



HAL
open science

**Modélisation et simulation numérique de l'interaction
fluide-minéral. Application à l'échange chimique avec
transport entre un fluide aqueux et une solution solide à
trois pôles.**

Abderrahim Sedqui

► **To cite this version:**

Abderrahim Sedqui. Modélisation et simulation numérique de l'interaction fluide-minéral. Application à l'échange chimique avec transport entre un fluide aqueux et une solution solide à trois pôles.. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1998. Français. NNT : 1998STET4009 . tel-00841388

HAL Id: tel-00841388

<https://theses.hal.science/tel-00841388v1>

Submitted on 4 Jul 2013

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.

UNIVERSITE JEAN MONNET
DE SAINT ETIENNE

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES
MINES DE SAINT ETIENNE

Année 1998

N° d'ordre : 452

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE SAINT ETIENNE

Spécialité : Analyse Numérique, Modèles Mathématiques et Calcul Scientifique

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT

par

Abderrahim SEDQUI

le 05 Juin 1998

Sur le sujet :

**MODELISATION ET SIMULATION NUMERIQUE
DE L'INTERACTION FLUIDE-MINERAL.
APPLICATION A L'ECHANGE CHIMIQUE AVEC TRANSPORT ENTRE
UN FLUIDE AQUEUX ET UNE SOLUTION SOLIDE A TROIS POLES.**

devant le Jury composé de MM :

Alain BOURGEAT

Président

Marie-Lola PASCAL

Michel RASCLE

Rapporteurs

Bernard GUY

Hervé GILQUIN

Jean François COLLET

Examineurs

Avec tous mes meilleurs
souhaits de réussite et de
bonne santé

UNIVERSITE JEAN MONNET
DE SAINT ETIENNE

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES
MINES DE SAINT ETIENNE

Année 1998

A. Sedqui

N° d'ordre : 452

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE SAINT ETIENNE

Spécialité : Analyse Numérique, Modèles Mathématiques et Calcul Scientifique

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT

par

Abderrahim SEDQUI

le 05 Juin 1998

Sur le sujet :

MODELISATION ET SIMULATION NUMERIQUE
DE L'INTERACTION FLUIDE-MINERAL.
APPLICATION A L'ECHANGE CHIMIQUE AVEC TRANSPORT ENTRE
UN FLUIDE AQUEUX ET UNE SOLUTION SOLIDE A TROIS POLES.

devant le Jury composé de MM :

Alain BOURGEAT

Président

Marie-Lola PASCAL

Michel RASCLE

Rapporteurs

Bernard GUY

Hervé GILQUIN

Jean François COLLET

Examineurs

A mes parents ,

Cette thèse a été préparée :

- dans le cadre de la formation doctorale '*Analyse numérique, Modèles mathématiques et Calcul Scientifique*' (pour lesquelles sont habilitées les Universités de Saint-Etienne et de Lyon I et l'Ecole Centrale De Lyon) et dans le cadre de la formation doctorale '*géologie et recherche minière*' (pour lesquelles sont habilitées l'Ecole des Mines de Paris et l'Ecole des Mines de Saint-Etienne).

- au sein de l'Equipe d'Analyse Numérique Lyon-Saint Etienne (Unité de recherche associée au CNRS URA 740 et actuellement UMR 5585) qui regroupe les chercheurs des établissements habilités et ceux de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon;

- et au sein du centre SPIN (Sciences des Processus Industrielles et Naturelles) de L'Ecole des Mines de Saint-Etienne.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier chaleureusement :

Alain Bourgeat, Professeur à l'université de Saint Etienne, que J'ai eu l'honneur d'avoir comme enseignant en deuxième cycle et en DEA, Directeur et président du Jury de ma thèse.

Bernard Guy, Maître de recherche à l'Ecole des Mines de Saint Etienne ; codirecteur de ma thèse, qui m'a proposé ce sujet et a contribué à sa réalisation en me faisant profiter de ses connaissances en géologie.

M. Rasclé, M-L. Pascal et J-F. Collet, qui manifestent par leur présence à ce Jury leur intérêt pour ce travail. Leurs remarques et critiques me furent d'une grande utilité.

J'ai apprécié les qualités humaines et professionnelles de H. Gilquin, Chercheur CNRS à l'Ecole Normale Supérieure de Lyon, qui a eu l'amabilité de s'intéresser à mes travaux numériques tout au long de ce travail et de participer au Jury de ma thèse; je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance et à lui adresser toute ma gratitude.

Je remercie E. Bilal et M. Nasraoui pour l'aide qu'ils m'ont apporté, me facilitant ainsi la compréhension des phénomènes géologiques et plus particulièrement celui de l'interaction fluide-minéral.

Mes remerciements vont également à l'encontre des membres du département de géochimie, permanents et thésards et à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.:

J-J. Gruffat, J. Moutte, A. Touil, H. Nalini, A. Afalfiz, B. Barbieri, C. David, M.T. Cherblanc, D. Garcia, J-L. Bouchardon, F.M. Mello, C. Bigouroux, V. Theisse, O. Valfort, B. Maréchal, M.J. Lee.

Je remercie également le personnel de la reprographie de l'Ecole des Mines de Saint Etienne qui a assuré le tirage de cette thèse.

Je n'oublie pas mes parents, mes frères et sœurs sans qui tout cela n'aurait pu être fait. Je les remercie pour leur affection, leur soutien et la patience dont ils ont fait preuve durant toutes mes années d'étude.

RÉSUMÉ

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la modélisation et à la simulation numérique de l'échange et du transfert de matière entre fluides aqueux et minéraux dans un processus qui associe réactions chimiques et transport. Notre application porte sur les skarns constitués de grenats ou de pyroxènes.

Nous situons d'abord le problème dans son cadre thermodynamique et nous présentons un modèle de solution pour chaque phase et deux modèles de construction de la fonction isotherme obtenus à partir des potentiels chimiques ou en utilisant les constantes d'équilibre.

Le modèle quantitatif a été obtenu en exprimant un bilan total isovolumique de matière ou en se restreignant à un bilan sur la phase fluide. En se plaçant sous l'hypothèse de l'équilibre local et en utilisant quelques hypothèses simplificatrices concernant la structure de la roche et les paramètres hydrogéologiques, nous obtenons un système hyperbolique de type '*modèle de la chromatographie*'.

Nous avons également étudié le problème d'interaction fluide-minéral dans un cas général et aussi quand la température devient assez grande. L'isotherme s'exprime sous la forme d'une isotherme de Langmuir. L'étude du modèle à un constituant nous permet de retrouver la condition de stabilité thermodynamique du système et d'envisager les conditions permettant de simplifier le modèle de la chromatographie à plusieurs constituants.

La partie numérique de ce travail consiste à tester l'influence des paramètres thermodynamiques sur la stabilité du système et sur le processus de la transformation et de valider le modèle en procédant à une confrontation aux observations géologiques sur divers cas tests.

Mots clés :

Modélisation - Interaction fluide-minéral - Thermodynamique- modèle de solutions- Isotherme d'échange - Transport + réaction - Systèmes hyperboliques - Schémas numériques.

Abstract

In this work we have been interested in the chemical exchange and mass transfer between minerals and aqueous fluids during a process which associates chemical reactions and transport. Our application concerns skarns type rocks composed of garnet or pyroxene minerals.

First we set the problem in its thermodynamical context and we present a solution model for each phase. Second, we present three methods for deriving the isotherm function (from the writing of chemical potentials equality for the components in the fluid and in the solid phases or using equilibrium or exchange constants).

The transport model has been obtained by expressing an isovolumic mass balance or by restricting to a mass balance within the fluid phase. Using some simplifications bearing on rock structure, hydrogeological parameters and the local equilibrium hypothesis, we obtain an hyperbolic system of '*chromatographic*' type.

At high temperature, the isotherm can be expressed in the form of Langmuir isotherm. The mathematical study of the model with one component allows us to find back the thermodynamical stability condition of the system and to highlight the conditions allowing the simplification of the chromatographic model for many components.

In the numerical part of this work we aimed (1) to test the influence of thermodynamical parameters on the system stability and on the transformation process and (2) to validate the model by a comparison to geological observations on diverse test cases.

Keywords :

Modelling - Fluid-mineral interaction- Thermodynamics- Solutions models - Exchange Isotherm - Transport + reaction - hyperbolic systems - Numerical Schemes.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GENERALE	1
POSITION ET PRESENTATION DU PROBLEME	5
 PREMIERE PARTIE - MODELISATION	 9
Introduction à la première partie	11
 CHAPITRE I.- CADRE THERMODYNAMIQUE DE L'EQUILIBRE FLUIDE-MINERAL	 13
I.1- Rappels thermodynamiques	15
I.2- Modèles de solution solide	19
I.2.1- Solutions binaires	19
I.2.2- Solutions ternaires	20
I.2.3- Exemples de solution solide	23
I.3- Modèle de solution fluide	25
I.4- Isothermes d'échange entre minéraux et solution : application aux grenats et aux pyroxènes calciques	26
I.4.1- Modèles d'isothermes utilisant l'équilibre de dissociation	29
I.4.2- Modèle d'isothermes utilisant les potentiels chimiques	30
I.4.3- Modèles d'isothermes utilisant l'équilibre d'échange	31
I.4.4- Constantes d'équilibres	34
I.4.5- Généralisation de I.4.3	36
 CHAPITRE II- MODELISATION PHYSICO-CHEMIQUE DU PHENOMENE D'INTERACTION FLUIDE-MINERAL AVEC TRANSPORT	 41
II.1- Représentation du milieu et hypothèses générales	43
II.2- Équations de conservation de la matière : modèle général	46
II.3- Équations du modèle à l'équilibre	51

II.3.1- Expression en fonction des fractions molaires	51
II.3.2- Modèle simplifié	52
 DEUXIEME PARTIE - APPROCHE MATHEMATIQUE	
Introduction à la deuxième partie.....	57
CHAPITRE III - MODELE A UN CONSTITUANT.....	59
III.1- Introduction	61
III.2- Modèle général	61
III.3- Modèle simplifié.....	64
III.4- Application au problème géologique.....	65
 CHAPITRE IV- RAPPELS SUR LES SYSTEMES HYPERBOLIQUES.	
ILLUSTRATION PAR L'ETUDE DE L'ISOTHERME DE LANGMUIR	76
IV.1- Position du problème associé à l'isotherme de Langmuir	79
IV.2- Problème de Riemann.....	81
IV.3- Courbes d'ondes	85
IV.4-. Solution du problème de Riemann.....	89
IV.5- Solution faible et solution entropique du problème de Cauchy	96
 CHAPITRE V- ETUDE DU PROBLEME GEOLOGIQUE GENERAL	97
V.1- Position du problème.....	99
V.2- Hyperbolicité et stabilité thermodynamique.....	101
V.3- Courbes d'ondes	104
V.4- Résolution du problème de Riemann.....	108
V.5- Cas du problème limite ($\alpha = 0$)	113
 CHAPITRE VI- RESULTATS NUMERIQUES.....	125
VI.1- Les schémas utilisés	127
VI.1.1- Schéma de Godunov.....	127
VI.1.2- Schéma de Lerat	133

VI.1.4- Q-schéma de Van Leer.....	135
VI.2- Discussion des résultats.....	138
CHAPITRE VII- DISCUSSION DES RESULTATS, CONFRONTATION AUX OBSERVATIONS GEOLOGIQUES.....	139
VII.1- Rappels sur la réalité géologique brute. Évolutions naturelles de la composition des grenats et pyroxènes de skarns	141
VII.2- Résultats généraux concernant l'échange chromatographique de deux constituants indépendants; règles de prévision des comportements; comportements qualitative-ment nouveaux par rapport à l'échange d'un constituant (cas scalaire)	143
VII.3- Discussion sur les données thermodynamiques utiles à la prédiction des isothermes.....	145
VII.4- Discussion des expériences numériques; problème direct, problème inverse.	146
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	163
BIBLIOGRAPHIE.....	171

INTRODUCTION GENERALE

POSITION ET PRESENTATION DU PROBLEME

Le présent travail porte sur la modélisation des transformations subies par certains milieux poreux naturels de la croûte terrestre au contact d'eau (agent de transport des particules) et dont le moteur est le déséquilibre chimique. Elles sont dues essentiellement aux interactions fluides aqueux-minéraux à hautes températures dans un processus qui associe réactions chimiques et transport. Après l'observation de ce phénomène, notre objectif principal est de prédire la suite des différentes étapes de la transformation en partant d'une donnée initiale ou, en ayant une composition finale, de retrouver l'évolution et la succession des ses différentes séquences.

En effet, la circulation d'un fluide en déséquilibre chimique avec ces milieux poreux peut les transformer en d'autres compositions nouvelles et différentes de celles de départ. Ce déséquilibre chimique, entraînant le transfert de constituants chimiques entre le solide et le fluide, et l'évolution globale de la transformation dépendent des paramètres régissant ce phénomène. Parmi celles-ci, on peut citer les suivants :

- les paramètres thermodynamiques (pression, température, concentrations des éléments en solution, vitesses des réactions et constantes d'équilibre);
- les paramètres hydrogéologiques (porosité du milieu et vitesse du fluide vecteur).

Dans le présent travail nous maintiendrons les paramètres P et T constants.

Puisque le processus de transport intervient simultanément avec celui des échanges chimiques entre phases, la modélisation du phénomène d'interaction fluide-roche fait intervenir (dans le cas le plus général) un couplage entre l'hydrogéologie pour décrire le mouvement du fluide en milieu poreux et la thermodynamique pour décrire les réactions de dissolution-précipitation des minéraux présents et l'équilibre chimique.

La *première partie* de ce document est consacrée à la modélisation. Les points traités sont les suivants :

i)- Estimation des lois d'échange fluide-solution (cadre thermodynamique du problème) :

Modèles de solution - fonction isotherme à l'équilibre.

ii)- Modélisation de l'échange chimique avec transport entre le fluide aqueux et la roche.

Dans la *deuxième partie* on traite :

iii)- l'étude mathématique du problème dans le cas d'un ou deux constituants indépendants avec diverses expressions de la fonction isotherme.

iv)- la simulation numérique du problème.

v)- la validation du modèle.

Les étapes du développement suivis au cours de cette étude et qui ont servi à l'élaboration de ce modèle sont :

1. Observation du phénomène; acquisition des données.
↓
2. Modélisation qualitative
 - Paramétrisation
 - Cadre Physique
 ↓
3. Quantification par des équations aux dérivées partielles (E.D.P)
↓
4. Problème bien posé ?
 - non* → Aller à 2
 - oui* ↓
5. Étude mathématique
↓
6. - Choix d'un schéma numérique
- Simulation numérique
↓
7. Validation du modèle

Pour que le modèle quantitatif (étape 3) soit bien posé et acceptable du point de vue géochimique, un choix de modèle qualitatif s'avère nécessaire. Ce dernier dépend, à son tour, de l'échelle d'observation qu'on mène et peut être généralisé à des cas plus complexes.

POSITION ET PRESENTATION DU PROBLEME

Cette étude se propose de discuter l'évolution de la transformation des roches de la croûte terrestre en contact d'un fluide et d'essayer (à l'aide de l'observation, des données et des analyses) de retrouver et de reconstituer la succession des différents étapes de cette transformation. Un exemple type est celui des skarns dont on trouve des affleurements marquants sur le site de Costabonne dans les Pyrénées Orientales à proximité de la frontière franco-espagnole (Guy, [16a]). On s'intéressera particulièrement à ceux constitués de grenats : grossulaire, almandin et spessartine ou de pyroxènes : diopside, hédénbergite et johannsénite.

Ces transformations chimiques se font à haute température (450-700°C) et à haute pression (500-2000 bars) sous l'action de fluides chargés de divers solutés et percolant à travers les pores des roches. Ces fluides, essentiellement composés d'eau, peuvent être d'origines diverses :

- météoriques,
- métamorphiques,
- magmatiques,
- ou composées à origines multiples souvent révélées par les études isotopiques.

Le mouvement des espèces aqueuses se trouvant dans le fluide peut se faire par :

- convection (due à la circulation du fluide qui est induit par des gradients de pression ou la gravité)
- ou par diffusion des espèces aqueuses du fait des gradients de concentration.

Lorsque le fluide est en déséquilibre avec le milieu, on assiste à des échanges chimiques et à des phénomènes de dissolution-précipitation : fluide apportant des éléments et évacuant d'autres. Ceci donne naissance à une nouvelle composition chimique et/ou minéralogique de la roche.

Le domaine d'étude (la roche) est en général un milieu poreux de composition hétérogène et de porosité variable qu'on ne peut pas décrire dans ses détails (impropre à la simulation). Une vue microscopique nécessiterait une étude locale qui est délicate à réaliser. Pour remédier à cette dernière, on a cherché à homogénéiser tout le système (domaine, variables et paramètres) afin d'avoir une vue macroscopique et un comportement global équivalent au cas

réel. Tout cela consiste à supposer de façon abstraite qu'il y a du fluide et du solide en un même point de l'espace.

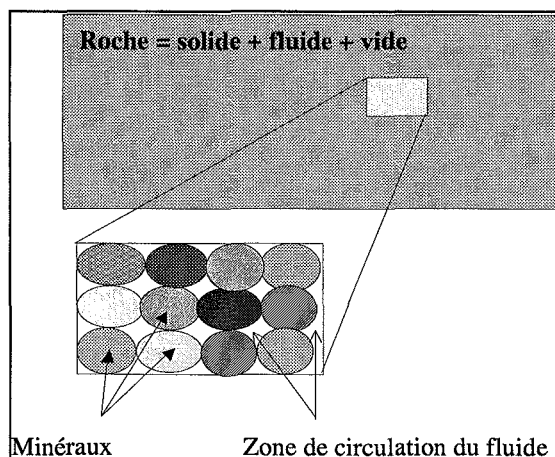


Figure : Structure de la roche

Ce document présente les résultats de nos travaux et s'articule en deux parties. Une première partie, comprenant les chapitres I et II, présente la modélisation du phénomène d'interaction fluide-roche (cadre thermodynamique, transport de matière). La deuxième partie, chapitres III à VII, est consacrée à l'étude mathématique et numérique du modèle obtenu en première partie et nous fournit certaines informations sur le processus de la transformation et son évolution spatio-temporelle.

Au chapitre I, nous situons le problème dans son contexte thermodynamique et envisageons les conditions permettant à l'échange fluide-roche de se réaliser afin que les résultats obtenus approchent le phénomène 'réel'. Dans cette partie thermodynamique, nous présentons un modèle de solution pour chaque phase (solide et fluide) et nous déterminons, quand l'équilibre local est atteint, la fonction "isotherme" régissant le passage des constituants entre le solide et le fluide dans le cas d'un ou de deux constituants indépendants. Au chapitre II, nous proposons un système d'équations qui modélise l'échange chimique avec transport en respectant le principe de conservation de masse. Ce système est obtenu en établissant le bilan matière de deux façons différentes : la première consiste à établir un bilan total de matière (et par suite pas de terme source), et la deuxième est obtenue en exprimant le bilan matière sur la concentration en phase fluide seulement. Dans ce dernier cas, on a un terme source qui est dû aux réactions chimiques entre le fluide et le solide. En utilisant quelques hypothèses simplificatrices concernant la structure de la roche et les paramètres hydrogéologiques, on

obtient un modèle dont les équations forment un système hyperbolique. Ce modèle est connu sous le nom du '*modèle de la chromatographie*'.

Les premiers travaux sur ce modèle à un seul constituant (cas scalaire) sont ceux de Korzhinskii ([23]) et de Guy ([16b], [18], [19]).

La seconde partie s'oriente vers l'étude mathématique et numérique du modèle à un ou deux constituants avec différentes expressions de l'isotherme. Au chapitre III, nous présentons quelques résultats pour le modèle à un constituant (cas scalaire). La première application, qui fait l'objet du chapitre IV, concerne l'étude du modèle à deux constituants indépendants sous certaines conditions particulières et dont l'isotherme associée peut s'exprimer sous la forme d'une isotherme de Langmuir. En parallèle avec cette application, nous rappelons certains éléments de la théorie des systèmes hyperboliques. Le chapitre V est consacré à l'étude du problème d'interaction fluide-minéral dans un cas général et du problème limite quand la température T devient assez grande (les paramètres de la solution solide tendent vers zéro). Nous vérifions que la condition de stabilité thermodynamique est réalisée.

Au chapitre VI, on applique différents schémas numériques pour simuler le problème d'interaction fluide-roche afin de déterminer ceux qui sont adaptés à ce genre de problème. Afin de valider notre modèle, nous consacrons le chapitre VII à une confrontation aux observations géologiques sur divers cas tests.

Enfin, citons quelques exemples d'applications de ce *modèle de la chromatographie* à des problèmes de transport + réaction en géologie ([16b]) :

- La diagénèse des roches sédimentaires.
- La formation des roches magmatiques.

PREMIERE PARTIE

MODELISATION

Introduction à la première partie

Le système que nous étudions est un système *ouvert*. Il est constitué de deux phases: une phase fluide et une phase solide. Il est donc *hétérogène* puisque le phénomène de transport de la matière intervient simultanément avec le processus des échanges chimiques proprement dit. Une modélisation qualitative est nécessaire afin de déterminer le processus qui contrôle la transformation. Ce choix dépend des conditions thermodynamiques du système, du type de solution pour chaque phase et des paramètres hydrogéologiques concernant la structure du milieu (la porosité et le coefficient de diffusion) et de la vitesse de percolation du fluide vecteur. Autrement dit, la transformation du milieu et son évolution au cours du temps est une conséquence du couplage entre les deux phénomènes suivants (figure P1) :

- L'échange chimique entre le fluide et le solide: un ou plusieurs constituants chimiques seront considérés et seront supposés se partager entre la partie solide et le fluide interstitiel;
- Le transport de la matière.

Pour ces deux processus, ce sera le plus lent qui limitera le processus global de la transformation. On l'appelle le processus limitant.

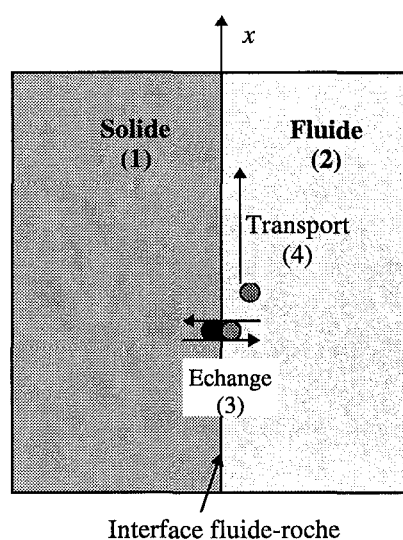


Figure P1 : Représentation schématique du milieu.

Sous des températures assez élevées, l'échange chimique entre phases devient instantané et les vitesses des réactions chimiques deviennent 'infinies' par rapport à la vitesse de

percolation du fluide. Dans ce cas, le transport de matière devient alors le processus limitant. Sous ces conditions, l'hypothèse de *l'équilibre local* est la plus appropriée et dont la validité dépend du rapport entre le temps du parcours moyen d'un espace élémentaire par les espèces chimiques en solution et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

Sous cette hypothèse, nous établissons la distribution réversible instantanée qui régit le passage des espèces chimiques entre le fluide et le solide. Cette distribution est appelée fonction *isotherme*.

CHAPITRE I

CADRE THERMODYNAMIQUE : ESTIMATION DES LOIS D'ÉCHANGE FLUIDE AQUEUX-SOLUTION SOLIDE

I.1 Rappels thermodynamiques

- I.1.1- Expression du potentiel chimique
- I.1.2 Coefficient d'activité : États de référence
- I.1.3 Coefficients d'activité en convention I
- I.1.4. Volume molaire et volume molaire partiel

I.2 Modèles de solution solide

- I.2.1 Solutions binaires
- I.2.2- Solutions ternaires
- I.2.3- Exemples de solution solide
 - a.- grenat
 - b.- pyroxène

I.3- Modèle de solution fluide

I.4- Isotherme d'échange entre minéraux et solution : application aux grenats et aux pyroxènes calciques.

- I.4.1- Modèles d'isothermes utilisant l'équilibre de dissociation
- I.4.2- Modèle d'isothermes utilisant les potentiels chimiques
- I.4.3- Modèles d'isothermes utilisant l'équilibre d'échange
- I.4.4- Constantes d'équilibres
- I.4.5- Généralisation de I.4.3
 - a.- Expression de C_i^s en fonction des x_i^s
 - b.- Expression complète de l'isotherme
 - c.- Mise sous la forme d'une isotherme de Langmuir

Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'échange chimique entre un fluide (phase fluide) et un minéral (phase solide). Notre but est de modéliser le comportement de chaque phase du système et de déterminer, quand l'équilibre est atteint, la fonction isotherme régissant le partage des constituants entre ces deux phases. On ne tient pas compte ici de l'hétérogénéité des milieux poreux naturels.

Le premier paragraphe est consacré à des rappels de thermodynamique concernant le potentiel chimique, les coefficients d'activité et l'expression du volume en fonction des volumes molaires et des volumes molaires partiels. - Nous établissons ensuite, à partir de l'expression de l'énergie d'excès et grâce à la relation de Gibbs-Duhem, les coefficients d'activité d'une solution solide binaire régulière ou subrégulière. Nous avons également généralisé ceci au cas ternaire à partir de l'énergie d'excès donnée dans Grover ([14]) et aussi dans un cadre plus général. Ces coefficients d'activité interviennent dans l'expression de la fonction isotherme. Pour cette dernière, nous présentons au troisième paragraphe trois modèles de construction d'isothermes avec une application au cas de l'échange entre fluide et solution solide de grenat ou de pyroxène calcique. Ces modèles d'isothermes sont obtenues à l'aide des potentiels chimiques ou à partir des constantes d'équilibre des réactions chimiques du système.

Ces réactions peuvent être écrites comme :

- des réactions de dissociation
- ou bien des réactions d'échange

I.1- Rappels thermodynamiques

I.1.1- Expression du potentiel chimique ([42])

Soient M le nombre de constituants d'une phase et n_i le nombre de moles du constituant i de cette phase. La fraction molaire x_i du constituant i dans cette phase est donnée par :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1..M} n_i} \quad \left(\sum_{i=1}^{i=M} x_i = 1 \right)$$

L'expression du potentiel chimique d'un constituant i , en fonction de T , P et des x_i , s'écrit :

$$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \text{Log}(\gamma_i \cdot x_i)$$

La grandeur γ_i s'appelle le coefficient d'activité du constituant i . Elle est fonction de la pression P et de la température T et des fractions molaires : $\gamma_i = \gamma_i(P, T, x_{j=1, \dots, M})$.

Le produit $\gamma_i x_i = a_i$ s'appelle l'activité du constituant i .

I.1.2- Coefficient d'activité : États de référence

Le but de cette section est de voir dans quelles conditions le coefficient d'activité γ_i vaut 1. Trois conventions d'état de références sont généralement adoptées. Dans ce qui suit, $\gamma_i^{(J)}$ désigne le coefficient d'activité du constituant i relatif à la convention J .

Convention I : référence corps pur

$$\text{On a : } \gamma_i^{(I)} = 1 \text{ si } x_i = 1$$

Dans cette convention, le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_i = g_i^0 + RT \text{Log}(\gamma_i^{(I)} \cdot x_i) \quad (1.1)$$

où g_i^0 désigne l'enthalpie libre molaire du constituant i .

Convention II : référence solution infiniment diluée

Dans cette convention l'échelle des concentrations balayées n'est pas la même pour tous les constituants. On fait la distinction entre solvant et soluté.

Pour le solvant :

$$\gamma_0^{(II)} = 1 \text{ si } x_0 = 1.$$

Pour le soluté (s):

$$\gamma_s^{(II)} = 1 \text{ si } x_s \rightarrow 0$$

Pour le solvant, les conventions I et II se confondent :

$$\mu_0 = g_0^0 + RT \text{Log}(\gamma_0^{(I)} \cdot x_0) = g_0^0 + RT \text{Log}(\gamma_0^{(II)} \cdot x_0)$$

Pour chaque soluté :

$$\mu_s = \mu_s^{*(II)} + RT \text{Log}(\gamma_s^{(II)} \cdot x_s) \quad (1.2)$$

Convention III : référence solution molaire

Dans ce cas il est préférable d'exprimer l'activité a_s du constituant en fonction de sa molarité C_s :

$$a_s = \gamma_s^{(III)} C_s$$

et $\gamma_s^{(III)} = 1$ si $C_s = 1 \text{ mol/l}$

μ_s s'écrit dans ce cas :

$$\mu_s = \mu_s^{*(III)} + RT \text{Log}(\gamma_s^{(III)} \cdot C_s) \quad (1.3)$$

I.1.3- Coefficients d'activité en convention I

Par définition, l'énergie d'excès G_{ex} est donnée par :

$$G_{ex} = G - G_{ideal}$$

où G et G_{ideal} désignent respectivement l'enthalpie libre et l'enthalpie libre d'une solution parfaite. L'expression de G_{ideal} est donnée par :

$$G_{ideal} = \sum_i x_i (g_i^0 + RT \text{Log} x_i)$$

Or, on sait que le potentiel chimique se confond avec l'enthalpie libre molaire partielle :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Donc on peut écrire que :

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

ou en terme de fraction molaire x_i :

$$\bar{G} = \sum_i x_i \mu_i$$

En exprimant le potentiel chimique en convention I, l'expression de G devient :

$$\bar{G} = \sum_i x_i (g_i^0 + RT \text{Log}(\gamma_i^{(I)} x_i))$$

On déduit donc d'après la définition de G_{ex} , que :

$$\bar{G}_{ex} = RT \sum_i x_i \text{Log} \gamma_i^{(I)}$$

Et en utilisant la relation de Gibbs-Duhem, on a :

$$RT \text{Log} \gamma_i^{(I)} = \left(\frac{\partial \bar{G}_{ex}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (1.4)$$

Remarques

- On utilise la convention I lorsque les constituants de la solution jouent un rôle symétrique et l'échelle des concentrations balayées est la même pour tous les constituants. Et on adopte généralement les conventions I et II pour une solution solide et la convention III pour une solution fluide.

- Le raisonnement précédent a été fait pour une quantité d'une mole de solution. Donc on peut confondre nombre de moles et fraction molaire pour un même constituant i.e. $n_i = x_i$.

I.1.4- Volume molaire et volume molaire partiel

Par définition, le volume d'excès du mélange est donné par:

$$V_{ex} = V - V_{ideal} = V - \sum_i n_i V_i^0$$

Si le volume d'excès de mélange de la solution est négligeable alors on peut confondre le volume molaire V_i^0 et le volume molaire partiel \bar{V}_i du constituant i de la solution solide ($\bar{V}_i \cong V_i^0$) et le volume total de la solution solide sera:

$$V = \sum_i n_i \bar{V}_i = \sum_i n_i V_i^0 \quad (1.5)$$

I.2- Modèles de solution solide

I.2.1- Solutions binaires

a) Solutions strictement régulières

Par définition, l'énergie d'excès d'une solution solide strictement régulière (ou symétrique) à deux pôles i et j pour un modèle d'interaction par paires s'écrit ([32], [42]) :

$$G_{ex} = w_{ij}x_i x_j \quad \text{où } x_i + x_j = 1 \quad (1.6)$$

Soit n le nombre de sites où l'échange s'effectue.

On déduit d'après (1.4) que :

$$nRT \text{Log} \gamma_i = w_{ij}(1-x_i)^2$$

Et par suite le coefficient d'activité γ_i s'écrit :

$$\gamma_i = e^{\frac{w_{ij}}{nRT}(1-x_i)^2} \quad (1.7)$$

Condition de stabilité thermodynamique

Par définition, l'enthalpie libre du mélange s'écrit :

$$\Delta_{mix} G = RT \sum_{i=1,2} x_i \text{Log} a_i = RT \sum_{i=1,2} x_i \text{Log} (x_i \gamma_i) = f(x_1)$$

posons : $a = \frac{w_{ij}}{nRT}$. Il existe alors une température critique T_c telle que :

$$\frac{w_{ij}}{nRT_c} = 2 \quad (1.8)$$

Une étude simple de la fonction f nous montre que :

- ⊖ Si $T > T_c$ alors $a < 2$ et l'énergie libre de mélange présente un seul minimum : la solution est alors stable.
- ⊖ Si $T < T_c$ alors $a > 2$ et l'énergie libre de mélange présente 3 extrema :
 - un maximum pour $x_1 = 0.5$;
 - et deux minima symétriques par rapport à $x_1 = 0.5$.

La solution est alors instable et présente une zone de démixtion entre les deux minima qui traduit généralement des interactions répulsives entre les constituants de la solution. L'influence des paramètres de la solution solide sur la stabilité de la phase solide diminue avec la montée de la température. On peut dire donc que les températures élevées favorisent le mélange entre les constituants de cette phase.

Au chapitre III, on montre effectivement que le paramètre a doit vérifier la condition $a < 2$ pour que la solution soit stable.

b.- Solutions subrégulières

Pour un modèle d'interaction par triplets, on généralise l'énergie d'excès à des solutions dites subrégulières par ([3], [14], [15]):

$$G_{ex} = x_i (G_{ijj} x_i x_j) + x_j (G_{iij} x_i x_j) \quad (1.9)$$

Où G_{ijj} et G_{iij} sont des constantes.

D'après (1.4), on tire que :

$$nRT \text{Log} \gamma_i = (2G_{iij} - G_{ijj}) x_j^2 - 2(G_{ijj} - G_{iij}) x_j^3 \quad (1.10)$$

Pour retrouver $RT \text{Log} \gamma_j$, il suffit de permuter les indices i et j .

Remarques

- Si $G_{ijj} = G_{iij}$ dans (1.9) et (1.10), on retrouve l'expression de l'énergie d'excès et le coefficient d'activité d'une solution strictement régulière.
- Les solutions régulières sont appelées encore solutions symétriques du fait que G_{ex} est symétrique par rapport à $x_1 = x_2 = 0.5$ et par analogie, les solutions subrégulières sont aussi appelées encore solutions dissymétriques (G_{ex} n'est pas symétrique par rapport à $x_1 = x_2 = 0.5$).

I.2.2- Solutions ternaires

Il n'y a pas de définition précise pour l'énergie d'excès d'une solution strictement régulière ou subrégulière à plus de deux constituants. Certains auteurs, remarquant la symétrie de cette grandeur par rapport aux fractions molaires dans le cas binaire, étendent le résultat précédent à des solutions à plusieurs constituants et d'autres l'expriment suivant le type de solution.

a.- Cas général pour un modèle d'interaction par paire

L'expression de l'énergie d'excès d'une solution solide binaire strictement régulière se généralise dans le cas d'une solution ternaire par ([32], [42]):

$$G_{ex} = w_{12}x_1x_2 + w_{13}x_1x_3 + w_{23}x_2x_3 \quad (1.11)$$

L'expression (1.11) est exprimée pour une mole totale de solution. On peut donc confondre n_i et x_i . Pour n_i moles du constituant i , l'expression complète de l'énergie d'excès s'écrit :

$$G_{ex} = w_{12} \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2 + n_3} + w_{13} \frac{n_1 n_3}{n_1 + n_2 + n_3} + w_{23} \frac{n_2 n_3}{n_1 + n_2 + n_3}$$

Soit n le nombre de sites où l'échange s'effectue.

D'après (1.4), on a :

$$nRT \text{Log} \gamma_1^{(I)} = w_{12}x_2(1-x_1) + w_{13}x_3(1-x_1) - w_{23}x_2x_3$$

En prenant une mole totale de solution, on obtient :

$$nRT \text{Log} \gamma_1^{(I)} = -G_{ex} + \sum_{j \neq 1} w_{1j} x_j$$

De même, en faisant une permutation d'indice, on obtient :

$$nRT \text{Log} \gamma_i^{(I)} = -G_{ex} + \sum_{j \neq i} w_{ij} x_j \quad \text{avec } w_{ij} = w_{ji}$$

$$\gamma_i^{(I)} = e^{\frac{1}{nRT}(-G_{ex} + \sum_{j \neq i} w_{ij} x_j)} \quad (1.12)$$

b.- Coefficients d'activité à partir de l'énergie d'excès d'une solution ternaire

Pour l'énergie d'excès d'une solution solide ternaire, on peut aussi prendre l'expression suivante (Grover, [14]) :

$$G_{ex} = w_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (1.13)$$

D'après (1.4) on obtient pour $i = 1, 2, 3$:

$$nRT \text{Log} \gamma_i = w_{123} \left(\prod_{j \neq i} x_j \right) \left(\sum_{j \neq i} x_j - x_i \right)$$

ou encore (en utilisant $\sum x_j = 1$)

$$nRT \text{Log} \gamma_i = w_{123} \left(\prod_{j \neq i} x_j \right) (1 - 2x_i)$$

Pour une mole totale de solution on a :

$$nRT \text{Log} \gamma_i = -2G_{ex} + w_{123} \prod_{j \neq i} x_j$$

Et par suite :

$$\gamma_i = e^{\frac{1}{nRT} (-2G_{ex} + w_{123} \prod_{j \neq i} x_j)} \quad (1.14)$$

Remarque

- Dans notre cas, nous allons travailler sur des solutions solides régulières en utilisant un modèle d'interaction par triplets (sans dissymétrie). Cependant il existe des modèles d'interaction par triplets qui introduisent une dissymétrie dans les propriétés thermodynamiques de la solution ([3], [15]).

- En multipliant par $\sum x_i = 1$, l'expression de l'énergie d'excès exprimée dans le cas général (éq. (1.11)), on obtient la relation (1.15a) :

$$G_{ex} = w_{12} (x_1^2 x_2 + x_1 x_2^2) + w_{13} (x_1^2 x_3 + x_1 x_3^2) + w_{23} (x_2^2 x_3 + x_2 x_3^2) + (w_{12} + w_{13} + w_{23}) x_1 x_2 x_3$$

Dans cette expression, le dernier terme de la sommation apparaît comme l'énergie d'excès donnée par Grover.

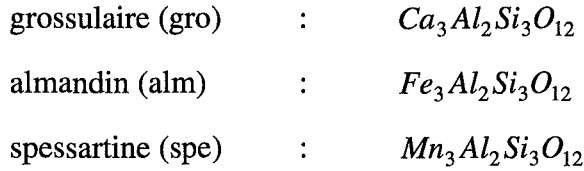
- On peut aussi exprimer l'énergie d'excès à partir de la combinaison de trois termes de mélange binaire subrégulier ([14]):

$$G_{ex} = x_1 x_2 x_3 [(w_{12} + w_{13}) x_1 + (w_{21} + w_{23}) x_2 + (w_{31} + w_{32}) x_3] \quad (1.15b)$$

I.2.3- Exemples de solution solide

a.- Grenat

Le grenat est une solution solide entre plusieurs pôles dont nous retiendrons que les constituants suivants utiles dans les applications que nous voulons mener :



L'activité d'un constituant i du grenat est donnée par l'expression suivante ([3],[50]):

$$(a_i^{gr})^{\frac{1}{3}} = x_i^{gr} \gamma_i^{gr} \quad \text{pour } i = Ca, Fe, Mn \quad (1.16)$$

Fractions molaires

Dans une mole de *gro* on a 3 moles de *Ca* ($n_{Ca} = 3n_{gr}$), et on a :

$$x_{gr} = \frac{n_{gr}}{n_{gr} + n_{alm} + n_{spe}} = \frac{n_{Ca}}{n_{Ca} + n_{Fe} + n_{Mn}} := x_{Ca}$$

La dernière égalité représente la fraction molaire de *Ca* par rapport aux autres espèces chimiques *Ca*, *Fe* et *Mg*. On peut aussi de même établir les autres égalités.

Par abus de langage, on peut écrire donc que :

$$\begin{cases} x_{gro} = x_{Ca} \\ x_{alm} = x_{Fe} \\ x_{spe} = x_{Mn} \end{cases} \quad (1.17)$$

Relation entre fractions molaires et concentrations en phase solide

Considérons un domaine de roche de volume V et de porosité ϕ . Si cette dernière est relativement constante, on peut approcher le volume de la phase solide V^s et celui de la phase fluide V^f contenus dans V respectivement par $(1 - \phi)V$ et ϕV .

Les volumes d'excès de mélange des solutions binaires du grenat sont négligeables et ne dépassent pas la valeur maximale de l'ordre de 0.02 (Berman [3]) (nous admettons que ca sera aussi le cas pour les pyroxènes). On peut donc confondre le volume molaire V_i^0 et le volume molaire partiel \bar{V}_i du constituant i de la solution solide ($\bar{V}_i \cong V_i^0$) et le volume total de la solution solide sera:

$$(1 - \phi)V = V^s = n_{gr} V_{gr}^0 + n_{alm} V_{alm}^0 + n_{spe} V_{spe}^0$$

L'expression de la fraction molaire en fonction des concentrations est :

$$C_{Ca}^s = \frac{n_{Ca}^s}{V^s} = \frac{n_{Ca}^s}{n_{gro} \bar{V}_{gro} + n_{alm} \bar{V}_{alm} + n_{spe} \bar{V}_{spe}}$$

Dans une mole de gro (resp. alm, spe), on a 3 moles de Ca (resp. Fe, Mn). Donc :

$$C_{Ca}^s = \frac{3n_{Ca}^s}{n_{Ca}^s \bar{V}_{gro} + n_{Fe}^s \bar{V}_{alm} + n_{Mn}^s \bar{V}_{spe}} = \frac{3x_{Ca}^s}{x_{Ca}^s \bar{V}_{gro} + x_{Fe}^s \bar{V}_{alm} + x_{Mn}^s \bar{V}_{spe}}$$

Soit \bar{V}_0 est le volume molaire moyen du grenat. Puisque les volumes molaires des constituants du grenat sont très proches (cf. Annexe), on peut approcher l'expression précédente par :

$$C_{Ca}^s = \frac{3}{\bar{V}_0} x_{Ca}^s$$

et $x_{Ca} = \frac{\bar{V}_0}{3} C_{Ca}^s = B \cdot C_{Ca}^s \quad \text{où } B = \frac{\bar{V}_0}{3}$

De même $x_i^{gt} = B \cdot C_i^s \quad i = Ca, Fe, Mg \quad (1.18)$

b.- pyroxène

Le pyroxène est une solution solide qui comporte de nombreux pôles, nous retiendrons les constituants suivants utiles dans les applications que nous voulons mener :



L'activité du constituant i du pyroxène est donnée par l'expression suivante :

$$a_i^{prx} = x_i^{prx} \gamma_i^{prx} \quad i = Mg, Fe, Mn \quad (1.19)$$

Fractions molaires

Comme pour les grenats, on a :

$$\begin{cases} x_{dio} = x_{Mg}^{prx} \\ x_{hed} = x_{Fe}^{prx} \\ x_{joh} = x_{Mn}^{prx} \end{cases} \quad (1.20)$$

Relation entre fractions molaires et concentration en phase solide

Comme pour les grenats on a :

$$C_{dio}^s + C_{hed}^s + C_{joh}^s \equiv \frac{1}{\bar{V}_0}$$

où \bar{V}_0 est le volume molaire moyen du pyroxène.

Et comme pour les grenats, on peut faire l'approximation suivante :

$$x_i^{prx} = \bar{V}_0 C_i^s \quad \text{pour } i = Mg, Fe, Mn \quad (1.21)$$

Remarque:

- Cette approximation est justifiée par le fait qu'on peut confondre le volume molaire et le volume molaire partiel puisque le volume d'excès est négligeable et que les volumes molaires des pôles du pyroxènes sont proches (propriété de la solution solide)

- Le passage des concentrations aux fractions molaires en phase solide nous sera utile par la suite (chapitre II) pour exprimer les équations de conservation de matière en fonction des x_i^s seulement ■

I.3- Modèle de solution fluide

Pour une solution fluide, on exprime généralement le potentiel chimique en convention III. D'après l'équation (1.3) on a :

$$\mu_i^f = \mu_i^{*(III)} + RT \text{Log}(\gamma_i^{(III)} \cdot C_i^f) \quad i = 1, \dots, M \quad (1.22)$$

solution fluide est diluée idéale si le nombre de molécules des solutés dans la phase est si faible qu'elles n'interagissent pas entre elles.

on montre ([42]) que si la solution est *diluée idéale*, on a alors pour $i = 1, \dots, M$:

$$\gamma_i^{(II)} = \gamma_i^{(III)} = 1 \quad \text{quels que soient } P \text{ et } T \quad (1.23)$$

et on peut approcher C_i^f par :

$$C_i^f \equiv \frac{x_i^f}{V_0^0} \quad (1.24)$$

où x_i^f est la fraction molaire du constituant i dans la phase fluide et V_0^0 est le volume molaire du solvant pur (dans notre cas le solvant est l'eau).

1.4- Isotherme d'échange entre minéraux et solution : application aux grenats et aux pyroxènes calciques

Introduction

Le système que nous étudions est constitué de deux phases: une phase solide (qui sera assimilée à une solution solide de type déterminé, par exemple solution régulière, avec deux degrés de liberté indépendants) et une phase fluide aqueuse (contenant différentes espèces dont il faudra aussi préciser le comportement).

La fonction qui relie les concentrations des éléments chimiques dans le fluide aqueux à leurs valeurs dans le solide est appelée *isotherme*. Pour calculer cette fonction, trois grandes options s'offrent à nous:

- dans la première, nous pouvons écrire l'équilibre de dissociation de la solution solide en différentes espèces contenues dans la solution aqueuse.
- dans la seconde, qui est une variante de la première, nous pouvons écrire l'égalité des potentiels chimiques d'espèces convenablement choisies dans le fluide et dans la solution solide.
- dans la troisième, nous nous contentons d'écrire des *équilibres d'échange* d'espèces entre deux pôles de la solution solide pris deux à deux.

Dans les sections 1.4.1 et 1.4.2. ci-dessous, nous donnons quelques indications sur les méthodes à suivre selon les deux premières options. La mise en oeuvre de ces méthodes demande de connaître la nature et les propriétés thermodynamiques de toutes les espèces aqueuses en solution qui interviennent dans l'équilibre minéral-solution.

En particulier, il nous faut déterminer les coefficients d'activité des espèces en solution peuvent être très variables suivant le type de solution. Les solutions hydrothermales sont très généralement chlorurées et les travaux expérimentaux montrent qu'on ne peut pas

considérer comme idéales, malgré leur dilution (Brimhall and Crerar[49], Anderson and Crerar [50]). Il nous faut aussi considérer a priori l'existence de plusieurs espèces pour chacun des éléments en solution (discussion de la spéciation).

Nous préférons la troisième option qui permet de nous affranchir, au moins partiellement, des limitations précédentes et qui a l'avantage de pouvoir utiliser directement certains travaux expérimentaux; ceux-ci peuvent en effet exprimer les équilibres minéraux-solution sous la forme de coefficients de partage faisant intervenir les pôles des solutions solides. La section 1.4.3. ci-dessous expose une telle approche dans le cas des solutions solides de grenats et de pyroxènes. La validité thermodynamique de cette troisième approche s'appuie par exemple sur les travaux de Pascal et Roux ([54], [55]) ou de Bartholomew ([52]) qui montrent que, dans le cas de l'écriture sous forme d'échange entre deux minéraux et une solution aqueuse, on fait apparaître des *rappports d'activités d'espèces en solution qui sont pratiquement égaux à des rapports de concentrations*. Ce résultat permet de s'affranchir de la question délicate des coefficients d'activité des espèces aqueuses dans les solutions hydrothermales. Il permet aussi de nous affranchir de la discussion complète de la spéciation dans la mesure où l'on peut montrer que, dans les conditions les plus courantes, les rapports de concentrations précédents peuvent s'écrire en fonction des *espèces dominantes* (les complexes chlorurés $CaCl_2$, $MnCl_2$, $MgCl_2$ et $FeCl_2$ par exemple pour les solutions hydrothermales dans les conditions qui nous intéressent), ce qui correspond donc directement et à peu près aux rapport des concentrations *totales* des éléments concernés par les échanges avec les solides (et dont nous avons besoin dans les calculs des isothermes).

Généralités sur les équilibres d'échange entre solutions solides et fluides hydrothermaux

Sous des conditions de haute température (450°C- 700°C) et des pression de l'ordre de (1 à 2 Kbar), les interactions électrostatiques augmentent dans le fluide et l'association des ions devient importante. Les espèces hautement chargées deviennent instables et les espèces électriquement neutres comme $CaCl_2$, $MnCl_2$ et $FeCl_2$ dominant ([49],[50]). Cette tendance vers la formation de complexes électriquement neutres ou à faible charges est prédite par la décroissance de la constante diélectrique de l'eau avec la température (Brimhall and Crerar, [49]). Les températures élevées favorisent aussi le mélange entre les constituants de la solution solide.

Une étude expérimentale sur les équilibres d'échange entre une solution chlorurées et un mélange binaire grossulaire-spessartite (Gavrieli, [51]) ou forstérite- fayalite (Bartholomew, [52]) montre que :

- le coefficient de partage K_d varie avec la composition de la solution solide. Ceci indique une certaine non idéalité dans le système ;

- pour différents P et T , $\ln K_d$ est une fonction linéaire de la fraction molaire de l'un des constituants de la solution solide. La droite de regression obtenue à partir des mesures expérimentales a la forme suivante :

$$\ln K_d = \ln K_e + w_G(1-2x_i)/RT \quad (1.25)$$

$$(x_i = x_{Ca} = x_{gro} \text{ pour les grenats et } x_i = x_{Mg} = x_{fo} \text{ pour les olivines})$$

- les variables du modèle de la solution fluide contribuent peu (ont peu d'effet sur) à la variation apparente de K_d avec la composition du solide.

Ceci montre que dans ces conditions :

- l'influence de la non idéalité de la solution solide est plus importante que celle de la solution fluide.
- La valeur de la constante d'équilibre K_e peut être déterminée expérimentalement par cette méthode en considérant des mélanges binaires réguliers ■

Pour exprimer la fonction isotherme d'échange à l'équilibre, on peut suivre les étapes suivantes:

- 1- déterminer les ligands existants dans la solution hydrothermale: OH^- , Cl^- , HS^- .
- 2- suivant les conditions de température et de pression :
 - déterminer les espèces stables
 - celles qui sont dominantes
- 3- écrire les équilibres de dissociation ou d'échange
- 4- déterminer les constantes d'équilibre (expression en fonction des activités)
- 5- établir les relations liant les activités aux concentrations en phase fluide (en se basant sur les données expérimentales, et le type de solution)
- 6- à partir de ces constantes d'équilibre, exprimer la fonction isotherme de telle sorte qu'elle ne fait intervenir que les concentrations ou les fractions molaires des espèces qui nous intéressent.

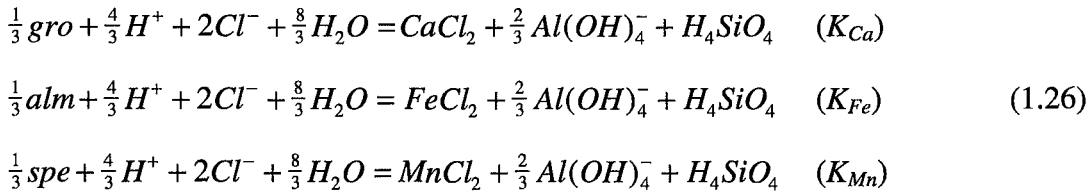
Dans ce qui suit, nous présentons les trois modèles de construction d'isothermes. Le premier utilisant les équilibres de dissociation est décrit dans la section 1.4.1. Pour ces équilibres de dissociation, plusieurs écritures sont possibles (suivant les composition du fluide hydrothermal et les conditions thermodynamiques) ; la nature des espèces en solution peut être discutée. Cette formulation ainsi que celle utilisant les potentiels chimiques (section 1.4.2) ne seront pas utilisées dans le présent travail. Nous utiliserons la formulation d'échange décrite dans la section 1.4.3 où la plupart des espèces s'éliminent. En plus, elle est mieux adaptée au problème de transport (Cf. chap. II) puisqu'il fait inclure les concentrations des espèces en solution et non pas leurs activités.

Remarque : On suppose que les coefficients d'activité ne changent pas au cours de l'échange chimique entre le fluide et le solide ■

I.4.1- modèle d'isothermes utilisant les constantes de dissolution

a.- Solution fluide-grenat

On peut proposer l'équilibre de dissolution suivant :



A l'équilibre, on a les égalités suivantes :

$$K_{Ca} = \frac{a_{CaCl_2}^{fl} a_{H_4SiO_4}^{fl} \cdot (a_{Al(OH)_4^-}^{fl})^{\frac{2}{3}}}{x_{Ca}^{gt} \gamma_{Ca}^{gt} \cdot (a_{H^+}^{fl})^{\frac{4}{3}} \cdot (a_{Cl^-}^{fl})^2 (a_{H_2O}^{fl})^{\frac{8}{3}}} \quad (1.27)$$

$$K_{Fe} = \frac{a_{FeCl_2}^{fl} a_{H_4SiO_4}^{fl} \cdot (a_{Al(OH)_4^-}^{fl})^{\frac{2}{3}}}{x_{Fe}^{gt} \gamma_{Fe}^{gt} \cdot (a_{H^+}^{fl})^{\frac{4}{3}} \cdot (a_{Cl^-}^{fl})^2 (a_{H_2O}^{fl})^{\frac{8}{3}}} \quad (1.28)$$

$$K_{Mn} = \frac{a_{MnCl_2}^{fl} a_{H_4SiO_4}^{fl} \cdot (a_{Al(OH)_4^-}^{fl})^{\frac{2}{3}}}{x_{Mn}^{gt} \gamma_{Mn}^{gt} \cdot (a_{H^+}^{fl})^{\frac{4}{3}} \cdot (a_{Cl^-}^{fl})^2 (a_{H_2O}^{fl})^{\frac{8}{3}}} \quad (1.29)$$

En cherchant le rapport R commun aux trois expressions précédentes :

$$R = \frac{(a_{H^+}^{fl})^{\frac{4}{3}} \cdot (a_{Cl^-}^{fl})^2 (a_{H_2O}^{fl})^{\frac{8}{3}}}{a_{FeCl_2}^{fl} a_{H_4SiO_4}^{fl} \cdot (a_{Al(OH)_4^-}^{fl})^{\frac{2}{3}}},$$

on obtient :

$$\frac{a_{Ca}^{fl}}{K_{Ca} x_{Ca}^{gt} \gamma_{Ca}^{gt}} = \frac{a_{Fe}^{fl}}{K_{Fe} x_{Fe}^{gt} \gamma_{Fe}^{gt}} = \frac{a_{Mn}^{fl}}{K_{Mn} x_{Mn}^{gt} \gamma_{Mn}^{gt}} = \frac{a_{Ca}^{fl} + a_{Fe}^{fl} + a_{Mn}^{fl}}{K_{Ca} x_{Ca}^{gt} \gamma_{Ca}^{gt} + K_{Fe} x_{Fe}^{gt} \gamma_{Fe}^{gt} + K_{Mn} x_{Mn}^{gt} \gamma_{Mn}^{gt}} \quad (1.30)$$

En utilisant les notations suivantes :

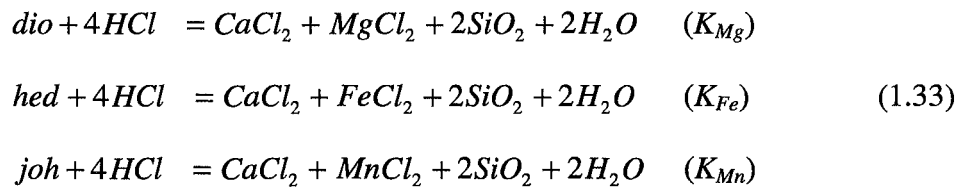
$$\begin{cases} 1 = Ca \\ 2 = Fe \\ 3 = Mn \end{cases} \text{ et } \begin{cases} K_1 = K_{Ca} \\ K_2 = K_{Fe} \\ K_3 = K_{Mn} \end{cases} \quad (1.31)$$

on obtient d'après (1.30):

$$\frac{a_i^{fl}}{\sum_i a_i^{fl}} = \frac{K_i x_i^{gt} \gamma_i^{gt}}{\sum_i K_i x_i^{gt} \gamma_i^{gt}} \quad i = Ca, Fe, Mn \quad (1.32)$$

b.- Étude de l'équilibre solution -pyroxène

On peut proposer l'équilibre de dissolution :



Avec les notations suivantes:

$$\begin{cases} 1 = Mg(\equiv dio) \\ 2 = Fe(\equiv hed) \\ 3 = Mn(\equiv joh) \end{cases} \text{ et } \begin{cases} K_1 = K_{Mg} \\ K_2 = K_{Fe} \\ K_3 = K_{Mn} \end{cases} \quad (1.34)$$

la fonction isotherme s'écrit comme dans le cas des grenats comme suit:

$$\left\{ \frac{a_i^{fl}}{\sum_{i=1,2,3} a_i^{fl}} = \frac{K_i x_i^{prx} \gamma_i^{prx}}{\sum_{i=1,2,3} K_i x_i^{prx} \gamma_i^{prx}} \quad i = Mg, Fe, Mn \right. \quad (1.35)$$

I.4.2- Modèle d'isothermes utilisant les potentiels chimiques

Cette méthode s'applique au cas où une espèce chimique est présente dans deux phases en équilibre chimique. Rappelons qu'il est plus commode d'exprimer le potentiel chimique d'une solution solide régulière en convention I et II et de l'exprimer en convention III pour une solution fluide infiniment diluée (cf. §I.1).

Quand l'équilibre chimique est atteint entre les deux phases, on a égalité des potentiels chimiques. Pour $i = 1, \dots, N$ on a :

$$\mu_i^{*(III)} + RT \log C_i^f = g_i^0 + RT \log(\gamma_i^{(I)} x_i) \quad (1.36)$$

L'égalité (1.36) se traduit par :

$$C_i^f = K_i(T) x_i \gamma_i^{(I)} \quad \text{pour } i = 1, \dots, N \quad (1.37)$$

où : $K_i(T) = e^{\frac{g_i^0 - \mu_i^{*(III)}}{RT}}$ et les γ_i sont donnés par (1.4).

Si on fixe P et T , C_i^f apparaît comme une fonction des fractions molaires $x_{j=1, \dots, N}$:

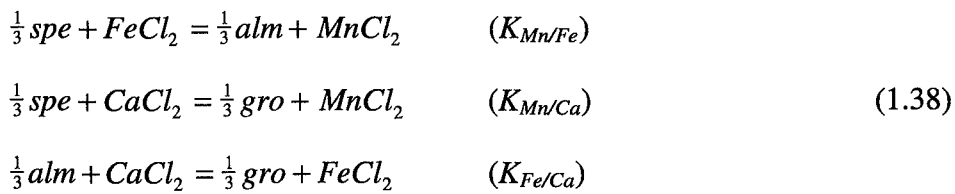
$$C_i^f = F_i(x_1, \dots, x_N)$$

La relation précédente est appelée isotherme.

I.4.3- Modèles d'isothermes utilisant les équilibres d'échange

a.- Echange fluide-grenat

On a l'équilibre d'échange ([51]) :



Ces réactions chimiques ont respectivement pour constantes d'équilibre :

$$K_{Mn/Fe} = \frac{a_{MnCl_2}^{fl} \cdot (a_{Fe}^{gt})^{\frac{1}{3}}}{a_{FeCl_2}^{fl} \cdot (a_{Mn}^{gt})^{\frac{1}{3}}} = \frac{a_{MnCl_2}^{fl} \cdot x_{Fe}^{gt} \gamma_{Fe}^{gt}}{a_{FeCl_2}^{fl} \cdot x_{Mn}^{gt} \gamma_{Mn}^{gt}} \quad (1.39)$$

$$K_{Mn/Ca} = \frac{a_{MnCl_2}^{fl} \cdot (a_{Ca}^{gt})^{\frac{1}{3}}}{a_{CaCl_2}^{fl} \cdot (a_{Mn}^{gt})^{\frac{1}{3}}} = \frac{a_{MnCl_2}^{fl} \cdot x_{Ca}^{gt} \gamma_{Ca}^{gt}}{a_{CaCl_2}^{fl} \cdot x_{Mn}^{gt} \gamma_{Mn}^{gt}} \quad (1.40)$$

$$K_{Fe/Ca} = \frac{a_{FeCl_2}^{fl} \cdot (a_{Ca}^{gt})^{\frac{1}{3}}}{a_{CaCl_2}^{fl} \cdot (a_{Fe}^{gt})^{\frac{1}{3}}} = \frac{a_{FeCl_2}^{fl} \cdot x_{Ca}^{gt} \gamma_{Ca}^{gt}}{a_{CaCl_2}^{fl} \cdot x_{Fe}^{gt} \gamma_{Fe}^{gt}} \quad (1.41)$$

Ces constantes d'équilibres ont été mesurées expérimentalement ; l'expression des valeurs mesurées 'effectives' fait intervenir des rapports de concentrations des chlorures en solution donnés par l'expérimentation ([51], [52], [54]). On peut écrire alors que:

$$K_{Mn/Fe}^* = \frac{C_{MnCl_2}^{fl} \cdot x_{Fe}^{gt} \gamma_{Fe}^{gt}}{C_{FeCl_2}^{fl} \cdot x_{Mn}^{gt} \gamma_{Mn}^{gt}} \quad (1.42)$$

$$K_{Mn/Ca}^* = \frac{C_{MnCl_2}^{fl} \cdot x_{Ca}^{gt} \gamma_{Ca}^{gt}}{C_{CaCl_2}^{fl} \cdot x_{Mn}^{gt} \gamma_{Mn}^{gt}} \quad (1.43)$$

$$K_{Fe/Ca}^* = \frac{C_{FeCl_2}^{fl} \cdot x_{Ca}^{gt} \gamma_{Ca}^{gt}}{C_{CaCl_2}^{fl} \cdot x_{Fe}^{gt} \gamma_{Fe}^{gt}} \quad (1.44)$$

Ces constantes d'équilibres sont liées par :

$$K_{Mn/Fe}^* K_{Fe/Ca}^* = K_{Mn/Ca}^* \quad (1.54)$$

La concentration totale en phase fluide d'une espèce chimique i est:

$$C_{Ca}^{fl} = C_{Ca^{2+}}^{fl} + C_{CaCl^+}^{fl} + C_{CaCl_2}^{fl} \equiv C_{CaCl_2}^{fl} \quad (1.45)$$

D'après (1.43) et (1.44), on a :

$$\frac{C_{Ca}^{fl}}{x_{Ca}^{gt} \gamma_{Ca}^{gt}} = \frac{C_{Fe}^{fl}}{K_{Fe/Ca}^* x_{Fe}^{gt} \gamma_{Fe}^{gt}} = \frac{C_{Mn}^{fl}}{K_{Mn/Ca}^* x_{Mn}^{gt} \gamma_{Mn}^{gt}} = \frac{C_{Ca}^{fl} + C_{Fe}^{fl} + C_{Mn}^{fl}}{x_{Ca}^{gt} \gamma_{Ca}^{gt} + K_{Fe/Ca}^* x_{Fe}^{gt} \gamma_{Fe}^{gt} + K_{Mn/Ca}^* x_{Mn}^{gt} \gamma_{Mn}^{gt}} \quad (1.46)$$

L'équation (1.46) est aussi égale à :

$$= \frac{V_{gro}^0 C_{Ca}^{fl} + V_{alm}^0 C_{Fe}^{fl} + V_{spe}^0 C_{Mn}^{fl}}{V_{gro}^0 x_{Ca}^{gt} \gamma_{Ca}^{gt} + V_{alm}^0 K_{Fe/Ca}^* x_{Fe}^{gt} \gamma_{Fe}^{gt} + V_{spe}^0 K_{Mn/Ca}^* x_{Mn}^{gt} \gamma_{Mn}^{gt}} \quad (1.47)$$

Pour simplifier l'écriture de l'isotherme, utilisons les notations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 = Ca(\equiv gro) \\ 2 = Fe(\equiv alm) \\ 3 = Mn(\equiv spe) \end{array} \right. , \left\{ \begin{array}{l} K_1 = K_{Ca/Ca}^* = 1 \\ K_2 = K_{Fe/Ca}^* \\ K_3 = K_{Mn/Ca}^* \end{array} \right. \quad \text{et} \quad \left\{ \begin{array}{l} V_1 = V_{gro}^0 \\ V_2 = V_{alm}^0 \\ V_3 = V_{spe}^0 \end{array} \right. \quad (1.48)$$

on obtient alors d'après (1.46) :

$$\left\{ \begin{array}{l} X_i^{fl} \equiv \frac{C_i^{fl}}{\sum_{i=1,2,3} C_i^{fl}} = \frac{K_i x_i^{gt} \gamma_i^{gt}}{\sum_{i=1,2,3} K_i x_i^{gt} \gamma_i^{gt}} \end{array} \right. \quad i = Ca, Fe, Mg \quad (1.49)$$

ou encore grâce à (1.47) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{C_i^{fl}}{\sum_{i=1,2,3} V_i^0 C_i^{fl}} = \frac{K_i x_i^{gt} \gamma_i^{gt}}{\sum_{i=1,2,3} V_i^0 K_i x_i^{gt} \gamma_i^{gt}} \end{array} \right. \quad i = Ca, Fe, Mg \quad (1.49b)$$

b.- Étude de l'équilibre solution -pyroxène

En suivant la même démarche que celle suivie pour les grenats, on peut écrire les équilibres d'échanges suivants:



et comme pour les grenats, on peut identifier ces rapports d'activités en phase fluide à des rapports de concentrations donnés par les expériences . A l'équilibre, on a les égalités suivantes :

$$K_{Fe/Mg}^* = \frac{C_{FeCl_2}^{fl} \cdot x_{Mg}^{prx} \gamma_{Mg}^{prx}}{C_{MgCl_2}^{fl} \cdot x_{Fe}^{prx} \gamma_{Fe}^{prx}} \quad (1.51)$$

$$K_{Mn/Mg}^* = \frac{C_{MnCl_2}^{fl} \cdot x_{Mg}^{prx} \gamma_{Mg}^{prx}}{C_{MgCl_2}^{fl} \cdot x_{Mn}^{prx} \gamma_{Mn}^{prx}} \quad (1.52)$$

$$K_{Fe/Mn}^* = \frac{C_{FeCl_2}^{fl} \cdot x_{Mn}^{prx} \gamma_{Mn}^{prx}}{C_{MnCl_2}^{fl} \cdot x_{Fe}^{prx} \gamma_{Fe}^{prx}} \quad (1.53)$$

Ces constantes d'équilibres sont liées par :

$$K_{Fe/Mn}^* K_{Mn/Mg}^* = K_{Fe/Mg}^* \quad (1.54)$$

En utilisant les notations suivantes :

$$\begin{cases} 1 = Mg(\equiv dio) \\ 2 = Fe(\equiv hed) \\ 3 = Mn(\equiv joh) \end{cases}, \begin{cases} K_1 = K_{Mg/Mg}^* := 1 \\ K_2 = K_{Fe/Mg}^* \\ K_3 = K_{Mn/Mg}^* \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} V_1 = V_{dio}^0 \\ V_2 = V_{hed}^0 \\ V_3 = V_{joh}^0 \end{cases} \quad (1.55)$$

on obtient :

$$\left\{ X_i^{fl} \equiv \frac{C_i^{fl}}{\sum_{i=1,2,3} C_i^{fl}} = \frac{K_i x_i^{prx} \gamma_i^{prx}}{\sum_{i=1,2,3} K_i x_i^{prx} \gamma_i^{prx}} \right. \quad i = Mg, Fe, Mn \quad (1.56)$$

ou bien

$$\left\{ \frac{C_i^{fl}}{\sum_{i=1,2,3} V_i^0 C_i^{fl}} = \frac{K_i x_i^{prx} \gamma_i^{prx}}{\sum_{i=1,2,3} V_i^0 K_i x_i^{prx} \gamma_i^{prx}} \right. \quad i = Mg, Fe, Mn \quad (1.56b)$$

Remarque

Quand l'équilibre est atteint entre ces deux phases, les isothermes obtenues sont fonction des activités ou des concentrations des espèces chimiques en phase fluide, des paramètres et des fractions molaires des constituants de la phase solide et des constantes d'équilibre de toutes les réactions chimiques. Elles permettent de réduire le nombre d'inconnues du système et font alors la synthèse de tout ce qui concerne l'équilibre chimique.

I.4.4- Constantes d'équilibres

A une échelle d'observation macroscopique, on a :

- le bilan final des réactions chimiques dans le cas des équilibres de dissociation s'écrit comme celui des équilibres d'échange. Pour les grenats par exemple, on peut affecter aux réactions chimiques (issue du bilan total) respectivement les constantes d'équilibre suivantes :

$$K_{Mn/Fe} = K_{Mn}/K_{Fe}, K_{Mn/Ca} = K_{Mn}/K_{Ca} \quad \text{et} \quad K_{Fe/Ca} = K_{Fe}/K_{Ca} \quad (1.63)$$

où les constantes K_{Mn} , K_{Fe} , et K_{Ca} ont été définies dans la section I.4.1.

- l'équilibre d'échange que nous étudions est similaire à celui de la chimisorption. Nous montrons aussi (cf. § I.4.5) que les isothermes obtenues dans cadre plus général peuvent se mettre sous la forme de l'isotherme d'adsorption de Langmuir ■

Rapport des constantes d'équilibre pour les grenats :

La constante d'équilibre d'échange entre la spessartine et l'almandin a pour valeur:

$$K_{Mn/Fe} \cong 0.61 \quad (\text{Ilton and Eugster, [22]}) \quad (1.57)$$

De même le rapport $K_{Ca/Mn} \approx 1.21$ (Gavrieli & al., [51]) (1.58)

Donc le troisième rapport qui nous intéresse est :

$$K_{Ca/Fe} = K_{Ca/Mn} \cdot K_{Mn/Fe} \cong 1.21 \times 0.61 \cong 0.74 \quad (1.59)$$

$$K_{Mn} < K_{Ca} < K_{Fe}$$

Rapport des constantes d'équilibre pour les pyroxènes :

On procède de la même façon que pour les grenats. On obtient :

$$K_{Mn/Fe} = 2.4-5.5 \quad (\text{Ilton & Eugster, [22]}) \quad (1.60)$$

$$K_{Fe/Mg} = 300 \quad (\text{Pascal, [55]}) \quad (1.61)$$

Donc : $K_{Mn/Mg} = K_{Mn/Fe} K_{Fe/Mg} = 700-1500$ (1.62)

$$K_{Mg} < K_{Fe} < K_{Mn}$$

Remarque

- Pour les grenats et les pyroxènes, ces rapports peuvent dépendre de la composition des solutions aqueuses en particulier des teneurs en fer et de la salinité ([55]) et donc les ordres de grandeur présentés peuvent varier suivant les conditions de température et de pression et ont au moins une valeur d'exemple ■

I.4.5- Généralisation de I.4.3

Considérons un système de volume V , constitué d'une phase solide de volume V^s et d'une phase fluide de volume V^f et ϕ la porosité du milieu. Soient M le nombre de constituants de la phase solide et n le nombre de sites par formule structurale où l'échange s'effectue (par exemple $n = 1$ pour le pyroxène et $n = 3$ pour les grenats). Dans ce qui suit, désignons par 'espèce chimique' une espèce chimique susceptible de se substituer. Si chaque constituant contient une seule espèce chimique, alors le nombre total de ces derniers est M .

On s'intéresse à l'équilibre de dissociation d'un constituant de la solution solide contenant une seule espèce chimique et produisant (en partie) cette même espèce en phase aqueuse. Pour faciliter la notation, désignons par i ($= 1, 2, \dots, M$) l'indice commun à un constituant de la phase solide ainsi qu'à l'espèce chimique (susceptible de se substituer) qu'il contient et à cette même espèce en phase fluide. Pour pouvoir distinguer un constituant de l'espèce chimique qu'il contient (ils ont le même indice), on ajoutera, si c'est nécessaire, l'indice 'c' au premier.

Notations

Dans ce qui suit, désignons par :

- n_i^s et x_i^s le nombre de moles et la fraction molaire en phase solide du $i^{\text{ème}}$ espèce chimique par rapport aux autres espèces chimiques susceptibles de se substituer;
- n_i^{cs} et x_i^{cs} le nombre de moles et la fraction molaire du $i^{\text{ème}}$ constituant de la phase solide;
- γ_i l'activité du $i^{\text{ème}}$ constituant de la phase solide (contenant la $i^{\text{ème}}$ espèce chimique);
- C_i^s concentration en phase solide du $i^{\text{ème}}$ espèce chimique;
- C_i^f concentration de la $i^{\text{ème}}$ espèce en phase aqueuse;
- \bar{K}_{i/i_0} constante d'équilibre d'échange entre les constituants i (réactif) et i_0 (produit) de la phase solide. La réaction d'échange est écrite de telle sorte que les coefficients stoechiométriques des deux constituants i et i_0 est $1/n$. On pose : $\bar{K}_{i_0/i_0} = 1$;
- V_i^0 le volume molaire du constituant contenant l'espèce chimique i ;
- \bar{V}_0 le volume molaire moyen de la solution solide;

Le volume de la phase fluide et solide sont donnés par :

$$V^f = \phi V \text{ et } V^s = \sum_i V_i^0 n_i^{cs} = (1 - \phi)V \quad (1.64)$$

$$\text{Or } n_i^{cs} = \frac{n_i^s}{n} \text{ et par suite } \sum_i V_i^0 \frac{C_i^s}{n} = \frac{V^s}{(1 - \phi)V} = 1 \quad (1.65)$$

a.- Expression de C_i^s en fonction des x_i^s

Avec les notations précédentes, on obtient :

$$x_i^s = x_i^{cs} \quad \text{pour } i = 1, 2, \dots, M \quad (1.66)$$

La concentration du $i^{\text{ème}}$ espèce chimique s'exprime en fonction des fractions molaires par :

$$C_i^s = \frac{n \cdot x_i^s}{\sum_{i=1, \dots, M} x_i^s \bar{V}_i^0} \equiv C_i^s(x_1^s, \dots, x_M^s) \quad (1.67)$$

Si le volume d'excès est très faible et les volumes molaires des constituants de la solution solide sont proches alors :

$$\sum_{i=1, \dots, M} C_i^s = \frac{n \cdot}{\sum_{i=1, \dots, M} x_i^s \bar{V}_i^0} \equiv \frac{n}{V_0} \equiv \frac{1}{B} \quad (1.68)$$

et par suite la fraction molaire du $i^{\text{ème}}$ espèce chimique est approchée par :

$$x_i^s \equiv B \cdot C_i^s \quad \text{pour } i = 1, 2, \dots, M \quad (1.69)$$

Remarque

Les égalités (1.59), (1.60) et (1.62) ainsi que les isothermes exprimées ci-après nous permettent de diminuer le nombre d'inconnues du système et d'exprimer (au chapitre II) les équations de conservation de matière en fonction des x_i^s ($\equiv x_i$)

b.- Expression complète de l'isotherme

$$\text{On pose : } f_i(x_1, \dots, x_M) = \bar{K}_{i/i_0} x_i \gamma_i. \quad (1.70)$$

La fonction isotherme peut s'exprimer sous deux formes différentes. La première forme est :

$$\frac{C_i^f}{\sum_{i=1, \dots, M} C_i^f} = \frac{\bar{K}_{i/i_0} x_i \gamma_i}{\sum_{i=1, \dots, M} \bar{K}_{i/i_0} x_i \gamma_i} \equiv F_i(x_1, \dots, x_M) \quad i = 1, 2, \dots, M$$

ou encore :

$$C_i^f = \sum_{i=1..M} C_i^f \cdot F_i(x_1, \dots, x_M) = \sum_{i=1..M} C_i^f \frac{f_i(x_1, \dots, x_M)}{\sum_{i=1..M} f_i(x_1, \dots, x_M)} \quad (1.71)$$

- La deuxième forme utilise les volumes molaires de la solution solide. Elle s'écrit :

$$\frac{C_i^f}{\sum_{i=1..M} V_i^0 C_i^f} = \frac{\bar{K}_{i/i_0} x_i \gamma_i}{\sum_{i=1..M} V_i^0 \bar{K}_{i/i_0} x_i \gamma_i} \equiv F_i^V(x_1, \dots, x_M) \quad i = 1, 2, \dots, M$$

ou encore :

$$C_i^f = \sum_{i=1..M} V_i^0 C_i^f \cdot F_i^V(x_1, \dots, x_M) = \sum_{i=1..M} V_i^0 C_i^f \frac{f_i(x_1, \dots, x_M)}{\sum_{i=1..M} V_i^0 f_i(x_1, \dots, x_M)} \quad (1.72)$$

Remarque

- On a $C_i^f = 0 \Leftrightarrow X_i^f = 0 \Leftrightarrow x_i = 0$.

Cela veut dire que si une espèce chimique est présente dans une phase alors elle l'est dans l'autre phase puisque l'équilibre local est instantané et atteint en chaque point du domaine ■

i) Isotherme calculée à partir de l'énergie d'excès pour un solution binaire

On a $M = 2$. D'après (1.7), l'expression du coefficient d'activité du constituant i pour une solution solide binaire s'écrit :

$$\gamma_i = e^{\frac{w_{ij}}{nRT}(1-x_i)^2}$$

Dans ce cas, la fonction isotherme a pour expression ($i = 1, 2$ et $i \neq j$):

$$C_i^f = \sum_{i=1,2} C_i^f \frac{\bar{K}_{i/i_0} x_i e^{a_{ij}(1-x_i)}}{\sum_{i=1,2} \bar{K}_{i/i_0} x_i e^{a_{ij}(1-x_i)}} = \sum_{i=1,2} \bar{V}_i^0 C_i^f \frac{\bar{K}_{i/i_0} x_i e^{a_{ij}(1-x_i)}}{\sum_{i=1,2} \bar{V}_i^0 \bar{K}_{i/i_0} x_i e^{a_{ij}(1-x_i)}} \quad (1.73)$$

où : $a_{ij} = \frac{w_{ij}}{nRT}$

ii) Isotherme calculée à partir de l'énergie d'excès exprimée dans le cas général pour un modèle d'interaction par paire

D'après (1.12) on a :

$$\gamma_i = e^{\frac{1}{nRT}(-G_{ex} + \sum_{j \neq i} w_{ij} x_j)} \quad i = 1, 2, \dots, M$$

Donc la fonction isotherme s'écrit ($i = 1, 2, \dots, M$) :

$$C_i^f = \sum_{i=1..M} C_i^f \frac{\bar{K}_{i/i_0} x_i e^{\sum_{j \neq i} a_{ij} x_j}}{\sum_{i=1..M} \bar{K}_{i/i_0} x_i e^{\sum_{j \neq i} a_{ij} x_j}} = \sum_{i=1..M} \bar{V}_i^0 C_i^f \frac{\bar{K}_{i/i_0} x_i e^{\sum_{j \neq i} a_{ij} x_j}}{\sum_{i=1..M} \bar{V}_i^0 \bar{K}_{i/i_0} x_i e^{\sum_{j \neq i} a_{ij} x_j}} \quad (1.74)$$

où : $a_{ij} = \frac{w_{ij}}{nRT}$

Pour une solution binaire ($M = 2$), on retrouve la fonction isotherme (1.73)

iii) Isotherme calculée à partir de l'énergie d'excès d'une solution solide ternaire donnée par Grover

Pour une mole totale de solution, les coefficients d'activité, déduits de l'énergie libre d'excès donnée par Grover, s'écrivent :

$$\gamma_i = e^{\frac{1}{nRT}(-2G_{ex} + w_{123} \prod_{j \neq i} x_j)} \quad i = 1, 2, 3$$

La fonction isotherme s'écrit alors ($i = 1, 2, 3$) :

$$C_i^f = \sum_{i=1..3} C_i^f \frac{\bar{K}_{i/i_0} x_i e^{a \prod_{j \neq i} x_j}}{\sum_{i=1..3} \bar{K}_{i/i_0} x_i e^{a \prod_{j \neq i} x_j}} = \sum_{i=1..3} \bar{V}_i^0 C_i^f \frac{\bar{K}_{i/i_0} x_i e^{a \prod_{j \neq i} x_j}}{\sum_{i=1..3} \bar{V}_i^0 \bar{K}_{i/i_0} x_i e^{a \prod_{j \neq i} x_j}} \quad (1.75)$$

où : $a = a_{123} = \frac{w_{123}}{nRT}$

Remarque

Puisque toutes les fonctions isothermes s'écrivent sous forme d'un rapport, les termes de degré l dans l'expression des coefficients d'activité se simplifient pour un modèle d'interaction par l -uplets ($l > 1$). Par exemple, pour un modèle d'interaction par paire, les termes de degré 2 se simplifient (voir (1.73) et (1.74)).

c.- Mise sous la forme d'une isotherme de Langmuir

Ce type d'isothermes peut s'écrire sous une forme 'généralisée' de l'isotherme de Langmuir. En effet, si on ordonne les K_{i/i_0} dans le sens croissant suivant l'indice i alors la fonction isotherme a pour expression :

$$X_i^f = N_i \frac{\alpha_i x_i}{1 - \sum_{i=M-1} \alpha_i x_i} \quad i = 1, \dots, M-1 \quad (1.76)$$

$$\text{où : } \alpha_i = 1 - \frac{K_{i/i_0} \gamma_i}{K_{M/i_0} \gamma_M} \text{ et } N_i = \frac{1 - \alpha_i}{\alpha_i} = \frac{K_{i/i_0} \gamma_i}{K_{M/i_0} \gamma_M - K_{i/i_0} \gamma_i} \quad (1.77)$$

Quand la température T devient assez grande, le paramètre α_{ijk} devient négligeable et par suite dans les isothermes précédentes, tous les termes en exponentielle (qui sont les coefficients d'activité des constituants de la phase solide) tendent vers 1. C'est donc comme si on avait assimilé la phase solide à une solution idéale ($G_{ex} = 0$). L'étude du problème associé à cette isotherme va nous permettre de comparer les deux modèles de solution solide : idéale et strictement régulière. A hautes températures, l'isotherme limite exprimée sous la forme d'un isotherme de Langmuir s'écrit alors :

$$X_i^f = N_i \frac{\alpha_i x_i}{1 - \sum_{i=M-1} \alpha_i x_i} \quad i = 1, 2, \dots, M-1 \quad (1.78)$$

$$\text{où : } \alpha_i = 1 - \frac{K_{i/i_0}}{K_{M/i_0}} \text{ et } N_i = \frac{1 - \alpha_i}{\alpha_i} = \frac{K_{i/i_0}}{K_{M/i_0} - K_{i/i_0}} \quad (1.79)$$

Le problème associé à cette isotherme limite sera étudié au chapitre V et dans un cas particulier au chapitre IV.

A haute température, l'expression de l'isotherme est identique à celle de Langmuir. On peut alors faire une analogie au moins mathématique entre le phénomène d'échange simulé par la loi d'action de masse et celui de la Chimisorption : les vitesses d'échanges (par réaction chimique) entre la phase fluide et la phase solide sont très rapides à haute températures. A une échelle d'observation macroscopique, on peut donc dire qu'une espèce chimique occupant un site de la solution solide a été substituée par une autre ■

CHAPITRE II

MODELISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU PHENOMENE D'INTERACTION FLUIDE-MINERAL

II.1- Représentation du milieu et hypothèses générales

II.2- Équations de conservation de la matière : modèle général

II.2.1- Bilan total

II.2.2- Bilan sur la concentration en phase fluide

II.2.3- Application au transport d'une solution aqueuse dans une roche constituée de grenat

II.2.4- Conditions initiales

II.3- Équations du modèle à l'équilibre

II.3.1- Expression en fonction des fractions molaires

II.3.2- Modèle simplifié

a) *Influence de C_{Σ}^f*

b) *Changement d'échelle*

c) *Modèle final*

Introduction

Le *transport* de matière est, en général, dû à la circulation d'un fluide dans un milieu poreux induit par un gradient de pression ou par la gravité ou à la diffusion des espèces aqueuses dans un fluide immobile du fait des gradients des concentrations. La diffusion a tendance à régulariser et à faire décroître les variations totales des concentrations : les zones à concentration plus élevée en une espèce aqueuse envoient plus de particules dans toutes les directions que les zones à concentration plus faible ([28]). Donc la solution du problème devient plus régulière si le phénomène de diffusion est le plus important.

Pour le problème que nous traitons, le transport des constituants est dû essentiellement au mouvement du fluide (convection). Ce choix correspond à un choix d'échelle d'observation macroscopique. En réalité le coefficient de diffusion D est très petit (mais non nul). Et pour avoir un problème ayant un sens physique, on pourra perturber le modèle avec le terme de diffusion (le paramètre D est destiné à tendre vers zéro).

Dans ce chapitre, on se propose de modéliser quantitativement le transport de matière et d'exprimer ensuite les équations du système à l'équilibre. Ceci va nous permettre d'obtenir certaines informations sur le processus de transformation de la roche. Notons que, dans le cas général, le transport de matière et l'échange chimique entre phase s'influencent mutuellement. Ceci est dû essentiellement aux variations de la porosité du milieu et de la densité du fluide.

Pour mieux approcher le phénomène d'interaction fluide-roche, on a besoin de quelques simplifications décrites ci-après dont on va tenir compte au § II.3, après avoir exprimé les équations du modèle dans un cas général (§ II.2). Ces simplifications concernent la structure de la roche, les paramètres hydrogéologiques et les paramètres thermodynamiques.

II.1 Représentation du milieu et hypothèses générales

Vitesse du fluide

Le mouvement d'un fluide incompressible dans un milieu poreux suit la loi de Navier-Stokes. Puisque le milieu n'est pas homogène, les vitesses du fluide ne se distribuent pas uniformément dans les zones de circulation (les pores). Vu la lenteur du mouvement (il n'y

aura pas d'effet d'inertie) et le caractère incompressible du fluide, la vitesse moyenne ou homogénéisée suit la loi de Darcy suivante ([5]):

$$\bar{v} = -\frac{\pi}{\eta} (\rho \bar{g} + \bar{\nabla} P) \quad (2.1)$$

Où : ρ et η désignent respectivement la densité et la viscosité de l'eau,
 π est la perméabilité intrinsèque du milieu,
 P est la pression,
 \bar{g} est l'accélération de la pesanteur.

Si on travaille dans une zone où le gradient de pression est constant alors la vitesse v est constante. Dans les problèmes qui nous intéressent la valeur de la vitesse v de Darcy est de l'ordre de 1 à 100 cm par an ([16b]).

Température du système et équilibre chimique local

Le système que nous étudions est constitué de deux phases : une phase fluide et une phase solide. Entre ces deux phases il y a à priori un déséquilibre chimique entraînant le transfert de constituants chimiques entre le solide et le fluide. En isolant un petit volume de la roche pendant un certains temps, on observe que chacun des échanges locaux diminue jusqu'à s'annuler pour atteindre un état dit d'équilibre local. On peut supposer que cet équilibre local est instantané à cause des hautes températures du milieu et des vitesses de percolation lentes et par suite on considérera qu'il n'y a pas de termes de cinétique chimique dans la loi dite alors d'équilibre local régissant ces états d'équilibre ([46],[47]).

On suppose que :

- la réaction d'échange des constituants entre la phase fluide et la phase solide se fait de façon athermique. Il n'y aura pas d'échange de chaleur et la température sera considérée constante ($T > 450$ °C).

- L'équilibre chimique local est atteint en chaque point du domaine entre la phase fluide et la phase solide. Nous nous limiterons au cas où la phase solide est monophasée.

Sous ces hypothèses, l'évolution globale du système est alors contrôlée par le processus de transport du fluide. Ce dernier devient alors le processus limitant.

Structure de la roche et porosité du milieu

Si le volume du vide est nul et si la porosité ϕ est constante alors un volume V peut être exprimé en fonction du volume de la phase fluide et celui de la phase solide contenus dans V comme suit :

$$V = \phi V + (1 - \phi)V \equiv V^f + V^s \quad (2.2)$$

Autrement dit l'expression de la porosité est :

$$\phi = \frac{V^f}{V^f + V^s} \quad (2.3)$$

En général, la porosité ϕ dépend des variables x et t et vérifie l'équation :

$$\phi(x, t) + \sum_i \phi_i(x, t) = 1 - \phi_R \quad (2.4)$$

où ϕ_i est la fraction volumique du constituant i .

ϕ_R est la fraction du vide.

Si les deux phases fluide et solide sont homogènes et le volume du vide est nul ($\phi_R = 0$) alors l'équation (2.4) devient :

$$\sum_i \phi_i(x, t) = 1 - \phi(x, t) \quad (2.5)$$

Donc la porosité paraît comme fonction des concentrations en phase solide : $\phi = \phi(C_i^s)$

Pour le problème que nous étudions, la porosité moyenne est constante. Ceci est conséquence des points suivants :

- D'après la définition d'une solution solide ([45]) (cf. annexe) on a :

Pour que deux constituants entrent en solution solide en toutes proportions, il est nécessaire qu'ils aient la même structure cristalline et que les tailles des ions qui sont susceptibles d'occuper les mêmes sites cristallins soient voisines. Et par conséquent les volumes molaires des constituants formant la roche sont proches;

- La porosité diminue avec la profondeur du fait de la compaction. Cette dernière a tendance à égaliser et à homogénéiser ce paramètre dans tout le domaine.

Ce paramètre ϕ est relativement faible. Elle est de l'ordre de 0.01 ([16b]).

Remarque

Sous des températures assez élevées, l'échange chimique entre phase est instantané et la vitesse de percolation du fluide est négligeable devant celle des réactions chimiques (qui est supposée 'infinie'). Et si en plus les variations de la porosité et de la densité du fluide vecteur sont faibles, on peut alors découpler le phénomène de transport de matière et celui de l'échange chimique.

II.2 Équations de conservation de la matière : modèle général

Après homogénéisation, supposons que le fluide circule dans le domaine parallèlement à une direction x et considérons un volume dV de ce domaine formé par un cylindre de base ds et d'épaisseur Δx limitée par les abscisses x_1 et x_2 (fig. 2.1).

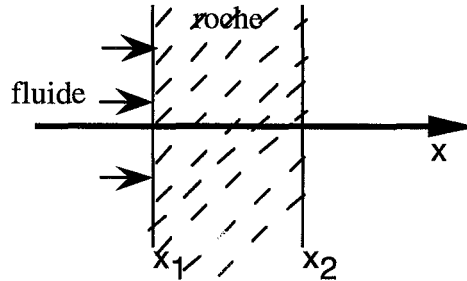


Figure 2.1

II.2.1- Bilan total

La quantité totale de matière de la $i^{\text{ème}}$ espèce chimique à l'instant t est donnée par :

$$Q_i(t) = \int_{x_1}^{x_2} [\phi C_i^f(x,t) + (1-\phi)C_i^s(x,t)] dx ds \quad (2.6)$$

Le flux de la matière J^i est la somme de deux flux :

Flux de convection dû au mouvement du fluide J_c^i

Flux de diffusion J_{Diff}^i

On a donc:

$$J^i = J_c^i + J_{Diff}^i \quad \text{où } J_c^i = \phi v C_i^f \text{ et } J_{Diff}^i = -\phi D \frac{\partial C_i^f}{\partial x}$$

et le bilan matière s'écrit alors (équation de continuité) :

$$Q_i(t + \Delta t) - Q_i(t) = -ds \cdot dt \left[J^i \right]_{x_1}^{x_2}$$

En divisant le premier membre par Δt et en faisant tendre Δt vers 0, on obtient :

$$\frac{d}{dt} \int_{x_1}^{x_2} [\phi C_i^f(x,t) + (1-\phi)C_i^s(x,t)] dx ds = -ds \left[J^i \right]_{x_1}^{x_2} \quad (2.7)$$

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial}{\partial t} [\phi C_i^f(x,t) + (1-\phi)C_i^s(x,t)] dx ds = -ds [J^i]_{x_1}^{x_2} \quad (2.8)$$

En faisant tendre x_1 vers x_2 dans l'équation précédente, on obtient pour $i = 1, 2, \dots, M$:

$$\partial_t [(1-\phi)C_i^s + \phi C_i^f] + \partial_x J^i = 0 \quad (2.9)$$

Le flux par unité de surface est donné par :

$$J_i = \phi v C_i^f - \phi D \frac{\partial C_i^f}{\partial x} \quad (2.10)$$

En portant (2.8) dans (2.7), on obtient :

$$\partial_t [(1-\phi)C_i^s + \phi C_i^f] + \partial_x (\phi v C_i^f) - \partial_x (\phi D \partial_x C_i^f) = 0 \quad (2.11)$$

On considérera dans la suite que le flux se résume au premier facteur ($D = 0$) et qui est justifié par des considérations d'échelle (voir aussi Guy, [18]). Le système d'équations finales obtenu est donc :

$$\partial_t [(1-\phi)C_i^s + \phi C_i^f] + \partial_x (\phi v C_i^f) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, M \quad (2.12)$$

II.2.2- Bilan matière sur la concentration en phase fluide

Le volume dV est siège de réactions chimiques produisant ou consommant l'espèce chimique et du transport du même espèce. On peut représenter ces réactions chimiques dans le système sous la forme suivante (m désigne à la fois le $m^{\text{ème}}$ minéral de formule A_m et la $m^{\text{ème}}$ réaction) :

$$A_m = \sum_{i=1}^{N_m} v_{mi} A_i \quad m = 1, \dots, M \quad (2.13)$$

Où v_{mi} est le coefficient stœchiométrique du soluté A_i dans l'équation de dissolution ou de précipitation du minéral A_m ($m^{\text{ème}}$ réaction).

La vitesse absolue \mathfrak{R}_m pour la $m^{\text{ème}}$ réaction est :

$$\mathfrak{R}_m = \frac{d\xi_m}{dt} \quad (2.14)$$

où ξ_m est l'avancement de la $m^{\text{ème}}$ réaction. ξ_m est donnée par :

$$\frac{dn_m}{-1} = \frac{dn_1^m}{v_{m1}} = \frac{dn_2^m}{v_{m2}} = \dots = \frac{dn_N^m}{v_{mN}} = d\xi_m \quad (2.15)$$

Le bilan matière s'écrit :

$$\partial_t (\delta n_i^f) = - \sum_m v_{mi} (v_m)_x \delta V + (J(x_1) - J(x_2)) \cdot \delta S_x \quad (2.16)$$

Le premier terme du second membre de (2.16) est le terme source. Il est dû aux réactions chimiques de dissolution ou de précipitation du minéral A_m contenant l'espèce chimique A_i de vitesse spécifique v_m . Tandis que le deuxième terme est dû au transport de la matière à travers les surfaces limitant l'élément de volume dV .

La concentration en phase fluide du constituant i s'écrit:

$$C_i^f = \frac{\delta n_i^f}{\phi \delta V} \quad (2.17)$$

En dérivant par rapport à t l'expression précédente, on obtient :

$$\partial_t (\phi C_i^f) = \frac{1}{\delta V} \partial_t (\delta n_i^f) + \frac{\phi C_i^f}{\delta V} \frac{d(\delta V)}{dt} \quad (2.18)$$

Le dernier terme du second membre de (2.18) désigne la variation temporelle de la concentration en phase fluide due à la variation du volume avec le temps. (Ceci traduit en fait la variation de la zone réactionnelle avec le temps ([42])) et on a :

$$\frac{\phi C_i^f}{\delta V} \frac{d(\delta V)}{dt} = \frac{\phi C_i^f}{V} \frac{dV}{dt} \quad (2.19)$$

Le bilan matière s'écrit :

$$\partial_t (\phi C_i^f) = \sum_m v_{mi} (v_m)_x + (J(x_1) - J(x_2)) \frac{\delta S_x}{\delta V} - \frac{\phi C_i^f}{V} \frac{dV}{dt} \quad (2.20)$$

et puisque $\frac{\delta S_x}{\delta V} = \frac{1}{\delta x}$, en faisant tendre δx vers 0, (2.20) devient :

$$\partial_t (\phi C_i^f) = \sum_{m=1}^{m=M} v_{mi} (v_m)_x - \partial_x J - \frac{\phi C_i^f}{V} \frac{dV}{dt} \quad (2.21)$$

Pour un écoulement tridimensionnel et sans variation de volume avec le temps, l'équation précédente s'écrit :

$$\partial_t(\phi C_i^f) + \text{div}(\phi v C_i^f) = \sum_{m=1}^{m=M} v_{mi} (v_m)_x \quad (2.22)$$

Ce qui est cohérent avec le modèle de Ortoleva et al. ([31]) sans terme de diffusion :

$$\partial_t(\phi C_i^f) + \text{div}(\phi v C_i^f) = - \sum_{m=1}^{m=M} v_{mi} \rho_m \partial_t \phi_m \quad (2.23)$$

ϕ_m désigne la fraction volumique dans la phase solide du minéral m .

ρ_m désigne la densité molaire du minéral m (l'inverse du volume molaire).

En faisant l'analogie entre les équations (2.12), (2.22) et (2.23), on doit avoir :

$$-\partial_t[(1-\phi)C_i^s] = - \sum_{m=1}^{m=M} v_{mi} \rho_m \partial_t \phi_m = \sum_{m=1}^{m=M} v_{mi} (v_m)_x \quad (2.24)$$

En effet :

La vitesse spécifique de la $m^{\text{ème}}$ réaction chimique au point de coordonnées x est exprimée en fonction de sa vitesse absolue par :

$$(v_m)_x = \frac{\mathfrak{R}_m}{\delta V} \quad (2.25)$$

et on a donc :

$$\sum_m v_{im} (v_m)_x = \frac{1}{\delta V} \sum_m v_{im} \mathfrak{R}_m = - \frac{1}{\delta V} \sum_m v_{im} \frac{\partial(\delta n_m)}{\partial t} \quad (2.26)$$

En explicitant le dernier terme de (2.26) de deux façons différentes, on obtient :

$$-\frac{1}{\delta V} \sum_m v_{im} \frac{\partial(\delta n_m)}{\partial t} = - \sum_m v_{im} \rho_m \partial_t \phi_m \quad (2.27)$$

et
$$-\frac{1}{\delta V} \sum_m v_{im} \frac{\partial(\delta n_m)}{\partial t} = - \frac{1}{\delta V} \frac{\partial(\delta n_i^s)}{\partial t} = - \partial_t[(1-\phi)C_i^s] \quad (2.28)$$

Donc le système d'équations finales est :

$$\partial_t[(1-\phi)C_i^s + \phi C_i^f] + \text{div}(\phi v C_i^f) = 0 \quad (2.29)$$

On retrouve ainsi, le système (2.12) (bilan total) ■

Remarques

- Le second terme des équations (2.22) et (2.23) est appelé terme source. Il mesure le nombre de moles produites ou consommées par toutes les réactions chimiques par unité de temps et par unité de volume.

- Dans l'équation (2.12), on n'a pas de terme source puisque le bilan est total. Donc tout se passe comme si le terme en $\partial_t C_i^s$, dans la formulation à l'équilibre, était équivalent au terme source dans la formulation avec cinétique. Avec la différence que dans une formulation chromatographique, on fait le bilan total et dans l'autre formulation on fait le bilan sur la concentration en phase fluide seulement ■

Ce modèle se généralise dans le cas d'un écoulement tridimensionnel au suivant (cf. [1]):

$$\partial_t [(1 - \phi) \rho_s C_i^s + \phi \rho_f C_i^f] + \text{div}(\phi \rho_f v C_i^f) = 0 \quad (2.30)$$

où ρ_s et ρ_f désignent respectivement la densité du solide et du fluide.

A ces équations s'ajoute l'équation de conservation de masse :

$$\partial_t [\phi \rho_f + (1 - \phi) \rho_s] + \text{div}(\phi \rho_f v) = 0 \quad (2.31)$$

La relation précédente permet de tenir compte des variations de la porosité ainsi que la vitesse de Darcy à cause des échanges entre le fluide et la roche. Le système (2.30)-(2.31) ainsi obtenu est totalement couplé.

Si ρ_s et ρ_f sont constantes alors la porosité et la vitesse de Darcy sont liées par :

$$(\rho_f - \rho_s) \cdot \partial_t \phi + \rho_f \text{div}(\phi v) = 0 \quad (2.32)$$

Et si en plus la porosité du milieu est constante partout, on retrouve la condition d'incompressibilité du fluide :

$$\text{div} v = 0 \quad (2.33)$$

II.2.3- Conditions initiales

Pour reconstituer ce scénario, il faut avoir des conditions initiales plus réalistes et tenir compte de la composition des solutions hydrothermales. Les variations de cette dernière

influencent le processus de la transformation ainsi que sa durée. Dans certains cas, cette durée est longue et peut être due à la lenteur du mouvement du fluide (faible vitesse de percolation) ou à la faible concentration des espèces en solution.

II.3- Équations du modèle à l'équilibre

Reprenons les notations adoptées au § I.4.3.

$$\text{On pose : } C_{\Sigma}^f = \sum_{i=1..M} C_i^f \text{ et } C_{\Sigma}^s = \sum_{i=1..M} C_i^s \quad (2.34)$$

A l'équilibre, nous avons exprimé la fonction isotherme donnant les concentrations en phase fluide C_i^f en fonction de la somme totale des concentrations en phase fluide des espèces chimiques susceptibles de se substituer et des fractions molaires en phase solide $x_{j=1,..,M}$ (cf. (1.71) et (1.72)):

$$C_i^f = C_{\Sigma}^f \cdot F_i(x_1, \dots, x_M) = C_i^f(C_{\Sigma}^f; x_1, \dots, x_M) \quad (2.35)$$

Puisque C_i^f est fonction de C_{Σ}^f , on doit rajouter au système l'équation que doit vérifier C_{Σ}^f et qui est obtenue en sommant toutes les équations du système (2.12). On obtient donc :

$$\partial_t [(1 - \phi)C_{\Sigma}^s + \phi C_{\Sigma}^f] + \partial_x (\phi v C_{\Sigma}^f) = 0 \quad (2.36)$$

De même, d'après l'équation (1.67), on a exprimé les concentrations en phase solide C_i^s en fonction des fractions molaires x_i , par :

$$C_i^s = C_i^s(x_1, \dots, x_M) \quad (2.37)$$

La fonction isotherme (2.35) (cf. (1.71), (1.72)), liant la concentration en phase fluide aux fractions molaires en phase solide et l'expression de C_i^s en fonction des x_i donnée par (1.67) nous seront utiles, dans la section suivante, pour l'écriture du système de lois de conservation en fonction des fractions molaires. Si la fonction isotherme est facilement inversible, on peut aussi exprimer les équations du modèle en fonction des concentrations en phase fluide (c'est le cas où les paramètres d'excès de la solution solide sont identiquement nuls (cf. §V.4.2).

II.3.1- Expression en fonction des fractions molaires

$$\text{On pose : } x^s = (x_1^s, \dots, x_M^s)$$

$$F(x^s) = (F_1(x^s), \dots, F_M(x^s))$$

$$C^s(x^s) = (C_1^s(x^s), \dots, C_M^s(x^s))$$

$$C^f(c_\Sigma^f, x^s) = (C_1^f(c_\Sigma^f, x^s), \dots, C_M^f(c_\Sigma^f, x^s))$$

Reportons (2.35) dans (2.12). On obtient alors:

$$\partial_t [(1-\phi)C_i^s(x^s) + \phi C_i^f(c_\Sigma^f, x^s)] + \partial_x (\phi v C_i^f(c_\Sigma^f, x^s)) = 0$$

ou sous forme matricielle :

$$\begin{cases} \partial_t [(1-\phi)C^s(x^s) + \phi C^f(c_\Sigma^f, x^s)] + \partial_x [\phi v C^f(c_\Sigma^f, x^s)] = 0 \\ \partial_t [(1-\phi)C_\Sigma^s + \phi C_\Sigma^f] + \partial_x (\phi v C_\Sigma^f) = 0 \end{cases} \quad (2.38)$$

II.3.2- Modèle simplifié

Sous les hypothèses simplificatrices énoncées au §II.1, le système (2.38) modélisant le phénomène d'interaction fluide-minéral, dans un processus qui associe transport et réactions chimiques, peut être approché par :

$$(S) \quad \begin{cases} \partial_t x^s + \phi v B \partial_x C^f(c_\Sigma^f, x^s) = 0 \\ \partial_t (C_\Sigma^f) + v \cdot \partial_x (C_\Sigma^f) = 0 \end{cases} \quad (2.39)$$

B est une constante donnée par $B = \frac{\bar{V}_0}{n}$ où n est le nombre de site où l'échange s'effectue et \bar{V}_0 désigne le volume molaire moyen de la solution solide.

En effet :

Pour le problème que nous étudions, nous adoptons deux types de simplifications :

i) puisque la porosité ϕ est très faible, la première simplification consiste (en plus des hypothèses énoncées au § II.1) à négliger dans les équations de conservation de la matière (équation (2.6)) $\int_{x_1}^{x_2} \phi C_i^f(x, t) dx ds$ devant $\int_{x_1}^{x_2} (1-\phi) C_i^s(x, t) dx ds$. L'équation (2.6) peut s'écrire comme suit :

$$Q_i(t) = \int_{x_1}^{x_2} [\phi C_i^f(x, t) + (1-\phi) C_i^s(x, t)] dx ds \cong \int_{x_1}^{x_2} C_i^s(x, t) dx ds \quad (2.40)$$

ii) La deuxième est de type structurale :

- la porosité moyenne du milieu est constante et est très faible;
- l'effet de variations de volume est négligeable. Ceci vient du fait que les volumes molaires des constituants de la phase solide sont proches. D'après l'équation (1.69), la fraction molaire x_i est approchée en fonction de C_i^s par :

$$x_i \cong \frac{\bar{V}_0}{n} C_i^s = B \cdot C_i^s \quad (2.41)$$

Donc en exprimant, à l'équilibre, les équations de la conservation de la matière (cf. (2.6)) et en tenant compte de (2.40) et de (2.41), on obtient le système (2.39) ■

a.- Influence de C_Σ^f

- La seconde équation de (2.39) signifie que le profil initial de C_Σ^f se déplace à la même vitesse v que fluide. Ceci peut s'interpréter comme suit : si la porosité est une constante faible et si l'effet de variation de volume est négligeable alors l'échange entre le fluide et le solide (en un point et à un instant donnés) se fait de telle sorte à maintenir cette variable constante et que seul le transport de matière est responsable de ses variations.

- Le processus de transformation, dont le moteur est le déséquilibre chimique, est dû essentiellement aux variations de la composition du fluide ou du solide même si la quantité C_Σ^f n'est pas modifiée. On peut voir ceci dans un cas simple : prenons un fluide de composition constante en équilibre chimique avec un minéral de composition constante. Rien ne se passe dès lors. Une légère variation de la composition du fluide fait passer celui-ci en état de déséquilibre chimique avec le minéral. Le processus de transformation commence alors même si la somme C_Σ^f reste constante.

- La quantité C_Σ^f ainsi que la porosité et la vitesse du fluide interviennent dans toutes les expressions du flux de matière. Leurs variations influencent donc essentiellement la vitesse du front réactionnel et la durée de la transformation du minéral¹. Or, ce qui nous intéresse c'est plus la succession qualitative des différents étapes de la transformation que sa durée précise et par suite on peut supposer que cette quantité est constante :

$$C_\Sigma^f = C_0 = \text{constante} \quad (2.42).$$

Ce choix correspond à étudier la transformation du minéral (milieu aval ou à droite; le fluide circule de gauche à droite) par un fluide de composition constante ■

¹ La porosité, la vitesse du fluide et la quantité C_Σ^f interviennent dans la condition de Rankine-Hugoniot liant le flux et la vitesse du choc. Par contre elles n'interviennent pas dans les équations des courbes de chocs. De même pour les détentes.

b.- Changement d'échelle

pour ce genre de problème, les valeurs propres - qui sont des vitesses de concentrations généralisées - sont très faibles. Donc pour pouvoir visualiser les chocs et les détente, on changera l'échelle de temps et on gardera celui de l'espace (l'unité de la vitesse du fluide est le cm/an. On prendra donc le cm comme unité d'espace et l'année comme unité de temps). On pose :

$$\tau = \phi v C_0 \cdot t \quad (2.43)$$

c.- Modèle final

En tenant compte de (2.42) et (2.43), le système (2.39) devient :

$$(S) \quad \partial_\tau x^s + B \partial_x F(x^s) = 0 \quad (2.44)$$

Au chapitre V, nous présentons une étude mathématique de ce système ■

DEUXIEME PARTIE

APPROCHE MATHEMATIQUE

Introduction à la deuxième partie

Dans cette deuxième partie, nous présentons une étude mathématique et numérique du problème d'interaction fluide-minéral avec transport. Notre application porte sur la transformation d'une solution solide (grenats et pyroxène) par le fluide dans le cas d'un constituant ou de deux constituants indépendants. Notons quelques détails de vocabulaire. Soit M le nombre de pôles (constituants) d'une solution solide. Puisque la somme de toutes les fractions molaires est égale à 1, le nombre d'inconnues est réduit de 1 : soit $M-1$ inconnues. On dit alors qu'on a une solution solide et un modèle à $M-1$ constituants indépendants. Dans le cas particulier où $M = 2$, on parle de modèle à un constituant.

Cette étude nous permet :

i) dans le cas d'un constituant :

- de voir la limite de validité du modèle de la chromatographie et d'envisager les conditions ... permettant de simplifier le problème.

ii) et à partir d'une composition initiale de la roche (figure P2.1 et P2.2) :

- de déterminer les états par lesquels passe le système dans le plan ou sur le triangle de composition et qui peuvent être :
 - des courbes de choc ou des discontinuités de contact quand la composition de la roche présente des discontinuités.
 - des courbes de détente quand le profil de la solution est continue;
- de visualiser sa transformation chimique au cours du temps et en particulier de tracer les courbes d'ondes qui forment la solution proprement dite;
- de valider le modèle de la chromatographie.

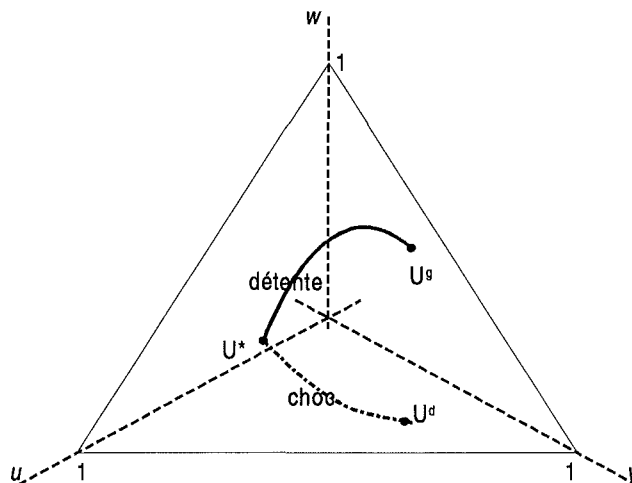


Figure P2.2 : Représentation dans le domaine des états : $U = (u, v, w) / u + v + w = 1$

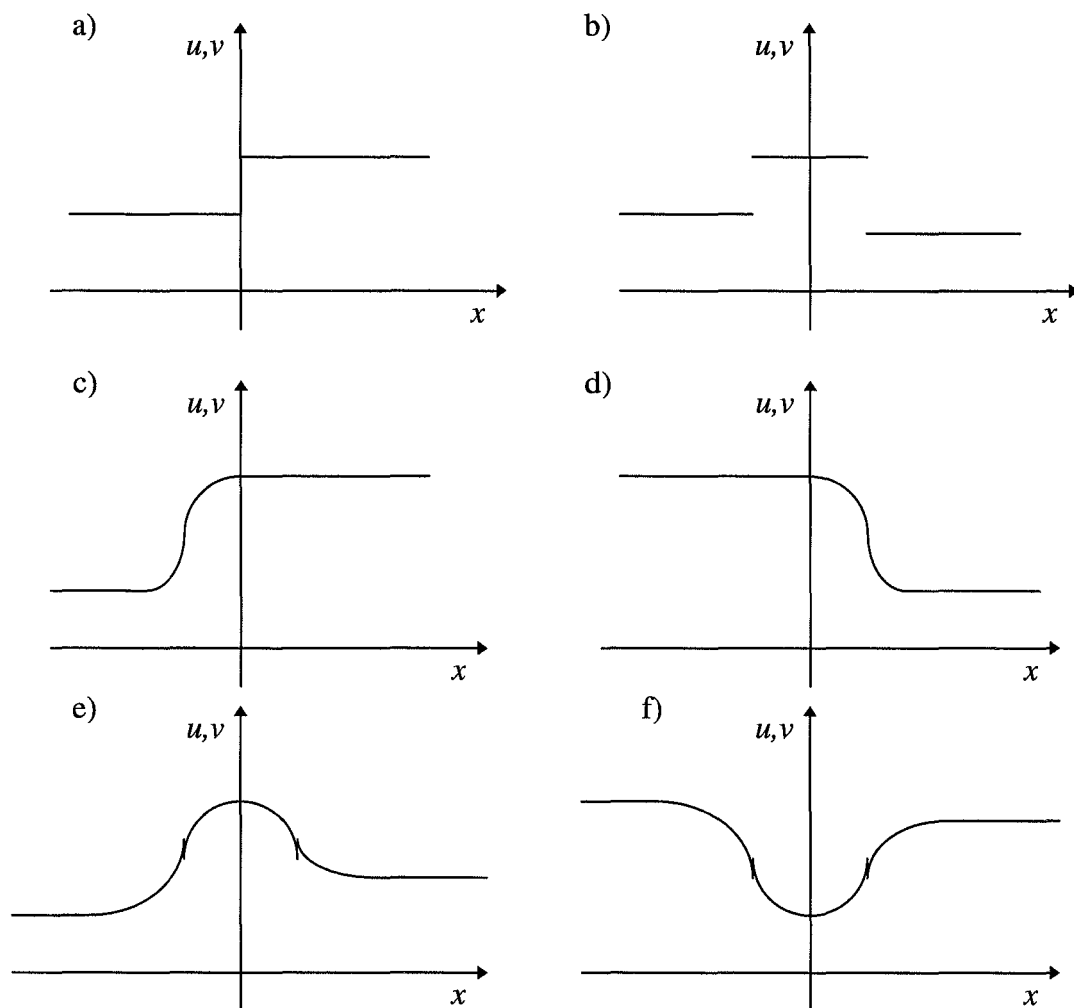


Figure P2.1 : conditions initiales types .

a) et b) du problème Riemann. c), d), e) et f) du problème de Cauchy

CHAPITRE III

MODELE A UN CONSTITUANT

III.1- Introduction

III.2- Modèle général à un constituant

III.3- Modèle simplifié

III.4- Application au problème géologique

III.4.1- Étude de la fonction isotherme et condition de stabilité thermodynamique

III.4.2- Problème de Riemann

A- Solution du problème de Riemann : détermination des courbes d'ondes

B- Résolution numérique

III.1-Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons quelques résultats du cas scalaire (modèle à un constituant; deux constituants au total). Ce cas a déjà été traité dans la littérature ([17], [23]). Mais il nous a paru utile de le reprendre dans le même état d'esprit et avec les mêmes notations que dans le cas de deux constituants indépendants. Dans une première partie, nous examinons la limite de validité du modèle de la chromatographie et envisageons les conditions permettant de simplifier le problème. Dans une deuxième partie, on se propose d'appliquer le modèle à la transformation d'une solution solide par le fluide. Dans ce cas, on montre qu'il y a équivalence entre la condition de stabilité thermodynamique au sens de Glueckauf (la fonction isotherme est croissante) et la condition portant sur la concavité de l'enthalpie libre du mélange. La dernière partie est consacrée à la résolution du problème de Riemann et à la simulation numérique du problème appliquées à la transformation du grenat et du pyroxène.

III.2- Modèle général à un constituant

Le modèle à un constituant en dimension 1 d'espace s'écrit :

$$\partial_t [(1-\phi)C^s + \phi C^f] + \partial_x (\phi v C^f) = 0 \quad (3.1)$$

A l'équilibre, la fonction isotherme est une fonction de la fraction molaire. Elle s'écrit (cf. chapitre I) :

$$C^f = F(x^s) = F(C^s) \quad (3.2)$$

Condition de stabilité thermodynamique

- La stabilité thermodynamique au sens de Glueckauf est réalisée si :

$$F'(u) > 0 \quad (F \text{ est strictement croissante}). \quad (3.3)$$

Remarque

Cette inégalité signifie : pour que l'équilibre soit maintenu en faisant varier l'état du système, la concentration du constituant en phase fluide et la concentration en phase solide en un point donné ont le même sens de variation (elles augmentent ou diminuent en même

temps). Cela veut dire que si le système est initialement en équilibre et si on fait varier la concentration du constituant dans l'une des deux phases, alors sa concentration dans l'autre phase varie dans le même sens afin à maintenir le système en état d'équilibre. Ceci provient (en partie) du fait que le système est ouvert et que l'équilibre local est atteint entre solide et le fluide interstitiel.

Proposition

Si la condition de stabilité thermodynamique au sens de Glueckauf est réalisée alors la vitesse du front réactionnel V_R vérifie :

$$\bullet V_R > 0. \quad (3.4)$$

$$\bullet V_R < v \text{ (vitesse du fluide)}. \quad (3.5)$$

En effet, montrons ce résultat dans le cas où la porosité et la vitesse du fluide sont constantes (et c'est aussi vrai si elles ne le sont pas). Tout d'abord procédons à un changement de variables tout en gardant l'aspect conservatif du système.

Posons :

$$C = (1 - \phi)C^s + \phi C^f = \Psi(C^s) \quad (3.6)$$

C paraît comme une concentration moyenne de C^s et C^f .

On a :

$$\Psi'(C^s) = 1 - \phi + \phi F'(C^s) > 0 \text{ (car } 0 < \phi < 1 \text{ et } F'(C^s) > 0) \quad (3.7)$$

La fonction Ψ est donc bijective et par suite on peut ramener le problème précédent au problème suivant :

$$\partial_t C + \partial_x (\phi v H(C)) = 0 \quad (3.8)$$

$$\text{où : } H = F \circ \Psi^{-1} \quad (3.9)$$

i) Dans les parties où H est assez régulière (zones de détente) la vitesse de front réactionnel est donnée par :

$$V_R = \phi v H'(C) \quad (3.10)$$

Pour montrer la proposition ci-dessus, il suffit de montrer que :

$$0 < \phi H'(C) < 1 \quad (3.11)$$

On a :

$$\begin{aligned} \phi H'(C) &= \phi (F \circ \Psi^{-1})'(C) \\ &= \frac{\phi F'(\Psi^{-1}(C))}{\Psi'(\Psi^{-1}(C))} \end{aligned} \quad (3.12)$$

posons :

$$\varepsilon = \frac{\phi}{1-\phi} \quad (3.13)$$

D'après (3.6), (3.7) et (3.13), l'égalité (3.12) devient :

$$\phi H'(C) = \frac{\varepsilon F'(C^s)}{1 + \varepsilon F'(C^s)}$$

D'après (3.3), les membres de l'égalité précédente vérifient :

$$0 < \phi H'(C) = \frac{\varepsilon F'(C^s)}{1 + \varepsilon F'(C^s)} < 1 \quad (3.14)$$

ii) Soit $x = x(t)$ une courbe assez régulière le long de laquelle la solution du problème est discontinue (figure (3.1)).

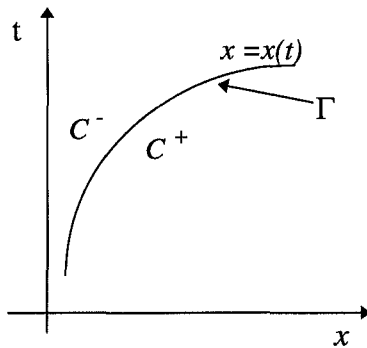


Figure 3.1

La condition de Rankine-Hugoniot s'écrit :

$$[\phi v H(C)] = \alpha [C] \quad \text{où } [C] = C^+ - C^- \text{ et } \sigma = \frac{dx(t)}{dt} \quad (3.15)$$

La vitesse du front réactionnel est donnée par :

$$V_R = \sigma = v \frac{\phi[F(C^s)]}{[(1-\phi)C^s + \phi F(C^s)]} = v \frac{\phi[F(C^s)]}{(1-\phi)[C^s] + \phi[F(C^s)]} \quad (3.16)$$

ou encore :

$$V_R = v \frac{\varepsilon[F(C^s)]/[C^s]}{1+\varepsilon[F(C^s)]/[C^s]} \quad (3.17)$$

On peut retrouver (3.17) en intégrant l'équation (3.1) au voisinage de la discontinuité ([16b]).

Et puisque F est strictement croissante, on a alors :

$$0 < \frac{\varepsilon[F(C^s)]/[C^s]}{1+\varepsilon[F(C^s)]/[C^s]} < 1 \quad (3.18)$$

et par suite la vitesse du front réactionnel vérifie :

..

$$0 < V_R < v \quad (3.19)$$

Donc, dans les deux cas, la vitesse du front réactionnel est inférieure à celle du fluide ■

III.3-Modèle simplifié

Pour que le modèle simplifié soit acceptable physiquement, on doit respecter les conditions suivantes :

- le principe de conservation de masse doit être respecté.
- la vitesse du front réactionnel ne doit pas être modifiée et doit rester strictement inférieure à celle du fluide.

Ces conditions sont vérifiées pour notre problème : une solution fluide infiniment diluée (ce qui revient à dire la fonction $F'(C^s)$ est bornée de borne négligeable devant 1) et une porosité faible. Ceci entraîne que :

$$\varepsilon F'(C^s) \ll 1 \quad (3.20)$$

Si cette condition est réalisée, alors le modèle simplifié peut s'écrire :

$$\partial_t C^s + \partial_x [\phi v C^f] = 0 \quad (3.21a)$$

Pour tout constituant de la phase solide, on peut approcher sa fraction molaire en fonction de sa concentration par (cf. chapitre I):

$$x_i = BC_i^s \text{ où } B \text{ est l'inverse du volume molaire moyen de la solution solide.}$$

Et en tenant compte de (3.2), l'équation (3.21a) devient alors :

$$\partial_t x_i + \partial_x [\phi v F_i(x_i)] = 0 \quad (3.21b)$$

La vitesse v du fluide suit la loi de Darcy. Elle est donnée en fonction de la pression P par (cf. Chap. II):

$$v = -\frac{\pi}{\eta} \nabla P$$

Où : η désigne la viscosité de l'eau,
 π est la perméabilité intrinsèque du milieu,

A porosité constante, la vitesse de Darcy ne dépend que de la pression P . Le modèle obtenu est alors similaire à celui qui intervient en simulation de gisement dont on trouvera une étude détaillée dans (Villa, [44]).

III.4- Application au problème géologique

Dans cette section, la porosité et la vitesse de Darcy sont constantes. En procédant à un changement d'échelle de temps, l'équation (3.21) s'écrit:

$$\partial_t x_i + \partial_x F_i = 0 \quad i = 1,2 \quad (3.21c)$$

A l'équilibre, l'isotherme est une fonction de la fraction molaire. Elle s'écrit (éq. (1.66)):

$$F_i(x_i) \equiv X_i^f = \frac{\bar{K}_i x_i e^{a(1-x_i)}}{\sum_{i=1,2} \bar{K}_i x_i e^{a(1-x_i)}} \quad i = 1,2 \quad (3.22)$$

où : $a = \frac{w_{ij}}{nRT}$ et $x_1 + x_2 = 1$

Pour simplifier les notations, on pose :

$$\left\{ \begin{array}{l} x_1 = u \\ x_2 = v \end{array} \right. , \left\{ \begin{array}{l} \bar{K}_1 = K \\ \bar{K}_2 = L \end{array} \right. , \left\{ \begin{array}{l} F_1 = F \\ F_2 = G \end{array} \right. \quad (3.23)$$

La fonction isotherme s'écrit alors :

$$F(u) = \frac{Kue^{a(1-u)}}{Kue^{a(1-u)} + L(1-u)e^{au}} = \frac{f(u)}{f(u) + g(u)} \quad (3.24)$$

$$G(u) = \frac{L(1-u)e^{au}}{Kue^{a(1-u)} + L(1-u)e^{au}} = \frac{g(u)}{f(u) + g(u)} \quad (3.25)$$

III.4.1- Étude de la fonction isotherme et condition de stabilité thermodynamique

Proposition

Si $a \leq 2$ on a la stabilité thermodynamique du système :

- au sens que l'enthalpie du mélange est convexe (cf. chap. I).
- au sens de Glueuckauf ($F'(u) > 0$).

En effet, pour le deuxième point, la fonction F est infiniment dérivable, et on a :

$$F'(u) = \frac{KLe^a(1-2auv)}{(f(u) + g(u))^2} \quad \text{avec } v=1-u \quad (3.26)$$

et puisque $u + v \leq 1$ alors $uv \leq \frac{1}{4}$ et par suite $(1 - 2auv) \geq 1 - \frac{a}{2}$

On déduit alors le résultat suivant :

$$F'(u) \geq 0 \Leftrightarrow a \leq 2 \blacksquare \quad (3.27)$$

Remarque

- Si $a > 0$, la courbe de l'isotherme F change de concavité de part et d'autre de $u = 0.5$ ($F''(0.5) = 0$). Elle est concave si $u \in I_2 = [0, 0.5]$ et est convexe si $u \in I_1 = [0.5, 1]$.
- Si $a = 2$ alors l'équation $F'(u) = 0$ à une seule racine $u^{1/2} = 0.5$ et si $a > 2$ alors l'équation $F'(u) = 0$ admet deux racines u^{m1} et u^{m2} qui sont symétriques par rapport à $u^{1/2}$

Ces deux racines sont : $u^{m1} = 0.5 - \sqrt{4a^2 - 8a} \quad (u^{m1} \in I_1)$

$$u^{m2} = 0.5 + \sqrt{4a^2 - 8a} \quad (u^{m2} \in I_2)$$

Remarque

Les états u^{m1} et u^{m2} (pour $a > 2$) et $u^{1/2} = 0.5$ (pour $a = 2$) ont des vitesses nulles. Cela veut dire que ces états n'échangent pas de matière avec le fluide ■

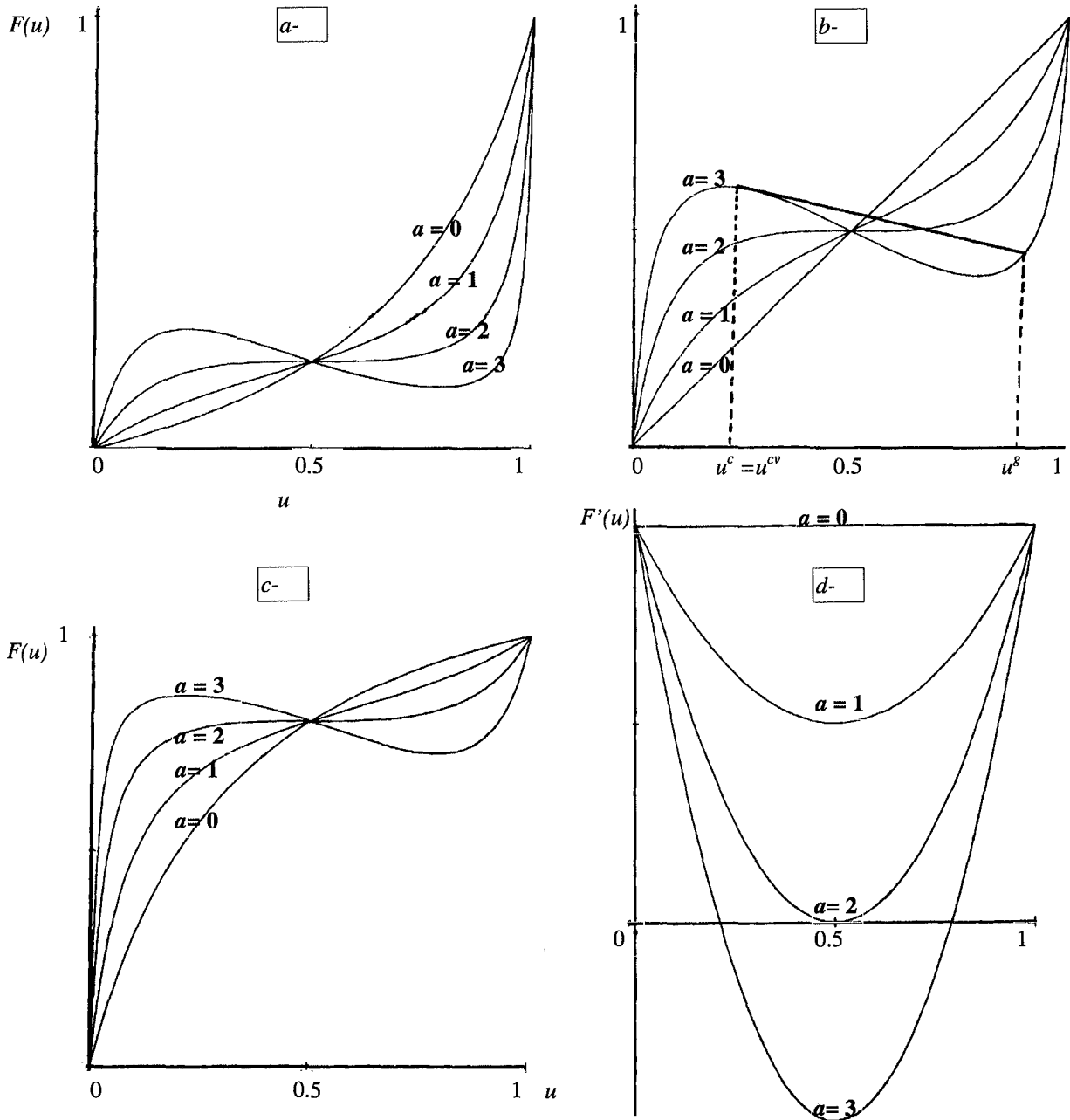


Figure 3.2 Profils de la fonction isotherme F et signe de F' pour différentes valeurs de a .
 a) $K < L$ b) $K = L$ c) $K > L$ d) Signe de F'

III.4.2- Problème de Riemann

Le problème de Riemann s'écrit :

$$(P.R) \begin{cases} \partial_t u + \partial_x F(u) = 0 \\ u(x,0) = \begin{cases} u^g & \text{si } x < 0 \\ u^d & \text{si } x > 0 \end{cases} \end{cases} \quad (3.28)$$

Sa solution est autosimilaire, c'est une fonction de $\xi = \frac{x}{t}$: $u(x,t) = u(\xi)$.

A)- Solution du problème de Riemann : détermination des courbes d'ondes

Soit u^g un état donné. On cherche les états u^d à droite de u^g qu'on peut lier par un choc, une détente ou une discontinuité de contact.

a)- Construction de la solution

Si $u^g < u^d$ alors la solution du problème de Riemann est construite comme suit : soit F^{cx} la convexifiée de $F + \chi$ sur $[u^g, u^d]$ où χ est la fonction caractéristique de l'intervalle $[u^g, u^d]$. La fonction χ est donnée par :

$$\begin{aligned} \chi(u) &= 0 & \text{si } u \in [u^g, u^d] \\ &= +\infty & \text{si } u \notin [u^g, u^d] \end{aligned}$$

$$F^{cx} = \sup\{ h \text{ convexe} / h \leq F + \chi \} \text{ (pour sa construction voir ci-après).}$$

La fonction F^{cx} n'est autre que l'enveloppe convexe de la fonction F .

La fonction $d = (F^{cx})'$ est donc croissante sur $[u^g, u^d]$. On pose :

$$d(u(\xi)) = \xi \quad \text{et } \xi \in [u^g, u^d] \quad (3.29a)$$

Si $u^g > u^d$, on procède comme ci dessus en cherchant l'enveloppe concave F^{cv} de F . la fonction $d = (F^{cv})'$ est croissante sur $[u^d, u^g]$. On pose :

$$d(u(\xi)) = \xi \quad \text{et } \xi \in [u^d, u^g] \quad (3.29b)$$

La solution ainsi construite est la solution du problème de Riemann.

b) Courbes d'ondes

Si u^g et u^d sont dans I_1 ou dans I_2 (la concavité de F est constante) alors ils sont liés par une onde simple et si u^g et u^d n'appartiennent pas tous les deux au même intervalle. Dans ce cas, la courbe d'onde est composée alors d'un choc et d'une détente. Désignons par u^c (noté u^{cx} si on cherche F^{cx} ou u^{cv} si on cherche F^{cv}) l'état tel que la tangente à la courbe de F en u^c passe par $(u^g, F(u^g))$ c.à.d (voir figure 5.2):

$$y = F(u^c) + F'(u^c)(u - u^c) \quad (3.30) \text{ et } y(u^g) = F(u^g) \quad (3.31)$$

Déterminer u^c revient à résoudre l'équation non linéaire suivante:

$$R(u^c) = F(u^c) + F'(u^c)(u^g - u^c) - F(u^g) = 0 \quad (3.32)$$

c) Algorithme

Tous les cas possibles des courbes d'ondes sont présentés par l'algorithme suivant :

- i) si $u^g = 0.5$ alors u^g et u^d sont liés par une détente quel que soit $u^d \in [0,1]$.
- ii) si u^g et u^d sont dans I_1 (resp. I_2) alors u^g et u^d sont liés par une détente (resp. choc) si $u^g > u^d$ (resp. $u^g < u^d$) et par un choc (resp. une détente) si $u^g < u^d$ (resp. $u^g > u^d$).
- iii) si $u^g < 0.5 < u^d < u^{cx}$ (resp. $u^{cv} < u^d < 0.5 < u^g$) alors u^g et u^d sont reliés par un choc.
- iv) si $u^g < 0.5 < u^{cx} < u^d$ (resp. $u^d < u^{cv} < 0.5 < u^g$) alors u^g et u^d sont reliés par un choc entre u^g et u^{cx} (resp. entre u^g et u^{cv}) suivi d'une détente entre u^{cx} et u^d (resp. entre u^{cv} et u^d).

Le tableau qui suit résume l'algorithme précédent :

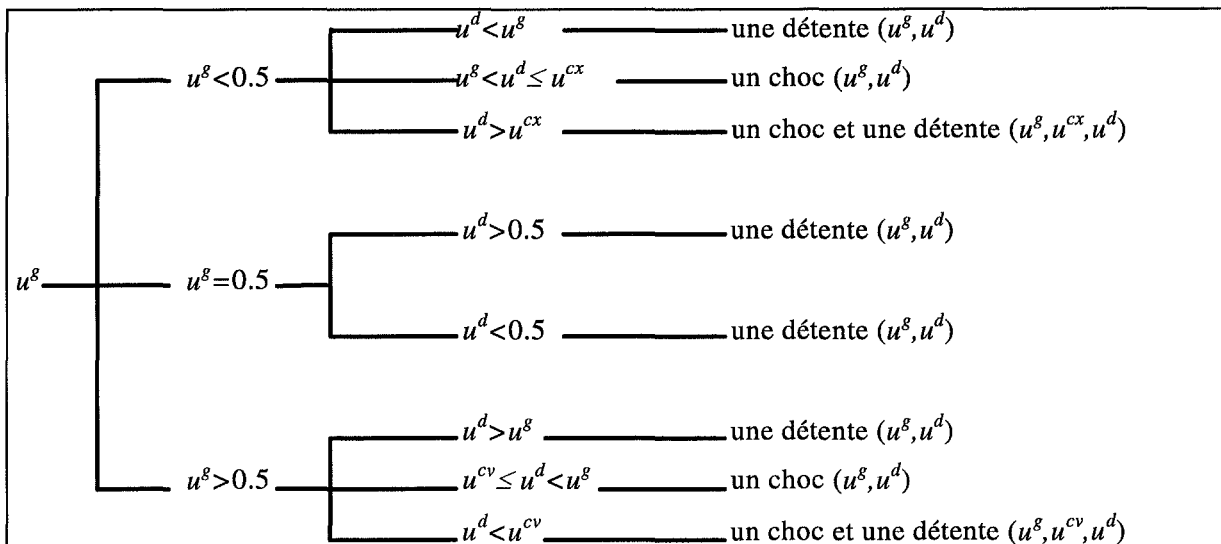


Tableau 3.1

B) Résolution numérique

Dans cette section, nous présentons une série d'expériences numériques afin de voir l'évolution de la solution du problème de Riemann ainsi que les courbes d'ondes qui la composent et le sens du déplacement du front réactionnel.

Cas d'une détente

On peut lier l'état $u^g = 0.5$ à u^d par une détente quel que soit $u^d \in [0,1]$. Ceci est le cas si u^g et u^d appartiennent à I_1 (resp I_2) et $u^g > u^d$ (resp. $u^g < u^d$).

La figure 3.3 nous montre dans le plan (x, t) la forme de la solution du problème de Riemann ainsi que le sens de propagation du front réactionnel. La détente contient l'état de vitesse nulle si u^{m1} ou u^{m2} (solution de $F'(u) = 0$) appartient à (u^g, u^d) . En faisant des coupes à des temps donnés, on peut voir sur la figure (3.6) le profil de la solution du problème de Riemann dans le cas où $u^d = 0.9$.

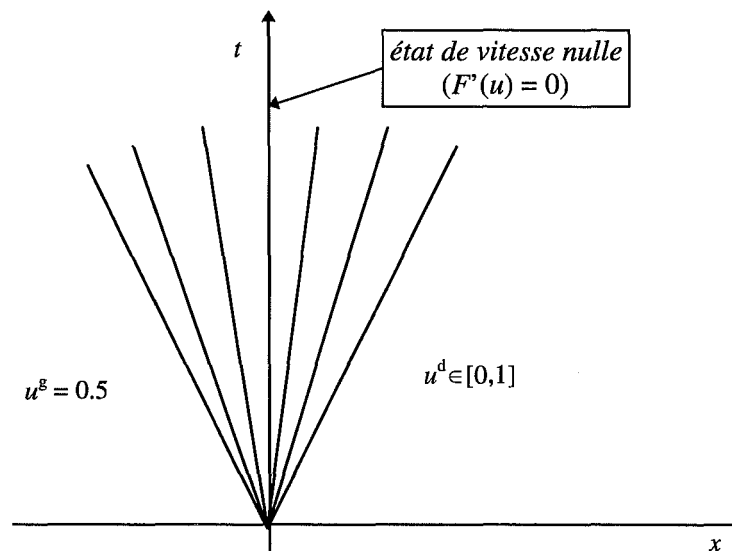


Figure 3.3 : Détente entre u^g et u^d

Cas d'un choc et d'une détente

Si u^g et u^d n'appartiennent pas au même intervalle I_1 ou I_2 alors la solution du problème de Riemann est composée d'un choc entre u^g et u^c (u^c vérifiant (3.32)) et d'une détente entre u^c et u^d . En effet (3.32) peut se réécrire: Chercher u^c tel que:

$$F'(u^c) = \frac{F(u^c) - F(u^g)}{u^c - u^g} \quad (3.33)$$

Cela veut dire que la vitesse de l'état u^c est égale à la pente de la droite joignant les états u^s et u^d . Et puisque la fonction isotherme change de concavité, alors la vitesse du choc entre u^s et u^c peut être négative, positive (ou nulle).

Deux cas se présentent suivant la position de $u^c = u^{cx}$ par rapport à u^{m2} si $u^s \in I_1$ et $u^d \in I_2$ et de $u^c = u^{cv}$ par rapport à u^{m1} si $u^d \in I_1$ et $u^s \in I_2$. Ces deux cas sont illustrés dans le plan (x,t) par les figures (3.4) et (3.5).

La solution du problème de Riemann, correspondant à ces cas, est présentée par les figures (3.7), (3.8) et (3.9).

Cas 1) vitesse du choc négative

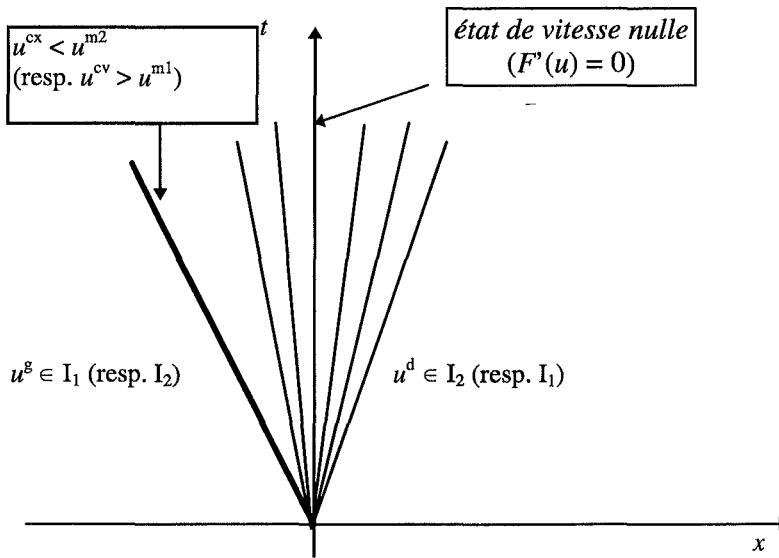


Figure 3.4

Cas 2) vitesse du choc positive

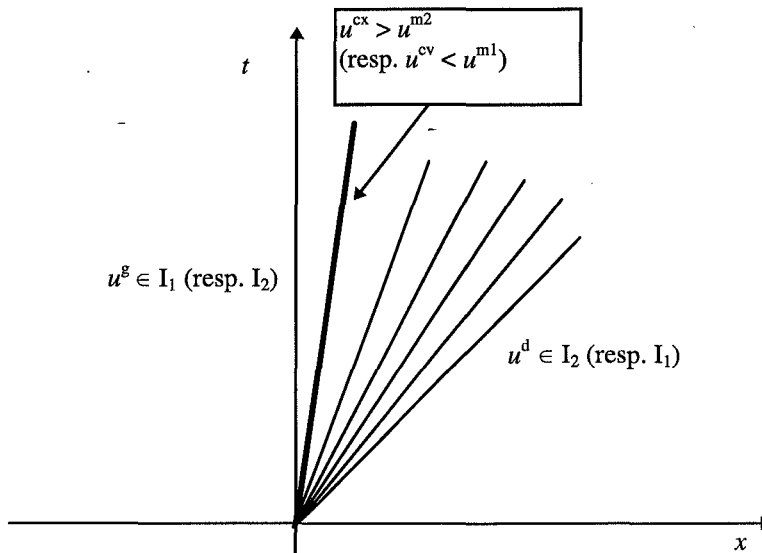


Figure 3.5

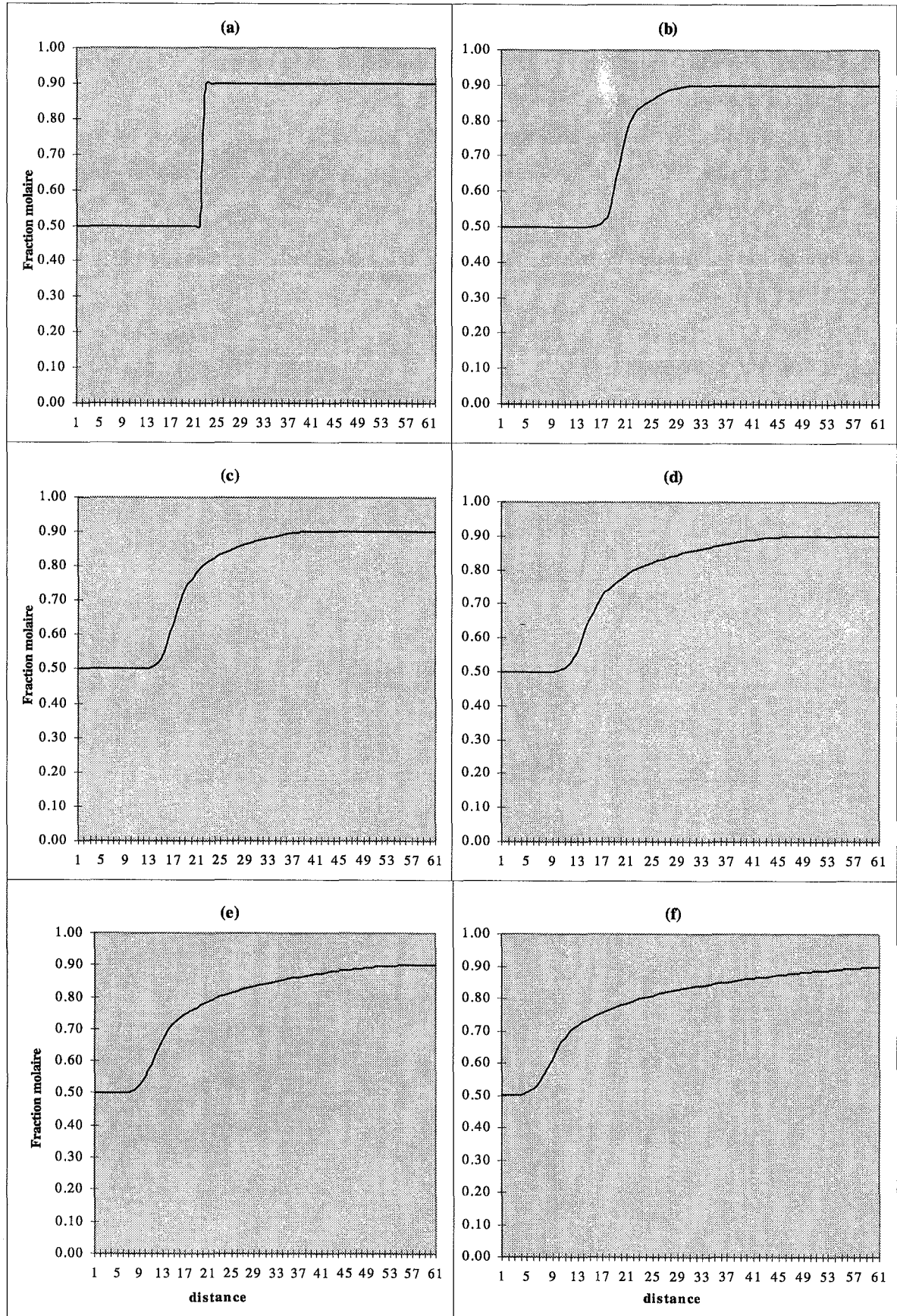


Figure 3.6: Cas d'une détente. (a) = condition initiale ($u^g = 0.5$ et $u^d = 0.9$). L'état u^{m2} de vitesse nulle est contenue dans $[u^g, u^d]$. Le front réactionnel se propage dans tout le domaine.

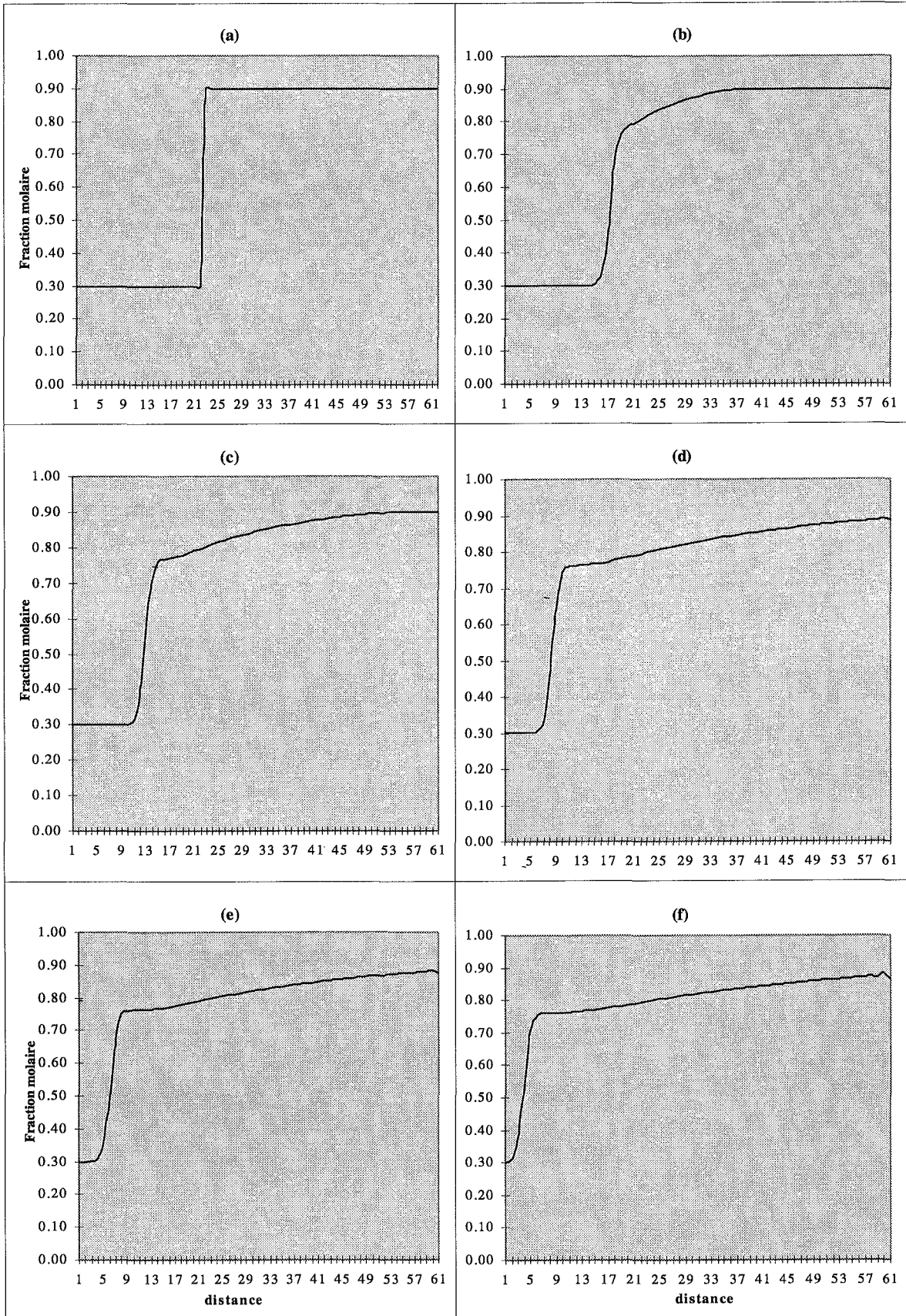


Figure 3.7 : Cas d'un choc et d'une détente. (a) = condition initiale. La vitesse du choc est négative et la vitesse de l'état à droite est positive et par suite le front réactionnel se propage dans tout dans le domaine.

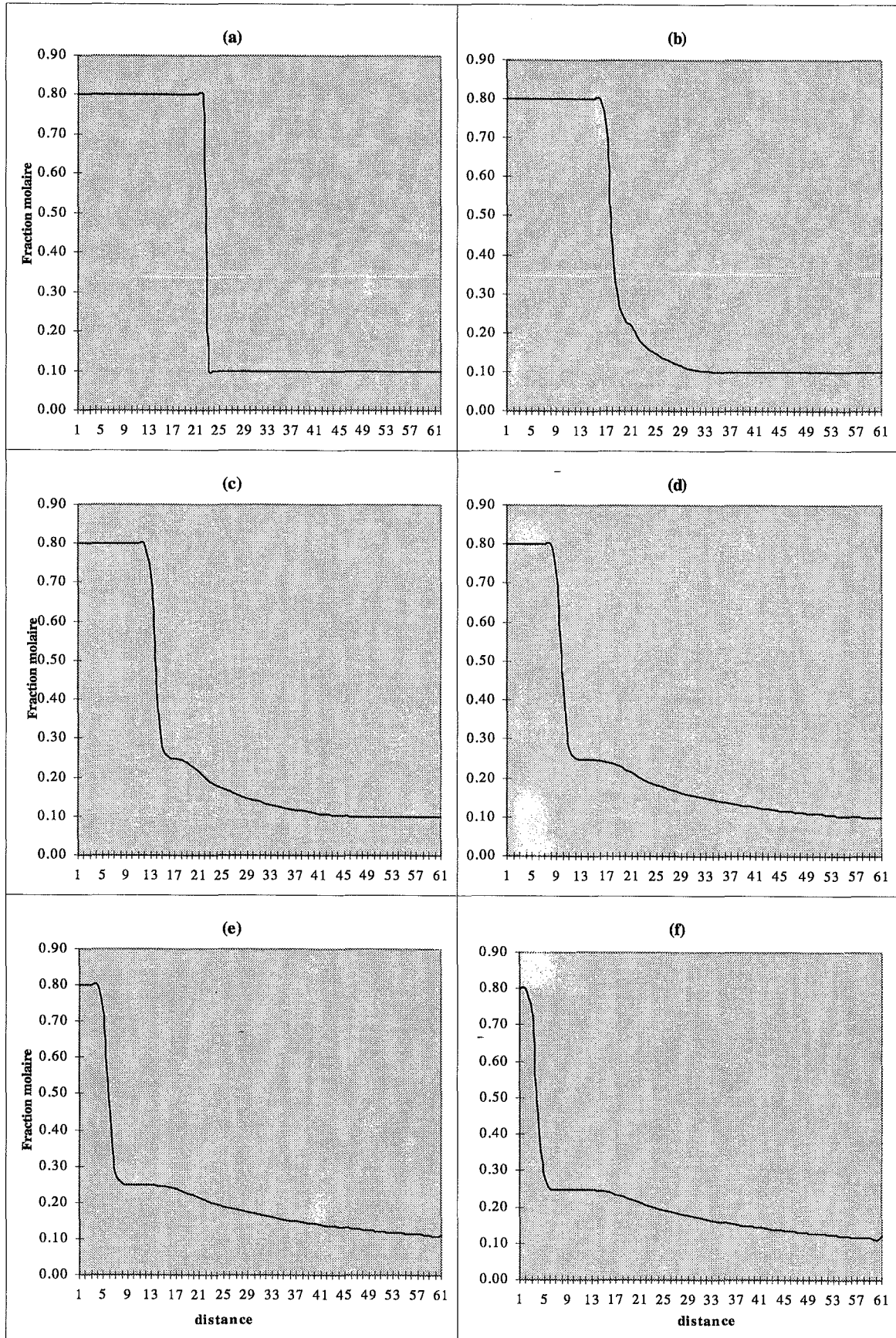


Figure 3.8 : Cas d'un choc et d'une détente. (a) = condition initiale
Même situation que la figure (3.7).

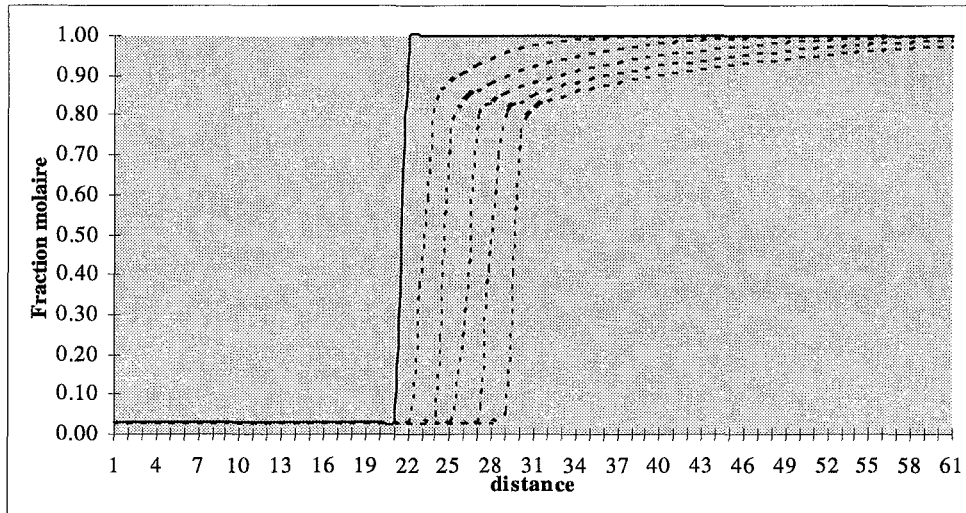


Figure 3.9 : Cas d'un choc et d'une détente. — = condition initiale, ---- = profil de la solution après $100.\Delta t$. La vitesse du choc est positive. Le front réactionnel se déplace dans le même sens que le fluide.

Données des simulations numériques

Les données de simulation numérique sont:

Isotherme

- Paramètre de la solution solide $a = 3.$
- Constantes d'équilibre chimique $K = 1$ (ou 4)
 $L = 4$ (ou 1)

Volume molaire

- pour les grenats $V_0 = 125 \text{ cm}^3$
- pour les pyroxènes $V_0 = 66 \text{ cm}^3$

Nombre de sites où l'échange s'effectue

- pour les grenats $n = 3$
- pour les pyroxènes $n = 1$

Les données sur les paramètres hydrogéologiques ne figurent pas ci dessus parce qu'on les a utilisées pour changer l'échelle de temps.

CHAPITRE IV

RAPPELS SUR LES SYSTEMES HYPERBOLIQUES.
ILLUSTRATION PAR L'ETUDE DU MODELE
ASSOCIE A L'ISOTHERME DE LANGMUIR.

IV.1- Position du problème associé à l'isotherme de Langmuir

IV.2- Problème de Riemann

IV.3.- Courbes d'ondes

IV.3.1- Onde de détente

IV.3.2- Onde de choc et discontinuité de contact

IV.4- Solution du problème de Riemann

IV.4.1- Profils de la solution du problème de Riemann

IV.4.2- Détermination de la concentration dans la phase fluide

IV.5- Solution faible et solution entropique du problème de Cauchy

IV.5.1- Entropie et flux d'entropie

IV.5.2- Condition d'entropie de Lax

IV.5.3- Quelques remarques sur le résultat obtenu

Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions le problème géochimique défini précédemment dans un cas simple où la fonction isotherme est celle de Langmuir. Ce cas correspond à des températures T assez grandes (les termes exponentiels disparaissent (cf. II.4.4)). On donnera au fur et à mesure quelques éléments de la théorie des systèmes hyperboliques ainsi que la résolution du problème de Riemann. Pour des exposés plus généraux sur les systèmes de lois de conservation, on renvoie à l'ouvrage de Smoller [41], ou à l'article de Lax ([25], [26]).

Ceci permettra de voir (en comparaison avec les chapitres suivants) l'influence de la température sur le processus de la transformation et au géochimiste de voir l'application de la théorie mathématique à notre problème.

Dans ce qui suit, les variables x et t désignent respectivement l'espace et le temps.

$$t \in [0, T[\quad (T > 0) \text{ et } x \in \mathbb{R}$$

IV.1- Position du problème associé à l'isotherme de Langmuir

Dans ce qui suit désignons par:

- u et v les fractions molaires dans la phase solide des deux constituants indépendants ($M = 3$).

- F la fonction isotherme de Langmuir dont l'expression est donnée par :

$$F(u, v) = \begin{pmatrix} f(u, v) \\ g(u, v) \end{pmatrix} \quad (4.i)$$

$$\text{où : } \begin{cases} f(u, v) = N_\alpha \frac{\alpha u}{1 - \alpha u - \beta v} \\ g(u, v) = N_\beta \frac{\beta u}{1 - \alpha u - \beta v} \end{cases} \text{ et } \begin{cases} N_\alpha = \frac{1 - \alpha}{\alpha} \\ N_\beta = \frac{1 - \beta}{\beta} \end{cases} \text{ avec } 0 < \alpha, \beta < 1$$

La roche est la région définie par $\{x / x \geq 0\}$

Le fluide est la région définie par $\{x / x \leq 0\}$

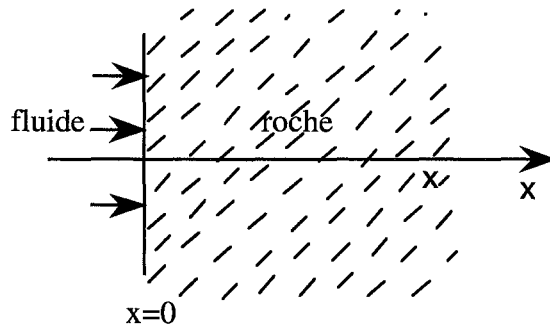


Figure 4.1

Le problème (L) à résoudre est le suivant :
chercher u et v tq:

$$(L) \begin{cases} u_t + \phi v (f(u, v))_x = 0 \\ v_t + \phi v (g(u, v))_x = 0 \end{cases}$$

Dans une première partie, on va étudier le problème associé à cette isotherme dans le cas où $\alpha = \beta$. Le cas $\alpha \neq \beta$ sera étudié au chapitre V.

Remarque

L'égalité $\alpha = \beta$ est loin d'être physique. Son seul avantage est d'étudier le comportement de la solution du problème dans un cas simple avant de l'étudier dans le cas général (qui présente des équations compliquées à étudier).

On pose : $\tau = \phi v \cdot (1 - \alpha)t$

$$u(x, \tau) := \alpha u(x, t), \quad v(x, \tau) := \alpha v(x, t)$$

où : v est la vitesse du fluide et la porosité du milieu.

L'étude du problème (P) peut être ramené au problème suivant noté encore (P) :

$$(P) \begin{cases} \partial_\tau u + \partial_x \left(\frac{u}{1 - u - v} \right) = 0 \\ \partial_\tau v + \partial_x \left(\frac{v}{1 - u - v} \right) = 0 \end{cases}$$

Le système précédent rentre dans la classe des systèmes de lois de conservation. Ce sont des systèmes issus de la physique. Il s'écrivent sous la forme conservative générale pour une dimension d'espace :

$$\partial_t U + \partial_x F(U) = 0 \quad x \in \mathbb{R} \text{ et } 0 < t < T \quad (4.1)$$

où $U = {}^t(u_1, u_2, \dots, u_p)$ et F est un champ de vecteur régulier :

$$\begin{aligned} F : \mathbb{R}^p &\rightarrow \mathbb{R}^p \\ U &\rightarrow F(U) = {}^t(F_1(U), \dots, F_p(U)) \end{aligned}$$

Avec la condition initiale :

$$U(x, t) \Big|_{t=0} = U_0(x) \quad (4.2)$$

Le problème ainsi obtenu est appelé problème de Cauchy.

IV.2- Problème de Riemann

Définition

Si dans (4.2) la donnée initiale U_0 est telle que :

$$U_0(x) = \begin{cases} U^g & \text{si } x < 0 \\ U^d & \text{si } x > 0 \end{cases}$$

alors ce problème de Cauchy particulier est appelé problème de Riemann.

Le système quasi-linéaire (homogène) pour les systèmes de lois de conservation s'écrit pour les solutions régulières :

$$U_t + A(U).U_x = 0$$

où : $A(U) = DF(U) \equiv \frac{\partial F}{\partial U}(U)$ (différentielle de F au point U).

Matrice $A(u) = DF(u)$:

$$A(u) = \frac{1}{(1-u-v)^2} \begin{pmatrix} 1-v & u \\ v & 1-u \end{pmatrix}$$

a) Système hyperbolique**Définition**

On dit que le système est hyperbolique si les valeurs propres $\lambda_i(U)$ de $A(U)$ sont réelles. Si de plus elles sont distinctes, le système est dit strictement hyperbolique.

On note par D le domaine où les $\lambda_i(U)$ sont réelles. D est appelé domaine d'hyperbolicité.

On ordonne les valeurs propres de la façon suivante :

$$\lambda_1 < \lambda_2 < \dots < \lambda_p$$

Remarque

De façon générale dans le cas $p = 2$, on écrit le système (4.1)-(4.2) avec :

$$F = (f, g), U = (u, v) \text{ et } A(U) \equiv DF(U) = \begin{bmatrix} f_u & f_v \\ g_u & g_v \end{bmatrix}$$

Les valeurs propres de $A(u)$ vérifient :

$$\lambda^2 - (f_u + g_v)\lambda + f_u \cdot g_v - f_v \cdot g_u = 0$$

et pour que le système soit strictement hyperbolique (c.à.d que les valeurs propres soient réelles et distinctes) il faut que :

$$\Delta = (f_u - g_v)^2 + 4f_v \cdot g_u > 0.$$

Une condition suffisante est que :

$$f_v \cdot g_u > 0.$$

Remarque

Pour le problème (L) que nous étudions, les valeurs propres représenteront les vitesses de concentrations généralisées qui sont des fonctions des concentrations effectives des constituants.

$$\text{Pour le système (L) On a : } f_v \cdot g_u = \frac{uv}{(1-u-v)^4} \geq 0$$

donc le système(L) est strictement hyperbolique dans. $D^* = D \setminus \{(0,0)\}$.

b) Champ V.N.L. et champ L.D.**Définition**

soit $r_k(U)$ le vecteur propre à droite associé à $\lambda_k(U)$.

Dans une région D , on dit que le $k^{\text{ème}}$ champ est :

- linéairement dégénéré (L.D) si: $\nabla \lambda_k(U) \cdot r_k(U) \equiv 0 \quad \forall U \in D$ (*)

- vraiment non linéaire (V.N.L) si: $\nabla \lambda_k(U) \cdot r_k(U) \neq 0 \quad \forall U \in D$ (**)

Dans le cas V.N.L on normalise les vecteurs propres par :

$$\nabla \lambda_k(U) \cdot r_k(U) \equiv 1 \quad \forall U \in D$$

Remarque

Dans le cas scalaire ($p = 1$) la loi de conservation s'écrit:

$$\partial_t u + \partial_x (f(u)) = 0$$

$$A(u) = f'(u) = \lambda(u) \text{ et } r(u) = 1$$

Donc : $\Rightarrow \nabla \lambda(u) \cdot r(u) = f''(u)$

La relation (*) de la définition précédente généralise le cas linéaire c.à.d :

$$\text{si } f'' = 0 \Rightarrow f' = \text{cste} \rightarrow \text{système linéaire.}$$

La relation (**) de la définition précédente généralise le cas où f'' est de signe constant :

$$f'' \neq 0 \Rightarrow f \text{ est convexe ou concave.}$$

Valeurs propres de $A(u)$ dans D^* :

$$\lambda_1 = \frac{1}{1-u-v}, \lambda_2 = \frac{1}{(1-u-v)^2} \text{ et } \lambda_1 < \lambda_2 \quad (4.3)$$

Vecteurs propres associés respectivement à λ_1 et λ_2 dans D^* :

$$r_1 = {}^t(1, -1) \text{ et } r_2 = {}^t(u, v) \quad (4.4)$$

Le 1^{er} champ est linéairement dégénéré (L.D) dans D^* . En effet:

$$\nabla \lambda_1 \cdot r_1 = \frac{1}{(1-u-v)^2} - \frac{1}{(1-u-v)^2} = 0$$

Le 2^{ème} champ est vraiment non linéaire (V.N.L) dans D^* . En effet :

$$\nabla \lambda_2 \cdot r_2 = \frac{2(u+v)}{(1-u-v)^3} \neq 0 \text{ car si } u+v=0 \text{ alors } u=0 \text{ et } v=0 \text{ et } (0,0) \notin D^*.$$

c) Relation de Rankine-Hugoniot

Si u est discontinue le long d'une courbe régulière Γ d'équation $x = \xi(t)$ et si elle est de classe C^1 de chaque côté de Γ (figure 4.2) alors on doit avoir :

$$[F(U)] = \sigma[U] \text{ où } [U] = U^g - U^d \text{ et } \sigma = \frac{dx}{dt}$$

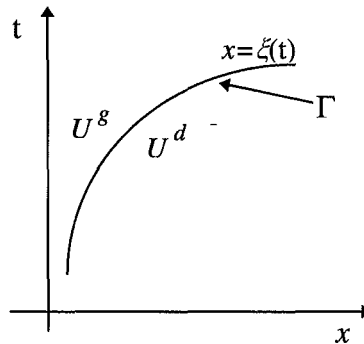


Figure 4.2

d) Invariant de Riemann

Définition

Soit $w_k : \mathbb{R}^p \rightarrow \mathbb{R}$ une application de classe C^1 .

on dit que w_k est un k -invariant de Riemann (I. R.) au sens de Lax si :

$$\nabla w_k(U) \cdot r_k(U) \equiv 0 \quad \forall U \in D \quad (4.5)$$

Remarque

Pour chaque valeur de k , il existe $(p-1)$ k -invariant de Riemann linéairement indépendant notés : w_k^i $i = 1, \dots, p-1$. Pour le problème que nous traitons, on a : $p = 2$. Donc il existe un invariant de Riemann pour chaque champ. Ces invariants de Riemann sont des concentrations généralisées qui se déplacent à la vitesse λ_k (valeur propre associée au $k^{\text{ème}}$ champ).

IV.3- Courbes d'ondes

Soit (\bar{u}, \bar{v}) un état donné. On cherche à déterminer les états (u, v) à droite de (\bar{u}, \bar{v}) qu'on peut lier à (\bar{u}, \bar{v}) par une détente, un choc ou une discontinuité de contact.

IV.3.1- Onde de détente

Soit U^g un état donné (c.à.d qu'il existe (x, t) tq : $U(x, t) = U^g$). On cherche un état à droite U^d tel qu'il existe des états intermédiaires $U(x, t)$ solution de (P) et qui soit autosemblable c.à.d que $U(x, t)$ s'écrit sous la forme $U(x, t) = h(\frac{x}{t})$ et h est solution de (4.1)-(4.2).

On pose : $\sigma = \frac{x}{t}$

La fonction h vérifie alors :

$$(A(h(\sigma)) - \sigma.I).h'(\sigma) = 0$$

Deux cas se présentent :

1^{er} cas: Si $h'(\sigma) = 0$ alors $h(\sigma) = U(x, t) = \text{constante}$.

2^{ème} cas: Sinon : σ est valeur propre de $A(h(\sigma)) = A(U(x, t))$
et $h'(\sigma)$ vecteur propre associé à σ .

Dans ce 2^{ème} cas, il existe k et $\alpha(\sigma)$ tq:

$$\sigma = \lambda_k(h(\sigma)) = \lambda_k(U(x, t))$$

$$h'(\sigma) = \alpha(\sigma).r^k(h(\sigma))$$

Or, si le $k^{\text{ème}}$ champ est V.N.L et que le vecteur propre est normalisé, on a :

$$\alpha(\sigma) = 1$$

Donc pour que la solution du problème soit autosemblable c.à.d que $(U(x, t) = h(\frac{x}{t}))$, il faut que le système suivant soit vérifié :

$$h'(\sigma) = r^k(h(\sigma)) \quad (4.6)$$

$$\lambda_k(h(\sigma)) = \sigma \quad (4.7)$$

Définition

Lorsque le $k^{\text{ème}}$ champ est V.N.L, on appelle onde de détente (ou de raréfaction) reliant les états U^g et U^d une solution continue de la forme :

$$U(x, t) = \begin{cases} U^g & \text{si } \frac{x}{t} \leq \lambda_k(U^g) & (4.8) \\ h(\frac{x}{t}) & \text{si } \lambda_k(U^g) \leq \frac{x}{t} \leq \lambda_k(U^d) & (4.9) \\ U^d & \text{si } \lambda_k(U^d) \leq \frac{x}{t} & (4.10) \end{cases}$$

où h est solution du système (4.6)-(4.7) avec $h(\lambda_k(U^g)) = U^g$.

Proposition

Si w est un k -invariant de Riemann alors:

$w(h(\sigma))$ ne varie pas avec σ où h est solution du système (4.6)-(4.7)

c.à.d que les k -invariants de Riemann restent constants le long d'une k -détente.

Le 2^{ème} champ du système (L) est V.N.L. On peut lui appliquer le résultat précédent.

Détermination de la 2-détente :

On a $p = 2$ donc il y a un seul 2-invariant de Riemann à déterminer. On le note z .

z vérifie :

$$z(\bar{u}, \bar{v}) = z(u, v) \quad (4.11)$$

$$\lambda_2(\bar{u}, \bar{v}) \leq \lambda_2(u, v) \quad (4.12)$$

$$\lambda_2(u, v) = \frac{x}{t} \quad (4.13)$$

Détermination de z

On a : $\nabla_z \cdot r^2 = 0 \Rightarrow \partial_u z \cdot u + \partial_v z \cdot v = 0$

Si on pose $z(u, v) = f(u) + g(v)$, on a alors :

$$f'(u) \cdot u + g'(v) \cdot v = 0$$

Donc on a forcément :

$$f'(u) \cdot u = -g'(v) \cdot v = c = \text{constante}$$

donc $f'(u) = \frac{c}{u}$ et $g'(v) = -\frac{c}{v}$ et par suite $z = c \cdot \log\left(\frac{u}{v}\right)$

D'après (4.11) on a : $z(\bar{u}, \bar{v}) = z(u, v)$ donc $v = \frac{u\bar{v}}{\bar{u}}$.

Et (4.12) implique que $\bar{u} + \bar{v} \leq u + v$

La solution obtenue vérifie dans le plan (u, v) :

$$v = \frac{u\bar{v}}{\bar{u}} \tag{4.14}$$

$$\bar{u} + \bar{v} \leq u + v \tag{4.15}$$

Et dans le plan (x, t) , la relation (4.13) nous donne:

$$\frac{x}{t} = \frac{1}{(1-u-v)^2} \text{ et } x > t \text{ (car } 0 < 1-u-v < 1) \tag{4.16}$$

Finalement en reportant (4.14) dans (4.16), on obtient:

$$u = \frac{\bar{u}}{(\bar{u} + \bar{v})} \left(1 - \sqrt{\frac{t}{x}}\right) \tag{4.17}$$

$$v = \frac{\bar{v}}{(\bar{u} + \bar{v})} \left(1 - \sqrt{\frac{t}{x}}\right) \tag{4.18}$$

IV.3.2- Onde de choc et discontinuité de contact

Soit U^g un état donné. Quels sont les états U^d à droite de U^g qu'on peut relier à U^g par un choc?

Définition

On dira qu'un choc (discontinuité) de U^g à U^d est admissible au sens de Lax, si sa vitesse σ_k est telle que :

cas 1 : $\exists k \in \{1, \dots, p\}$ tq :

$$\lambda_k(U^g) = \sigma_k = \lambda_k(U^d) \tag{4.19}$$

le $k^{\text{ème}}$ champ est L.D. Dans ce cas on parle de k -discontinuité de contact.

cas 2 : $\exists k \in \{1, \dots, p\}$ tq :

$$\lambda_k(U^d) \leq \sigma_k \leq \lambda_k(U^g) \tag{4.20}$$

$$\lambda_{k-1}(U^g) < \sigma_k < \lambda_{k+1}(U^d) \quad (4.21)$$

et le $k^{\text{ème}}$ champ est V.N.L. Dans ce cas on parle de k -choc

Remarques

On montre [41]:

- ◆ qu'il y a au moins un raccord C^2 entre les k -chocs et les k -détentes.
- ◆ que dans le cas de choc faible ($\|U^g - U^d\|$ très petit), il y a équivalence entre choc entropique (cf. IV.5) et choc admissible au sens de Lax.

Discontinuité de contact pour l'isotherme de Langmuir

On les détermine seulement pour les champs L.D. C'est le cas pour le 1^{er} champ.

Pour une D.C., les deux états doivent vérifier :

$$F(u, v) - F(\bar{u}, \bar{v}) = \sigma_2 \begin{pmatrix} u - \bar{u} \\ v - \bar{v} \end{pmatrix}$$

$$\lambda_1(\bar{u}, \bar{v}) = \sigma_1 = \lambda_1(u, v)$$

Les deux égalités nous donnent :

$$\bar{u} + \bar{v} = u + v \quad (4.22)$$

$$\frac{x}{t} = \frac{1}{1 - u - v} = \frac{1}{1 - \bar{u} - \bar{v}} \quad (4.23)$$

Cette dernière égalité nous donne dans le plan (x, t) la droite qui sépare les deux états.

Choc pour l'isotherme de Langmuir

Le 2^{ème} champ est V.N.L. Pour avoir un 2-choc les deux états doivent vérifier la relation de Rankine-Hugoniot et la définition d'un 2-choc admissible au sens de Lax :

$$F(u, v) - F(\bar{u}, \bar{v}) = \sigma_2 \begin{pmatrix} u - \bar{u} \\ v - \bar{v} \end{pmatrix} \quad (\text{R.H})$$

$$\lambda_2(u, v) < \sigma_2 \quad (4.24)$$

$$\sigma_2 = \frac{x}{t} \quad (4.25)$$

En additionnant membre à membre les deux égalités dans (R.H) on obtient:

$$\sigma = \frac{1}{(1-u-v)(1-\bar{u}-\bar{v})}$$

En remplaçant σ dans (R.H) on obtient :

$$v = \frac{u\bar{v}}{\bar{u}}$$

(4.24) et (4.25) nous donnent :

$$u+v < \bar{u} + \bar{v} \text{ et } \sigma = \frac{x}{t} = \frac{1}{(1-u-v)(1-\bar{u}-\bar{v})}$$

En résumé, les deux états vérifient dans le plan (u,v) les relations :

$$v = \frac{u\bar{v}}{\bar{u}} \text{ avec } u+v < \bar{u} + \bar{v}$$

et dans le plan (x,t) la droite d'équation :

$$\frac{x}{t} = \frac{1}{(1-u-v)(1-\bar{u}-\bar{v})}$$

sépare les deux états constants.

IV.4- Solution du problème de Riemann

On considère le problème suivant :

$$\partial_t U + \partial_x F(U) = 0 \quad (\text{P.R})$$

Avec la condition initiale :

$$U(x,t)|_{t=0} = U_0(x) = \begin{cases} U^g & \text{si } x < 0 \\ U^d & \text{si } x > 0 \end{cases}$$

On rappelle le théorème :

Si U^g et U^d sont suffisamment proches (c.à.d que $\|U^g - U^d\| \ll 1$), le problème (P.R) de Riemann admet une solution entropique au sens de Lax. Cette solution est formée d'états constants séparés par une détente, un choc ou une discontinuité de contact.

Donc partant d'un état U^g , on peut atteindre l'état U^d par une succession d'états constants intermédiaires : $U^0 = U^g, U^1, \dots, U^{p-1}, U^p = U^d$, chaque état U^k est reliée à U^{k+1} par :

Une k -détente ou un k -choc si λ_k est V.N.L.

Une k -discontinuité de contact si λ_k est L.D.

Une onde complexe dans les autres cas.

Pour un état donné $(\bar{u}, \bar{v}) = (u^g, v^g)$, on a 4 possibilités pour (u^d, v^d) (car les deux droites divisent le plan en 4 régions).

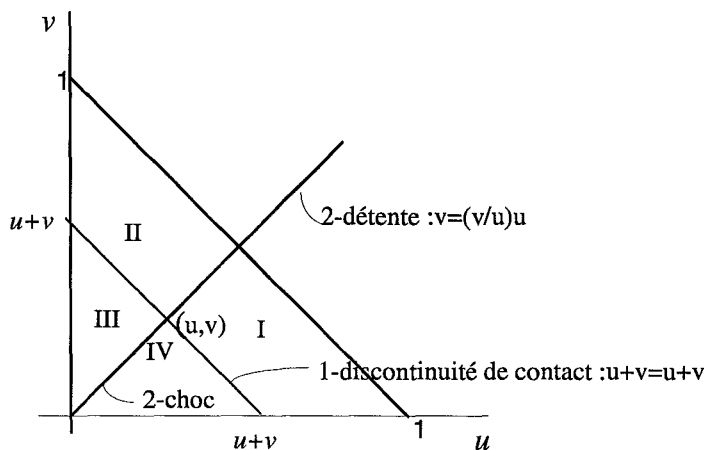


Figure 4.3 Pour un état donné les courbes des i-ondes divisent le domaine en quatre régions.

Sur la figure 4.3 on a :

* une 1-discontinuité de contact et une 2-détente si (u^d, v^d) est dans la région I ou II.

* une 1-discontinuité de contact et un 2-choc si (u^d, v^d) est dans la région III ou IV.

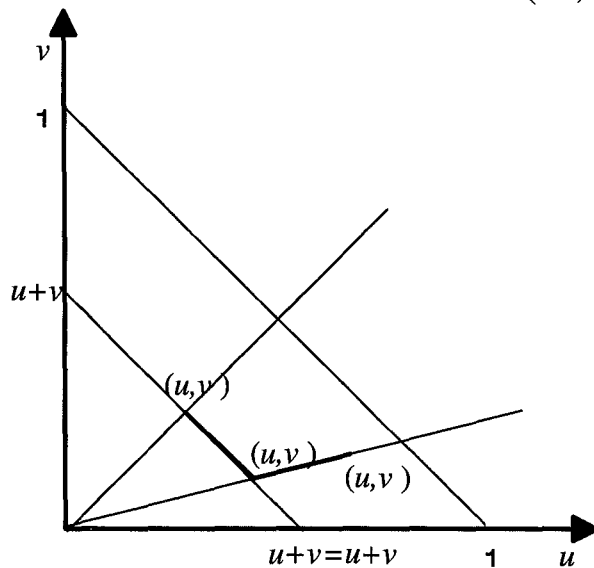


Figure 4.4 Les états par lesquelles passe le système pour relier l'état gauche (u^g, v^g) à l'état droite (u^d, v^d)

On a $p = 2$ donc la solution du problème de Riemann est formée de 3 états constants. Les deux états constants (u^g, v^g) et (u^d, v^d) sont des données du problème (sur les figures ci-après ils désignent respectivement (u^f, v^f) et (u^r, v^r)). Le troisième état constant (u^*, v^*) est donné par l'intersection des deux droites.

IV.4.1- Profils de la solution du problème de Riemann

Traçons les profils de u et de v dans le cas où $(u^d, v^d) = (u^r, v^r)$ est dans la région I (fig. 4.5) et dans la région III (fig. 4.6).

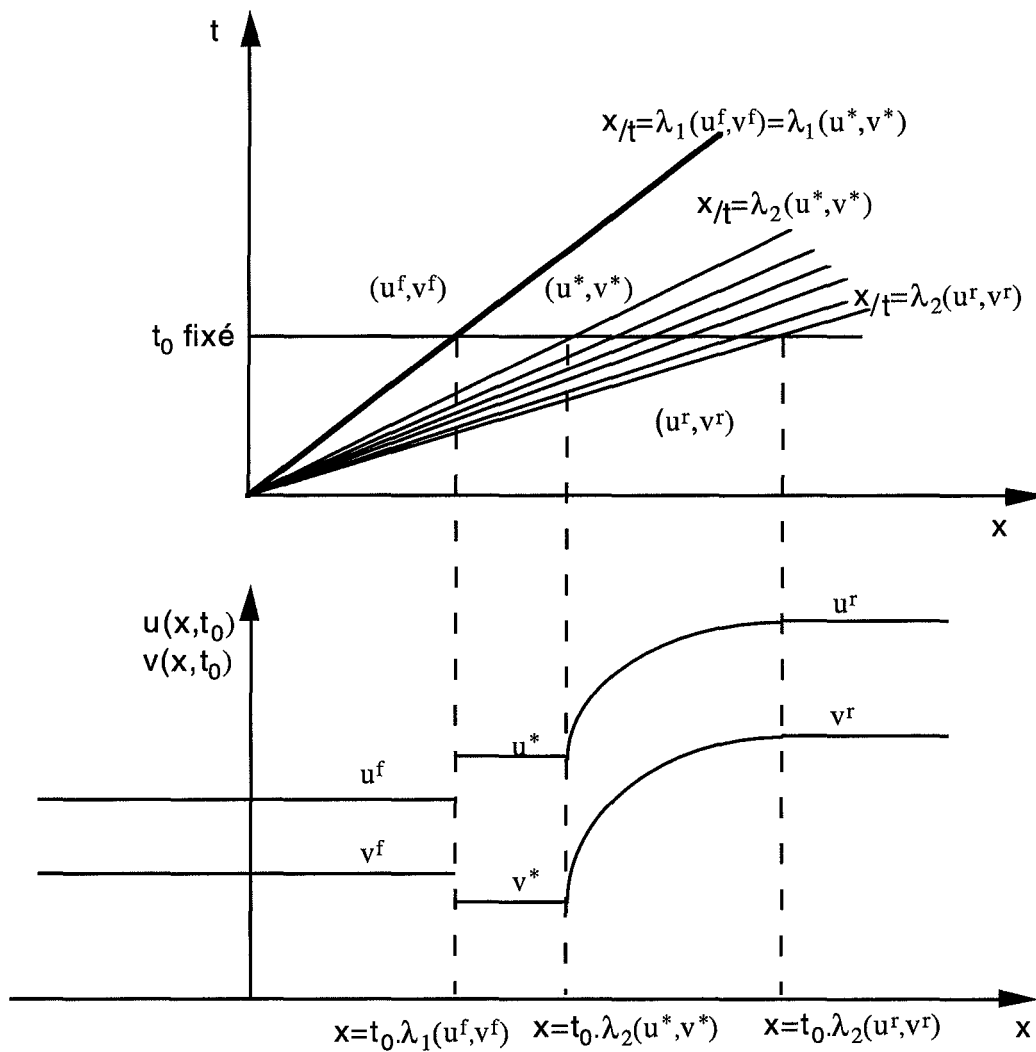


Figure 4.5 Profil de la solution du problème de Riemann quand l'état droit est dans la région I (voir fig. 4.3)

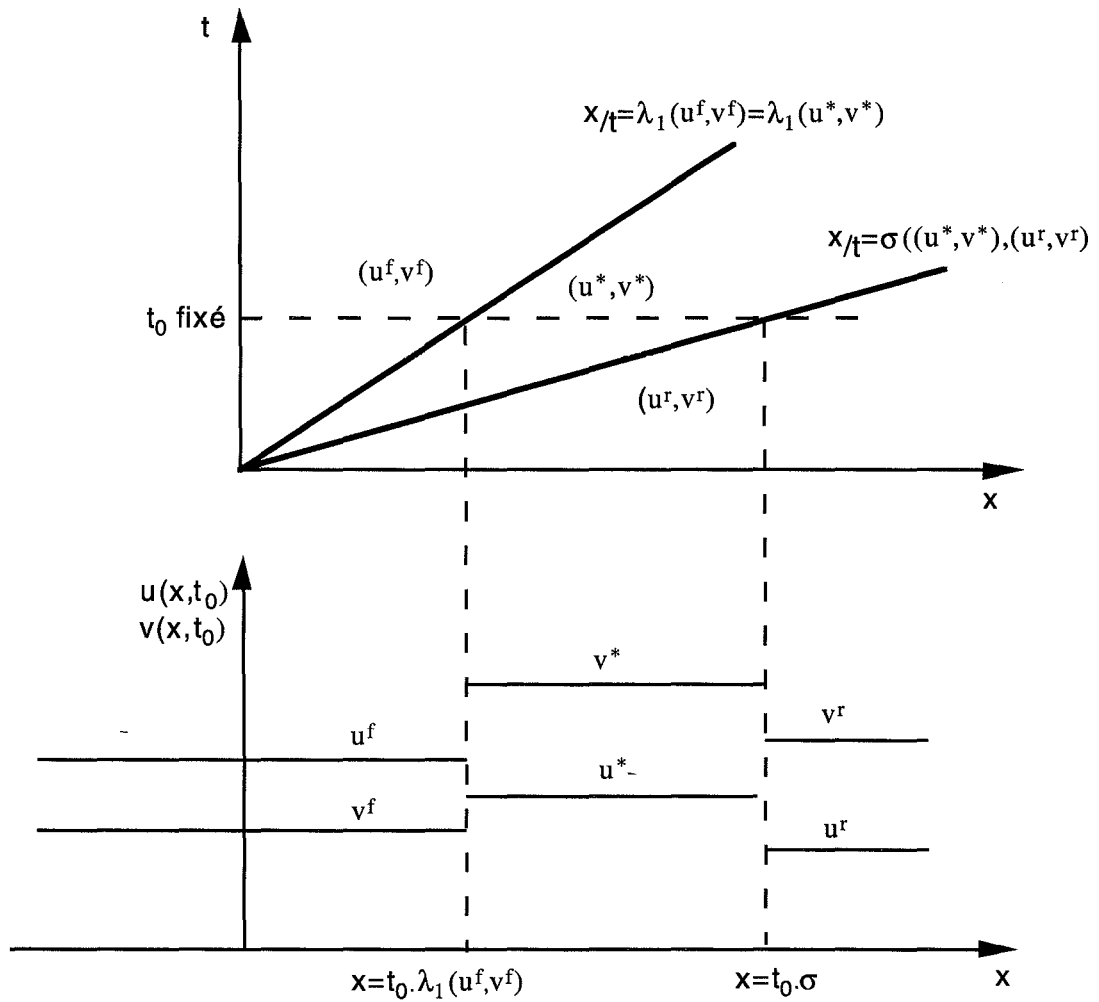


Figure 4.6 Profil de la solution du problème de Riemann quand l'état droit est dans la région III (voir fig. 4.3)

IV.4.2- Détermination de la concentration dans la phase fluide

La concentration dans la phase fluide est donnée par (4.i):

$$f(u, v) = \frac{u}{1-u-v} \text{ et } g(u, v) = \frac{v}{1-u-v}$$

Sur les états constants (c.à.d $u=cste, v=cste$) $f(u, v)$ et $g(u, v)$ sont constants.

Sur les détenteles reliant (\bar{u}, \bar{v}) à (u, v) on a d'après (4.16):

$$\frac{x}{t} = \frac{1}{(1-u-v)^2} \text{ et } x > t \text{ Donc } \frac{1}{(1-u-v)} = \sqrt{\frac{x}{t}} \text{ et } x > t$$

Et par suite :

$$f(u, v) = u \cdot \sqrt{\frac{x}{t}} \text{ et } g(u, v) = v \cdot \sqrt{\frac{x}{t}}$$

Or d'après (4.17) et (4.18) on a :

$$u = \frac{\bar{u}}{(\bar{u} + \bar{v})} \left(1 - \sqrt{\frac{t}{x}}\right)$$

$$v = \frac{\bar{v}}{(\bar{u} + \bar{v})} \left(1 - \sqrt{\frac{t}{x}}\right)$$

Donc :

$$f(u, v) = \frac{\bar{u}}{(\bar{u} + \bar{v})} \left(\sqrt{\frac{x}{t}} - 1\right)$$

$$g(u, v) = \frac{\bar{v}}{(\bar{u} + \bar{v})} \left(\sqrt{\frac{x}{t}} - 1\right)$$

IV.5- Solution faible et solution entropique du problème de Cauchy

Le problème de Cauchy (4.1)-(4.2) n'admet pas en général de solution globale régulière même si la donnée initiale U_0 l'est. On définit alors la notion de solution *faible* (au sens des distributions), pour lesquelles certaines discontinuités sont admises, comme suit :

U est solution *faible* du problème (4.1)-(4.2) si et seulement si pour toute fonction régulière à support compact dans $\bar{\Omega} = [0, T] \times \mathbb{R}$, on a :

$$\iint_{Q_T} \{U \Phi_t + F(U) \cdot \Phi_x\} dx dt = \iint_{\mathbb{R}} U_0(x) \Phi(0, x) dx$$

Le problème de Cauchy peut avoir plusieurs solutions faibles et certaines d'entre elles n'ont pas de sens physique. On est amené alors à chercher un critère de sélection : les solutions entropiques au sens de Lax.

IV.5.1- Entropie et flux d'entropie

Définition

Soient deux applications φ et ψ définies de $\mathbb{R}^p \rightarrow \mathbb{R}$.

On dit que φ est une *entropie* du système (4.1)-(4.2) associée au *flux* ψ si :

$$\nabla\varphi(U).A(U) = \nabla\psi(U) \quad \forall U \in D$$

L'entropie définie ci-dessus à un sens mathématique et ne coïncide pas avec l'entropie au sens thermodynamique. Cependant, on peut exprimer l'une en fonction de l'autre. C'est le cas pour le système de la dynamique des gaz ([11]) et pour le problème que nous traitons où l'entropie au sens mathématique est l'opposée de l'entropie physique ([16a], [18]) ■

IV.5.2- Solution faible entropique

En général, on montre que les systèmes de lois de conservation n'ont pas une solution unique. un critère de sélection permettant d'avoir l'unique solution qui a un sens physique, est l'inégalité d'entropie suivante.

Condition d'entropie de Lax

Les solutions faibles entropiques sont celles qui vérifient:

$$\partial_t \varphi(U) + \partial_x \psi(U) \leq 0 \quad \text{au sens des distributions.}$$

Pour toute entropie convexe φ , de flux associé ψ .

Si U est une solution régulière du problème de Cauchy, on a donc :

$$\partial_t \varphi(U) + \partial_x \psi(U) = 0$$

Définition

On dira qu'un choc (discontinuité) de U^s à U^d est *entropique* si :

$$[\psi(U)] \leq \sigma.[\varphi(U)]$$

pour tout entropie convexe φ , de flux associé ψ .

La quantité $[\psi(U)] - \sigma.[\varphi(U)]$ est appelée taux de production d'entropie.

IV.5.3- Quelques remarques sur le résultat obtenu

Soit E une entropie convexe du système (au sens mathématique) et L le flux d'entropie associé à E . E et L vérifient :

$${}^t \nabla L(u, v) = {}^t \nabla E(u, v). DF(u, v)$$

où F désigne la fonction isotherme du problème (4.1).

Comme pour les problèmes de la chromatographie, le système que nous étudions possède plusieurs couples entropie-flux d'entropie. Citons-en quelques uns :

$$E_1 = u+v \quad , \quad L_1 = \frac{1}{1-u-v}$$

$$E_2 = (u+v)^2 \quad , \quad L_2 = 2[-\log(1-u-v) + \frac{1}{1-u-v}]$$

$$E_3 = (u+v-1)^2 \quad , \quad L_3 = 2 \log(1-u-v)$$

Pour relier (\bar{u}, \bar{v}) à (u, v) (état à droite), on a d'après (4.15), (4.12) et (4.28) :

E_1 croît sur les 2-détentes.

E_1 reste constant sur les 1-discontinuités de contact.

E_1 décroît sur les 2-chocs.

Donc suivant les variations de E on peut déduire la courbe d'onde qui lie les deux états.

On peut montrer ceci en se ramenant à une équation scalaire. En effet en sommant les deux membres du système (4.1), le couple (E_1, L_1) vérifie :

$$\partial_t E_1 + \partial_x L_1 = 0$$

En posant $w = 1-u-v$, on obtient :

$$\partial_t w + \partial_x \frac{-1}{w} = 0$$

avec la condition initiale :

$$w|_{t=0} = \begin{cases} w^g = 1-u^g - v^g & \text{si } x < 0 \\ w^d = 1-u^d - v^d & \text{si } x > 0 \end{cases}$$

La fonction $g(w) = -\frac{1}{w}$ est concave donc les chocs admissibles sont ceux qui sont croissants.

Autrement dit si $w^g < w^d$ c.à.d $u^g + v^g > u^d + v^d$

a) Bilan entropique

Sur la 1-discontinuité de contact reliant (\bar{u}, \bar{v}) à (u, v) (à droite), on a vu d'après (4.22) que :

$$u + v = \bar{u} + \bar{v}$$

donc E_1 et L_1 restent constants. Et par suite le taux de production est nulle sur la 1-discontinuité de contact pour ce couple (E_1, L_1) .

Et en additionnant membre à membre dans (R.H) on obtient :

$$\frac{1}{1-u-v} - \frac{1}{1-\bar{u}-\bar{v}} = \sigma((u+v) - (\bar{u} + \bar{v}))$$

Cette dernière équation s'écrit :

$$[L(u, v)] = \sigma[E(u, v)]$$

Et par suite la production d'entropie est nulle sur le 1-choc pour ce couple (E_1, L_1) .

b) Augmentation des concentrations

Dans le cas scalaire, on montre que la solution u du problème de Cauchy, associé à la condition initiale u_0 , vérifie:

$$\|u\|_{L^\infty(\Omega)} \leq \|u_0\|_{L^\infty(\mathfrak{R})} \quad (\text{c. à. d. } u \in [-R, R] \text{ où } R = \sup_{x \in \mathfrak{R}} |u_0(x)|)$$

Cela veut dire, dans notre cas (u et u_0 positifs), que la solution u ne peut pas dépasser le maximum de u_0 .

Comme on peut voir ceci sur la figure 4.5, ce résultat n'est pas vrai en dimension $p \geq 2$: l'état intermédiaire u^* du 1^{er} constituant dépasse les deux états u^f et u^r (données du problème). Cela veut dire que localement dans une roche, on peut avoir une surconcentration de l'un des constituants et appauvrissement de l'autre.

CHAPITRE V

ÉTUDE DU PROBLÈME GÉOLOGIQUE GÉNÉRAL

V.1- Position du problème

V.2- Hyperbolicité et stabilité thermodynamique

V.2.1- Valeurs propres et vecteurs propres du système

V.2.2- Signes des valeurs propres

V.3- Détermination des courbes d'ondes

V.3.1- Ondes de détente

V.3.2- Ondes de chocs

V.4- Cas du problème limite ($a = 0$)

V.5- Résolution numérique

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude mathématique du modèle obtenu au chapitre II associé à l'une des isothermes du chapitre I. Dans une première partie, nous vérifions la condition de stabilité thermodynamique et l'hyperbolicité du système. Nous exprimons ensuite les valeurs propres (qui sont des vitesses de concentration généralisées) et leurs signes (qui indiquent le sens du déplacement du front réactionnel). Et nous déterminons aussi les états par lesquelles passe le système et qui sont des courbes de détente ou des courbes de choc.

V.1- Position du problème

Nous nous proposons d'étudier le système (2.44) dans le cas où la solution solide est formée de trois pôles ($M = 3$). Pour simplifier les notations, on pose :

$$\begin{cases} x_1 = u \\ x_2 = v \\ x_3 = w \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} F_1 = F \\ F_2 = G \\ F_3 = H \end{cases}$$

Le système d'équations s'écrit alors:

$$(P) \begin{cases} \text{Chercher } (u, v, w) \in \mathbb{R}^{+3} \text{ tq :} \\ \partial_t u + \partial_x F(u, v, w) = 0 \\ \partial_t v + \partial_x G(u, v, w) = 0 \\ \partial_t w + \partial_x H(u, v, w) = 0 \\ u + v + w = 1 \end{cases} \quad (5.1)$$

où u , v et w désignent les fractions molaires des constituants de la phase solide et F , G et H les fonctions isothermes (à un facteur près) régissant le passage des constituants entre le solide et le fluide ($F + G + H = 1$). Si l'un des constituants est totalement absent du système (par exemple $w = 0$ et par suite $H = 0$) alors il est plus commode d'utiliser le modèle à un constituant (cf. chap. III).

Le domaine est schématisé par le triangle ci-après (figure 5.1) et sur lequel on représentera les états du système. Il est donnée par l'équation suivante :

$$T = \{(u, v, w) \in (\mathbb{R}^+)^3 / u + v + w = 1\} \quad (5.2)$$

Soit D la projection du triangle T sur le plan (u, v) .

$$D = \{(u, v) \in \mathbb{R}^{+2} / u + v \leq 1\}. \quad (5.3)$$

On obtient alors deux constituants *indépendants* :

$$u \geq 0, v \geq 0 \quad \text{et} \quad u + v \leq 1.$$

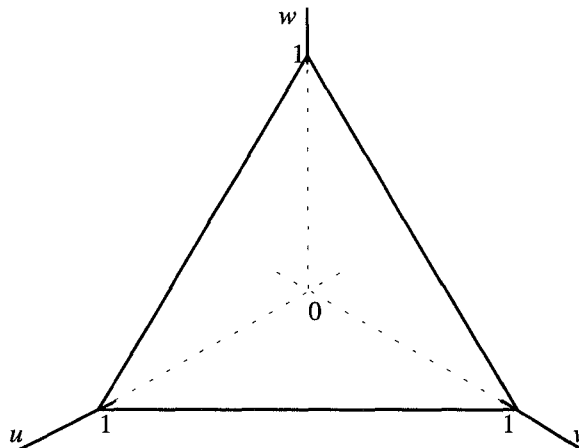


Figure 5.1 : Triangle de composition

Pour résoudre complètement (P), il suffit de résoudre le système (S) suivant :

$$(S) \begin{cases} \text{Chercher } (u, v) \in D \text{ tq :} \\ \partial_t u + \partial_x F(u, v) = 0 \\ \partial_t v + \partial_x G(u, v) = 0 \end{cases} \quad (5.4)$$

Stabilité thermodynamique

De point de vue thermodynamique les dérivées partielles de F et G doivent vérifier les deux conditions suivantes ([12]) :

$$1) F_u > 0 \text{ et } G_v > 0 \quad (5.5)$$

$$2) F_v \cdot G_u > 0 \quad (5.6)$$

V.2- Hyperbolicité et stabilité thermodynamique

L'isotherme exprimée au chapitre II (équation (2.34) et (2.52)) a la forme suivante :

$$(Iso.1) \quad \begin{cases} F(u, v) = \frac{f(u, v)}{D} \\ G(u, v) = \frac{g(u, v)}{D} \\ H(u, v) = \frac{h(u, v)}{D} \end{cases} \quad (5.7)$$

où : $D = f(u, v) + g(u, v) + h(u, v)$

$$\text{avec} \quad \begin{cases} f(u, v) = Ku e^{a(1-u-v)v} \\ g(u, v) = Lv e^{a(1-u-v)u} \\ h(u, v) = Mwe^{auv} \end{cases} \quad (5.8)$$

a, K, L et M sont des constantes strictement positives telles que :

$$a \in [0,1], K < L < M \text{ et } \frac{M}{K} > \frac{M}{L} > 1+a. \quad (5.9)$$

Lemme

Les dérivées partielles des fonctions F et G vérifient :

$$i) F_u > F_v > 0 \quad (5.10)$$

$$ii) G_v > G_u > 0 \quad (5.11)$$

Ces deux conditions nous permettent de dire qu'on a *la Stabilité thermodynamique* au sens de Glueckauf ([12]).

Remarque

Il suffit de montrer la première inégalité. l'autre inégalité est évidente et découle de la précédente. Il suffit d'échanger les rôles de u et v et ceux de K et L .

V.2.1- Valeurs propres du système

Soit $\lambda = \lambda(u, v)$ une valeur propre de $A(u, v)$, elle vérifie :

$$\lambda^2 - \lambda(F_u + G_v) + F_u G_v - F_v G_u = 0 \quad (5.12)$$

Proposition:

Si les constantes a, K, L et M sont telles que :

$$0 \leq a < 1 \text{ et } \frac{M}{K} > \frac{M}{L} > 1 + a \quad (5.13)$$

alors le système (S) est strictement hyperbolique.

En effet :

Le système est hyperbolique si les racines de l'équation (5.12) sont réelles et distinctes.

-On a :

$$\Delta = (F_u + G_v)^2 - 4(F_u G_v - F_v G_u) = (F_u - G_v)^2 + 4F_v G_u \quad (5.14)$$

Or si $0 \leq a < 1$ et $\frac{M}{K} > \frac{M}{L} > 1 + a$ alors F_v et G_u sont strictement positives d'après le lemme.

D'où le résultat.

V 2.2- Signes des valeurs propres du système

Les valeurs propres de $A(u, v)$ sont :

$$\lambda_1 = \frac{1}{2}[(F_u + G_v) - \sqrt{\Delta}] \quad (5.15)$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{2}[(F_u + G_v) + \sqrt{\Delta}] \quad (5.16)$$

Où Δ est donné par les équations (5.14).

Proposition

Les deux valeurs propres λ_1 et λ_2 sont positives.

En effet:

La valeur propre λ_2 est strictement positive (d'après le lemme). De même λ_1 est strictement positive car d'après le lemme on a :

$$4(F_v G_u - F_u G_v) \leq 0 \quad (5.17)$$

et par suite

$$(F_u + G_v)^2 > (F_u + G_v)^2 + 4(F_v G_u - F_u G_v)$$

et puisque toutes les dérivées partielles de F et G sont positives alors on a :

$$(F_u + G_v) > \sqrt{(F_u + G_v)^2 + 4(F_v G_u - F_u G_v)}$$

et par suite $\lambda_1 > 0$.

V.2.3- Vecteurs propres du système

Les vecteurs propres à droite r^i sont solution de :

$$A(u, v).r^i(u, v) = \lambda(u, v)r^i(u, v) \quad i = 1, 2. \quad (5.18)$$

On peut prendre ces vecteurs propres r^i sous la forme suivante :

$$r^i(U) = (-1)^{i+1} \begin{pmatrix} 1 \\ a_i \end{pmatrix} \quad (5.19)$$

avec
$$a_i = \frac{G_u}{\lambda_i - G_v} = \frac{\lambda_i - F_u}{F_v} \quad (5.20)$$

(la dernière égalité de (5.20) vient du fait que λ_i est valeur propre)

On normalise le vecteur $r_i(U)$ en $r_0^i(U)$ par :

$$r_0^i(U) = \alpha_i(U).r^i(U) \quad \text{tq} \quad \nabla \lambda_i(U).r_0^i(U) = 1 \quad (5.21)$$

V.3- Courbes d'ondes

V.3.1- Courbes de détente

Par définition, les invariants de Riemann W_i sont solution de :

$$\nabla W_i \cdot r^i = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial W_i}{\partial u} + a_i \frac{\partial W_i}{\partial v} = 0 \quad i = 1, 2. \quad (5.22)$$

Or une onde de i -détente est une courbe dans le plan (u, v) le long de laquelle le i -invariant de Riemann reste constant. Donc d'après le théorème des fonctions implicites on a :

$$v = v(u) \quad (5.23)$$

W_i vérifie :

$$W_i(u, v) = Cste \Leftrightarrow dW_i = 0$$

$$\text{et } \partial_u W_i \cdot du + \partial_v W_i \cdot dv = 0$$

Donc on peut exprimer v comme fonction de u :

$$\frac{dv}{du} = - \frac{\partial_u W_i}{\partial_v W_i}$$

Donc d'après (5.22), on déduit que sur la $i^{\text{ème}}$ détente on a :

$$\frac{dv}{du} = a_i = \frac{G_u}{\lambda_i - G_v} = \frac{\lambda_i - F_u}{F_v} \quad (5.24)$$

Déterminer le sens des variations de la $i^{\text{ème}}$ détente revient à déterminer le signe de a_i .

Proposition

La courbe $v = v(u)$ de la 1-détente est décroissante et celle de la 2-détente est croissante.

En effet :

Les dérivées partielles de F et de G vérifient :

$$F_v > 0 \text{ et } G_u > 0 \text{ et par suite } F_v G_u > 0$$

$$\text{et on a : } \lambda_{1-} G_v = \frac{1}{2} [(F_u - G_v) - \sqrt{\Delta}] = \frac{1}{2} [(F_u - G_v) - \sqrt{(F_u - G_v)^2 + 4F_v G_u}] < 0$$

et $G_u > 0$ et par suite a_1 est négatif

$$\lambda_{2-} G_v = \frac{1}{2} [(F_u - G_v) + \sqrt{\Delta}] = \frac{1}{2} [(F_u - G_v) + \sqrt{(F_u - G_v)^2 + 4F_v G_u}] > 0$$

et $G_u > 0$ et par suite a_2 est positif.

V.3.2- Courbes de choc

Soit $x = x(t)$ une courbe le long de laquelle la solution est discontinue (figure 5.2). Les courbes de choc doivent satisfaire la relation de Rankine-Hugoniot suivante :

$$\begin{cases} F(u, v) - F(u_0, v_0) = \sigma(u - u_0) \\ G(u, v) - G(u_0, v_0) = \sigma(v - v_0) \end{cases} \quad (5.25)$$

où $\sigma = \sigma(u, v, u_0, v_0)$ est la vitesse du choc entre les deux états (u, v) et (u_0, v_0) .

Les deux équations de (5.25) nous donnent :

$$\sigma = \frac{F(u, v) - F(u_0, v_0)}{u - u_0} = \frac{G(u, v) - G(u_0, v_0)}{v - v_0} \quad (5.26)$$

En éliminant σ entre les deux équations de (5.25), on obtient :

$$(u - u_0)(G(u, v) - G(u_0, v_0)) = (v - v_0)(F(u, v) - F(u_0, v_0)) \quad (5.27)$$

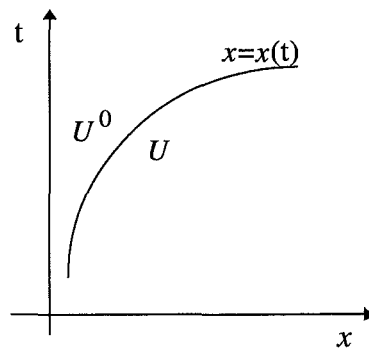


Figure 5.2

Remarque

F et G ayant des expressions compliquées, on ne peut pas déterminer explicitement les courbes de choc dans le plan (u, v) . On peut les déterminer numériquement par les deux façons suivantes.

a)- sous forme différentielle

En différenciant l'équation (5.27) par rapport à u , on obtient :

$$\frac{dv}{du} = \begin{cases} s(u, v) = \frac{G(u, v) - G(u_0, v_0) + (u - u_0)G_u + (v - v_0)F_u}{F(u, v) - F(u_0, v_0) + (v - v_0)F_v - (u - u_0)G_v} & \text{si } u \neq u_0 \\ a_i & \text{si } u = u_0 \end{cases} \quad (5.28)$$

En résolvant l'E.D, on obtient les deux courbes de choc.

Remarque

La valeur de la dérivée calculée en u_0 doit être la même pour le i -choc et la i -détente car entre ces deux courbes, il y a un raccordement C^2 en (\tilde{u}_0, v_0) .

b)- Résolution d'un système non linéaire

On fixe dans l'équation (5.27) l'une des deux variables u ou v à une valeur donnée par la discrétisation en pas uniforme de l'intervalle $[0, 1]$. On aura alors une équation non linéaire à une seule inconnue. Ensuite on détermine cette inconnue par la méthode du point fixe ou la méthode de Newton de telle sorte que :

$$u, v \in [0, 1] \text{ et } u + v \leq 1$$

En balayant l'intervalle $[0, 1]$, on obtient les deux courbes de choc en résolvant à chaque pas de discrétisation le système non linéaire.

Proposition

Soit (u_0, v_0) un état donné tel que $u_0 + v_0 = 1$ alors les états (u, v) qu'on peut lier à (u_0, v_0) à droite par 1-choc sont donnés par la droite d'équation :

$$u + v = 1 \quad (5.29),$$

de vitesse σ_1 donnée par :

$$\sigma_1 = \frac{KL}{(L + (K - L)u)(L + (K - L)u_0)} \quad (5.30)$$

$$\text{et on a : } \quad \frac{K}{L} < \sigma_1 < \frac{L}{K} \quad (5.31)$$

La vitesse du 2-choc est indépendante de u_0 et v_0 et vérifie :

$$H(u, v) = \sigma_2 w \quad (5.32)$$

En effet : si (u_0, v_0) est tel que $u_0 + v_0 = 1$ alors $H(u_0, v_0) = 0$.

Sur un choc on a la relation de Rankine-Hugoniot suivante :

$$F(u, v) - F(u_0, v_0) = \sigma(u - u_0)$$

$$G(u, v) - G(u_0, v_0) = \sigma(v - v_0)$$

En sommant membre à membre les deux égalités précédentes et en tenant compte que :

$$F(u, v) + G(u, v) + H(u, v) = 1 \quad (5.33)$$

on obtient :

$$H(u, v) = \sigma(1 - u - v) = \sigma w \quad (5.34)$$

Deux cas se présentent :

cas 1 si $w = 0$ alors la relation précédente est vérifiée et on a la courbe de 1-choc: $u + v = 1$.

La vitesse est déterminée par l'une des équations de R.H :

$$\sigma_1 = \frac{KL}{(Ku + Lv)(Ku_0 + Lv_0)}$$

cas 2 si $w \neq 0$ alors La vitesse de la courbe de 2-choc est indépendante de u_0 et v_0 et vérifie :

$$0 < \sigma_2 w < 1 \quad (5.35)$$

Remarque

Puisque les constituants de la solution (u , v et w) jouent un rôle symétrique, la proposition précédente nous assure que la solution du problème est toujours dans le domaine d'étude :

$$T = \{ (u, v, w) \in \mathbb{R}^{+3} / u + v + w \leq 1 \} \text{ (figure 5.3).}$$

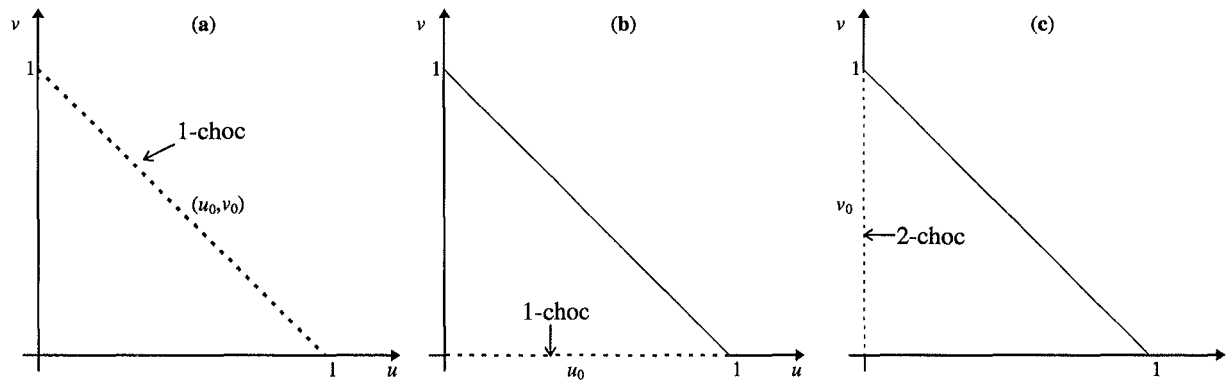


Figure 5.3 := les états (u,v) qu'on peut lier à un état sur la frontière du domaine par un choc à droite.

(a) $u + v = 1$ (ou $w = 0$) (b) $u + w = 1$ (ou $v = 0$) (c) $v + w = 1$ (ou $u = 0$)

V.3.3- Résolution du problème de Riemann : application au problème

Cette section se propose de déterminer numériquement les courbes d'ondes (chocs ou détente) qui forment la solution du problème de Riemann. Pour le problème géologique que nous étudions, ce cas correspond à la transformation d'une roche homogène par un fluide de composition constante en déséquilibre avec cette roche. Notre application porte sur la transformation du grenat et du pyroxène calcique.

La solution du problème d'interaction fluide-minéral dépend fortement de la composition initiale du minéral, du paramètre a de la solution solide et plus particulièrement des rapports des constantes d'équilibre. En faisant une étude comparative du modèle général ($a \neq 0$) et du cas ($a = 0$) étudié dans la section suivante et dans un cas particulier au chapitre IV, nous remarquons que :

- le paramètre a guide le caractère plus ou moins rectiligne des courbes de choc et de détente.
- les rapports des constantes d'équilibre influencent l'orientation de ces courbes.

Sur les figures 5.4 - 5.7, nous présentons quatre exemples d'expériences numériques montrant l'évolution de la composition des grenats dans le triangle grossulaire - spessartite - almandin ou celle des pyroxènes dans le triangle diopside - hédénbergite - johannsénite. Le minéral de départ (grenat ou pyroxène) est indexé par la lettre (d) et le minéral en équilibre avec le fluide métasomatique par la lettre (g). Les paramètres utilisés pour ces expériences sont indiqués sur leurs figures correspondantes.

Pour une validation du modèle étudié et une confrontation aux observations géologiques, on se reportera au chapitre VII.

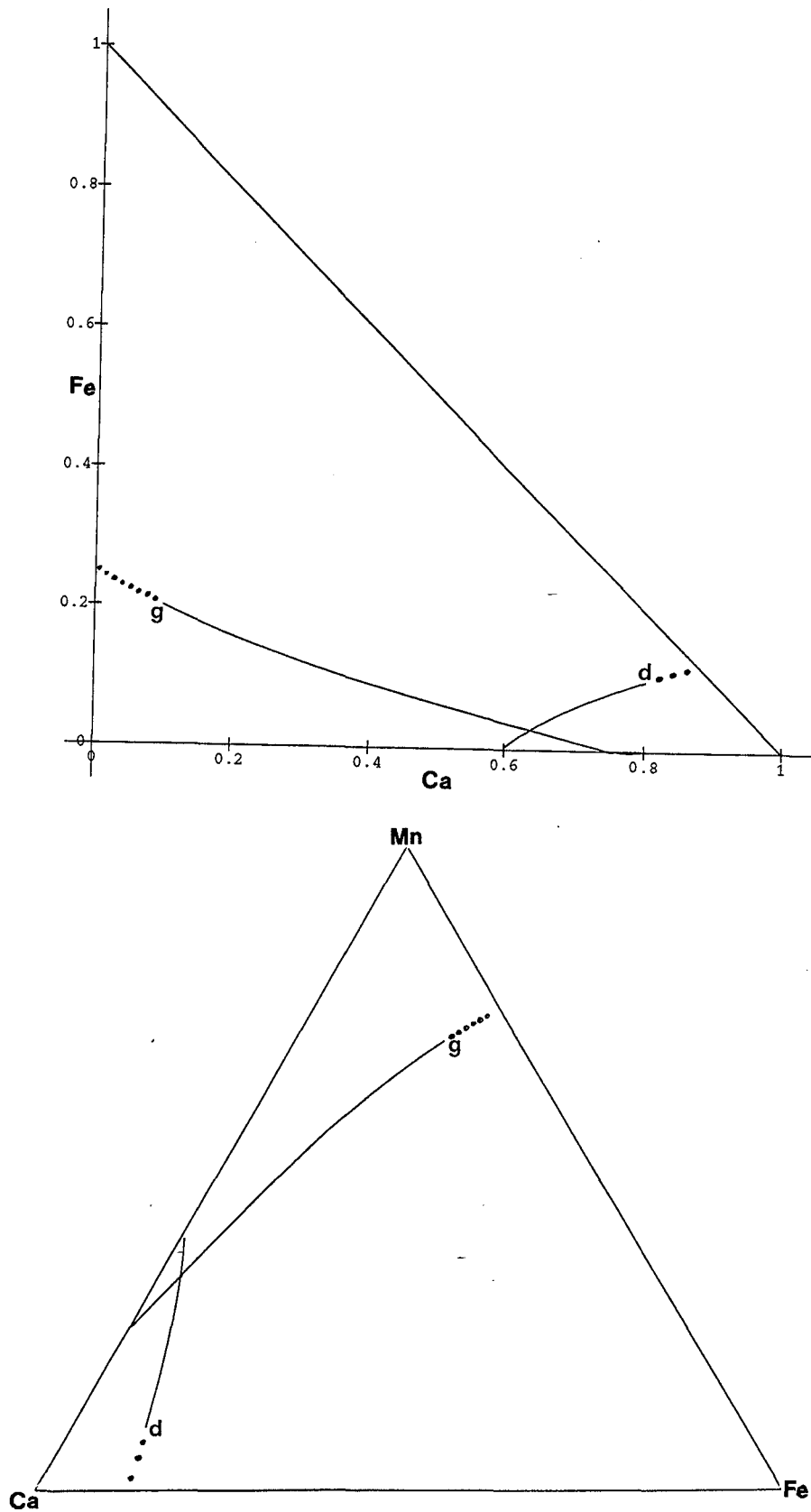


Figure 5.4 courbes d'ondes montrant l'évolution de la composition des grenats et reliant l'état gauche (g) et l'état droite (d). (— = détente, = choc). Les paramètres utilisés sont les suivants : $a = 0.9$, $K = 1$, $L = 2$, $M = 6$

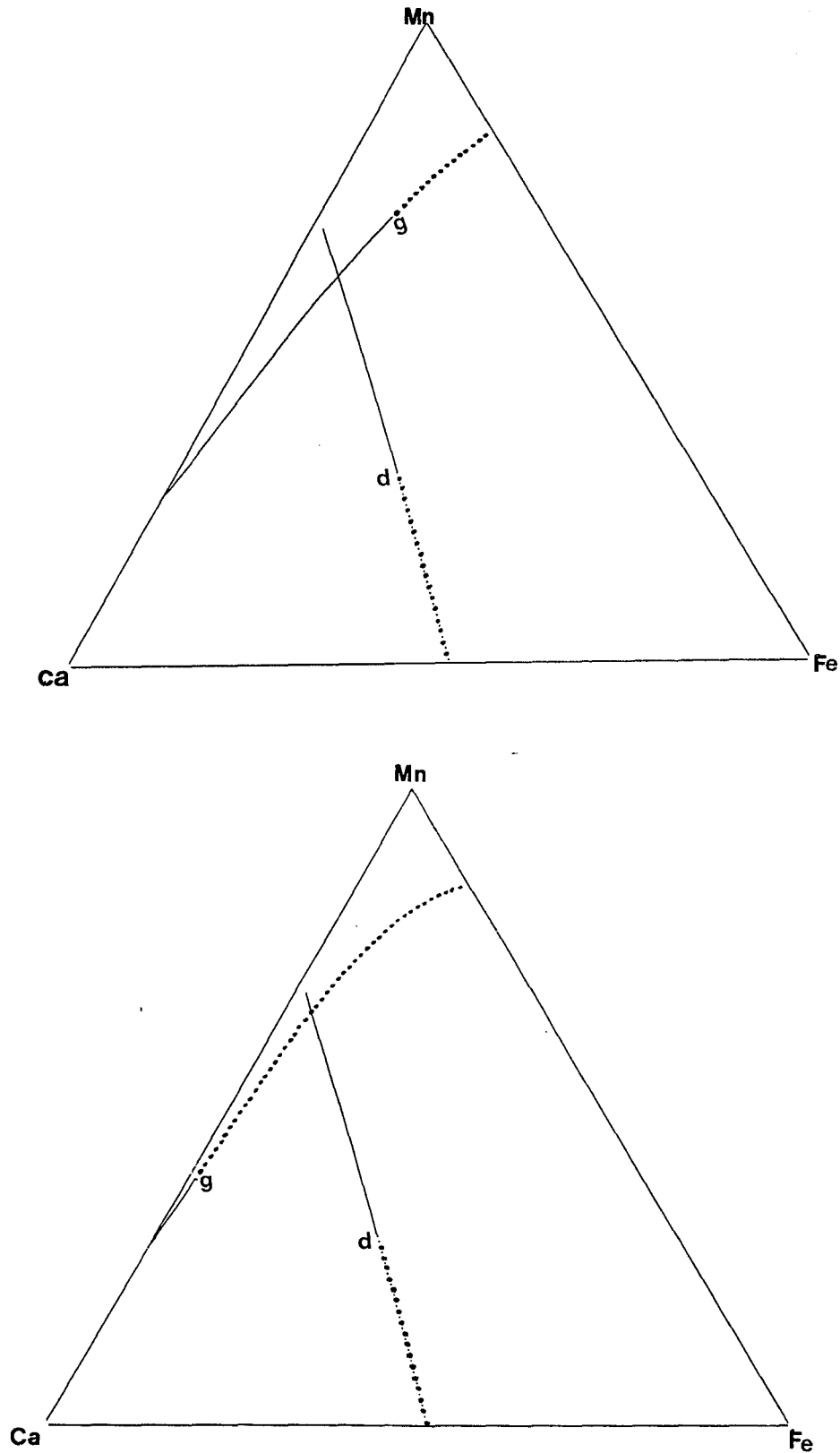


Figure 5.5 Courbes d'ondes liant l'état gauche (g) et l'état droite (d). (— = détente, = choc). Les paramètres utilisés sont les suivants (5.5-a) : $a = 0.9$, $K = 1$, $L = 2.$, $M = 6$; (5.5-b) : $a = 0.9$, $K = 1$, $L = 2.$, $M = 6$. On remarque que la courbe de 1-onde change avec la position de u^2

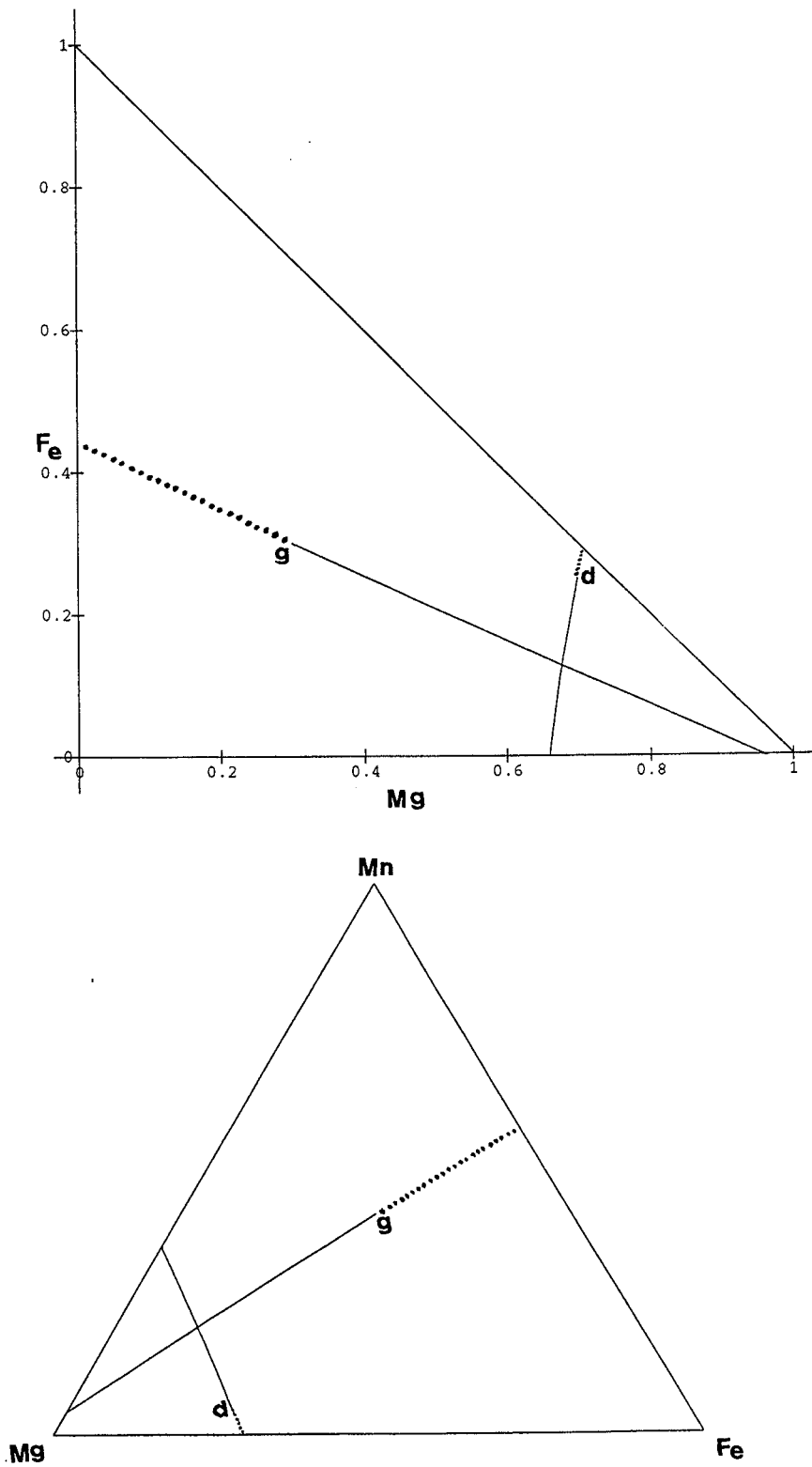


Figure 5.6 Courbes d'ondes liant l'état gauche (g) et l'état droite (d) montrant l'évolution de la composition des pyroxènes. (— = détente, = choc). Les paramètres utilisés sont les suivants : $a = 0.9$, $K = 1$, $L = 10$, $M = 40$. On remarque, en comparaison avec les figures 5.4 et 5.5, les rapports M/K et L/K influencent l'orientation des courbes d'ondes mais aussi le caractère plus ou moins rectiligne de ces courbes.

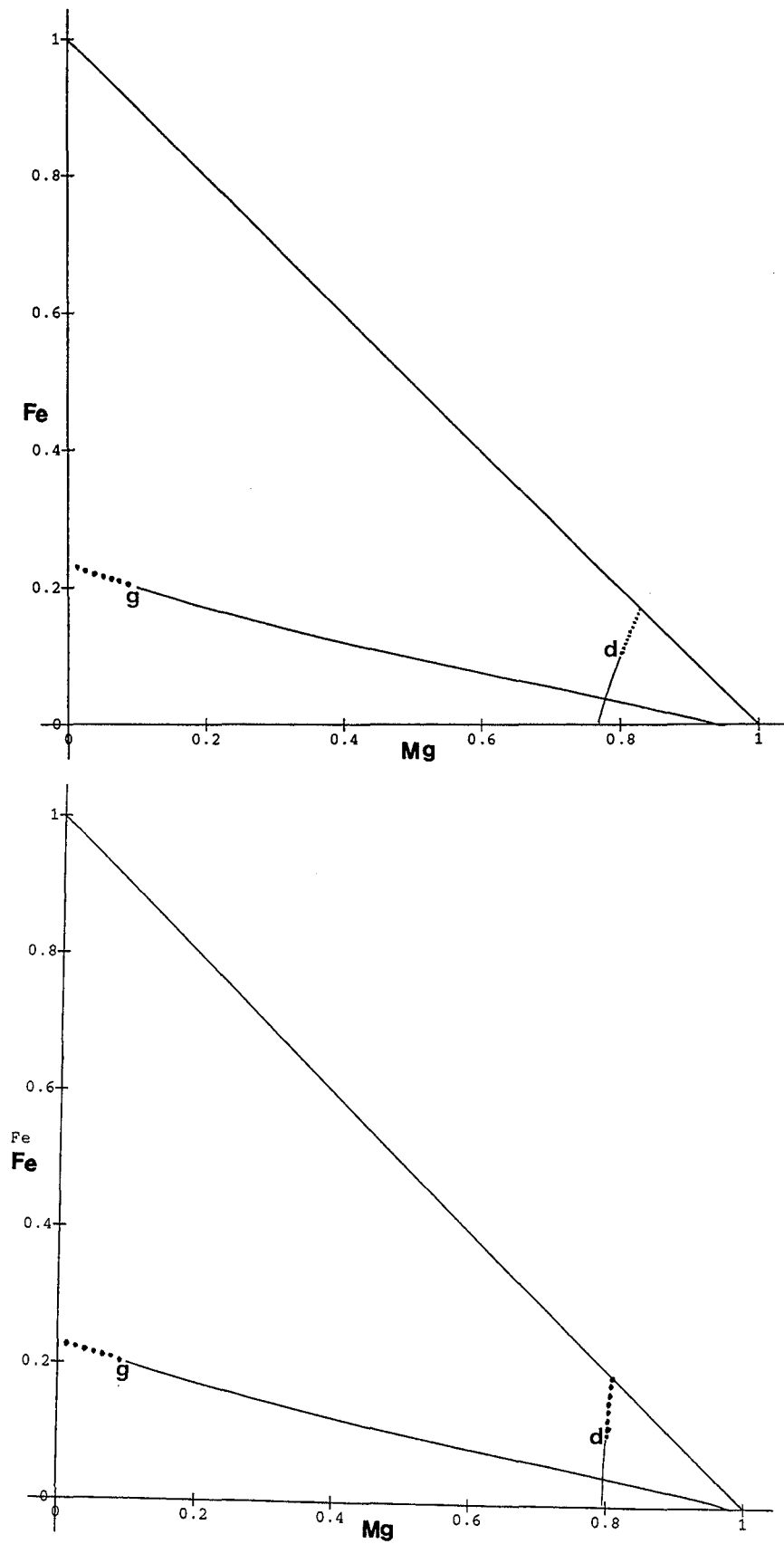


Figure 5.7 Courbes d'ondes liant l'état gauche (g) et l'état droite (d). (— = détente, = choc).
 Les paramètres utilisés sont les suivants : (5.7-a) $a = 0.9$, $K = 1$, $L = 10$, $M = 50$; (5.7-b) $a = 0.9$, $K = 1$, $L = 30$,
 $M = 50$. Mêmes remarques que la figure 5.6.

V.4- Cas du problème limite ($a = 0$)

Dans ce qui suit, on suppose que la phase solide est constituée de M constituants indépendants ($M \geq 2$).

Nous avons vu au § I.4.4 que, dans le cas où $a = 0$, l'isotherme obtenue peut se mettre sous la forme d'une isotherme de Langmuir. Le problème associé à un cas particulier de cette isotherme, a été étudié au chapitre IV. Dans ce dernier, nous avons montré que les courbes de choc et de détente sont des droites. Dans la section qui suit, on se propose de montrer que ce résultat est aussi vrai dans un cadre plus général. Sous forme matricielle la fonction isotherme s'écrit (cf. Chapitre I) : $C = F(U)$. Sa $i^{\text{ème}}$ composante est donnée par :

$$C_i^f = F_i(x_1, \dots, x_{M-1}) = N_i \frac{\alpha_i x_i}{1 - \sum_{i=1..M-1} \alpha_i x_i}$$

avec
$$N_i = \frac{1 - \alpha_i}{\alpha_i} \text{ et } 0 < \alpha_i < 1.$$

V.4.1- Modèle simplifié à deux constituants indépendants

En effectuant un changement de variables, le système à résoudre s'écrit :

$$\begin{cases} \partial_\tau u + \partial_x F(u, v) = 0 \\ \partial_\tau v + \partial_x G(u, v) = 0 \end{cases}$$

où
$$\begin{cases} F(u, v) = K \frac{u}{1 - u - v} \\ G(u, v) = L \frac{v}{1 - u - v} \end{cases} \quad K \text{ et } L \text{ sont des constantes strictement positives.}$$

Proposition

Les courbes d'une i -détente et d'un i -choc sont des droites. En plus ces courbes sont confondues.

En effet:

Sur les détente, on a vu en (5.22) qu'on peut exprimer v comme fonction de u : $v = v(u)$.

posons :

$$X = \frac{dv}{du} \quad (5.36)$$

On remarque que $X_1 = a_1$ et $X_2 = a_2$, définies en (5.24), sont solution de l'équation :

$$F_v X^2 - [G_v - F_u]X - G_u = 0 \quad (5.37a)$$

En remplaçant dans (5.37a) les dérivées partielles de F et G par leur expressions on obtient :

$$KuX^2 - [L(1-u) - K(1-v)]X - Lv = 0 \quad (5.37b)$$

En dérivant (5.37b) par rapport à u on obtient :

$$K(X^2 + 2uXX'_u) - [L(1-u) - K(1-v)]X'_u - [-L + KX]X - LX = 0 \quad (5.38)$$

En réarrangeant les termes de (5.38), on aboutit à :

$$[2KuX - L(1-u) + K(1-v)]X'_u = 0 \quad (5.39)$$

Or d'après les équations (5.15), (5.16) et (5.24) on a :

$$2F_v X - (G_v - F_u) = \pm\sqrt{\Delta}$$

Et puisque le système est strictement hyperbolique ($\Delta \neq 0$) alors

$$[2F_v X - (G_v - F_u)] = [2KuX - L(1-u) + K(1-v)] \neq 0 \text{ et } X'_u = 0$$

et par conséquent, sur la i -détente, la fonction $v = v(u)$ est une fonction linéaire de u dont la pente est donnée par :

$$X_i = \frac{\lambda_i(u_0, v_0) - F_u(u_0, v_0)}{F_v(u_0, v_0)} \equiv a_i(u_0, v_0) \quad i=1,2 \quad (5.40)$$

Donc la courbe de i -détente est une droite donnée par :

$$v - v_0 = a_i(u_0, v_0)(u - u_0) \quad (5.41)$$

Montrons que ce résultat est aussi vrai pour les chocs. En effet :

En exprimant la relation de Rankine-Hugoniot et en éliminant σ , on obtient (5.42):

$$Ku_0(v - v_0)^2 + (K(1 - v_0) - L(1 - u_0))(v - v_0)(u - u_0) - Lv_0(u - u_0)^2 = 0$$

Posons $X = \frac{v - v_0}{u - u_0}$. L'équation (5.42) devient :

$$Ku_0X^2 + (K(1 - v_0) - L(1 - u_0))X - Lv_0 = 0 \quad (5.43)$$

dont les racines sont données par :

$$X_i = \frac{\lambda_i(u_0, v_0) - F_u(u_0, v_0)}{F_v(u_0, v_0)} \equiv a_i(u_0, v_0) \quad i=1,2 \quad (5.44)$$

Donc la courbe de i -choc est une droite donnée par :

$$v - v_0 = a_i(u_0, v_0)(u - u_0) \quad (5.45)$$

Nous remarquons, d'après (5.41) et (5.45), que la courbe de i -choc et celle de i -détente sont confondues (elles ont la même équation) ■

Remarque

Du point de vue théorique, on doit s'attendre à ce résultat, car : il y a au moins un raccordement C^2 entre un i -choc et une i -détente et si leur courbes sont des droites alors elles sont confondues ■

Expériences numériques

Dans le cas où les paramètres de la solution solide sont identiquement nuls, nous présentons, sur les figures 5.8 et 5.9, deux exemples d'expériences numériques montrant l'évolution de la composition des grenats dans le triangle grossulaire - spessartite - almandin ou celle des pyroxènes dans le triangle diopside - hédénbergite - johannsenite. Le minéral de départ (grenat ou pyroxène) est indexé par la lettre (d) et le minéral en équilibre avec le fluide métasomatique par la lettre (g). Les paramètres utilisés pour ces expériences sont indiqués sur les figures.

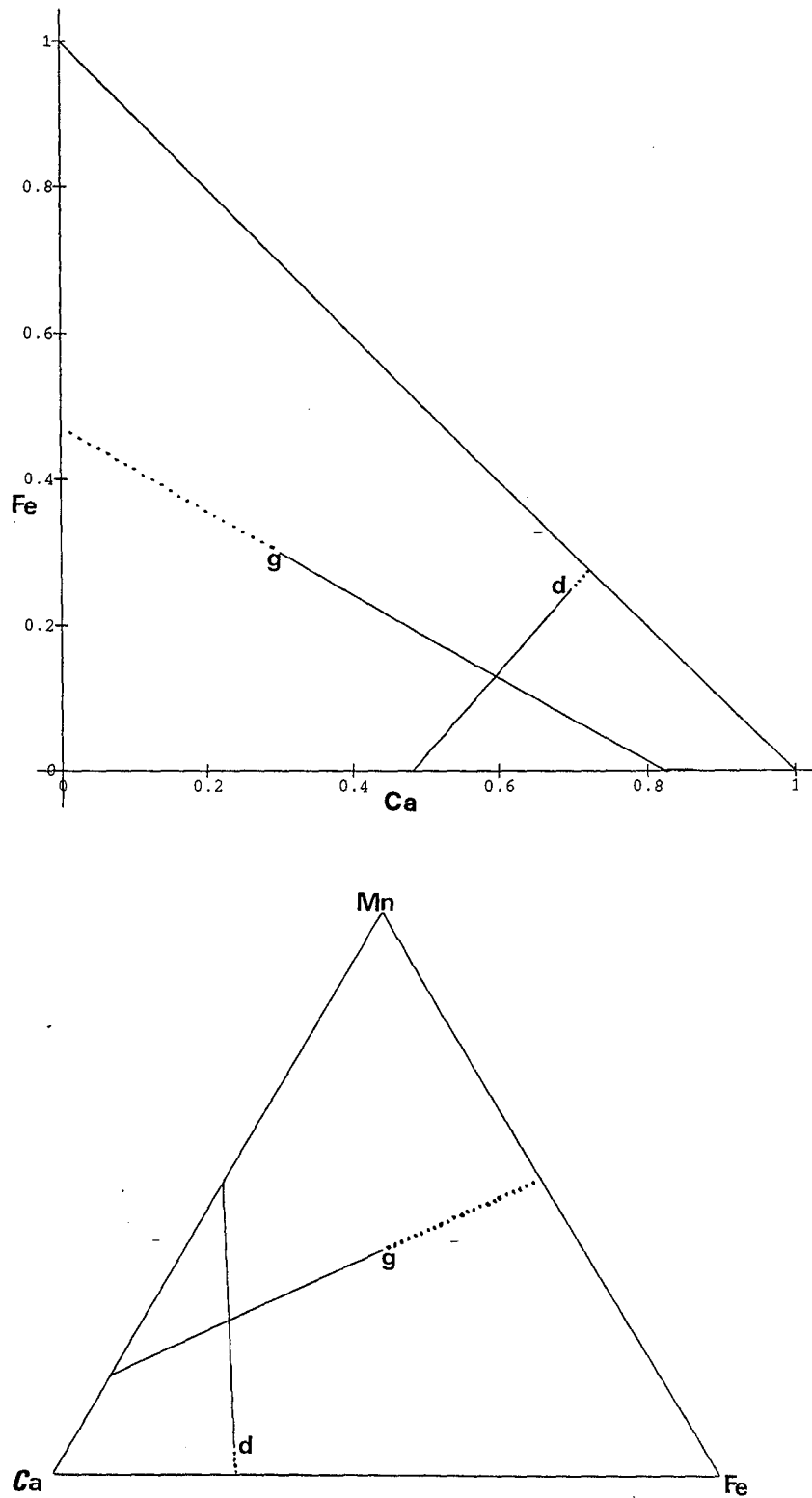


Figure 5.8 Courbes d'ondes liant l'état gauche (g) et l'état droite (d) et montrant l'évolution des grenats dans le cas où $a = 0$ (isotherme de Langmuir). (— = détente, = choc). Les paramètres utilisés sont les suivants : $a = 0, K = 1, L = 2, M = 4$.

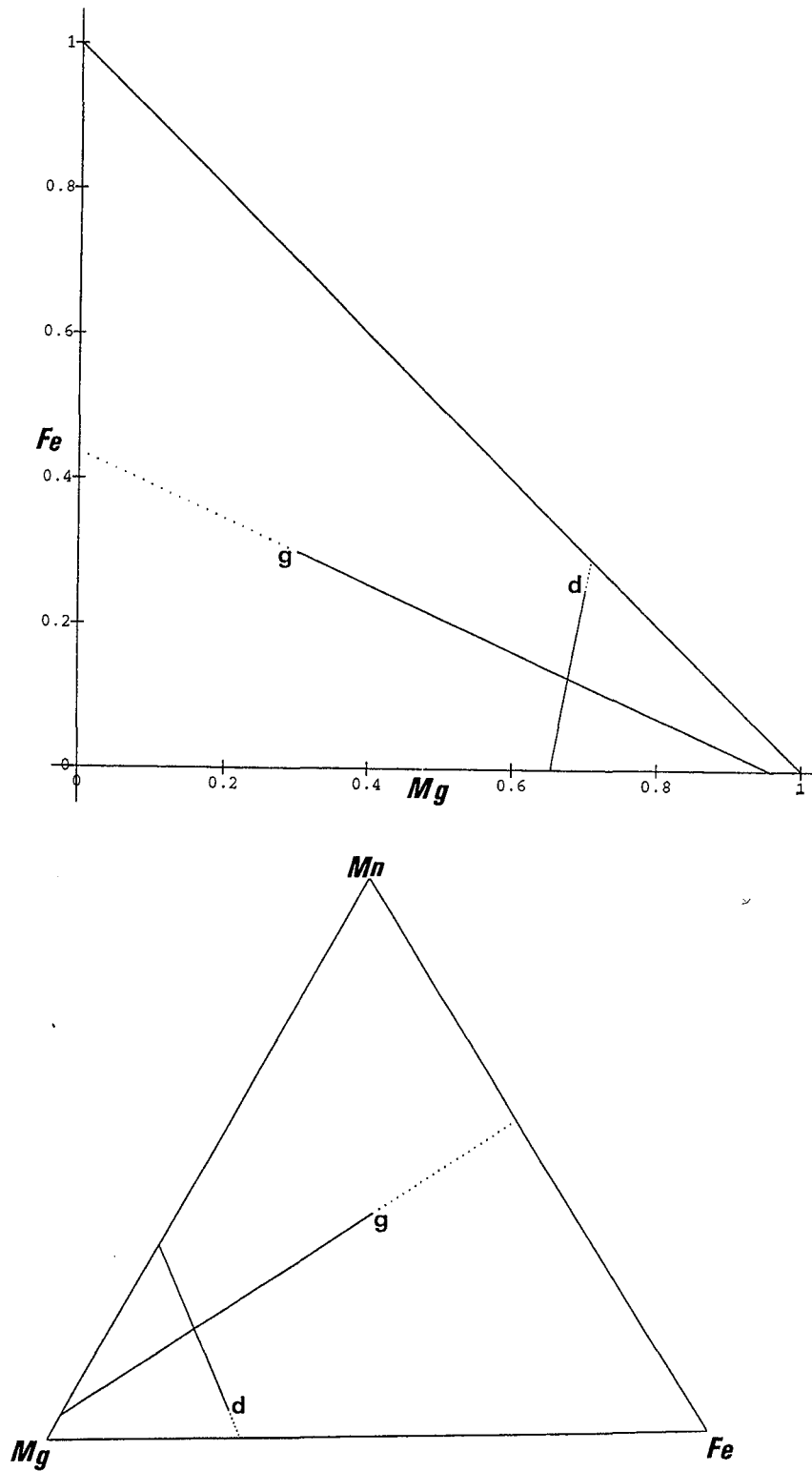


Figure 5.9 Courbes d'ondes liant l'état gauche (g) et l'état droite (d) (mêmes états que la figure 5.8) et montrant l'évolution des pyroxènes dans le cas où $a = 0$ (isotherme de Langmuir). (— = détente, = choc). Les paramètres utilisés sont les suivants : $a = 0$, $K = 1$, $L = 10$, $M = 40$. On remarque que l'orientation de ces courbes change si on fait varier les rapports L/K et M/K .

V.4.2- Modèle général : expression en fonction des concentrations en phase fluide

La fonction isotherme de Langmuir admet de bonnes propriétés mathématiques. En particulier, elle est inversible et son inverse a aussi une forme de Langmuir (voir annexe). Cette propriété nous permet d'exprimer les équations du modèle en terme de concentration en phase fluide. En effet, en faisant le changement de variables $\tau = vt$ et en tenant compte de (2.22), le système (2.10) s'écrit :

$$\partial_x C + \partial_\tau Z(C) = 0 \quad (5.46)$$

où $Z(C) = C + \omega F^{-1}(C), \quad (5.47)$

$$\omega = \frac{(1-\phi)}{\phi B} \quad (5.48)$$

et F^{-1} est la réciproque de F .

Dans (5.46), l'espace et le temps sont inversés par rapport à la forme habituelle des systèmes de lois de conservation. Cependant l'étude mathématique reste la même. La variable C ici représente toujours le flux. Les valeurs propres sont des inverses des vitesses de propagation d'ondes. Comme pour les problèmes de la chromatographie, on peut se donner une donnée d'injection à l'entrée de la roche ($x = 0$) qu'on désigne par $C^I(t)$ et un état initial $C^E(x)$.

Pour une étude complète de ce modèle de la chromatographie associé à l'isotherme de Langmuir, on peut se référer aux travaux de James ([11]) et ceux de Ree & al. ([33]). Les principaux résultats qui sont utiles à notre étude sont énoncés ci-après.

Proposition ([11])

⊙ *les courbes de choc et de détente sont des droites.*

L'espace des états correspondant à ce résultat est celui formé par les concentrations en phase fluide (C_1, \dots, C_M) . Montrons que ceci est aussi vrai dans l'espace des états (x_1, \dots, x_M) .

Proposition

Dans l'espace des états formé des fractions molaires en phase solide (x_1, \dots, x_M) , les courbes d'ondes sont aussi des droites.

Ce résultat est conséquence du corollaire suivant :

Corollaire

L'image d'une droite par la fonction F ou par sa réciproque F^{-1} est une droite.

En effet :

Par changement de variables, on peut se ramener au cas où la fonction F est donnée par :

$$C_i = \frac{x_i}{1 + \sum_{i=1..M-1} x_i} \quad (5.49)$$

Soient x^g un état donné, C^g l'image par F de x^g ($C^g = F(x^g)$) et U^x le vecteur directeur d'une droite passant par x^g . On peut paramétrer cette droite par :

$$x - x^g = \alpha U^x \quad (\alpha \in \mathbb{R})$$

La $i^{\text{ème}}$ composante est donnée par :

$$x_i - x_i^g = \alpha U_i^x \quad i = 1, \dots, M \quad (5.50)$$

En reportant (5.50) dans (5.49), on obtient :

$$C_i = \frac{\alpha U_i^x + x_i^g}{1 + \alpha \sum_{i=1..M-1} U_i^x + \sum_{i=1..M-1} x_i^g}$$

Si $\sum_{i=1..M-1} U_i^x = 0$ alors on a :

$$C_i - C_i^g = \frac{\alpha}{1 + \sum_{i=1..M-1} x_i^g} U_i^x$$

sinon, on normalise U^x en prenant $\sum_{i=1..M-1} U_i^x = 1$ et on a donc :

$$C_i = \frac{\alpha U_i^x}{1 + \alpha + \sum_{i=1..M-1} x_i^g} + \frac{x_i^g}{1 + \sum_{i=1..M-1} x_i^g} \left(1 - \frac{\alpha}{1 + \alpha + \sum_{i=1..M-1} x_i^g}\right) \quad (5.51)$$

En réarrangeant des termes de (5.51), on aboutit à :

$$C_i - C_i^g = \frac{\alpha (U_i^x - C_i^g)}{1 + \alpha + \sum_{i=1..M-1} x_i^g}$$

Finalement, l'image de la droite (5.50) est une droite paramétrée par :

$$C - C^g = \beta \cdot U^C$$

où $\beta = \frac{\alpha}{1 + \alpha + \sum_{i=1..M-1} x_i^g}$ et $U^C = U^x - C^g$ est le vecteur directeur de cette droite ■

Théorème ([11]) (Résolution du problème de Riemann)

©© Considérons deux états C^g et C^d dans $E_M = \{C \in \mathbb{R}^M; C_i \geq 0 \text{ pour tout } i\}$. Alors il existe une unique solution du problème de Riemann associé à C^g et C^d constituée d'au plus $M + 1$ états constants séparés par des ondes simples.

V.5- Vitesse du front réactionnel

Soient (u^g, v^g) , (u^g, v^g) et (u^d, v^d) les états constants du problème de Riemann et qui désignent respectivement l'état à gauche, l'état intermédiaire et l'état à droite du système (figure 5.10).

Les vitesses d'avancée des limites du front réactionnel sont données par :

Pour la limite gauche :

$$V_R^g = p\nu\lambda_1(u^g, v^g) \text{ si on a un 1-D.C ou une 1-détente.}$$

$$V_R^g = p\nu\sigma_1(u^g, v^g, u^*, v^*) \text{ si on a un 1-choc.}$$

Pour la limite droite :

$$V_R^d = p\nu\lambda_2(u^d, v^d) \text{ si on a un 2-D.C ou une 2-détente.}$$

$$V_R^d = p\nu\sigma_2(u^*, v^*, u^d, v^d) \text{ si on a un 2-choc.}$$

Remarque

- Pour les données qu'on a les deux valeurs propres sont de l'ordre de 10^{-3} . Et puisque la vitesse ν varie de 1 à 100 cm/an, on a un facteur de 10^3 à 10^5 entre la vitesse du fluide et celle du front. Ceci paraît conforme à Guy [16a] où la vitesse d'avancée du front réactionnel est donnée par :

$$\nu' = 3.83 \cdot 10^{-5} \cdot \nu$$

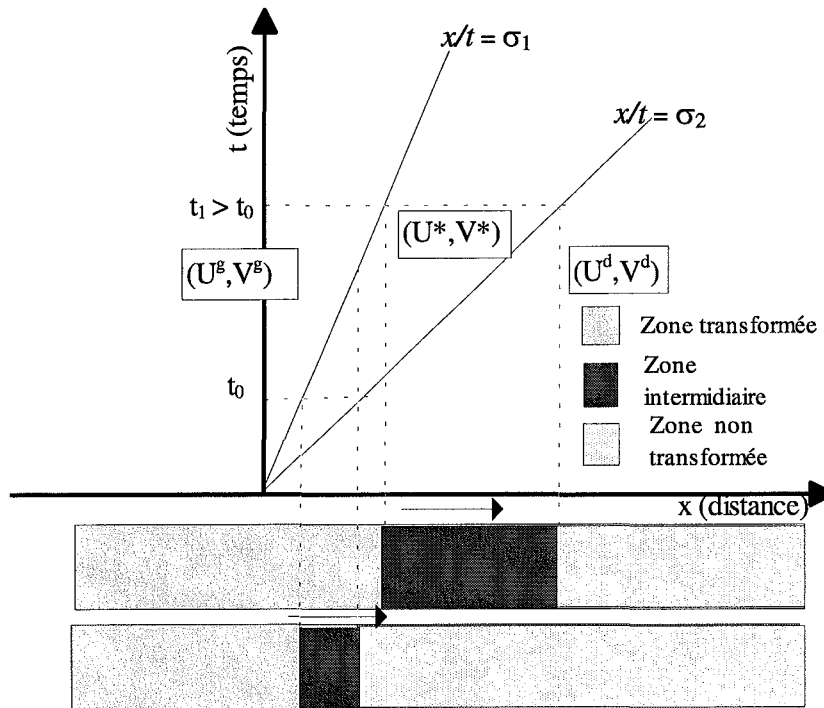


Figure 5.10 : Représentation schématique de l'avancée du front réactionnel dans le cas où la courbe d'onde est composée de deux chocs.

RESULTATS NUMERIQUE

CHAPITRE VI

RESULTATS NUMERIQUES

VI.1- Les schémas numériques utilisés

VI.1.1- Schéma de Godunov

VI.1.2- Schémas de Lerat

VI.1.3- Q-Schéma de Van Leer

VI.2- Discussion des résultats

Introduction

Le but de ce chapitre est d'appliquer différents schémas numériques au modèle mathématique (étudié au chapitre précédent) afin de valider ce dernier et de déterminer ceux qui sont adaptés à ce genre de problème. Ceci nous permet, à partir d'une composition initiale de la roche, de visualiser sa transformation chimique au cours du temps et en particulier de tracer les courbes d'ondes qui forment la solution.

Pour chaque schéma, on rappelle la définition ou la construction. Puisque les valeurs propres du système sont positives, le schéma de Godunov et le Q-schéma de Van Leer deviennent simples et moins coûteux. Pour le schéma de Lerat, un choix optimal de certains paramètres est nécessaire afin d'éliminer les oscillations parasites qui interviennent sur les chocs et détente. Le schéma de Lerat sera dit optimal si les profils de chocs sont sans oscillations parasites, étalés sur le moins de points possible et les détente décrites avec des oscillations d'amplitude minimale ■

Le systeme à résoudre est le suivant :

$$(P) \begin{cases} U_t + F(U)_x = 0 & , t > 0 \\ U(x,0) = U_0(x) \end{cases}$$

V.1 Les schémas utilisés

VI.1.1 Schéma de Godunov

On considère un maillage en espace dont chaque maille a pour longueur Δx . Le schéma de Godunov considère une approximation numérique constante par morceaux (c.à.d sur chaque maille de longueur Δx).

Construction

Soit V^n une suite qui approche la solution $U(x, t^n)$ au temps t^n et est définie comme suit :

$$V^n \equiv V_{\Delta}(x, t^n) = V_j^n \quad \text{si } x_{j-1/2} < x < x_{j+1/2}. \quad (6.1)$$

$$\text{où : } x_{j\pm 1/2} = x_j \pm \frac{\Delta x}{2}$$

$$t^{n+1} = t^n + \Delta t$$

On prendra :

$$V_j^n = \frac{1}{\Delta x} \int_{x_{j-1/2}}^{x_{j+1/2}} U(x, t^n) dx \quad (6.2)$$

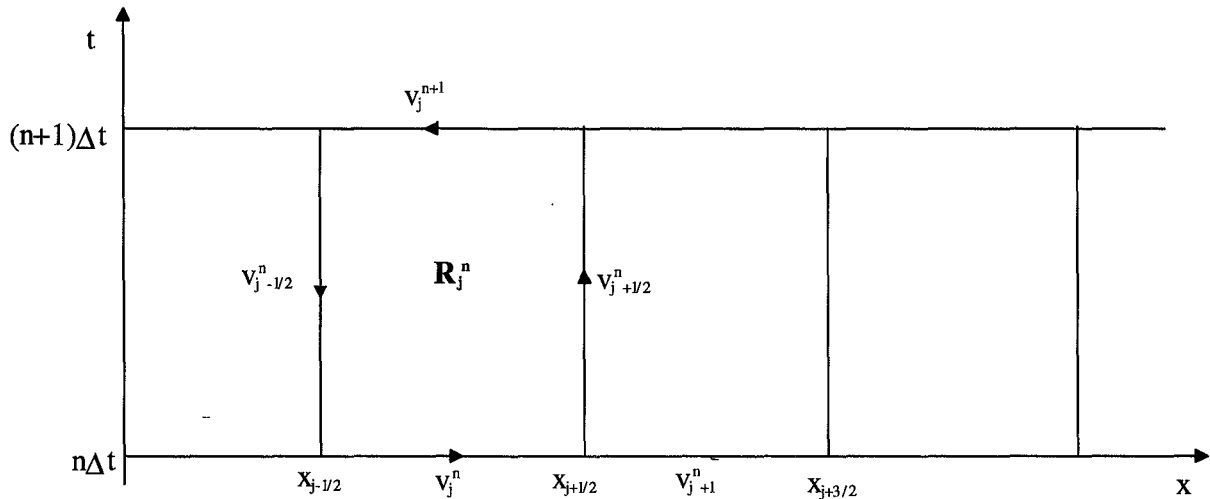


Figure 6.0

Pour déterminer la solution du problème au temps t^{n+1} , on va résoudre le système suivant :

$$(P^n) \begin{cases} U_t + F(U)_x = 0 & , t > t^n \\ U(x, t^n) = V_\Delta(x, t^n) \end{cases}$$

Le problème (P^n) se ramène à la résolution de la collection de problèmes de Riemann suivante :

$$(P_j^n) \begin{cases} U_t + F(U)_x = 0 & , t > t^n \\ U(x, t^n) = \begin{cases} V_{j-1}^n & \text{si } x < x_{j-1/2} \\ V_j^n & \text{si } x > x_{j-1/2} \end{cases} \end{cases}$$

La solution du problème de Riemann (P_j^n) est autosimilaire et s'écrit :

$$U_j(x, t) = W_R\left(\frac{x - x_{j-1/2}}{t - t^n}, V_{j-1}^n, V_j^n\right) \quad t \in]t^n, t^{n+1}] \quad (6.3)$$

Si t^{n+1} est suffisamment proche de t^n la solution du problème (P^n) est obtenue en superposant les solutions du problème (P_j^n) :

$$U(x,t) = U_j(x,t) \quad \text{pour } x_{j-1} \leq x < x_j \quad (6.4)$$

Pour que le problème soit bien défini (i.e. pas d'interaction entre les problèmes de Riemann adjacents), les pas de temps et d'espace doivent être choisis de façon à respecter la condition de Courant-Frederich-Léwy (C.F.L.) suivante :

$$\lambda \max_i \sup_U |\lambda_i(U)| < \frac{1}{2} \quad \text{Où} \quad \lambda = \frac{\Delta t}{\Delta x} \quad (6.5)$$

La solution du problème (P^n) vérifie la forme intégrale de la loi de conservation :

$$\int_{\partial R_j^n} [U dx - F(U) dt] = 0 \quad (6.6)$$

En utilisant (6.2) et en intégrant (6.6), la solution approchée vérifie :

$$V_j^{n+1} = V_j^n - \frac{1}{\Delta x} \left\{ \int_{n\Delta t}^{(n+1)\Delta t} [F(W_R(0, V_j^n, V_{j+1}^n)) - F(W_R(0, V_{j-1}^n, V_j^n))] dt \right\}$$

$$V_j^{n+1} = V_j^n - \lambda [F(W_R(0, V_j^n, V_{j+1}^n)) - F(W_R(0, V_{j-1}^n, V_j^n))] \quad (6.7)$$

Dans le cas général, le calcul explicite du terme $W_R(0, V_j^n, V_{j+1}^n)$ n'est pas possible, et l'on a recours à des solveurs de Riemann approchés. Or, les valeurs propres du système sont positives et on peut donc, de façon générale, écrire que :

$$W_R(0, U^g, U^d) = U^g \quad (6.8)$$

Et il n'y aura pas d'interaction entre les problèmes de Riemann adjacents même sous la condition de Courant-Frederich-Léwy (C.F.L.) suivante :

$$\lambda \max_i \sup_U |\lambda_i(U)| < 1$$

Ceci simplifie le problème et nous permet d'approcher la solution du problème par le schéma de Godunov sous la forme simple suivante :

$$V_j^{n+1} = V_j^n - \lambda [F(V_j^n) - F(V_{j-1}^n)] \quad (6.9)$$

Dans le cas où les valeurs propres du système sont positives, le schéma de Godunov se réduit au schéma (6.9) qu'on appelle schéma décentré aval.

Sur la figure 6.1, l'état initial (a) est formé d'un état gauche $U^g = (0.2, 0.7)$ et d'un état à droite $U^d = (0.5, 0.1)$. Comme on peut le voir au chapitre V, la solution du problème de Riemann est formée de trois états constants : U^g , U^d , et U^* où U^* désigne l'état intermédiaire. Ces trois états sont reliés comme suit : U^g est relié à U^* par une détente. U^* est relié à U^d par un choc.

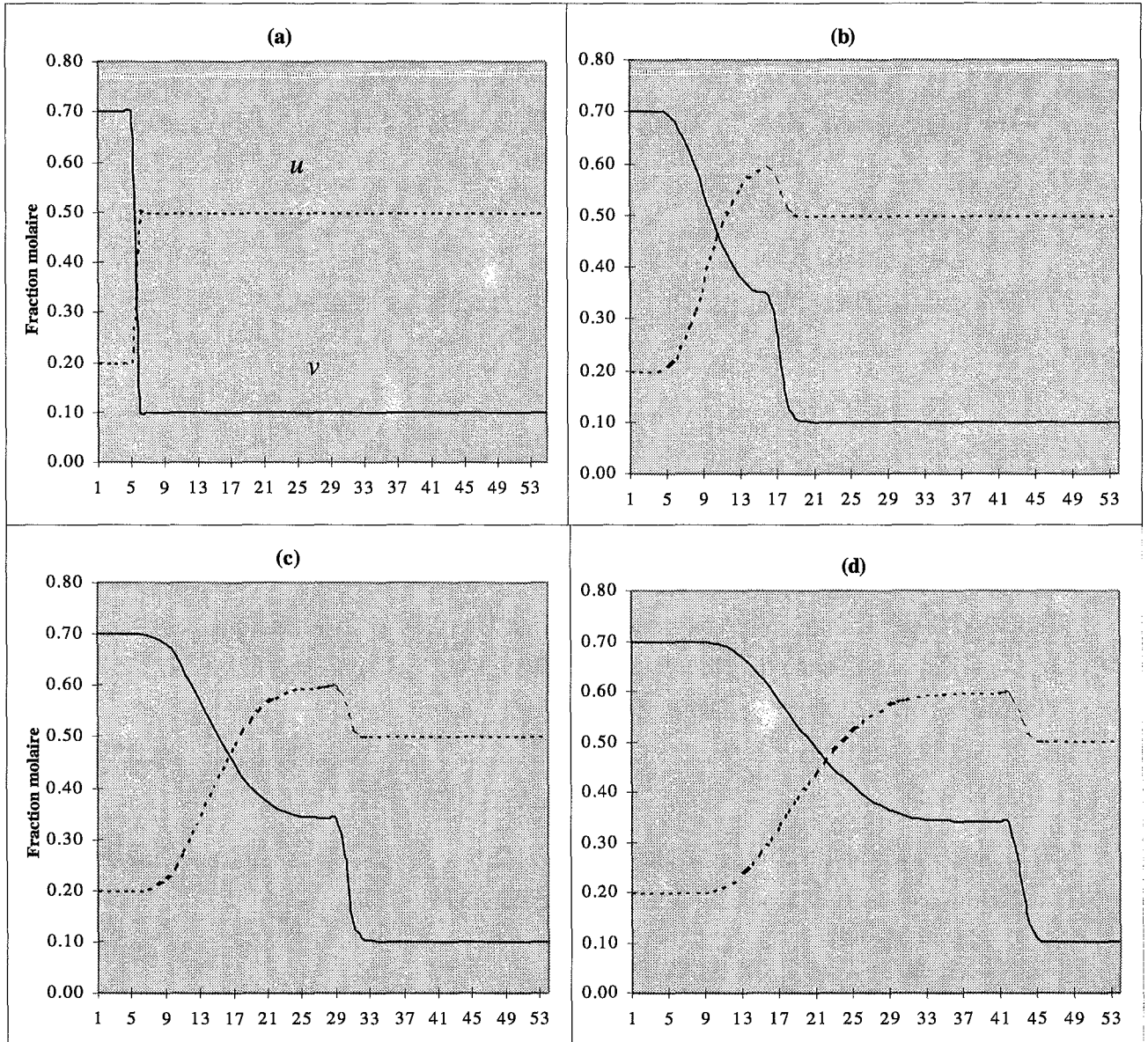


Figure 6.1 : solution du problème de Riemann de condition initiale (a) par application du schéma de Godunov.

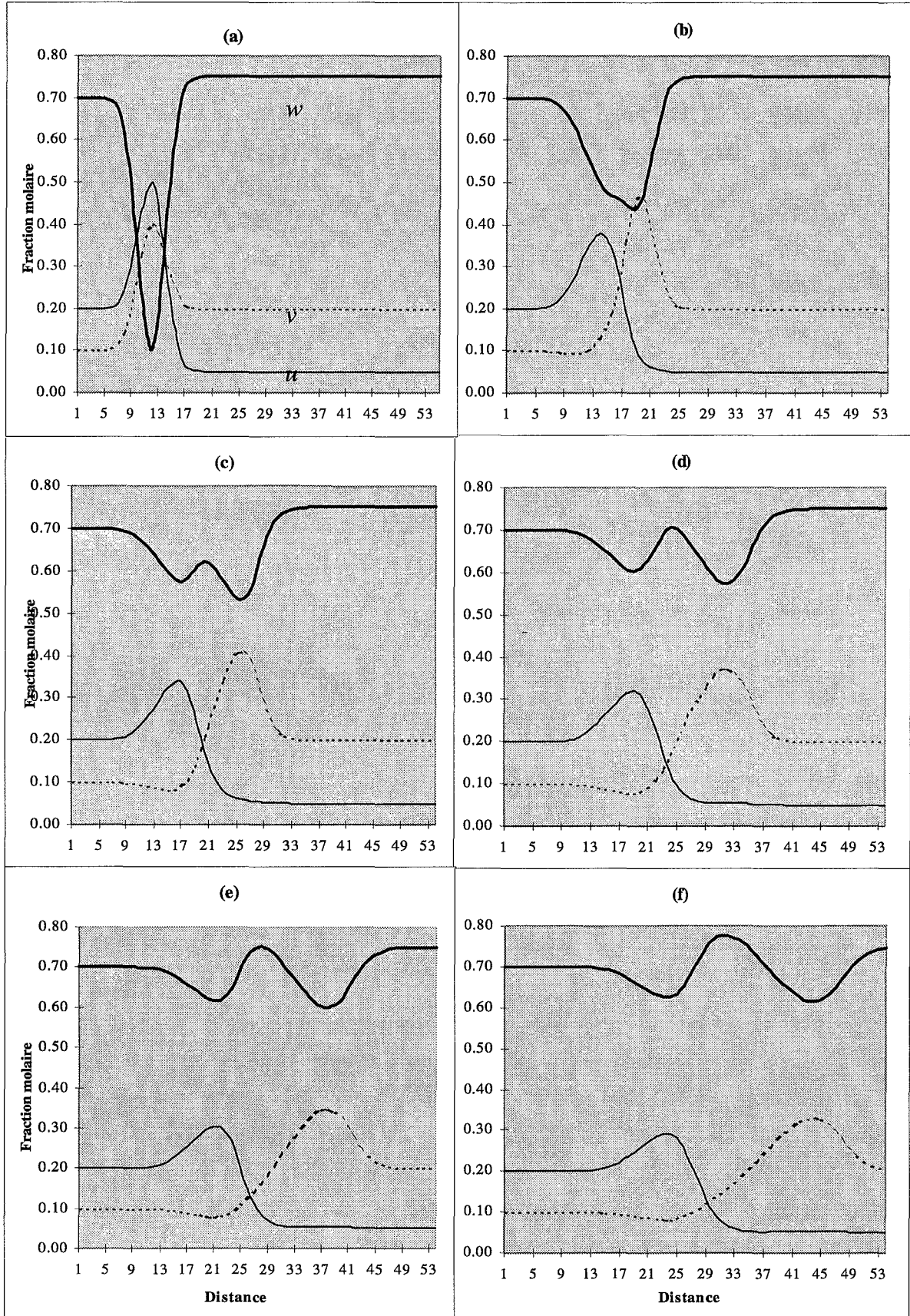


Figure 6.2 : solution du problème de condition initiale (a) obtenue par application du schéma de Godunov On remarque que les vitesses de déplacement des pics des différents constituants respectent l'hierarchie donnée par les constantes d'équilibre.

VI.2 Schémas de Lerat

On considère un maillage en espace dont chaque maille a pour longueur Δx . L'approximation numérique est évaluée en chaque point du maillage.

Soient α et β dans $[0,1]$. Le schéma S_α^β est décrit par les deux étapes suivantes.

L'étape 'prédicteur' :

$$\tilde{U}_i^n = (1 - \beta)U_i^n + \beta U_{i+1}^n - \alpha\lambda [F(U_{i+1}^n) - F(U_i^n)] \quad (6.10)$$

L'étape 'correcteur' :

$$U_i^{n+1} = U_i^n - \frac{\lambda}{2\alpha} [(\alpha - \beta)F(U_{i+1}^n) + (2\beta - 1)F(U_i^n) + (1 - \alpha - \beta)F(U_{i-1}^n) + F(\tilde{U}_i^n) + F(\tilde{U}_{i-1}^n)] \quad (6.11)$$

Pour ce schéma, le flux numérique est :

$$\Phi_{i+\frac{1}{2}}^n = \frac{(\alpha - \beta)}{2\alpha} F(U_{i+1}^n) + \frac{(1 - \alpha - \beta)}{2\alpha} F(U_i^n) + \frac{1}{2\alpha} F(\tilde{U}_i^n) \quad (6.12)$$

Remarques

- Dans cette étape, le prédicteur \tilde{U}_i^n approche $U((i + \beta)\Delta x, (n + \alpha)\Delta t)$ au premier ordre; ce qui justifie la restriction du choix des paramètres α et β dans $[0,1]$.
- Les schémas S_α^β constituent la classe des schémas conservatifs à trois points de type prédicteur-correcteur de second ordre ■

L'avantage du schéma de Lerat est qu'il nous permet de localiser rapidement les choc et les détente. Cependant il présente des oscillations qui sont faibles au niveau des chocs et fortes au niveau des détente et dont l'amplitude dépend du choix des paramètres α et β . Sur les schémas (e) et (f) de la figure 6.4, la courbe du troisième variable w ($w = 1 - u - v$) est dessinée en trait gras. Sur cette courbe, nous remarquons qu'au niveau du choc, les oscillations sont faibles par rapport à celles de u et de v (les oscillations issues des deux constituants indépendants u et v se dissipent entre eux) ■

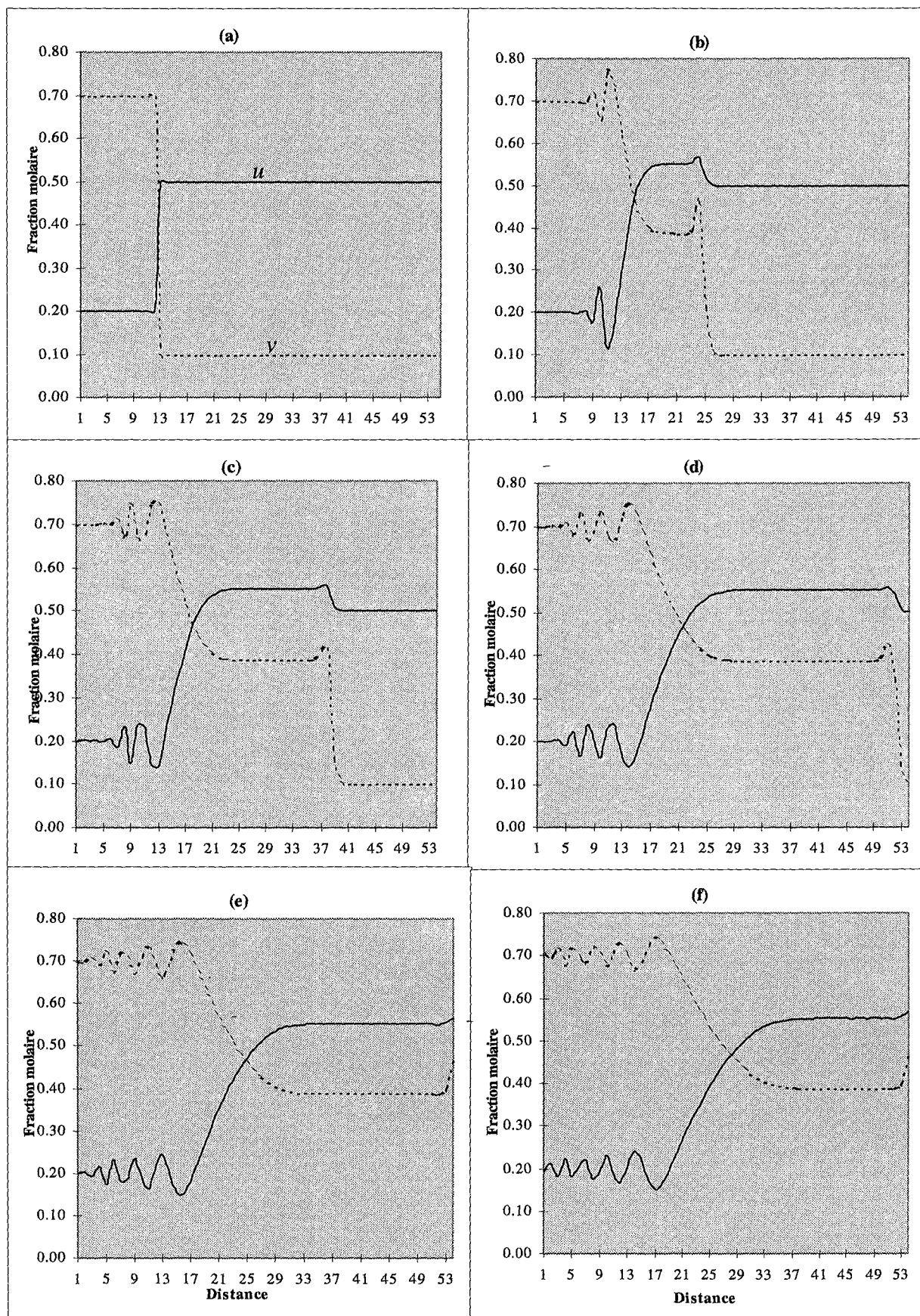


Figure 6.3 : Solution du problème de Riemann de condition initiale (a) par application du schéma de Lerat.

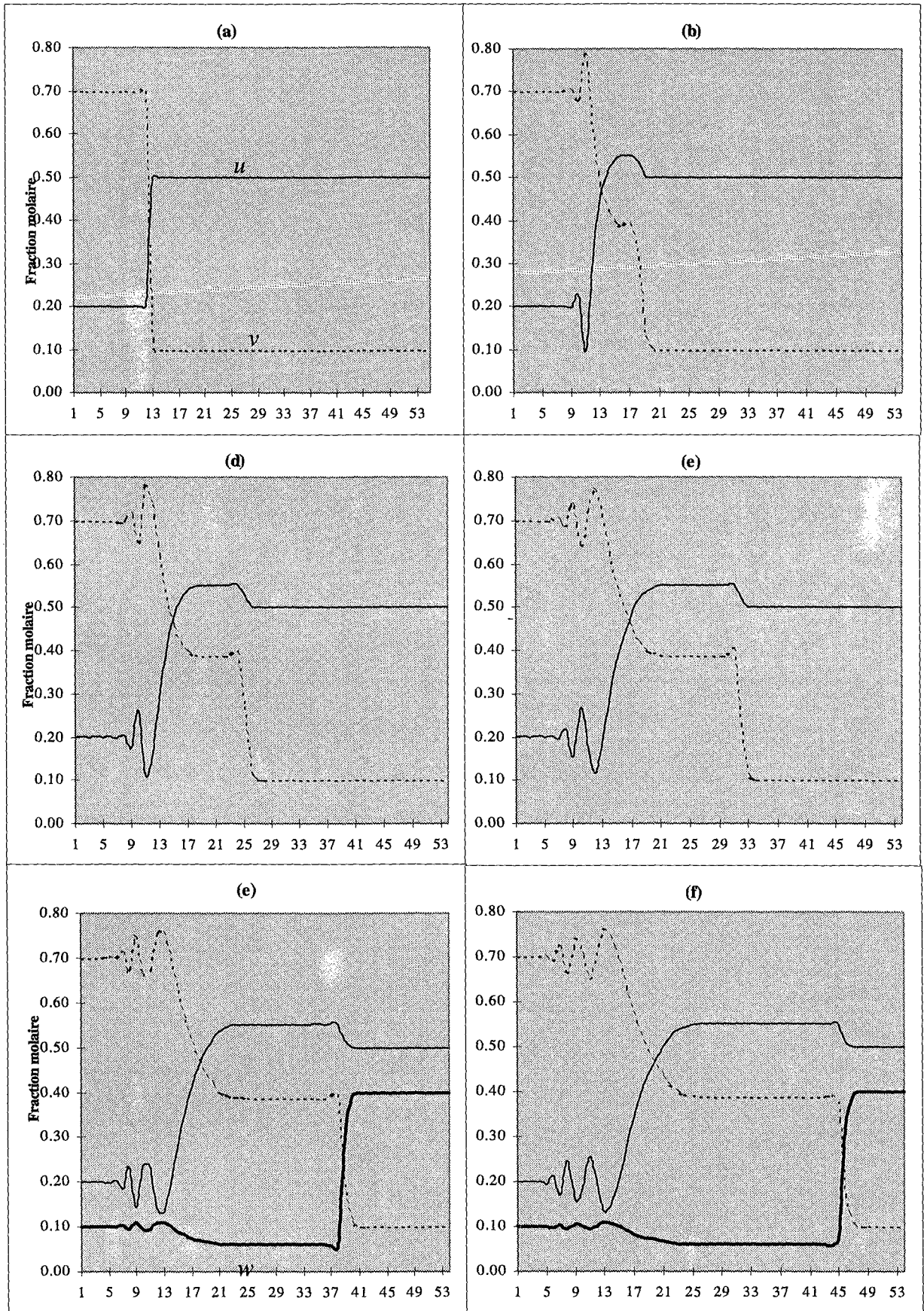


Figure 6.4 : Solution du problème de Riemann de condition initiale (a) par application du schéma de Lerat.

VI.4 Q-Schéma de Van Leer

Cas général :

On cherche la solution du problème :

$$U_t + F(U)_x = 0$$

La matrice $A(U) = DF(U)$ est diagonalisable i.e. il existe une matrice T inversible telle que :

$$T^{-1} \cdot A \cdot T = D \quad \text{avec } d_{ij} = \lambda_i \delta_{ij} \quad (6.13)$$

Où les λ_i sont les valeurs propres de $A(U)$ et δ_{ij} le symbole de Kronecker.

On considère un maillage en espace dont chaque maille a pour longueur Δx . L'approximation numérique est évaluée en chaque point du maillage.

Le Q-schéma de Van Leer (cf. [20]) est un schéma du type :

$$U_i^{n+1} = U_i^n - \frac{\Delta t}{\Delta x} (h_{i+\frac{1}{2}}^n - h_{i-\frac{1}{2}}^n) \quad (6.14)$$

avec $h_{i+\frac{1}{2}}^n = \phi(U_i^n, U_{i+1}^n)$ où $\phi(U, V)$ est le flux numérique

On choisit le flux numérique tel que :

$$\phi(U, V) = \frac{F(U) + F(V)}{2} - \frac{1}{2} |A(\frac{U+V}{2})| \cdot (V - U) \quad (6.15)$$

Où $|A|$ désigne 'la valeur absolue' de A et qui est définie par :

$$|A| = T \cdot |D| \cdot T^{-1}. \quad (6.16)$$

Or, les deux valeurs propres de A sont positives donc :

$$|A(U)| = A(U).$$

Et par suite le flux numérique (6.15) s'écrit alors :

$$\phi(U, V) = \frac{F(U) + F(V)}{2} - \frac{1}{2} A(\frac{U+V}{2}) \cdot (V - U) \quad (6.17)$$

Le schéma numérique (6.14) s'écrit :

$$U_i^{n+1} = U_i^n - \frac{\lambda}{2} \left[F(U_{i+1}^n) - F(U_{i-1}^n) - A\left(\frac{U_{i+1}^n + U_i^n}{2}\right) \cdot (U_{i+1}^n - U_i^n) + A\left(\frac{U_i^n + U_{i-1}^n}{2}\right) \cdot (U_i^n - U_{i-1}^n) \right]$$

On prend le pas de temps Δt vérifiant la C.F.L. :

$$\frac{\Delta t}{\Delta x} \max_i \sup_U |\lambda_i(U)| < k \leq 1 \blacksquare$$

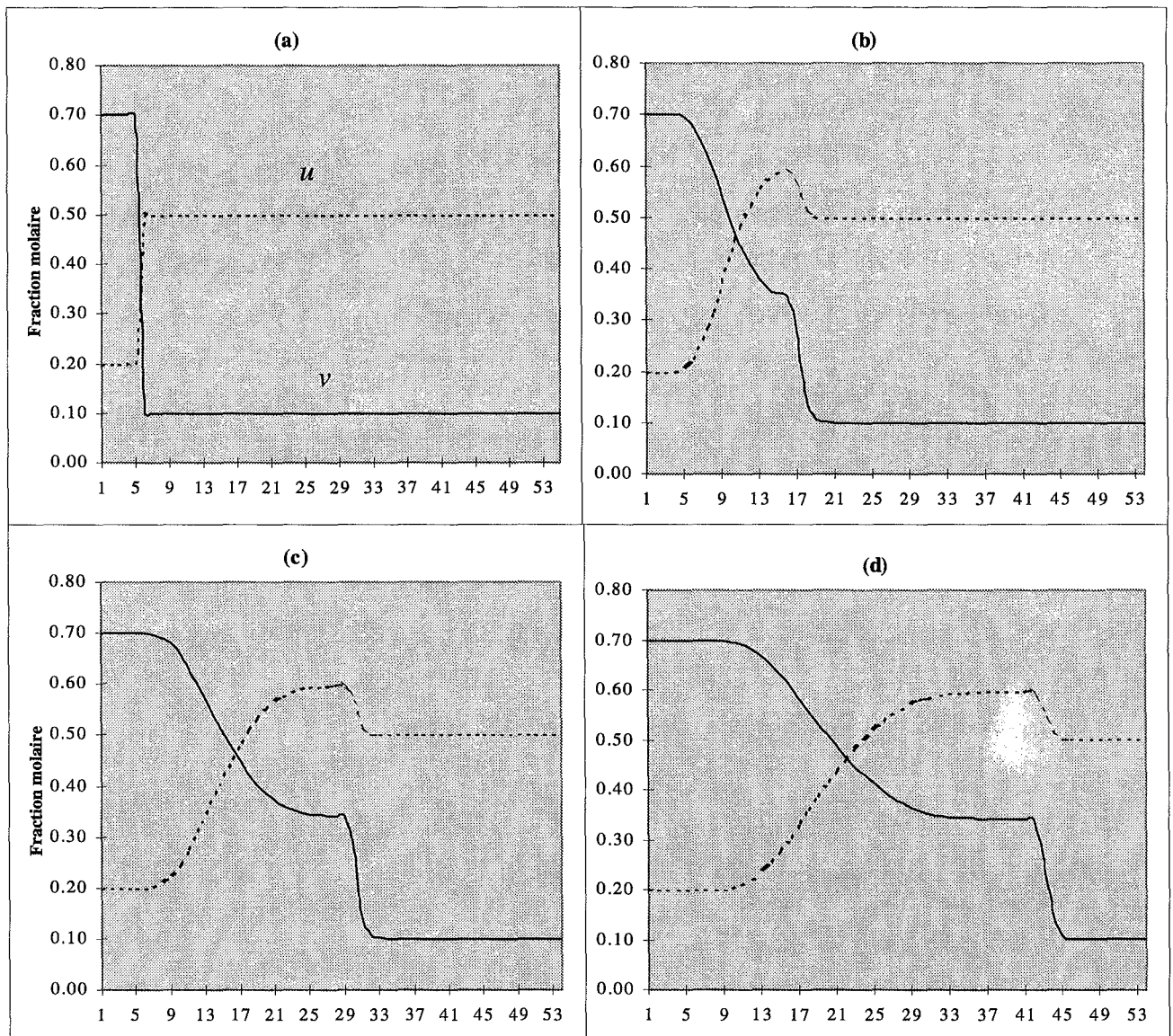


Figure 6.5 : Solution du problème de Riemann de C. I. (a) par application du Q-schéma de Van Leer.

On remarque qu'on obtient le même profil en utilisant le schéma de Godunov.

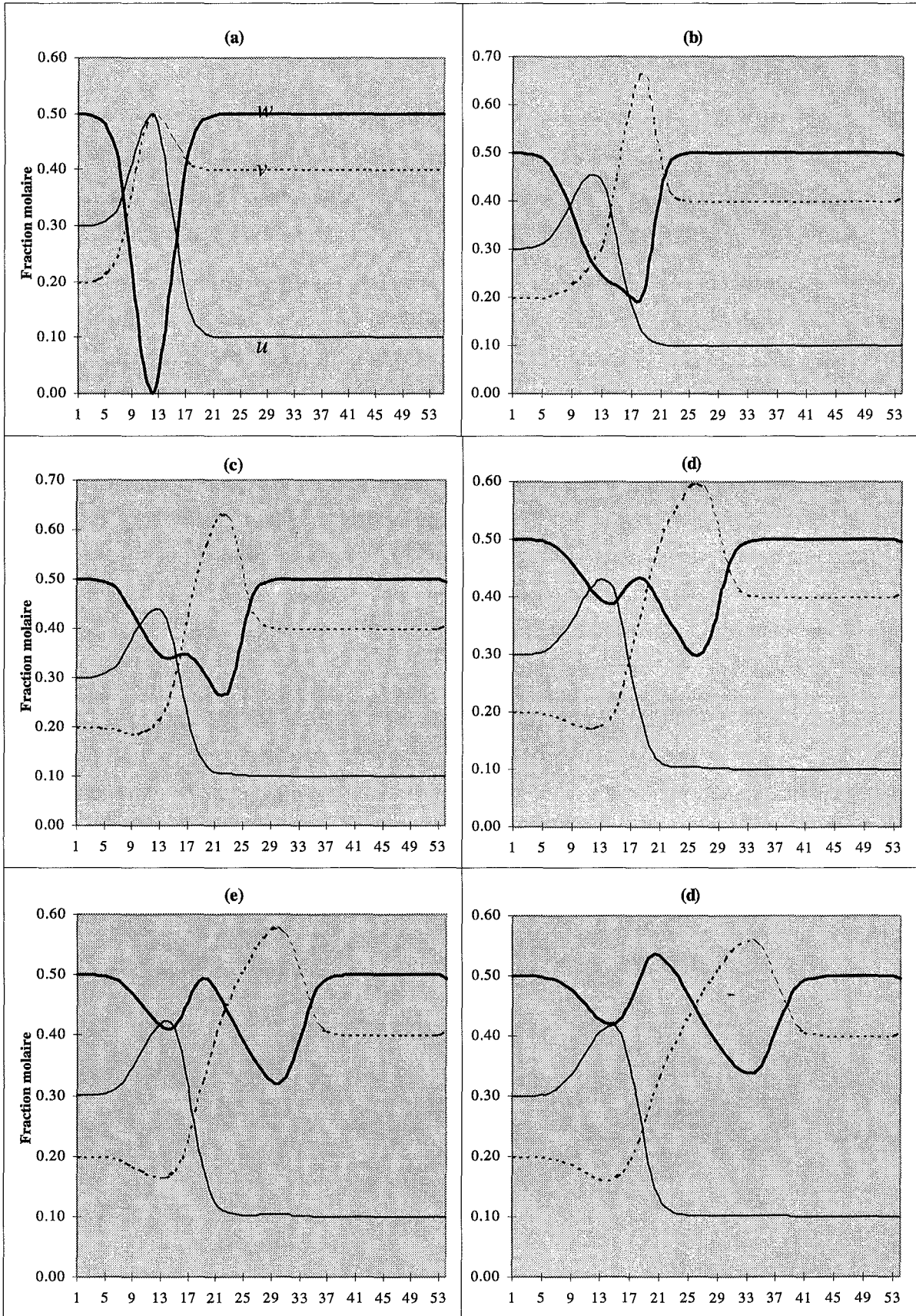


Figure 6.6 : solution du problème de Cauchy de condition initiale (a) par application du Q-schéma de Van Leer. On remarque que les vitesses de déplacement des pics des différents constituants respectent l'hierarchie donnée par les constantes d'équilibre.

VI.2 Discussion des résultats

- On obtient les mêmes résultats avec le Q-schéma de Van Leer et celui de Godunov. En général le Q-schéma de Van Leer est moins coûteux que le schéma de Godunov car pour ce dernier on a toujours recours à des solveurs de Riemann approchés. Or si les valeurs propres du système sont positives, le schéma de Godunov se simplifie et devient le moins coûteux.
- L'avantage du schéma de Lerat est qu'il nous permet de localiser rapidement les chocs et les détente. Cependant il présente des oscillations qui sont faibles au niveau des chocs et fortes au niveau des détente et dont l'amplitude dépend du choix des paramètres α et β (figures 6.3 et 6.4).
- Notons l'effet d'enrichissement du constituant u (figures 6.1 et 6.5): apparition d'un état intermédiaire dont la fraction molaire est plus élevée que celui de l'état initial. Ceci peut s'interpréter de la manière suivante : au moins un des deux autres constituants (v ou w) est fortement consommé par les réactions chimiques. Ceci favorise la production du constituant u puisque, au départ, le système était en état d'équilibre. On peut aussi avoir le cas inverse : l'appauvrissement d'un constituants de la solution solide. Faisons la remarque que ce résultat n'est pas acceptable dans le cas scalaire (cf. chap. III).

Sur les figures 6.2 et 6.6, nous présentons la solution du problème de Cauchy de condition initiale (a). Sur ces figures, la courbe du troisième constituant est donnée en trait gras. Nous remarquons que les deux pics des deux autres constituants indépendants se déplacent dans le même sens que le fluide et se séparent avec la montée du temps. Le pic de v (Celui qui à la plus grande constante de dissociation) se déplace à une vitesse supérieure à celle de u . Ceci illustre bien la similarité avec le phénomène d'adsorption.

Pour une validation complète du modèle, on se reportera au chapitre suivant ■

CHAPITRE VII

DISCUSSION DES RESULTATS, CONFRONTATION AUX OBSERVATIONS GEOLOGIQUES

VII.1. Rappels sur la réalité géologique brute. Évolutions naturelles de la composition des grenats et pyroxènes de skarns

VII.2. Résultats généraux concernant l'échange chromatographique de deux constituants indépendants; règles de prévision des comportements; comportements qualitativement nouveaux par rapport à l'échange d'un constituant (cas scalaire)

VII.3. Discussion sur les données thermodynamiques utiles à la prédiction des isothermes

VII.4. Discussion des expériences numériques; problème direct, problème inverse.

Au terme de ce travail, essayons de faire pour le lecteur géologue une synthèse des principaux résultats utiles pour lui, avec au besoin quelques redites par rapport au texte qui précède.

VII.1. Rappels sur la réalité géologique brute. Évolutions naturelles de la composition des grenats et pyroxènes de skarns

Nous ne reprendrons pas en détail la description d'exemples de roches formées par les phénomènes de réaction et transport par infiltration qui nous intéressent dans ce travail. Nous pouvons en rappeler certaines caractéristiques: les roches se transforment très souvent par étapes, visibles dans l'espace, et définissant des zones séparées par des limites nettes ou "fronts"; au travers de ces fronts de transformation, on observe des changements brutaux dans la composition minéralogique et chimique des roches de part et d'autre. A l'intérieur des différentes zones, on peut aussi observer des variations spatiales continues des compositions des minéraux et des roches. Ces différents phénomènes s'observent depuis l'échelle millimétrique (taille des grains) jusqu'à l'échelle plurimétrique à pluridécamétrique (affleurement). Nous mettrons ces variations discontinues et continues des compositions des roches en relation avec les ondes de choc et de détente analysées dans les chapitres précédents. Un exemple est donné en Figure 7.1, tiré de (Guy, [16a]).

Pour des raisons de simplification d'une part, et de possible relation au modèle de la chromatographie à deux constituants indépendants discuté dans cette thèse d'autre part, nous limiterons notre intérêt aux variations de composition à l'intérieur de deux catégories de minéraux: les grenats et les pyroxènes de skarns, sans regarder la question des changements de composition de roches polyminérales.

Grenats

Une revue de la littérature permet de préciser les évolutions de composition des grenats de skarns fréquemment rencontrés; les variations les plus significatives concernent les pôles andradite, grossulaire, almandin et spessartite. Bien que les variations de la composition en andradite soient souvent importantes (voire les plus importantes) nous ne les regarderons pas ici: la modélisation développée ne les concerne pas, l'échange $Fe^{III} - Al$ concernant un seul constituant indépendant. Nous nous limiterons aux échanges dans le triangle grossulaire-almandin-spessartite (ou grossulaire + andradite - almandin - spessartite) correspondant à

deux constituants indépendants. Nous n'examinerons pas les liens éventuels entre ces échanges et ceux concernant le fer trivalent. Dans la littérature, les données sur les échanges dans le seul site du calcium sont moins fréquentes que celles concernant le pourcentage d'andradite (on trouve souvent la représentation dans un triangle grossulaire - andradite - almandin + spessartite où les deux derniers pôles ne sont pas séparés). Dans Shimazaki ([39]), Einaudi et Burt ([9]), le Guyader ([27]), Vény ([39]) on trouve directement des données dans le triangle grossulaire - almandin - spessartite.

Au total, il y a de nombreuses évolutions différentes représentées sommairement sur la figure 7.2. Une évolution très fréquemment rencontrée est la succession: grenat riche en grossulaire, puis enrichissement en fer ferreux et manganèse avec évolution finale vers des teneurs plus riches encore en manganèse. Il n'est pas toujours aisé de positionner les éventuels sauts de composition le long de ces évolutions; en effet les données de la littérature permettent difficilement de se rendre compte de l'échelle de variation de composition des minéraux et de discuter de la présence de fronts; ceux-ci sont une fonction de l'échelle d'observation. On n'a de continuité spatiale le plus souvent qu'à l'échelle de la traversée à la microsonde d'un même minéral (quelques dizaines de microns), échelle à laquelle on peut tout de même avoir des variations brutales; la collecte des échantillons à l'échelle de l'affleurement ne permet pas de suivre les choses de façon continue à cause des multiples générations de minéraux. A Costabonne, on observe un front avant les dernières compositions les plus riches en manganèse (Fig. 7.3).

Pyroxènes

De même, on trouve dans la littérature des données sur les compositions des pyroxènes de skarns (Einaudi et Burt, [9]; Guy, [16a], [16b]). Les variations de composition les plus significatives sont représentées dans le triangle diopside-hédenbergite-johannsenite (Fig. 7.4). Sur la figure 7.5, on idéalise une évolution type.

Nous supposons que les évolutions de composition repérées dans les triangles précédents ont été produites par un phénomène synchrone, au cours duquel s'est opéré un rééquilibrage constant (plus ou moins bien réalisé) entre la composition du fluide et celle des solides, et non une simple précipitation dans des vides. Ces hypothèses ne peuvent être qu'imparfaitement réalisées; nous idéaliserons la réalité de cette façon cependant et raisonnerons sur des cas modèles permettant d'étudier les variations de composition dans le cadre théorique de l'échange de deux constituants indépendants.

VII.2. Résultats généraux concernant l'échange chromatographique de deux constituants indépendants; règles de prévision des comportements; comportements qualitativement nouveaux par rapport à l'échange d'un constituant (cas scalaire)

Les développements théoriques des chapitres précédents permettent de formuler des règles relativement simples (et portant sur des cas 'simples' dans un sens qui a été discuté¹). On se place dans le cas du problème dit de Riemann où l'on recherche à relier deux états constants; il correspond à étudier la transformation d'une roche homogène (milieu aval ou à droite; le fluide circule de gauche à droite) par un fluide de composition constante (milieu amont, à gauche); on positionne les points extrêmes droit (d) et gauche (g) sur les triangles de composition (Fig. 7.6). La théorie montre que l'on peut relier ces points entre eux par l'intermédiaire d'autres points qui ne peuvent être situés que sur des courbes (deux fois deux) aboutissant à chacun des points (d) ou (g). La restriction à des courbes d'évolution dans l'espace de composition résulte de la condition dite de cohérence; celle-ci exprime le bilan matière ou encore la simultanéité des échanges, régie par l'égalité des rapports $\Delta C_f / \Delta C_s$ pour tous les constituants. Ces quatre courbes se raccordent deux à deux de part et d'autre des points (Fig. 7.6) définissant deux types d'ondes, indexées par 1 et 2: 1-choc et 1-détente et 2-choc et 2-détente. Les vitesses sur les ondes 1 sont moins rapides que sur les ondes 2 (c'est ce qui permet de les classer; les vitesses sont données par les valeurs propres λ qui vérifient $\lambda_1 < \lambda_2$). Chaque paire de courbes associées est constituée de deux portions différentes, d'un côté la courbe de détente (en trait plein, tous les points sont parcourus) et de l'autre la courbe de choc (en pointillé, on passe brutalement d'un point extrême à l'autre). Le caractère donné à une portion de courbe (détente ou choc) dépend de la position dans l'espace (amont ou aval) des points à relier au point pivot (d) ou (g) et des évolutions des vitesses de ces points le long des courbes. Les courbes aboutissant à (g) relieront ce point à des points à droite (en aval) (et les courbes aboutissant à (d) relieront ce point à des points à gauche). Les vitesses des compositions des points que l'on relie à (d) ou (g) doivent croître de l'amont vers l'aval (les compositions concernées par les évolutions sont des combinaisons de concentrations appelées invariants de Riemann). Ceci s'exprime en disant que si les vecteurs propres sont notés r_1 et r_2 pour les deux types d'ondes, on a une 1-détente si on évolue dans le sens de r_1 et un 1-choc dans le cas contraire, et de même pour les 2-détente et 2-choc. Pour un point M en aval d'un point (g), dans la configuration représentée sur la figure 7.6, les vitesses croissent de (g) à M et toute la courbe sera suivie (détente); pour le cas du point N sur la figure, on ne peut avoir qu'un choc pour relier (g) à N (aval) car on ne pourrait pas respecter la condition sur les vitesses. De même pour l'autre courbe. Chaque point voit donc autour de lui quatre secteurs

¹ Ces cas supposent certaines régularités des fonctions utilisées ou, dans le cas général, une proximité entre les valeurs des compositions à gauche et à droite dans le problème de Riemann (voir texte).

délimités par les 2×2 courbes. Les natures (choc ou détente) des portions de courbes aboutissant aux points (g) et (d) s'échangent.

L'étape suivante consiste à relier deux points (g) et (d) par des portions de courbes; les différents cas se déterminent en fonction de la situation relative de (d) par rapport à (g) dans les régions I, II, III et IV définies précédemment. On a une onde de type 1 puis une onde de type 2 en allant de (g) vers (d). Les quatre cas sont représentés sur la figure 7.7. En fonction de la règle onde-1 puis onde-2 et de la nature choc ou détente de l'onde, on représente sur la figure les trajets retenus qui respectent les lois de croissance des vitesses de même que les lois de vitesses des chocs qui en constituent des généralisations. On indique aussi sur la figure les évolutions correspondantes des concentrations en fonction de x et t . On voit donc que dans le cas général, on observe un plateau de composition séparé des deux états extrêmes, soit par deux chocs, soit par deux détentes, soit un choc et une détente, soit une détente et un choc.

Tous ces résultats reposent uniquement sur les données à l'équilibre: on montre que les paramètres des solutions solides guident le caractère plus ou moins rectiligne des courbes d'évolution dans les triangles, et que les constantes de dissociation des équilibres minéral-solution régissent les orientations des courbes, orientations elles-mêmes responsables de la valeur des compositions intermédiaires des paliers.

On voit donc le type de comportements auxquels on peut s'attendre dans le cas de deux constituants indépendants. Si le cas scalaire reste le paradigme de l'application de la chromatographie aux problèmes d'échanges fluides-roches (par exemple, Korzhinskii, [23]; Guy, [18]), il convient d'en nuancer les conclusions lorsque plus d'un constituant indépendant s'échangent car ce dernier cas n'est pas une simple juxtaposition des comportements des constituants pris séparément. Si l'on se place dans le cadre du problème de Riemann, c'est à dire celui qui correspond à la transformation d'une roche homogène par un fluide de composition constante en déséquilibre avec la roche, les résultats principaux que nous venons de mettre en évidence sont:

- l'apparition d'un état intermédiaire entre les deux états extrêmes;
- la rupture de l'évolution monotone des compositions par couplage avec le troisième constituant, même si ce constituant est en quantité mineure; c'est à dire que l'état intermédiaire dans l'espace entre les compositions extrêmes n'est pas forcément intermédiaire en composition. L'interprétation d'un front concernant deux constituants majeurs A et B ne doit pas porter uniquement sur la concavité de l'isotherme de l'échange A-B mais sur la possible intervention d'un troisième constituant...
- l'augmentation localisée d'un constituant à une teneur plus élevée que celles des états extrêmes, ce qui est une autre façon de décrire le résultat précédent.

VII.3. Discussion sur les données thermodynamiques utiles à la prédiction des isothermes

L'application quantitative aux résultats de la section VII-1 de la méthode de la section VII-2 demande de connaître diverses données thermodynamiques; on est limité par le manque de données sur les constantes de dissociation de certains pôles purs des solutions solides de grenat et pyroxène, ainsi que sur les paramètres des solutions solides. Ceci a été discuté dans les chapitres précédents.

Pour ce qui est des paramètres des solutions solides, nous retiendrons comme cas standard une solution solide de paramètre a de l'ordre de 0.2 à 1, avec $a = w_{123}/3RT$ où w est le paramètre du développement polynomial de la solution solide. L'on pourra faire varier a dans les exemples (ce qui revient aussi à faire varier la température).

Pour les constantes de dissociation, nous raisonnerons de façon semi-quantitative; les constantes de dissociation des divers pôles de grenats sont classées dans l'ordre suivant

$$K_{\text{spe}} < K_{\text{gro}} < K_{\text{alm}}$$

avec les ordres de grandeur des ratios: $1 < 10 < 100$

Dans le modèle on utilise les racines cubiques de ces paramètres que l'on appelle K , L et M ; en se restreignant aux évolutions semi-quantitatives on norme les constantes à K avec $1 < L/K < M/K$; les ratios L/K et M/L sont appelés L et M respectivement. Rappelons que dans le cas des grenats, on a négligé les variations possibles des teneurs en Fe^{II} et Fe^{III} en fonction de fO_2 et les échanges possibles entre andradite et almandin. On considère que l'on se limite à l'échange $Fe^{II} - Mn - Ca$ à fO_2 constant.

Pour les pyroxènes on prend:

$$K_{\text{dio}} < K_{\text{hed}} < K_{\text{joh}}$$

avec les ordres de grandeur $1 < 300 < 700-1500$; on peut aussi prendre $K_{\text{dio}} < K_{\text{hed}} = K_{\text{joh}}$ dans l'ordre $1 < 50 = 50$; par normalisation on se ramène à deux ratios L et M comme pour les grenats. Avec ces choix de valeurs, Fe et Mn ont apparemment des rôles échangés entre grenat et pyroxène.

Les ordres de grandeur des constantes de dissociation peuvent être modifiés par la présence d'autres cations, ce qui peut expliquer certaines contradictions rencontrées dans la littérature. Ainsi pour les pyroxènes, en restant dans le cas de l'échange binaire $Fe-Mg$, l'isotherme (Fe , Mg) de la série Diopside Hédénbergite donné par Iiyama ([21]) fournit un rapport moyen $(Mg/Fe)_{\text{fluide}} / (Mg/Fe)_{\text{solide}}$ (peu différent de $K_{\text{dio}}/K_{\text{hed}}$) de l'ordre de 0.05, alors que d'autres données thermodynamiques de la littérature indiquent un rapport $K_{\text{dio}}/K_{\text{hed}}$ de l'ordre de 5.

Une explication de ces différences (Pascal, comm. écrite, 1996) est que le chlorure de fer est sujet à de fortes interactions avec d'autres chlorures, en particulier avec les chlorures alcalins et le chlorure de calcium; ainsi les rapports Fe/Mg des solutions en équilibre avec des minéraux ferromagnésiens augmentent fortement avec la concentration en $NaCl$, KCl et $CaCl_2$ des solutions (voir Korzhinskii, [24]). On retiendra que les rapports des facteurs K , L , M dans les isothermes sont susceptibles de varier notablement en fonction de la chimie des solutions dans les divers sites étudiés et qu'il ne faut sans doute pas prendre une seule isotherme comme une donnée universelle caractéristique des minéraux considérés. L'écriture des isothermes a été discutée précédemment. L'originalité est ici que l'on a des isothermes voisines des isothermes de Langmuir. Pour des hautes températures d'échange, on se ramène à des isothermes équivalents strictement à ceux de Langmuir. Dans le cas général, il y a une distorsion due à l'effet des solutions solides. L'écriture des équations d'échange permettant d'utiliser les ratios L/K et M/K suppose que la somme des concentrations des cations dans la solution est constante, ce qui suppose que les transformations se réduisent aux échanges de cations.

VII.4. Discussion des expériences numériques; problème direct, problème inverse.

Le problème direct consiste à vouloir retrouver les évolutions observées ou retenues (section VII.1) avec des données thermodynamiques convenablement choisies et pour des conditions initiales et aux limites spécifiées.

Pour les grenats, on prendra par exemple les données de la section VII.3 et un grenat aval (roche de départ) calcique proche du grossulaire, et un grenat amont (fluide métasomatique) riche en almandin et spessartite. Diverses simulations sont données sur la figure 7.8 (on représente les évolutions dans le triangle des grenats); dans tous les cas on a respecté l'ordre $K < L < M$, mais on a fait un peu varier les ratios, de même que les positions des points (d) et (g). Sur la figure 7.8-1, on a un petit saut de composition puis une évolution continue, avec un palier. Sur la figure 7.8-2., le point (g) n'a pas la même situation relative par rapport à (d) et l'on a une évolution continue avec un palier intermédiaire.

Dans la nature, les paliers se manifesteront par un regroupement des points de mesure (la zone correspondante sera plus étalée dans la colonne métasomatique et l'on aura plus de chance d'analyser les points correspondants). C'est une autre interprétation de groupes de compositions séparés pour les roches métasomatiques dans les espaces de composition: ils peuvent exprimer non pas forcément des chocs ou fronts nets mais de possible paliers. L'état intermédiaire (palier) est plus éloigné de la ligne reliant les états extrêmes (d) et (g) lorsque les ratios L et M sont voisins. Plus ces paramètres sont différents, plus la composition du palier est proche du segment reliant les points extrêmes. Pour a petit, les tronçons de l'évolution

sont proches de droites (isotherme de Langmuir). On remarque en tout cas que le jeu de ratios choisis pour K , L , M ne redonne pas l'évolution de la figure 7.3.

Dans le cas des pyroxènes, nous prendrons aussi les données thermodynamiques discutées plus haut ($K_{\text{dio}} < K_{\text{hed}} < K_{\text{joh}}$) et, comme conditions aux limites: à l'aval un pyroxène magnésien avec un peu de fer et un peu de manganèse; en amont, un pyroxène riche en manganèse et par teneur décroissante, en fer et en magnésium (Fig. 7.9). Les simulations faites (Fig. 7.9, triangles de composition) conduisent à des remarques identiques à celles proposées pour les grenats. On constate aussi que les évolutions trouvées ne correspondent pas à celles de la figure 7.5. Les trajets ne se coudent pas assez vers le pôle hédenbergite.

Autres expériences

Différentes expériences peuvent être faites en faisant varier les divers paramètres et les points de départ et d'arrivée. On peut aussi partir d'une roche de départ non homogène et voir comment le trajet se déforme au cours du temps. Quelques exemples sont donnés sur la figure 7.10 tirés du travail de Baudouy et Marco ([2]) (évolutions dans les triangles et profils $C(x)$ à t donné). A ce stade on se restreint à l'étude des comportements dans l'espace des compositions ou aux profils qualitatifs dans l'espace; l'étude quantitative des comportements dans le plan (x, t) demanderait de connaître les valeurs exactes des constantes K , L , M alors que nous nous sommes contentés de ratios, ainsi que l'introduction de valeurs pour la vitesse du fluide et la porosité. Rappelons que les vitesses de migration des fronts sont de l'ordre du mètre par 10 000 ans ce qui donne une idée des échelles des dessins.

Problème inverse

Les variations des constantes de dissociation en fonction de la chimie des solutions (en particulier lorsqu'elles contiennent du fer, ce qui est notre cas) nous autorise une autre démarche: chercher les valeurs relatives de K , L , M qui permettent, pour une condition initiale donnée (position des point (d) et (g)) de retrouver la forme du trajet souhaité dans le triangle de composition. On peut discuter aussi de la valeur du paramètre a (et de la température qui intervient indirectement dans les paramètres des solutions solides) et qui jouera sur la courbure des portions de trajet. Mais l'effet de a est moins crucial que ceux des ratios K , L et M (et, au niveau des données, le caractère rectiligne des évolutions repérées dans les nuages des points d'analyses est plus ou moins arbitraire).

Il s'agit d'un problème inverse que nous ne formalisons pas ici de façon abstraite mais que nous discutons de façon qualitative. La figure 7.11-1 représente une évolution de composition tirée d'une expérience numérique. En permutant la représentation ($Ca-Fe-Mn$) en

(*Fe-Mn-Ca*), on obtient la figure 7.11-2 dont l'évolution redonne celle qui avait été sélectionnée figure 7.5. Le choix d'une hiérarchie $K_{Mn} < K_{Ca} < K_{Fe}$ (conforme aux données) redonne une évolution présentant une détente puis un choc pour aller du grenat grossulaire vers le grenat riche en manganèse. Si nous sommes sûrs de toutes les observations et conditions d'application du modèle, nous sommes donc conduits à un classement des K différents de celui que nous avons supposé. Dans cette situation, le fait qu'un grenat serait plus calcique que manganésifère ne vient pas du fractionnement plus important du calcium pour le solide mais de la plus grande abondance du calcium dans la solution; le pôle final de l'évolution correspond à des solutions plus riches en manganèse.

Si on fait le même raisonnement pour le pyroxène (Figure 7.12, envisagée à partir de la figure 7.11-1) et que l'on veut obtenir une discontinuité de composition entre les salites de composition intermédiaire et le pôle johannésinite alors il faut une hiérarchie des constantes de dissociation telle que $K_{Mg} < K_{Mn} < K_{Fe}$, ce qui revient aussi à changer le classement que l'on s'était donné au départ.

On pourrait de la même manière (méthode inverse) étudier d'autres évolutions (par exemple celle montrant deux chocs encadrant le domaine de composition intermédiaire, ce qui peut être une façon de comprendre certaines évolutions de composition des grenats et pyroxènes de skarns).

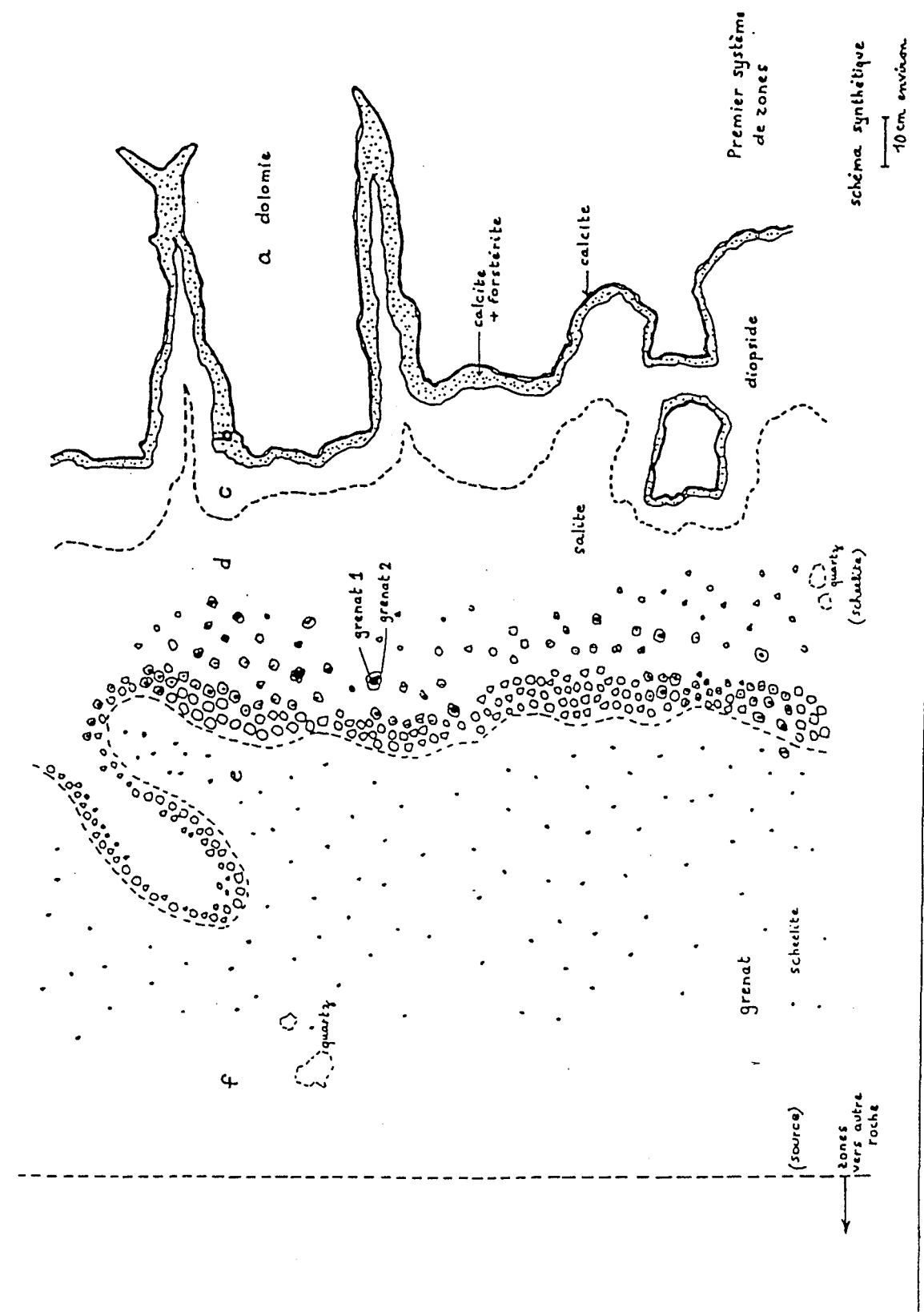


Figure 7.1 Suite des zones formées par transformation d'une dolomie à Costabonne (Pyrénées Orientales) tiré de Guy, [16a]. Ce système de zones n'est pas synchrone dans son ensemble (voir l'analyse détaillée dans Guy, [16b]) mais donne une représentation voisine de la réalité brute: on observe les zones suivantes séparées par des fronts: dolomie, calcite + forstérite, diopside, salite, grenat.

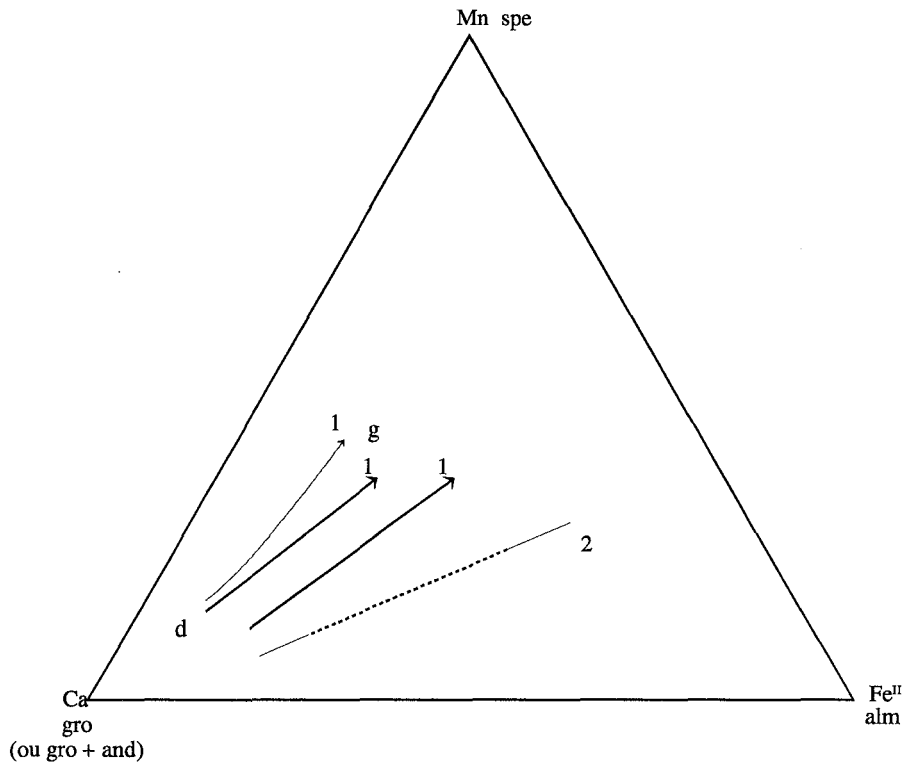


Figure 7.2 Quelques évolutions de composition de grenats de skarns dans le triangle grossulaire- almandin - spessartite. Les flèches indiquent le sens de l'évolution précoce → tardif (ou centre - core - et bordure - rim -) ce qui correspond à l'évolution spatiale aval → amont. Ou encore en utilisant le vocabulaire utilisé pour la modélisation (d) (droite) (g) (gauche). En continu: évolution continue; en pointillés: choc. **1** Japon (modifié d'après Shimazaki, [39]); **2** Mac Tung (Canada) (modifié d'après Einaudi et Burt, [9])

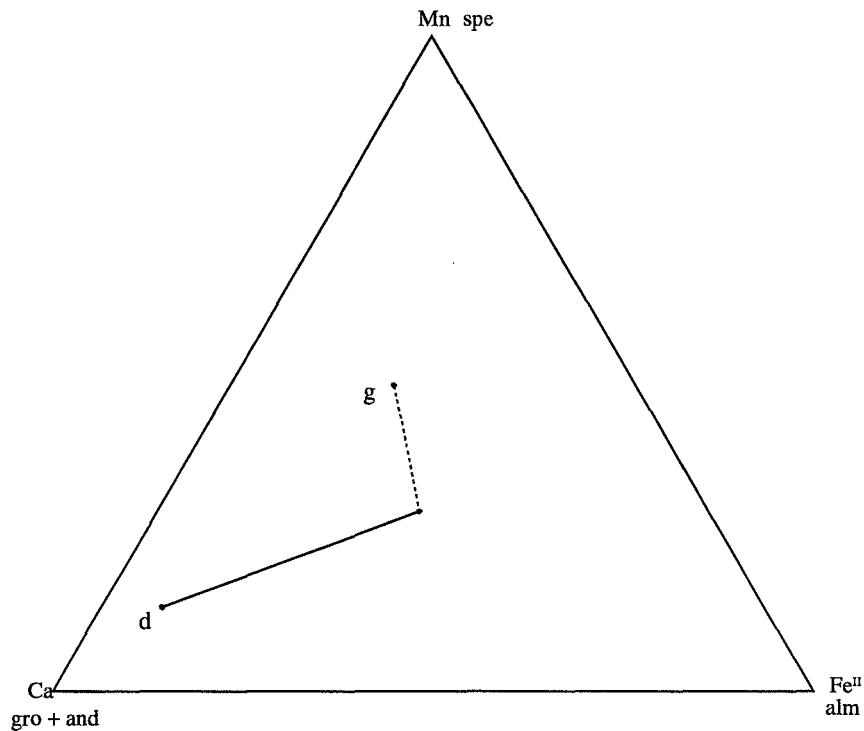


Figure 7.3 Idéalisé de l'évolution de composition des grenats de Costabonne; on propose de retenir une portion d'évolution continue suivie d'un front aboutissant aux dernières compositions riches en manganèse.

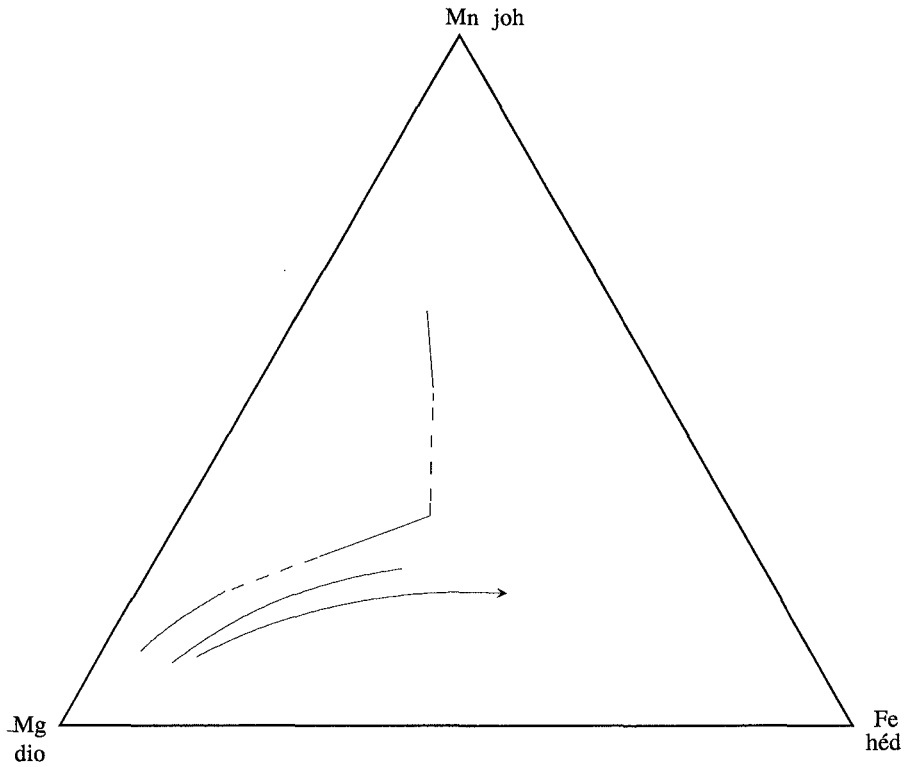


Figure 7.4 Quelques évolutions de composition de pyroxènes de skarns dans le triangle diopside -hédénbergite - Johannsénite (références données dans le texte). Mêmes remarques que pour la figure 7.2.

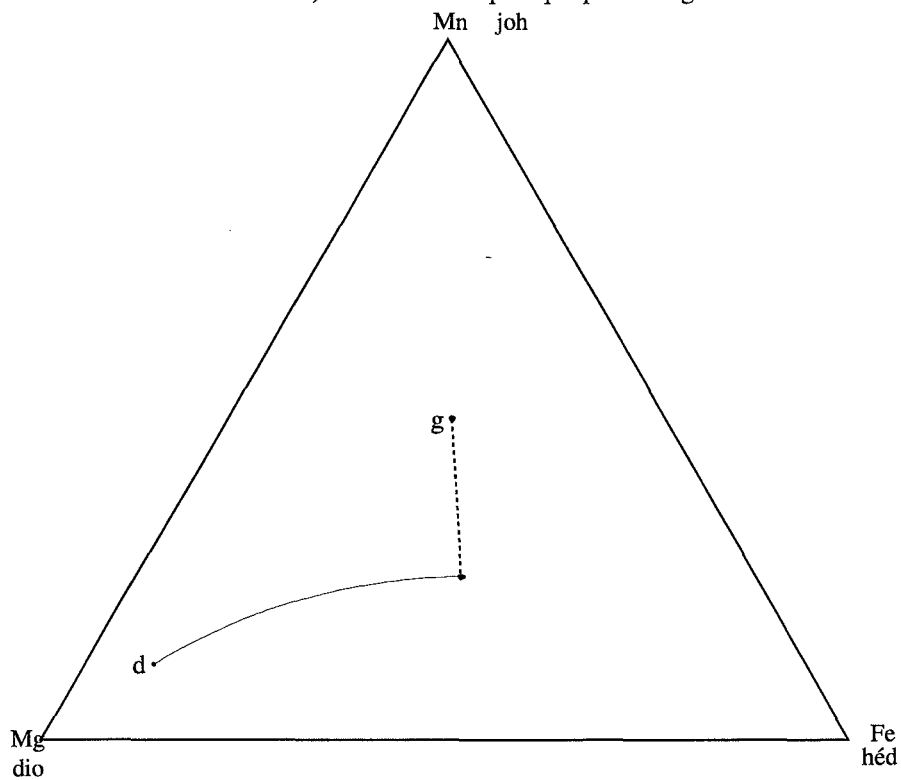


Figure 7.5 Idéalisation d'une évolution de composition de pyroxène de skarns. On distingue une portion continue allant du pôle magnésien vers une composition salitique, suivie d'un saut menant à des compositions proche du pôle Johannsénite.

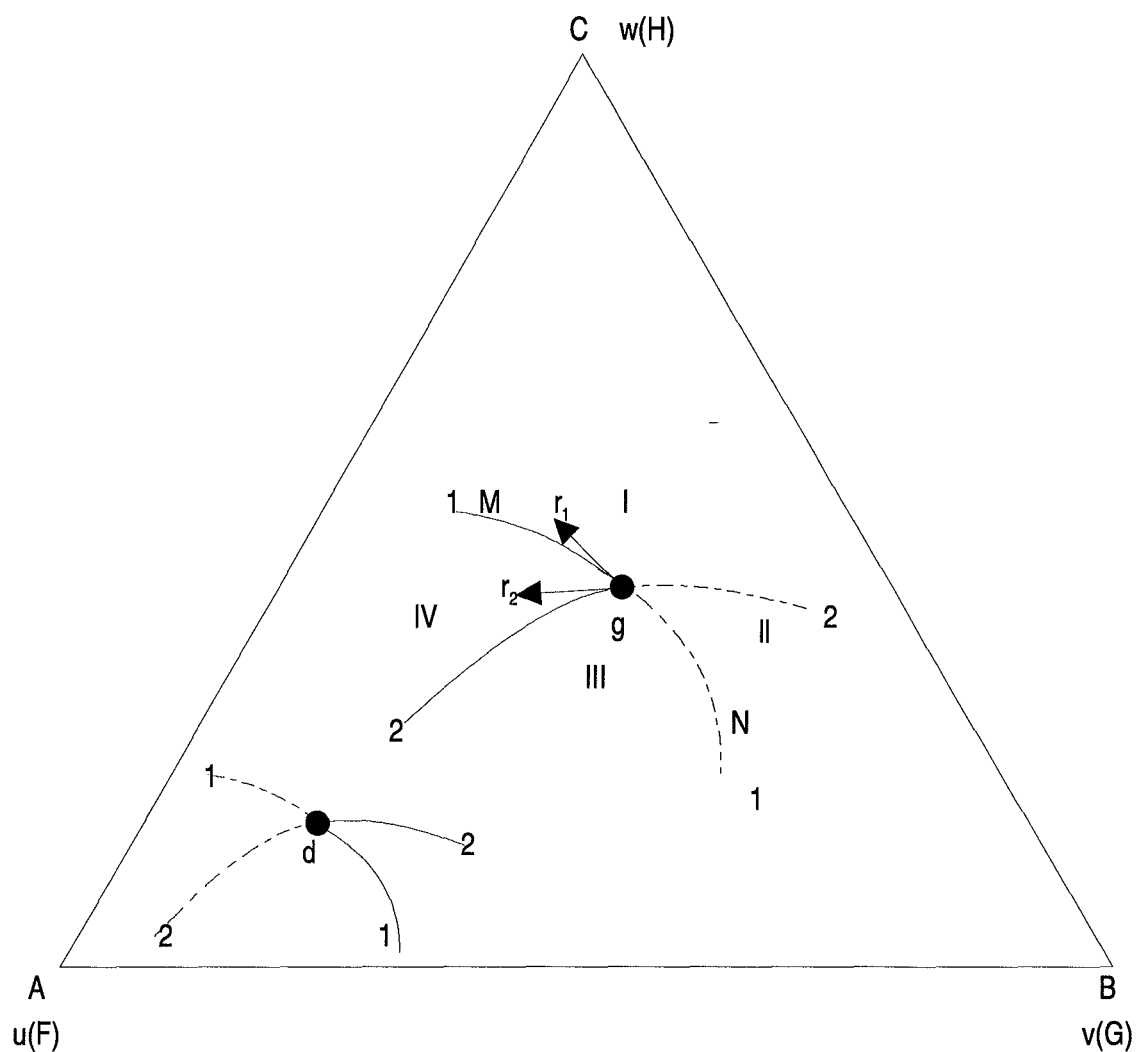


Figure 7.6 Positionnement des points aval ou droit (d) et amont ou gauche (g) dans les triangles de composition A, B, C. Les variables sont notées u , v , w (pour les C_s) auxquelles correspondent les fonctions isothermes F , G et H . Chaque point peut être atteint par quatre courbes (deux chocs et deux détente) se raccordant deux à deux (raccord C^2). On indique les courbes aboutissant à un point de type (d) ainsi que celles aboutissant à un point de type (g) (il y a échange choc - détente pour le changement (d) - (g)). Autour de chaque point, les courbes délimitent quatre secteurs dans lesquels le trajet complet d'évolution est différent.

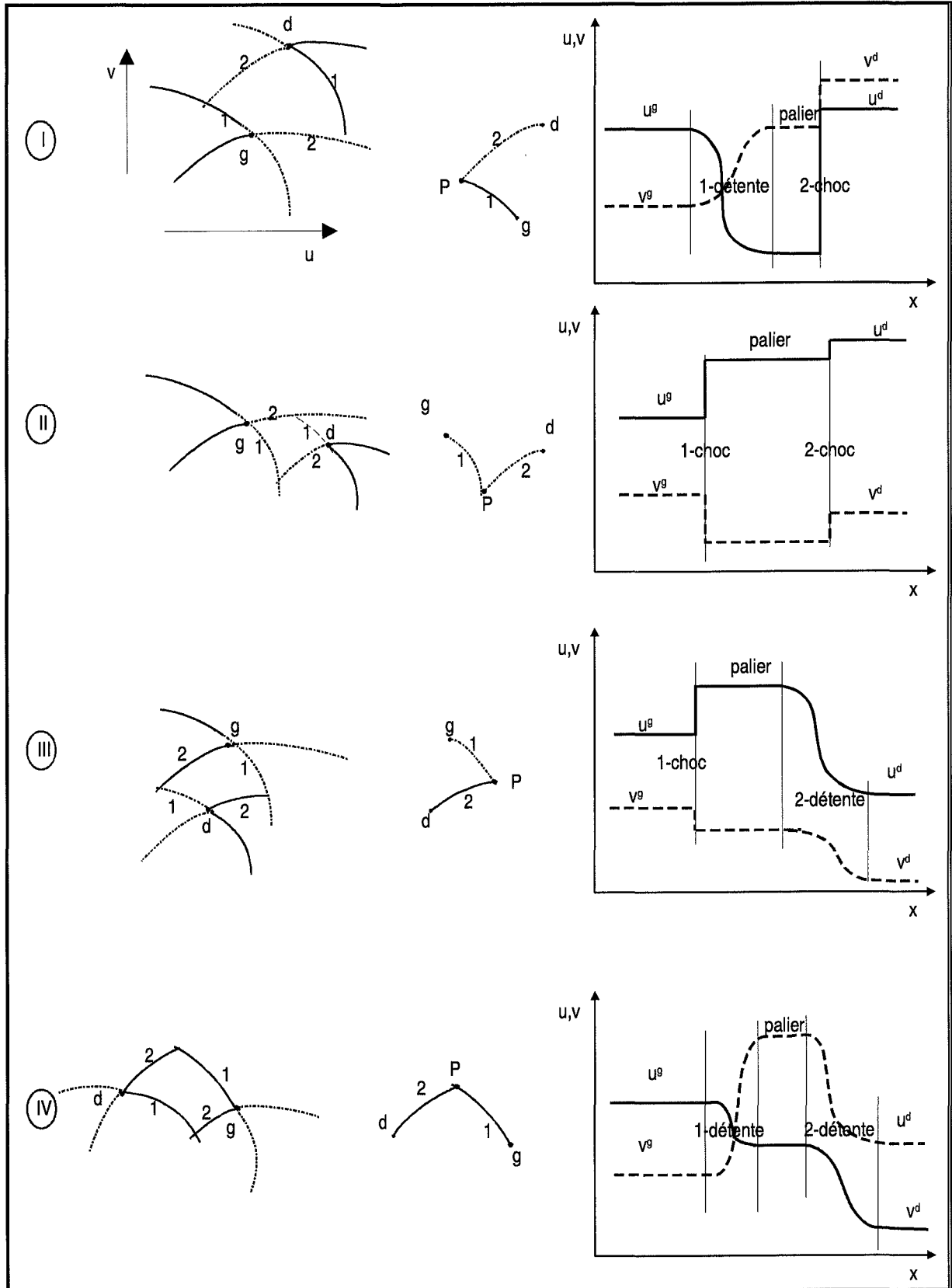


Figure 7.7 Détermination des trajets d'évolution reliant deux états (g) et (d) dans les triangles de composition. Dans la série de schémas de la colonne de gauche, on représente les différentes positions du point (d) par rapport au point (g), dans la colonne du milieu, les différents trajets, et, dans la colonne de droite, les évolutions x/t correspondantes pour les concentrations. Les règles de construction des trajets sont discutées dans le texte.

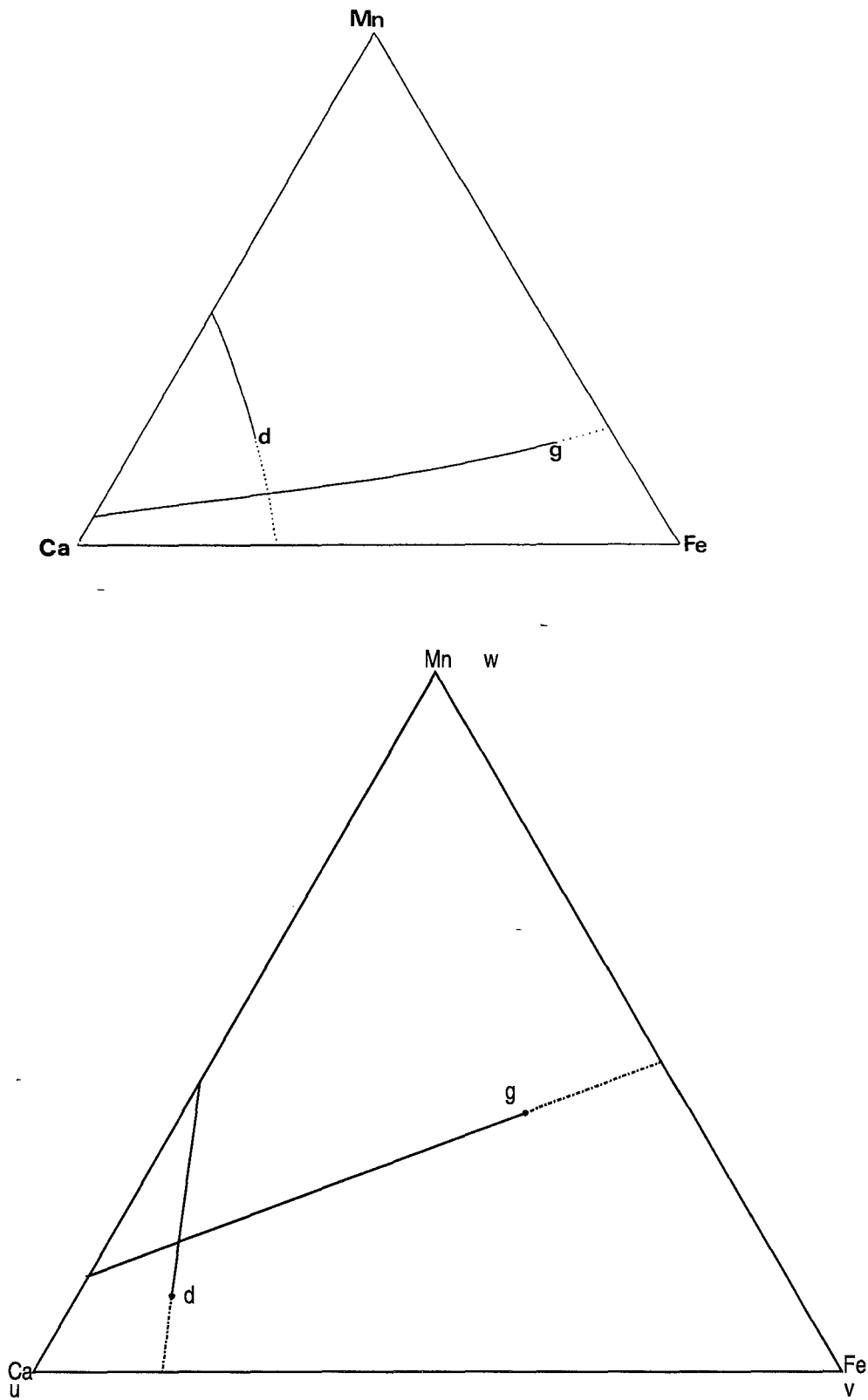


Figure 7.8 Deux exemples d'expériences numériques pour l'évolution de la composition des grenats dans le triangle grossulaire - spessartite - almandin. Le grenat de départ est indexé par la lettre (d) et le grenat en équilibre avec le fluide métasomatique par la lettre (g). Les paramètres choisis pour les expériences 7.8-1 et 7.8-2 sont indiqués sur les suivants: **7.8-1**: $a = 0.9$, $K = 1$, $L = 2.6$, $M = 4.6$. **7.8-2**: $a = 0$ (isotherme de Langmuir), $K = 1$, $L = 2.6$, $M = 6$.

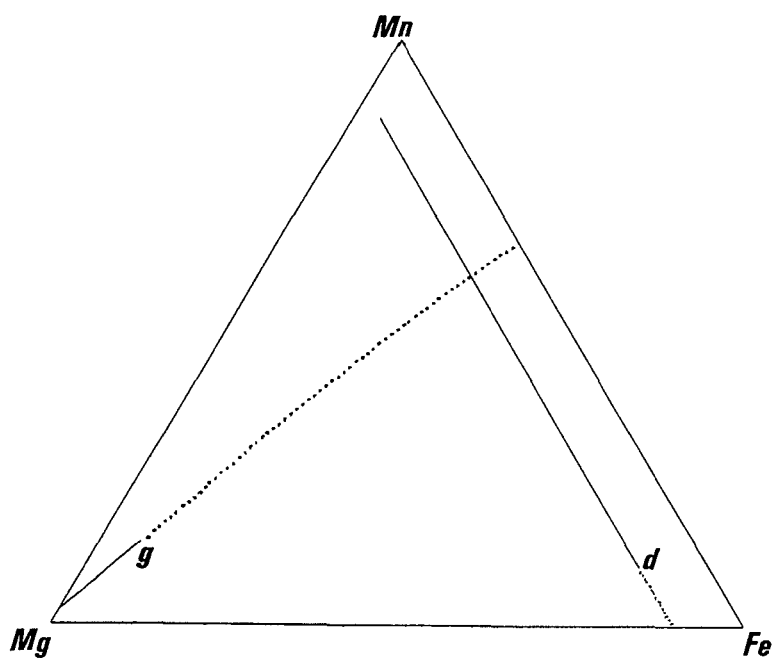
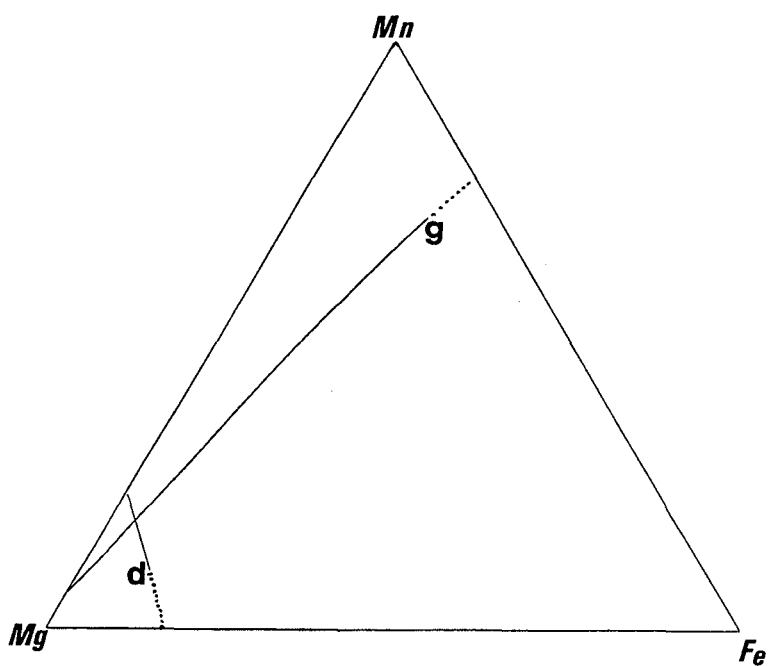


Figure 7.9 Deux exemples d'expériences numériques pour l'évolution de la composition des pyroxènes dans le triangle diopside - hedenbergite - johannsenite. Les paramètres utilisés sont les suivants: **7.9-1:** $a = 0.9$, $K = 1$, $L = 20$, $M = 50$; **7.9-2:** $a = 0.9$, $K = 1$, $L = 20$, $M = 80$.

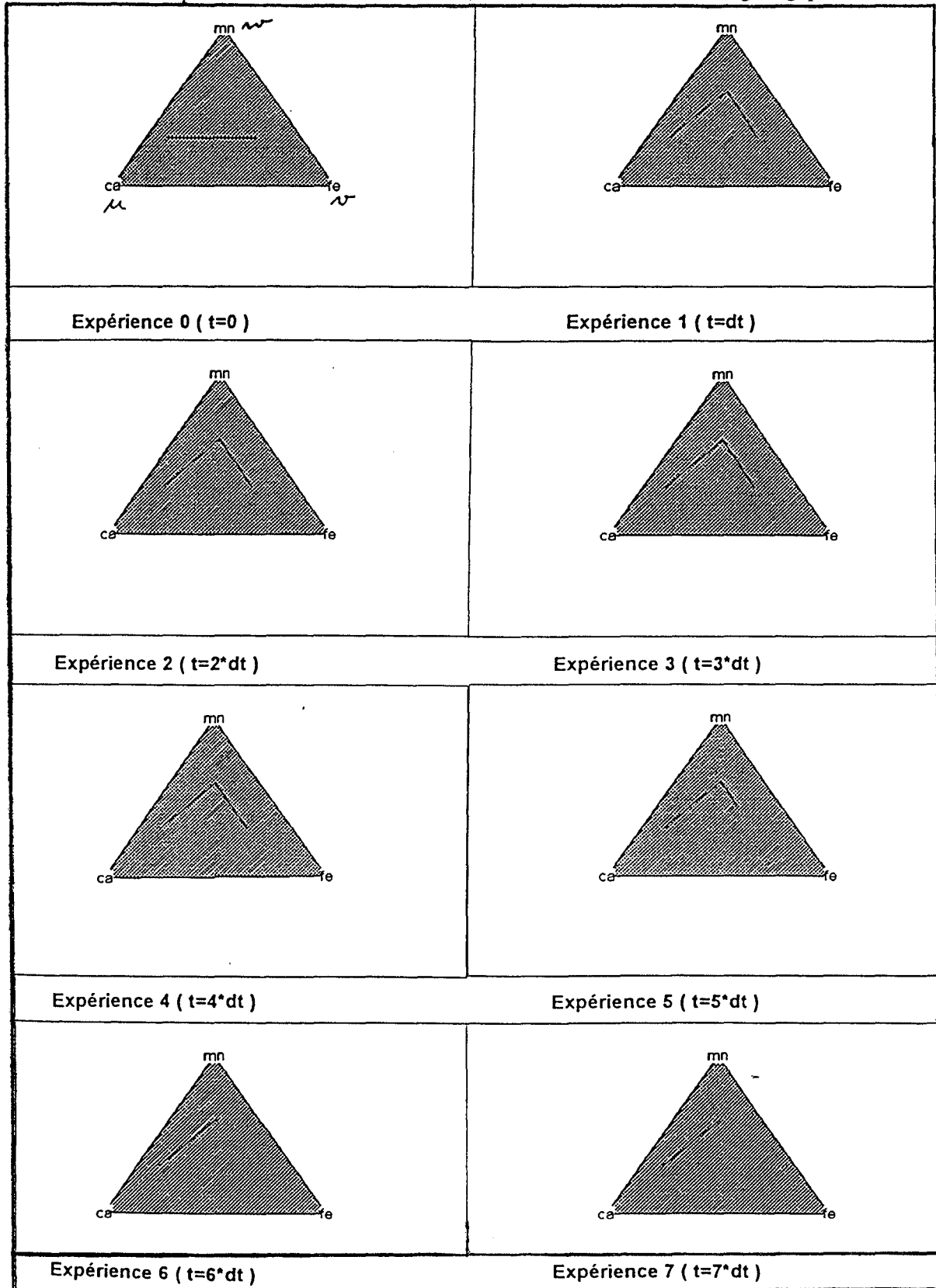


Figure 7.10 Deux séries d'exemples d'expériences numériques (évolutions dans les triangles de composition et évolutions (x, t)) tirées du catalogue de Baudouy et Marco ([2]). **7.10-(1a)**: $a = 0.2$, $L/K = 8$, $M/K = 9$. On donne ici représentations sur les triangles ([2], exp. 17).

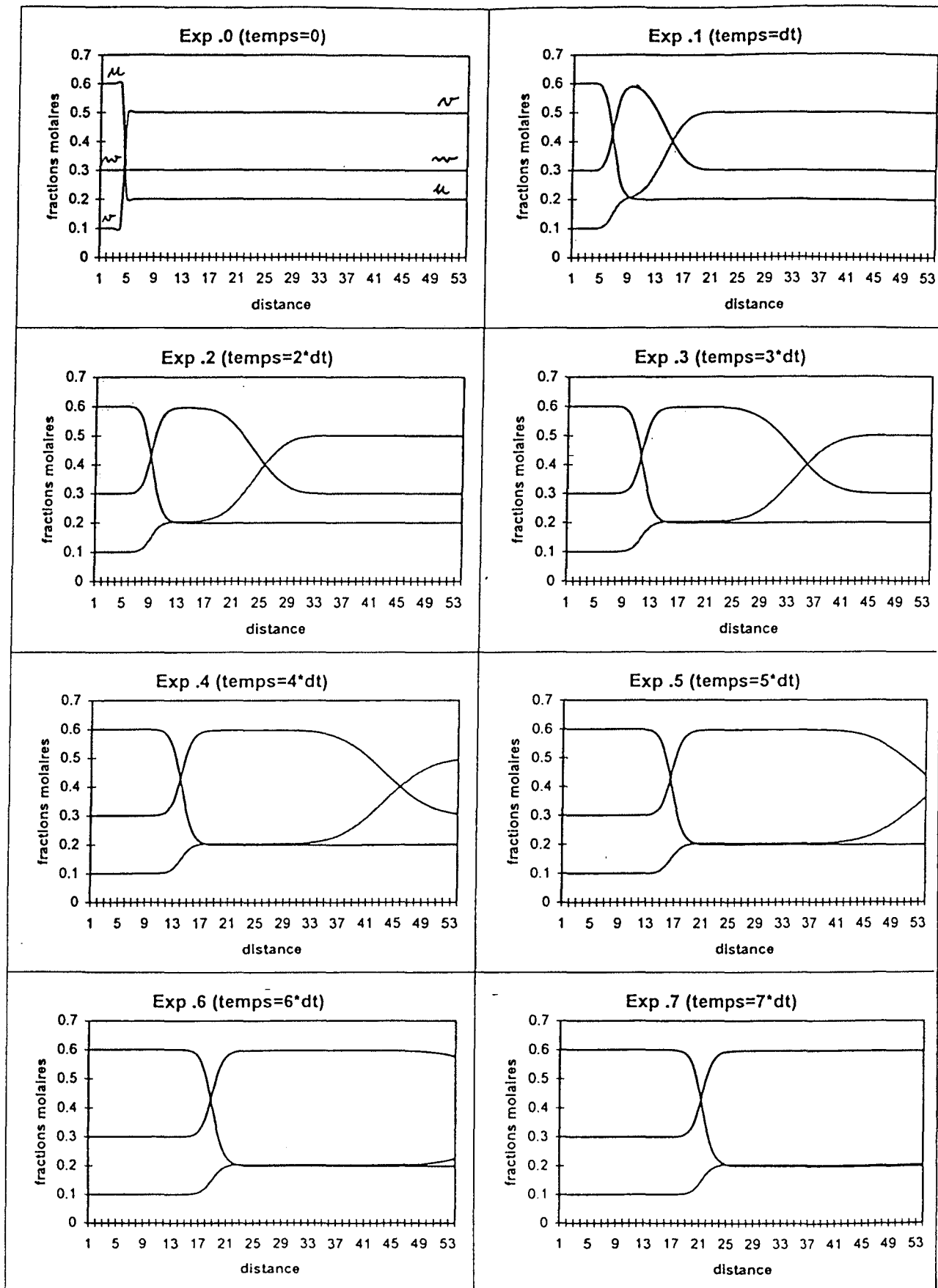


Figure 7.10-(1b) profils de $C(x)$ pour 8 valeurs de t . Même données que pour 7.10-(1a) ([2], exp. 17).

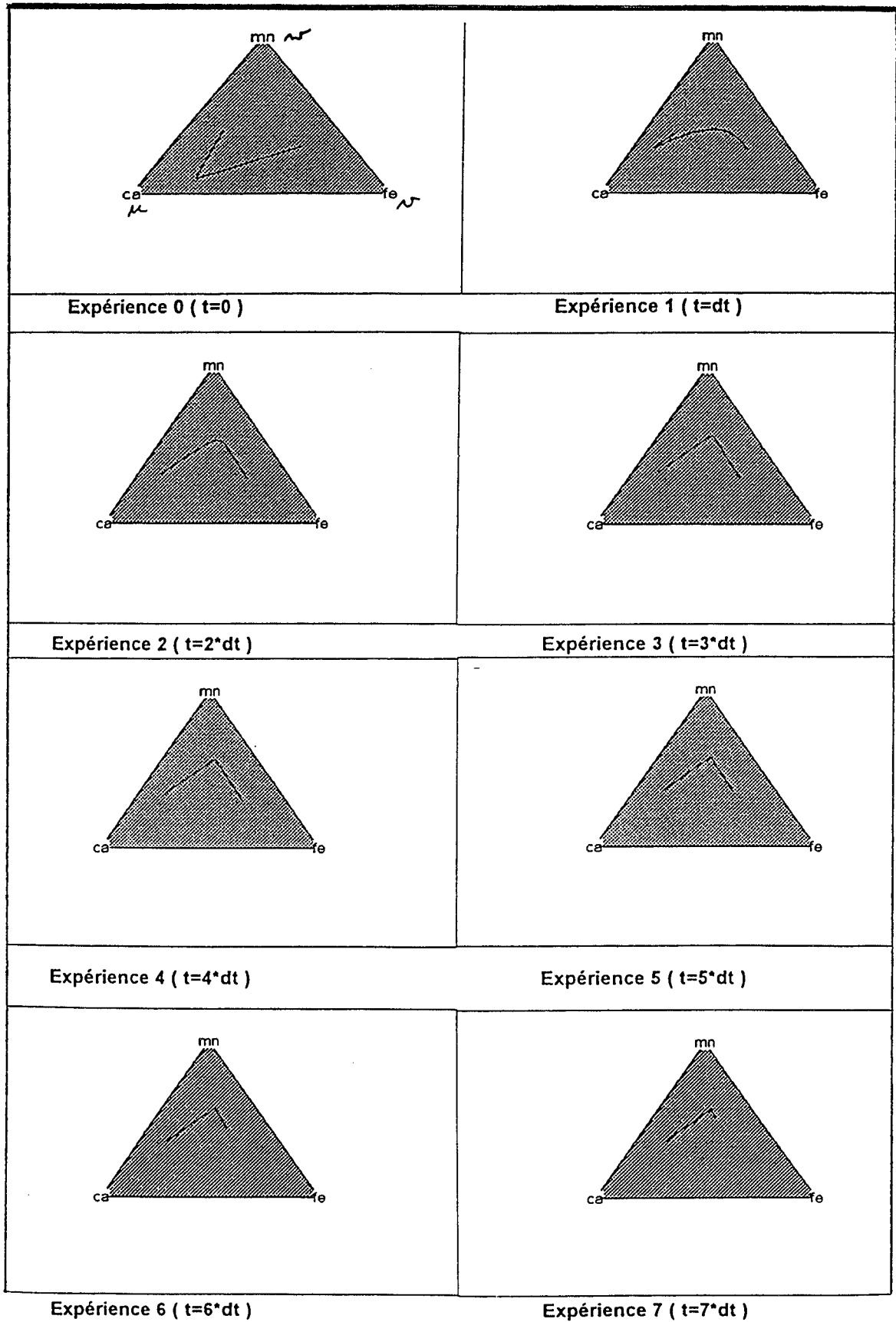


Figure 7.10-(2a): $a = 0.2$, $L/K = 4$, $M/K = 8$. La condition initiale ne correspond pas à un problème de Riemann. On donne ici les représentations sur les triangles. ([2], exp. 23).

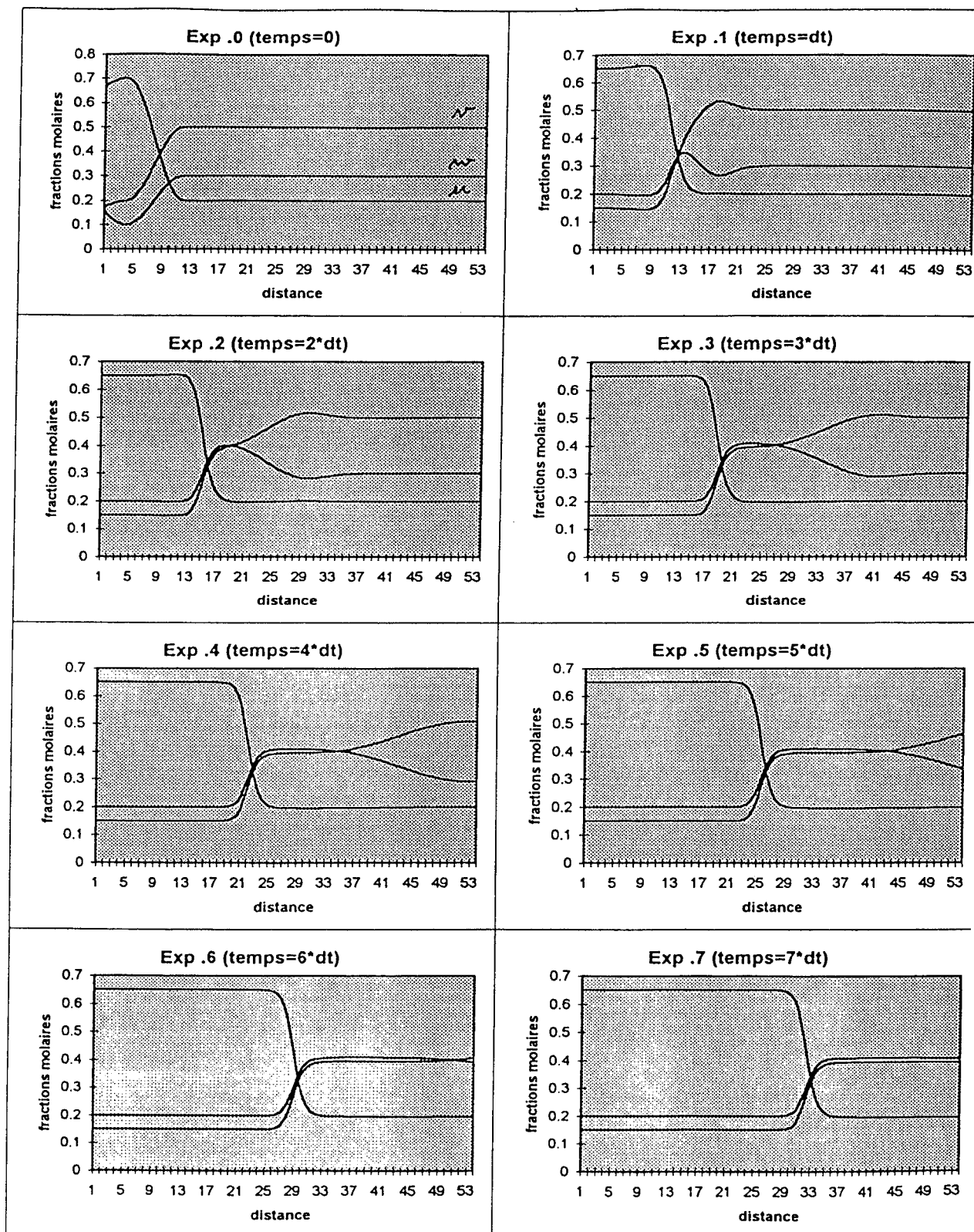


Figure 7.10-(2b): profils de $C(x)$ pour 8 valeurs de t . Même données que pour 7.10-(2a) ([2], exp. 23).

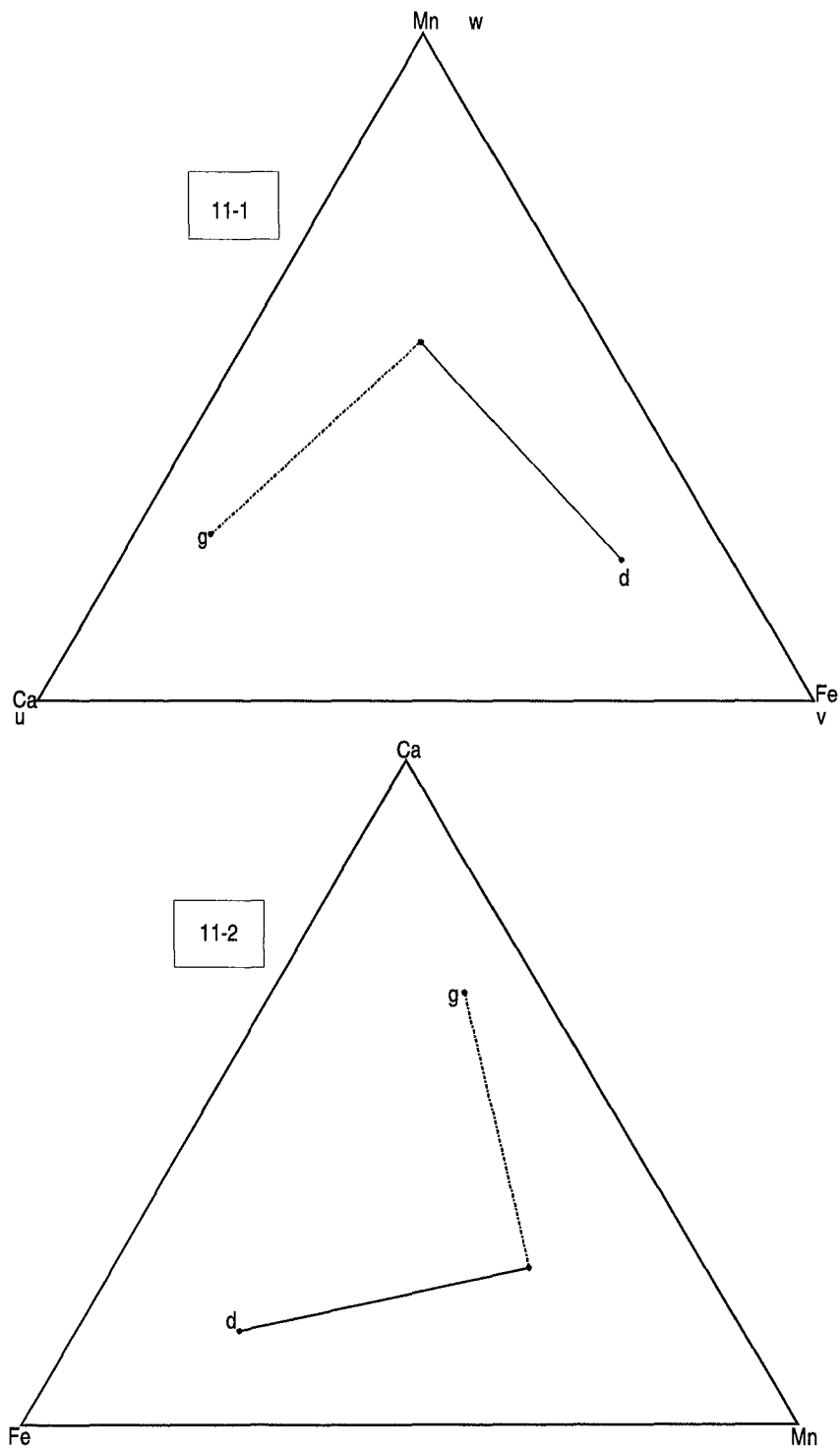


Figure 7.11 11-1 Expérience numéro 1 du catalogue de Baudouy et Marco ([2]).
11-2 Profil obtenu par permutation des coordonnées (*Ca - Fe - Mn*) en (*Fe - Mn - Ca*).

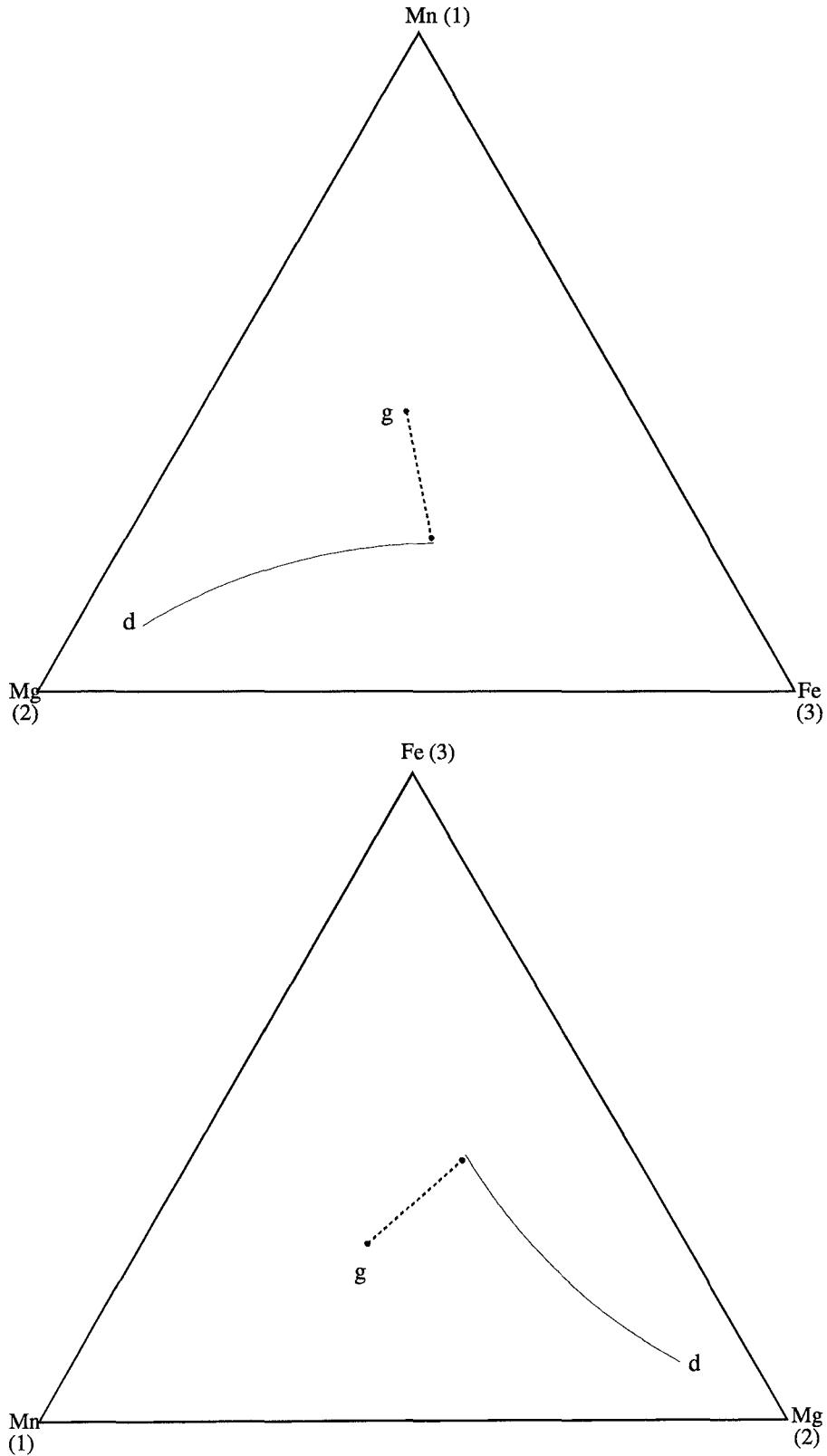


Figure 7.12 Choix des pôles (u, v, w) pour obtenir l'évolution de la composition des pyroxènes de la figure 7.5 (problème inverse). On est conduit à affecter à *Mn* le pôle 1, à *Mg* le pôle 2 et à *Fe* le pôle 3, en définissant la hiérarchie de K indiquée dans le texte.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES
ET PERSPECTIVES

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'échange et au transfert de matière entre un fluide et un minéral dans un processus qui associe réactions chimiques et transport.

En conclusion, cette recherche a présenté deux aspects principaux :

- un aspect de modélisation qui m'a conduit à acquérir de nouvelles connaissances en thermodynamique;
- un aspect mathématique et numérique.

BILAN DE LA CONTRIBUTION

Du point de vue thermodynamique, la démarche suivie est simple et cohérente. On a présenté un modèle de solution pour chaque phase ainsi qu'une méthode pour exprimer les fonctions isothermes. Ces isothermes sont obtenues à partir des constantes d'équilibre et exprimées comme une fonction homographe des activités des constituants. Elles prennent une forme simple quand la solution solide est strictement régulière du fait qu'elles n'incluent que les fractions molaires des espèces chimiques susceptibles de se substituer. A haute température, elles peuvent être exprimées sous la forme d'une isotherme de Langmuir en se restreignant aux constituants indépendants. On a donc une similitude (et une analogie au moins mathématique) entre le phénomène d'échange fluide-minéral d'échange simulé par la loi d'action de masse et la chromatographie en phase fluide. Les isothermes ainsi obtenues font *la synthèse* de tout ce qui concerne l'équilibre chimique et nous permettent de limiter le nombre d'inconnues du problème.

La modélisation de l'échange fluide-minéral associé au transport de la matière, discutée au chapitre II, est adaptée à l'échelle des observations géologiques et des conditions thermodynamiques opérant sur le système. Elle permet également de justifier l'hypothèse de l'équilibre local. Le modèle quantitatif, établi dans le cas général, a été obtenu en exprimant un bilan total isovolumique de matière ou en se restreignant à un bilan sur la phase fluide.

L'étude du modèle à un constituant est intéressante dans la mesure où elle nous permet de retrouver la condition de stabilité thermodynamique du système et d'envisager les conditions permettant de simplifier le modèle de la chromatographie à plusieurs constituants en respectant : (1) le principe de conservation de la masse et (2) une condition sur la vitesse du front réactionnel qui doit rester très inférieure à celle du fluide. Cette dernière condition n'est réalisée que si la dérivée de la fonction isotherme est bornée et que la porosité est faible. Dans le cas contraire, la vitesse du front réactionnel devient proche de celle du fluide vecteur dans une zone donnée. Il faut alors, dans ce cas, changer l'échelle d'observation et tenir compte de la diffusion.

L'approche mathématique permet de relier la thermodynamique à la théorie des systèmes hyperboliques des lois de conservation non linéaires puisque ces deux théories modélisent des phénomènes et des processus irréversibles ([41], [42]). Les isothermes d'échange ont été construits à partir des données thermodynamiques en suivant deux méthodes (utilisation des constantes d'équilibre ou des potentiels chimiques). Si l'on ne prend pas suffisamment de précaution, ces deux méthodes, bien qu'équivalentes au fond, peuvent conduire à des problèmes mathématiques différents (perte de l'hyperbolicité).

La solution du problème d'interaction fluide-roche dépend des compositions initiales du minéral et du fluide des espèces chimiques susceptibles de se substituer, des paramètres de la solution solide et plus particulièrement des rapports des constantes d'équilibre des différents pôles (qui interviennent dans la fonction isotherme). Les variations de la porosité du milieu, de la vitesse du fluide vecteur et de la somme des concentrations en phase fluide des espèces chimiques susceptibles de se substituer jouent un rôle secondaire dans le processus de la transformation. Elles modifient essentiellement la vitesse du front réactionnel. L'influence des paramètres de la solution solide sur la stabilité thermodynamique du système et sur le processus de la transformation diminue avec la montée de la température. On peut dire donc que les températures élevées favorisent le mélange. On a également considéré des solutions solides à un seul paramètre. Une étude comparative, pour différentes valeurs de ce dernier, nous a permis de tester l'influence de ces données thermodynamiques sur l'allure des courbes d'ondes :

- le paramètre de la solution solide guide le caractère plus ou moins rectiligne de ces courbes;
- les rapports des constantes d'équilibre des différents pôles influencent l'orientation de ces courbes.

En se plaçant sur les courbes de choc et de détentes et en passant de l'état gauche à l'état droit (c. à d. de la situation amont à la situation aval), on peut prédire la suite des réactions chimiques qui vont se produire et faire évoluer les fractions molaires des constituants au cours de la transformation de la roche : la teneur d'un pôle de la solution solide augmente (resp. diminue) si l'équilibre chimique fluide-minéral s'est déplacé dans le sens à produire (resp. à consommer) ce pôle.

Notons l'effet d'enrichissement d'un constituant (pôle) i de la phase solide dans une zone donnée qui se traduit par l'apparition d'un état intermédiaire dont la fraction molaire est plus élevée que celle de l'état initial. Ces accumulations peuvent donner suite à la formation d'un gisement. On peut aussi avoir le cas inverse : l'appauvrissement d'un des constituants de la solution solide.

PERSPECTIVES

La modélisation des phénomènes d'interaction fluide-minéral varie selon les hypothèses de départ faites sur l'équilibre chimique, le transport de la matière et les paramètres hydrogéologiques.

Cette étude a ouvert de nombreuses perspectives. Parmi celles-ci, on peut citer les suivantes :

- La méthode présentée dans ce travail est générale; elle pourra être appliquée à différents types d'échanges entre minéraux et solution, ou minéraux et magmas, et bénéficier des progrès dans la connaissance des données thermodynamiques. Parmi les exemples d'application que nous avons à l'esprit, citons la transformation d'une roche carbonatée en grenat ou en pyroxène à condition d'étendre le formalisme au cas des minéraux à composition fixée; les évolutions des feldspaths de pegmatites dans le triangle *K-Rb-Cs* ou le triangle *Na-Rb-Cs* (dans certains cas on peut aussi s'intéresser à Sr); dans le même contexte, les béryls peuvent changer de composition dans le triangle *Na-Li-Cs (Rb)*.

- Quand la vitesse des réactions chimiques et celle de percolation du fluide sont comparables, l'hypothèse de l'équilibre local n'est plus valable et dans ce cas, on doit envisager le couplage cinétique-transport.

- Pour la modélisation du phénomène d'interaction fluide-roche, nous nous sommes intéressés surtout aux échanges de matière entre phases et à un écoulement unidirectionnel du fluide vecteur. Une généralisation à un processus qui associe à la fois le transfert de matière et de chaleur entre phases et un écoulement plan ou tridimensionnel pourrait être établie.

- L'hétérogénéité des milieux naturels, le manque de données thermodynamiques aussi bien qu'hydrogéologiques et structurales nous ont amené à nous intéresser au caractère aléatoire du phénomène. Une approche probabiliste pourrait être envisageable afin de compléter l'approche déterministe qui fait l'objet du présent document. Cette approche consiste à étudier le problème à l'aide des concepts de la géostatistique tout en respectant les E.D.P. qui lient les variables([8]). Et pour mieux concrétiser l'étude de l'interaction fluide-roche, une étude comparative entre ces deux approches (déterministe et probabiliste) pourrait être utile pour voir le lien ou l'analogie entre certains concepts de la théorie des systèmes hyperboliques et ceux de la géostatistique.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Note Les références à caractère plutôt géochimique ou thermodynamique sont indiquées par une *.

- [1] F. Albarède,
Introduction to geochemical modeling. Cambridge university press, 1994.
- [2] A. Baudouy et F.Marco,
Interaction fluide-roche, catalogue d'expériences numériques, Projet de math. appliquées, Ecole des mines de Saint Etienne, 1997.
- [3]* R. G. Bermann,
Mixing proprieties of Ca-Mg-Fe-Mn garnets, Am. Mineral 75(1990) 328-344.
- [4] C. M. Bethke,
Geochemical Reaction modeling. Concepts and applications, Oxford, 1996.
- [5] A. Bourgeat et A. Mikelic,
Fluides incompressibles dans un milieu poreux. Convergence de procédé d'homogenisation. Notes de cours de D.E.A d'Analyse Numérique Lyon-Saint Etienne, 1992.
- [6] F. Conrad, M. Cournil et B. Guy,
Bilan et "condition" d'entropie dans la métasomatose de percolation, C.R.A.S., 296 , II (1983) 1655-1658.
- [7]* A. Coudrian-Ribstein,
Transport d'élément et réactions géochimiques dans les aquifères. Thèse Doc. Es Sci., Hydrogéologie, ULP, Strasbourg, 1988.
- [8] A. Dong,
Estimation géostatistique des phénomènes régis par des équations aux dérivées partielles, Thèse de Doctorat, École des Mines de Paris, Fontainebleau, 1990.
- [9] M. T. Einaudi and D. M. Burt,
A special issue devoted to skarn deposits; introduction, terminology, classification and composition of skarn deposits, Econ. Geol., 77, 4(1982)745-754.
- [10]* M. Fontelles,
Les mécanismes de la métasomatose, Bull. Minéral., 101(1978) 166-194.
- [11] F. James,
Sur la modélisation mathématique des équilibres diphasiques et des colonnes de chromatographie, Thèse de Doc. De l'Ecole Polytechnique, 1990.

- [12] E. Glueckauf,
Theory of the chromatography : VII The general theory of two solutes following non-linear isotherms, *Discuss Faraday Soc.* 7, 12, 1949.
- [13] P. Grindrod,
The theory and applications of reaction-diffusion equations. *Patterns and waves*, Second edition, Oxford, 1996.
- [14]* J. Grover,
Chemical mixing in multicomponent solutions : an introduction to the use of Margules and other thermodynamic excess functions to represent non ideal behaviour. D.G.Fraser ed.; D. Reidel (1977) 67-97.
- [15]* J-J. Gruffat, J-L. Bouchardon,
Coefficients d'activité d'une solution sub-régulière déduits d'un modèles d'interaction par triplets, *C.R.A.S. Paris, Série II, n° 7*, 1985.
- [16a]* B. Guy,
Pétrologie et géochimie isotopique (S, C, O) des skarns à scheelite de Costabone (Pyrénées Orientales, France), Thèse Ing. Doct., Ecole des Mines de Paris, 1979.
- [16b]* B. Guy,
Contribution à l'étude des skarns de Costabone (Pyrénées Orientales, France) et à la théorie de la zonation métasomatique. Thèse de Doctorat d'état, Université Paris VI, 1988.
- [17] B. Guy,
Contribution to the theory of infiltration metasomatic zoning; the formation of sharp fronts : a geometrical model, *Bull. Minér.* 107(1984) 93-105.
- [18] B. Guy,
Mathematical revision of the Korzhinskii's theory of infiltration metasomatic zoning, *Eur. J. Mineral.* 5(1993) 317-339.
- [19] B. Guy, M. Cournil, F. Conrad and F. Kalaydjian,
Chemical instabilities and "chocks" in a non-linear convection problem issued from geology, in : *chemical instabilities*, G. Nicolis and F. Barras ed. ; D. Reidel, (1984) 341-348.
- [20] A. Harten, P. D. Lax and B. Van Leer,
On upstream differencing Godunov-type schemes for hyperbolic conservation laws, *SIAM review* vol 25, N° 1 January, 1983.

- [21]* J. T. Iiyama,
Hydrothermal solution-mineral equilibria as a clue for studies of geochemical transport phenomena in the earth's crust; *Materials Science of the Earth's Interior*, ed. By I. Sunagawa, Tokyo (1984) 493-513.
- [22]* E. S. Ilton and H. P. Eugster,
Partitioning of base metals silicates, oxides, and a chloride-rich hydrothermal fluid. Part I. Evaluation of data derived from experimental and natural assemblages; *Fluid-Mineral Interactions : A Tribute to H.P. Eugster*; The Geochemical Society, Special Publication No2, 1990.
- [23] D. S. Korzhinskii,
Theory of metasomatic zoning, Clarendon press oxford, 1970.
- [24] M. A. Korzhinskii,
The behaviour of components in complex fluid mixtures under high T-P conditions. In *fluids in the crust : equilibrium and transport properties*, K.J. Shmulovich, BWD Yardley and G.G.Gouchar Chapman & Hall, London, (1994) 163-192.
- [25] P. D. Lax,
Hyperbolic systems of conservations laws II. *Comm. Pure Appl. Math.*, 10(1957) 537-566.
- [26] P. D. Lax,
Hyperbolic systems of conservations laws and the mathematical theory of the shock waves, *SIAM regional conference series in applied mathematics*, N°11, 1973.
- [27]* R. Le Guyader,
Eléments traces dans les skarns à scheelite et les roches associées à Costabonne (Pyrénées Orientales, France), Thèse Doct. 3° cycle, Université Paris VI, 1982.
- [28] G. de Marsily,
Cours d'hydrogéologie, Ecole des mines de Paris, 1976.
- [29]* B. Madé,
Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques dans les interactions eau-roche. Thèse Doc., Géochimie, ULP, Strasbourg, 1991.
- [30a] G. Matheron,
La théorie des variables régionalisées et leur applications. Fascicule 5, les cahiers du centre de Morphologie Mathématique, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, 1970.

- [30b] G. Matheron,
La théorie des fonctions aléatoires intrinsèques généralisées. Publication N-252, centre de géostatistiques, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, 1971.
- [31]* P. Ortoleva, E. Merino, C. Moore and J. Chadam,
Geochemical self-organisation I: Reaction-transport feedbacks and modeling approach, American Journal of Science, 287(1987) 979-1007
- [32]* I. Prigogine et R. Defay,
Thermodynamique chimique, Desoer, Liège, 1950.
- [33] H. Rhee, R. Aris and N. R. Amundson,
On the theory of multicomponent chromatography, Phil. Trans. Roy. Soc. A 267(1970) 419-455.
- [34]* R. A. Robie, B. S. Hemingway and J. R. Fisher,
Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 °K and 1 Kbar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. U. S. Geol. Surv. Bull. 1452, 1978.
- [35] M. Schatzman,
Introduction à l'analyse des systèmes hyperboliques de lois de conservation non linéaires, Publication de l'U.A. 740 Lyon-S^t Etienne N°37, 1985.
- [36a] A. Sedqui,
Simulation de la convection diffusion dans un milieu poreux adsorbant (logiciel ZOLDIF), VI^e journées des thésards en mathématiques appliquées (Elf Aquitaine) ,Fontainebleau, 3-4 Juin, 1993.
- [36b] A. Sedqui,
Modélisation du processus d'adsorption diffusion non linéaire en milieu cristallin poreux. Application à la détermination de la constante de diffusion intracristalline dans les zéolithes. Rapport de D.E.A d'Analyse Numérique Lyon-Saint Etienne, 1992.
- [37] A. Sepulveda,
Identification sur des systèmes hyperboliques application aux isothermes d'adsorption par chromatographie, VI^e journées des thésards en mathématiques Appliquées Fontainebleau, (Elf Aquitaine) 3-4 Juin, 1993.
- [38] D. Serre,
Cours d'hyperbolique. Notes de cours de D.E.A d'analyse numérique Lyon-Saint Etienne, 1992.

- [39]* H. Shimazaki,
Grossular-spessartine-almandine garnets for some Japanese scheelite skarns, *Can. Mineral.*, 15(1977) 74-80.
- [40] J. A. Smoller & J. L. Johnson,
Global solutions for an extended class of hyperbolic systems of conservation laws 13
Arch. Rational Mech., Vol. 32, 1968.
- [41] J. A. Smoller,
Shock waves and reaction-diffusion equation, *Grund. Math. Wiss.*, Springer-Verlag,
1983.
- [42] M. Soustelle,
Modélisation macroscopique des transformations physico-chimiques. Masson, 1990.
- [43]* F. Veny,
Relation entre la composition des grenats et la minéralisation dans les skarns, dossier
bibliographique, Ecole des Mines de Saint Etienne, 1985.
- [44] J. P. Villa,
Applications des schémas type Godunov, Problèmes non linéaires appliqués, Méthodes
de différences finies et équations hyperboliques, INRIA-Recquencourt (1988) 491-502.
- [45] P. Valentin, E. Canon & Sedqui A.,
On the détermination of diffusion coefficients in adsorbents by gas chromatography.,
VI^e journées des thésards en mathématiques appliquées (Elf Aquitaine), Fontainebleau,
3-4 Juin 1993;
- [46]* P. Perrot,
Dictionnaire de thermodynamique, InterEditions, 1994.
- [47] F. G. Helfferich,
The theory of precipitation/dissolution waves. *AIChE Journal* 35(1989) 75-87.
- [48] R. B. Knapp,
Spatial and temporal scales of local equilibrium in dynamic fluid-rock systems.
Geochim. Cosmochim. Acta 53(1989) 1955-1964.
- [49] G.H.Brimhall and D.A.Crerar
Ore fluids : Magmatic to supergène; In *Reviews in mineralogy : Thermodynamical
modelling og géological materials : Minerals, fluides and melts*; Miner. Soc of America,
vol. 17, 1987.
- [50]* G.M.Anderson and D.A.Crerar
Thermodynamics in geochemistry. The equilibrium model;
Oxford university press, 1993.

- [51]* I.T.Gavrieli, A. Matthews, T. J.B. Holland
CA-Mn exchange between grossular and MnCl₂ solution at 2 Kbar and 600°C : reaction mechanism and evidence for non ideal mixing in spessartine-grossular garnets
Contrib. Mineralogical Petrol (1996) vol. 125; pp. 251-262.
- [52]* R.B.Bartholomew
Interpretation of solution properties of Fe-Mg olivines and aqueous Fe-Mg chlorides from ion-exchange experiments;
American Mineralogist vol. 74; pp. 37-49; 1989.
- [53]* R.G.Berman and A.M.Koziol
Ternary excess properties of grossular-pyrope-almandine garnet and their influence in geothermobarometry;
American Mineralogist, vol. 76; pp. 1223-1231; 1991.
- [54]* M.L. Pascal and J.Roux
propriétés thermodynamiques des solutions (Na,K)Cl-H₂O entre 400 et 800°C, 1-2 Kbar: une revue des équilibres d'échange avec les silicates sodi-potassiques. ;
Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 46; pp. 313-337; 1982.
- [55]* W.A.Deer, R.A.Howie & J. Zussman
Rock-forming minerals, Longman, second edition, 1978.
- [56] P.C.Litchner
Scaling properties of time-space kinetics mass transport equations and the local equilibrium limit;
American Journal of science, vol. 293, avril, 1993, pp. 257-296.
- [57]* C. Jiang,
Etude des alternances récurrentes dans les skarns et des instabilités du front de dissolution/précipitation, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Saint Etienne, 1993.

SEDQUI Abderrahim : Modélisation et simulation numérique de l'interaction fluide-minéral. Application à l'échange chimique avec transport entre un fluide aqueux et une solution solide à trois pôles.

Résumé : Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la modélisation et à la simulation numérique de l'échange et du transfert de matière entre fluides aqueux et minéraux dans un processus qui associe réactions chimiques et transport. Notre application porte sur les skarns constitués de grenats ou de pyroxènes.

Nous situons d'abord le problème dans son cadre thermodynamique et nous présentons un modèle de solution pour chaque phase et deux modèles de construction de la fonction isotherme obtenus à partir des potentiels chimiques ou en utilisant les constantes d'équilibre.

Le modèle quantitatif a été obtenu en exprimant un bilan total isovolumique de matière ou en se restreignant à un bilan sur la phase fluide. En se plaçant sous l'hypothèse de l'équilibre local et en utilisant quelques hypothèses simplificatrices concernant la structure de la roche et les paramètres hydrogéologiques, nous obtenons un système hyperbolique de type '*modèle de la chromatographie*'. Nous avons également étudié le problème d'interaction fluide-minéral dans un cas général et aussi quand la température devient assez grande. L'isotherme s'exprime sous la forme d'une isotherme de Langmuir. L'étude du modèle à un constituant nous permet de retrouver la condition de stabilité thermodynamique du système et d'envisager les conditions permettant de simplifier le modèle de la chromatographie à plusieurs constituants.

La partie numérique de ce travail consiste à tester l'influence des paramètres thermodynamiques sur la stabilité du système et sur le processus de la transformation et de valider le modèle en procédant à une confrontation aux observations géologiques sur divers cas tests.

Mots clés : Modélisation - Interaction fluide-minéral - Thermodynamique- modèle de solutions- Isotherme d'échange - Transport + réaction - Systèmes hyperboliques - Schémas numériques.

Abstract : In this work we have been interested in the chemical exchange and mass transfer between minerals and aqueous fluids during a process which associates chemical reactions and transport. Our application concerns skarns type rocks composed of garnet or pyroxene minerals.

First we set the problem in its thermodynamical context and we present a solution model for each phase. Second, we present three methods for deriving the isotherm function (from the writing of chemical potentials equality for the components in the fluid and in the solid phases or using equilibrium or exchange constants). The transport model has been obtained by expressing an isovolumic mass balance or by restricting to a mass balance within the fluid phase. Using some simplifications bearing on rock structure, hydrogeological parameters and the local equilibrium hypothesis, we obtain an hyperbolic system of '*chromatographic*' type. At high temperatures, the isotherm can be expressed in the form of Langmuir isotherm. The mathematical study of the model with one component allows us to find back the thermodynamical stability condition of the system and to highlight the conditions allowing the simplification of the chromatographic model for many components.

In the numerical part of this work we aimed (1) to test the influence of thermodynamical parameters on the system stability and on the transformation process and (2) to validate the model by a comparison to geological observations on diverse test cases.

Keywords :Modelling - Fluid-mineral interaction- Thermodynamics- Solutions models - Exchange Isotherm - Transport + reaction - hyperbolics systems - Numerical Schemes.