	3,665	2,287	62.40	0,03	601.42
I-6	3,603	2,165	60.09	0,01	738.17
I-8	2,072	1,328	64.10	0,00	1074.67
II-2	0,429	0,114	26.56	0,02	124.75
II-5	4,346	1,989	45.76	0,02	358.87
II-7	2,438	1,386	56.86	0,04	414.70
II-9	5,406	2,934	54.27	0,04	550.83
II-11	2,386	1,377	57.72	0,02	670.83
II-13	4,486	2,473	55.12	0,03	814.58
III-1	17,677	4,551	25.74	1,01	17.52
III-2	6,009	1,965	32.69	1,20	22.53
III-3	3,145	1,047	33.28	0,93	25.93
III-4	8,176	2,595	31.74	0,55	40.92
III-5	3,728	1,229	32.97	0,43	49.67
III-6	5,423	1,788	32.98	0,38	64.03
IV-1	1,852	1,331	71.84	0,01	1297.92
IV-3	1,116	0,810	72.62	0,02	1390.60
V-1	2,827	1,688	59.72	0,01	1248.17
V-2	2,848	1,589	55.80	0,01	1607.55
VI-1	10,952	3,102	28.32	65,58	0.17
VI-2	12,128	3,495	28.82	52,05	0.40
VI-3	16,344	4,873	29.81	65,38	0.65
VII-1	11,336	3,073	27.11	14,79	0.77
VII-2	14,215	3,945	27.75	12,92	1.87
VII-3	4,316	1,178	27.30	1,11	5.77
VII-4	4,749	1,713	36.08	0,14	123.57
VII-5	3,889	1,845	47.44	0,02	336.27
VII-6	4,295	2,388	55.60	0,01	917.03
VII-7	0,807	0,356	44.08	0,00	1326.82
VIII-1	3,651	2,353	64.44	0,01	1103.30
VIII-2	3,565	2,108	59.13	0,01	1398.5
IX-1	4,121	0,313	7.59	0,02	185.63
IX-2	3,960	0,482	12.16	0,01	498.40
IX-3	1,368	0,301	22.01	0,00	815.37
X-1	4,792	2,798	58.39	0,08	234.28
X-2	6,580	3,173	48.22	0,07	331.67
X-3	3,808	1,678	44.05	0,04	432.57
X-4	1,435	0,577	40.19	0,01	715.35

Tab. 3.4 Analyses de la composition des fluides de sortie.

Mesure N°	Série d'essai	Ca (g/l)	K (g/l)	Mg (g/l)	Na (g/l)	*
1	I-2	0,00030 ± 0,00001	28,44 ± 0,28	69,93 ± 1,12	17,77 ± 0,27	B
2	I-4	0,00042 ± 0,00001	32,97 ± 0,59	67,93 ± 0,58	14,86 ± 0,24	B
3	I-6	0,00028 ± 0,00000	27,96 ± 0,36	67,94 ± 0,33	13,40 ± 0,31	B
4	I-8	0,00041 ± 0,00000	30,87 ± 0,62	67,85 ± 0,41	17,02 ± 0,16	B
5	II-2	0,00023 ± 0,00000	0,74 ± 0,00	0,17 ± 0,00	83,16 ± 0,34	A
6	II-5	0,00105 ± 0,00001	32,23 ± 0,42	48,85 ± 0,43	3,63 ± 0,05	B
7	II-7	0,00031 ± 0,00001	27,07 ± 0,51	60,11 ± 0,78	20,52 ± 0,27	B
8	II-9	0,00017 ± 0,00000	18,88 ± 0,32	60,98 ± 0,33	8,46 ± 0,19	B
9	II-11	0,00034 ± 0,00000	30,14 ± 0,48	57,76 ± 1,44	22,44 ± 0,15	B
10	II-13	0,00034 ± 0,00000	38,64 ± 0,58	50,80 ± 0,61	26,69 ± 0,26	B
11	III-1	0,00609 ± 0,00012	8,45 ± 0,13	1,81 ± 0,10	70,71 ± 0,27	A
12	III-2	0,00786 ± 0,00009	37,14 ± 0,12	15,90 ± 0,03	46,63 ± 0,65	A
13	III-3	0,00632 ± 0,00005	31,61 ± 0,32	13,12 ± 0,16	54,08 ± 1,46	A
14	III-4	0,00479 ± 0,00010	36,01 ± 0,05	10,07 ± 0,20	58,12 ± 1,69	A
15	III-5	0,00477 ± 0,00003	25,02 ± 0,13	9,99 ± 0,09	66,06 ± 2,18	A
16	III-6	0,00982 ± 0,00020	38,01 ± 0,35	21,18 ± 0,30	30,08 ± 0,66	A
17	IV-1	0,00092 ± 0,00001	26,45 ± 0,56	79,05 ± 0,78	17,98 ± 0,10	B
18	IV-3	0,00060 ± 0,00001	30,56 ± 0,26	76,81 ± 0,92	21,97 ± 0,35	B
19	V-1	0,00033 ± 0,00000	15,15 ± 0,56	61,48 ± 0,38	7,82 ± 0,25	B
20	V-2	0,00026 ± 0,00000	19,77 ± 0,30	51,60 ± 0,27	5,94 ± 0,19	B
21	VI-1	0,00396 ± 0,00010	14,64 ± 0,34	2,60 ± 0,10	71,07 ± 1,07	A
22	VI-2	0,00906 ± 0,00019	9,64 ± 0,11	1,63 ± 0,05	76,90 ± 1,38	A
23	VI-3	0,00440 ± 0,00008	11,64 ± 0,02	2,33 ± 0,04	80,95 ± 1,38	A
24	VII-1	0,00675 ± 0,00001	11,85 ± 0,13	2,22 ± 0,02	67,74 ± 1,96	A
25	VII-2	0,00629 ± 0,00006	17,67 ± 0,15	3,71 ± 0,04	65,86 ± 0,66	A
26	VII-3	0,00219 ± 0,00001	3,09 ± 0,05	0,57 ± 0,01	79,38 ± 0,87	A
27	VII-4	0,00175 ± 0,00004	25,61 ± 0,36	32,75 ± 0,15	8,22 ± 0,13	B
28	VII-5	0,00022 ± 0,00000	6,85 ± 0,07	51,62 ± 0,27	1,62 ± 0,01	B
29	VII-6	0,00018 ± 0,00000	12,63 ± 0,21	55,11 ± 0,46	0,99 ± 0,04	B
30	VII-7	0,00022 ± 0,00000	18,24 ± 0,35	44,50 ± 0,39	10,51 ± 0,25	B
31	VIII-1	0,00039 ± 0,00000	22,11 ± 0,20	62,05 ± 0,74	4,28 ± 0,07	B
32	VIII-2	0,00034 ± 0,00000	8,68 ± 0,04	59,56 ± 0,50	4,82 ± 0,09	B
33	IX-1	0,00002 ± 0,00000	0,88 ± 0,01	7,70 ± 0,06	1,61 ± 0,01	B
34	IX-2	0,00002 ± 0,00000	0,87 ± 0,05	12,64 ± 0,12	1,08 ± 0,02	B
35	IX-3	0,00004 ± 0,00000	2,00 ± 0,04	22,68 ± 0,14	2,06 ± 0,02	B
36	X-1	0,00057 ± 0,00001	37,17 ± 0,63	49,22 ± 0,09	4,34 ± 0,06	B
37	X-2	0,00024 ± 0,00000	16,55 ± 0,55	52,23 ± 0,18	1,98 ± 0,03	B
38	X-3	0,00060 ± 0,00001	28,49 ± 0,43	39,87 ± 0,72	10,39 ± 0,08	B
39	X-4	0,00064 ± 0,00001	37,98 ± 0,07	23,91 ± 0,21	28,66 ± 0,06	B
40	X-R	0,00600 ± 0,00008	3,16 ± 0,03	0,21 ± 0,02	75,94 ± 2,35	A

(\* le groupe présente dans la figure 3.1)

Fig. 3.4 bis Compositions des anions dans des fluides de sortie analysés par le chromatographie

	Cl <sup>-</sup> (g/l)	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> (g/l)		Cl <sup>-</sup> (g/l)	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> (g/l)
I-2	1,488	1,454	V-1	1,691	0,497
I-4	1,476	1,413	V-2	1,429	0,530
I-6	1,466	1,316	VI-1	1,113	0,277
I-8	1,345	1,585	VI-2	1,151	0,247
II-5	0,966	1,100	VI-3	1,174	0,352
II-7	1,417	1,206	VII-1	1,057	0,240
II-9	1,238	1,152	VII-2	1,102	0,270
II-11	1,251	1,432	VII-3	1,093	0,252
II-13	1,215	1,383	VII-4	0,906	0,566
III-1	1,079	0,205	VII-5	1,146	0,599
III-2	1,132	0,554	VII-6	1,167	0,781
III-3	1,221	0,405	VIII-1	1,709	0,519
III-4	1,033	0,672	VIII-2	1,495	0,572
III-5	1,205	0,470	X-1	1,527	0,439
III-6	1,190	0,348	X-2	1,409	0,428
IV-1	2,259	0,765	X-3	1,262	0,610
IV-3	2,253	0,850	X-4	1,147	0,452
			X-R	1,100	0,171

potassium et en magnésium sont devenues importantes, la teneur en magnésium étant à peu près proportionnelle à celle du potassium.

Le deuxième type d'évolution comporte les échantillons de fluides des autres essais. La teneur en sodium est en très large diminution, alors que les teneurs en potassium, et surtout en magnésium deviennent très importantes (Fig. 3.1 groupe B, Tab. 3.4). La teneur en magnésium est ici plutôt inversement proportionnelle à celle du potassium.

La différence entre les deux types d'évolutions porte sur le régime de l'écoulement du fluide:

- dans le premier type d'évolution les essais 3 et 6 sont préalablement saturés sous vide et les trois premiers échantillons de l'essai 7 sont soumis à une circulation sans contrainte sur l'échantillon;

- au contraire dans le deuxième type d'évolution les éprouvettes sont initialement sèches et sous contrainte.

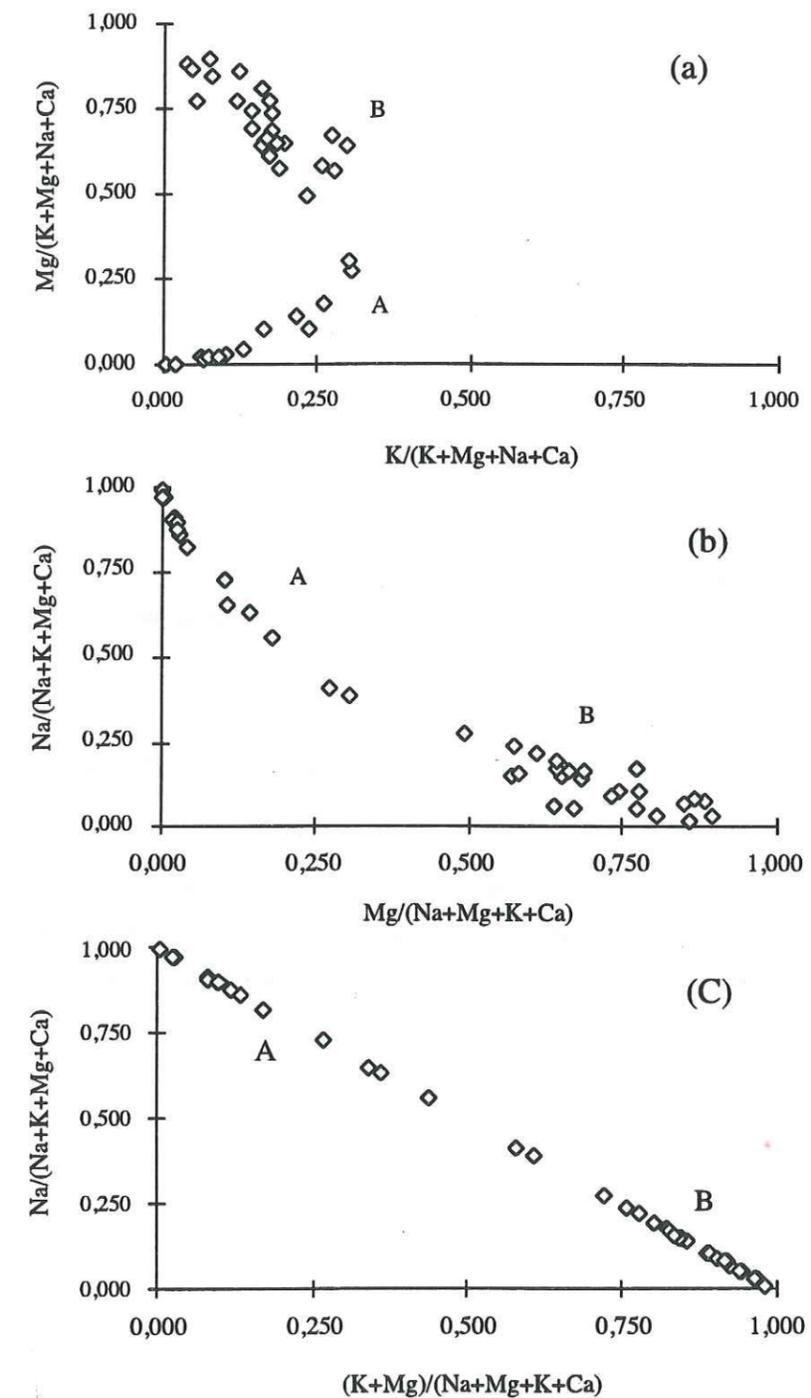


Fig. 3.1 Schéma de l'évolution de la composition chimique des fluides de sortie.

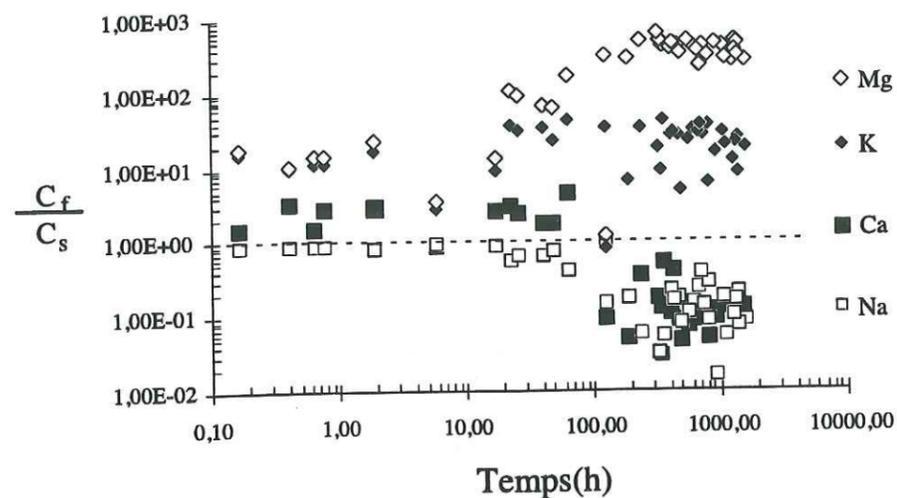


Fig. 3.2 Diagramme du rapport  $C_f/C_s$  entre la composition du fluide ( $C_f$ ) et celle de l'échantillon ( $C_s$ ) en fonction du temps,  $C_f$  et  $C_s$  étant exprimés en % massique.

Ceci introduit une différence dans le régime de circulation des fluides et donc dans le type de réactions solide/fluide. Ceci sera discuté dans le prochain chapitre.

On peut comparer ces valeurs à celle de la solubilité de la halite, de la sylvine et de la kaïnite à 1 bar et à  $25^\circ\text{C}$  (Fig. 4.2). La kaïnite a toujours une solubilité plus élevée que celles de la halite et de la sylvine. La solubilité de la sylvine (en mole) est inférieure à celle de la halite. Le fait que la sylvine soit plus rapidement soluble que la halite peut être lié, soit à l'effet des contraintes, soit à celui de la géométrie initiale des grains et/ou à l'effet de la sous-saturation initiale en sylvine.

Afin de connaître les changements de composition par rapport à la composition de l'éprouvette initiale, nous pouvons présenter un diagramme de l'évolution en fonction du temps du rapport  $C_f/C_s$  (rapport entre la composition du fluide:  $C_f$  et celle de l'échantillon:  $C_s$ ), voir la figure 3.2. Nous constatons que les valeurs des rapports  $C_f/C_s$  pour les teneurs en magnésium et en potassium sont en augmentation avec le temps. En revanche, celles des rapports  $C_f/C_s$  pour le sodium et le calcium diminuent au cours du temps. Ces résultats indiquent que après une centaine d'heures de l'essai, le système tend vers un nouvel équilibre chimique (§4.1.3).

### §3.1.3 Évolution des déformations sous contrainte

Le fluage des éprouvettes sous très faible contrainte axiale ( $2 \text{ MPa} < \sigma_1 < 6 \text{ MPa}$ ), avec une pression de confinement ( $\sigma_3$ ) de 1 MPa, a été systématiquement confirmé (Fig. 3.3). Des déformations comprises entre 0,2 et 12 % ont été observées (Tab. 3.1). Cette déformation irréversible a influencé l'évolution de la porosité par rapport à la perméabilité du matériau.

Nous pouvons souligner les observations suivantes.

- D'une manière générale les vitesses de déformation augmentent lorsque les valeurs du déviateur de contrainte ( $\sigma_1 - \sigma_3$ ) augmentent.

- Mais ces relations entre vitesses de déformation et contraintes peuvent aussi être assez variables. Ainsi, en début d'essai 4 ( $\sigma_1 = 4 \text{ MPa}$ ), la vitesse de déformation est moins rapide que celle de l'essai 2 ( $\sigma_1 = 2 \text{ MPa}$ ). Par contre, après 800 heures environ, lorsque les vitesses de déformation deviennent constantes (pentes constantes), la vitesse de déformation de l'essai 4 devient plus grande que celle de l'essai 2. Il est à noter que c'est aussi le temps mesuré pour atteindre le fluage stationnaire sur du sel naturel [Pouya, 1991]. On ne retrouve donc seulement une relation proportionnelle entre vitesse de déformation et contrainte qu'en fin d'essai. Ceci sera discuté plus précisément dans le chapitre 4.

- Les essais 4 et 5 ( $\sigma_1 = 4 \text{ MPa}$ ,  $\sigma_3 = 1 \text{ MPa}$ ) ont été réalisés dans les mêmes conditions, mais ils n'ont pas donné les mêmes valeurs de déformation (particulièrement en début d'essai). Ces différences sont probablement liées à l'hétérogénéité initiale des briques de sels (par exemple, la taille des grains), qui apparaît clairement au microscope (§3.1.7, Tab. 3.6).

- Lorsque l'éprouvette est saturée initialement sous vide, elle n'a pratiquement plus aucune résistance mécanique (essai 3 et 6). Dans ce cas, la vitesse de circulation est très rapide (Fig. 3.4).

Il existe une relation entre la vitesse de dissolution et la déformation. Lorsque l'alcool est utilisé (les sels y sont peu solubles), ni fluage important ni colmatage complet de l'agrégat ne sont observés (essai 9).

Une autre observation constante dans ces essais est l'évolution de la circulation. On observe, sur la figure 3.4, qu'après passage par une valeur maximale (zone de pente maximale) le débit diminue jusqu'à l'arrêt de la circulation (pente nulle). Ceci sera interprété comme l'effet d'une connexion des pores par dissolution puis d'un colmatage progressif des chemins de

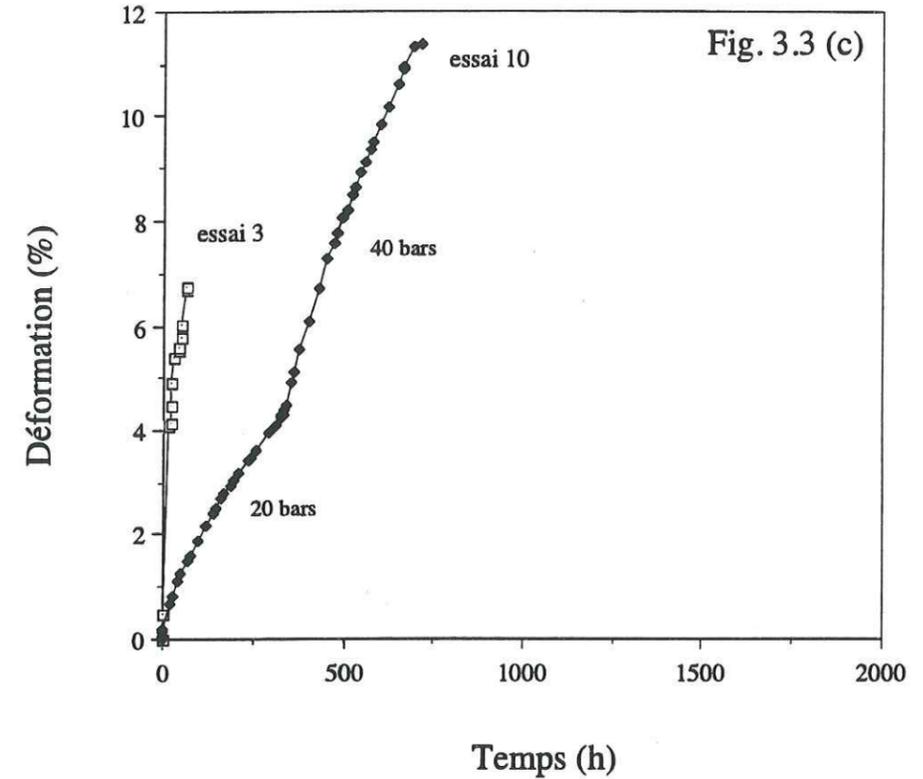
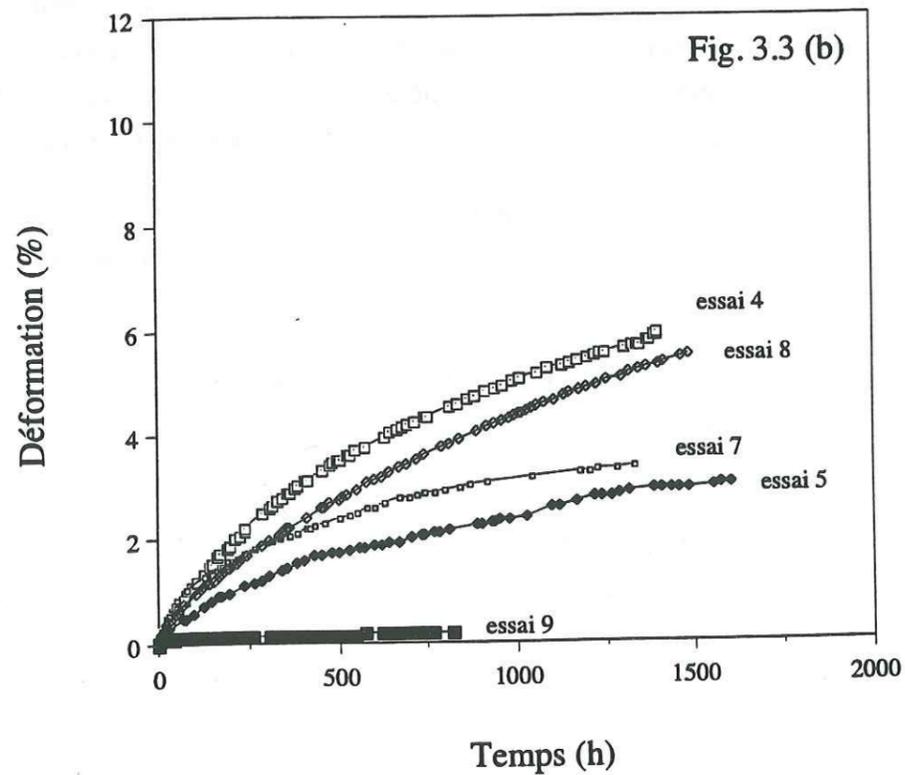
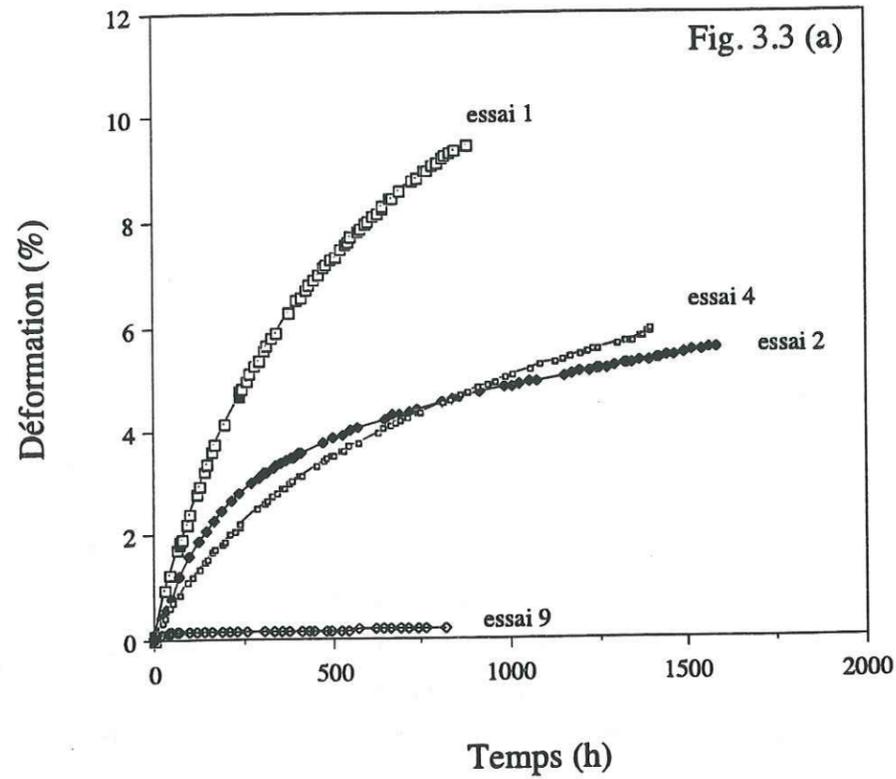


Fig. 3.3 Déformation des éprouvettes de sel sous contrainte en fonction du temps:

(a) Éprouvettes initialement séchées et le premier lot des briques de sel, avec la taille moyenne des grains  $60\mu\text{m}$  (selon les observations au MEB):

- essai 1,  $\sigma_1 = 60$  bars,  $\sigma_3 = 10$  bars;
- essai 2,  $\sigma_1 = 20$  bars,  $\sigma_3 = 10$  bars;
- essai 4,  $\sigma_1 = 40$  bars,  $\sigma_3 = 10$  bars;
- essai 9,  $\sigma_1 = 40$  bars,  $\sigma_3 = 10$  bars, avec circulation d'alcool;

(b) Éprouvettes initialement séchées et le second lot des briques de sel, avec la taille moyenne des grains  $100\mu\text{m}$ :

- essai 5,  $\sigma_1 = 40$  bars,  $\sigma_3 = 10$  bars;
- essai 7 début sans contrainte puis  $\sigma_1 = 40$  bars,  $\sigma_3 = 10$  bars;
- essai 8,  $\sigma_1 = 40$  bars,  $\sigma_3 = 10$  bars, avec circulation d'eau pure;

(c) Éprouvettes initialement saturées et la contrainte augmente en palier:

- essai 3  $\sigma_1 = 40$  bars,  $\sigma_3 = 10$  bars;
- essai 10 début  $\sigma_1 = 20$  bars,  $\sigma_3 = 10$  bars puis pendant deux semaine  $\sigma_1 = 40$  bars,  $\sigma_3 = 10$  bars, le diamètre des grains est de l'ordre de  $20\text{--}30\mu\text{m}$ .

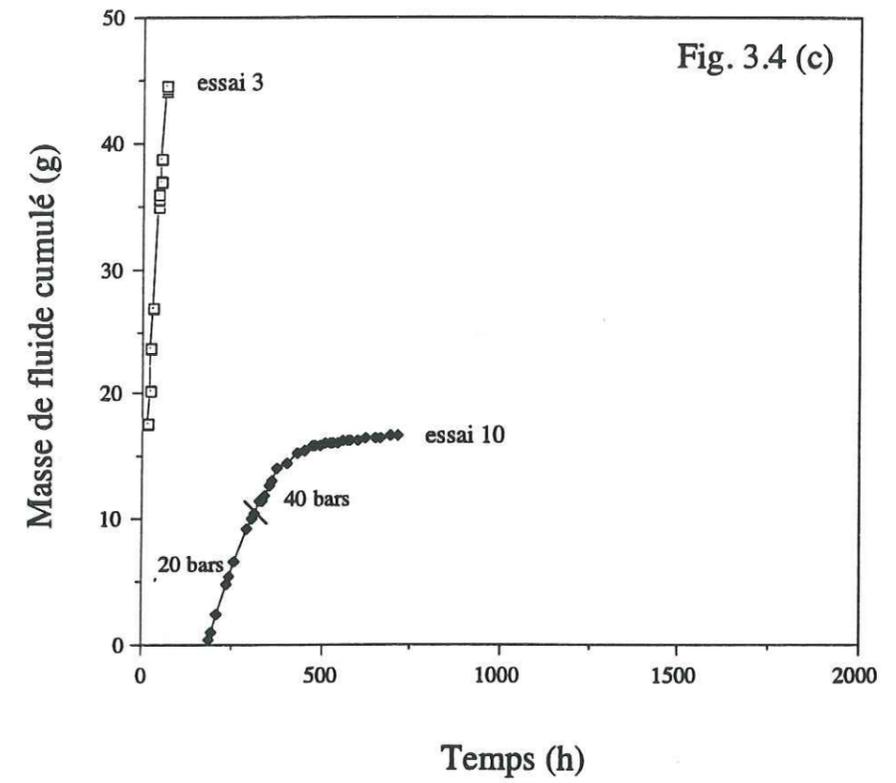
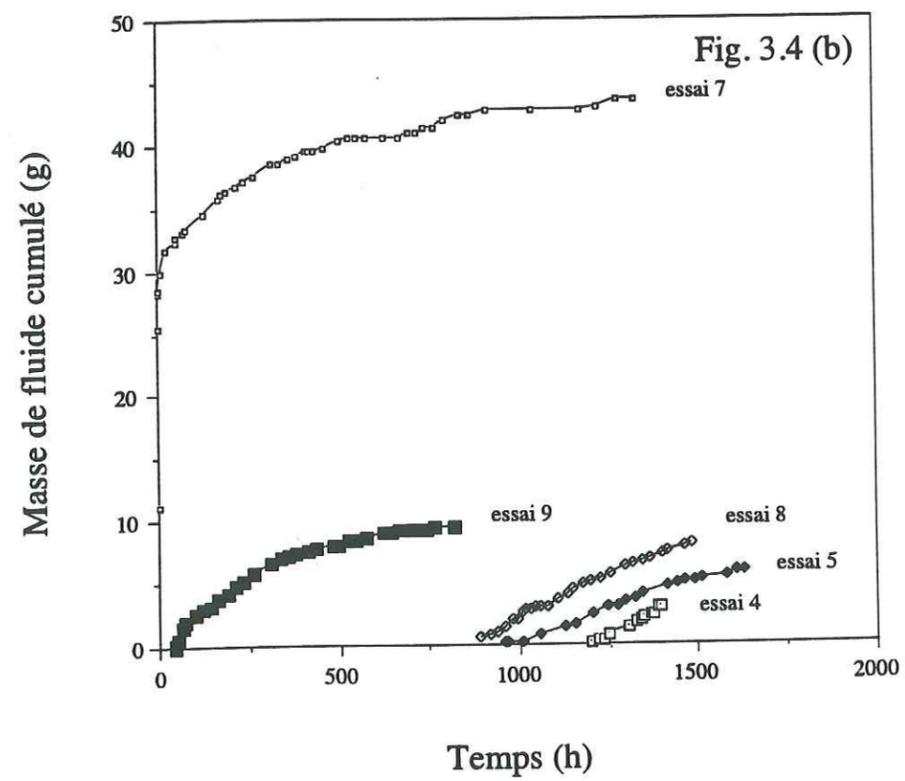
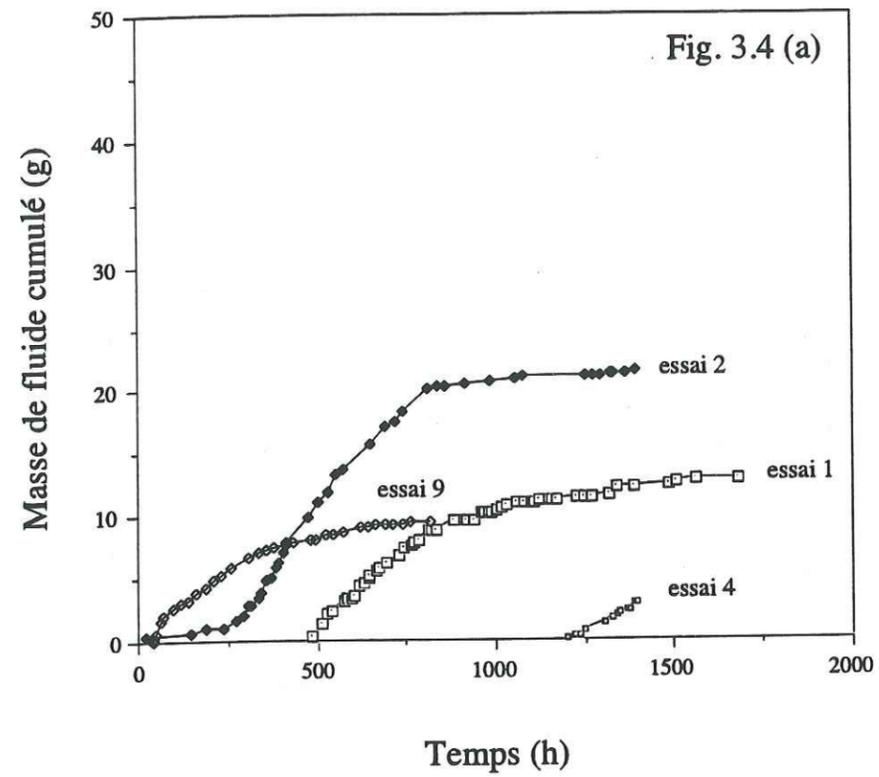


Fig.3.4 Évolution des quantités de fluides cumulés récupérés en cours d'essai, les conditions des essais sont données dans la figure 3.3.

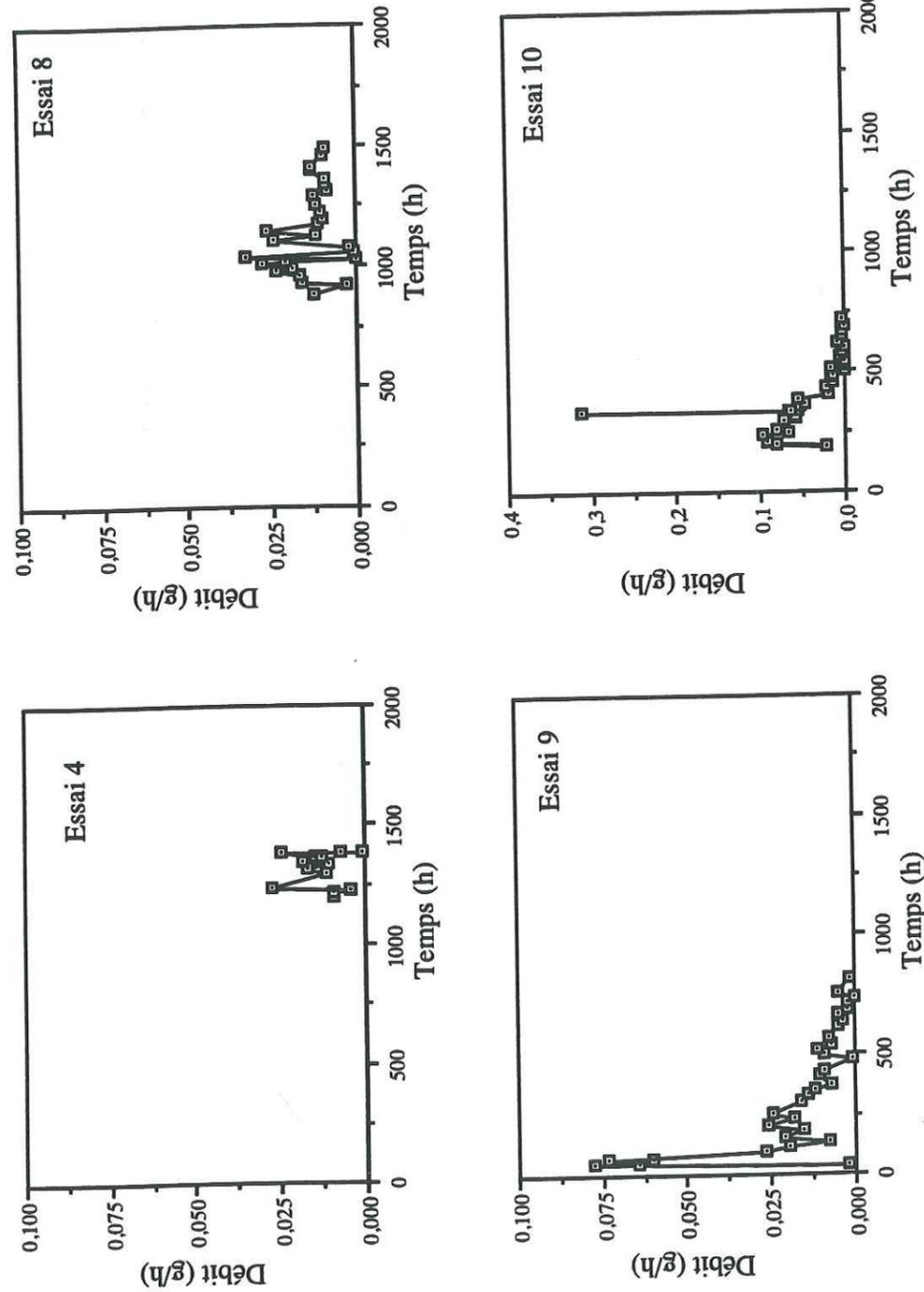


Fig. 3.5 Évolution du débit de fluide en fonction du temps, les conditions des essais sont données dans la figure 3.3.

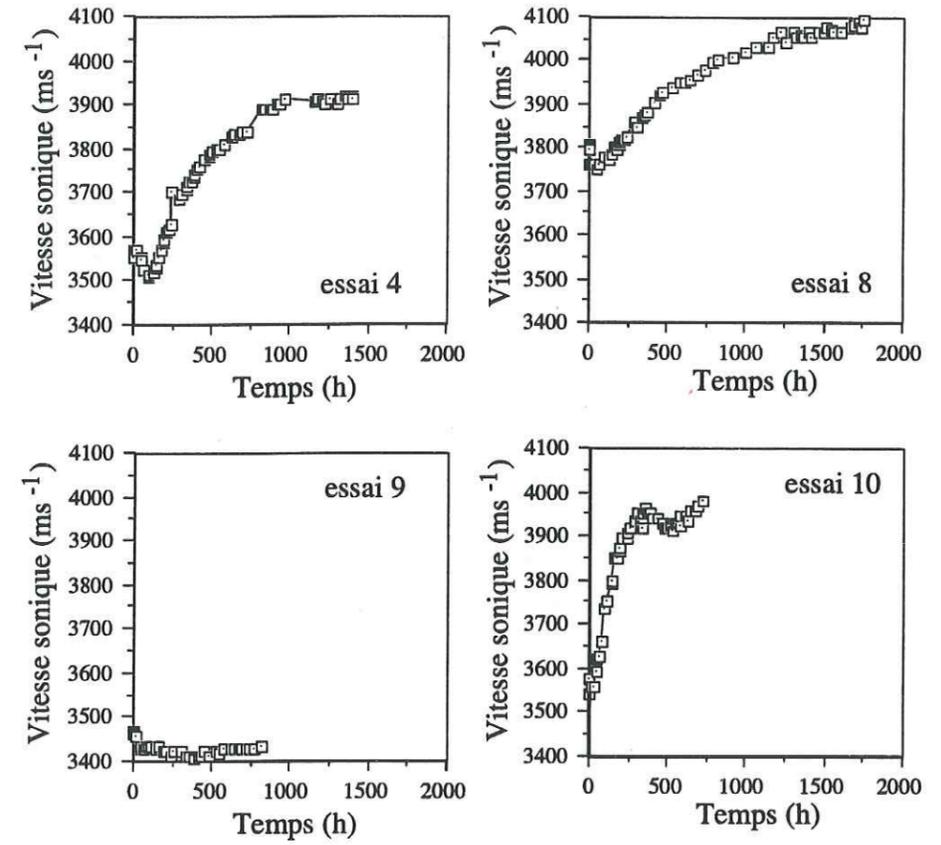


Fig. 3.6 Évolution des vitesses des ondes à travers l'éprouvette au cours de la circulation. Les conditions des essais sont données dans la figure 3.3.

circulation (essais 1, 2, 7, l'essai 4 a été arrêté volontairement). Le maximum du débit de sortie est plus ou moins décalé dans le temps selon les conditions de saturation initiales de l'éprouvette.

### §3.1.4 Évolutions des vitesses soniques

On sait que les vitesses soniques sont fonction des propriétés physiques du matériau (chapitre 2). Elles sont inversement proportionnelles à la porosité (Équation 2.13). Compte tenu de l'hétérogénéité initiale des échantillons les valeurs obtenues ne sont que relatives. Nous avons enregistré leurs variations au cours des essais. La figure 3.6 montre une évolution

globale de la vitesse sonore qui commence par décroître avant d'augmenter. L'essai 10 ne fait pas exception (Fig. 3.6d), mais la diminution de vitesse est relativement faible en début d'essai à 2 MPa. En revanche, lorsque dans cet essai 10 on impose, en cours d'essai, une nouvelle valeur de contrainte de 4 MPa la diminution de vitesse est beaucoup plus nette. On rappellera que dans cet essai la solution initiale est saturée au contact du matériaux de l'éprouvette alors que dans les autres essais la saturation est seulement par rapport à NaCl. Ceci devrait nous permettre de discuter de la compétition entre effet de sous-saturation et effet des contraintes pour induire les dissolutions en début d'essai.

On constate sur la figure 3.6 et pour chaque essai, que la décroissance de la vitesse sonore s'observe en parallèle avec les forts débits observés en début de circulation. Mais cette évolution des vitesses soniques est décalée dans le temps parce que les capteurs (émetteur / récepteur) ont été placés au tiers inférieur de l'éprouvette (alors que le débit est une moyenne sur toute la hauteur de l'éprouvette). Ceci peut être mis en parallèle avec les observations au microscope et au scanner qui montrent que des dissolutions interviennent d'abord dans l'éprouvette avant que le processus de colmatage ne commence.

### §3.1.5 Évolution de la densité radiologique (mesure au scanner)

Les éprouvettes associées aux essais 1, 2 et 3, ont été passées au scanner afin de déterminer avec précision la géométrie des discontinuités initiales et finales, et aussi pour étalonner les méthodes soniques (Lab. de mécanique et d'acoustique, CNRS, Marseille).

Nous comparons la densité radiologique moyenne entre les états initiaux et finals pour les éprouvettes 1, 2 et 3 (Fig. 3.7). Nous constatons qu'après circulation la densité radiologique augmente de manière significative. Les valeurs finales sont de l'ordre de 90 ~ 110 U.H.M. au lieu de 25 ~ 35 U.H.M. initialement. La seule exception concerne la densité finale du premier échantillon (bas de l'éprouvette) lors de l'essai 1. Celle-ci est inférieure à la densité de l'état initial. Une des explications est la présence de fissures (probablement surcreusées par dissolution) qui augmentent la porosité dans cette zone, la conséquence étant la diminution de la densité radiologique (Fig. 3.7a).

On sait que la densité radiologique peut traduire des variations de composition chimique et de structure (porosité) de l'éprouvette (chapitre 2). Sur les photos (Fig. 3.8 à 3.17) on note une différence entre l'état initial et l'état après circulation, ceci pour les trois éprouvettes.

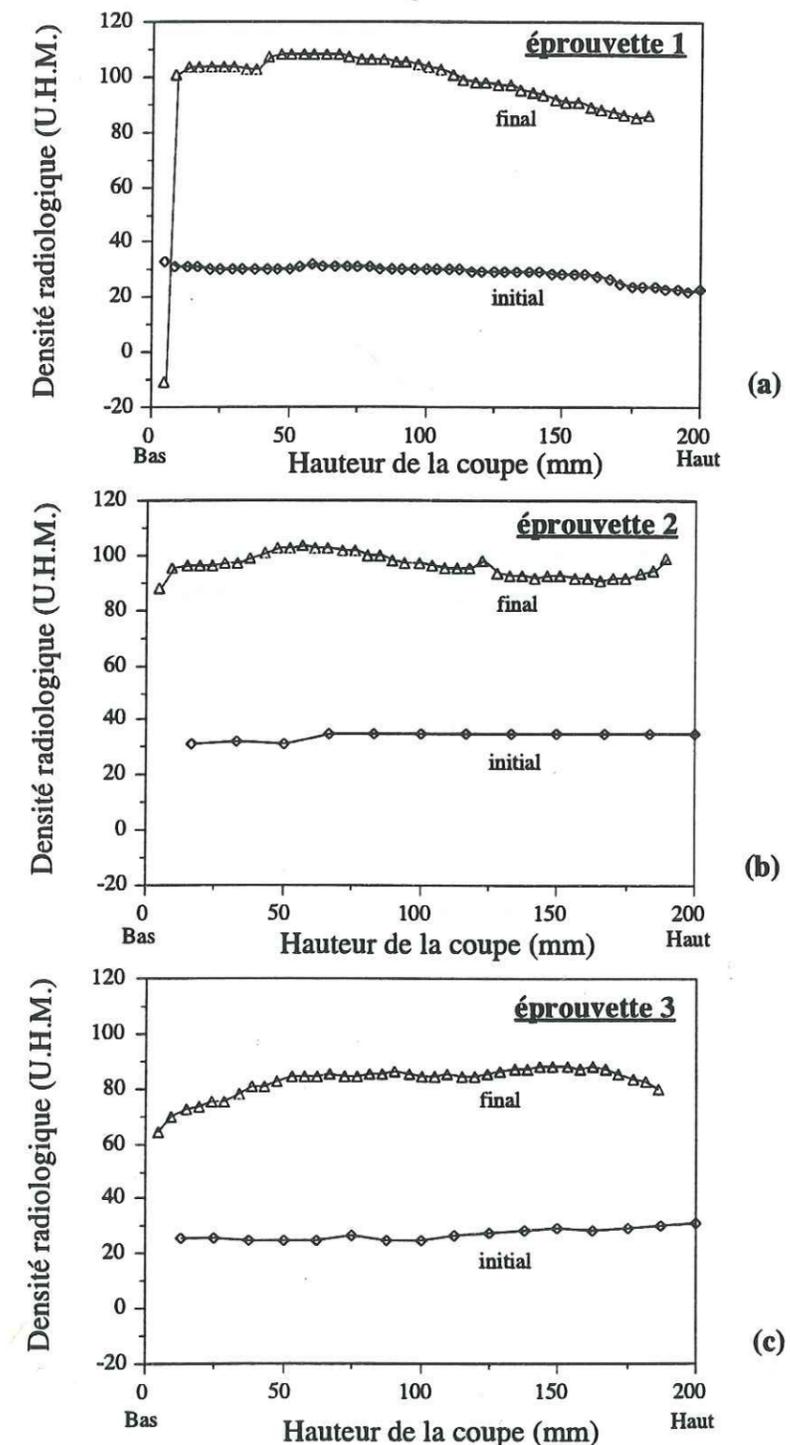


Fig. 3.7 Densité radiologique dans les éprouvettes 1, 2 et 3 initiales et finales en fonction de coupes effectuées à différentes hauteurs.

Mais on note surtout une différence entre l'état final des différents essais. Les essais 1 et 2 ont été arrêtés après un colmatage complet de l'éprouvette (arrêt de la circulation), tandis que l'essai 3 a été arrêté alors que la circulation était encore possible. On voit bien sur les photos que les zones de circulation (de plus forte porosité) sont plus continues (de bas en haut de l'éprouvette) pour l'essai 3 (zones bleues) que pour les essais 1 et 2 (zones vertes). Dans ces deux derniers cas, des zones de colmatages (qui apparaissent en jaune/rouge) s'opposent à la circulation dans la partie centrale de l'éprouvette. En revanche, dans l'éprouvette 3 ces colmatages n'ont pas complètement oblitéré les circulations (Fig. 3.17).

On remarquera enfin que les éprouvettes étaient loin d'être homogènes dans leur état initial.

Comme la densité radiologique est fonction à la fois de la densité, de la composition et de la saturation en fluides, et que ces paramètres changent tous au cours de l'essai, on peut calculé une évolution (complètement théorique) de la valeur de la densité radiologique comme une fonction de la composition chimique (NaCl et KCl) et de la porosité en milieu sec ou saturé (Fig. 3.18, selon les données de Joffre et al. 1968 et le tableau 2.2). Dans cet espace, deux chemins théoriques sont proposés qui représentent l'évolution présumée de la densité radiologique entre sa valeur initiale (o) et les deux valeurs finales de cette densité mesurée en haut et en bas de l'éprouvette. Cette évolution est basée sur l'observation des microstructures et sur l'interprétation des résultats d'analyse (notamment la dissolution privilégiée de la sylvine).

Pour *le bas de l'éprouvette*: à partir du point initial (o), l'évolution de la densité radiologique pourrait suivre un chemin (I) avec d'abord un effet lié à la saturation en fluide; ensuite un effet lié à la dissolution des minéraux (particulièrement la sylvine); et enfin un effet lié à la diminution de porosité.

Pour *le haut de l'éprouvette*: l'évolution de densité pourrait suivre un chemin (II) avec successivement une saturation par les fluides puis une précipitation puis dissolution de la sylvine et enfin une compaction de la matrice.

La figure 3.19 montre schématiquement l'évolution de ces circulations. Dans tous les cas, la circulation semble s'engager dans la partie centrale de l'échantillon (Fig. 3.19 a-b-c2), mais pour les essais 1 et 2, ces zones ont été colmatées dans la partie médiane des éprouvettes. Pour l'essai 3, le colmatage n'a eu le temps de se développer et donc d'arrêter la circulation.

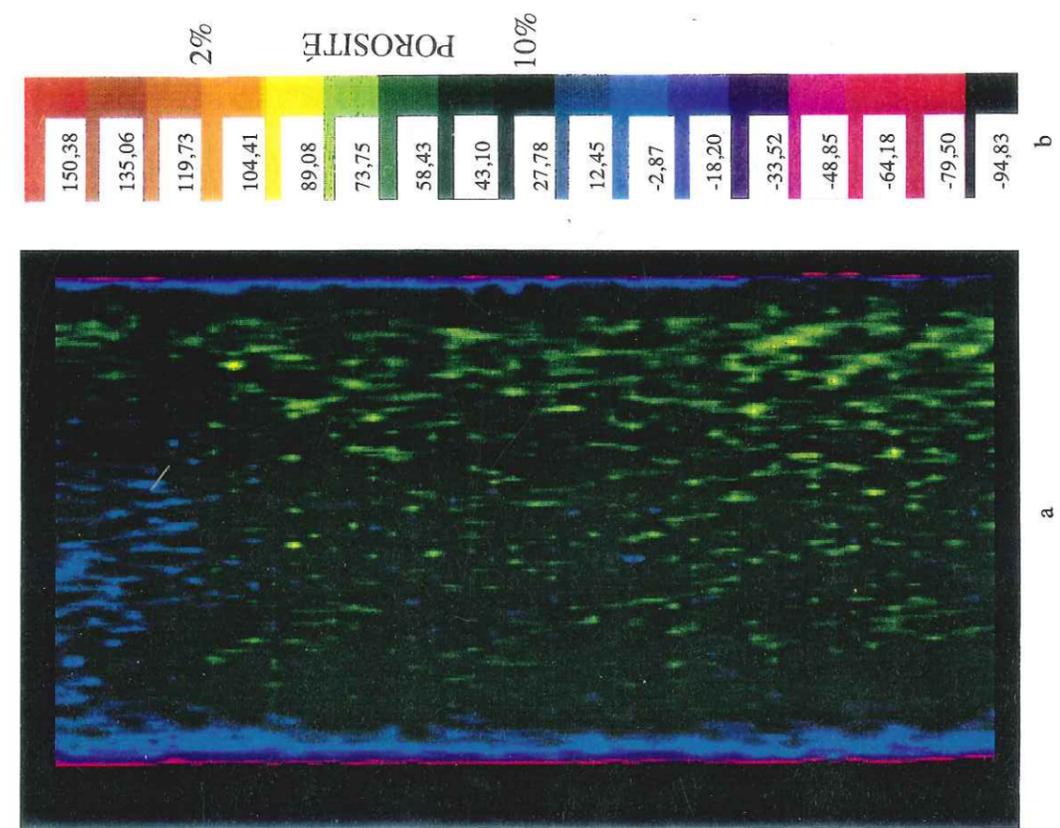


Fig. 3.8 a. Image au scanner, vue longitudinale: éprouvette initiale de l'essai I;  
b. Echelle de couleur (LUT) pour les figures 3.8 à 3.17.

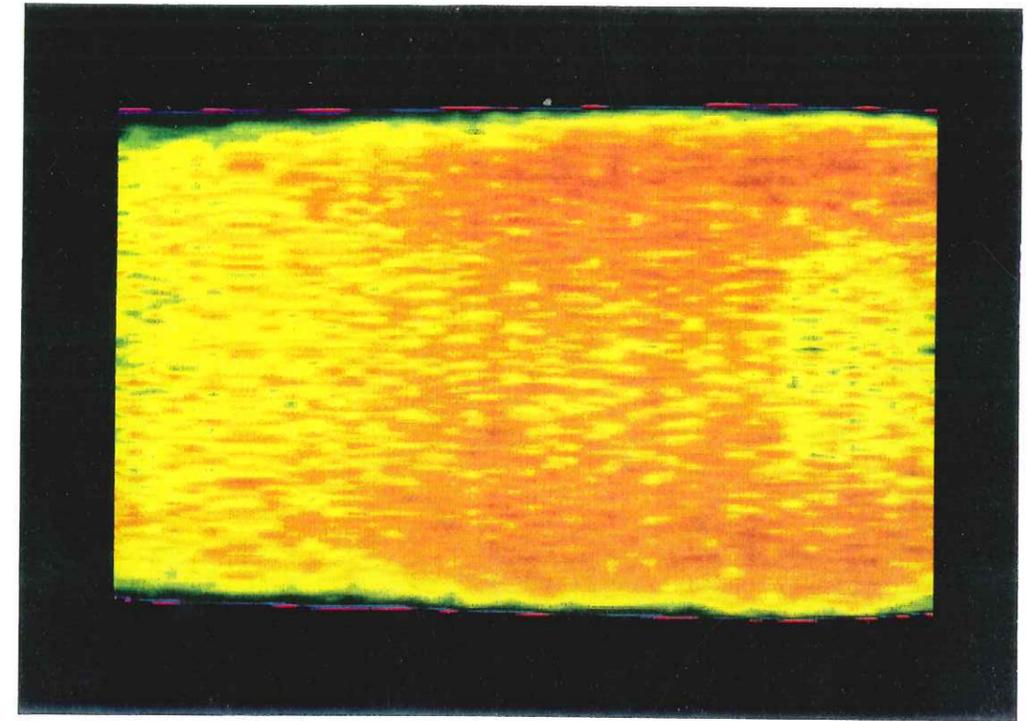


Fig. 3.9 Image au scanner, vue longitudinale: éprouvette finale de l'essai I. L'échelle de couleur est donnée dans la figure 3.8b.

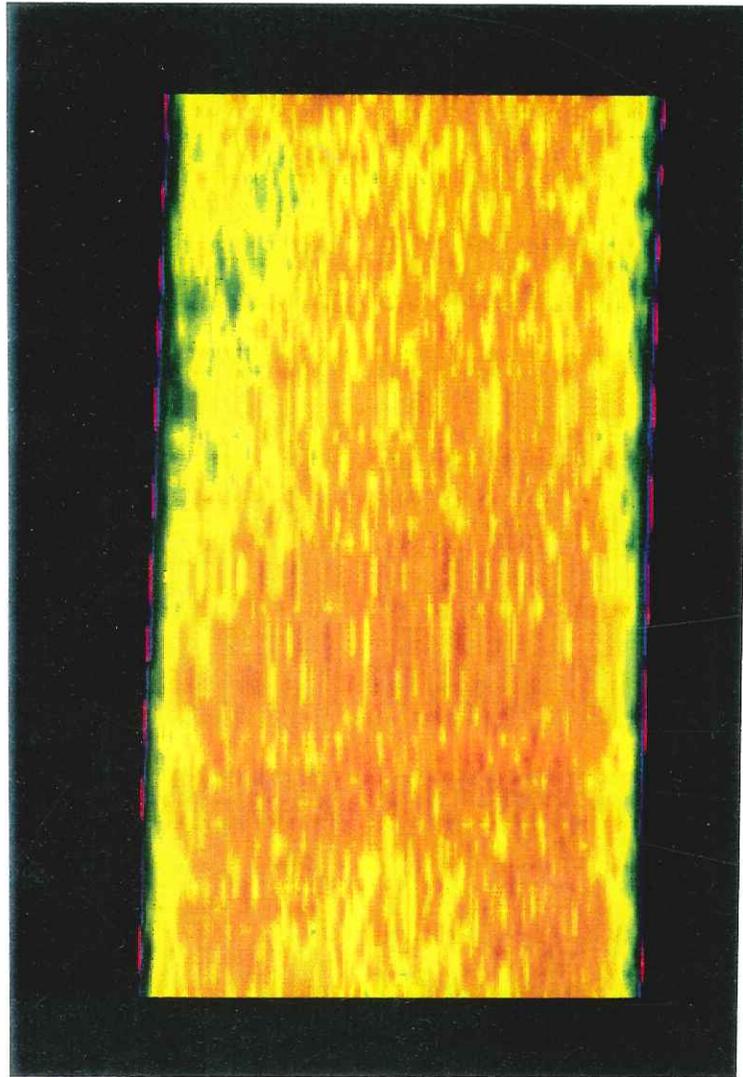


Fig. 3.10 Image au scanner, vue longitudinale: éprouvette finale de l'essai 2. L'échelle de couleur est donnée dans la figure 3.8b.

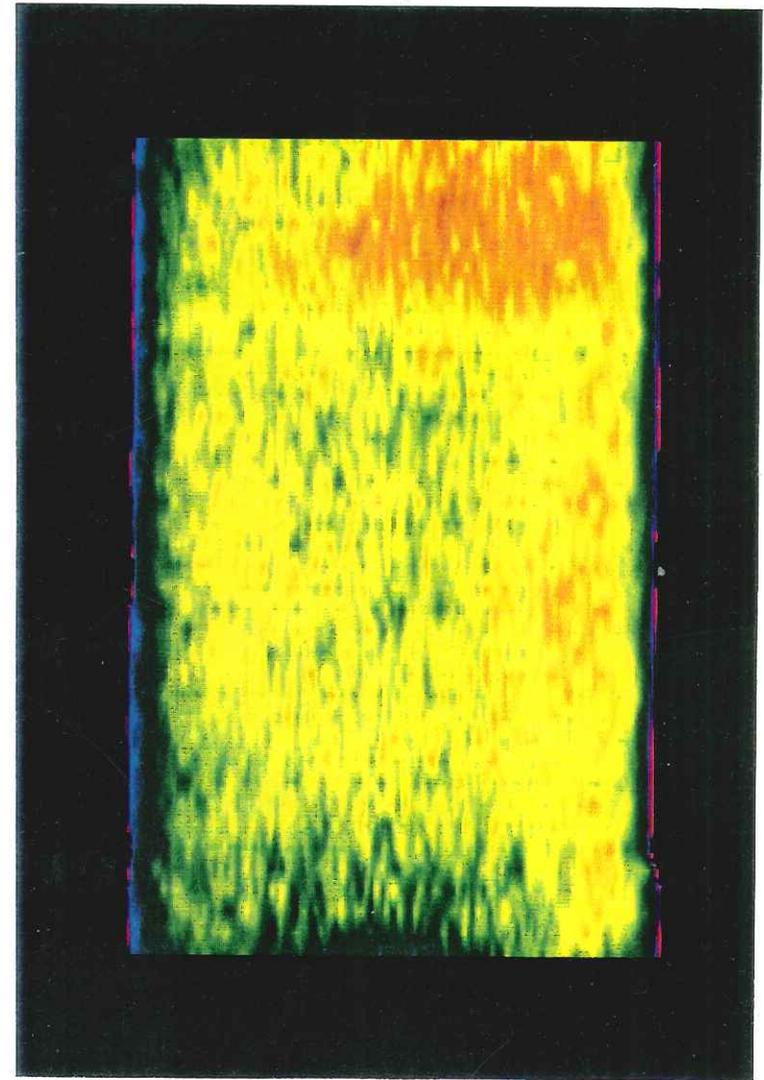


Fig. 3.11 Image au scanner, vue longitudinale: éprouvette finale de l'essai 3. L'échelle de couleur est donnée dans la figure 3.8b.

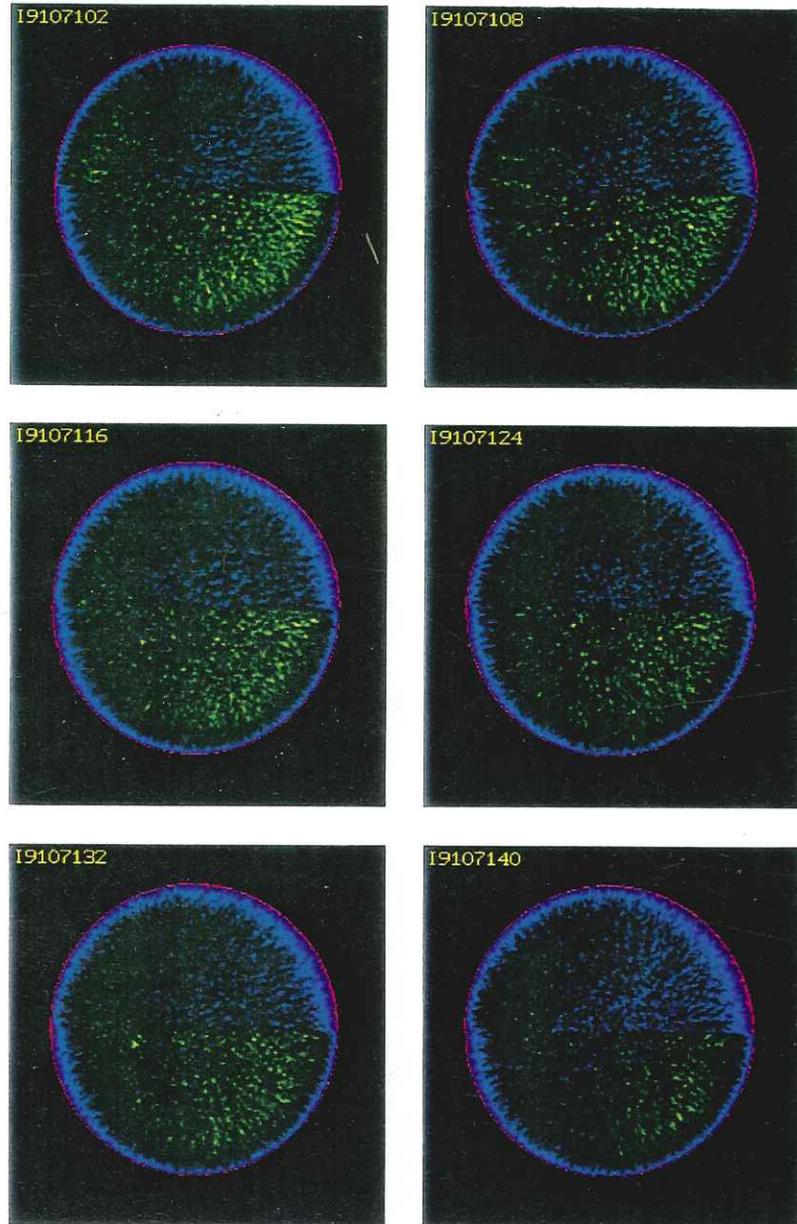


Fig. 3.12 Image au scanner, vue transversale: éprouvette initiale de l'essai 1. De I9107102 à I9107140 les sections présentées s'échelonnent de bas en haut de l'éprouvette. L'échelle de couleur est donnée dans la figure 3.8b.

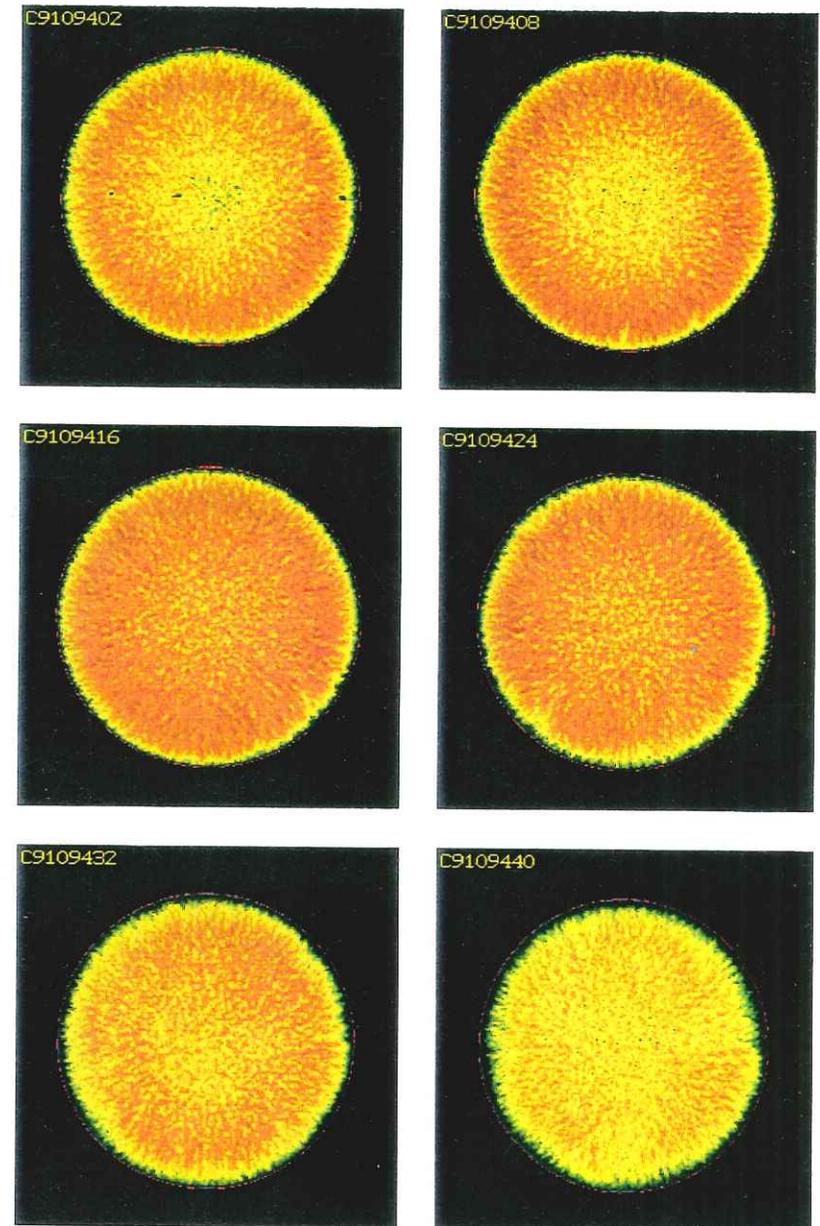


Fig. 3.13 Image au scanner, vue transversale: éprouvette finale de l'essai 1. De C9109402 à C9109440 les sections présentées s'échelonnent de bas en haut de l'éprouvette. L'échelle de couleur est donnée dans la figure 3.8b.

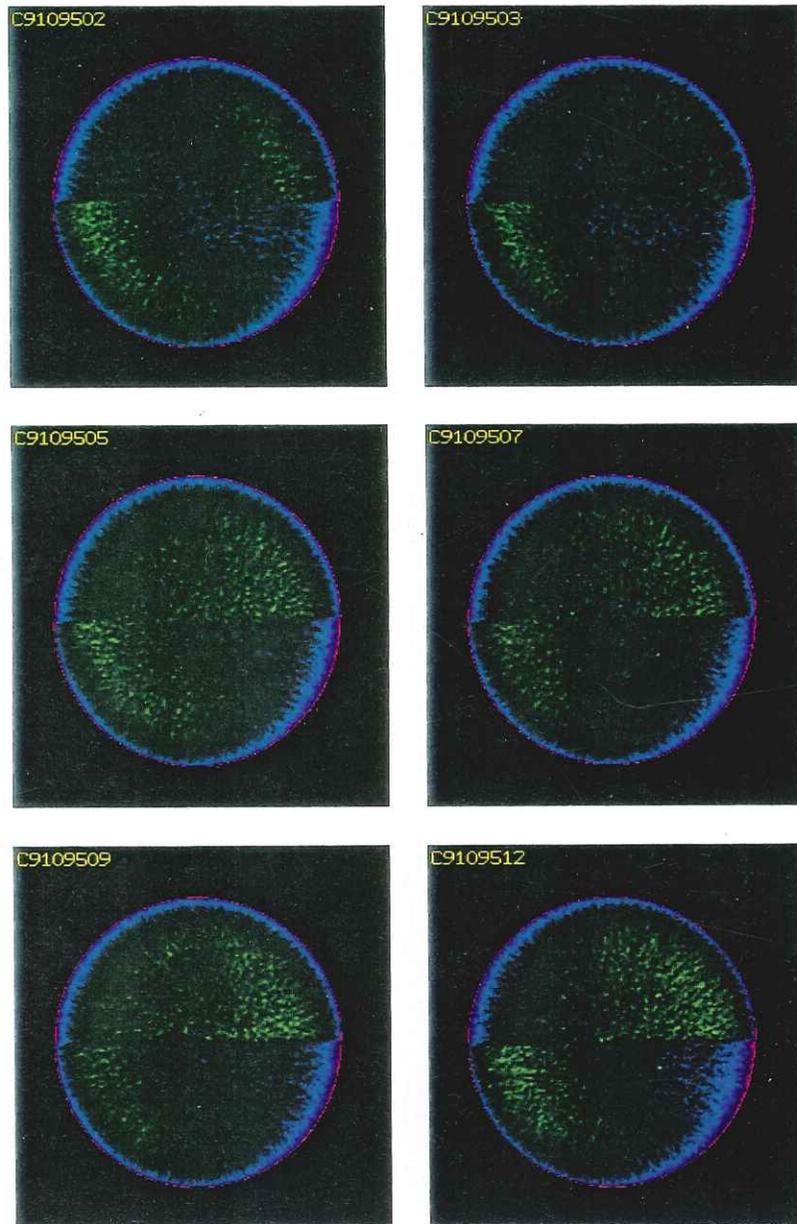


Fig. 3.14 Image au scanner, vue transversale: éprouvette initiale de l'essai 2. De C9109502 à C9109512 les sections présentées s'échelonnent de bas en haut de l'éprouvette. L'échelle de couleur est donnée dans la figure 3.8b.

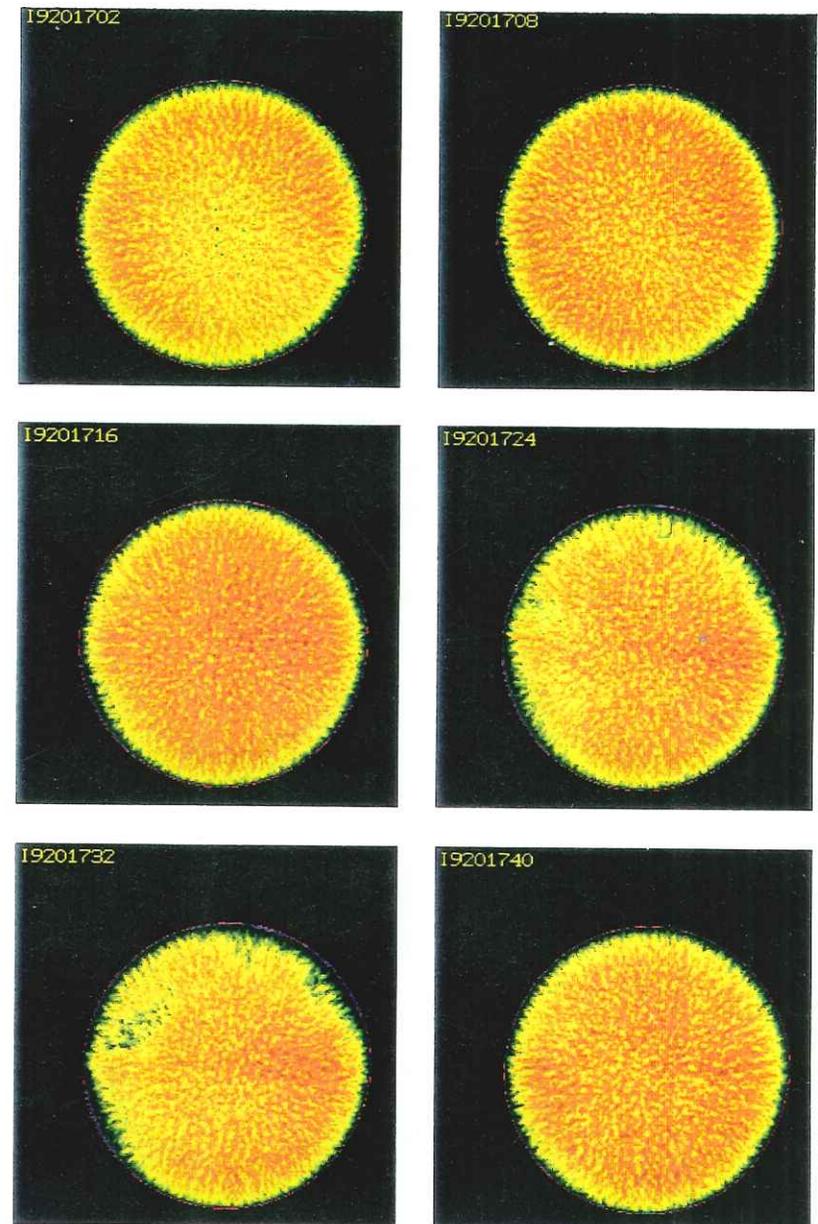


Fig. 3.15 Image au scanner, vue transversale: éprouvette finale de l'essai 2. De I9201702 à I9201740 les sections présentées s'échelonnent de bas en haut de l'éprouvette. L'échelle de couleur est donnée dans la figure 3.8b.

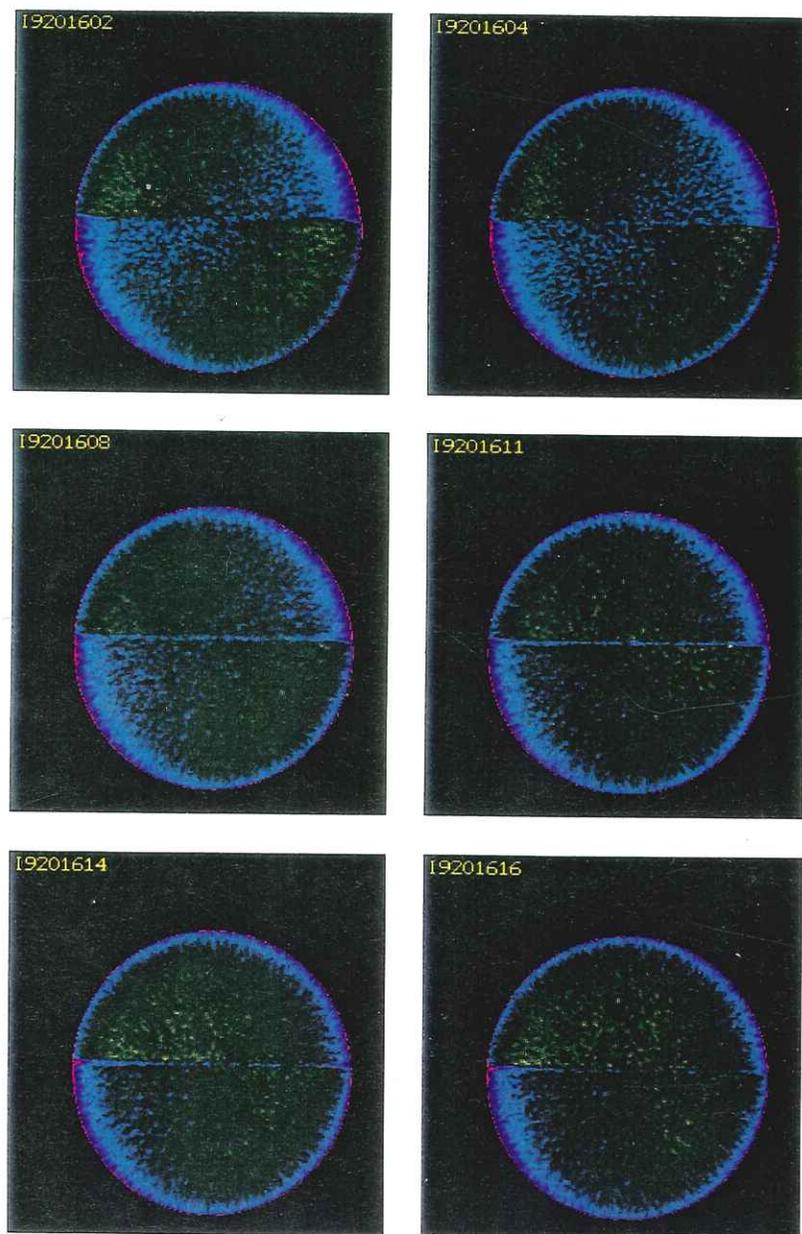


Fig. 3.16 Image au scanner, vue transversale: éprouvette initiale de l'essai 3. De I9201602 à I9201616 les sections présentées s'échelonnent de bas en haut de l'éprouvette. L'échelle de couleur est donnée dans la figure 3.8b.

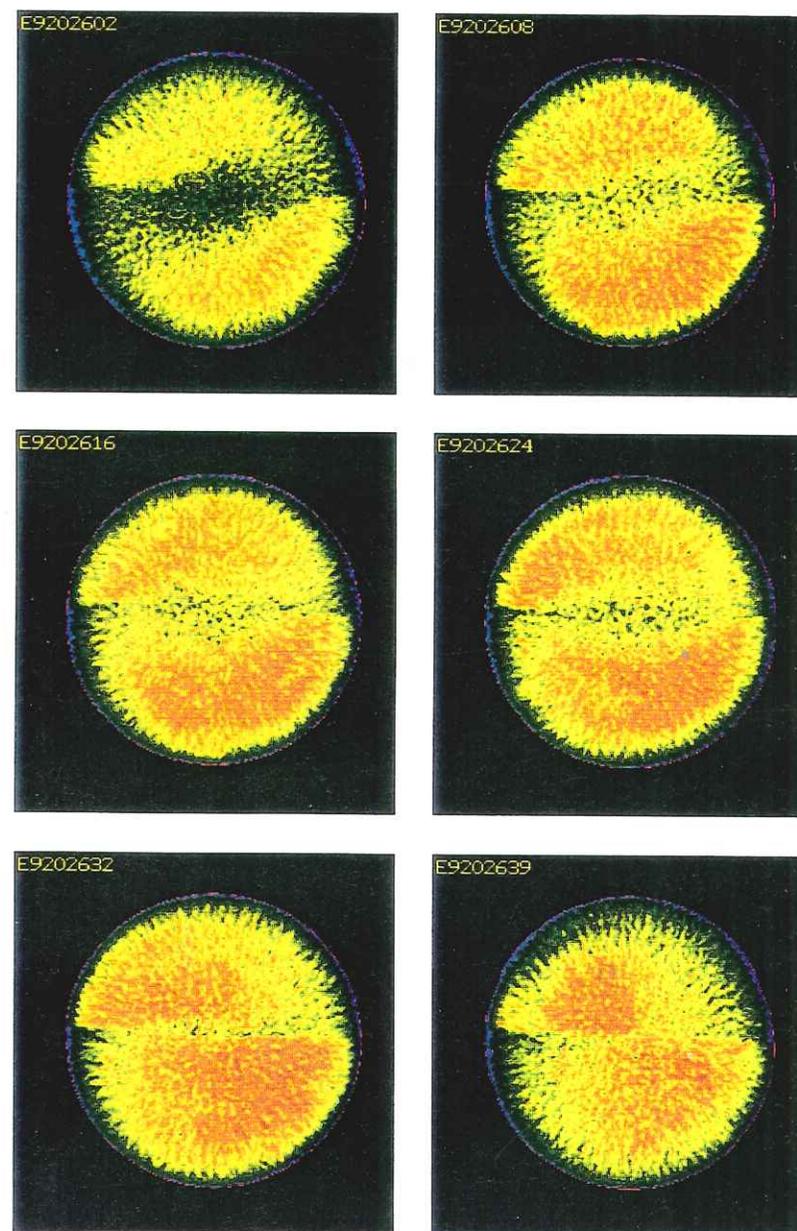


Fig. 3.17 Image au scanner, vue transversale: éprouvette initiale de l'essai 3. De E9202602 à E9202639 les sections présentées s'échelonnent de bas en haut de l'éprouvette. L'échelle de couleur est donnée dans la figure 3.8b.

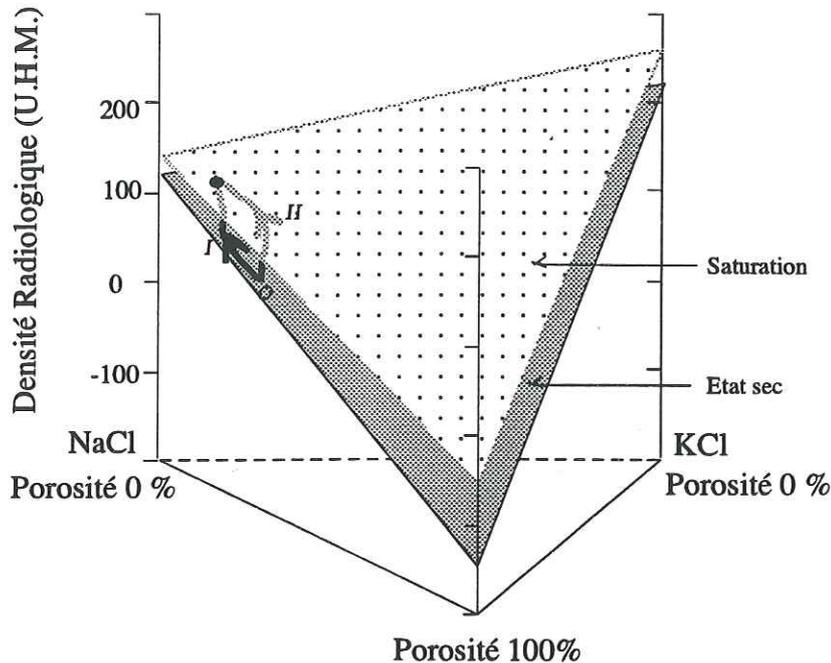


Fig. 3.18 Évolution de la densité radiologique en fonction de la saturation en fluides, de la composition et de la porosité (selon équation 2.17 et tableau 2.2) et chemins présumés de cette évolution en bas (I) et en haut (II) de l'éprouvette.

### §3.1.6 Porosité à l'échelle des grains

Les mesures de porosité ont été effectuées sur des échantillons cylindriques de  $1,9 \text{ cm}^3$ , avec un porosimètre au mercure à Marseille (Université de Provence).

Nous avons usiné des petites carottes prélevées en différents secteurs d'éprouvettes références avant essai et sur les éprouvettes 1, 2 et 3 après essai (Fig. 3.20). Plusieurs carottes ont été utilisées pour prendre un échantillon moyen compte tenu de l'hétérogénéité initiale des briques.

La courbe d'injection de mercure (Fig. 3.21) montre qu'il y a une distribution bimodale des pores pour les échantillons initiaux (I-1, II-R et III-R). La porosité totale est 8,8 %, 12,3 % et 9,2 % respectivement pour les éprouvettes 1, 2 et 3. Pour les échantillons après essai, la porosité totale diminue à cause de la déformation et du colmatage (Fig. 3.22 et Tab. 3.5).

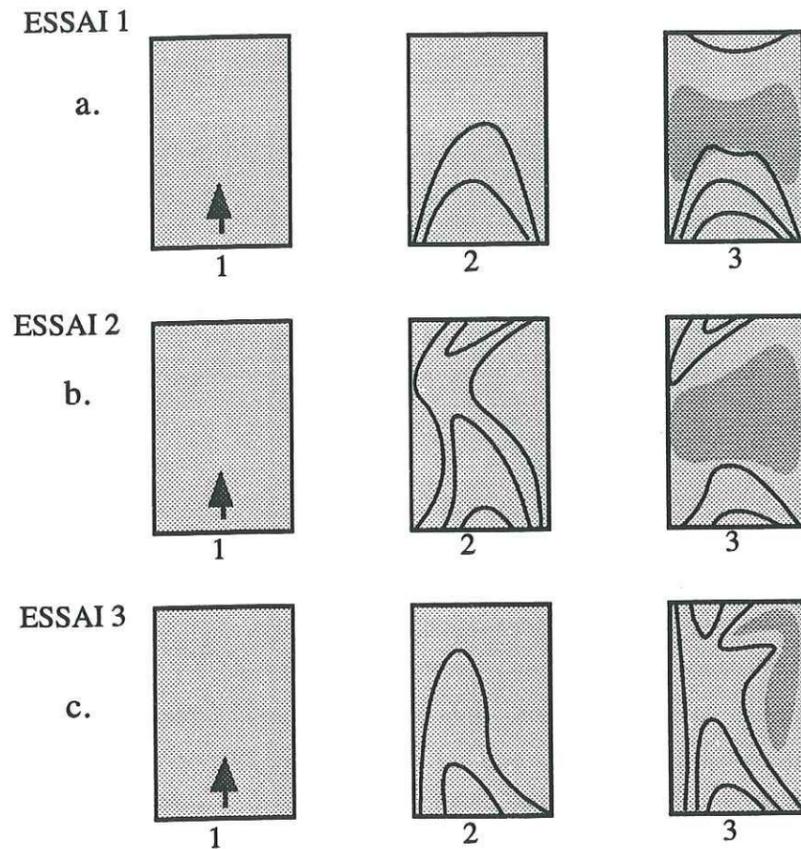


Fig. 3.19 Dessin schématique des chemins de circulation (d'après les données des densités radiologiques observées). Les dessins 1, 2 et 3 donnent l'évolution au cours du temps des zones de dissolution (courbes continues) et des zones de colmatage (zones noircies). Les flèches indiquent le sens de circulation.

Nous pouvons remarquer dans le détail (Fig. 3.22) que la variation de la porosité résulte de la combinaison dissolution/déformation/cristallisation. Pour les éprouvettes 1, 2 et 3, la famille initiale de pores de diamètre 4-10  $\mu\text{m}$  est détruite dans tous les cas (par déformation ou colmatage). De nouvelles familles de pores (de 2 et 9  $\mu\text{m}$  de diamètre et de 0,01  $\mu\text{m}$  de diamètre) apparaissent par dissolution. Nos résultats confirment que l'évolution de porosité mesurée par scanner est exactement la même que celle enregistrée par la mesure de porosité au mercure.

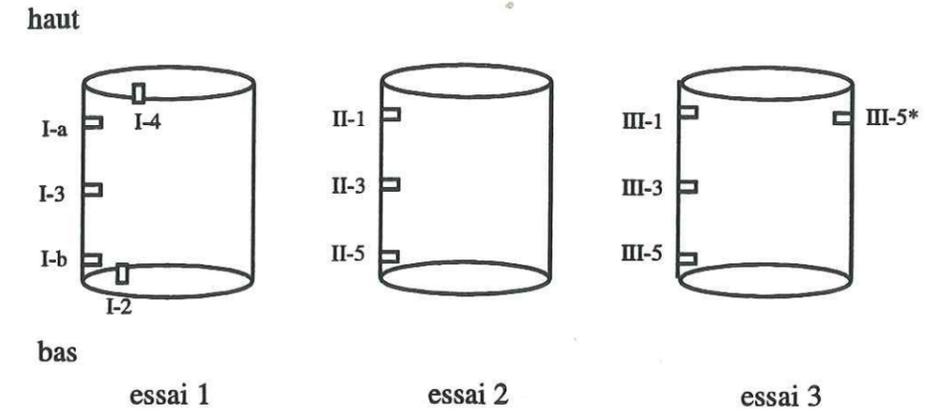


Fig. 3.20 Localisation des échantillons pour la mesure de porosité au mercure dans les éprouvettes 1, 2 et 3. Les échantillons I-1, II-R et III-R sont les références de l'état initial des éprouvettes 1, 2 et 3.

Tab. 3.5 Valeurs des paramètres physiques des échantillons, voir leurs situations dans la figure 3.20.

Essai	Numéro de l'échantillon	Position de l'échantillon	Porosité totale (%)	Porosité piégée (%)	Densité (g/cc)
I	I - 1	référence	8,81	6,16	2,03
	I - 2	bas de l'éprouvette	1,90	0,34	2,17
	I - 3	milieu de l'éprouvette	2,59	0,93	2,06
	I - 4	haut de l'éprouvette	3,66	0,98	2,05
	I - a	bas de l'éprouvette	4,94	1,12	1,96
	I - b	haut de l'éprouvette	4,41	1,39	2,07
II	II - R	référence	12,25	7,59	2,03
	II - 1	bas de l'éprouvette	5,71	2,41	1,94
	II - 3	milieu de l'éprouvette	8,58	2,83	2,04
III	II - 5	haut de l'éprouvette	6,49	2,92	2,01
	III - R	référence	9,15	6,85	1,98
	III - 1	bas de l'éprouvette	6,58	4,32	2,03
	III - 3	milieu de l'éprouvette	6,41	2,44	2,08
	III - 5	haut de l'éprouvette	4,25	2,44	2,07
	III - 5*	haut de l'éprouvette	6,85	2,09	1,94

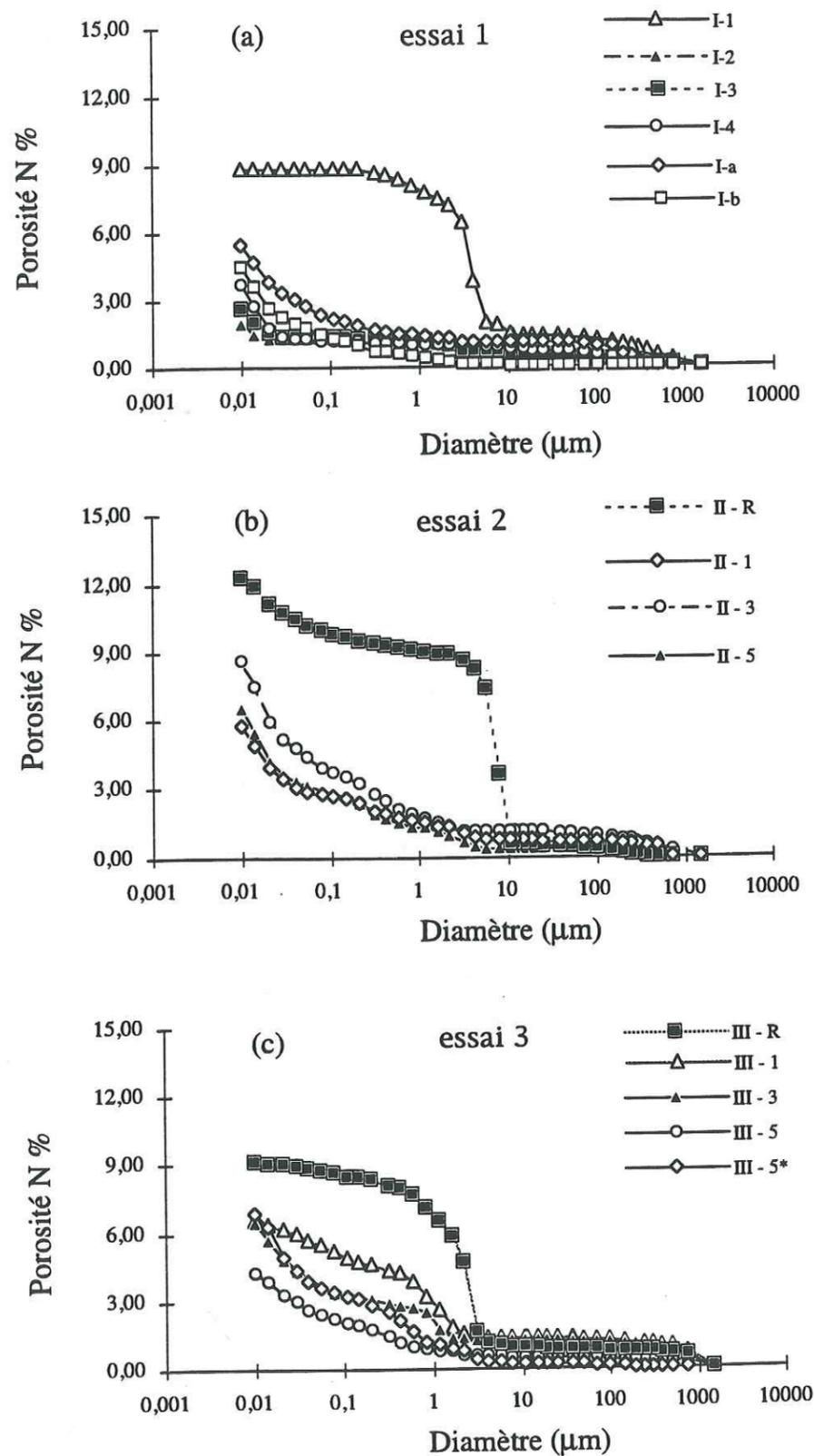


Fig. 3.21 Courbes de porosité cumulée pour les échantillons étudiés (la valeur du point gauche donne la porosité totale): a, éprouvette 1, b, éprouvette 2, c, éprouvette 3. La localisation de ces échantillons est donnée dans la Fig. 3.20 et Tab. 3.5.

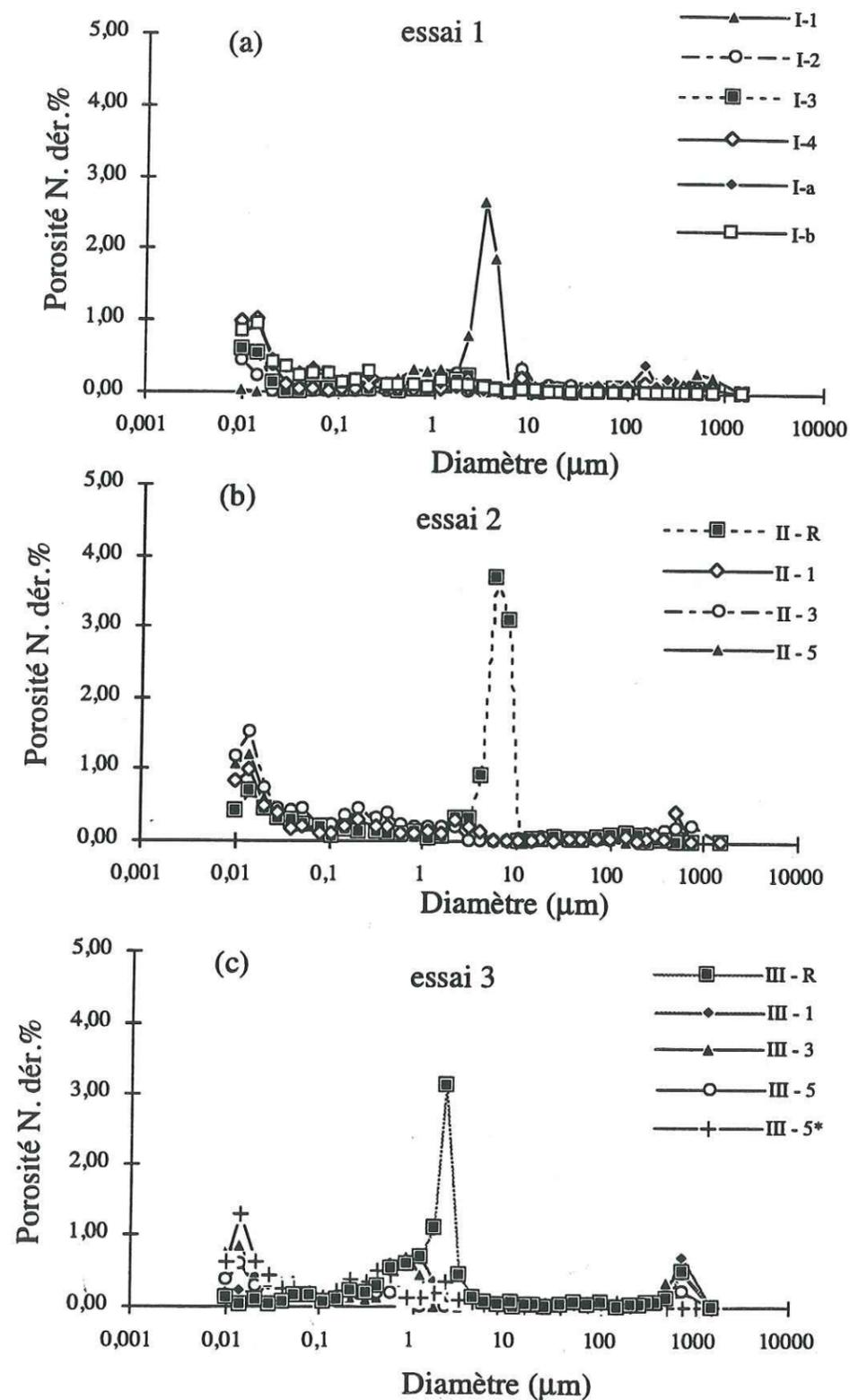


Fig. 3.22 Distribution de la porosité estimée par porosimètre mercure, voir situation des échantillons dans la figure 3.20.

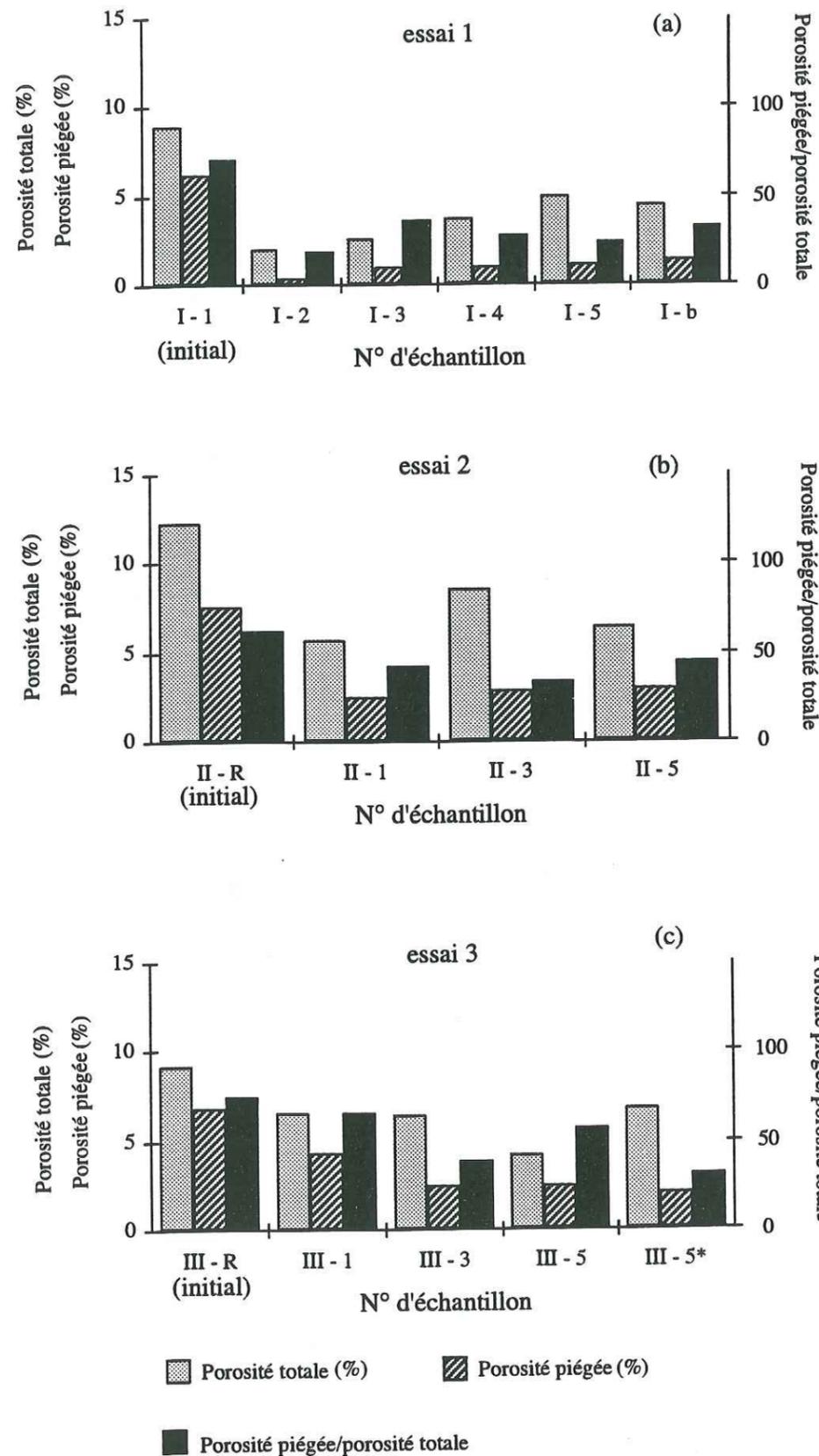


Fig. 3.23 Variations de la porosité piégée, de la porosité totale et du rapport entre ces deux paramètres, voir situation des échantillons dans la figure 3.20.

On peut utiliser les courbes de porosimétrie au mercure pour quantifier de façon simple les paramètres structuraux du milieu poreux. On peut notamment estimer ainsi la partie de porosité piégée et la densité avec les données analysées (Tab. 3.5).

La figure 3.23 montre schématiquement que la valeur de la porosité piégée diminue entre les échantillons avant et après essai. L'évolution du rapport entre la porosité piégée et la porosité totale est encore plus significative. Sa valeur montre une diminution pour les échantillons après circulation. Cela indique que les pores sont mieux connectés après la circulation qu'avant mais que le diamètre d'accès de ces pores est si faible ( $0,01 \mu\text{m}$ ) que la perméabilité est pratiquement nulle.

Sur la figure 3.22, on peut distinguer deux types d'éprouvettes (les éprouvettes 1 et 2 étaient initialement sèches, l'éprouvette 3 était initialement saturée sous vide) après circulation.

- Les éprouvettes 1 et 2, dont la perméabilité est pratiquement nulle, présentent de très faibles diamètres d'accès de pores ( $0,01 \mu\text{m}$ ).

- L'éprouvette 3, dont la perméabilité n'est pas nulle, présente une famille de pores connectés avec un diamètre maximum de l'ordre de  $0,5$  à  $1 \mu\text{m}$ .

La dissolution permet donc dans un premier temps le développement de pores qui sont ensuite progressivement détruits par le processus de compaction/colmatage. C'est ce qui entraîne la diminution progressive de la perméabilité.

Après circulation et compaction, la masse volumique montre elle aussi un changement, avec une petite diminution. La dissolution affecte probablement des éléments plus lourds que la moyenne pendant la circulation. Cette hypothèse a été confirmée par les analyses de l'évolution des concentrations des différents sels dans les solutions de sortie.

### §3.1.7 Observations au MEB: Composition minérale et évolution des structures

L'observation des microstructures au MEB est la méthode la plus simple et le plus directe pour connaître les propriétés internes du matériau et pour rechercher les traces de dissolution et de cristallisation. Nous avons donc cherché au Microscope Électronique à Balayage à identifier les différentes phases minérales (avec des images rétro diffusées et le spectromètre en dispersion d'énergie) et la structure microscopique (grâce à des images des électrons secondaires).

#### §3.1.7.1 Microstructures

Pour l'échantillon initial nous avons observé une texture en grains hétérogènes révélant des minéraux de tailles différentes: de 5 % à 15 % de clastes sont englobés dans une matrice à grain fin. Le tableau. 3.6 donne la taille des grains pour toutes les éprouvettes. La distribution des tailles de grains a été mesurée par comptage sur photos MEB. Nous pouvons classer les éprouvettes initiales en groupes selon la taille moyenne des grains de halite:

- pour les essais 1, 2, 3 et 4 la taille de grains est de 60  $\mu\text{m}$ ;
- pour celle des essais 5, 7, 8 et 9 la taille est de 100  $\mu\text{m}$ ;
- pour l'essai 10 la taille est de 25  $\mu\text{m}$  environ.

Après essai, les structures sont variées: les clastes ont disparu et les tailles de grains se sont homogénéisées (la taille moyenne après essai est de 60  $\mu\text{m}$  pour la halite). Nous pouvons décrire les structures selon les relations intergranulaires, intragranulaires et selon les formes des pores. On distingue les structures suivantes.

a) Des textures isogranulaires apparaissent avec des pores autour des grains et des réseaux de dissolution qui se développent de préférence le long des faces, ceci dans les secteurs où la circulation a été maintenue jusqu'à la fin de l'essai (Fig. 3.24a);

b) Des textures isogranulaires apparaissent avec des pores connectés plutôt parallèles à l'axe de l'échantillon et à  $\sigma_1$ , ceci aussi dans les secteurs où une circulation importante a été maintenue jusqu'à la fin de l'essai Fig. 3.24b);

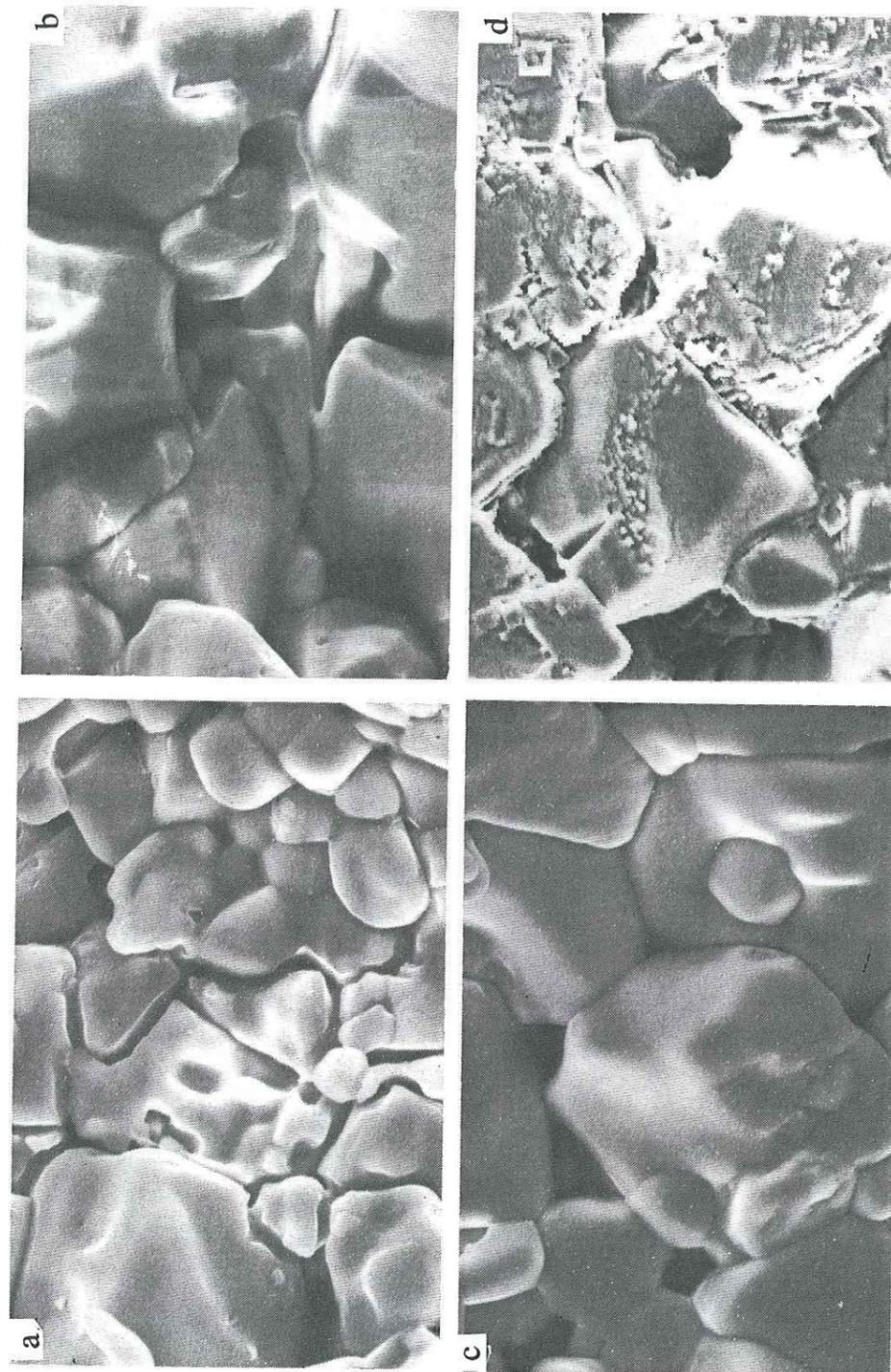


Fig. 3.24 Microtexture des briques de sel après essai:  
 a) réseaux de dissolution qui se développent de préférence le long des joints de grains (x600);  
 b) chemins de circulation parallèles à  $\sigma_1$  (vertical), avec dissolutions près des contacts (x1000);  
 c) texture polygonale avec engrenage par dissolution-cristallisation sous contrainte (x1000);  
 d) texture en sous-grains (x1000).

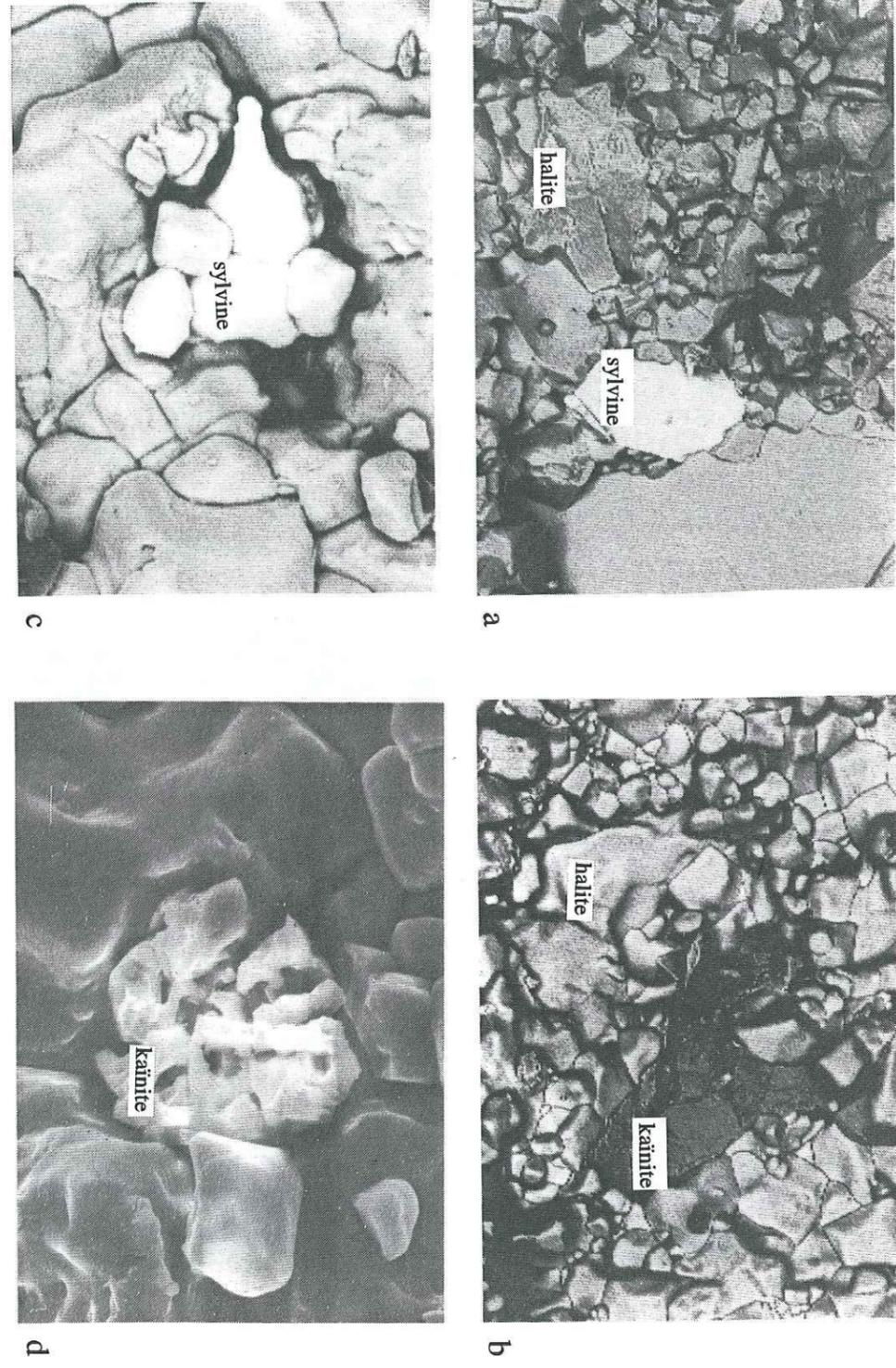


Fig. 3.25 Observations au MEB: sylvine et kainite présentent le maximum de dissolution. a) et b) échantillons avant essai (x250), c) et d) échantillons après essai (x1000).

Tab. 3.6 Taille des grains de halite, sylvine et kainite dans les éprouvettes initiales

N° de l'éprouvette	Halite		Sylvine		Kainite	
	Taille de grains (µm)	% de la halite l'éprouvette	Taille de grains (µm)	% de l'éprouvette	Taille de grains (µm)	% de l'éprouvette
1	40~60 100~200	94 6	5~15	3	~15	0,8
2	30~60 100~200	96 4	70~90	2	21	0,5
3	45~60 120~250	95 5	5~10	5	10	1
4	40~60 120~200	91 9	5~20	4	10	1
5	65~90 150~280	93 7	50~60	4	30	1
7	60~80 150~250	94 6	20	3,5	10	0,5
8	50~70 120~220	92 8	70~90	4	100~200	1
9	50~80 150~300	90 10	20~30	5	40	1
10	20~30 120~180	98 2	5~10	3	5	1

c) Des textures polygonales, en mosaïque apparaissent dans les secteurs où la perméabilité a été détruite. Les grains de sels montrent des bordures droites ou courbes et de nombreuses jonctions triples avec des grains engrenés créés par la dissolution sous contrainte (Fig. 3.24c).

d) Des textures en sous-grains apparaissent enfin associées aux précédentes. A l'intérieur des grains de la halite, une recristallisation a lieu dans les zones de glissement (Fig. 3.24d).

Sur la figure 3.25, on constate que les structures de dissolution privilégiées se développent autour des grains de la sylvine et de la kaïnite.

### §3.1.7.2 Variations des microstructures et des compositions de minéraux en fonction de la situation des prélèvements dans l'éprouvette

Nous avons étudié en détail les changements des structures et des compositions minérales sur l'essai 1 (déformation moyenne de 10%). Les observations sont présentées sur quatre séries de photos à différentes échelles (x50 Fig. 3.26, x250 Fig. 3.27, x500 Fig. 3.28, x1000 Fig. 3.29).

Chaque figure comprend:

- deux photos d'échantillons à l'état initial (a, électrons secondaires; a', électrons rétro diffusés),
- deux photos d'échantillons situés au bas de l'éprouvette (b, électrons secondaires; b', électrons rétro diffusés),
- deux photos d'échantillons situés au haut de l'éprouvette (c, électrons secondaires; c', électrons rétro diffusés).

Dans l'échantillon initial (Fig. 3.27a', 3.29a'), la sylvine (grains les plus blancs) est sous forme de grains fins (10-15  $\mu\text{m}$ ) et est distribuée de manière homogène entre les grains (gris) plus gros de la halite. La kaïnite est en grains encore plus fins (10  $\mu\text{m}$ ), avec le même type de distribution que la sylvine (dispersée entre les grains de halite, Fig. 3.29a). La halite elle-même présente une grande variabilité de taille de grains (50 - 200  $\mu\text{m}$  Fig. 3.26a et 3.28a).

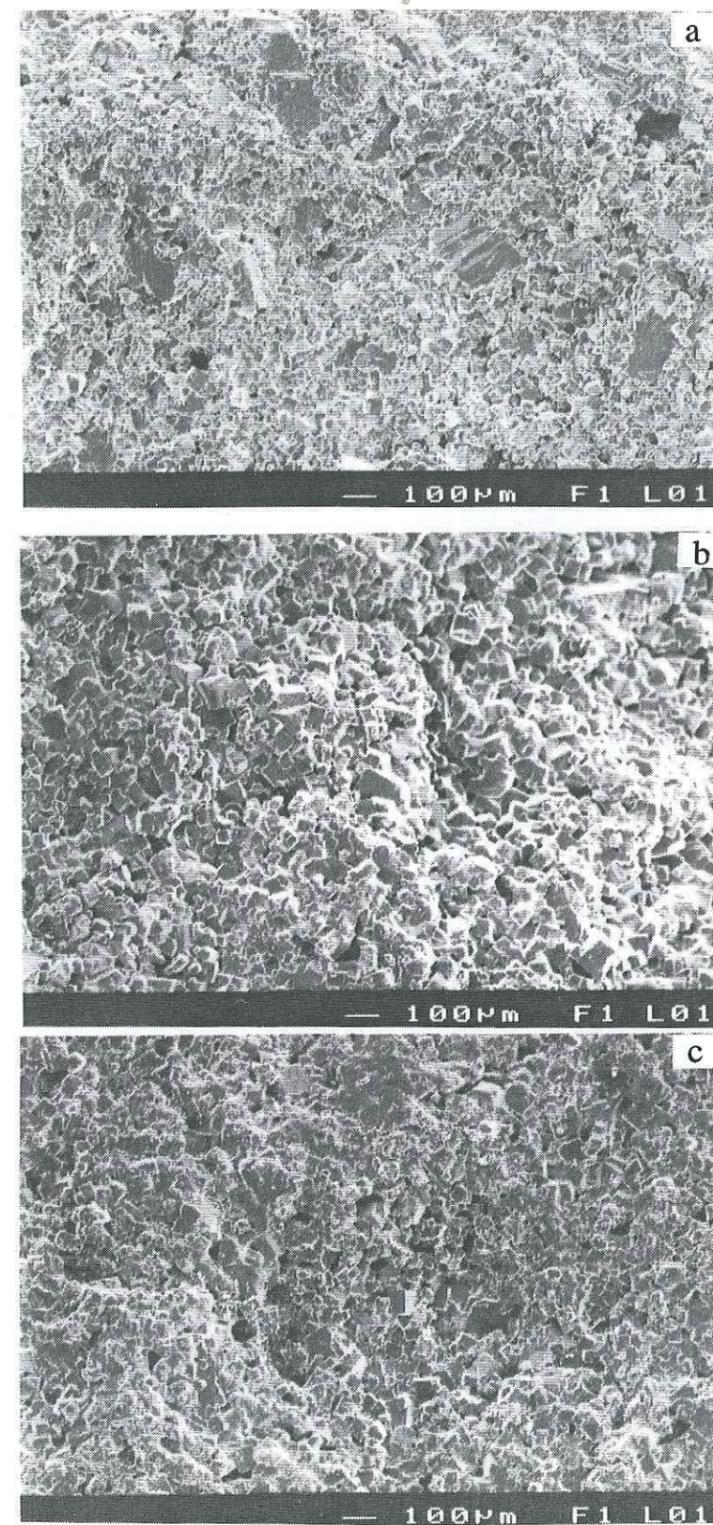


Fig. 3.26 Observations au MEB, essai 1, a: échantillon initial; b: échantillon situé au bas de l'éprouvette et c: échantillon situé en haut de l'éprouvette (x50).

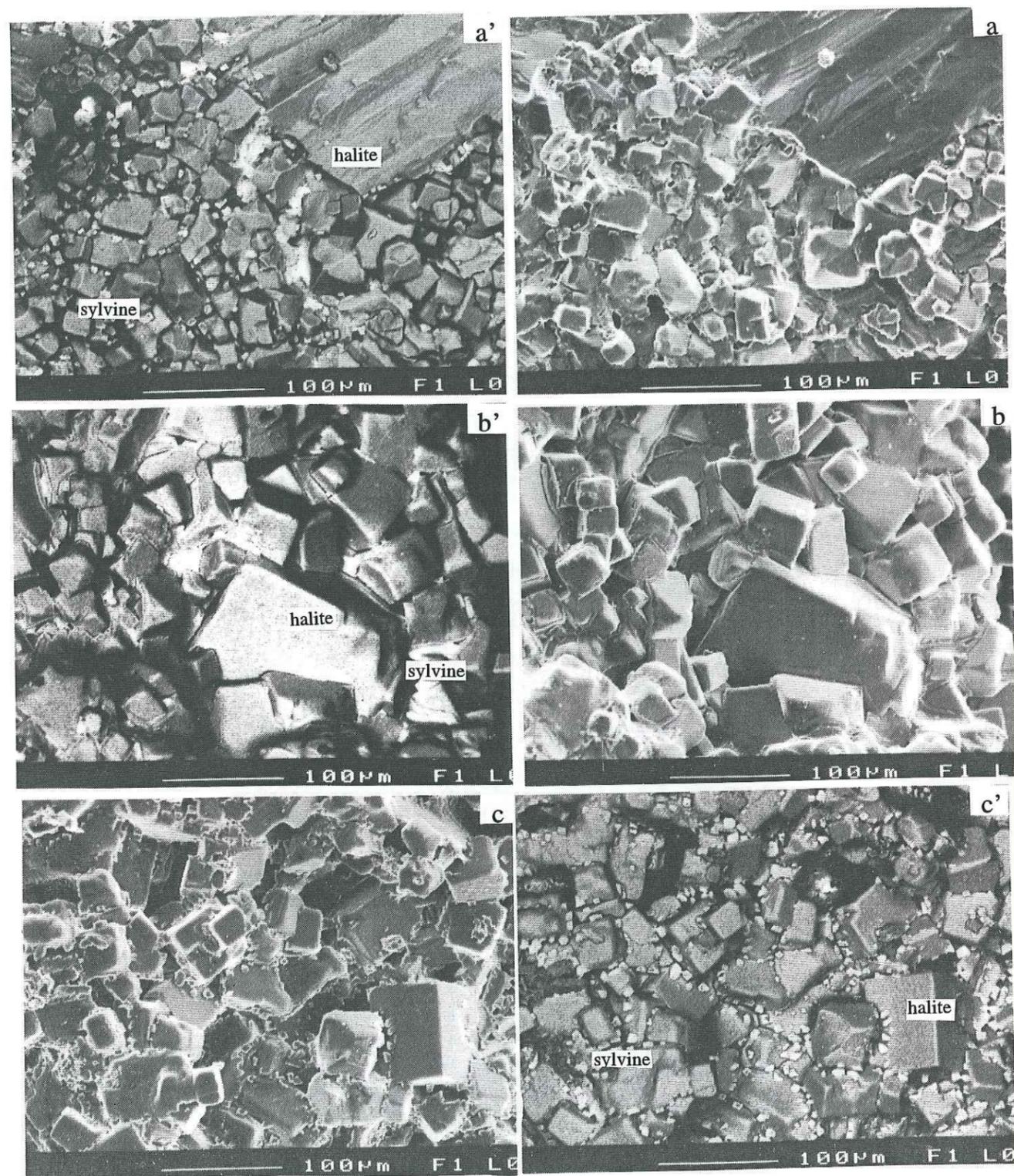


Fig. 3.27 Observations au MEB, essai 1, à gauche image électrons secondaire, à droite image électrons rétrodiffusés. a, a': échantillon initial; b, b': échantillon situé au bas de l'éprouvette et c, c': échantillon situé en haut de l'éprouvette (x250).

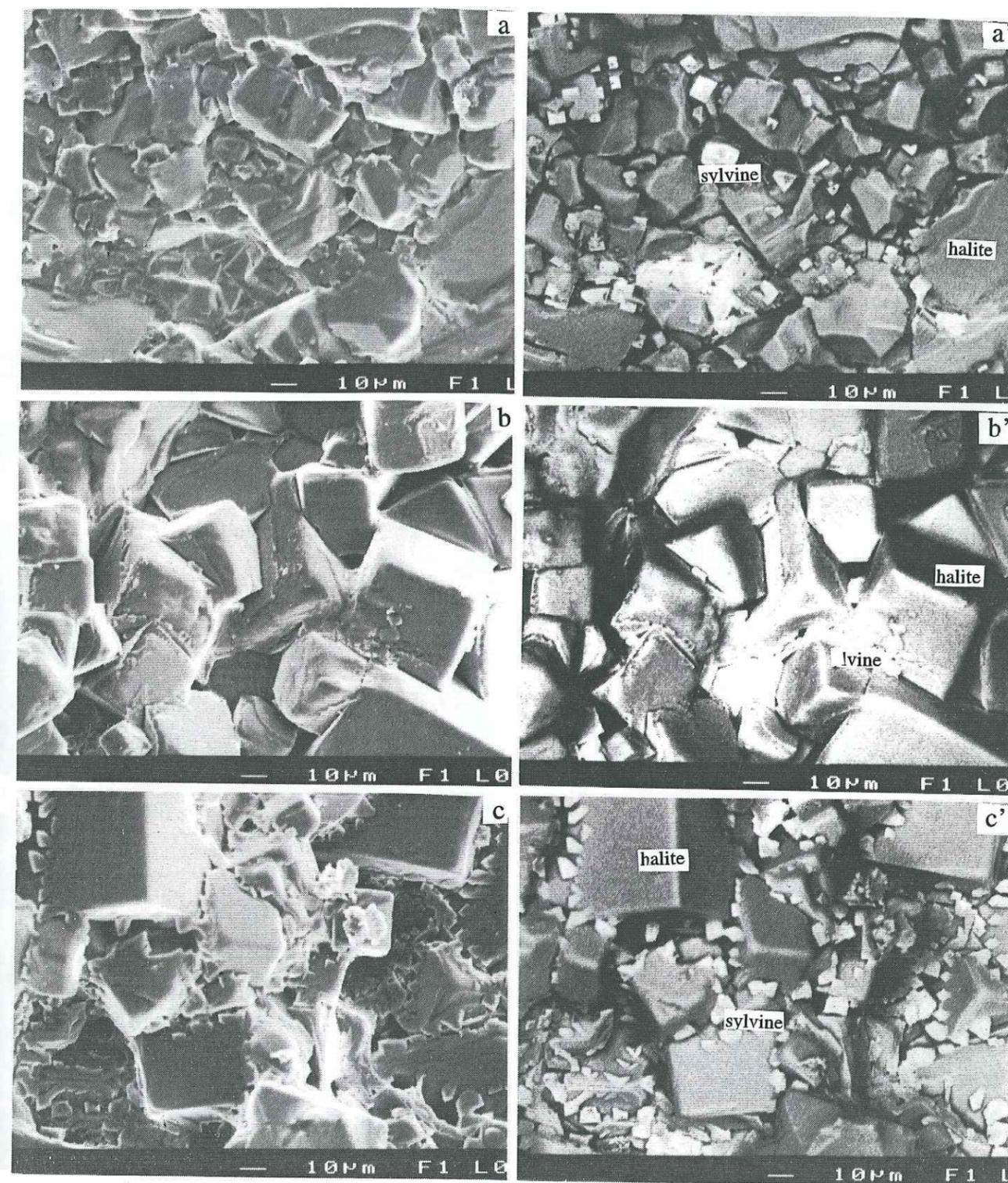


Fig. 3.28 Observations au MEB, essai 1, à gauche image électrons secondaire, à droite image électrons rétrodiffusés. a, a': échantillon initial; b, b': échantillon situé au bas de l'éprouvette et c, c': échantillon situé en haut de l'éprouvette (x500).

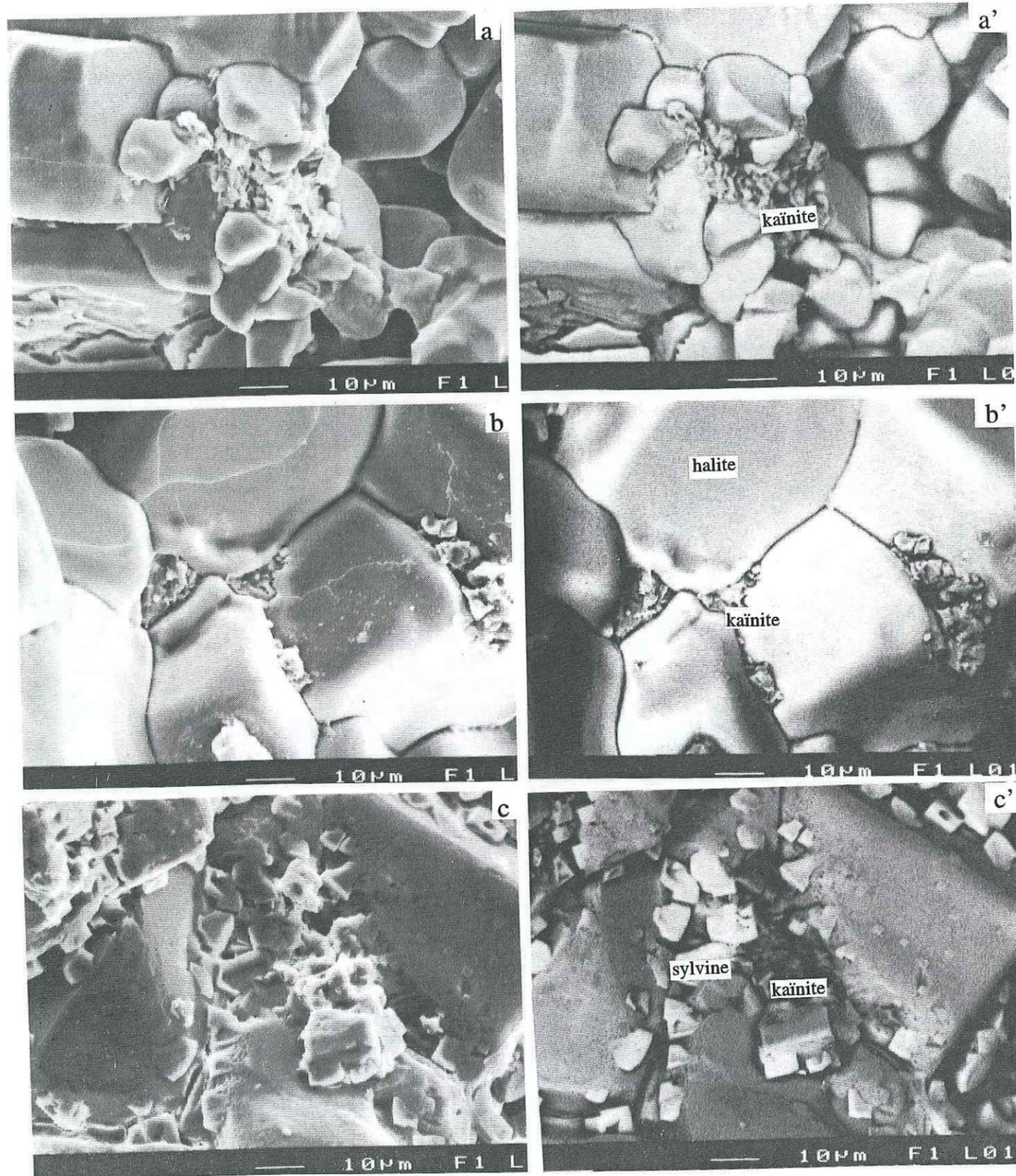


Fig. 3.29 Observations au MEB, essai 1, à gauche image électrons secondaire, à droite image électrons rétrodiffusés. a, a': échantillon initial; b, b': échantillon situé au bas de l'éprouvette et c, c': échantillon situé en haut de l'éprouvette (x1000).

Pour l'échantillon après essai, dans un prélèvement situé au bas de l'éprouvette, la sylvine (Fig. 3.27b', 3.29b') et la kaïnite (Fig. 3.29b) sont dissoutes et déformées et se disposent en mosaïque entre les grains de la halite, la localisation de la kaïnite semble limitée aux points triples (Fig. 3.29b'), alors que celle de la sylvine se répartit entre les points triples et les limites des joints de grains (Fig. 3.28b'). La halite est en mosaïque avec des grains présentant des bordures droites et des jonctions triples. (Fig. 3.29b et b').

Pour l'échantillon après essai, dans un prélèvement situé en haut de l'éprouvette, la sylvine (Fig. 3.27c', 3.28c') et la kaïnite (Fig. 3.29c) recristallisent en cristaux automorphes indiquant une croissance dans un fluide libre (dans des pores). La halite est aussi en mosaïque mais la déformation est moins importante (cette hétérogénéité de la déformation apparaît aussi sur l'image scanner, Fig. 3.9, avec, après déformation, une base plus large que le haut de l'éprouvette).

Dans tous les cas (haut ou bas), la déformation et la circulation conduisent à une homogénéisation de la taille des grains de halite (Fig. 3.26b, c, grains de 60 µm).

### §3.2 Essais de poinçonnement

Des essais de poinçonnement de la halite et du quartz sont en cours depuis plusieurs années au LGIT [Gratier, 1993]. Nous nous sommes livrés à la description des microstructures dans le quartz sous et près du poinçon grâce au MET (Microscope Électronique à Transmission) et à la microsonde Raman.

#### §3.2.1 Rappel sur les essais de poinçonnement

Avant de présenter les observations, il est utile de résumer très brièvement les résultats de poinçonnement obtenus sur la halite et le quartz et de les comparer avec les modèles de dissolution-cristallisation.

Deux types de résultats ont été obtenus lors des essais de poinçonnement [Gratier, 1993]:

- (1) Une forme variée des trous obtenus par dissolution sous contrainte.

Trois types de formes ont été observées associées à différentes conditions de déformation, mais toujours sur des durées très longues (plusieurs mois).

a) Dans certains cas une dissolution a été observée seulement autour du poinçon, semblable à celle observée par Tada et Siever (1986): *Dissolution Fluide Libre (FFPS)*. Mais aucun trou n'a été observé sous le poinçon. Ce comportement a été associé à une dissolution partielle de la surface libre de la halite loin du poinçon et à une sous-saturation initiale de la saumure au début de l'essai.

b) Dans d'autres cas, le même type de dissolution a été observé autour du poinçon mais associé avec le développement d'un trou cylindrique du même diamètre que celui-ci. Dans ce cas la forme du trou est conique dans sa partie haute et cylindrique dans sa partie basse. Comme dans le cas précédent une dissolution partielle de la surface libre de la halite loin du poinçon est associée à une sous-saturation de la saumure au début de l'essai.

c) Enfin des trous parfaitement cylindriques sur toute leur hauteur et du même diamètre que le poinçon ont été obtenus: *Dissolution Fluide Piégé (WFD)*. Ce comportement a été observé sans que des traces de dissolution significatives apparaissent loin du poinçon. Ceci s'est produit avec une bonne saturation initiale de la solution.

Cette différence dans la saturation initiale de la saumure a été obtenue en changeant la méthode de saturation préalable. Dans les deux premiers cas, la saumure a été saturée à la température de l'essai, alors que dans le dernier cas la solution avec le sel a été chauffée à une température supérieure à celle de l'essai puis maintenue une semaine à la température de l'essai avant d'être utilisée autour du poinçon.

## (2) Relation entre contrainte et vitesse d'enfoncement du poinçon.

La relation entre les contraintes exercées sur le piston et les vitesses de déplacement du piston ( $\dot{\epsilon}$ , par dissolution sous contrainte) permet d'estimer la valeur de l'exposant (n) des contraintes ( $\sigma$ ) dans la relation classique de fluage:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\sigma^n}{\eta}$$

où  $\eta$  est la viscosité.

Une valeur de  $n=1$  a été trouvée [Gratier, 1993] qui correspond à la valeur théorique pour le mécanisme de dissolution-cristallisation par *Dissolution Fluide Piégé (WFD)*.

Parce que les formes des trous correspondent respectivement aux deux modèles de dissolution-cristallisation, le "*Dissolution Fluide Piégé (WFD)*" et le "*Dissolution Fluide Libre (FFPS)*", l'essai de poinçonnement peut être utilisé pour connaître les mécanismes physico-chimiques de la dissolution-cristallisation.

Afin de connaître les changements de microstructures dans le minéral liés aux contraintes exercées par le poinçon, nous avons observé au MET un échantillon de quartz poinçonné.

### §3.2.2 Observation des microstructures de déformation au MET

Nous avons utilisé le microscope électronique à transmission du C.A.E.S.S. - Rennes. (marque : JEOL-JEM-2000 EX; condition de l'opération: 200 kV). Le cristal initial était un monocristal de quartz synthétique poinçonné dans des conditions de transition entre la déformation par dissolution-cristallisation et la déformation plastique: température = 360°C, pression des fluides = 120 MPa, contrainte axiale = 250 MPa, fluide = NaOH 1N. On observe des polycristaux constitués de sous-grains qui sont repartis sous le trou (Fig. 3.30; Fig. 3.31a et b). Le polycristal de quartz présente une forme en gradin (Fig. 3.31c) et il y a un effet de moiré. Ces phénomènes montrent que le quartz s'est recristallisé sous l'effet de la contrainte exercée par le poinçon. Cette observation a une signification importante pour expliquer les comportements mécaniques de la dissolution-cristallisation.

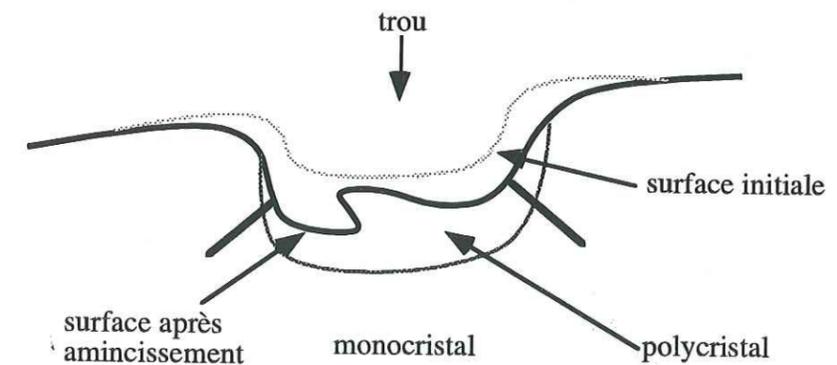


Fig. 3.30. Microstructure sous un poinçon: développement de sous-grains dans un cristal de quartz synthétique.

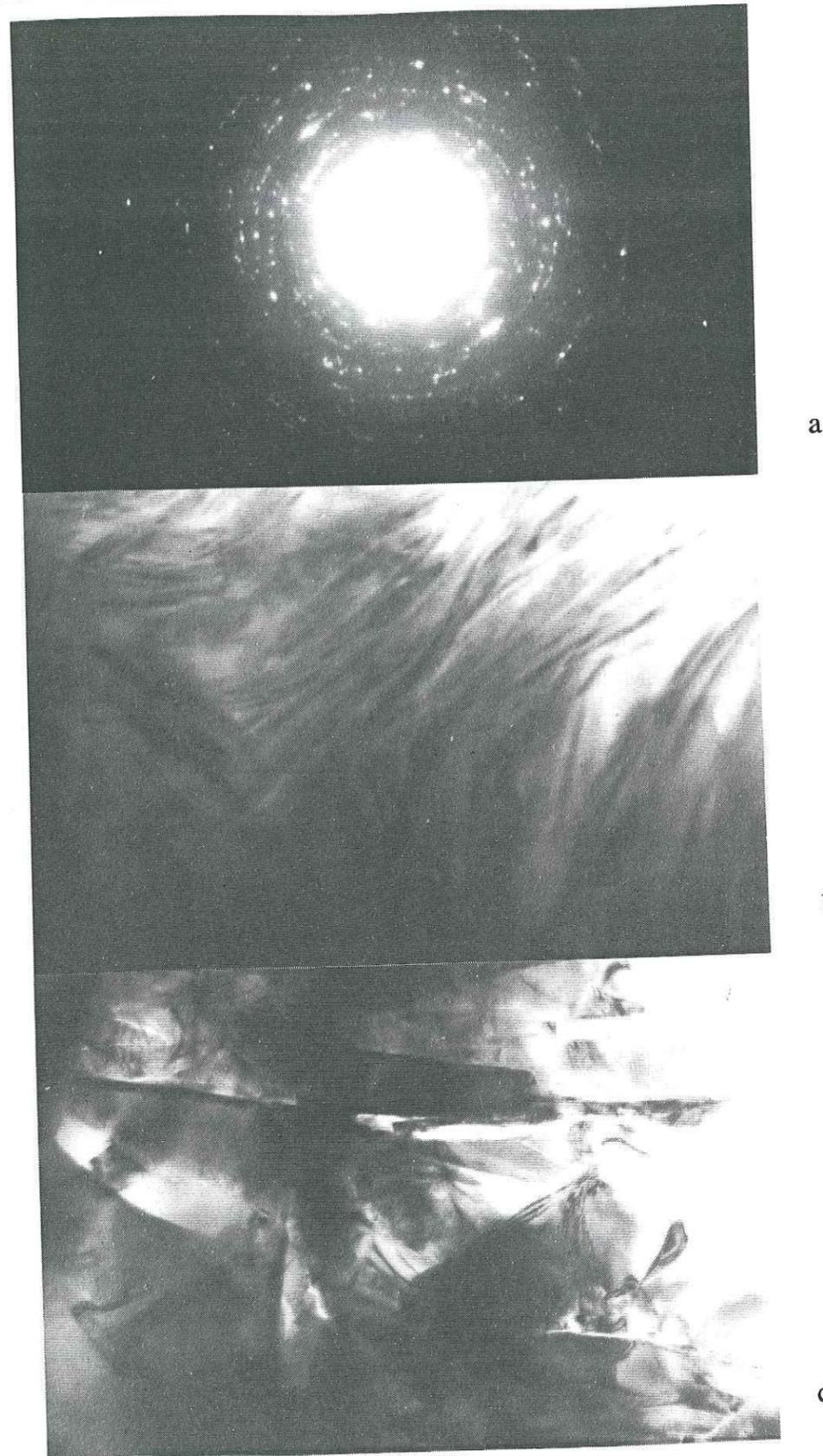


Fig. 3.31 Photographies obtenues au MET sur un échantillon de quartz poinçonné, à 360°C,  $\sigma_1 = 250$  MPa,  $P_f = 120$  MPa, vue de la partie située sous le poinçon (quartz initial = monocristal synthétique):  
 a) diagramme de diffraction de polycristal de quartz;  
 b) sous-grains en structure chevelue (x10000);  
 c) sous-grains en mosaïque (x10000).

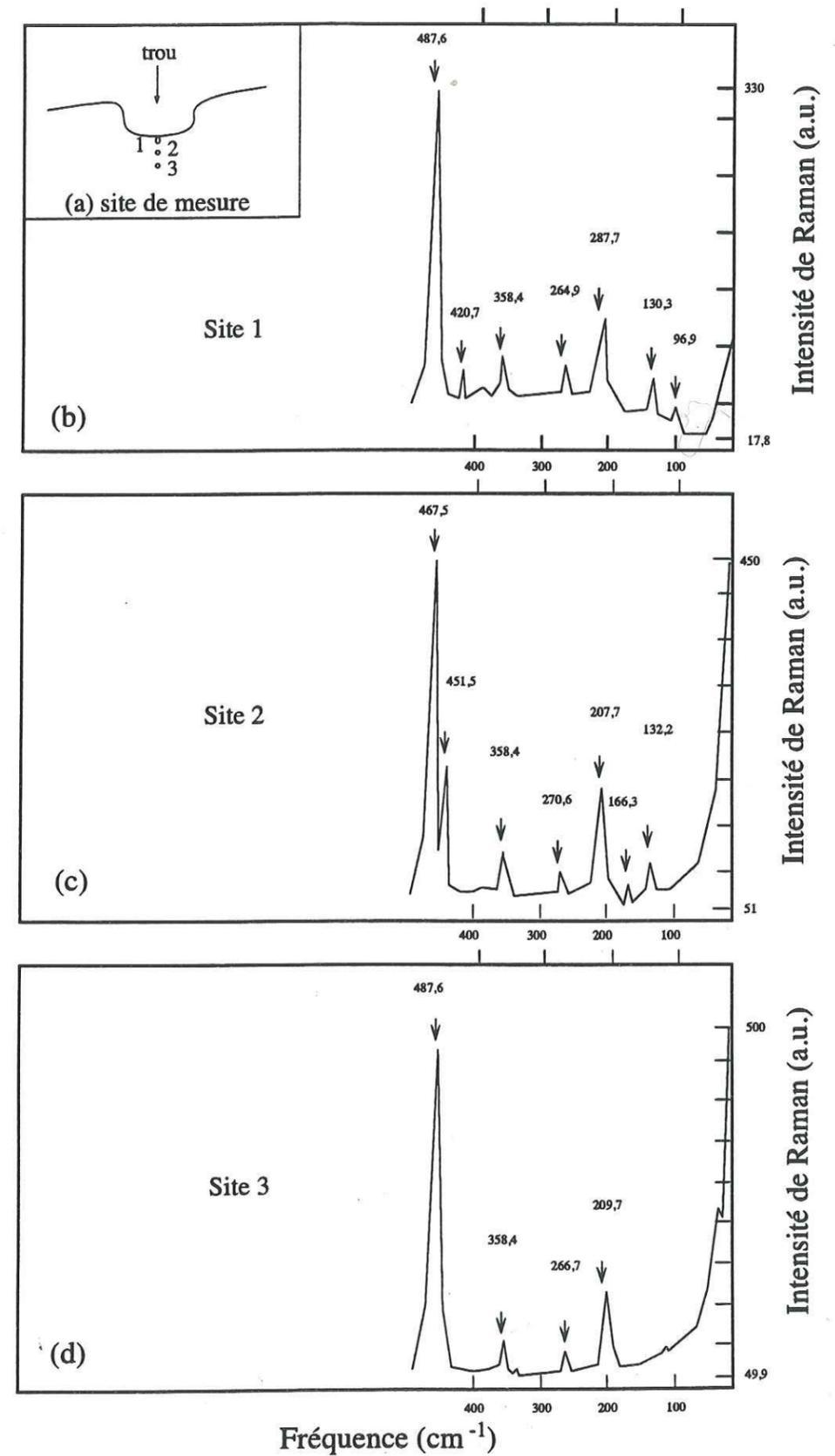


Fig. 3.32 Evolution du spectre Raman du quartz selon les différences de localisation sous le trou du poinçon.

### §3.2.3 Observation des microstructures de déformation à la Microsonde

#### Raman

La Microsonde Raman (Université de Nantes) a été utilisée pour révéler les microstructures dans un autre échantillon poinçonné (même conditions que l'autre sauf la contrainte axiale à 120 MPa), afin de confirmer les observations au MET de structures de déformation plastique dans les zones de fortes contraintes. Le spectre Raman du quartz évolue entre la partie minérale située sous le poinçon et celle située loin de l'effet de ce poinçon (Fig. 3.32). Des signaux d'une fréquence de 96,9 et 132,2  $\text{cm}^{-1}$  sont apparents dans la zone soumise au maximum de contrainte. Le spectre Raman se rapproche progressivement de celui du quartz standard en s'éloignant du poinçon (Fig. 3.32 a, b, c). Cette observation signifie que des déformations irréversibles se développent sous le poinçon et qu'elles peuvent influencer la dissolution.

### **§3.3 Résumé des observations**

#### §3.3.1 Essais de circulation

##### (1) Évolution de la composition chimique

Les résultats de l'analyse chimique montrent les changements de composition des fluides au cours de l'essai:

- Après que les fluides ont traversé l'éprouvette, les teneurs des fluides de sortie en magnésium, en potassium (non introduits dans la solution initiale) sont importantes, en revanche, la teneur en sodium diminue par rapport à la composition de la solution introduite (solution saturée en NaCl), (Tab. 3.4).

- Selon ces variations des teneurs nous avons pu distinguer deux types de fluides:

- le premier (groupe A sur la figure 3.1) dans lequel la teneur en magnésium est proportionnelle à celle du potassium.

- le second (groupe B sur la figure 3.1) dans lequel la teneur en magnésium est inversement proportionnelle à celle du potassium et dans lequel la chute de teneur en halite

(entre les solutions avant et après circulation) est encore plus importante que dans le cas précédent.

Cette évolution de la composition des fluides de sortie est en relation avec des vitesses de circulation différentes pour les deux types d'échantillons. Elle est donc une conséquence d'une interaction entre la cinétique de réaction et la vitesse des transferts. Elle est contrôlée par les équilibres entre fluides et minéraux, par la diffusion des constituants et par la vitesse de la circulation du fluide. Nous utiliserons (a) la théorie de l'espace des réactions, (b) le modèle de l'équilibre entre la solution et les minéraux, (c) le modèle d'auto-organisation et (d) la notion de processus limitant pour expliquer les variations de la composition chimique (chapitre 4).

##### (2) Histoires de la dissolution/compaction/déformation sous contrainte

Il apparaît clairement qu'il y a une différence importante entre les briques de sels. Cette hétérogénéité initiale des éprouvettes est suffisante pour compliquer l'interprétation par exemple de la relation contrainte/déformation (Fig. 3.3a, b et c) et de la relation contrainte/vitesse de circulation (Fig. 3.4a, b et c). Cela ne signifie pas que l'effet des contraintes est négligeable, nous verrons au contraire que son effet est crucial puisque que c'est lui qui contrôle les colmatages (et donc empêche l'amplification catastrophique des circulations).

Il y a aussi un effet de la saturation initiale de l'éprouvette (la vitesse de circulation est plus grande si l'éprouvette est initialement saturée). Mais nous avons dû renoncer à saturer initialement les éprouvettes. En effet cette saturation sous vide détruit les pores sous pression dans la roche (cela se traduit par des traces d'explosion de ces pores sur les bords de l'éprouvette). Le matériau perd ainsi une bonne part de sa cohésion et les essais sous contrainte sont impossibles.

Avant d'engager une discussion plus théorique dans le chapitre prochain, il paraît utile de résumer l'ensemble des observations dans un modèle d'évolution des dissolutions et des colmatages en relation avec la déformation.

*Dans les essais qui sont fait sous contrainte* nous avons vu que dans les premiers jours des essais sous contrainte, une dissolution apparaît d'abord sur les grains de kainite et de sylvine (ce qui est conforme aux données de la thermodynamique, chapitre 4). Ceci est amplifié parce que le diamètre de ces grains est très faible (10-15  $\mu\text{m}$ ), un ordre de grandeur en dessous de celle de la halite (50-200  $\mu\text{m}$ ). Mais la halite se dissout aussi dans cette étape, ce qui se traduit au début de l'essai par une diminution de la vitesse des ondes soniques (Fig. 3.6). Ces

dissolutions sont donc liées au déséquilibre entre la solution initiale et la composition complexe du matériau et aussi à l'effet des contraintes.

Dans ce stade de dissolution initiale on assiste à une destruction de la porosité initiale (pores moyens de 6~10  $\mu\text{m}$ , Fig. 3.21), à la disparition notamment des pores et des microfissures perpendiculaires à la contrainte maximale en compression, puis des connexions s'établissent entre les microfissures et les pores parallèles à la contrainte maximale en compression, ce qui conduit au développement de véritables microcanaux (Fig. 3.24b). Puis, sous l'effet de la compaction, le diamètre d'accès de ces pores créés par dissolution diminue progressivement. En dessous d'un certain seuil, la perméabilité décroît rapidement.

Nous avons vu ensuite qu'au cours des essais le débit de circulation diminue ceci dans tous les cas où l'éprouvette est sous contrainte (Fig. 3.4). Ceci est enregistré aussi par l'évolution de la vitesse des ondes soniques, qui d'une manière générale (à part durant les 2-3 premiers jours) augmente au cours de la déformation (Fig. 3.6). Ces compactions et colmatages s'observent également au scanner (Fig. 3.9, 3.13 et 3.15). Ils s'accompagnent d'une homogénéisation de la taille des grains de halite (~60  $\mu\text{m}$ ) avec l'apparition d'une texture polygonale en mosaïque (Fig. 3.24c) et le développement d'une nouvelle génération de micropores situés aux points triples des grains (Fig. 3.21, 3.26b, 3.27, 3.28, 3.29). Lorsque la circulation est arrêtée en fin d'essai, il ne reste plus que quelques zones de hautes densités radiologiques isolées le long des anciens chemins de circulation colmatés.

Dans le détail, sur les photos prises au MEB, nous voyons vers le haut de l'éprouvette des précipitations de petits cristaux principalement constitués de sylvine et kaïnite (Fig. 3.27c, 3.28c, 3.29c). La halite ne semble pas être très abondante dans ces petites recristallisations. En revanche, on peut voir, dans le bas de l'éprouvette, des surcroissances de halite directement sur les cristaux initiaux (Fig. 3.27b, 3.29b).

Dans la dernière partie des essais (après un raccourcissement global de l'ordre de 3 à 6 %) une bonne part de la porosité est détruite, les vitesses de déformation se stabilisent, et on a une relation de proportionnalité entre ces vitesses de déformation et les déviateurs de contrainte. Dans ce cas le changement de forme régulier de l'éprouvette est un processus de déformation par fluage. On note aussi que cette vitesse de déformation est inversement proportionnelle à la taille des grains (Fig. 3.3a, b et c, 3.4a, b et c). Ces deux types de relations sont conformes à une loi de fluage par dissolution-cristallisation. Nous le discuterons dans le paragraphe §4.2.3.6.

Dans les essais qui ont été fait sans contrainte (essai 6 et au début du 7) l'évolution du débit n'a pas pu être mesuré sur de grandes durées (le débit était beaucoup trop grand) mais, au moins pour l'essai 6, il semble que ce débit a plutôt augmenté que diminué au cours du temps. Ceci est une différence majeure avec les essais sous contrainte. Ce comportement d'auto-amplification des circulations est par contre conforme au modèle d'Ortoleva et al. (1987) qui semble ainsi être mieux adapté à la modélisation des matériaux sous pression de fluide qu'à celle des matériaux sous contrainte.

### §3.3.2 Microstructures au fond du trou de poinçonnement

Les observations des microstructures nous renseignent sur les mécanismes microscopiques de la dissolution-cristallisation sous contrainte. Les changements des structures au fond du trou de poinçonnement ont été observé au MET et à la microsonde Raman. Les sites différents présentent des différences de microstructures (Fig. 3.32). Cela caractérise probablement la présence de chemins de diffusion et de sites privilégiés de dissolution.

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

A paradigm is "usually defined as a pattern or exemplar.... A paradigm is not tested: it is a resource which is used to tackle problems." [Bynum, 1981]

"... these marvelously imaginative and bold conjectures... of ours are ... controlled by systematic tests. Our method of research is not to defend them in order to prove how right we were. On the contrary we try to overthrow them." [Popper, 1959]

## CHAPITRE 4

### DISCUSSIONS

La discussion sera conduite en deux parties: l'une sur les résultats concernant l'évolution de la composition des fluides en solution et l'autre sur les résultats concernant l'évolution de la structure des éprouvettes (déformation, compaction, perméabilité).

## Partie I

### ÉVOLUTION DE LA COMPOSITION DES SOLUTIONS:

#### Réactions entre fluides et minéraux

#### §4.1.1 Méthodes d'interprétation et de modélisation des résultats

Afin de mieux comprendre les problèmes liés aux mécanismes de réaction entre solide et fluide, différentes approches ont été utilisées.

- La théorie de *l'espace des réactions* [Thompson et al., 1982] permet de déterminer les vitesses globales de dissolution et de cristallisation des minéraux ainsi que les changements de composition minérale (changements de mode) dans l'éprouvette (§4.1.2).

- L'étude de *l'équilibre entre solution et minéraux* [Pitzer, 1973] permet de donner la composition des solutions à l'équilibre chimique (§4.1.3).

- Le modèle *d'auto-organisation* [Ortoleva et al., 1987] permet d'expliquer le développement (par dissolution) de chemins préférentiels de circulation dans une roche sous contrainte (§4.1.4).

- La prise en compte de la notion de *processus limitant* [Helgeson, 1992; Poirier, 1985; Lasaga, 1990] permet de comparer la cinétique des différents mécanismes de dissolution-cristallisation sous contrainte (§4.1.5).

#### §4.1.2 Espace des réactions

On peut utiliser plusieurs méthodes pour représenter graphiquement les transformations minérales et les réactions solide/solution.

On peut placer les associations, ou les compositions, dans un diagramme isobare et isotherme [Eskola, 1939; Bowen, 1940; Thompson, 1957]. Une séquence de l'association

minérale est représentée par une séquence du diagramme qui peut être arrangé en un espace Température / Pression (T-P) [Thompson & Thompson, 1976].

On peut aussi représenter les réactions entre minéraux dans un diagramme température / pression / composition (T-P-X), la variable "composition" permettant d'étudier des systèmes complexes où interviennent des phases fluides [Greenwood, 1975], ou des changements de compositions minérales [Thompson, 1976].

Thompson et al. (1982) ont enfin présenté l'utilisation d'une nouvelle méthode: "l'espace des réactions". Cette méthode utilise une série de réactions indépendantes pour étudier l'évolution d'un système. Dans notre cas, son utilisation donne des informations sur les changements de composition minérale des éprouvettes.

#### §4.1.2.1 Définition de l'espace des compositions

Dans un système, on peut choisir quelques constituants indépendants pour décrire les évolutions de composition et de concentration. On peut diviser les constituants en deux types: *constituants d'échange* et *constituants d'addition*.

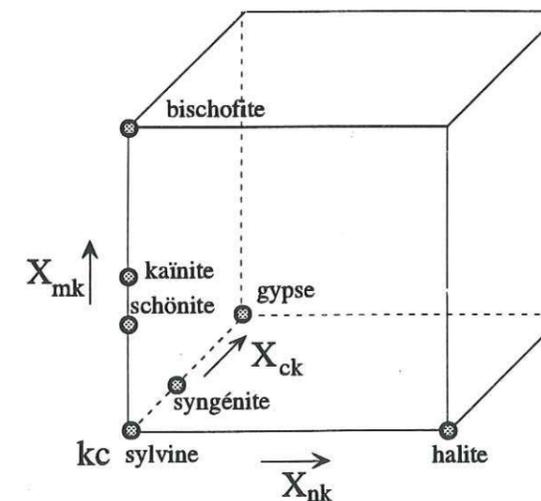


Fig. 4.1 Positions de minéraux de sel dans le système NKMCCSH (Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O).

Un *constituant d'échange* est une variable (ou un vecteur) qui peut représenter un changement de composition entre minéraux et solution ou même un changement de composition entre différents sites du minéral. Par exemple, le sodium et le potassium se substituent entre solide et solution. On peut le symboliser par  $\text{NaK}_{-1}$ .

Un *constituant d'addition* est défini comme origine de l'espace des compositions d'une phase donnée. Par commodité, on choisit un pôle minéral comme constituant d'addition. Nous avons choisi KCl comme origine dans l'espace de composition.

Dans un système, il y a plusieurs constituants d'échange et d'addition, mais une phase minérale est exprimée par un seul constituant d'addition et quelques constituants d'échanges.

Pour les sels étudiés, nous pouvons illustrer un espace des compositions dans le système NKMCCSH (Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O). Avec KCl (kc) comme constituant d'addition, et  $\text{NaK}_{-1}$  (nk),  $\text{MgK}_{-2}$  (mk) et  $\text{CaK}_{-2}$  (ck) comme constituants d'échanges indépendants. Tous les minéraux de sel sont dans un espace avec (kc) en origine, et  $X_{nk}$ ,  $X_{mk}$  et  $X_{ck}$  en coordonnées (Fig. 4.1).

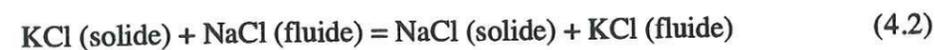
#### §4.1.2.2 Définition de l'espace des réactions

Il y a (p) phases et ( $C_s$ ) constituants indépendants dans un système. Pour chaque phase (i), il y a  $C_i$  constituants indépendants. Le nombre total des constituants est  $C_p = \sum C_i$  dans ce système. Il y a donc  $N_r$  équations ( $N_r$  réactions indépendantes) qui peuvent décrire le changement de composition de phase et de mode du système, telles que

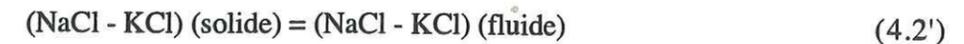
$$N_r = C_p - C_s \quad (4.1)$$

On peut diviser les  $N_r$  réactions en deux types: réactions d'échange et réactions de transfert.

Une *réaction d'échange* est une substitution entre les constituants des phases minérales. Elle peut être exprimée par le changement des constituants d'échanges entre deux phases. Par exemple, Na et K se substituent entre halite/sylvine et solution.



ou



Ceci se réduit à:



Une *réaction de transfert* est un processus qui contient deux constituants d'addition ou plus. Par exemple, la réaction de dissolution de la halite s'écrit:



Soit  $N_r$  le nombre total de réactions. Quand il y a  $N_e$  réactions d'échange, le nombre de réactions de transfert est

$$N_t = N_r - N_e = C_p - C_s - N_e \quad (4.4)$$

En résumé, la réaction d'échange provoque un changement de composition du minéral, et la réaction de transfert fait varier le mode (composition minérale) de la roche.

#### §4.1.2.3 Définition de l'avancement de la réaction

Dans un processus de réaction, les changements de composition et de mode peuvent être exprimés en une équation stoechiométrique, telle que

$$\sum v_{ki} A_i = 0 \quad (4.5)$$

ou  $v_{ki}$  est le coefficient stoechiométrique du  $i^{\text{ème}}$  réactif dans la  $k^{\text{ème}}$  réaction;  $A_i$ , concentration du  $i^{\text{ème}}$  réactif.

Pour un processus de réaction,  $n_i$  est la fraction molaire de  $A_i$  au temps (t) et  $n_0$  est la fraction molaire de  $A_i$  à l'état initial ( $t_0$ ). On peut définir une nouvelle variable ( $\xi_k$ ):

$$\xi_k = (n_i - n_0) / v_{ki} = \Delta n_i / v_{ki} \quad (4.6)$$

$\xi_k$  est "l'avancement de la réaction".

L'avancement de la réaction est une variable qui peut décrire le caractère du processus réactionnel et qui est fonction de la température, de la pression et des grandeurs extensives (volume, concentration, etc.). Implicitement, c'est une variable qui est fonction du temps.

L'étude de l'avancement de la réaction permet de discuter des problèmes de cinétique de réaction [Flowers & Helgeson, 1983] grâce:

- aux modes des roches,
- aux changements de composition des minéraux et des roches,
- à la chaleur et au travail produit par les variations de volume ainsi qu'à la conduction des fluides [Ferry, 1983],

D'après la définition de l'avancement de la réaction, on aura les changements des constituants d'addition et d'échange pendant les réactions:

$$\Delta n_{ad} = \sum v_{ar} \Delta \xi_r \quad (4.7)$$

et

$$\Delta n_e = \sum v_{er} \Delta \xi_r \quad (4.8)$$

On peut démontrer algébriquement que les changements des constituants d'addition peuvent représenter d'une façon linéaire les changements des constituants d'échange, à la condition que le nombre de constituants d'échange est égale au nombre de réactions de transfert. Autrement dit, si on connaît les constituants d'échange, on peut retrouver les constituants d'addition.

C'est un résultat important, car il est difficile de connaître l'évolution du mode des roches en cours d'essai. Mais on peut facilement connaître la composition des minéraux de l'agrégat avant circulation grâce au MEB (Fig. 2.3) et celle des fluides de sortie grâce à l'analyse chimique par l'ICP (Tab. 3.4).

#### §4.1.2.4 Réactions dans le système NKMCCSH (Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O)

On sait que des impuretés sont toujours présentes dans les briques de sels. Nos observations microscopiques et l'analyse des fluides, montrent que ces impuretés participent et jouent un rôle important dans les réactions. Suite aux observations faites au MEB, nous savons que les impuretés contenues dans nos échantillons sont la kainite [KMgCl(SO<sub>4</sub>)•3H<sub>2</sub>O], la sylvine [KCl], la schönite [K<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O] et la syngénite [K<sub>2</sub>Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O].

Afin de connaître les réactions entre les minéraux de sel et le fluide, nous supposons que les réactions ont lieu dans le système NKMCCSH.

Dans ce système, on connaît:

- le nombre de constituants des phases (Tab. 4.1)

$$C_p = \sum C_i = 13$$

- le nombre de constituants du système: Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

$$C_s = 7$$

- le nombre de réactions d'échange: nk, mk et ck

$$N_e = 3$$

D'après (4.4) le nombre de réactions de transfert (N<sub>t</sub>) est:

$$N_t = C_p - C_s - N_e = 3$$

Dans le système NKMCCSH on peut obtenir une matrice à coefficients stœchiométriques (Tab. 4.1):

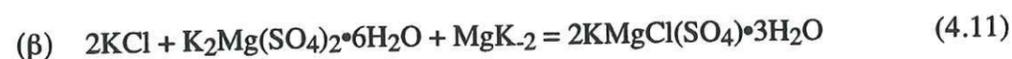
Tab. 4.1 Matrice à coefficients stœchiométriques pour des minéraux de sel

phase minérale	formule	Constituants dans les phases (C <sub>i</sub> )	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
Sylvine	KCl (syl)	syl	0	1	0	0	1	0	0
Halite	NaCl (hal)	hal, nk	1	0	0	0	1	0	0
Kainite	KMgCl(SO <sub>4</sub> )•3H <sub>2</sub> O (kai)	kai, mk	0	1	1	0	1	1	3
Syngénite	K <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O (syn)	syn, ck	0	2	0	1	0	2	6
Schönite	K <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O (sch)	sch, mk	0	2	1	0	0	2	6
	NaK <sub>-1</sub> (nk)	nk	1	-1	0	0	0	0	0
	MgK <sub>-2</sub> (mk)	mk	0	-2	1	0	0	0	0
	CaK <sub>-2</sub> (ck)	ck	0	-2	0	1	0	0	0
eau	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0	1

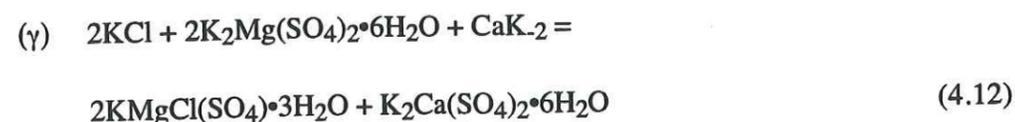
Avec cette matrice, on peut résoudre l'équation:

$$x_1 \cdot (\text{hal}) + x_2 \cdot (\text{syl}) + x_3 \cdot (\text{kai}) + x_4 \cdot (\text{syn}) + x_5 \cdot (\text{sch}) \\ + x_6 \cdot (\text{nk}) + x_7 \cdot (\text{mk}) + x_8 \cdot (\text{ck}) + x_9 \cdot (\text{H}_2\text{O}) = 0 \quad (4.9)$$

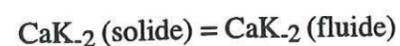
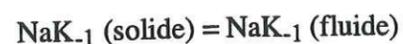
pour déterminer les coefficients des réactions de transfert. Enfin, on peut écrire les réactions de transfert:



et



On peut écrire trois réactions d'échange comme suit:



Ces réactions (4.10, 4.11, 4.12 et 4.13) sont la base de la matrice (Tab. 4.1). Elles sont indépendantes. Toutes les réactions dans ce système peuvent être exprimées par des combinaisons linéaires des équations précédentes.

Tab. 4.2 Variations des constituants d'échange et de l'avancement des réactions  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

Série d'essai	Ca (mole/l)	K (mole/l)	Mg (mole/l)	Na (mole/l)	$\Delta n_{nk}$ ( $-\Delta \xi_\alpha$ )	$\Delta n_{mk}$ ( $-\Delta \xi_\beta$ )	$\Delta n_{ck}$ ( $-\Delta \xi_\gamma$ )
I-2	0,0000	0,7277	2,8777	0,7729	-6,4831	2,8777	0,0000
I-4	0,0000	0,8434	2,7955	0,6463	-6,4344	2,7955	0,0000
I-6	0,0000	0,7153	2,7960	0,5829	-6,3073	2,7960	0,0000
I-8	0,0000	0,7897	2,7921	0,7404	-6,3739	2,7921	0,0000
II-2	0,0000	0,0188	0,0069	3,6172	-0,0326	0,0069	0,0000
II-5	0,0000	0,8246	2,0103	0,1578	-4,8452	2,0103	0,0000
II-7	0,0000	0,6926	2,4736	0,8926	-5,6398	2,4736	0,0000
II-9	0,0000	0,4829	2,5096	0,3678	-5,5021	2,5096	0,0000
II-11	0,0000	0,7710	2,3770	0,9763	-5,5250	2,3770	0,0000
II-13	0,0000	0,9885	2,0905	1,1609	-5,1695	2,0905	0,0000
III-1	0,0002	0,2161	0,0745	3,0756	-0,3655	0,0745	0,0002
III-2	0,0002	0,9500	0,6542	2,0284	-2,2588	0,6542	0,0002
III-3	0,0002	0,8087	0,5399	2,3521	-1,8889	0,5399	0,0002
III-4	0,0001	0,9213	0,4145	2,5281	-1,7505	0,4145	0,0001
III-5	0,0001	0,6400	0,4111	2,8734	-1,4624	0,4111	0,0001
III-6	0,0002	0,9724	0,8717	1,3082	-2,7162	0,8717	0,0002
IV-1	0,0000	0,6767	3,2531	0,7823	-7,1829	3,2531	0,0000
IV-3	0,0000	0,7818	3,1610	0,9555	-7,1038	3,1610	0,0000
V-1	0,0000	0,3876	2,5302	0,3402	-5,3916	2,5020	0,0000
V-2	0,0000	0,5058	2,1236	0,2584	-4,7530	2,1236	0,0000
VI-1	0,0001	0,3746	0,1068	3,0914	-0,5884	0,1068	0,0001
VI-2	0,0002	0,2466	0,0672	3,3449	-0,3814	0,0672	0,0002
VI-3	0,0001	0,2977	0,0958	3,5209	-0,4895	0,0958	0,0001
VII-1	0,0002	0,3032	0,0912	2,9465	-0,4860	0,0912	0,0002
VII-2	0,0002	0,4520	0,1528	2,8648	-0,7580	0,1528	0,0002
VII-3	0,0001	0,0791	0,0233	3,4526	-0,1259	0,0233	0,0001
VII-4	0,0000	0,6552	1,3479	0,3575	-3,3510	1,3479	0,0000
VII-5	0,0000	0,1753	2,1241	0,0066	-4,4235	2,1241	0,0000
VII-6	0,0000	0,3232	2,2679	0,0430	-4,8590	2,2679	0,0000
VII-7	0,0000	0,4667	1,8311	0,4573	-4,1289	1,8311	0,0000
VIII-1	0,0000	0,5655	2,5534	0,1860	0,1860	-0,3758	0,0000
VIII-2	0,0000	0,2220	2,4509	0,2098	0,2098	-0,2159	0,0000
IX-1	0,0000	0,0224	0,3169	0,0701	0,0701	-0,0463	0,0000
IX-2	0,0000	0,0223	0,5200	0,0472	0,0472	-0,0348	0,0000
IX-3	0,0000	0,0512	0,9332	0,0894	0,0894	-0,0703	0,0000
X-1	0,0000	0,9508	2,0253	0,1890	-4,8517	2,0122	-0,0002
X-2	0,0000	0,4235	2,1495	0,0861	-4,5838	2,1373	-0,0001
X-3	0,0000	0,7289	1,6409	0,4518	-3,8820	1,6296	-0,0001
X-4	0,0000	0,9717	0,9840	1,2465	-2,8190	0,9734	-0,0001
X 1-7*	0,0000	0,0000	0,0000	6,2000			
X 10**	0,0001	0,0807	0,0086	3,3031			

Les compositions des solutions introduites sont:

(\*) pour les essais 1 à 7, (\*\*) pour l'essai 10, de l'eau pure pour l'essai 8, de l'alcool pour l'essai 9.

Tab. 4.3 Variations des constituants d'addition

Série d'essais	$\Delta n_{hal}$ (mole/l)	$\Delta n_{syl}$ (mole/l)	$\Delta n_{kai}$ (mole/l)	$\Delta n_{syn}$ (mole/l)	$\Delta n_{sch}$ (mole/l)	Temps (h)
I-2	6,4831	-0,7277	-5,7554	0,0000	2,8777	474,38
I-4	6,4344	-0,8434	-5,5910	0,0000	2,7955	601,42
I-6	6,3073	-0,7153	-5,5920	0,0000	2,7960	738,17
I-8	6,3739	-0,7897	-5,5842	0,0000	2,7921	1074,67
II-2	0,0326	-0,0188	-0,0138	0,0000	0,0069	124,75
II-5	4,8452	-0,8246	-4,0206	0,0000	2,0103	358,87
II-7	5,6398	-0,6926	-4,9472	0,0000	2,4736	414,70
II-9	5,5021	-0,4829	-5,0192	0,0000	2,5096	550,83
II-11	5,5250	-0,7710	-4,7540	0,0000	2,3770	670,83
II-13	5,1695	-0,9885	-4,1810	0,0000	2,0905	814,58
III-1	0,3655	-0,2161	-0,1494	-0,0002	0,0745	17,52
III-2	2,2588	-0,9500	-1,3088	-0,0002	0,6542	22,53
III-3	1,8889	-0,8087	-1,0802	-0,0002	0,5399	25,93
III-4	1,7505	-0,9213	-0,8292	-0,0001	0,4145	40,92
III-5	1,4624	-0,6400	-0,8224	-0,0001	0,4111	49,67
III-6	2,7162	-0,9724	-1,7438	-0,0002	0,8717	64,03
IV-1	7,1829	-0,6767	-6,5062	0,0000	3,2531	1297,92
IV-3	7,1038	-0,7818	-6,3220	0,0000	3,1610	1390,60
V-1	5,3916	-0,3876	-5,0040	0,0000	2,5020	1248,17
V-2	4,7530	-0,5058	-4,2472	0,0000	2,1236	1607,55
VI-1	0,5884	-0,3746	-0,2138	-0,0001	0,1068	0,17
VI-2	0,3814	-0,2466	-0,1348	-0,0002	0,0672	0,40
VI-3	0,4895	-0,2977	-0,1918	-0,0001	0,0958	0,65
VII-1	0,4860	-0,3032	-0,1828	-0,0002	0,0912	0,77
VII-2	0,7580	-0,4520	-0,3060	-0,0002	0,1528	1,87
VII-3	0,1259	-0,0791	-0,0468	-0,0001	0,0233	5,77
VII-4	3,3510	-0,6552	-2,6958	0,0000	1,3479	123,57
VII-5	4,4235	-0,1753	-4,2482	0,0000	2,1241	336,27
VII-6	4,8590	-0,3232	-4,5358	0,0000	2,2679	917,03
VII-7	4,1289	-0,4667	-3,6622	0,0000	1,8311	1326,82
VIII-1	-0,1860	-0,5655	0,7515	0,0000	-0,3758	1103,30
VIII-2	-0,2098	-0,2220	0,4318	0,0000	-0,2159	1398,50
IX-1	-0,0701	-0,0224	0,0925	0,0000	-0,0463	185,63
IX-2	-0,0472	-0,0223	0,0695	0,0000	-0,0348	498,40
IX-3	-0,0894	-0,0512	0,1406	0,0000	-0,0703	815,37
X-1	4,8517	-0,8276	-4,0240	0,0002	2,0122	234,28
X-2	4,5838	-0,3094	-4,2744	0,0001	2,1373	331,67
X-3	3,8820	-0,6230	-3,2590	0,0001	1,6296	432,57
X-4	2,8190	-0,8724	-1,9466	0,0001	0,9734	715,35

## §4.1.2.5 Évolutions des compositions minérales

D'après (4.7), (4.9), (4.10) et (4.11), les variations des constituants d'addition peuvent être exprimées par les relations:

$$\begin{aligned}\Delta n_{hal} &= n_{hal} - n_{hal}^0 = \Delta \xi_{\alpha} \\ \Delta n_{syl} &= n_{syl} - n_{syl}^0 = -\Delta \xi_{\alpha} - 2\Delta \xi_{\beta} - 2\Delta \xi_{\gamma} \\ \Delta n_{kai} &= n_{kai} - n_{kai}^0 = 2\Delta \xi_{\beta} + 2\Delta \xi_{\gamma} \\ \Delta n_{syn} &= n_{syn} - n_{syn}^0 = \Delta \xi_{\gamma} \\ \Delta n_{sch} &= n_{sch} - n_{sch}^0 = -\Delta \xi_{\beta}\end{aligned}\quad (4.14)$$

De même pour les constituants d'échange, nous avons:

$$\begin{aligned}\Delta n_{nk} &= n_{nk} - n_{nk}^0 = -\Delta \xi_{\alpha} \\ \Delta n_{mk} &= n_{mk} - n_{mk}^0 = -\Delta \xi_{\beta} \\ \Delta n_{ck} &= n_{ck} - n_{ck}^0 = -\Delta \xi_{\gamma}\end{aligned}\quad (4.14')$$

Les constituants d'échange peuvent être estimés par l'équation suivante:

$$\begin{bmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \xi_3 \\ \xi_4 \end{bmatrix}^T = \begin{bmatrix} \Delta n_{nk} \\ \Delta n_{mk} \\ \Delta n_{ck} \\ 1 \end{bmatrix}^T \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 1 \\ \chi_1 & \chi_2 & \chi_3 & \chi_4 \end{bmatrix}\quad (4.15)$$

où  $\xi_1, \xi_2, \xi_3$  et  $\xi_4$  sont les teneurs en sodium, en potassium, en magnésium et en calcium des solutions de sortie en mole/l.  $\chi_1, \chi_2, \chi_3$  et  $\chi_4$  sont les teneurs des solutions introduites.

Cette équation est basée sur

- le bilan de matière: la variation de la composition des fluides de sortie résulte des réactions entre solides et fluides introduits,

- la translation du repère des éléments au repère des constituants d'échange avec la matrice suivante:

$$\begin{array}{l} \left[ \begin{array}{l} \text{NaK} - 1 \\ \text{MgK} - 2 \\ \text{CaK} - 2 \end{array} \right] \begin{array}{l} \text{Na} \quad \text{K} \quad \text{Mg} \quad \text{Ca} \\ \left[ \begin{array}{cccc} 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 1 \end{array} \right] \end{array} \end{array}$$

Les compositions analysées et les constituants d'échange sont présentés dans le tableau 4.2.

A partir des équations (4.14'), nous pouvons déterminer les avancements des réactions  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Par combinaison des équations (4.14) et (4.14'), nous pouvons estimer les changements des constituants d'addition qui indiquent la vitesse globale de dissolution de ces minéraux (Tab. 4.3).

Sur le tableau 4.3, nous estimons les variations de teneur en minéraux dans l'éprouvette (à ne pas confondre avec la teneur en minéraux dans les fluides de sortie).

Nous constatons que:

- Les teneurs en halite et en schönite augmentent dans les éprouvettes après l'essai de circulation. Les essais 8 et 9 font exception parce que les solutions introduites sont de l'eau pure et de l'éthanol et qu'elles n'apportent donc pas de sels dans l'éprouvette.

- Les teneurs en sylvine et en kaïnite dans les éprouvettes diminuent par rapport à la composition initiale.

- La teneur de syngénite est stable dans les processus de circulation.

**En conclusion**, l'utilisation de la théorie de l'espace des réactions nous permet d'estimer la composition minérale de l'éprouvette pendant l'essai en fonction du temps. Ces estimations indiquent que les dissolutions de la halite et de la schönite sont moins rapides que leurs cristallisations. En revanche, pour la sylvine et la kaïnite, les dissolutions sont plus rapides que les cristallisations. Tous les essais ne peuvent pas être utilisés pour tester cela. Par

exemple, lorsque la halite est présente dans la solution initiale alors que la sylvine ne l'est pas leurs vitesses de dissolution et de cristallisation ne peuvent pas être comparées. En revanche, lorsque ces minéraux sont au départ "sur un pied d'égalité" (lorsque le fluide initial est de l'eau pure) on observe bien alors, que conformément à la prévision théorique, la dissolution de la sylvine est plus rapide que celle de la halite.

Mais cette approche ne nous donne pas d'information sur les mécanismes des réactions entre solide et fluide. Nous allons donc étudier maintenant *l'équilibre entre solution et minéraux* [Pitzer, 1973] qui permet d'estimer la composition des solutions à l'équilibre (§4.1.3).

### §4.1.3 Équilibre entre solide et fluide

#### §4.1.3.1 Cas d'un sel simple en solution

A l'équilibre, la réaction entre les minéraux de sel et les solutions peut être exprimée par la solubilité. Les solubilités de la halite, de la sylvine, de la kaïnite, de la schönite et de la syngénite sont données dans la figure 4.2 à 25°C et 1 bar. Nous constatons que la kaïnite a une solubilité plus élevée que celle de la halite et de la sylvine. La solubilité (en mole) de la halite est supérieure à celle de la sylvine à 25°C et 1 bar [Harvie et al., 1980].

#### §4.1.3.2 Équilibre entre plusieurs sels et une solution

Dans un système composé de plusieurs phases minérales, les solubilités sont influencées par l'effet de constituant (loi d'action des masses de Wagner). Lorsque la solution est concentrée et que les interactions entre espèces chargées ne sont pas négligeables, la solution est caractérisée par la force ionique (modèle de Debye-Huckel).

Pitzer (1973) et Harvie et al. (1980) ont discuté de la solubilité minérale dans le système NKMCCSH (Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O). Pour prévoir les solubilités des sels dans l'eau (Fig. 4.3), ces auteurs modélisent les équilibres thermodynamiques entre sels et solutions en utilisant les équations de Pitzer (1973) et en les comparant avec les données expérimentales (Fig. 4.3). Sur cette figure 4.3, nous constatons que la solubilité d'un minéral diminue quand une deuxième phase est présente. Par exemple, si une solution aqueuse ne s'équilibre qu'avec

la halite elle contiendra 6,1 mole/l de NaCl (4,8 mole/l de KCl si elle est à l'équilibre avec la seule sylvine). Si en revanche, la solution s'équilibre avec la halite et la sylvine en même temps elle contiendra 5,2 mole/l de NaCl et 2,3 mole/l de KCl. A partir de ces données, Harvie et al. (1980) ont calculé les potentiels chimiques des espèces et des minéraux dans le système NKMCCSH (Tab. 4.2).

Ceci nous a permis de construire un diagramme en 3 dimensions (Fig. 4.4). Sur ce diagramme, basé sur des données thermodynamiques, on trouve 2 points triples. Chacun de ces points triples représente un équilibre entre la solution et les phases solides concernées. Par exemple, le point triple (P) représente l'équilibre de l'association halite-sylvine-kaïnite-solution et le point triple (Q) représente l'équilibre de l'association halite-kaïnite-carnallite-sylvine-solution. La solution (P) est composée de: 1.16 mol/l de Na, 1.01 mol/l de K et 3.40 mol/l de Mg et 0.86 mol/l  $\text{SO}_4$ . Les teneurs en sodium, potassium, magnésium et sulfates de la solution (Q) sont respectivement 0.48, 0.57, 4.21, 0.32 mol/l [Harvie & Weare, 1980].

Les compositions analysées (Na, K, Mg,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{=}$ ) nous permettent déterminer l'évolution de la composition chimique des fluides de sortie. Sur la figure 4.4, le pôle  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$  peut représenter la composition des fluides introduits (saturés en NaCl).

Afin de mieux illustrer cette évolution de composition, nous allons raisonner sur une projection du diagramme 3D pour obtenir un diagramme 2D ternaire comportant des éléments analysés (Na, K, Mg). La méthode de projection utilisée est celle donnée par Harvie & Weare (1980): il s'agit de la projection de Jänecke à partir du pôle de la halite.

On reportera donc simplement les données sur les fluides de sortie dans des diagrammes molaires  $\text{Mg}/\text{K}_2/\text{Na}_2$  de chacun des échantillons de fluide analysés en sortie d'éprouvette (Fig. 4.5). Sur ces diagrammes molaires, le pôle Na représente les solutions de départ. On sait que le solide contient des sels mineurs (kaïnite, schönite et sylvine). Nous allons donc considérer, de manière très simple, que lorsque la composition de la solution de sortie s'éloigne du pôle Na (et vient vers le pôle Mg) cela indique que cette solution tend vers un nouvel équilibre entre d'une part le fluide et d'autre part les sels contenant K, Mg, Na.

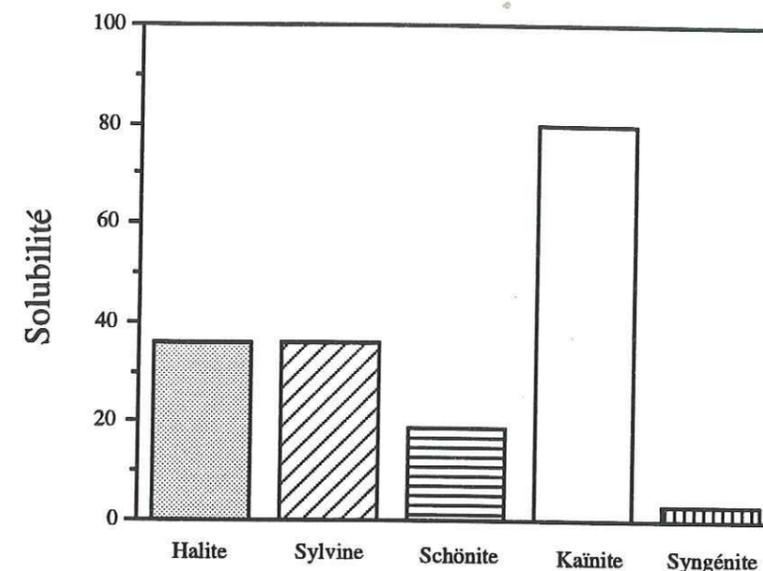


Fig. 4.2 Solubilité dans l'eau de la halite, de la sylvine, de la schönite, de la kaïnite et de la syngénite à la température ambiante, la solubilité est donnée en masse de sel (g) par 100 grammes d'eau (d'après les données de Harvie & Weare, 1980, Lide, 1991 et de Pascal, 1958).

Si, après circulation la composition de la solution est encore proche du pôle de Na (lorsque la solution est saturée initialement en NaCl), cela implique que les interactions entre les sels et la solution ne sont pas arrivées à un équilibre entre solution et phases solides (majeure et mineures). A noter que dans une partie des essais (3 et 6) qui donnent ce type de résultats les éprouvettes ont été saturées initialement sous vide (par la solution NaCl). Ce traitement a pu conduire à un appauvrissement des éprouvettes en phases mineures.

Au contraire, si après circulation cette composition est proche de la zone délimitée par les points triples des phases mineures considérées, cela implique que les interactions entre les sels et la solution sont probablement proches de l'équilibre. Une certitude de cet équilibre ne peut cependant être obtenue qu'avec des analyses chimiques complètes (cations et anions).

Tab. 4.2 Potentiel chimique des espèces et des minéraux dans le système NKMCCSH à 25°C [D'après Harvie et al., 1980]

Minéral ou espèce	Formule	$\mu^\circ / RT$
eau	H <sub>2</sub> O	- 95,6635
ion de sodium	Na <sup>+</sup>	- 105,651
ion de magnésium	Mg <sup>+2</sup>	- 183,468
ion de potassium	K <sup>+</sup>	- 113,957
ion de calcium	Ca <sup>+</sup>	- 223,30
ion de chlore	Cl <sup>-</sup>	- 52,955
ion de sulfate	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	- 300,386
bischofite	MgCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	- 853,1
carnallite	KMgCl <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O	- 1020,3
halite	NaCl	- 154,99
kaïnite	KMgClSO <sub>4</sub> •3H <sub>2</sub> O	- 938,2
syylvine	KCl	- 164,84
syngénite	K <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> )•6H <sub>2</sub> O	- 1164,8

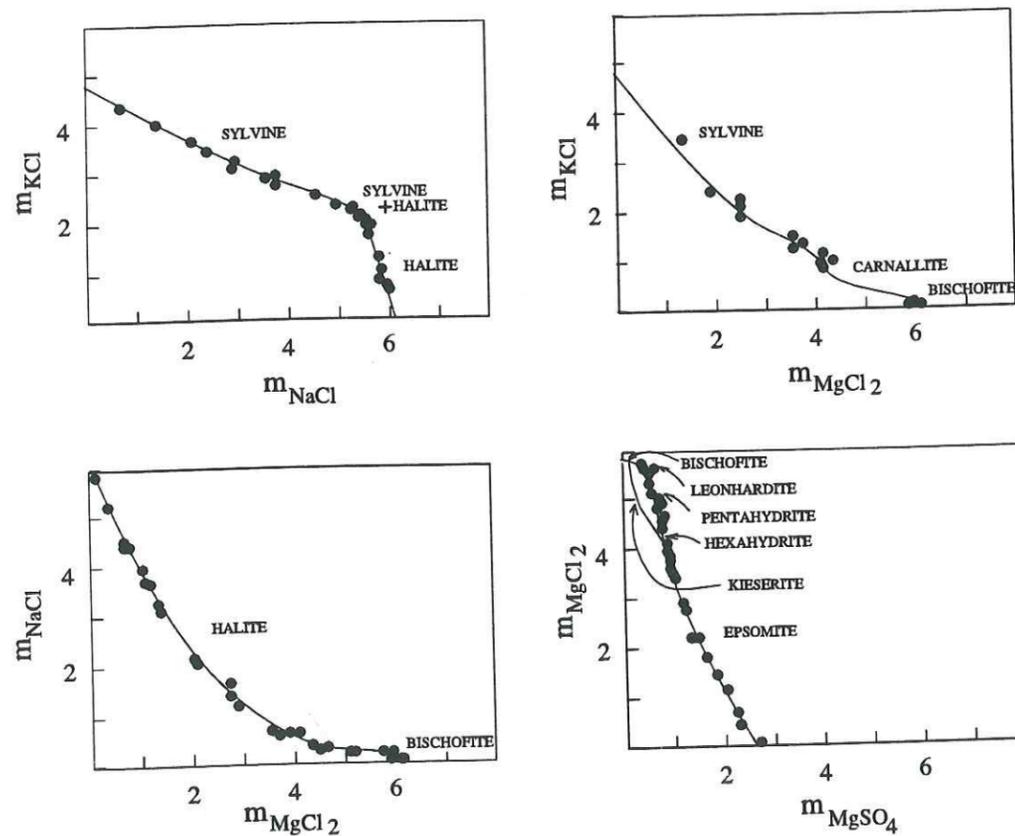


Fig. 4.3 Calculs de solubilité minérale et comparaison avec des données expérimentales (points noirs) à 25°C, sous pression atmosphérique [D'après Harvie et al., 1980].

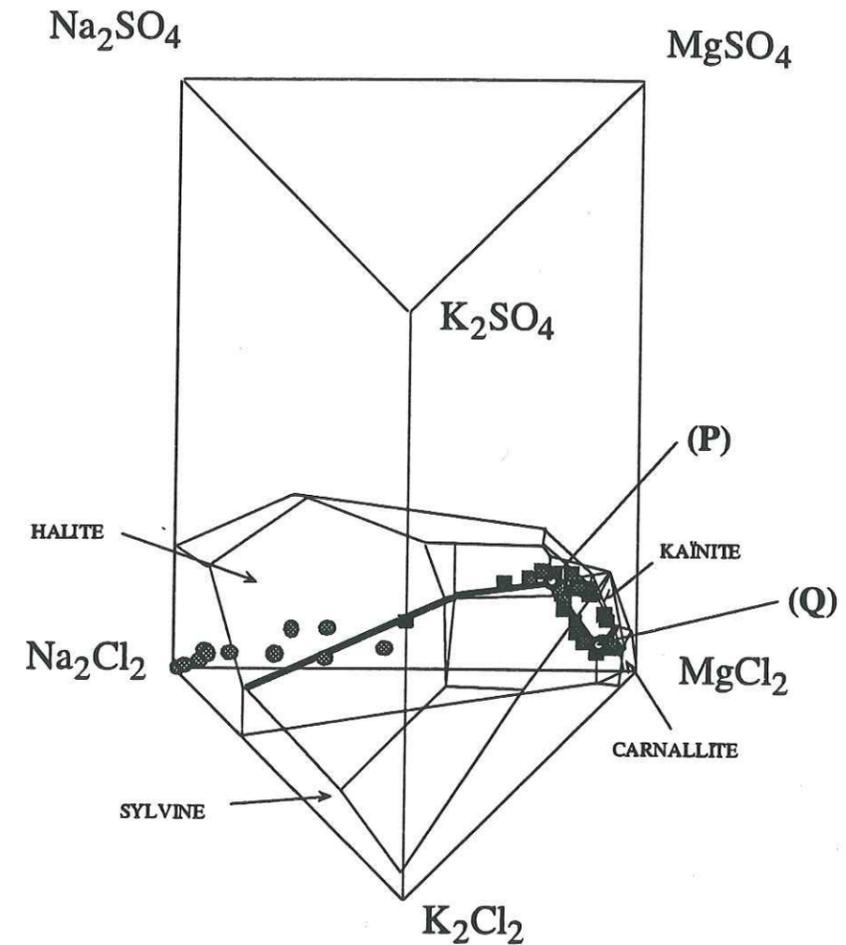


Fig. 4.4 Diagramme des compositions du fluide en équilibre avec les phases de sels (la halite, kaïnite, syylvine et carnallite) dans le système NKMCCSH à 25°C, sous pression et sans contrainte [Harvie et al., 1982].

● = circulation rapide

■ = circulation lente.

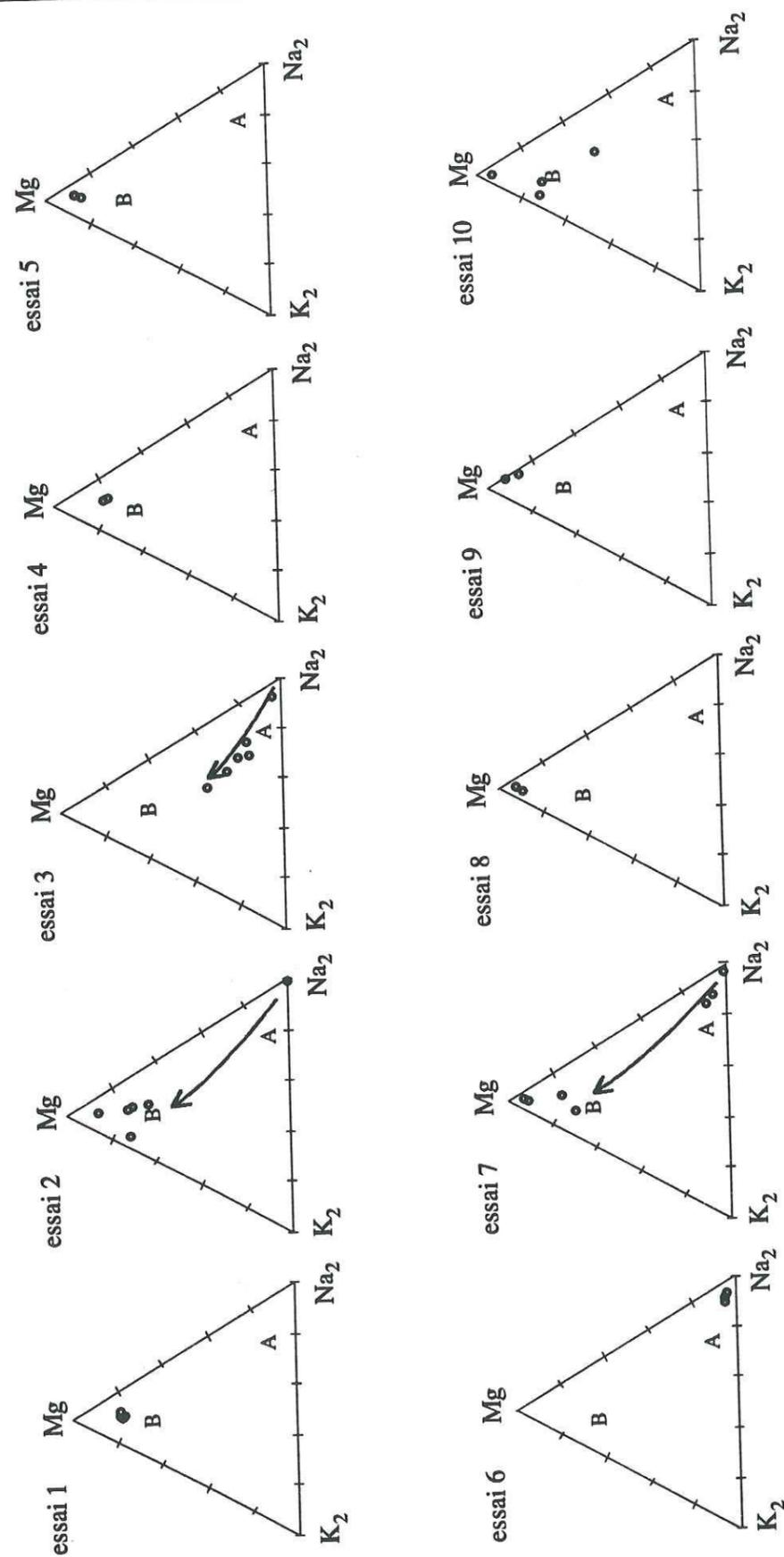


Fig. 4.5 Illustration de l'évolution de la composition des fluides de sortie, les conditions de l'essai sont données dans la figure 3.3. Dans deux essais: 2 et 7, les fluides A correspondent au début de la circulation sans contrainte. Puis l'application des contraintes impose un équilibre des fluides (parce qu'ils circulent plus lentement).

Les résultats de la composition des fluides de sortie (Fig. 4.5) nous confirment les deux évolutions que nous avons constatées dans le chapitre 3 (Fig. 3.1). Un groupe A de fluides se trouve dans la zone de la halite (essais 3, 6 et début de 7) ou bien traverse la réaction entre halite et sylvine (essai 3). Un groupe B de fluides (essais 1, 2, 4, 5, 7, 8, 9 et 10) est situé sur les points triples ou sur les courbes univariantes.

*En conclusion*, ces analyses montrent que les fluides du groupe A ne sont donc pas arrivés à un équilibre avec tous les minéraux, en revanche les fluides du groupe B sont plus proches de l'équilibre. La différence entre ces deux types d'évolution de la composition est une conséquence de l'interaction entre la vitesse de circulation des fluides et la cinétique des réactions. Nous avons vu en effet que la caractéristique des fluides A est d'avoir traversé rapidement les éprouvettes, alors que celle des fluides B est au contraire de l'avoir traversé lentement (Tab 3.3 et 3.4).

Il faut souligner cependant que cette approche est théoriquement limitée à des solides sous pression de fluide. Elle ne prend pas en compte l'effet des contraintes ni explicitement les problèmes de cinétique de dissolution et cristallisation.

#### §4.1.3.3 Équilibre entre fluide et solide sous contrainte

Dans un système chimique soumis à un champ de contraintes, les gradients de contrainte sont responsables du gradient de potentiel chimique (§1.3.2).

A l'équilibre entre un solide et un fluide libre à une pression de 1 bar on a:

$$\Delta G_{\text{rxn}} = 0 = \Delta G^{\circ}_{\text{rxn}} + RT \ln K \quad (4.16)$$

A l'équilibre entre une surface libre et une portion de solide située près d'un contact solide/solide:

$$\Delta G_{\text{rxn}} = 0 = (\Delta G^{\circ}_{\text{rxn}} - \Delta E) + RT \ln K' \quad (4.17)$$

A l'équilibre entre un fluide piégé et un solide sous contrainte normale  $\sigma_1$ :

$$\Delta G_{\text{rxn}} = 0 = \{\Delta G^{\circ}_{\text{rxn}} - (\sigma_1 - 1)V_s\} + RT \ln K'' \quad (4.17')$$

Les valeurs des solubilités exprimées par  $K'$  (effet de l'énergie de déformation) et  $K''$  (effet de la contrainte normale) en fonction de la solubilité de  $K$  (la solubilité de référence) sont les suivantes respectivement:

$$K' = K \exp (\Delta E / RT) \quad (4.18)$$

$$K'' = K \exp \{(\sigma_1 - 1) V_s / RT\} \quad (4.18')$$

A partir de  $K$ , on peut calculer l'effet des contraintes sur la concentration du solide en solution. On fait l'approximation que les coefficients d'activité moyenne (qui apparaissent dans la formulation des  $K$ ,  $K'$  et  $K''$ ) sont égaux pour les trois cas: face libre, face libre avec zone de déformation élastique/plastique et face sous contrainte. Ceci qui permet d'exprimer chaque  $K$  en fonction de la concentration. Pour un sel avec deux composants chimiques, comme la halite ( $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ ), on peut donc écrire:

$$C_B^2 = C_0^2 \exp (\Delta E / RT) \quad (4.19)$$

$$C_A^2 = C_0^2 \exp \{(\sigma_1 - 1) V_s / RT\} \quad (4.19')$$

où  $C_0 (= C_B)$  est la concentration de référence (solubilité de la face libre B).

La valeur de  $\Delta E$  est estimée par la relation donnant l'énergie élastique d'un solide sous contrainte [Jaeger & Cook, 1969]. Dans les conditions des essais, avec une contrainte de 60 bars cette valeur est de l'ordre de  $10^{-2}$  J/mol alors que le terme  $(\sigma_1 - 1) V_s$  est de l'ordre de 150 J/mol.

Pour une solubilité de la halite de 6.1 moles/litre [Harvie & Weare, 1980] dans des conditions de référence (1 bar et 25°C) on trouve que pour une contrainte de 60 bars, l'effet d'augmentation d'énergie élastique (effet de  $\Delta E$ ) est pratiquement négligeable alors que celui lié à l'effet de la contrainte normale (effet de  $(\sigma_1 - 1) V_s$ ) devrait accroître la concentration de l'ordre de 3.3 % et atteindre 6.3 moles/litre.

*En conclusion*, on peut montrer que pour une contrainte donnée sur un sel l'augmentation de solubilité par l'effet de la déformation élastique du solide est pratiquement négligeable devant l'augmentation de solubilité liée à l'effet de la contrainte normale. Cet effet d'augmentation de la solubilité lié à l'augmentation de la contrainte n'apparaît cependant pas sur les analyses des fluides de sortie. On peut expliquer ceci par les raisons suivantes:

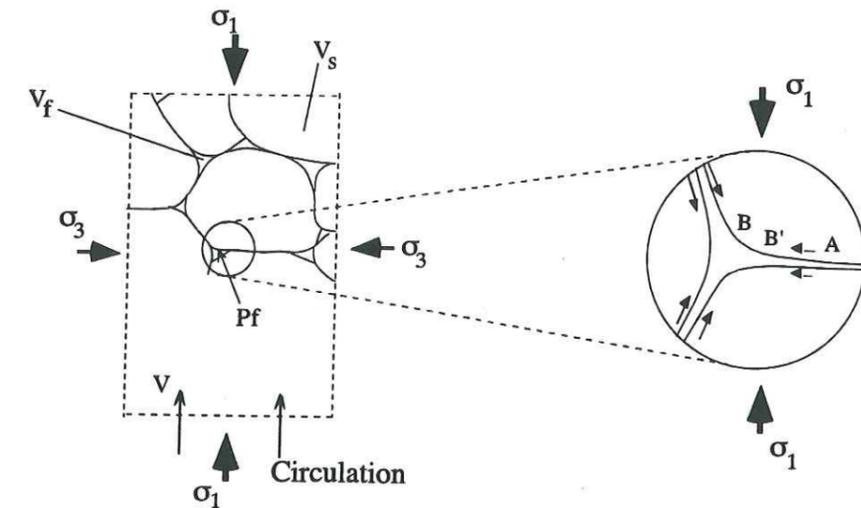


Fig. 4.6 Représentation schématique d'un agrégat en contact avec un fluide et sous contrainte: situation des zones soumise à différentes pressions, déformations et contraintes: B = interface avec fluide libre, B' = interface avec fluide libre et solide déformé, A = interface avec fluide piégé entre deux solides sous contrainte.

- La composition chimique des fluides de sortie dépend de la composition d'équilibre sur trois types de faces (Fig. 4.6) : (1) faces avec fluides libres et solide sans contrainte ni déformation (B) (équation 4.16), (2) faces avec fluides libres mais avec énergie de déformation dans le solide (B') (équation 4.17) et (3) faces piégées sous contrainte (A), (équation 4.18, effet de la contrainte normale). On ne connaît pas la contribution chimique de chacun de ces processus.

- La cinétique de chacun de ces processus n'est pas identique, nous discuterons plus loin de ce problème (§4.1.5).

- Les processus de mise à l'équilibre d'un ensemble de sels peuvent cacher le signal chimique lié à la contrainte (§ 4.1.3.2) dans la mesure où la concentration d'un sel est liée à celle des autres et dans la mesure où tous les sels au contact avec la solution n'étaient pas à l'équilibre initialement.

Il faut cependant bien préciser que ce n'est pas parce que l'augmentation de solubilité liée à l'énergie élastique est de plusieurs ordres de grandeur en dessous de celle liées à de la contrainte normale que cet effet de l'énergie élastique est négligeable. Tada et Siever (1986) ont obtenu des dissolutions de la halite autour d'un poinçon qui ne pouvaient être qu'associées à l'effet d'augmentation d'énergie de déformation (élastique ou plastique). Mais Gratier (1993) n'a obtenu ces dissolutions que dans le cas particulier où la solution initiale était très faiblement sous-saturée. Lorsque la solution initiale est parfaitement saturée voire plutôt sur-saturée, Hickmann & Evans (1991) et Gratier (1993) n'ont pas noté d'effet de la déformation. En revanche l'effet des contraintes normales apparaît dans tous les cas mais avec une cinétique bien plus lente (§4.1.5).

#### §4.1.4 Processus d'auto-organisation des dissolutions de halite et sylvine

Le modèle d'auto-organisation d'Ortoleva et al. (1987) a été présenté dans le chapitre 1. Le principe du modèle est le suivant: lorsque deux sites voisins ont des perméabilités légèrement différentes, l'évolution est telle que la perméabilité des zones les plus perméables s'accroît et que la circulation se concentre progressivement le long de chemins privilégiés.

Nous avons appliqué ce modèle à nos expériences, en étudiant particulièrement le couplage chimico-mécanique entre la dissolution de la halite et de la sylvine.

Dans leur modèle, Ortoleva et al. (1982, 1987) et Dewers & Ortoleva (1989, 1991) considèrent que le matériau est constitué d'un agrégat de sphères, avec un vecteur de texture ( $\Theta$ ) qui est défini de la manière suivante:

$$\Theta = \{R_1, R_2, \dots, R_M, n_1, n_2, \dots, n_M\} \quad (4.20)$$

Pour un système de  $M$  minéraux, on a un nombre de grains minéraux  $i$  par unité de volume  $n_i$ , les rayons effectifs de ces minéraux sont égal à  $R_i$ .

Lorsqu'on considère une roche avec une porosité  $\phi$  soumise à une pression lithostatique  $p_m$  et une pression de fluide  $P_f$ , la contrainte effective qui agit sur les grains des minéraux (contrainte granulaire  $\sigma_i$ ) est définie par:

$$\sigma_i = \frac{\kappa_i P^m}{\sum_{i=1}^M \varphi_i \kappa_i} \quad (4.21)$$

où  $\kappa_i$  et  $\varphi_i$  représentent respectivement le module d'incompressibilité et le mode du minéral  $i$ . Pour une roche monominérale on a:

$$\sigma_i = \frac{P^m - \phi P_f}{1 - \phi} \quad (4.21')$$

Pour les faces libres du solide au contact du fluide, les activités des solutés dans le fluide intergranulaire à l'équilibre avec le solide sont conditionnées par une pression de fluide  $P_f$  (constante). La condition d'équilibre est donnée par:

$$\mu_i(P_f, T, \Theta) - \sum_{\alpha=1}^N \nu_{\alpha i} \mu_{\alpha}(P_f, T) = 0 \quad (4.22)$$

où  $\mu_i$  est l'énergie libre molaire du minéral  $i$ ,  $\mu_{\alpha}$  est le potentiel chimique de l'espèce  $\alpha$  dans la solution, et  $\nu_{\alpha i}$  est le coefficient stoechiométrique de l'espèce en solution du minéral  $i$ .

D'après Kamb (1959), Paterson (1973) et Lehner et Bataille (1985), l'énergie libre molaire sur les faces du cristal est fonction de la pression de fluide ( $P_f$ ) et de la densité d'énergie libre (énergie de déformation du solide =  $F_i$ ), elle peut être exprimée par:

$$\mu_i(\sigma, T) = \mu_i(1, T) + \frac{P_f}{\rho_i} - \frac{1}{\rho_i^0} + \frac{F_i}{\rho_i^0} \quad (4.23)$$

où  $\rho_i$  et  $\rho_i^0$  sont respectivement les densités molaires du minéral  $i$  dans l'état sous et sans contrainte (l'inverse de cette densité est égale au volume molaire).  $F_i$  comprend les contributions de l'énergie plastique (dislocations) et/ou de l'énergie élastique.

Dans le cas d'un matériau homogène, dans des conditions isothermes et en ne considérant que les déformations élastiques,  $F_i$  s'écrit:

$$F_i = \frac{(\sigma_i - 1)^2}{2 \kappa_i} \quad (4.24)$$

et  $\rho_i$  peut s'exprimer en fonction de  $\rho_i^0$  et  $\sigma_i$ :

$$\rho_i^{-1} = \rho_i^0^{-1} \left(1 - \frac{\sigma_i - 1}{\kappa_i}\right) \quad (4.25)$$

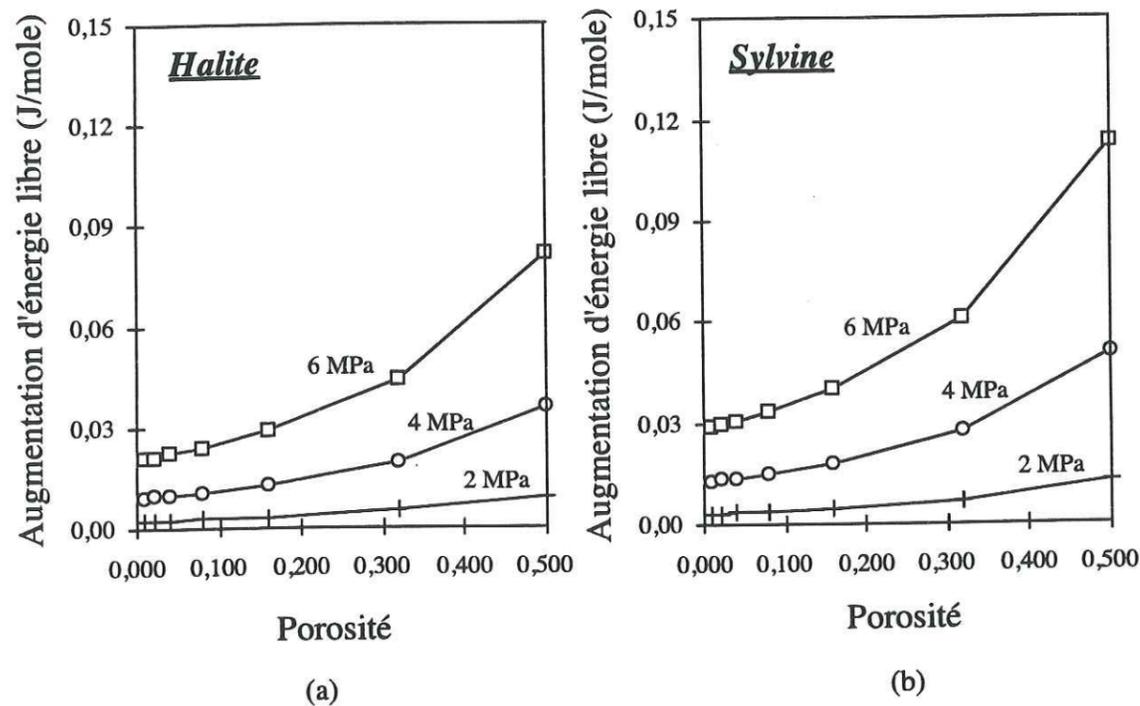


Fig. 4.7 Augmentation d'énergie libre élastique de la halite (a) et de la sylvine (b) induit par les contraintes et calculée d'après les modèles d'Ortoleva et al (1987).

En combinant toutes ces équations (4.23, 4.24, 4.25 et 4.21) on peut estimer les variations de l'énergie libre avec la contrainte et la porosité pour la halite et la sylvine pour une pression de fluide constante de l'ordre de 1 bar. Il est à noter que dans ce cas l'effet de la contrainte et celui de la porosité n'interviennent que sur le terme  $F_i$ . Ces variations sont

données dans la figure 4.7. On peut noter d'une part que l'énergie libre est bien une fonction positive de la porosité et de la contrainte, et d'autre part que l'énergie libre de la sylvine est supérieure à celle de la halite, dans les mêmes conditions de température. Cette différence est liée au fait que le volume molaire de la sylvine est supérieur à celui de la halite et que le module d'incompressibilité de la sylvine est inférieur à celui de la halite.

Si on considère un agrégat composé exclusivement de grains de halite, les zones de plus forte porosité présenteront les énergies libres les plus élevées et seront les sièges privilégiés des dissolutions. Celles-ci augmentant la porosité, le processus va s'auto-amplifier et peut conduire à des circulations de fluide catastrophiques.

Si on considère un agrégat composé de grains de halite et de sylvine, il y a aussi une rétroaction entre les dissolutions de sylvine et de halite:

- pour la sylvine (qui a la plus forte énergie libre), il y a d'abord augmentation de la vitesse de dissolution, augmentation de la porosité puis augmentation de la perméabilité, donc augmentation de l'énergie libre et ainsi de suite. Le système s'auto-amplifie.

- pour la halite (qui a la plus faible énergie libre), il y a au contraire diminution de la vitesse de dissolution, diminution de la porosité puis diminution de la perméabilité et donc diminution de l'énergie libre. La dissolution de la halite devrait s'arrêter à terme.

Dans ce cas, la porosité est contrôlée par les différences de vitesses de dissolution entre la halite et la sylvine. Ce processus de couplage chimico-mécanique provoque l'augmentation de la vitesse de la dissolution de la sylvine. Il en est probablement de même pour la kaïnite (Fig. 3.29), mais nous ne disposons pas de suffisamment de données thermodynamiques pour être catégorique.

**En conclusion,** la dissolution de la sylvine sous contrainte est théoriquement plus rapide que celle de la halite sous contrainte (Tab. 4.3 et Fig. 3.25, 3.27b, 3.28b). Ce calcul est difficile à confirmer par les données dans la mesure où, dans la plupart des essais, les solutions n'ont pas été saturées initialement du point de vue de la sylvine (voir discussion § 4.1.3). Le seul essai utilisable est celui avec de l'eau pure comme fluide initial. Dans cet essai 8 on observe que la vitesse de dissolution de la sylvine est bien plus rapide que celle de la halite, mais nous avons vu dans la discussion que ceci devait être vrai même sans prendre en compte l'effet des contraintes (voir § 4.1.3). Cet effet des contraintes sur la cinétique des dissolutions et des cristallisations peut cependant être confirmé par un autre type d'observation: dans les échantillons observés au MEB la sylvine apparaît toujours plus déformée (par dissolution) que

la halite (Fig. 3.26.b). Nous rediscuterons de ce problème dans la deuxième partie de la discussion sur la "dissolution en doigts de gants".

Il faut souligner que, pour une contrainte donnée, l'effet de l'énergie de déformation (le terme  $F_i/\rho_i$  est équivalent au terme  $\Delta E$  du § 4.1.3.3) reste de plusieurs ordres de grandeur inférieur à celui de l'effet de la contrainte normale [le terme  $(\sigma_I - 1) V_S$  du § 4.1.3.3 non pris en compte dans le calcul de Dewers et Ortoleva, 1989].

#### §4.1.5 Processus limitant

Les compositions des fluides de sortie que nous avons obtenu par l'analyse ICP résultent d'un processus complexe. Deux mécanismes de dissolution et de transfert apparaissent en parallèle: *Dissolution Fluide Libre (FFPS)* et *Dissolution Fluide Piégé (WFD)* (§ 1.3), et dans chacun de ces mécanismes on trouve plusieurs étapes en série: dissolution, transfert, cristallisation (Fig. 4.8).

Dans le cas d'étapes en parallèle, la vitesse globale du processus ( $v$ ) peut être exprimée par la somme des vitesses des différents processus ( $v_i$ ):

$$v = \sum v_i \quad (4.26)$$

D'après cette relation, on voit que si l'une des étapes est nettement plus rapide que les autres, sa vitesse va contrôler la cinétique de l'ensemble du phénomène.

Dans le cas d'étapes en série, la vitesse de transformation est donnée par:

$$v^{-1} = \sum v_i^{-1}. \quad (4.27)$$

Dans ce cas, si une des étapes est nettement plus lente que les autres, sa vitesse va contrôler la cinétique de l'ensemble du phénomène.

Les résultats expérimentaux montrent que les réactions sur les surfaces libres (type *Dissolution Fluide Libre (FFPS)*) sont toujours plus rapides que ceux sur les surfaces piégées (type *Dissolution Fluide Piégé (WFD)*). Ceci est vrai pour les phases solides qui sont sous-saturées dans la solution initiale. Ces résultats sont conformes à ceux des autres auteurs (§ 1.3). Cela souligne simplement que la vitesse de diffusion dans les fluides libres (qui limite la

cinétique des réactions sur les surfaces libres des minéraux très solubles, Lasaga, 1990) est nettement plus grande que la vitesse de diffusion le long des films fluides piégés.

Un autre problème est l'interaction entre les deux mécanismes de transfert: diffusion et circulation.

D'une part on ne connaît pas la quantité de matière qui part en solution dans le fluide de sortie et celle qui recristallise éventuellement sur place (par exemple sur les surfaces libres près des contacts sous contrainte).

D'autre part on peut considérer que le transfert des espèces en solution se fait en deux étapes: la première étape est la diffusion à travers une couche stationnaire qui est toujours présente sur une interface solide/fluide. La deuxième étape est l'entraînement des espèces en solution par le fluide qui circule. Le rapport entre transfert par diffusion et transfert par circulation est une fonction de la vitesse de circulation du fluide. Plus la circulation est lente plus le transfert par diffusion est important.

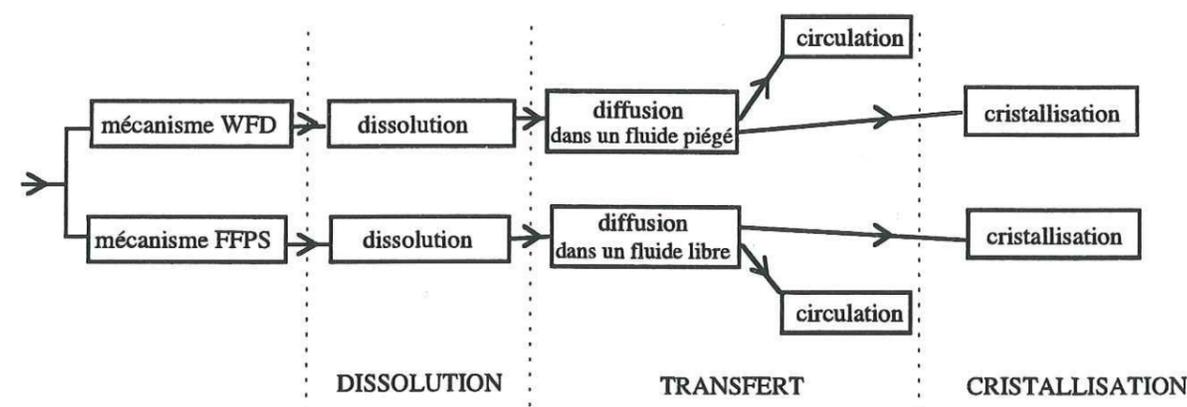


Fig. 4.8 Illustration des processus de dissolution-cristallisation sous contrainte: Globalement deux mécanismes peuvent se produire en parallèle: *Dissolution Fluide Piégé (WFD)* et *Dissolution Fluide Libre (FFPS)*. Dans chacun de ces mécanismes la dissolution-cristallisation comporte trois étapes en série: dissolution, transfert et cristallisation. Le transfert comporte deux sous étapes en série (diffusion et circulation).

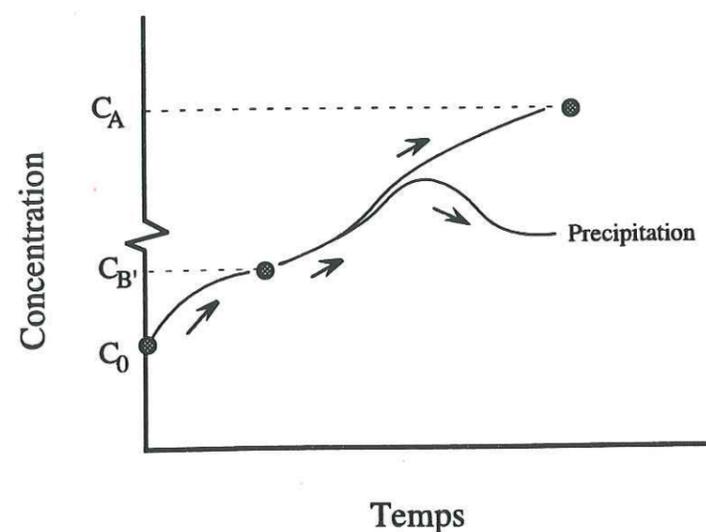


Fig. 4.9 Représentation schématique des concentrations de solide en solution en fonction du temps.  $C_0$  = concentration initiale à l'équilibre avec le solide sans contrainte,  $C_A$  = concentration d'équilibre sur la face A,  $C_B$  = concentration d'équilibre sur la face B. La position des faces A et B sont indiquées sur la figure 4.6. Des exemples des valeurs des concentration  $C_A$  et  $C_B$  (pour une contrainte de 60 bars et une pression de fluide de 1 bar) sont données dans le § 4.1.3.3.

- Les essais 6 et les débuts des essais 3 et 7 montrent une circulation rapide. Dans ce cas la solution de sortie n'est pas à l'équilibre avec les solides de l'éprouvette, mais elle représente plutôt la concentration initiale de la solution.

- Au contraire, les essais 1, 4, 5, 8, et 10 montrent une circulation beaucoup plus lente. Dans ce cas la solution de sortie est beaucoup plus représentative d'un équilibre chimique entre solution et solide sous contrainte dans l'éprouvette (voir § 4.1.3.2).

**En conclusion**, nous pouvons schématiser une évolution de la composition des fluides avec le temps comme suit. Supposons une solution introduite avec sa concentration initiale ( $c_0$ ) qui s'équilibre avec le solide sans l'effet des contraintes.

Au cours de l'essai, la solution atteint rapidement un équilibre chimique sur les faces parallèles aux chemins de circulation, soumis à la pression des fluides libres (auquel s'ajoute éventuellement l'effet de l'énergie de déformation), parce que la cinétique des réactions sur ces faces est rapide (pour des solutions à fortes concentrations cette cinétique est limitée par le

diffusion dans le fluide libre, Lasaga, 1990). L'augmentation de solubilité par rapport à une solution initialement saturée est faible.

En revanche, la cinétique de réaction sur les faces perpendiculaires à  $\sigma_1$  est toujours beaucoup plus lente parce qu'elle est limitée par la diffusion le long des films fluides piégés sous contrainte entre les grains (et que cette diffusion est plusieurs ordres de grandeur inférieure à la précédente dans les fluides libres, Rutter, 1976). La concentration de la solution devrait tendre alors progressivement vers la valeur  $c_A$ .

Mais ceci n'est vrai que si des précipitations n'apparaissent pas sur les faces libres (qui présentent alors un potentiel chimique inférieur à celui des faces piégées). En pratique donc et selon la vitesse de circulation la concentration en solution devrait varier entre  $c_B$  et  $c_A$  si on peut s'affranchir de tous les problèmes de mise à l'équilibre liés à la présence de plusieurs sels (voir discussion § 4.1.3.2).

## Partie II

### ÉVOLUTION DE STRUCTURE DES AGRÉGATS

#### Perméabilité, Compaction et Déformation

##### §4.2.1 Introduction

Le processus de dissolution-cristallisation a été décrit précédemment du point de vue de l'équilibre entre solides et fluides en discutant des résultats des analyses de la composition des fluides de sortie. Il reste à considérer maintenant les mécanismes de compaction et de déformation (et plus particulièrement la cinétique de ces processus) en discutant des observations de l'évolution de la structure de l'échantillon en cours d'essai. Nous discuterons aussi de l'évolution de la perméabilité et donc de la vitesse de circulation des fluides dans un agrégat sous contrainte.

Comme nous l'avons fait pour l'exposé des résultats expérimentaux (§3), nous discuterons des mécanismes de la dissolution-cristallisation selon deux approches: l'une microscopique et l'autre macroscopique.

##### §4.2.2 Modélisation microscopique de la dissolution-cristallisation sous contrainte

Les observations au MET et à la Microsonde Raman sur un échantillon de quartz poinçonné permettent de proposer un modèle à l'échelle microscopique de la dissolution-cristallisation. Il faut bien préciser que ce modèle est pour l'instant tout à fait spécifique. Il n'est basé que sur l'observation d'un seul essai de poinçonnement conduit dans des conditions de température (360°C) et de contrainte (256 MPa) particulières, à la limite de la transition entre déformation par dissolution-cristallisation (exposant des contraintes = 1) et déformation plastique (exposant des contraintes = 2-3) dans la relation vitesse de déplacement du poinçon = f (contrainte):  $\dot{\epsilon} = f(\sigma^n)$ , [Gratier, 1993]. Ce modèle pourrait donc plutôt caractériser les mécanismes de transition entre dissolution-cristallisation et déformation plastique.

Selon Lasaga (1990), tout se passe comme si les mécanismes de dissolution et de cristallisation avaient pour objet d'abaisser l'énergie libre des systèmes en se développant préférentiellement dans les sites hautement incohérents, sur le plan de leurs environnements péri-atomiques, autrement dit, dans les sites qui sont notablement instables ou métastables en regard des autres sites du système.

Les données dont nous disposons ont été obtenues au MET et à la microsonde Raman.

- Grâce au spectre Raman, nous savons que par rapport à son état initial la microstructure du quartz est modifiée sur une profondeur de quelques millimètres sous la limite du trou de poinçonnement (Fig. 3.32) mais nous n'avons pas pu identifier la cause de ces perturbations.

- Avec l'observation au MET, nous avons constaté que dans la partie supérieure de cette zone perturbée (sous le trou poinçonné) le monocristal de quartz peut acquérir localement une structure en sous-grains sur une profondeur de quelques microns (Fig. 3.30).

La figure 4.11 montre les courbes d'isoconcentration de la contrainte locale et la concentration de la déformation au déplacement de dislocation sous le poinçon. Dans cette zone perturbée on peut considérer deux types d'effets: effet des dislocations et effet des joints de grains, sachant que la nature du fluide et la taille des grains sont importants aussi mais n'ont pas été testés ici.

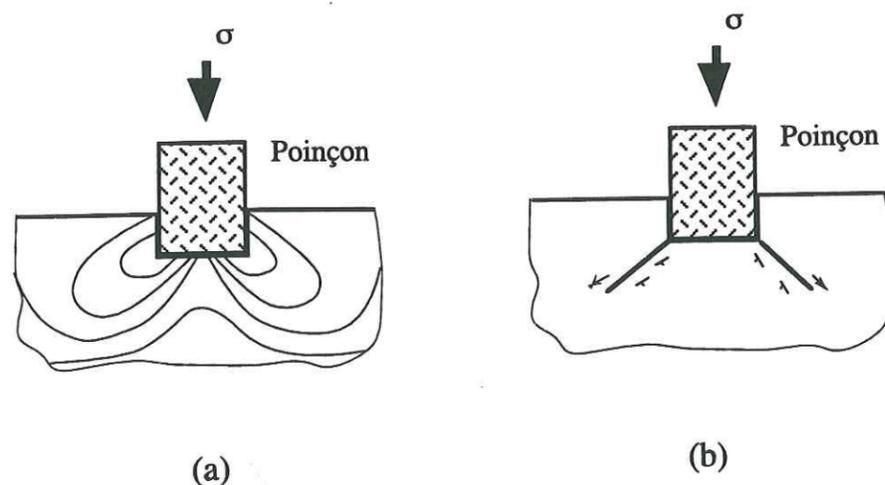


Fig. 4.11 (a) Courbes d'isoconcentration de la contrainte, et (b) concentration de la déformation, imputable au déplacement de dislocation en fond de trou (d'après Dorlot, et al. 1986).

#### §4.2.2.1 Effet de dislocation et/ou de limite de grain

On sait que les processus de dissolution débutent fréquemment dans les sites de haute énergie qui sont principalement de deux types:

- les dislocations,
- les joints de grains.

On peut distinguer deux types principaux de *dislocations*: la dislocation-coin et la dislocation-vis. Les deux modes principaux selon lesquels les dislocations peuvent influencer la vitesse de dissolution minérale sont:

- par création de sites où la réaction sur la surface minérale est accélérée;
- par changement des caractères thermodynamiques du minéral.

La vitesse de dissolution minérale a été considérée comme une fonction linéaire de la densité de dislocation. Blum et Lasaga (1987) décrivent ainsi la relation suivante:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{A}{V V_m} \left( \frac{dR}{dt} + N_d \left( \frac{d\bar{V}}{dt} \right) \right) \quad (4.28)$$

où  $\frac{dc}{dt}$  est le changement de constituant réactif avec le temps sous l'effet de la dissolution minérale (moles  $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ ),  $A$  est la surface minérale ( $\text{cm}^2$ ),  $N_d$  la densité de dislocation ( $\text{cm}^{-2}$ ),  $(dR/dt)$  la vitesse de retraite d'une libre-dislocation de la surface ( $\text{cm s}^{-1}$ ),  $V$  le volume de la surface ( $\text{cm}^3$ ),  $(\frac{d\bar{V}}{dt})$  la vitesse moyenne de creusage d'une gravure ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ), et  $V_m$  le volume molaire ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ).

Mais les expériences les plus récentes [Blum et al. 1990; Casey et al. 1988; Schott et al. 1989; Murphy, 1989] montrent que la valeur de  $(\frac{d\bar{V}}{dt})$  est trop faible pour qu'il y ait un effet de la densité de dislocations sur la vitesse de dissolution. Dans le même temps, Blum et al. (1990) indiquent que l'effet d'énergie plastique sur la thermodynamique de dissolution est très inférieur à l'effet produit par changement d'état de solution. Ainsi, la dislocation ne serait pas le facteur principal contrôlant la dissolution, au moins dans les conditions éloignées de l'équilibre entre solide et solution.

Les joints de grains se présentent avec des allures très différentes. Il peut s'agir soit de limites correspondant à des faces cristallines, soit de contacts intercrystallins non géométriques, soit de fractures transcristallines ou intercrystallines. Ces deux derniers types ont été généralement acquis tardivement. Ils peuvent correspondre à des limites de sous-grains issus d'une combinaison grossièrement planaire d'une famille de dislocation-coins, ou à des ruptures fragiles des réseaux cristallins. Ces limites minérales possèdent une énergie de surface difficile à mesurer mais dont l'intensité contrôle probablement la vitesse de réaction à leur surface [Lasaga, 1990]. On peut observer que la dissolution débute le plus souvent sur les limites minérales. Gratier & Guiguet (1986) ont montré des exemples de dissolution aux joints de grains dans des quartzites déformées expérimentalement.

modèle / étape	"FFPS"	"WFD"
dislocation		
recristallisation		
dissolution et cristallisation		

Fig. 4.12 Modèles de dissolution-cristallisation basés sur un essai de poinçonnement de quartz synthétique, effectué dans des conditions de transition avec une déformation plastique.

Les fluides agissent sur ces microstructures de la manière suivante:

- On a constaté que les mécanismes de dissolution de quartz s'accompagnent de la présence d'ions  $(OH)^-$  [Lasaga, 1990; Fyfe et al. 1978] qui traduisent une hydrolyse des sites de dislocations ou de limites de grains.

- On sait aussi que la présence de fluide peut faciliter la libération d'énergie plastique de dislocation [Urai, 1983, 1986; Paterson, 1973, 1987; Meike, 1990a,b].

#### §4.2.2.2 Modélisation du processus de dissolution-cristallisation

Si selon Blum & Lasaga (1990) les dislocations ne sont pas le facteur principal activant la dissolution il reste que celles ci sont nécessaires pour le développement de sous-grains [Poirier, 1985]. Le modèle proposé est donc le suivant.

Quand un poinçon agit sur la surface minérale, des dislocations se forment dans le minéral. Si un fluide est présent, une recristallisation a lieu dans la zone à haute énergie plastique (haute densité de dislocations), et des sous-grains se forment comme on l'a vu au MET. Dans cette zone qui a une haute énergie interne le minéral se dissout rapidement au fur et à mesure de l'augmentation de surface de réaction (formation de sous-grains). On peut utiliser ce modèle pour expliquer les deux mécanismes de dissolution-cristallisation: "Dissolution Fluide Libre (FFPS)" et "Dissolution Fluide Piégé (WFD)".

Sur la figure 4.12, dans le cas du mécanisme *Dissolution Fluide Libre (FFPS)*, il n'y a pas de fluide ni de cristallisation dans le site A sous le poinçon (par exemple parce que l'interface poinçon/minéral peut se colmater, comme dans certains des essais de Hickman, 1989). Mais dans le site B', la présence de fluide libre au contact des dislocations donne lieu à des recristallisations formant des petits grains et augmentant la surface de réaction. La dissolution est plus facile. Elle est située autour du piston.

Dans le cas du mécanisme *Dissolution Fluide Piégé (WFD)*, un fluide piégé est présent entre le poinçon et le minéral (site A). Les dislocations et les sous-grains activés sous ce poinçon par l'augmentation de la contrainte, vont être les sites privilégiés de la dissolution sous le poinçon

*En conclusion*, on rappellera que ce type de modèle est élaboré à partir d'un seul essai obtenu dans des conditions de transition avec la déformation plastique. Des indices de telles déformations plastiques associées à la dissolution cristallisation sont visibles sur certains grains de halite (Fig. 3.24d) mais ils n'apparaissent pas généralisés. Il n'a pas été possible (pour des raisons de temps) de poursuivre l'investigation de ces mécanismes sur d'autres échantillons. Cet effet ne change pas fondamentalement les relations de fluage établies pour la dissolution-cristallisation (chapitre 1). Il implique simplement que les termes  $D$  et  $w$  (respectivement coefficient de diffusion et épaisseur de la zone de diffusion sous le poinçon) sont très difficilement dissociables. L'épaisseur ( $w$ ) peut être celle d'un film très fin [Rutter, 1976], celle d'une zone d'îles et de chenaux [Raj, 1982], ou encore comme proposé ici, dans certains cas celle d'une zone de déformation plastique de sous-grains (ou même une zone broyée), zone qui peut être aussi relativement fine (quelques microns). Pour tester ce modèle il faut poursuivre les essais de poinçonnement et déterminer notamment l'énergie d'activation (effet de la température) qui pourrait permettre de révéler l'effet de la déformation plastique. On sait en effet que le développement de telles déformations plastiques est très dépendant de la température, avec une énergie d'activation élevée. Ceci serait à comparer avec les valeurs des coefficients de diffusion le long des films fluides peu dépendantes de la température [Rutter, 1976].

#### §4.2.3 Modélisation macroscopique de la compaction-déformation et de la circulation des fluides

Les essais de circulation sous contrainte permettent de déterminer trois types de données sur les processus de dissolution-cristallisation:

- des relations entre les valeurs des contraintes, la vitesse de déformation et la vitesse de circulation (Fig. 3.3, 3.4 et 3.5);
- des paramètres physiques mesurés qui peuvent donner des indications sur certains processus (vitesse sonique, image au scanner et mesure de la porosité);
- des observations au MEB (microstructures) qui indiquent les mécanismes de la dissolution-cristallisation sous contrainte.

Nous avons déjà résumé ces observations dans le paragraphe §3.3. A partir de ces résultats, nous discuterons des processus de compaction, de déformation et de l'évolution de la

circulation des fluides dans un agrégat sous contrainte en traitant successivement les points suivants:

- forces motrices des transferts,
- processus limitant,
- dissolution en doigts de gants,
- compaction/colmatage,
- effet de percolation,
- déformation et loi de fluage.

##### §4.2.3.1 Forces motrices des transferts

La force motrice des transferts permet de déterminer la nature d'un processus physico-chimique. Les résultats des essais de poinçonnement ont été de révéler différents types de forces motrices dans le processus de dissolution-cristallisation. Celui-ci peut être une fonction de la saturation de la solution, de l'énergie libre de déformation (élastique ou plastique) ou bien de la valeur de la contrainte normale sur la surface de réaction. Sur la base des observations expérimentales, nous allons discuter de ces trois facteurs:

- a. Réaction sur surfaces libres: effet de la saturation de la solution

Les solutions initiales introduites à travers les échantillons sous contrainte des essais 1 à 7 ont été saturées en NaCl à la température et pression des essais. En revanche, les concentrations en sylvine et en kaïnite étaient nulles dans cette solution initiale. L'énergie libre d'une réaction ( $\Delta G$ ) peut être représentée par la relation:

$$\Delta G = RT \ln \frac{\prod a_i^{v_i}}{K} \quad (4.29)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  la température,  $v_i$  le coefficient stœchiométrique, et  $a_i$  l'activité de  $i^{\text{ème}}$  réactif, et  $K$  la constante d'équilibre de la réaction.

Pour la halite, la solution étant saturée en NaCl, le terme  $\prod a_i^{u_i}$  est égal à la constante d'équilibre (K), l'énergie libre de réaction est nulle, la halite est en équilibre avec la solution.

Pour la sylvine et la kaïnite: la solution initiale manque de potassium, magnésium, et sulfate,  $\prod a_i^{u_i}$  est très inférieur à K, l'énergie libre est négative. Ces minéraux ont tendance à se dissoudre. Ce type de force motrice conduit à une dissolution des surfaces libre de sylvine et de kaïnite bien visibles sur les photos des figures 3.27b', 3.28b' et 3.29b.

#### b. Réactions sur les surfaces libres: effet de la déformation (élastique ou plastique)

Des différences d'énergie élastique et plastique se développent soit le long d'une même surface, soit entre des secteurs voisins, autour du contact entre deux grains. Ceci sous l'effet de l'augmentation locale de contrainte dans le solide autour de ces contacts.

Les relations exprimant cet effet ont été données dans le § 4.1.3.3, nous n'y reviendrons pas, le terme  $\Delta E$  traduit dans ces relations l'effet de l'énergie libre de déformation. Bien que la valeur de l'énergie libre associée à l'énergie élastique et plastique reste inférieure de plusieurs ordres de grandeur à l'effet de contrainte normale, cet effet peut être plus efficace dans la mesure où le flux de matière s'effectue par diffusion dans un fluide libre. Les résultats des essais de poinçonnement confirment que l'effet des différences d'énergies élastiques et plastiques n'intervient que lorsque la solution est sous-saturée [Gratier, 1993]. Dans ce cas, la cinétique de la réaction est rapide.

Sur les photos prises au MEB, nous avons aussi bien observé des zones de dissolution autour du contact des grains, zones qui sont connectées en chemins parallèles à la direction de circulation et à la contrainte axiale ( $\sigma_1$ ) (Fig. 3.24b). Le diamètre des pores est de l'ordre de 2-4  $\mu\text{m}$  (Fig. 3.21, 3.22), ce qui rend facile la circulation du fluide. Ce type de structure est probablement une conséquence de l'augmentation locale de l'énergie libre élastique ou plastique. Il a pour conséquence de diminuer la surface de contact entre les grains. Avec une contrainte moyenne imposée constante sur l'échantillon ceci a pour effet d'augmenter les contraintes locales près du contact. Ce processus peut ainsi s'auto-amplifier. Nous discuterons de ce problème dans le paragraphe sur la dissolution en doigts de gants.

#### c. Réactions dans un film fluide piégé sous contrainte: effet de la contrainte normale

Lorsque la solution initiale est parfaitement à l'équilibre avec le solide, seul est perceptible l'effet de la différence de contrainte normale ( $\Delta\sigma_n$ ) entre les faces perpendiculaires et parallèles à

la contrainte maximale en compression. Cet effet est aussi exprimé dans les relation du § 4.1.3.3. On sait que l'effet de la différence de contrainte normale est de plusieurs ordres de grandeur supérieur à celui de l'énergie libre de déformation [Gratier, 1993], mais cet effet a une cinétique très lente. Le problème crucial est de savoir ce que devient la phase fluide piégée dans la surface de contact entre les solides sous contrainte. Pour des raisons d'équilibre mécanique il faut que cette phase fluide piégée puisse supporter des contraintes de cisaillement. Ce ne peut donc pas être un vrai fluide libre. Nous pouvons donc penser que les propriétés physico-chimiques de ce film fluide vont être sensiblement différentes de celles d'un fluide libre [Rutter, 1976].

Nous avons constaté des traces de dissolution provoquées par l'effet de la contrainte normale dans les essais de circulation. Sur la figure 3.24c, les grains de la halite sont en mosaïque et des grains sont clairement engrenés par la dissolution sous contrainte. Dans un premier temps, le transfert s'effectue entre d'une part les surfaces de contact (perpendiculaires à  $\sigma_1$  et à  $\sigma_3$ ) et d'autre part les surfaces libres (soumise à la pression des fluides). C'est le temps de la *compaction de l'agrégat*. Comme la surface de contact entre les grains (donc la surface qui supporte la contrainte moyenne) augmente au cours de la déformation le système se stabilise en se durcissant au fur et à mesure de la compaction. Lorsque les pores ne sont plus connectés la pression des fluides devient progressivement égale à la contrainte minimale ( $\sigma_3$ ). On rentre alors dans ce que l'on peut appeler *une déformation*, avec un changement de forme des grains conséquence du transfert de matière entre les surfaces perpendiculaires à  $\sigma_1$  et les surfaces perpendiculaires à  $\sigma_3$  pour tendre vers un processus stable de déformation par fluage.

Dans un agrégat hétérogène, il est possible que cette évolution des processus ne se produise pas dans le même temps pour tous les domaines de l'agrégat. On a ainsi observé qu'en fin d'essai par exemple, deux domaines voisins peuvent être l'un au stade de la compaction l'autre au stade de la déformation. Des domaines isolés peuvent alors demeurer sous-compactés dans un agrégat globalement compacté. Cet effet peut expliquer notamment la variabilité des courbes de déformation obtenues en début d'essais avec des conditions identiques (comparaison des essais à 4 MPa: 4 et 5, Fig. 3.3b).

#### §4.2.3.2 Processus limitants

L'analyse des résultats peut intégrer la vitesse des processus (leur cinétique). Nous avons vu que l'on pouvait distinguer deux types de réactions: (1) des réactions sur les surfaces

libres (sous pression) et (2) des réactions sur les surfaces de contact entre deux solides (film fluide piégé sous contrainte). Ces deux types de réactions peuvent intervenir en parallèle sous l'effet de deux types de forces motrices: (1) effet de l'énergie libre de réaction (§4.2.3.1a) ou de déformation (§4.2.3.1b) ou bien (2) effet des contraintes normales (§ 4.2.3.1c). Pour chacune de ces forces motrices le changement de forme d'un grain par dissolution-cristallisation implique trois types de processus successifs: dissolution, transfert et cristallisation [Raj, 1982; Rutter, 1983]. Dans nos essais, le transfert s'effectue successivement par diffusion puis par circulation. Le rapport entre la part des éléments qui part avec la circulation et celle qui précipite sur place n'est pas connue (Fig. 4.8). Le problème de la cinétique des réactions est donc très complexe. Il a déjà été traité dans le § 4.1.5 pour l'interprétation de la composition des fluides. Nous considérerons ici indépendamment les deux forces motrices et les deux types de réactions associées.

1) Pour le mécanisme *Dissolution Fluide Piégé (WFD)*, la diffusion se produit le long des interfaces (solide) / (fluide piégé) / (solide) sous contrainte en compression, où les coefficients de diffusion sont inférieurs de 4 ou 5 ordres de grandeur par rapport à la diffusion dans les fluides libres (par exemple respectivement  $10^{-12}$ - $10^{-13}$   $m^2s^{-1}$  et  $10^{-9}$   $m^2s^{-1}$ , selon Gratier et Guiguet, 1986). Lorsque la diffusion le long du film fluide est le processus limitant,  $J$  est le flux de matière transférée des sites A vers les sites libres B (Fig. 1.6), un flux de matière  $J \propto D C \sigma V_s / RT d$ , (avec  $d$  = taille de grain,  $D$  = coefficient de diffusion à travers le fluide intergranulaire,  $V_s$  = volume molaire du solide sous contrainte,  $C$  = concentration du solide en solution (moles/unité de volume),  $\sigma$  = différence entre la contrainte normale dans les zones de dissolution et la contrainte normale dans les zones de dépôt,  $T$  = température absolue et  $R$  = constante des gaz parfaits).

Le nombre de moles ( $\Phi$ ) transportées depuis une face sous contrainte vers une face libre est  $\Phi \sim J d w$ . Il se produit par unité de temps un changement du diamètre du grain  $\partial d / \partial t = w J V_1 / d$ , avec  $V_1$  = volume molaire de l'espèce en solution,  $w$  = épaisseur du film fluide. La vitesse de fluage pour le mécanisme *Dissolution Fluide Piégé (WFD)*: est alors [Gratier, 1984]:

$$\dot{\epsilon}_{WFD} \propto \frac{2 w J V_1}{d} = \frac{\alpha \sigma c V_s}{RT} \frac{D w}{d^3} \quad (4.30)$$

avec  $c = C V_1$  = concentration du solide en solution (rapport volumique) et  $\alpha$  = coefficient numérique qui dépend de la géométrie des grains (qui varie de 32 à 47 selon Raj & Ashby, 1971; Rutter, 1976).

L'effet des contraintes intervient sur la vitesse de déformation par l'effet de la différence de contrainte normale entre les faces perpendiculaires à  $\sigma_1$  et les faces perpendiculaires à  $\sigma_3$ . Cette relation est bien observée dans nos essais lorsque la compaction est presque complète et que la déformation par fluage est le mécanisme prépondérant du changement de forme. Cette vitesse apparaît aussi inversement proportionnelle au diamètre du poinçon lorsque l'agrégat est complètement compacté (Fig. 4.19b), l'exposant du diamètre des grains étant proche de 2. Mais dans ce dernier cas on note que selon la loi théorique cet exposant devrait être plutôt 3. Il est possible que l'on ait ici un exemple d'interférences entre les deux processus. L'incertitude sur la mesure du diamètre des grains ne permet pas une discussion plus approfondie.

2) Pour la *Dissolution Fluide Libre (FFPS)*, le transfert de matière s'effectue dans le fluide libre et le coefficient de diffusion est élevé. Lorsque le processus limitant est la vitesse de réaction, la vitesse du changement de diamètre du grain est:

$$\Delta d / \Delta t = kc / RT \quad (4.31)$$

où  $kc$  = vitesse de déplacement d'une face du minéral sous l'effet d'une différence de potentiel de  $RT$  / mole [Raj, 1982].

Dans les cas les plus simples on a la relation [Raj, 1982]:

$$\dot{\epsilon}_{FFPS} = \frac{2 \Delta \mu kc}{RT d} \quad (4.32)$$

avec  $\Delta \mu$  proportionnel à la différence d'énergie libre entre les zones de dissolution et les zones de dépôt.

Dans ce cas, pour la déformation l'effet des contraintes intervient par l'augmentation d'énergie plastique et élastique sur les faces des grains parallèles aux chemins de circulation (parallèles à  $\sigma_1$ ). Ce type de relation a été observée pour la cinétique de changement de forme des inclusions fluides [Gratier & Jenatton, 1984]. C'est le cas aussi pour le poinçonnement lorsque la dissolution se produit autour du poinçon, celle-ci étant indépendante de la taille du poinçon [Tada & Siever, 1986; Gratier, 1993]. C'est aussi le cas au début de la compaction de l'agrégat (Fig. 4.19a), l'exposant du diamètre des grains étant proche de 1.

### §4.2.3.3 Dissolution en doigts de gants

Considérant maintenant deux possibilités extrêmes des effets des forces motrices et des processus limitants nous allons montrer que deux types de structures de dissolution sont observées. Ces structures sont associées à chacune des forces motrices: dissolution en doigts de gants [cas où le mécanisme *Dissolution Fluide Libre (FFPS)* est prépondérant] et compaction [cas où le mécanisme *Dissolution Fluide Piégé (WFD)* domine].

Nous avons déjà présenté les conditions de formation de fronts de dissolution dans le chapitre 1 (§1.3.3). Nous avons vu comment se comporte le système lorsque la force motrice des transferts est l'énergie élastique (ou plastique). Nous avons utilisé cette approche, proposée par Ortoleva et al. (1987), pour modéliser la compétition entre dissolution de la halite et de la sylvine (§4.1.4).

La vitesse du flux de matière, la force motrice et les propriétés physiques (par exemple, la porosité, la perméabilité, la taille de grains et la composition du solide) sont les facteurs cruciaux de la formation des dissolutions en doigts de gants. La dissolution se développe sur les interfaces (solide) / (fluide libre) parallèles à la contrainte axiale en compression, sous l'effet des variations d'énergie élastique ou plastique.

A la suite d'Ortoleva et al. (1987), (§1.3.3), considérant un système sous contrainte avec circulation de fluides, lorsque la vitesse du flux ( $v$ ) est supérieure à un certain seuil ( $v_c$ ) un phénomène de dissolution en double doigts de gants pourrait théoriquement se développer. La dissolution devrait se développer sur les interfaces parallèles et perpendiculaires à la contrainte axiale ( $\sigma_1$ ) (Fig. 4.13a). C'est peut être ce qui s'est passé dans l'essai 3 où l'on peut deviner (sur les images scanner après essai) le développement de dissolutions en double doigts de gants (Fig. 3.11).

Selon ce modèle, lorsque la vitesse du flux est plus lente, la dissolution devrait se développer sur les interfaces parallèles à la contrainte axiale ( $\sigma_1$ ) (Fig. 4.13b) avec le développement d'une dissolution en simple doigt de gant. C'est ce qui se passe clairement au début des essais 1 et 2 par exemple. On voit sur ces essais d'une part la dissolution sur les surfaces libres (Fig. 3.24b) et d'autre part le développement de doigts de gants (Fig. 3.9 et 3.10).

Dans les deux cas, ces mécanismes de type *Dissolution Fluide Libre (FFPS)* peuvent théoriquement être instables et s'auto-amplifier.

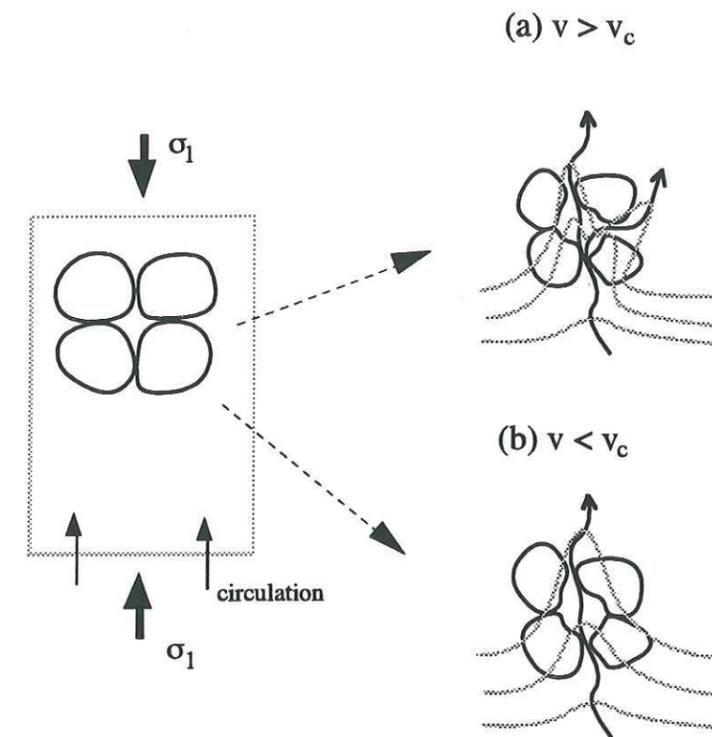


Fig. 4.13 Effet schématique des deux types de dissolution et de déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte: (d'après le modèle d'Ortoleva et al. 1987, voir § 1.3.3) : (a) lorsque la vitesse du flux ( $v$ ) est supérieure à une valeur  $v_c$ , la dissolution se développe le long d'interfaces parallèles et perpendiculaires à la contrainte axiale ( $\sigma_1$ ). La dissolution est en double doigts de gants. (b) Lorsque la vitesse du flux est inférieure à la valeur  $v_c$ , la dissolution ne se développe que sur les interfaces parallèles à la contrainte axiale ( $\sigma_1$ ), la dissolution est en simple doigt de gant.

Mais on constate qu'après quelques jours de circulation les contraintes ont un effet stabilisateur parce qu'elles induisent un engrenage des minéraux (par l'effet de la différence de contraintes normales = mécanisme de type *Dissolution Fluide Piégé (WFD)*, ce dernier mécanisme étant toujours plus lent que le premier pour des raisons de cinétique (voir ci-dessus).

#### §4.2.3.4 Compaction/colmatage

Lorsque la dissolution se développe sur les interfaces (solide) / (fluide piégé) / (solide) le comportement du système apparaît directement lié à la compaction de l'agrégat par dissolution-cristallisation sous contrainte.

On observe (Fig. 3.24c) que progressivement l'agrégat se compacte avec un transfert de matière depuis les surfaces de contact solide / fluide piégé / solide sous contrainte (quel que soit leur orientation) vers la surface des pores de l'agrégat. Ceci se produit tant que la pression des fluides (sur la surface libre des pores) est inférieure à la contrainte minimale. Dans ce cas en effet le potentiel chimique même sur les faces soumises au minimum de contrainte reste supérieure à celui sur les faces libres. Le dépôt se fait donc sur toutes les faces libres des pores, ce qui conduit à l'engrenage des grains et à la destruction progressive de la porosité de l'agrégat. Ce processus se poursuit tant que la pression de fluide reste inférieure à la contrainte minimale, en fait concrètement tant que le fluide circule. Lorsqu'en une zone donnée les pores ne sont plus connectés le matériau se déforme par changement de forme des grains (§ 4.2.3.6).

#### §4.2.3.5 Effet de percolation

Dans la suite de l'étude précédente il est intéressant d'analyser l'évolution de l'interconnexion entre les pores, à l'intérieur d'un milieu solide soumis à un champ de contrainte. La percolation ordinaire est un processus stochastique défini par un réseau (§1.2). Le modèle qui s'applique à la percolation en milieu poreux est la percolation de liaisons. Nous pouvons donc décrire un milieu poreux comme un réseau de liaisons pouvant être ouvertes ou fermées avec une probabilité  $p$ .

Dans un processus de circulation associée à un champ de contrainte, la forme des pores varie avec le temps. C'est-à-dire que le réseau de pores n'est pas uniforme. En fait nous avons vu qu'il y a deux seuils de percolation dans les essais de circulation (essais 1, 2, 5, 7 et 8).

- L'un des seuils apparaît en début de circulation, lorsque la probabilité de connexion approche le seuil de début de circulation. La perméabilité peut être représentée par une loi de puissance (équation 1.13):

$$\kappa \propto \kappa_0 (\phi - \phi_{cr})^\mu \quad (4.33)$$

où  $\kappa$  est la perméabilité,  $\kappa_0$  un facteur dépendant des détails microscopiques,  $\phi$  la porosité,  $\phi_{cr}$  le seuil de porosité critique et  $\mu$  l'exposant critique.

- L'autre seuil est celui de fin de circulation. Le diamètre de pores diminue par compaction. Lorsque cette porosité est inférieure à une valeur critique ( $\phi_{cr}$ ), la perméabilité devient nulle.

Cette hypothèse de deux seuils de percolation (ouverture puis fermeture) est confirmée par les courbes de circulation (Fig. 3.4) et les mesures de porosités.

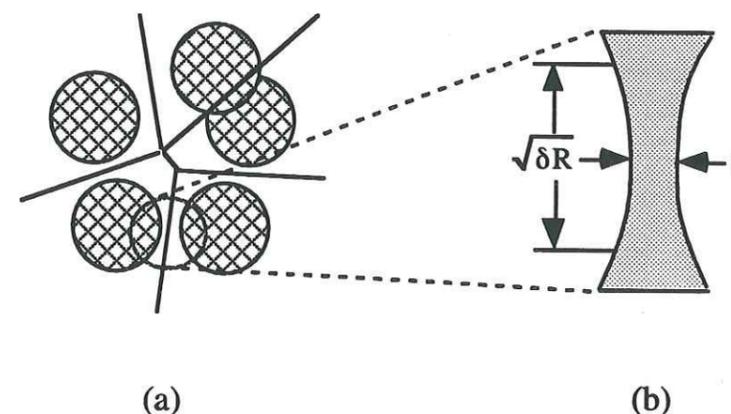


Fig. 4.14 Distribution aléatoire de pores dans un agrégat. (a) Réseau associé de liaison, (b) Paramètre  $\delta$  caractérisant la force d'une liaison.

Comme il est difficile de faire des calculs analytiques sur l'amas infini de percolation, divers modèles ont été étudiés afin de comprendre le mécanisme du transport dans les milieux poreux [Gouyet, 1992].

Soit une distribution de la force de liaison  $\kappa(\delta)$  (qui est une fonction de la viscosité du fluide, du diamètre des pores et de la pression de fluide), où  $\delta$  est l'épaisseur de la zone intergranulaire (Fig. 4.14). Après application de la distribution aléatoire uniforme de pores sur un réseau de percolation aléatoire de liaison, la distribution des perméabilités  $\kappa$  suit une loi de puissance [Stauffer, 1985]:

$$g(\delta) \propto \delta^m \quad (4.34)$$

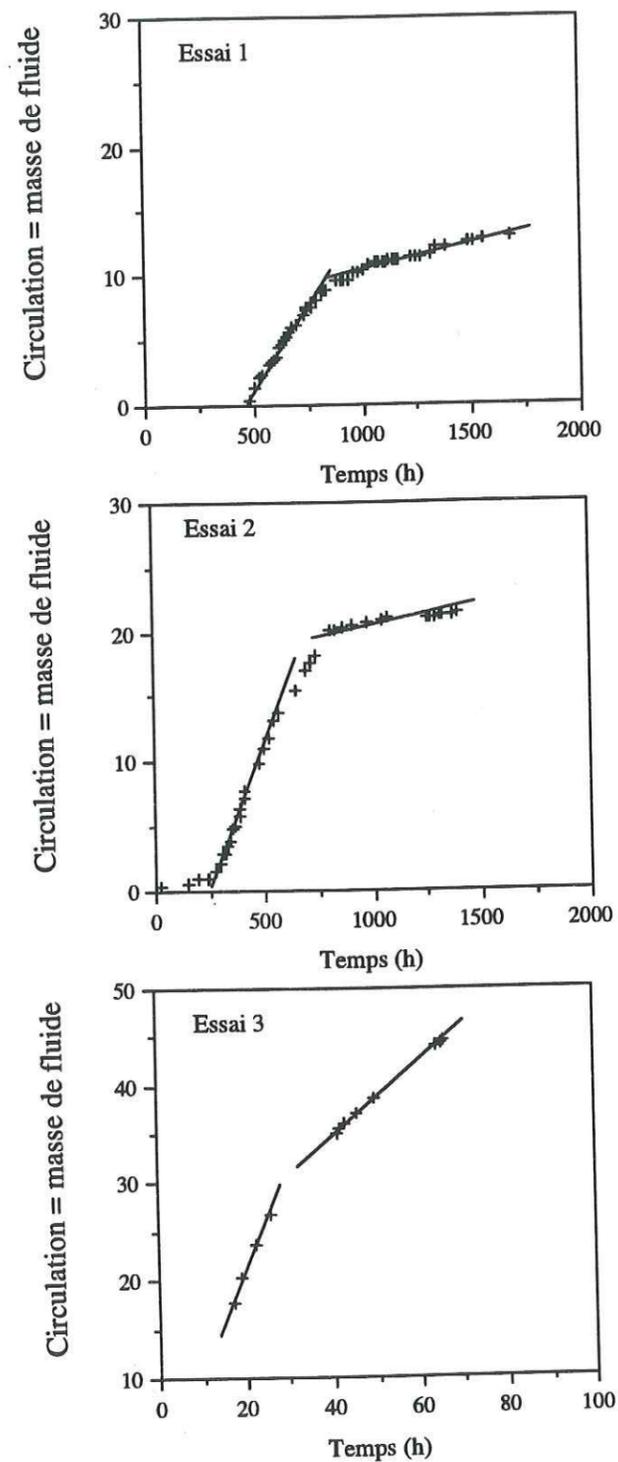


Fig. 4.15 Illustration de la mesure des vitesses de circulation en début d'essai et en fin d'essai selon les pentes des courbes de circulation.

Des valeurs de  $(m)$  sont données dans le tableau 4.1. Pour des modèles en 3 dimensions, on peut distinguer deux types de transfert: l'un est dit de circulation et implique un mouvement d'un fluide dans un milieu bien connecté avec des forces de liaisons constantes la valeur de  $m$  est alors théoriquement de 3,5; l'autre est dit par diffusion et exprime le mouvement d'un ensemble de particules dans chacun des amas plus ou moins bien connectés, la valeur théorique de  $m$  est alors de 1,5 [Gouyet, 1992].

Pour l'application à notre problème on va considérer que les valeurs  $(\delta)$  sont proportionnelles aux distributions des diamètres de pores. Les diamètres de pores et leurs pourcentages sont donnés par la mesure de porosité au mercure. Pour les trois premiers essais on dispose de ces mesures avant et après la circulation. Pour mettre en parallèle cette distribution de pores avec une valeur de perméabilité on va considérer simplement que:

- la vitesse de circulation est proportionnelle à la perméabilité,

- la vitesse de circulation en début d'essai peut être associée à la distribution de pores avant essai alors que la vitesse de circulation en fin d'essai peut être associée à la distribution de pores mesurée après essai (Fig. 4.15).

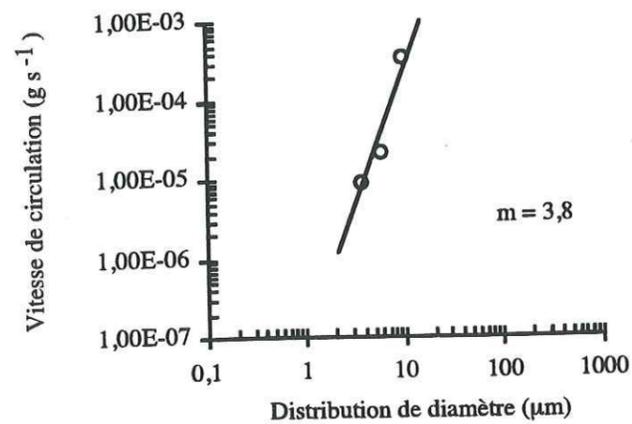
La méthode d'estimation des valeurs de vitesse de circulation en début et fin de chacun des trois essais est donnée dans la figure 4.15. Les valeurs des diamètres de pores et leur fréquence (valeur du pourcentage de pores divisée par 100, normalisé pour une somme de fréquence égale à 1) est donnée dans la figure 3. 22. La distribution moyenne de pores est estimée par la somme des produits du diamètre des pores par leur fréquence.

Le report du log de la vitesse de circulation en fonction du log de la distribution de diamètre est donné dans la figure 4.16. On note que la pente des droites (qui nous donne la valeur de  $m$  dans la relation 4.34) varie entre les mesures faites en début d'essai ( $m = 3,8$ ) et celles faites en fin d'essai ( $m = 1,3$ ). Ces valeurs sont à rapprocher des valeurs théoriques estimées par Gouyet (1992) respectivement 3,5 et 1,5 pour des mécanismes de transfert dit par circulation et par diffusion. On aurait ici une évolution du type de transfert depuis un circulation relativement libre en début d'essai jusqu'à un transfert beaucoup plus diffusible en fin d'essai juste avant l'arrêt du transfert. Bien sûr il ne s'agit que d'une approximation relativement grossière de cette évolution mais elle va dans le même sens que les autres observations: les connexions entre pores (liaisons, voir § 1.2) et les pores eux même (sites, voir § 1.2) sont progressivement détruits par le processus de compaction-déformation.

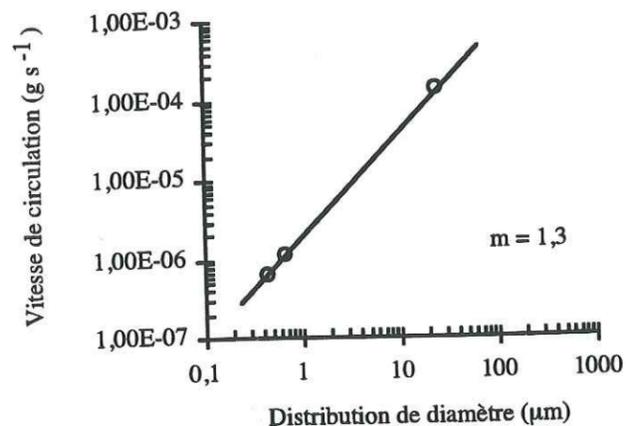
Tab. 4.1 Valeurs d'exposant pour la force d'une liaison

processus	2 dimensions	3 dimensions
diffusion	$m = 1/2$	$m = 3/2$
circulation		$m = 7/2$

[D'après Gouyet, 1992]



(a)



(b)

Fig. 4.16 Détermination de la valeur ( $m$ ): (a) en début d'essai, ( $m$ ) est égale à 3,8; (b) en fin d'essai, la valeur ( $m$ ) vaut 1,3, données d'après les mesures de porosité mercure sur les essais 1, 2, 3. Pour l'instant le nombre réduit de mesures ne permet pas une interprétation définitive.

En conclusion, nous avons vu que deux mécanismes de dissolution-cristallisation (*Dissolution Fluide Piégé (WFD)* et *Dissolution Fluide Libre (FFPS)*) peuvent intervenir seuls ou en parallèle dans l'évolution de perméabilité. Dans le détail on peut concevoir la succession suivante en cours d'essai.

En début d'essai, la contrainte appliquée sur l'échantillon empêche la circulation (en réduisant mécaniquement la tailles des pores). Une dissolution doit s'engager pour établir cette circulation.

La dissolution est d'abord associée à un mécanisme de *Dissolution Fluide Libre (FFPS)*, elle va se développer le long des interfaces (solide) / (fluide libre) et permettre par exemple le développement d'une liaison ou deux liaisons (Fig. 4.17a). Mais ceci n'est pas suffisant pour permettre la circulation. La probabilité de développement des liaisons doit atteindre une valeur critique pour que les liaisons soient connectées et définissent un amas (Fig. 4.17b). Cette valeur critique est par exemple égale à 0,33 en coordonnée  $z = 4$  (§ 1.2). Elle est associée au premier seuil de percolation qui établit la circulation.

Lorsque ensuite en cours d'essai, la dissolution-cristallisation va être contrôlée par le mécanisme de *Dissolution Fluide Piégé (WFD)*, les pores de la roches (les sites) vont être progressivement colmatées, désactivant progressivement toutes les liaisons avec un deuxième effet de seuil lié à la disparition des amas de liaisons et sites interconnectés, seuil qui est associé à l'arrêt de la circulation.

#### §4.2.3.6 Déformation - Lois de fluage

Sur les courbes de la déformation en fonction du temps (Fig. 3.3), on note que la vitesse de déformation se stabilise après quelques semaines d'essai (la courbe devient une droite) Ceci apparaît probablement lorsque la porosité de l'échantillon est presque complètement détruite (1 à 2%), la taille des grains s'étant homogénéisée. Pour discuter de cette déformation, on peut écrire une loi de fluage qui exprime la vitesse de déformation ( $\dot{\epsilon}$ ) en fonction de la contrainte ( $\sigma$ ), d'un exposant de contrainte ( $n$ ), du diamètre des grains ( $d$ ) et d'un exposant de ce diamètre ( $p$ ), [Poirier, 1985]:

$$\dot{\epsilon} = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \sigma^n d^{-p} \quad (4.35)$$

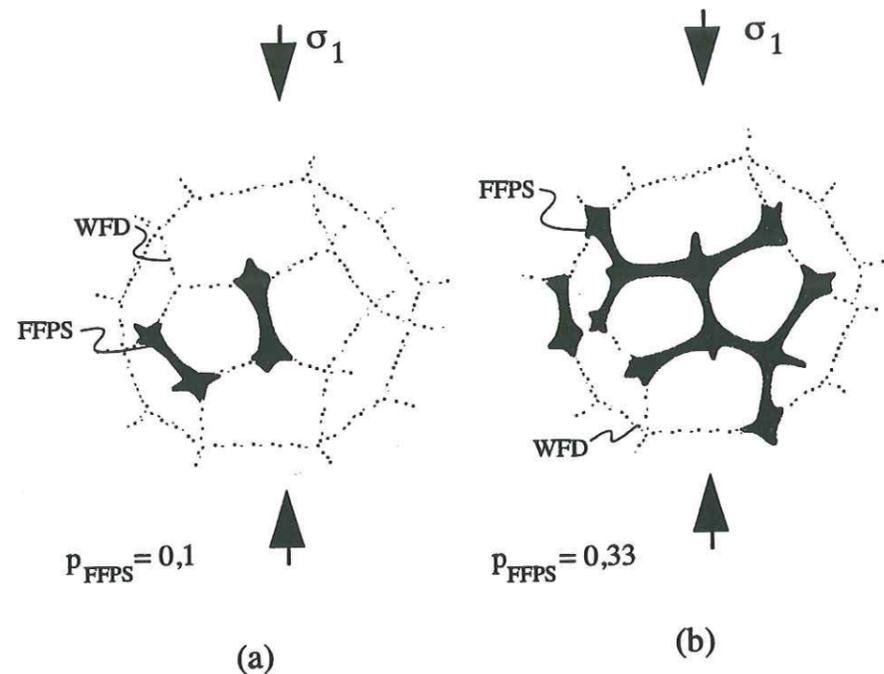


Fig. 4.17 Schématisation de la connexion des pores autour d'un grain: (a) lorsque la probabilité du mécanisme Dissolution Fluide Libre (FFPS) vaut 0,1, les deux liaisons actives sont isolées; (b) lorsque la probabilité vaut 0,33 ( $p_c$ , probabilité critique), les liaisons constituent un amas qui est infini dans un agrégat.

où A est une constante qui dépend de la forme des grains et des conditions aux limites choisies aux joints; Q est l'énergie d'activation apparente, R la constante des gaz parfaits et T la température en °K.

La valeur de l'exposant sur la contrainte (n) peut marquer la différence entre fluage par transfert de matière (dissolution-cristallisation  $n \approx 1$ ) et fluage par mouvement de dislocations ( $n \approx 3 - 5$ ). La valeur de l'exposant sur le diamètre des grains (p) peut indiquer l'effet de la géométrie des grains minéraux dans divers modèles de fluage. Selon les équations 4.30 et 4.32, la relation entre vitesse de déformation et taille des grains est différente pour la cinétique des réactions ( $p \approx 1$ ), pour la diffusion à travers les grains ( $p \approx 2$ ) et pour la diffusion autour des grains ( $p \approx 3$ ) [Gratier, 1984].

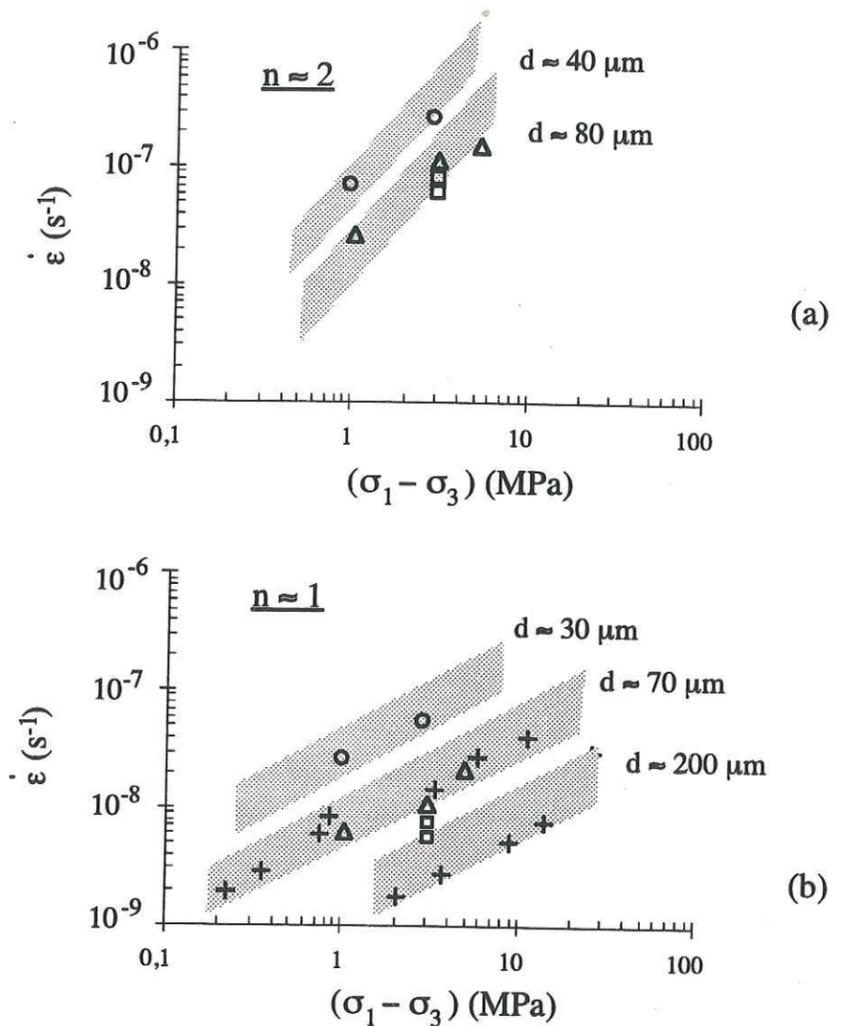


Fig. 4.18 Relation entre la vitesse de déformation et la valeur du déviateur de contrainte pour les essais de circulation sous contrainte. (a) la vitesse de déformation est donnée par la moyenne des valeurs en début d'essais la pente des courbes (n) est égale à 2; (b) la vitesse est calculée par la moyenne des valeurs obtenues après quelques semaines d'essai (la déformation étant devenue stable), la pente (n) est alors proche de 1.

(o) le diamètre des grains vaut 20~60  $\mu\text{m}$ ,

( $\Delta$ ) le diamètre des grains vaut 60~80  $\mu\text{m}$ ,

( $\square$ ) le diamètre des grains vaut 100  $\mu\text{m}$ ,

(+) données de Urai et al.(1986).

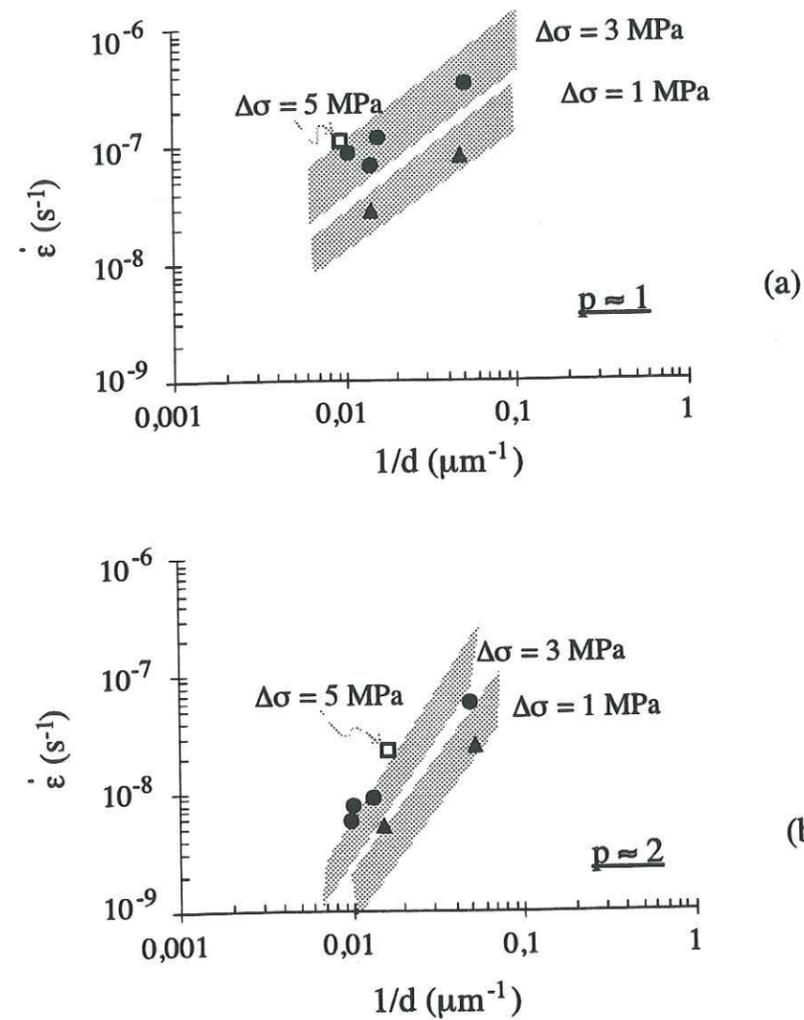


Fig. 4.19 Relation entre la vitesse de déformation et l'inverse du diamètre des grains pour les essais de circulation sous contrainte. (a) la vitesse de déformation est donnée par la moyenne des valeurs en début d'essai, la pente des courbes ( $p$ ) est égale à 1; (b) la vitesse est calculée par la moyenne des valeurs obtenues après quelques semaines d'essai (la déformation étant devenue stable), la pente (valeur  $p$ ) est environ 2.  $\Delta\sigma$  est la valeur du déviateur des contraintes.

(□) la valeur du déviateur des contraintes est égale à 5 MPa,

(●) la valeur du déviateur des contraintes est égale à 3 MPa,

(▲) la valeur du déviateur des contraintes est égale à 1 MPa.

Les résultats du poinçonnements sur la halite donnent plutôt une valeur de  $n \approx 1$  [Gratier, 1993]. Les données de l'essai de circulation permettent d'estimer les valeurs de  $n$  et  $p$ , mais ces valeurs dépendent de l'avancement de l'essai (estimation en début ou en fin d'essai). Les courbes de déformation en fonction du temps peuvent en effet se diviser en deux parties selon la pente des courbes (Fig. 3.3).

On prend d'abord les vitesses moyennes de déformation en début d'essai (Fig. 3.3), ainsi que les valeurs des tailles de grains obtenues par observation au MEB avant essai (Tab. 3.6). On peut construire le diagramme: vitesse de déformation en fonction du déviateur de contrainte et vitesse de déformation en fonction de l'inverse de la taille des grains. Les figures 4.16a et 4.17a montrent que la valeur de l'exposant ( $n$ ) est environ égale à 2 et la valeur de ( $p$ ) est proche de 1. Ces valeurs sont plutôt conformes à une vitesse de déformation limitée par la cinétique de réaction (*Dissolution Fluide Libre (FFPS)*).

Lorsqu'on prend ensuite les vitesses moyennes des vitesses de déformation, après stabilisation de ces vitesses, et les valeurs de tailles des grains mesurées après essai, on peut construire à nouveau les diagrammes: vitesse de déformation en fonction du déviateur des contraintes et vitesse de déformation en fonction de l'inverse de la taille des grains. La valeur de ( $n$ ) est égale à 1, et la valeur de ( $p$ ) est environ 2 (Fig. 4.18b et 4.17b). Ces valeurs sont plutôt conformes à une vitesse de déformation limitée par la diffusion dans un film fluide (*Dissolution Fluide Piégé (WFD)*).

## CONCLUSIONS

Des essais de circulation de solutions à travers des agrégats de halite sous contrainte nous ont permis d'obtenir deux types de résultats.

L'un concerne les transformations de structure des agrégats et l'évolution de la composition des fluides. Les mécanismes de ces processus ont été analysés en fonction de divers paramètres (composition des solides et des fluides, contrainte, taille de grains, durée de l'essai).

L'autre concerne les développements méthodologiques. Des applications spécifiques sont proposées pour discuter des problèmes de l'évolution à long terme du stockage des déchets.

### **Transformations de structure des agrégats**

Les transformations de structure des agrégats incluent une évolution de leur perméabilité jusqu'à leur colmatage complet puis leur fluage sous contrainte.

Diverses solutions ont été utilisées (solutions saturées avec NaCl ou avec le matériau de l'éprouvette, eau pure, éthanol). Mais pour des problèmes de résistance mécanique des éprouvettes, nous n'avons pas pu tester indépendamment l'effet de tous les facteurs. Ainsi une saturation initiale (sous vide) des briques de sels diminue radicalement leur résistance mécanique et interdit de leur imposer ensuite un déviateur de contrainte. L'effet des contraintes couplé à la circulation des fluides n'a donc pu être testé que sur des éprouvettes initialement sèches.

Agrégat sous contrainte et circulation d'un fluide solvant des minéraux:

La perméabilité des éprouvettes sous contrainte évolue toujours très clairement au cours du temps. Toutes les mesures effectuées pendant les essais (vitesses soniques) et après ces essais (scanner, porosité, observations MEB) révèlent le même type d'évolution.

Le fait de mettre les agrégats sous contrainte diminue radicalement leur perméabilité par un effet de compaction mécanique. Cette compaction mécanique bloque la circulation et aucun fluide n'est récupéré durant les premiers jours d'essais sous contrainte. Ensuite, la perméabilité et la porosité des éprouvettes augmentent par des dissolutions localisées. Ces dissolutions établissent des connexions entre les pores de l'agrégat. Elles permettent de franchir un seuil de percolation à travers l'agrégat et donc l'établissement d'une circulation.

Les dissolutions se produisent rapidement sur les faces libres des minéraux (une face libre est une face directement en contact avec le fluide qui circule). Ces réactions sont liées d'une part aux processus de mise à l'équilibre entre la solution et les minéraux et d'autre part à l'effet des déformations induites par les contraintes sur ces faces libres des minéraux. Elles sont limitées par la cinétique des réactions à la surface des minéraux (mécanisme dit *Dissolution Fluide Libre (FFPS)*). Ces dissolutions de certaines phases minérales (qui s'accompagnent de précipitations éventuelles des autres phases) s'auto-amplifient (processus auto-organisés) et conduisent au développement de chemins de circulation en forme de doigt de gants, conformes aux prévisions théoriques.

Dans la suite des expériences de circulation (toujours pour des éprouvettes sous contrainte), les mesures en cours d'essai (vitesses soniques) puis après essais (scanner, porosité mercure, observations MEB) traduisent toutes une inversion de la tendance précédente, avec une diminution progressive de la perméabilité jusqu'à l'arrêt complet de la circulation après quelques mois de circulation.

Cette transformation des chemins de circulation des fluides est liée à des transferts de matière sous contrainte. La dissolution se produit sur toutes les faces de contact solide/fluide piégé/solide quel que soit leur orientation par rapport aux directions principales de contrainte  $\sigma_1$  et  $\sigma_3$ . Le transfert s'effectue vers les surfaces libres des pores, avec précipitation sur les faces soumises à la pression du fluide  $P_f$ .

Ce processus de destruction progressive des pores et de leurs connections correspond à une compaction de l'agrégat. Il entraîne la fermeture de la circulation par le franchissement d'un seuil d'arrêt de percolation.

La compaction se poursuit tant que la pression de fluide reste inférieure à la contrainte minimale  $\sigma_3$ . Puis dans les pores progressivement isolés la pression du fluide augmente jusqu'à atteindre la valeur de  $\sigma_3$  ce qui entraîne une modification des transferts sous contrainte. On passe d'un processus de compaction (qui s'accompagne d'une diminution de porosité) à un processus de déformation (à porosité constante). Les transferts s'effectuent alors depuis les faces perpendiculaires à  $\sigma_1$  vers les faces perpendiculaires à  $\sigma_3$  et à  $P_f$ .

Les éprouvettes sont initialement hétérogènes et ceci est amplifié par le développement des chemins de dissolution en doigts de gants. Compte tenu de cette hétérogénéité les processus de compaction et de déformation peuvent coexister en cours d'essai. On trouve après circulation des zones sous-compactées voisines de zones compactées. Ceci explique aussi la variabilité des courbes de déformation en début d'essais.

Dans tous les cas, cependant après une durée de l'ordre du mois, la porosité moyenne de l'agrégat se stabilise autour de 1-2 % et la vitesse de déformation devient stable. Cette vitesse de déformation est alors proportionnelle au déviateur de contrainte  $\sigma_1 - \sigma_3$  et inversement proportionnelle à la taille des grains. C'est une relation de fluage qui peut être comparée aux relations théoriques et aux résultats expérimentaux obtenus par d'autres auteurs sur des agrégats de halite déformés sans circulation. Cette comparaison confirme qu'il s'agit d'un fluage par dissolutions-cristallisations sous contrainte avec une cinétique limitée par la vitesse de diffusion le long des films fluides piégés (*Dissolution Fluide Piégé (WFD)*).

Agrégats sans contrainte et fluide solvant des minéraux

Dans ce cas, le développement des chemins de dissolutions en doigts de gant s'auto-amplifie comme dans le cas précédent; ceci sous l'effet de la mise à l'équilibre entre fluide et minéraux. Mais, comme l'effet des contraintes ne vient pas stabiliser ce processus, ces dissolutions évoluent vers des situations catastrophiques où le débit de fluide à travers

l'échantillon devient si élevé qu'il ne peut plus être mesuré. Dans le même temps les échantillons perdent toute résistance mécanique.

#### *Agregats sous contrainte et fluide non-solvant des minéraux*

Avec l'utilisation de l'éthanol ces processus de dissolution et de cristallisation ne jouent plus un rôle majeur et les transformations de structure (perméabilité, compaction, déformation) ne sont pratiquement pas significatives. Ceci souligne le rôle crucial des processus chimiques dans l'évolution de structure des matériaux sous contrainte avec circulation de solution.

#### *Mécanismes microscopiques*

Afin de mieux comprendre les mécanismes de la dissolution-cristallisation sous contrainte des observations au microscope à transmission ont été faites sur un échantillon de quartz poinçonné. Ces observations confirment le principe de l'établissement des modèles théoriques de dissolution-cristallisation. Deux mécanismes apparaissent en parallèle: dissolution sur les faces libres déformées et dissolution dans un film fluide piégé entre les solides sous contrainte. Mais elles montrent aussi que lorsque les valeurs des contraintes sont élevées, l'effet de la déformation plastique peut amplifier les dissolutions en augmentant l'énergie des sites de dissolution et en développant des chemins de transfert privilégiés (développement de dislocations et de joints de grains).

#### **Évolution de la composition des solutions**

Nous avons montré le rôle crucial des processus de mise à l'équilibre entre briques de sels et solution sur la composition des fluides ayant traversé les briques sous contrainte et sur l'évolution de la structure de ces briques (perméabilité, compaction, déformation).

Les briques de sels sont composées de halite (99%) avec des teneurs (variables) en minéraux mineurs (sylvine, kaïnite, syngénite, schönite ...). L'effet le plus important de la circulation des fluides est de conduire à un nouvel équilibre entre les solubilités des sels en solution. Par exemple, une solution initiale saturée en NaCl (6.1 mol/l) peut évoluer, au contact d'un solide comportant un mélange de sels (halite, sylvine, léonite, kaïnite), en une solution d'équilibre avec la composition suivante (mol/l): 1.2 (Na), 1.0 (K), 3.4 (Mg) et 0.9 (SO<sub>4</sub>) [Harvie & Weare, 1980].

Par une approche basée sur la théorie de l'espace des réactions et l'étude de l'équilibre entre solide et solution, nous avons montré que la vitesse de cette mise à l'équilibre était, entre autres, une fonction de la vitesse de circulation.

Lorsque la circulation de la solution est rapide l'équilibre entre le solide et la solution ne peut pas être atteint. On trouve alors une composition des fluides de sortie proche de celle de la solution initiale.

Lorsque la circulation du fluide est lente un certain équilibre peut être atteint entre les faces minérales et la solution. Cet équilibre est non seulement fonction des solubilités des différents sels du mélange mais aussi de l'effet des contraintes.

Nos calculs montrent une augmentation significative de la solubilité des sels dans les fluides piégés sous l'effet de l'augmentation des contraintes normales. En revanche l'augmentation de solubilité liée à l'augmentation de déformation sur les faces libres des minéraux devrait être négligeable. Malheureusement, on ne connaît pas la contribution relative d'une part des faces libres plus ou moins déformées (soumise à la pression des fluides) et d'autre part des faces sous contrainte ( $\sigma_1$  et  $\sigma_3$ ). Cette impossibilité de faire la part des deux mécanismes de transferts s'ajoute à l'effet lié aux processus de rééquilibrage entre les sels. L'évolution des valeurs des concentrations des solides en solution ne peut donc pas être reliée directement à l'effet des contraintes.

Nous avons pu montrer une évolution dans le temps de ces phénomènes. Par exemple, lorsqu'en début d'essai aucune contrainte n'est imposée sur l'éprouvette la circulation est rapide et sa composition de sortie est proche de la solution initiale. Puis le fait d'imposer une contrainte bloque la circulation par la fermeture mécanique des pores et de leurs connexions. Il faut attendre plusieurs jours pour que la circulation se rétablisse par des dissolutions localisées créant les connexions entre les pores. Ces contacts de longue durée permettent un équilibrage progressif entre la solution et les différents sels de l'agrégat. Le problème de ces mises à l'équilibre est d'autant plus complexe que la cinétique de réactions de chacun des sels est différente et que cette cinétique a une sensibilité différente aux effets des contraintes.

L'effet d'augmentation de température n'a pas été testé. Cet effet devrait intervenir sur la cinétique des réactions solide/fluide et des transferts par l'énergie d'activation des processus de dissolution, cristallisation et diffusion. Les valeurs de ces énergies d'activation peuvent être très différentes selon les processus. L'estimation de l'effet global implique la détermination d'une part des processus limitants et d'autre part de leur énergie d'activation.

### Méthodologie applicable aux sites de stockage

Il faut tout d'abord souligner l'analogie entre nos essais et les conditions de stockage des déchets. Nous avons montré le rôle crucial d'une part de la composition des solides et des fluides et d'autre part de la contrainte sur l'évolution du comportement des agrégats dans le temps. Ces deux paramètres interviendront aussi dans les problèmes de stockage.

En cas d'injection accidentelle d'eau, par forage par exemple traversant le stockage, ce fluide sous saturé pourrait induire des dissolutions en doigt de gants. En fonctionnement courant, par contre, on peut prévoir que les solutions qui risquent de percoler à travers les ouvrages de briques seront saturées au contact des roches environnantes. Afin d'éviter au maximum les réactions de mise à l'équilibre entre la solution initiale et les briques de sels (qui peuvent conduire à des situations de circulation auto-amplifiée), il faudrait que la composition des briques soit la plus proche possible de celle des roches autour de l'ouvrage.

La contrainte sur les briques est un facteur qui s'oppose au développement des chemins de dissolution privilégiés. Il est donc important que l'ensemble de l'ouvrage soit sous un état de contrainte le plus homogène possible. En cas de circulations accidentelle un tel état de contrainte tend à compacter les agrégats et donc à réduire la perméabilité. L'homogénéité des contraintes est nécessaire pour éviter le développement de réactions préférentielles susceptible de conduire à des localisations des réactions ou du fluage.

La taille des grains est aussi un paramètre important. Plus les grains sont fins et homogènes plus l'équilibrage avec les solutions sera rapide, et plus la compaction sous contrainte de l'agrégat sera efficace. L'idéal serait d'utiliser des briques avec des grains fins et homogènes composées de sels des roches environnantes et de dimensionner l'ouvrage pour avoir des contraintes les plus homogènes possibles.

Les développements méthodologiques utilisés pour la discussion de nos résultats (espace des réactions et diagrammes d'équilibre entre sels et solution) pourraient être utilisés pour tester le comportement en sites de stockage lors des périodes d'observation en début du stockage. A partir des compositions des fluides avant et après circulation à travers un massif et des compositions minérales des roches de ce massif il serait possible de modéliser les interactions solides/fluides au cours du temps. Lors de cette période de mise en route du stockage, il serait utile aussi de pouvoir suivre (par des moyens indirects) l'évolution de la perméabilité du massif. Cette évolution est en effet cruciale pour la prédiction du comportement à long terme de l'ouvrage. Ceci pourrait être fait par sismique (analogue à ce que nous avons fait avec les vitesses soniques, ou avec d'autres méthodes plus sophistiquées de suivi de l'atténuation) ou par électromagnétisme (particulièrement les phénomènes liés à l'électrofiltration).

## RÉFÉRENCES

- Aagaard, P. & Helgeson, H. C., 1982. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solution I. Theoretical consideration. *Am. J. of Sci.*, 282: 237-285.
- Bard, J. P., 1989. *Microtextures des roches--Magmatiques et Métamorphiques*. MASSON. Paris.
- Bernabe, Y., 1987. The effective pressure law for permeability during pore pressure and confining pressure cycling of several crystalline rock. *J. of Geophysical Res.*, 92(B1): 649-657.
- Blum, A. E. & Lasaga, A. C., 1991. The role of surface speciation in the dissolution of albite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 2193-2201.
- Blum, A. E., Yund, R. A. & Lasaga, A. C., 1990. The effect of dislocation density on the dissolution rate of quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 283-297.
- Bons, A. J., 1988. Deformation of chlorite in naturally deformed low-grade rocks. *Tectonophysics*, 154: 149-165.
- Bons, P. D. & Urai, J. L., 1992. Syndeformational grain growth: microstructures and kinetics. *J. of Structural Geology*, 14(8/9): 1101-1109.
- Bosworth, W., 1981. Strain-induced preferential dissolution of halite. *Tectonophysics*, 78: 509-525.
- Bowen, N. L., 1940. Progressive metamorphism of siliceous limestone and dolomite. *J. Geol.*, 48: 225-275.

- Braitsch, O., 1971. *Salt deposits: Their origin and composition*. Springer-Verlag Berlin. Heideberg. New York.
- Bratley, S. L., Crane, S. R., Crerar, D. A., Hellmann, R. & Stallar, R., 1986. *Dislocation Etch Pits in quartz*. Am. Chemical Society.
- Carmichael, R. S. (ed.), 1982. *Handbook of physical properties of rocks*. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida.
- Carrio-Schaffhauser, E., Raynaud, S., Latière, H. J. & Mazerolle, F., 1990. Propagation and location of stylolite in limestones. In: R. J. Knipe & E. H. Rutter (eds.), *Deformation mechanisms, rheology and tectonics*, Geological Society Special Publication, pp. 193-199.
- Carter, N. L. & Hansen, F. D., 1983. Review: Creep of rocksalt. *Tectonophysics*, 92: 275-333.
- Carter, N. L., Kronenberg, A. K., Ross, J. V. & Wiltschko, D. V., 1990. Control of fluids on deformation of rocks. In: R. J. Knipe & E. H. Rutter (eds.), *Deformation mechanisms, rheology and tectonics*, Geological society special publication, 54. pp. 1-13.
- Casey, J., Carr, M. J. & Graham, R. A., 1988. Cristal defects and the dissolution kinetics of rutile. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 1545-1556.
- Chadam, J., Hoff, D., Ortoleva, P. & Sen, A., 1986. Reactive-infiltration instability: IMA. *J. Appl. Math.*, 36: 207-238.
- Chadam, J. & Ortoleva, P., 1986. Moving interfaces and their stability: applications to chemical waves and solidification. In: V. Hlavack (eds.), *Dynamics of nonlinear systems*, Gordon and Breach Sci. Pub., New York. pp. 247-278.
- Chelidze, T., 1993. Fractal damage mechanics of geomaterials. *Terra Nova*, 5: 421-437.
- Chen, T., Gratier, J. P. & Hellmann, R., 1991. *Evolution de la perméabilité de géomatériaux sous contrainte liée à des circulations de fluides (dissolution / colmatage)* (Rapport d'étude No. B 1022 A 00 A). Andra.
- Chen, T., Gratier, J. P. & Hellmann, R., 1992. *Evolution de la perméabilité de géomatériaux sous contrainte liée à des circulations de fluides (dissolution / colmatage)* (Rapport d'étude No. B 1022 A et 000 A/1991). Andra.
- Chen, W. & Ortoleva, P., 1990. Reaction front fingering in carbonate-cemented sandstones. *Earth-Science Reviews*, 29: 183-198.
- Chou, L., Garrek, R. M. & Wollast, R., 1989. Comparayive study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. *Chemical Geology*, 78(3-4): 269-282.
- Clerc, J. P., Giraud, G., Rousseny, J., Blanc, R., Carton, J. P., Guyon, E., Ottavi, H. & Stauffer, D., 1983. La percolation: modèles, simulation analogiques et numériques. *Annales de physique*, 8: 1-105.

- Cooper, R. F. & Kohlstedt, D. L., 1986. Rheology and structure of olivine-basalt partial melts. *J. of Geophysical Res.*, 91(B9): 9315-9323.
- Dahlen, F. A., 1992. Metamorphism of nonhydrostatically stressed rocks. *Am. J. of Sci.*, 292: 184-198.
- De Boer, R. B., 1977. Pressure solution: theory and experiments. *Tectonophysics*, 39: 287-301.
- De La Cruz, V. & Spanos, T. J. T., 1989. Thermomechanical coupling during seismic wave propagation in a porous medium. *J. of Geophysical Res.*, 94(B1): 637-642.
- Dewers, T. & Ortoleva, P., 1989. Self-organization of mineralization patters in metamorphic rocks through mechanochemical coupling. *J. Phys. Chem.*, 93: 2842-2848.
- Dewers, T. & Ortoleva, P., 1990a. A coupled reaction / transport / mechanical model for intergranular pressure solution, stylolites, and differential compaction and cementation in clean sandstones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 1609-1625.
- Dewers, T. & Ortoleva, P., 1990b. Geochemical self-organization III. A mechano-chemical model of metamorphic differentiation. *Am. J. of Sci.*, 290: 473-521.
- Dewers, T. & Ortoleva, P., 1990c. Mechano-chemical coupling in stessed rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 1609-1625.
- Dorlot, J. M., Bâillon, J. P. & Masounave, J., 1986. *Des Matériaux*, Edition de l'École Polytechnique de Montréal.
- Dresen, G. & Evans, B., 1993. Brittle and semibrittle deformation of synthetic marbles composed of two phases. *J. of Geophysical Res.*, 98(B7): 11921-11933.
- Dreybrodt, W., 1988. *Processes in Karst systems physics, chemisty, and geology*. Springer-Verlag.
- Dubendorff, B. & Menke, W., 1986. Time-domain apparent-attenuation operators for compressional and shear waves: experiment versus single-scattering theory. *J. of Geophysical Res.*, 91(B14): 14023-14032.
- Elias, B. P. & Hajash, J. A., 1992. Changes in quartz solubility and porosity due to effective stress: an experimental investigation of pressure solution. *Geology*, 20(5): 451-454.
- Engelder, T., 1982. A natural example of the simuitaneous operation of free-fase dissolution and pressure solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46: 69-74.
- Eskola, P., 1939. Die metamorphen Gesteine. In: W. Barth, C. W. Correns & P. Eskola (eds.), *Die Entstehung der Gesteine*, Julius Springer, Berlin. pp. 263-407.
- Etheridge, M. A., Wall, V. J., Cox, S. F. & Vernon, R. H., 1984. High fluid pressures during regional metamorphism and deformation: implications for mass transport and deformation mechanisms. *J. of Geophysical Res.*, 89(B6): 4344-4358.

- Fabre, D., Mazerolle, F. & Raynaud, S., 1989. Caractérisation tomodynamométrique de la porosité et de la fissuration de roches sédimentaires. In: V. Maury & D. Fourmaintraux (eds.), *Rock at great depth*, Le comité française de mécanique des roches, pp.
- Ferry, J. M. & Dipple, G. M., 1991. Fluid flow, mineral reaction, and metasomation. *Geology*, 19(3): 211-214.
- Fischer, G. W., 1977. *Nonequilibrium thermodynamics in metamorphism*.
- Fischer, G. W., 1989. Matrix analysis of metamorphic mineral assemblages and reactions. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 102: 69-77.
- Flower, G. C. & Helgeson, H. C., 1983. Equilibrium and mass transfer during progressive metamorphism of siliceous dolomites. *Am. Mineral.*, 42: 842-858.
- Foster, J. C. T., 1981. A thermodynamic model of mineral segregations in the lower sillimanite zone near Rangeley, Maine. *Am. Mineral.*, 6: 260-277.
- Fournier, R. O. & Thompson, J. M., 1993. Composition of steam in the system NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O-quartz at 600°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 4365-4375.
- Franssen, R. C. M. W. & Spiers, C. J., 1990. Deformation of polycrystalline salt in compression and in shear at 250°-350°C. In: R. J. Knipe & E. H. Rutter (eds.), *Deformation mechanisms, rheology and tectonics*, Geological Society Special Publication, 45. pp. 201-213.
- Fujii, N. & Osamura, K., 1986. Effect of water saturation on the distribution of partial melt in the olivine-pyroxene-plagioclase system. *J. of Geophysical Res.*, 91(B9): 9253-9259.
- Fyfe, W. S., Prince, N. J. & Thompson, A. B., 1978. *Fluids in the earth's crust*. Elsevier Scientific Publishing Company.
- Garcia, D., Guy, B. & Fontelles, M., 1990. Formulation géochimique du bilan de matière et rapport eau/roche lié la progression d'un front dans le modèle de la chromatographie. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 310(Série II): 1227-1232.
- Gavrilenko, P. & Guéguen, Y., 1993. Fluid overpressures and pressure solution in the crust. *Tectonophysics*, 217: 91-110.
- Geilikman, M. B., Spanos, T. J. T. & Nyland, E., 1993. Porosity diffusion in fluid-saturated media. *Tectonophysics*, 217: 111-115.
- Géraud, Y., Mazerolle, F. & Raynaud, S., 1993. Essai de quantification de la porosité d'un granite altéré: utilisation du scanner médical (tomodynamètre X). *Bull. Soc. géol. France*, 164(2): 243-253.
- Ghah, A., Chen, W. & Ortoleva, P., 1990. Oscillatory methane release from shale source rock. *Earth-Science Reviews*, 29: 241-248.
- Goovaerts, E., Zhou, Z. F. & Schoemaker, D., 1983. Raman scattering of pure, singly- and doubly perturbed interstitial hydrogen atom centers in alkali halides. *Radiation Effects*, 72: 81-87.

- Gouyet, J. F., 1992. *Physique et structures fractales*. MASSON. Paris.
- Gratier, J. P., 1984. *La déformation des roches par dissolution-cristallisation--Aspects naturels et expérimentaux de ce fluage avec transfert de matière dans la croûte supérieure*. Docteur es-Sciences, Université de Grenoble I.
- Gratier, J. P., 1987. Pressure solution-deposition creep and associated tectonic differentiation in sedimentary rocks. In: M. E. Jones & R. M. F. Preston (eds.), *Deformation of sediments and sedimentary rocks*, Geol. Soc. London Spec. Publ., 29. pp. 25-28.
- Gratier, J. P., 1993. Le fluage des roches par dissolution-cristallisation sous contrainte, dans la croûte supérieure. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 164(2): 267-288.
- Gratier, J. P. & Gamond, J. F., 1990. Transition between seismic and aseismic deformation in the upper crust. In: R. J. Knipe & E. H. Rutter (eds.), *Deformation mechanisms, rheology and tectonics*, Geological Society Special Publication, pp. 461-473.
- Gratier, J. P. & Guiguet, R., 1986. Experimental pressure solution-deposition on quartz grains: the crucial effect of the nature of the fluid. *J. Struct. Geol.*, 8: 845-856.
- Gratier, J. P., Ménard, G. & Arpin, R., 1989. Strain-displacement compatibility and restoration of the chaînes Subalpines of the western Alps. In: D. Dierith & R. G. Park (eds.), *Alpine tectonics*, Geological Society Special Publication, pp. 65-81.
- Gratz, A. J., Bird, P., Hirsch, L. M. & Wang, C. Y., 1986. Carrier mobility in presence of dislocation? *Geophysical Res. Letters*, 13(5): 487-490.
- Gratz, A. J., Bird, P. & Quiro, G. B., 1990. Dissolution of quartz in aqueous basic solution, 106-236°C: Surface kinetics of "perfect" crystallographic faces. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 54: 2911-2922.
- Green II, H. W., 1984. "Pressure solution" creep: some causes and mechanisms. *J. of Geophysical Res.*, 9(B6): 4313-4318.
- Greenwood, H. J., 1975. Thermodynamically valid projections extensive phase relationship. *Am. Mineral.*, 60: 1-8.
- Grolier, J., Fernandez, A., Hucher, M. & Riss, J., 1991. *Les propriétés physiques des roches: Théories et modèles*. MASSON. Paris.
- Guéguen, Y., David, C. & Darot, M., 1986. Models and time constants for permeability evolution. *Geophysical Res. Letters*, 13(5): 460-463.
- Guéguen, Y. & Palciauskas, V., 1992. *Introduction à la physique des roches*. HERMANN.
- Guillope, M. & Poirier, J. P., 1979. Dynamic recrystallization during creep of single-crystalline halite: an experimental study. *J. of Geophysical Res.*, 84(B10): 5557-5567.
- Gustkiewicz, J., Mochnacka, K. & Orengo, Y., 1989. Modifications permanentes d'une roche par pression hydrostatique. *Roche at depth*, pp.
- Guy, B., 1993. Mathematical revision of Korzhinskii's theory of infiltration metasomatic zoning. *Eur. J. Mineral.*, 5: 317-339.

- Harvie, C. E., Eugster, H. P. & Weare, J. H., 1982. Mineral equilibria in the six-component seawater system, Na-K-Mg-Ca-SO<sub>4</sub>-Cl-H<sub>2</sub>O at 25°C. II: Composition of the saturated solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46: 1603-1618.
- Harvie, C. E. & Weare, J. H., 1980. The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system from zero to high concentration at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 981-997.
- Heidug, W. & Lehner, F. K., 1985. Thermodynamics of coherent phase transformations in nonhydrostatically stressed solids. *PAGEOPH*, 23: 91-98.
- Helgeson, H. C., 1992. Effects of complex formation in flowing fluids on the hydrothermal solubilities of minerals as a function of fluid pressure and temperature in the critical and supercritical regions of the system H<sub>2</sub>O. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 3191-3207.
- Hellmann, R., Eggleston, C. M., Hochaella Jr., M. F. & Crerar, D. A., 1990. The formation of leached layers on albite surfaces during dissolution under hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 1267-1281.
- Hestir, K. & Long, J. C. S., 1990. Analytical expressions for the permeability of random two-dimensional poisson fracture networks based on regular lattice percolation and equivalent media theories. *J. of Geophysical Res.*, 95(B13): 21565-21581.
- Hickman, S. H. & Evans, B., 1991. Experimental pressure solution in: the effect of grain/interphase boundary structure. *J. of the Geological society, London*, 149: 549-560.
- Hirsch, L. M. & Wang, C. Y., 1986. Carrier mobility in the presence of dislocation? *Geophysical Res. Letters*, 13(5): 487-490.
- Hochella Jr., M. F. & White, A. F. (ed.), 1990. *Mineral-water interface geochemistry*.
- Joffre, H. & Pages, L., 1968. Coefficients d'atténuation massique et d'absorption massique en énergie pour les photons de 10 keV à 10 MeV. *Rapport CEA-R-3655*, pp 55.
- Jones, M. E., 1981. The relationships between metamorphism and deformation: report of the tectonic studies group discussion meeting held at the geological society, Burlington House, London, 12 November 1980. *J. of Structural Geology*, 3(3): 333-338.
- Karato, S. I., 1983. Grain-size distribution and rheology of the upper mantle. *Tectonophysics*, 104: 155-176.
- Karato, S. I., Paterson, M. S. & Fitzgerald, J. D., 1986. Rheology of synthetic olivine aggregates: influence of grain size and water. *J. of Geophysical Res.*, 91: 8151-8176.
- Karato, S. I., Rubie, D. C. & Yan, H., 1993. Dislocation recovery in olivine under deep upper mantle conditions: implications for creep and diffusion. *J. of Geophysical Res.*, 98(B6): 9761-9768.

- Kern, H., Popp, T. & Takeshita, T., 1992. Characterization of the thermal and thermomechanical behaviour of polyphase salt rocks by means of electrical conductivity and gas permeability measurements. *Tectonophysics*, 213: 285-302.
- Kléman, M., 1977a. *Points. Lignes. Parois: dans les fluides anisotropes et les solides cristallins (Tome I)*. Les éditions de physique. Orsay, France.
- Kléman, M., 1977b. *Points. Lignes. Parois: dans les fluides anisotropes et les solides cristallins (Tome II)*. Les éditions de physique. Orsay, France.
- Knapp, R. B., 1989. Spatial and temporal scales of local equilibrium in dynamic fluid-rock systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(8): 1955-1964.
- Kranz, R. L., Satoh, T., Nishizawa, O. & Kusunose, K., 1990. Laboratory study of fluid pressure diffusion in rock using acoustic emissions. *J. of Geophysical Res.*, 95(B13): 21593-21607.
- Lasaga, A. C., 1990. Atomic treatment of mineral-water surface reactions. In: M. F. Hochella & A. F. White (eds.), *Mineral-water interface geochemistry*, 23. pp. 17-85.
- Lasaga, A. C. & Blum, A. E., 1986. Surface chemistry, etch pits and mineral-water reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50: 2363-2379.
- Lasaga, A. C. & Gibbs, G. V., 1990. AB-initio quantum mechanical calculations of water-rock interactions: adsorption and hydrolysis reactions. *Am. J. of Sci.*, 290: 263-295.
- Lehner, F. K. & Bataille, J., 1985. Nonequilibrium thermodynamics of pressure solution. *PAGEOPH*, 122: 53-85.
- Lehner, K. L., 1990. Thermodynamics of rock deformation by pressure solution. In: D. J. Barber & P. G. Meredith (eds.), *Deformation processes in minerals, ceramics and rocks*, The mineralogical society of Great Britain and Ireland, London. pp. 196-333.
- Lide, D. R. (ed.), 1992. *Handbook of chemistry and physics*. CRC, Boca Raton Ann Arbor Boston.
- Long, J. C. S. & Witherspoon, P. A., 1985. The relationship of the degree of interconnection to permeability in fracture networks. *J. of Geophysical Res.*, 90(B4): 3087-3098.
- Madden, T. R., 1983. Microcrack connectivity in rocks: a renormalization group approach to the critical phenomena of conduction and failure in crystalline rocks. *J. of Geophysical Res.*, 88(B1): 585-592.
- Marone, C., Rubenstone, J. & Engelder, T., 1988. An experimental study of permeability and fluid chemistry in artificially jointed marble. *J. Geophys. Res.*, 93: 13763-13775.
- Masek, J. G. & Turcotte, D. L., 1993. A diffusion-limited aggregation model for the evolution of drainage networks. *Earth and Planetary Science Letters*, 119: 379-386.
- Masuda, K., Nishizawa, O., Kusunose, K., Satoh, T., Takahashi, M. & Kranz, R. L., 1990. Positive feedback fracture process induced by nonuniform high-pressure water flow in dilatant granite. *J. of Geophysical Res.*, 95(B13): 21583-21592.

- Matsunami, K., 1987. Laboratory tests of the single- and multiple-scattering models for the generation of seismic coda waves. *Bull. Disas. Prev. Res. Inst., Kyoto Univ.*, 37(328): 147-168.
- McCaig, A. M. & Knipe, R. J., 1990. Mass-transport mechanisms in deforming rocks: recognition using microstructural and microchemical criteria. *Geology*, 18: 824-827.
- McLaren, A. C. & Retchford, J. A., 1969. Transmission electron microscope study of the dislocation in plastically deformed synthetic quartz. *Physica status solidi*, 33: 657-668.
- McLaren, A. C., Turner, R. G. & Boland, J. N., 1970. Dislocation structure of the deformation lamellae in synthetic quartz: a study by electron and optical microscopy. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 29: 104-115.
- McMillan, P. F. & Hofmeister, A. M., 1988. Infrared and Raman spectroscopy. In: F. C. Hawthorne (eds.), *Spectroscopic methods in mineralogy and geology*, Mineralogical Society of America, 18. pp. 99-159.
- Means, W. D. & Lister, G. S., 1986. Dynamic recrystallization of minerals. In: B. E. Hobbs & H. C. Heard (eds.), *Mineral and rock deformation: laboratory*, Am. Geophysical Union, pp.
- Meike, A., 1990a. Consideration for quantitative determination of the role of dislocations in selective dissolution. *Earth-Science Reviews*, 29: 309-320.
- Meike, A., 1990b. Dislocation enhanced selective dissolution: an examination of mechanical aspects using deformation-mechanism maps. *J. of Structure Geology*, 12: 785-794.
- Meike, A., 1990c. A micromechanical perspective on the role of dislocations in selective dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 3347-3352.
- Meike, A. & Wenk, H. R., 1988. A TEM study of microstructures associated with solution cleavage in limestone. *Tectonophysics*, 154: 137-148.
- Merino, E. & Ortoleva, P., 1980. Temporal development of fabric in uniaxially stressed polycrystalline media-A theory. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 71: 429-435.
- Moisy, M., 1993. *Evolution de la perméabilité et de la circulation des fluides hydrothermaux dans une zone de cisaillement fragile*. Docteur de Université, Université Joseph Fourier - GRENOBLE I.
- Murphy, W. M., 1989. Dislocation and feldspar dissolution. *Eur. L. Mineral.*, 1: 315-326.
- Murphy, W. M., Oelkers, E. H. & Lichtner, P. C., 1989. Surface reaction versus diffusion control of mineral dissolution and growth rates in geochemical processes. *Chemical geology*, 78(3-4): 357-380.
- Nicolis, G. & Altare, V., 1989. Self-organization in complex media. *J. Phys. Chem.*, 93: 2861-2864.
- Nolte, D. D., Pyrak-Nolte, L. J. & Cook, N. G. W., 1989. The fractal geometry of flow paths in natural fractures in rock and the approach to percolation. *PAGEOPH*, 131(1/2): 111-138.

- Norton, D., 1988. Metasomatism and permeability. *Am. J. of Sci.*, 288: 604-618.
- Olgaard, D. L., 1990. The role of second phase in localizing deformation. In: R. J. Knipe & E. H. Rutter (eds.), *Deformation mechanisms, rheology and tectonics*, Geological Society Special Publication, 54. pp. 175-181.
- Ortoleva, P., 1990. Role of attachment kinetic feedback in the oscillatory zoning of crystals grown from melts. *Earth-Science Reviews*, 29: 3-8.
- Ortoleva, P., Chadam, J., Merino, E. & Sen, A., 1987a. Geochemical self-organization II: The reaction-infiltration instability. *Am. J. of Sci.*, 287: 1008-1040.
- Ortoleva, P., Merino, E., Moor, C. & Chadam, J., 1987b. Geochemical self-organization I: Reaction-transport feedbacks and modeling approach. *Am. J. of Sci.*, 287: 979-1007.
- Ortoleva, P., Merino, E. & Strickholm, P., 1982. Kinetics of metamorphic layering in anisotropically stressed rocks. *Am. J. of Sci.*, 282: 617-643.
- Paterson, M. S., 1973. Nonhydrostatic thermodynamics and its geology application. *Rev. of Geophysics and space physics*, 11(2): 355-389.
- Paterson, M. S., 1985. Dislocation and geological deformation. In: *Dislocation and properties of real materials*, The Institute of Metals, London. pp. 356-377.
- Paterson, M. S., 1987. Problems in the extrapolation of laboratory rheological data. *Tectonophysics*, 133: 33-43.
- Paterson, M. S. & Luan, F. C., 1990. Quartzite rheology under geological conditions. In: R. J. Knipe & E. H. Rutter (eds.), *Deformation mechanisms, rheology and tectonics*, Geological Society Special Publication, 54. pp. 299-307.
- Peach, C. J., 1991. *Influence of deformation on the fluid transport properties of salt rocks*. Instituut voor Aardwetenschappen der Rijksuniversiteit Utrecht.
- Philibert, J., 1985. *Diffusion et transport de matière dans les solides*.
- Pitzer, K. S., 1987. A thermodynamic model for aqueous solutions of liquid-like density. In: I. S. E. Carmichael & H. P. Eugster (eds.), *Thermodynamic modeling of geological materials: minerals, fluids and melts*, Washington. 17. pp. 97-142.
- Pitzer, K. S. & Kim, J. J., 1974. Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and Osmotic coefficients for mixed electrolytes. *J. of the American Chemical Society*, 96(18): 5701-5707.
- Poirier, J. P., 1985. *Creep of crystals: High-temperature deformation processes in metals, ceramics and minerals*. CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. London.
- Potts, P. J., 1986. *A handbook of silicate rock analysis*. Glasgow and London.
- Pouya, A., 1991. *Comportement rhéologique du sel gemme - Application à l'étude des excavations souterraines*, ENPC, 1991.

- Powell, R., 1990. Matrix analysis of metamorphic mineral assemblages and reactions: alternations and extensions. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 106: 61-65.
- Prigogine, I., 1961. *Thermodynamics of irreversible processes*.
- Pyrak-Nolte, L. J., Cook, N. G. W. & Nolte, D. D., 1988. Fluid percolation through single fractures. *Geophysical Research Letters*, 15(11): 1247-1250.
- Raj, R., 1982. Creep in polycrystalline aggregates by matter transfer through a liquid phase. *J. Geophys. Res.*, 87: 4731-4739.
- Raj, R. & Ashby, M. F., 1971. On grain boundary sliding and diffusional creep. *Metall. Trans.*, 2: 1113-1128.
- Raynaud, S., Carrio, E., Mazerolle, F. & Latière, H., 1990. La tomodynamétrie, un outil mesurer la porosité de volumes millimétriques de roche autour d'un stylolite. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 310(Série II): 271-276.
- Reuschlé, T. & Guéguen, Y., 1993. Les propriétés mécaniques des roches crustales: de la fissure isolée à la population de fissures. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 164(2): 289-299.
- Reuschlé, T., Trotignon, L. & Guéguen, Y., 1988. Pore shape evolution by solution transfer: thermodynamics and mechanics. *Geophysics J.*, 95: 535-547.
- Robin, P. Y. F., 1978. Pressure solution at grain-to grain contacts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42: 1383-1389.
- Robin, P. Y. F., 1979. Theory of metamorphic segregation and related processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43: 1587-1600.
- Ross, J. V. & Bauer, S. J., 1992. Semi-brittle deformation of anhydrite-halite zones simulating mylonite formation. *Tectonophysics*, 213: 303-320.
- Rubie, D. C., 1991. Mechanisms of reaction-enhanced deformability in minerals and rocks. In: D. J. Barber & P. G. Meredith (eds.), *Deformation processes in minerals, ceramics and rocks*, UNWIN HYMAN, London. pp.
- Rugar, D. & Hansma, P. K., 1990. Atomic force microscopy. *Physics today*, 43: 23-30.
- Russell, J. K., Nicholls, J., Stanley, C. R. & Pearce, T. H., 1990, January 30. Pearce element ratio: a paradigm for testing hypotheses. *EOS*, pp. 2.
- Rutter, E. H., 1983. Pressure solution in nature, theory and experiment. *J. Geol. Soc. London*, 104: 725-740.
- Schott, J., S., B., Crerar, D., Guy, C., Borcsik, M. & Willaime, C., 1987. Dissolution kinetics of strained calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 373-382.
- Schramke, J. A., Kerrick, D. M. & Blencoe, J. G., 1982. Experimental determination of the brucite = periclase + water equilibrium with a new volumetric technique. *Am. Mineral.*, 53: 373-382.

- Scott, D. R., 1988. The competition between percolation and circulation in a deformable porous medium. *J. of Geophysical Res.*, 93(B6): 6451-6462.
- Sleep, N. H. & Blanpied, M. L., 1992. Creep, compaction and the weak rheology of major faults. *Nature*, 359: 687-692.
- Spiegelman, M. & McKenzie, D., 1987. Simple 2-D models for melt extraction at mid-ocean ridges and island arcs. *Earth and Planetary Science Letters*, 83: 137-152.
- Spiers, C. J., Schutjens, P. M. T. M., Brzesowsky, R. H., Peach, C. J., Liezenderg, J. L. & Zwart, H. J., 1990. Experimental determination of constitutive parameters governing creep of rock salt by pressure solution. In: R. J. Knipe & E. H. Rutter (eds.), *Deformation mechanisms, rheology and tectonics*, 54. pp. 215-227.
- Stauffer, D., 1985. *Introduction to percolation theory*. London.
- Steeffel, C. L. & Cappellen, P. V., 1990. A new kinetic approach to modeling water-rock interaction: the role of nucleation, precursors, and Ostwald ripening. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 2657-2677.
- Stocker, R. L. & Ashby, M. F., 1973. On the rheology of the upper mantle. *Rev. of Geophysics and Space Physics*, 11(2): 391-426.
- Stumm, W. & Morgan, J. J., 1981. *Aquatic chemistry*. John Wiley & Sons. Inc.
- Tada, R., 1989. Pressure solution during diagenesis. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 17: 89-118.
- Tada, R., Maliva, R. & Siever, R., 1987. A new mechanism for pressure solution in porous quartzose sandstone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 2295-2301.
- Tada, R. & Siever, R., 1986. Experimental knife-edge pressure solution of halite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50: 29-36.
- Talman, S. J. & Nesbitt, H. W., 1988. Dissolution of populations of ultrafine grains with applications to feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 1467-1471.
- Taurel, L., Rzepka, E. & Lefrant, S., 1983. Raman scattering induced by V centers and their aggregates in alkali halides. *Radiation Effects*, 72: 115-121.
- Thompson, A. B., 1976a. Mineral reactions in pelitic rocks: I. Prediction of P-T-X (Fe-Mg) phase relations. *Am. J. Sci.*, 276: 401-424.
- Thompson, A. B., 1976b. Mineral reactions in pelitic rocks: I. Prediction of P-T-X(Fe-Mg) phase relations. *Am. J. of Sci.*, 276: 401-424.
- Thompson, A. B. & Rubie, D. C., 1985. *Metamorphic reactions -- kinetics, textures, and deformation*. Springer-Verlag.
- Thompson, J. B. J., 1957. The graphical analysis of mineral assemblages in pelitic schists. *Am. Mineral.*, 42: 842-858.
- Thompson, J. B. J., 1982. Reaction space: an algebraic and geometric approach. *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 10: 33-52.

- Thompson, J. J. B., Laird, J. & Thompson, A. B., 1981. Reactions in amphibolite, greenschist and blueschist. *J. of Petrology*, 23(1): 1-27.
- Thompson, J. J. B. & Thompson, A. B., 1976. A model system for mineral facies in pelitic schists. *Contr. Mineral. Petrol.*, 58: 243-277.
- Toramaru, A. & Fujii, N., 1986. Connectivity of melt phase in a partially molten peridotite. *J. of Geophysical Res.*, 91(B9): 9239-9252.
- Tourenq, C., Fourmaintraux, D. & Denis, A., 1971. Propagation des ondes et discontinuités des roches. In: *Symposiom Sco. Internat. Mécanique des Roches*, : . Nancy:
- Tsuzuki, Y., 1989. Calculating the theoretical change in the of a rock by simple and ideal water-rock interaction. *Geochemical J.*, 23: 117-128.
- Urai, J. L., 1983. Water assisted dynamic recrystallization and weakening in polycrystalline bischofite. *Tectonophysic*, 96: 125-157.
- Urai, J. L., 1985. Water-enhanced dynamic recrystallization and solution transfer in experimentally deformed carnallite. *Tectonophysics*, 120: 285-317.
- Urai, J. L., Means, W. D. & Lister, G. S., 1986a. Dynamic recrystallization of minerals. In: B. E. Hobbs & H. C. Heard (eds.), *Mineral and rock deformation: laboratory studies (The Paterson Volume)*, American Geophysical Union, Washington. 36. pp. 161-199.
- Urai, J. L., Spier, C. J., Zwart, H. J. & Lister, G. S., 1986b. Weakening of rock salt dy water during long-term creep. *Nature*, 324: 554-556.
- van Keken, P. E., Spier, C. J., van den Berg, A. P. & Muyzret, E. J., 1992. *The effective viscosity of rock salt: implementation of steady-state creep laws in numerical models of salt diapirism*. Ph. D., University of Utrecht.
- Waff, H. S. & Bulau, J. R., 1979. Equilibrium fluid distribution in an ultramafic partial melt under hydrostatic stress conditions. *J. of Geophysical Res.*, 84(B11): 6109-6114.
- Walgrac, D., Schiller, C. & Aifantis, E. C., 1987. Reaction-diffusion approach to dislocation patterns. In: D. Walgrac (eds.), *Patterns, defects and microstructures in nonequilibrium systems*, NATO ASI Seris, pp.
- Walgraef, D., 1990. Reaction-transport dynamics and dislocation patterns in deformed materials. *Earth-Science Reviews*, 29: 299-308.
- Wang, Y. F. & Merino, E., 1990. Self-organizational origin of agates: banding, fiber tristing, composition, and dynamic crystallization model. *Geochimica et Cosmochomica Acta*, 54: 1627-1638.
- Wawersik, W. R. & Zeuch, D. H., 1986. Modeling and mechanistic interpretation of creep of rock salt below 200°C. *Tectonophysics*, 121: 125-152.
- Weare, J. H., 1987. Models of mineral solubility in concentrated brines with application to field observations. In: I. S. E. Carmichael & H. P. Eugster (eds.), *Thermodynamic modeling of geological materials: minerals, fluids and melts*, Washington. 17. pp. 143-176.

- Weyl, P. K., 1959. Pressure solution creep and force of crystallization, a phenomenological theory. *J. Geophys. Res.*, 64: 2001-2025.
- White, J. C. & White, S. H., 1981. On the structure of grain boundaries in tectonites. *Tectonophysics*, 78: 613-628.
- Wintsch, R. P. & Dunning, J., 1985. The effect of dislocation density on the aqueous solubility of quartz and some geologic implications: a theoretical approach. *J. of Geophysical Res.*, 90: 3649-3657.
- Wyllie, M. R. J., Gregory, A. R. & Gardner, I. W., 1956. Elastic wave velocities in heterogeneous and porous media. *Geophysics*, 21: 41-70.
- Zangwill, A., 1988. *Physics at surfaces*. Cambridge University Press.
- Zhang, J. X., Wong, T. F. & Davis, D. M., 1990. Micromechanics of pressure-induced grain crushing in porous. *J. of Geophysical Res.*, 95(B1): 341-352.
- Zhang, Y., Walker, D. & Leshner, C. E., 1989. Diffusive crystal dissolution. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 102(4): 492-513.
- Zimmerman, R. W., Somerton, W. H. & King, S., 1986. Compressibility of porous rocks. *J. of Geophysical Res.*, 91(B12): 12765-12777.

THÈSE de DOCTORAT de UNIVERSITÉ

JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

Titre de l'ouvrage:

**ÉVOLUTION DE LA PERMÉABILITÉ  
D'AGRÉGATS DE SELS SOUS  
CONTRAINTE LIÉE À DES  
CIRCULATIONS DE FLUIDES  
(dissolution/colmatage/déformation)**

Nom de l'auteur:

**Tao CHEN**

Établissement:

**Observatoire de Grenoble  
Laboratoire de Géophysique Interne et  
Tectonophysique**

**RÉSUMÉ**

Le but de ce travail est d'étudier l'évolution de la perméabilité d'agrégats de sels sous contrainte lorsque les fluides circulant dans ces agrégats peuvent réagir avec le solide par des dissolutions et/ou des colmatages.

Des essais de circulation de divers fluides à travers des échantillons de briques de sels sous contrainte ont permis de suivre l'évolution de la composition des fluides en cours d'essai. L'évolution des matériaux a été aussi caractérisée en cours d'essai (mesure de vitesse acoustique) et après essai (scanner, microscope optique et à balayage, mesure de porosité mercure).

Les résultats ont été discutés d'abord du point de vue de l'équilibre des réactions entre la solution qui percole et les différents minéraux des briques de sels (théorie de l'espace des réactions, modèles thermodynamiques à l'équilibre). Ensuite a été introduite la notion de cinétique des réactions (processus limitant) pour déboucher sur un modèle d'évolution de la circulation des fluides dans un ouvrage de brique de sels au contact d'un fluide plus ou moins saturé en sels.

L'effet des contraintes a été trouvé différent à court terme et à long terme. A court terme, sur des matériaux poreux, les contraintes et des réactions chimiques de mise à l'équilibre induisent des processus instables comme le développement de dissolutions en doigts de gants qui peuvent contribuer à amplifier la perméabilité. En revanche, à long terme les contraintes (au moins avec les valeurs modérées utilisées) ont un effet stabilisateur. La perméabilité décroît par une compaction chimique (dissolution-cristallisation sous contrainte), puis la déformation à long terme tend vers un processus de fluage lent par dissolution-cristallisation sous contrainte.

**MOTS CLÉS**

Perméabilité; Dissolution-cristallisation; Déformation; Compaction; Réactions Solide/fluide; Processus d'auto-organisation; Percolation; Circulation des fluides; Agrégats de sels.